



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
(ENERGÍA) – (FUENTES RENOVABLES)

DEPOSITO DE CAPAS ATÓMICAS DE ÓXIDOS METÁLICOS PARA SU  
APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES HÍBRIDAS

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
MARCO TULIO AGUILAR GAMA

TUTOR PRINCIPAL  
DRA. HAILIN ZHAO HU (IER)

TEMIXCO, MORELOS, JUNIO 2013



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.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy

Secretario: Dr. Erik Ramírez Morales

Vocal: Dra. Hailin Zhao Hu

1<sup>er.</sup> Suplente: Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph

2<sup>d o.</sup> Suplente: Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES,  
Temixco, Morelos.

**TUTOR DE TESIS:**

Dra. Hailin Zhao Hu

---

**FIRMA**

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy

Secretario: Dr. Erik Ramírez Morales

Vocal: Dra. Hailin Zhao Hu

1<sup>er.</sup> Suplente: Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph

2<sup>d o.</sup> Suplente: Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES,  
Temixco, Morelos.

**TUTOR DE TESIS:**

Dra. Hailin Zhao Hu

---

**FIRMA**

Dedico esta tesis a Dios yo soy lo que yo soy, y a mi familia que siempre me han apoyado y acompañado incondicionalmente en los momentos más gratos y difíciles en mi vida.

Mis padres: Domingo Faustino Aguilar Pérez, Eulalia Gama Santamaría y hermanos: Norma Angélica Aguilar Gama, Lucia Guadalupe Aguilar Gama, Ruth Aguilar Gama y José Antonio Aguilar Gama.

Siempre están en mi pensamiento y me hacen ser un mejor ser humano.

*“Espíritu infinito fuente de luz, ¡Que no se haga mi voluntad; sino la tuya!”*

Gracias Padre por hacerme entender mi camino y por librarme de todas las adversidades y obstáculos que en él se encuentren.

*“Señor, Todo lo que necesito se me es concedido en tiempo y espacio indicado, para mi beneficio y de toda la raza humana” ¡Gracias Padre, porque todo está hecho!*

## AGRADECIMIENTOS

---

Agradezco a la Dra. Hailin Zhao Hu por ser mi asesora y guía para el desarrollo de este proyecto, así como su apoyo y consejos para la culminación de la tesis de maestría.

A los investigadores del Instituto de Energías Renovables: Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy, Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph y Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos, así como al Dr. Erik Ramírez Morales de la Universidad Politécnica de Chiapas por su participación y sugerencias en la revisión de la tesis.

Agradecimiento a los técnicos académicos del IER-UNAM M.C. María Luisa Ramón García (mediciones de DRX), Ing. Rogelio Morán Elvira (mediciones de FE-SEM e instalación de equipo ALD), al Dr. Roberto Ysacc Sato Berrú del CCADET (mediciones de Espectroscopia Raman) y de manera especial brindo un agradecimineto al Dr. Zeuz Montiel González por el gran apoyo en las mediciones y en el análisis de Elipsometría espectroscópica.

Se le agradece de manera especial al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)- Posgrado de Excelencia de la UNAM, y al PAPIIT IN101110 por el apoyo brindado en el financiamiento de la beca de este proyecto de posgrado.

Agradecimiento por el financiamiento de los proyectos del CONACYT 123122 y 178023, y del PAPIIT IN101110 y IN100613 para los trabajos experimentales.

Marco Tulio Aguilar Gama

## INDICE

RESUMEN

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABLAS

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN	1
<i>1.1 Desarrollo de Celdas Solares Fotovoltaicas</i>	1
<i>1.2 Uso de Capas Atómicas de Óxidos Metálicos en Celdas Solares Fotovoltaicas</i>	6
<i>1.3 Objetivos de la Tesis</i>	10

CAPITULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ESTADO DEL ARTE	12
<i>2.1 Técnica de Depósito de Capas Atómicas</i>	12
<i>2.2 Tipos de precursores</i>	18
<i>2.3 Reacciones Químicas en la Formación de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO</i>	24
<i>2.4 Absorción de las Moléculas en la Superficie de un Sólido</i>	27
<i>2.5 Caracterización Óptica de Películas Delgadas sobre Substratos Sólidos</i>	31
<i>2.5.1 Ley de Lambert - Beer (Espectrofotómetro UV-VIS-NIR)</i>	32
<i>2.5.2 Elipsometría</i>	35

CAPITULO 3	
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	40
<i>3.1 Metodología de Depósito de capas atómicas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO</i>	40
<i>3.2 Espesores/índice de refracción de películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO por ALD</i>	46
<i>3.3 Coeficiente de absorción de películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO por ALD</i>	48
<i>3.4 Estructura cristalina de películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO por ALD</i>	49
<i>3.5 Espectroscopía Vibracional Raman</i>	51
<i>3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	53
CAPITULO 4	
RESULTADOS	55
<i>4.1 Formación de Películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO por ALD</i>	55
<i>4.1.1 Películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</i>	56
<i>4.1.2 Enlaces Químicos por Espectroscopía Vibracional Raman</i>	59
<i>4.1.3 Películas de ZnO</i>	62
<i>4.2 Propiedades Ópticas de películas delgadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO por ALD</i>	64
<i>4.2.1 Elipsometría de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	67
<i>4.2.2 Elipsometría de ZnO</i>	74
<i>4.2.3 Coeficiente de Absorción por la Ley de Beer-Lambert</i>	83
CAPITULO 5	
CONCLUSIONES	88
<i>5.1 Conclusiones y Recomendaciones para trabajos futuros</i>	88
BIBLIOGRAFÍA	93

## ABSTRACT

This thesis aims to determine operative main conditions by Atomic Layer Deposit equipment for optimal controlled coating of aluminum oxide and zinc oxide characterizing its growth rate between 400 and 2000 cycles at a temperature reservoir 150 and 175 ° C for both cases by varying the deposition conditions, obtaining deposits with good adhesion and roughness on wafers of p-type crystalline silicon (Si-P) and glass microscope slide objects Corning ® brand.

The rapid deposit thin films helped of a continuous process must enable the design and scaling of devices with higher performance. Various metal oxides are deposited on solar cells and other electronic components to improve their properties, whether physical, chemical or optoelectronics, such as resistance to temperature and corrosion, absorption coefficient, refractive index, electrical conductivity, energy band gap etc.

The atomic layer deposition technique is the vapor deposition of thin film that can deposit highly uniform ultrathin films, free or with very low control surface defects at atomic level. The results presented in this thesis are focused on the formation and characterization of aluminum oxide films and zinc oxide deposited at 150 ° C and 175 ° C. Studies were conducted on structural and optical properties of the films formed among which morphology, crystallinity, refractive index, absorption coefficient and the energy gap of the same.

Deposit rate obtained for aluminum oxide at 150 ° C is 0.142 nm / cycle and to 175 ° C is 0.151 nm / cycle using as precursor trimethyl aluminum as an aluminum source and deionized water as an oxidizing agent. It was found that all films of aluminum oxide formed at both temperatures have amorphous crystal structure independent of the substrate used finding very homogeneous films with amorphous appearance showing no evidence of crystalline structures defined. Using the Cauchy model to aluminum oxide films was found that its reflective index (n) is in the range 1.74-1.62 for wavelengths between 240-840 nm at 150 ° C, whereas at 175 ° C obtained the (n) ranges from 1.75-1.63, due to increased temperature of the coatings.

The growth rate of zinc oxide films at 150 ° C is 0.249 nm / cycle and 175 ° C is 0.252nm / cycle, using Zinc Diethyl precursors as a source of zinc and deionized water as an oxidizing agent. We obtained very homogeneous and uniform films, presenting both zincite phase polycrystalline structures with average crystallite sizes of 18 nm at 150 ° C and 19 nm at 175 °C. Using a Tauc-Lorentz model for adjustments was obtained complex reflection index (n) and (k). The actual reflection index (n) varies from 1.6 to 2.6 presenting a maximum at 380 nm, measured in the area 500-800 nm will have a (n) about 2 constant. The extension coefficient (k) imaginary reflectivity below of 400 nm shows (k) is practically zero and starts increasing to 0.9 at most about 310 nm, and then decreases towards UV with energy band gaps are going from the 3.22 to 3.3 eV for different deposition cycles and temperatures under study.

Photovoltaic solar energy is a competitive alternative electric power generation and there is a strong need to develop low-cost solar cells in Mexico and all around the world. This type of energy is the most investigated by different research groups around the world, developing and proposing the selection and implementation of new deposition techniques of semiconductor materials and organic materials with new properties applied to manufacture new solar cells in order to improve the conversion efficiency, stability and durability of these photovoltaic devices.

The deposition of films by the technique of atomic layer deposition is an attractive solution for depositing high quality films on difficult substrates such as heterostructures, nanotubes and organic semiconductors replacing conventional deposition techniques in a systematic manner at low temperatures growth and low operating pressures.

## RESUMEN

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo principal determinar las condiciones operativas del equipo de Depósito de Capas Atómicas óptimas para obtener un recubrimiento controlado de óxido de aluminio y óxido de zinc caracterizando su tasa de crecimiento entre 400 y 2000 ciclos de depósito a una temperatura de 150 y 175°C para ambos casos variando las condiciones de depósito, obteniendo depósitos con buena adherencia y rugosidad sobre obleas de silicio cristalino tipo-p (Si-p) y vidrio porta objetos para microscopio marca Corning®.

Las películas delgadas de rápido depósito ayudadas de un proceso continuo deben permitir el diseño y escalamiento de dispositivos con mayor rendimiento. Varios óxidos metálicos son depositados sobre celdas solares y otros componentes electrónicos para mejorar sus propiedades, ya sean físicas, químicas u optoelectrónicas, como lo son la resistencia al ambiente y la corrosión, coeficiente de absorción, índice de refracción, conductividad eléctrica, brecha de energía, etc.

El depósito de capas atómicas es la técnica de depósito en fase vapor de película delgada que puede depositar películas ultra finas muy uniformes, libres o con muy bajos defectos superficiales con control a nivel de escala atómica. Los resultados presentados en este trabajo se concentran en la formación y caracterización de películas de óxido de aluminio y óxido de zinc depositado a 150°C y 175°C. Se llevaron a cabo estudios sobre propiedades estructurales y ópticas de las películas formadas entre las que destacan su morfología, cristalinidad, índice de refracción, coeficiente de absorción y la brecha de energía de las mismas.

La tasa de depósito obtenida para óxido de aluminio a 150 °C es de 0.142 nm/ciclo y para 175°C es 0.151 nm/ciclo utilizando como precursor Trimetil aluminio como fuente de aluminio y agua desionizada como agente oxidante. Se encontró que todas las películas formadas de óxido de aluminio para ambas temperaturas presentan estructura cristalina amorfa independientemente del sustrato utilizado encontrando películas muy homogéneas

presentando con apariencia globular sin evidencia de estructuras cristalinas definidas. Utilizando el modelo de Cauchy para películas de óxido de aluminio se encontró que su índice de reflexión ( $n$ ) se encuentra en el intervalo entre 1.74-1.62 para una longitud de onda entre 240-840 nm a 150 °C, mientras que para obtenidas a 175°C, el ( $n$ ) varía entre 1.75-1.63, debido al incremento en la temperatura de depósitos.

La tasa de crecimiento de películas de óxido de zinc a 150 °C es de 0.249 nm /ciclo y a 175 °C es de 0.252nm/ciclo, utilizando como precursores Dietil Zinc como fuente de zinc y agua desionizada como agente oxidante. Se obtuvieron películas muy homogéneas y uniformes, presentando en ambos casos estructuras policristalinas fase zincita con tamaños de cristalitos promedio de 18 nm para 150 °C y 19 nm para 175 °C. Utilizando un modelo de Tauc-Lorentz para los ajustes se obtuvo el índice de reflexión complejo ( $n$ ) y ( $k$ ). El índice de reflexión real ( $n$ ) varía desde 1.6 a 2.6 presentando un máximo en 380 nm, en la zona medida entre 500-800 nm se tiene un ( $n$ ) aproximado de 2 constante. El coeficiente de extensión ( $k$ ) índice de reflexión imaginario muestra que por debajo de 400 nm el ( $k$ ) es prácticamente cero y comienza a aumentar hasta 0.9 como máximo alrededor de 310 nm y luego disminuye hacia UV, con brechas de energía que van desde los 3.22 a los 3.3 eV para los diferentes ciclos de depósito y temperaturas en estudio.

La energía solar fotovoltaica es una forma alternativa competitiva de generación de potencia eléctrica y existe una fuerte necesidad en el desarrollo de celdas fotovoltaicas de bajo costo en México y en el mundo. Este tipo de energía es la más investigada por diferentes grupos de investigación alrededor del mundo, desarrollando y proponiendo la selección e implementación de nuevas técnicas de depósito de materiales semiconductores y materiales orgánicos con nuevas propiedades aplicadas para la fabricación de nuevas celdas solares con la finalidad de mejorar la eficiencia de conversión, estabilidad y durabilidad de estos dispositivos fotovoltaicos.

El depósito de películas por la técnica de depósito de capas atómicas es una atractiva solución para el depósito de películas de alta calidad sobre sustratos difíciles, tales como heteroestructuras, nanotubos y semiconductores orgánicos reemplazando a las convencionales técnicas de depósito de una manera sistemática a bajas temperaturas de crecimiento y bajas presiones de operación.

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1</i>	<i>Radiación global media diaria de la República Mexicana.</i>	2
<i>Figura 2.1</i>	<i>Representación esquemática de un ciclo en el proceso ALD.</i>	13
<i>Figura 2.2</i>	<i>Secuencia esquemática de saturación en la quimisorción del proceso ALD [6] (a) Pulso del primer precursor, (b) quimisorción superficial sobre el sustrato, (c) pulso del segundo precursor, (d) formación de la capa sólida y formación de subproductos.</i>	15
<i>Figura 2.3</i>	<i>Secuencia esquemática de la reacción química superficial en un proceso ALD.</i>	16
<i>Figura 2.4</i>	<i>Principales grupos funcionales para reactivos precursores para ALD.</i>	19
<i>Figura 2.5</i>	<i>Representación esquemática del proceso <math>\text{DeZn}/\text{H}_2\text{O}</math> para la formación de <math>\text{ZnO}</math>.</i>	26
<i>Figura 2.6</i>	<i>Tipos de adsorción existentes en un proceso ALD (a) Monocapa quimisorbida (la parte de arriba presenta el sustrato antes de la quimisorción), (b) Monocapa fisisorbida, y (c) Monocapa de material crecido mediante ALD.</i>	27
<i>Figura 2.7</i>	<i>Auto-limitación de las reacciones en el proceso ALD <math>\text{Al}(\text{Me})_3/\text{TMA}</math> en siglas de inglés) y el agua oxigenada <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> a régimen estacionario de crecimiento: efecto de la presión de vapor de los reactivos en la tasa de crecimiento por ciclo a <math>340^\circ\text{C}</math>.</i>	29

<i>Figura 2.8</i>	<i>Auto limitación en el proceso ALD <math>\text{Al}(\text{Me})_3/\text{H}_2\text{O}</math> a <math>300^\circ\text{C}</math> en el régimen de crecimiento en estado estacionario: efecto sobre la medición del crecimiento por ciclo del (a) pulso de <math>\text{Al}(\text{Me})_3</math> seguida de sus tiempos de purga correspondientes (pasos 1 y 2) y (b) pulso de <math>\text{H}_2\text{O}</math> seguido por sus tiempos de purga (pasos 3 y 4).</i>	30
<i>Figura 2.9</i>	<i>Variación del campo eléctrico con el tiempo.</i>	36
<i>Figura 2.10</i>	<i>Descomposición de un haz de luz polarizado.</i>	37
<i>Figura 3.1</i>	<i>Preparación superficial de sustratos a depositar por ALD.</i>	41
<i>Figura 3.2</i>	<i>Reactor ALD Savannah S200.</i>	42
<i>Figura 3.3</i>	<i>Depósito de Capas atómicas de óxido de aluminio utilizando TMA y agua.</i>	44
<i>Figura 3.4</i>	<i>Ventana ALD como función del tiempo de purga.</i>	45
<i>Figura 3.5</i>	<i>Esquema representativo de un experimento de elipsometría.</i>	47
<b><i>Figura 3.6</i></b>	<b><i>Elipsómetro Horiva-Jobin Yvon, Inc. Modelo UVISEL LT M200 AGMS.</i></b>	48
<i>Figura 3.7</i>	<i>Espectrofotómetro SHIMADZU modelo UV-3101.</i>	49
<i>Figura 3.8</i>	<i>Difractómetro Rigaku modelo DMAX 2200.</i>	50
<i>Figura 3.9</i>	<i>Equipo para espectroscopía de Raman Marca Dispersive Raman, modelo Nicolet-Almega XR.</i>	52
<i>Figura 3.10</i>	<i>Representación esquemática de los EDX en un microscopio tipo SEM.</i>	53
<i>Figura 4.1</i>	<i>Depósito de capas atómicas de <math>\text{ZnO}</math> a <math>T=175^\circ\text{C}</math>, En la imagen se muestra como cambia el color de la superficie del sustrato (Si-p) conforme se incrementa el número de ciclos. (a)400, (b)800, (c) 1200, (d)1600, (e)2000 ciclos.</i>	56

- Figura 4.2 Espectros XRD de películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes ciclos de depósito.(a),(c) 2000ciclos a 175<sup>a</sup> y 150°C respectivamente y (b), (d) 1600ciclos. Es claro el comportamiento amorfo para ambas temperaturas.* 57
- Figure 4.3 Espectros XRD de películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas a 150 °C por (a) 1600, (b) 2000 ciclos con y sin tratamiento de recocido a 400 ° C por 1 h.* 58
- Figura 4.4 Imágenes de SEM de una muestra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositada a 175 °C por 2000 ciclos: (a) visión en tres-dimensión de la película: la parte superior es la superficie de la misma y la parte inferior es la sección transversal de la película y el sustrato c-Si; (b) la superficie de la película; (c) y (d) la sección transversal de la película: la parte superior es vacío, la parte intermedia es la película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y la parte inferior es el sustrato.* 59
- Figura 4.5 Imagen por microscopio óptico de una muestra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 2000 ciclos, después de haber calentado a 400 °C por 1 h. Las zonas circulares son huecos que se formaron por el calentamiento térmico.* 60
- Figura 4.6 Espectros de Raman de películas de óxido de aluminio depositadas por ALD por 2000 ciclos: (1) película recién preparada; (2) después de haber calentado a 400 °C por 1 h en zonas que contienen óxido de aluminio; (3) después de haber calentado a 400 °C por 1 h en zonas de círculos; (4) sustrato de silicio cristalino.* 61
- Figura 4.7 Espectros XRD de películas de ZnO (a), (b) 2000ciclos a 175°C y 150°C respectivamente, y (c), (d) 1600. Se puede observar que los espectros de difracción corresponden a la estructura de zincita reportadas en el patrón PDF#36-1451.* 62

- Figura 4.8 *Imágenes de SEM de una muestra de ZnO depositada a 175 °C por 2000 64*  
 ciclos: (a) *visión en tres-dimensión de la película: la parte superior es la*  
*superficie de la misma y la parte inferior es la sección transversal de la*  
*película y el sustrato c-Si; (b) la superficie de la película; (c) y (d) la*  
*sección transversal de la película: la parte superior es vacío, la parte*  
*intermedia es la película de ZnO, y la parte inferior es el sustrato.*
- Figura 4.9 *Identificación de las zonas medidas en cada una de las muestras. 65*
- Figura 4.10 *Espectros de reflectancia de películas depositadas con a) 400 ciclos y b) 1200 66*  
 ciclos. *Las diferentes zonas medidas están identificadas como c = centro de la*  
*muestra, d = parte superior y u = parte inferior.*
- Figura 4.11 *Espectros de reflectancia de películas depositadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 150°C con 67*  
 los diferentes ciclos explorados (a) 400, (b) 800, (c) 1200, (d)1600,  
 (e)2000 ciclos. *Se puede observar el cambio en la estructura a medida*  
*que se aumentan los ciclos. Este cambio relacionado directamente con el*  
*espesor de las películas.*
- Figura 4.12 *Espectros del ángulo psi de películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas a 150 °C con 68*  
 los diferentes ciclos explorados.(a) 400, (b) 800, (c) 1200, (d)1600,  
 (e)2000 ciclos. *Se puede observar el desplazamiento del mínimo de menor*  
*energía hacia energías mayores con la disminución de los ciclos.*
- Figura 4.13 *Esquema propuesta para la estructura de multicapas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre c-Si. 69*
- Figura 4.14 *Espectros elipsométricos de películas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas a 150°C con 69*  
 1600 ciclos. *Los símbolos huecos representan las mediciones y las líneas*  
*sólidas indican los mejores ajustes obtenidos.*
- Figura 4.15 *Espectros de reflectancia medidos (símbolos huecos) y calculados 71*  
 (líneas) de películas depositadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 150°C con 800 (a) y 2000  
 ciclos (b). *Se puede observar un buen ajuste entre mediciones*  
*experimentales y los valores calculados a partir del modelo.*

- Figura 4.16 Índice de refracción de las películas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $150^\circ\text{C}$  depositadas con los diferentes ciclos explorados (a) 400 , (b)800, (c) 1200, (d)1600, (e)2000 ciclos. 72
- Figura 4.17 Índice de refracción ( $n$ ) de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas a  $175^\circ\text{C}$  con los diferentes ciclos explorados(a) 400 , (b)800, (c) 1200, (d)1600, (e)2000 ciclos . En la región de longitudes de onda largas se puede apreciar que la densidad tiene una tendencia a disminuir a medida que aumentan los ciclos hasta llegar a 1600 ciclos donde la densidad aumenta ligeramente hasta 2000ciclos manteniéndose prácticamente constante a partir de 800ciclos. 73
- Figura 4.18 Tasa de crecimiento de películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas a  $150^\circ\text{C}$  y  $175^\circ\text{C}$ . 74
- Figura 4.19 Modelo óptico de elipsometría para películas  $\text{ZnO}$ . 75
- Figura 4.20 Espectros del ángulo  $\psi$  de películas de  $\text{ZnO}$  depositadas a (A)  $150^\circ\text{C}$  y (B)  $175^\circ\text{C}$  con los diferentes ciclos explorados.(a) 400, (b) 800, (c) 1200, (d)1600 ciclos. 76
- Figura 4.21 Espectros del ángulo  $\Psi$  de películas depositadas de  $\text{ZnO}$  para (a) y (c)400 y 1600 ciclos a  $150^\circ\text{C}$  , (b) y (d) 400 y 1600 ciclos a  $175^\circ\text{C}$ . 77
- Figura 4.22 Espectros elipsométricos de películas depositadas (a) 800 ciclos a  $T=175^\circ\text{C}$  y (b) 1200 ciclos a  $T=150^\circ\text{C}$ . Se puede observar el buen acuerdo entre las mediciones (símbolos huecos) y los mejores ajustes obtenidos (líneas). 78
- Figura 4.23 Espectros de reflectancia medidos y calculados de películas de  $\text{ZnO}$  depositadas con (A) 400 y (B) 1200 ciclos. (a) y (c) a  $150^\circ\text{C}$  espectro experimental y teórico respectivamente, (b) y (d) a  $175^\circ\text{C}$ . Se puede observar el buen acuerdo entre las mediciones y los valores calculados a partir del modelo. 80

*Constantes ópticas( $n$ ,  $k$ ) de las películas de ZnO depositadas a 150 °C. con diferentes ciclos explorados (a) 400 , (b)800, (c) 1200, (d)1600, (e)2000 ciclos.*

*Figura 4.25 Constantes ópticas de las películas depositadas con 1600 ciclos y ambas 82  
temperaturas exploradas.*

*Figura 4.26 Comportamiento del espesor con respecto a los ciclos de depósito de las 83  
películas de ZnO.*

*Figura 4.27 Espectro de la suma de Transmitancia ( $T$ ) y Reflectancia ( $R$ ) versus longitud de 84  
onda de película de  $Al_2O_3$  depositada a 150 °C por 400 ciclos.*

*Figura 4.28 Determinación de brechas de energía mediante la extrapolación de la Curva 86  
( $\alpha h\nu$ )<sup>2</sup> vs.  $h\nu$  para una película de ZnO depositada a (a) y (b)  $T=150^\circ C$  a 400 y  
2000 ciclos respectivamente y (c)y (d)  $T=175^\circ C$  a 1200 y 1600 ciclos  
respectivamente sobre sustrato de vidrio.*

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1	Aplicaciones de materiales depositados por ALD.	10
Tabla 2.1	Precursores no metálicos más comunes para depósito de películas iónicas por ALD.	20
Tabla 2.2	Iones metálicos precursores más comunes para depósito de películas iónicas por ALD.	21
Tabla 2.3	Ejemplo de reacciones empleadas para formar películas iónicas por ALD.	22
Tabla 2.4	Ejemplos de reacciones ALD para formar películas covalentes.	23
Tabla 2.5	Ejemplos de nanoláminas por ALD.	23
Tabla 3.1	Condiciones de depósito para Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y ZnO a 150°C y 175°C.	46
Tabla 4.1	Tamaño promedio de cristalitas de ZnO a 150°C y 175°C determinados por XRD.	63
Tabla 4.2	Resumen de los parámetros más relevantes del modelo óptico obtenidos de los ajustes elipsométricos en películas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositadas a 150°C y a 175 °C.	70
Tabla 4.3	Resumen de los parámetros más relevantes del modelo óptico obtenidos de los ajustes elipsométricos para películas de ZnO depositadas a 150 y 175 °C.	79
Tabla 4.4	Brechas de Energía de ZnO a 150 y 175°C obtenidas gráficamente a partir de aproximaciones en reflexiones múltiples por absorción en película delgada y por Elipsometría.	87

## **CAPÍTULO 1.**

### **INTRODUCCIÓN**

#### ***1.1 Desarrollo de Celdas Solares Fotovoltaicas***

El suministro de energía en el futuro y la seguridad energética demanda grandes avances en la tecnología con el fin de mantener el nivel general de vida y la prosperidad económica con la que hasta ahora se cuenta [1]. Frente al aumento de los precios en los energéticos, las limitaciones en el suministro de la energía, los efectos relacionados con la salud, y la creciente preocupación sobre el cambio climático y medio ambiente pueden parecer problemas desalentadores. Para contrarrestar estos efectos nuevas tecnologías son necesitadas urgentemente. Algunas de estas tecnologías, principalmente se relacionan con la utilización eficiente de la energía, el desarrollo en ciencia y tecnología de materiales, y en el ahorro de energía.

El uso acertado de fuentes de energías renovables es la llave para una economía sustentable de México y el mundo en el marco de energía eléctrica. Dentro de las tecnologías existentes de generación de energía eléctrica dentro de las energías renovables está la solar fotovoltaica, que convierte la radiación solar de manera directa en corriente directa. Los sistemas fotovoltaicos se pueden emplear en sistemas eléctricos portátiles, residenciales, y próximamente la implementación de estos en sectores industriales y de transporte, los cuales son motivados por varios factores incluyendo la protección al medio ambiente, al obtener elevadas densidades de potencia teniendo como subproducto calor útil.

Las celdas solares fotovoltaicas son una alternativa viable para abastecer de energía limpia y confiable los requerimientos energéticos de pequeña y mediana escala, ya que México se encuentra muy bien ubicado en el mapa solarimétrico. Un mapa estimado realizado con datos de la estación meteorológica nacional [2] menciona que el territorio nacional cuenta con un intervalo entre  $4.5\text{KW}/\text{m}^2$  para la zona centro y  $6.8\text{KW}/\text{m}^2$  para la zona norte de irradiancia a casi todo el

largo y ancho del país mostrando un buen mercado de esta tecnología para generaciones venideras como se observa en la Figura 1.1. Sin embargo, la reducción en tamaño de las celdas solares para usos portátiles, no son simplemente una cuestión de reducir dimensiones físicas de la celda, sino de hacer uso de nuevos diseños y procesos de fabricación para los componentes micro y macro de la tecnología solar fotovoltaica [4]. Esto pone una limitación en la selección de materiales y los procesos de fabricación empleados en componentes de las celdas. La comercialización extensa de la tecnología todavía no se ha hecho posible debido al alto costo asociado a los componentes y a la relativa baja eficiencia de las celdas comerciales. Debido a los requerimientos electrónicos actuales es necesaria la optimización de diferentes técnicas en la fabricación de los diferentes componentes de la celda, así como las uniones que la conforman aumentando su eficiencia y durabilidad.

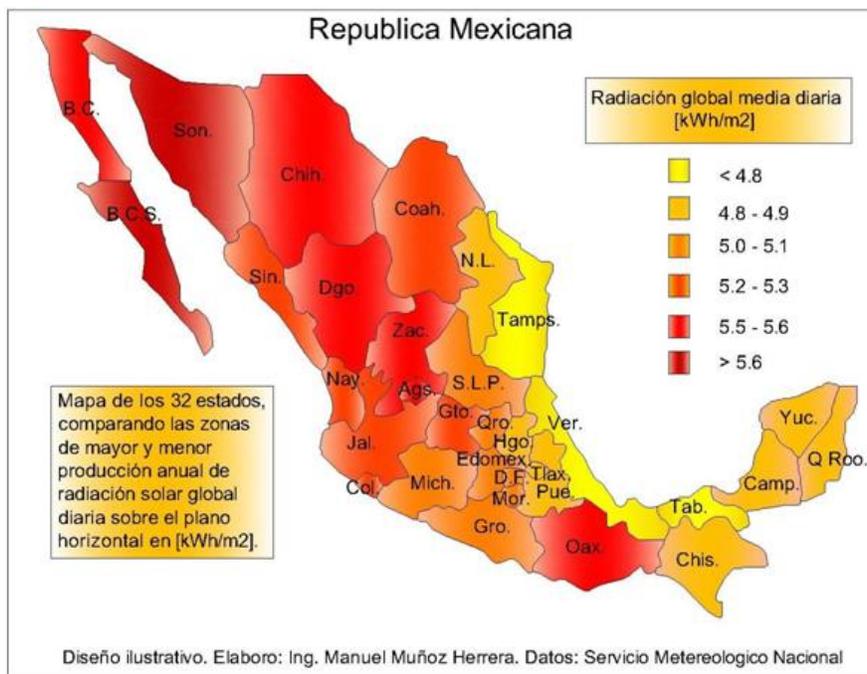


Figura 1.1. Radiación global media diaria de la República Mexicana. [2]

Existe una fuerte necesidad en el desarrollo de celdas fotovoltaicas de bajo costo en México y en el mundo. La energía solar fotovoltaica es una forma alternativa competitiva de generación de

potencia eléctrica. Este tipo de energía es la más investigada por diferentes grupos de investigación alrededor del mundo, desarrollando y proponiendo la selección e implementación de nuevos materiales semiconductores y materiales orgánicos con nuevas y mejores propiedades desarrolladas mediante técnicas novedosas de depósito que buscan implementarse actualmente en diferentes laboratorios y grupos de trabajo para la fabricación de nuevas celdas solares con la finalidad de mejorar la eficiencia de conversión, estabilidad y durabilidad de estos dispositivos fotovoltaicos. La distribución general de la energía del espectro electromagnético solar crea un cambio fundamental para el desarrollo de dispositivos capaces de mejorar la conversión fotovoltaica.

Actualmente las celdas fotovoltaicas comerciales son predominantemente las basadas en tecnologías de silicio cristalino (homounión), con eficiencias alrededor del 23 - 24% [4] para los mejores dispositivos disponibles. El costo de la electricidad solar es del orden de diez veces mayor que la electricidad a partir de gas natural. El costo de estas celdas solares es de 1USD por cada vatio pico de energía solar generada bajo condiciones AM 1.5 en enero del 2013 [3]. Estos costos deben reducirse en un orden de magnitud alrededor de 0.3USD por vatio para ser competitivo con otros sistemas de generación de energía eléctrica para la fabricación a gran escala. A pesar de la evolución del mercado y los avances obtenidos en materia de energía solar fotovoltaica y ciencia e ingeniería de materiales desde la década de los 80's no se ha logrado llegar a esta meta pero se ha logrado una reducción de ~ 23% en el costo total de los paneles solares actuales. Como estrategia para alcanzar esta meta nuevos conceptos, configuraciones y materiales fotovoltaicos siguen siendo necesarios para la competencia de las tecnologías solares en el mercado energético, impulsando su uso a gran escala. Las celdas solares basadas en materiales orgánicos tienen el potencial de provocar un avance importante en la reducción del costo actual de las celdas fotovoltaicas. Un avance revolucionario en la reducción de los costos en las celdas FV se puede lograr si el semiconductor se deposita a partir de sustratos flexibles en grandes máquinas de depósito *roll-to-roll*, utilizadas para hacer envases de alimentos [5]. Los costos de fabricación serían mucho menor porque este tipo de maquinarias utilizan muy poca energía y tienen un rendimiento excepcionalmente alto. Los costos de instalación serían menor debido a que las celdas FV orgánicas o híbridas (celdas formadas por una unión semiconductor inorgánico con un

semiconductor orgánico) serían más ligeras y podrían ser manejadas más fácilmente que los paneles de silicio mono y policristalino que son pesados, lo que lleva a la fabricación de celdas de bajo costo de instalación y a una gran variedad de aplicaciones potenciales que no se aplican con los paneles planos convencionales.

Las celdas Fotovoltaicas de unión múltiple pueden captar mayor energía del espectro solar ya que la eficiencia de conversión, en comparación con celdas solares de homounión, se puede hacer mediante la reducción de pérdidas termodinámicas asociadas a la absorción de fotones de mayor energía a la brecha de energía en las capas activas de la celda, haciendo así un uso más eficiente de la totalidad del espectro solar. Las celdas de triple unión tienen eficiencias teóricas cercanas al 50% y hasta la fecha la unión triple de elementos del grupo III-V obtenidas a nivel laboratorio han alcanzado eficiencias de registro superiores al 40%. Aunque la alta eficiencia es benéfica para la disminución del costo de conversión de la energía solar, el impacto de esta tecnología en el mercado de la energía podría ser obstaculizada en cierta medida por los elevados costos de fabricación asociados, debido a los procesos de depósito de baja velocidad de crecimiento y algunos de alto y ultra alto vacío utilizados para el crecimiento de cristales de alto nivel de pureza de los materiales semiconductores asociados en bulto y/o en área grande aplicadas a la fabricación de esta tecnología [3].

Una propuesta de celdas solares de unión múltiple utiliza apilamiento de capas de diferentes materiales de modo que cada capa formada convierta una porción del espectro de la radiación solar con una eficiencia de conversión hasta de un 70% de un fotón emitido por el sol. En las tecnologías de película delgada existe un problema en común con la eficiencia de conversión, donde los electrones fotogenerados y los huecos pueden recombinarse perdiendo potencia en la conversión. Si la celda solar puede ser hecha utilizando heterouniones, entonces el problema de recombinación a través de trampas se puede reducir considerablemente.

Hasta la fecha, la eficiencia de conversión de energía para dispositivos fotovoltaicos orgánicos es baja, con eficiencias de registro que se acercan al 10% avanzado mucho en estos últimos años [4]. Es fundamental la investigación para maximizar la eficiencia de todos los procesos físicos fundamentales dentro de una celda solar como son la absorción de fotones, difusión de excitones en la interfase donador-aceptor, separación de carga, y el transporte de carga en los materiales que conforman la celda principalmente. El esfuerzo en ingeniería de materiales y técnicas de fabricación de materiales semiconductores que mejoren algunos de estos aspectos en contra de la recombinación es el objetivo primordial en las décadas venideras. La transferencia de carga debe ser maximizada, mientras que los procesos de recombinación no deseados deben ser eliminados. Esto se puede lograr mediante la mejora en la movilidad de los portadores de carga y disminuyendo la rapidez de transferencia de electrones de vuelta de modo que los portadores de carga fotogenerados puedan escapar de la película antes de que se produzca la recombinación, manteniendo una película de espesor suficiente para permitir que la mayor parte de la luz pueda ser absorbida. Materiales semiconductores de baja brecha de energía (1-2 eV) serán diseñados para absorber la luz infrarroja cercana que es la porción de baja energía del espectro solar que representa hasta el 50% de la energía transportada por la radiación solar.

El uso e implementación de nuevas tecnologías de depósito de materiales semiconductores como es el caso de este trabajo ayudara a trabajos siguientes a entender más a fondo los procesos que intervienen para un mejor desempeño de las celdas solares estudiadas en este centro de investigación.

El depósito de capas atómicas es una tecnología diseñada para depósito de capas uniformes en morfología y propiedades. El uso de dichas películas formadas en diferentes configuraciones de celdas solares podría en principio mejorar su desempeño fotovoltaico y prolongar su vida útil.

## **1.2 Uso de Capas Atómicas de Óxidos Metálicos en Celdas Solares Fotovoltaicas**

El depósito de capas atómicas, denominada como ALD por sus siglas en inglés, *Atomic Layer Deposition*, es una tecnología disponible para la fabricación de monocapas de compuestos inorgánicos. La adsorción controlada de los precursores al sustrato y la formación capa por capa, característica de las reacciones ALD de los depósitos formados, permite el control preciso del espesor de la película, excelente adaptabilidad y uniformidad en grandes áreas. En última instancia, las películas más delgadas de rápido depósito ayudadas de un proceso continuo deben permitir el diseño y escalamiento de dispositivos con mayor rendimiento utilizando los desarrollos tecnológicos a través del refinamiento de materiales, así como el entendimiento de estas relativamente nuevas técnicas de depósito a bajas temperaturas y bajas presiones. Varios óxidos metálicos son depositados sobre celdas solares y otros componentes electrónicos para mejorar sus propiedades, ya sean físicas, químicas u optoelectrónicas, como lo son la resistencia al ambiente y la corrosión, coeficiente de absorción, índice de refracción, conductividad eléctrica y térmica, etc., para usos decorativos, dispositivos electrónicos fotolumincentes, ventanas inteligentes o para cualquier propósito y uso ingenieril de acuerdo a las propiedades intrínsecas del material formado [6].

El depósito de capas atómicas tiene algunas ventajas respecto a los actuales mecanismos de depósito de ultra alto vacío. ALD es una técnica altamente efectiva para hacer recubrimientos sobre sustratos que podrían dificultarse con otras técnicas de depósito. A continuación se presentan algunas ventajas por el cual utilizar esta técnica:

- Formación de películas uniformes.
- Elevado control capa por capa sobre el espesor del recubrimiento formado.
- Presenta una excelente reproducibilidad.
- Amplia ventana de proceso.
- Baja densidad de defectos.
- Se obtienen películas amorfas o cristalinas dependiendo del sustrato y la temperatura de operación.

- Control de películas multicapa formando heteroestructuras, nano láminas, mezcla de óxidos y dopado de materiales.
- No reacciona con el polvo.
- Versatilidad para realizar películas de óxidos, nitruros metálicos y materiales semiconductores.
- Recubrimientos uniformes sobre superficies planas, dentro de poros y alrededor de muestras pequeñas 3D.
- Recubrimientos lisos y planos que copian la forma del sustrato perfectamente.
- Uniformidad de espesores en área grande.
- Fácilmente escalable a un proceso continuo.
- Depósitos a baja temperatura.
- No tiene limitación para emplear algún tipo de sustrato en especial.
- Excelente adherencia.
- Bajos niveles de esfuerzos residuales en las películas.

La aplicación de capas atómicas sobre celdas solares cristalinas de silicio muestran mejoras en la eficiencia cuando se pasiva con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las capas atómicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reparan los defectos sobre la superficie y como resultado decrecen las pérdidas debido a la recombinación de portadores de carga en el silicio [7]. Para celdas solares de película delgada basadas en cobre-indio-galio-selenio (CIGS), El depósito de capas atómicas de  $\text{ZnS}/\text{ZnO}$  ha sido probado a ser una capa estabilizadora o *buffer* de bajo costo libre de cadmio [8,9]. La modificación de las interfaces puede mejorar variando la proporción de oxígeno y azufre al momento de formar la película o agregando otros tipo de materiales como  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MgO}$  o  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [10,11]. ALD es óptimo para controlar la proporción de  $\text{ZnO}$  hacia  $\text{ZnS}$  en la capa *buffer*  $\text{ZnOS}$ , la cual es requerida para controlar el valor de la brecha de energía de un material CIGS (1.15 – 2.9 eV). El encapsulamiento final de la celda solar CIGS con películas ALD ha mostrado buenos resultados mejorando el tiempo de operación de vida de este tipo de celda fotovoltaica [12].

Materiales fotovoltaicos de bajo costo como los basados en polímeros conductores o celdas solares sensibilizadas con colorantes pueden emplear ALD. Esta técnica es empleada para diferentes aplicaciones dentro de una celda solar como es el caso de formación de TCO (óxido conductor transparente), materiales a ser empleados como fotoánodo [13], para la fabricación de

electrodos o como una capa interfacial/barrera de carga-recombinación [14-16]. Nuevos electrodos pueden ser fabricados o mejorados mediante la implementación de capas atómicas recubriendo el interior de estructuras porosas u orientadas en las celdas DSSC's como lo es el caso de los nanotubos de ZnO o TiO<sub>2</sub> los cuales continúan siendo investigadas y disponibles para el uso de ALD de TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17,18].

Estructuras multicapas de nano láminas o películas nanométricas compuestas alternando capas de diferentes materiales tienen propiedades únicas superiores, entre estas destacan las propiedades eléctricas, ópticas, protección a la corrosión y dureza entre otras.

La capacidad para cumplir los estándares de depósito de películas ALD la hace una atractiva solución para el depósito de películas de alta calidad sobre sustratos difíciles, tales como heteroestructuras, nanotubos y semiconductores orgánicos. Muchos investigadores están reemplazando a las viejas técnicas de depósito tales como la evaporación, *sputtering*, CVD y MOCVD con ALD para aprovechar su capacidad única para cubrir alrededor y dentro de objetos en 3D de una manera muy sistemática a bajas presiones.

Otra característica importante de ALD es la capacidad para hacer depósitos con alta calidad de películas a bajas temperaturas de crecimiento. El nivel de impurezas incorporadas se espera que sea baja en comparación a un depósito CVD o MOCVD incluso a bajas temperaturas de crecimiento.

Es posible depositar películas puras como Ti, W, Cu, etc. en algunos sistemas a temperatura de crecimiento inferiores a 100°C. Sin embargo, muchos sistemas a baja temperatura no se han reportado. Algunos ejemplos de depósitos ALD a baja temperatura debajo de 50° C incluyen materiales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y CdS [19, 20]. La capacidad de la técnica ALD para depositar películas a baja temperatura de crecimiento es atractiva para los dispositivos basados en polímeros y materiales sensibles al calor como los biomateriales [21].

El gran potencial de ALD permite una amplia variedad de aplicaciones. El elevado grado de control y uniformidad ofrecida por esta técnica la hace la más apropiada para varios tipos de procesamiento de materiales, para varias aplicaciones dentro y fuera del área de los semiconductores debido a su capacidad para revestir conformalmente alrededor de superficies rugosas y de partículas. Los recubrimientos catalíticos formaran un campo de aplicación importante para ALD. Otro campo importante de aplicación son los sistemas microelectromecánicos y nano electromecánicos (MEMS y NEMS) [22]. Aquí, las estructuras 3D grabadas y suspendidas pueden ser fácilmente recubiertas uniformemente con ALD. Es aplicable también para dispositivos biomédicos, que a menudo tienen formas complejas y se puede recubrir con una variedad de nitruros cerámicos [23].

En el campo de la óptica, grandes mejoras en la uniformidad de los parámetros ópticos y el espesor se puede conseguir mediante el uso de ALD. Además, los sustratos no necesitan ser girados para ser recubiertos en su totalidad y en procesos por lotes se pueden aplicar para reducir el costo. ALD se utiliza comercialmente en la fabricación de cabezas de lectura magnética (para capas aislantes, principalmente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), así como para las pantallas planas. Más recientemente, se ha demostrado ALD para crear excelentes barreras de humedad para *displays* orgánicos emisores de luz (OLED) [24].

ALD puede depositar también varios metales, tales como Ru, Pd, Ir, Pt, Rh, Co, Cu, Fe y Ni, aumentando el número de aplicaciones ya que la ciencia avanza al permitir recubrimientos de alta precisión en lugares donde no hay otras técnicas posibles para realizar esta tarea. La Tabla 1.1 muestra algunas de las aplicaciones de materiales depositados mediante ALD sobre diferentes sustratos [25].

Tabla 1.1. Aplicaciones de materiales depositados por ALD [26].

Película ALD	Aplicación
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , HfO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dieléctrico <i>high-k</i>
Ir, Pt, Ru, TiN	Electrodos conductores de compuerta
Cu, WN, TaN, Ru, Ir	Interconectores metálicos
Pt, Ir, Co, TiO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Recubrimientos catalíticos, membranas, recubrimientos dentro de filtros, catalizadores, recubrimientos de intercambio protónico
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnS, SnO <sub>2</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , AlTiO, ZnO	Nanofotónica, Celdas solares, lasers, Óptica integrada, nano láminas de constante dieléctrica variable, Filtros ópticos <i>flip-flop</i> , recubrimientos anti-reflectivos
ZnO, AlN, ZnS	Capas piezoeléctricas
ZnO:Al, ITO	Conductores eléctricos transparentes
SnO <sub>2</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sensores de pH y gas
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub>	Resistencia al desgaste, lubricante sólido y capas inhibidoras de corrosión

### 1.3 Objetivos de la Tesis

El objetivo de este trabajo es determinar las condiciones operativas del equipo de ALD óptimas para obtener un recubrimiento controlado y uniforme de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO caracterizando su tasa de crecimiento entre 1 y 2000 ciclos de depósito a una temperatura de 150 y 175°C, obteniendo depósitos con buena adherencia y rugosidad sobre obleas de silicio cristalino tipo-p (Si-p) y vidrio porta objetos para microscopio (1.1 mm x 25 mm x 75 mm) marca Corning®.

Se obtendrán películas delgadas variando condiciones de operación del sistema (pulsos de precursores y temperatura del reactor) haciendo una curva de crecimiento para las películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO para ambas temperaturas utilizando como fuente precursora de aluminio el precursor organometálico Trimetil aluminio (*Trimethylaluminum* - Al (Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) como fuente de aluminio y agua desionizada como agente oxidante para el caso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Dietil Zinc (*Diethylzinc* - DeZn) y agua desionizada para el caso del ZnO.

Así mismo se llevarán a cabo estudios sobre las propiedades estructurales y ópticas de las películas formadas por ALD entre las que destacan su morfología, cristalinidad, índice de refracción, coeficiente de absorción y la brecha de energía de las mismas.

Se explorará y desarrollará una metodología que nos ayude a conocer mejor como varían las propiedades de los materiales formados en función de la temperatura y tiempos de pulso de los precursores para su posterior aplicación en celdas solares híbridas.

## **CAPITULO 2**

### **FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ESTADO DEL ARTE**

En este capítulo se describe de manera general los conceptos básicos relacionados con el proceso ALD, las principales características que deben de cumplir los materiales precursores y la relación entre la absorción superficial y el crecimiento de monocapas. Se discutirán los principios básicos relacionados con las propiedades ópticas de películas semitransparentes.

#### ***2.1 Técnica de Depósito de Capas Atómicas***

La técnica de ALD previamente conocida por el nombre de capas atómicas epitaxiales, ALE (*Atomic Layer Epitaxy*), fue desarrollado por T. Suntola en Finlandia. Esta técnica fue originalmente desarrollada para la fabricación de películas aislantes policristalinas luminiscentes de ZnS:Mn y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo para pantallas planas electroluminiscentes.

El método de ALD es parecido al llamado Depósito por Vapor Químico (CVD, por sus siglas en inglés *Chemical Vapor Deposition*) en el sentido de que en ambas técnicas los precursores y/o reactivos gaseosos para proveer el catión A y el anión B reaccionan y forman el compuesto AB en forma de una película sólida sobre un sustrato sólido. En un caso típico del CVD, el precursor A y el reactivo B se encuentran al mismo tiempo en una cámara de reacción y forman las moléculas de AB en la fase gaseosa. Éstas se van depositando sobre el sustrato sólido que se encuentra dentro de la cámara para formar la película sólida. Sin embargo, la clara y distintiva característica de ALD se encuentra en la auto-limitación de la adsorción de los precursores y la exposición alternativa y secuencial de los precursores y reactivos. ALD es un proceso de depósito basado en reacciones superficiales, donde los precursores se inyectan por separado mediante pulsos añadidos a un flujo de gas portador separados por una purga que retira los gases en exceso de la

superficie del sustrato. Cuando los gases precursores se introducen por encima de la superficie del sustrato, reacciones de absorción química se llevan a cabo sobre ésta formando una monocapa. El reactor ALD se purga con un gas inerte entre los impulsos de precursores como se observa esquemáticamente en la Figura 2.1 [27].

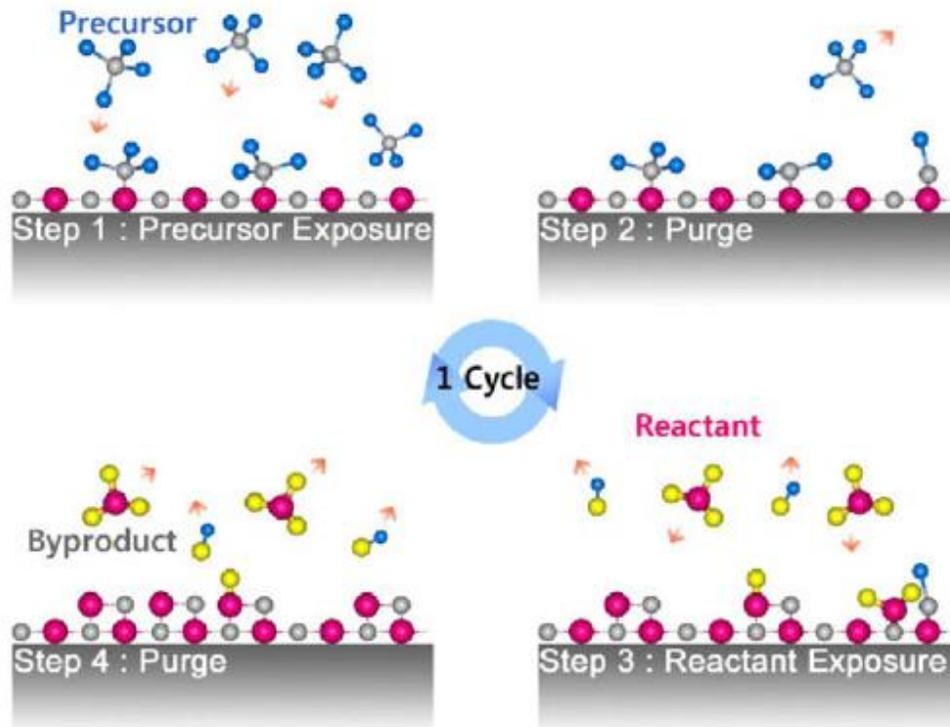


Figura 2.1. Representación esquemática de un ciclo en el proceso ALD [27].

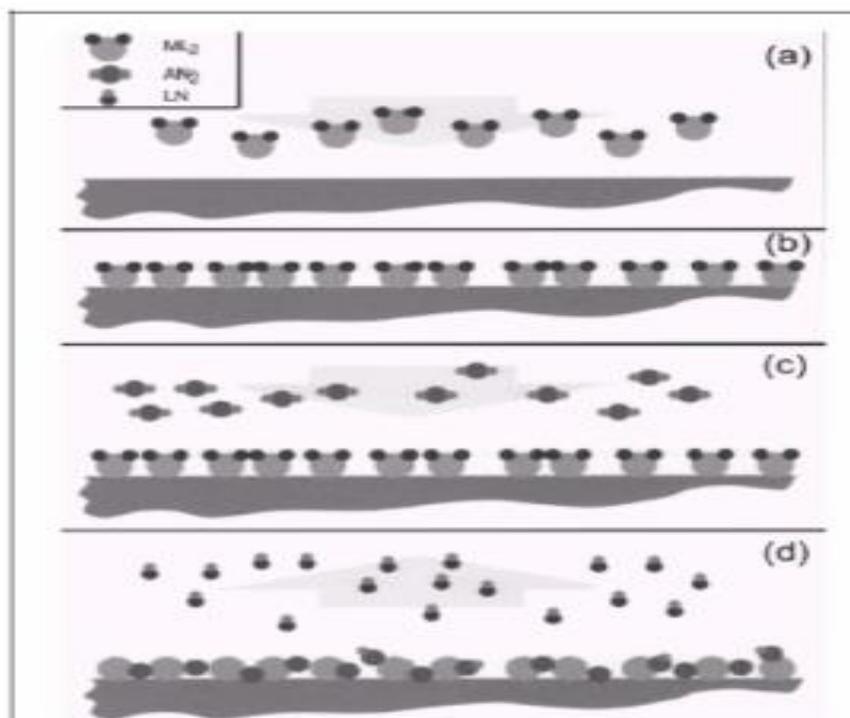
El depósito de capas atómicas consiste en cuatro pasos esenciales:

- 1) Exposición del material precursor.
- 2) Evacuación o purga del precursor excedente o cualquier subproducto de la cámara.
- 3) Exposición de especies reactivas, normalmente oxidantes o reactivos.
- 4) Evacuación o depuración de los reactivos y moléculas subproducto de la cámara.

Cada secuencia entre pulso y purga constituyen medio ciclo del proceso ALD. Lo ideal sería que de cada medio ciclo resultara una monocapa del material a depositar y que la reacción se detuviera aunque llegara más vapor de los precursores a la superficie resultando películas uniformes con un control preciso de la capa adsorbida. Existen dos mecanismos fundamentales de auto-limitación en la técnica ALD:

- a) CS-ALD (Depósito de capas atómicas debido a la adsorción química): proceso de saturación quimi-adsorción seguida por una reacción de intercambio.
- b) RS-ALD (Depósito de capas atómicas debido a las Reacciones secuenciales): reacciones químicas secuenciales en la superficie.

En el proceso de CS-ALD, la superficie del sustrato se expone al primer precursor molecular, que se retiene en la superficie por quimisorción. Esta capa se expone al segundo precursor, que reacciona en la superficie del primer precursor. Reacciones de intercambio tiene lugar entre los dos precursores, formando gases como subproducto. Reacciones de intercambio continuarán hasta que el primer precursor reaccione con el precursor en segundo lugar, por lo que este es un paso auto-limitante. Una monocapa de la película deseada se forma y esta secuencia se repite en ciclos para crecer películas (Figura 2.1). La secuencia de saturación del proceso de quimisorción se presenta en la Figura 2.2.



*Figura 2.2. Secuencia esquemática de saturación en la quimisorción del proceso ALD [6] (a) Pulso del primer precursor, (b) quimisorción superficial sobre el sustrato, (c) pulso del segundo precursor, (d) formación de la capa sólida y formación de subproductos.*

En la figura 2.2, ML<sub>2</sub> representa el precursor molecular en primer lugar, AN<sub>2</sub> el segundo precursor molecular y LN es el subproducto formado debido a la reacción de intercambio entre ML<sub>2</sub> y AN<sub>2</sub>. La reacción entre ellos se muestra en la siguiente ecuación 2.1:



En contraste con el proceso CS-ALD, el proceso RS-ALD es promovido por la química entre precursores moleculares y reactivos sobre una superficie reactiva del sustrato. El depósito de la película en este proceso es el resultado de las reacciones químicas entre los reactivos precursores y el sustrato. La secuencia del proceso RS-ALD se muestra en la Figura 2.3.

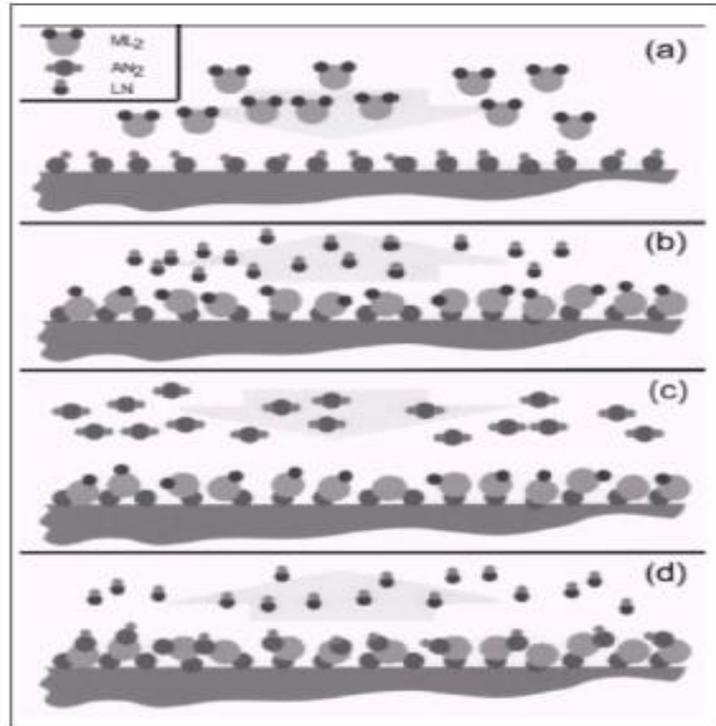
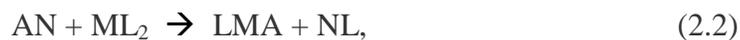


Figura 2.3. Secuencia esquemática de la reacción química superficial en un proceso ALD [6]

La figura 2.3 muestra que en un principio la superficie del sustrato es activada por un grupo funcional que se le asigna como AN. Esta superficie se expone al primer precursor del metal deseado  $ML_2$ , donde M puede ser Al, Zn, Ti, W, Ta, Si, etc, y L puede ser  $CH_4$ ,  $Cl_2$ , F,  $C_4H_{11}$ , etc. Las moléculas de especies reactivas  $ML_2$  pueden reaccionar con los grupos funcionales AN en la superficie para formar grupos de LMA. La secuencia de reacción se presenta en la siguiente ecn. (2.2):



, donde NL es el subproducto de la reacción. Cuando la reacción es saturada todos los grupos AN se convierten a grupos LMA. Seguido por esta reacción, el primer precursor es removido por la purga de gas inerte antes de la introducción del segundo precursor. Una vez que el primer precursor es removido, el segundo precursor,  $AN_2$ , se introduce sobre la superficie LMA.  $AN_2$  por lo general es no metálicos, donde A puede ser  $H_2O$ ,  $O_3$ ,  $NH_3$ ,

H<sub>2</sub>S, etc. AN<sub>2</sub> reacciona con el LMA para formar MAN como se muestra en la siguiente ecuación:



Esta auto reacción se satura hasta que todos los grupos LMA se convierten MAN, los cuales no pueden reaccionar más con el precursor AN<sub>2</sub>. Como resultado de este proceso la superficie del sustrato se parece a la superficie inicial con grupos AN presentes en ella. La secuencia se repite para crecer películas y esta secuencia de reacciones las cuales restauran la superficie a la superficie inicial se conoce como ciclo de depósito ALD [27].

En el proceso RS-ALD las reacciones de depósito son medias reacciones (ecn. (2.2) y (2.3)). En cada media reacción la superficie cambia de funcionalidad de una especie a otra superficie, y la última media reacción conduce a la restauración de la superficie inicial. La restauración de la superficie inicial es el factor que diferencia a RS-ALD de CS-ALD.

## ***2.2 Tipos de precursores***

Los factores que se toman en cuenta para los precursores en las reacciones ALD son la volatilidad, estabilidad térmica, su interacción con el sustrato y sobre las capas subsecuentes formadas sobre el sustrato base. Los precursores no deben someterse a procesos de auto-descomposición ya que se auto-destruirían y la descomposición auto-limitaría el crecimiento de la película, que a su vez afectaría la uniformidad del espesor de la película contaminándola y produciendo defectos.

Los precursores son preferentemente líquidos y gases, pero sólidos también se pueden utilizar, ya que no presentan problemas relacionados con la sinterización. Los precursores deben de quimi-absorberse sobre la superficie o reaccionar rápidamente con los grupos funcionales presentes en la superficie. Las reacciones agresivas ayudan a alcanzar la saturación rápida con tiempos de ciclo cortos. Los subproductos de los precursores deben de ser volátiles para ser fácilmente purgados para los subsecuentes medios ciclos del proceso. Además los subproductos no deben de ser corrosivos para prevenir la no uniformidad de la película formada en la superficie.

Algunos ejemplos de los precursores de ALD incluyen elementos como el Zn, Cd, S, Se, halogenuros metálicos como  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TaCl}_5$ , alquilos, diketonatos, etc. [28,29]. Los reactivos precursores para ALD pueden ser divididos en 2 grupos principales:

- Inorgánicos (halogenuros)
- Metal orgánicos (alcoxidos, , diketonatos, amidas, amidinatos), incluyendo organometálicos (alquilos, ciclopentadienilos)

A continuación se proporciona en la Figura 2.4 los ligantes típicos L de los reactivos  $\text{ML}_n$  (ecs. 2.2, 2.2, 2.3) utilizados en la técnica ALD, donde M es el átomo central que frecuentemente es un metal.

### Inorganic



### Metalorganic

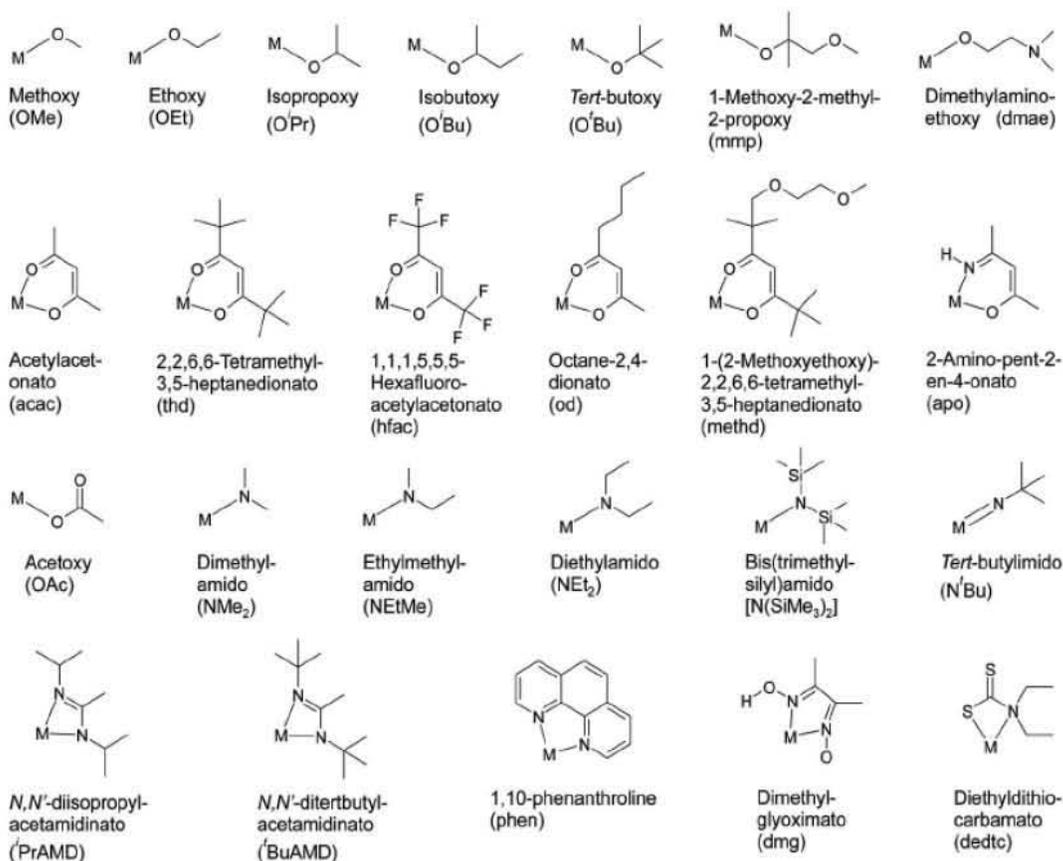
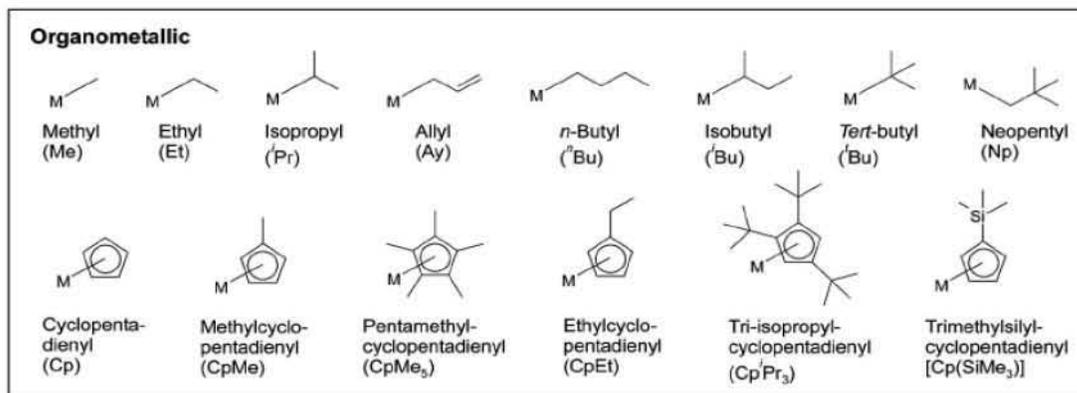


Figura 2.4. Principales grupos funcionales para reactivos precursores para ALD [30].

Los reactivos precursores MLn son versátiles ya que reaccionan con reactivos elementales no metálicos como O<sub>2</sub> y con compuestos que contengan hidrógeno como H<sub>2</sub>O. Una de las ventajas de estos elementos reactivos es también que no producen ligantes adicionales, ya que los ligantes no pueden permanecer como impurezas dentro del crecimiento de la película ya que son eliminados los que se encuentran en exceso por el gas de arrastre. Los subproductos de las reacciones gaseosas con hidrógeno (conteniendo reactivos no metálicos), como H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, etc. son típicamente hidrocarburos saturados, los cuales son generalmente inertes y no causan problemas de re-adsorción o corrosión en las películas formadas.

El tipo más común de películas producidas por ALD son películas iónicas. Este tipo de películas son producidas usando un precursor metálico y un precursor no metálico. El precursor metálico casi siempre contiene el átomo metálico en su máximo estado de oxidación, los cuales son usualmente buenos ácidos de Lewis (aceptores par-electrón) y ácidos fuertes (forman compuestos muy iónicos) [6]. Los precursores no metálicos más comunes son los hidruros en su estado de oxidación más reducido. La Tabla 2.1 muestra en resumen algunos precursores no metálicos que han sido utilizados en la formación de películas iónicas por ALD.

Tabla 2.1. Precursores no metálicos más comunes para depósito de películas iónicas por ALD [26]

No metal	Precursor molecular
Arsénico (As <sup>3+</sup> )	AsH <sub>3</sub>
Flúor (F)	HF
Notrogeno (N <sup>3-</sup> )	NH <sub>3</sub> , (H <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> NNMe <sub>2</sub> , t-BuNH <sub>2</sub> )
Oxígeno (O <sup>2-</sup> )	H <sub>2</sub> O, (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> )
Fosforo (P <sup>3-</sup> )	PH <sub>3</sub>
Selenio (Se <sup>2-</sup> )	H <sub>2</sub> Se
Azufre (S <sup>2-</sup> )	H <sub>2</sub> S
Telurio (Te <sup>2-</sup> )	Te(Et) <sub>2</sub>

La Tabla 2.2 resume algunos de los precursores metálicos que han sido utilizados para preparar películas iónicas por ALD.

Tabla 2.2. Iones metálicos precursores más comunes para depósito de películas iónicas por ALD [6]

Metal	Precursor (es) Molecular(es)
Aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ )	$\text{AlCl}_3, \text{AlI}_3, \text{Al}(\text{Me})_3, \text{Al}(\text{Et})_3, \text{Al}(\text{OEt})_3$
Antimonio ( $\text{Sb}^{5+}$ )	$\text{SbCl}_5$
Bario ( $\text{Ba}^{2+}$ )	$\text{Ba}(\text{thd})_2, \text{Ba}(\text{CpMe}_5)_2$
Cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ )	$\text{CdCl}_2, \text{Cd}(\text{Me})_2$
Calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ )	$\text{Ca}(\text{thd})_2$
Cerio ( $\text{Ce}^{3+}$ )	$\text{Ce}(\text{thd})_4, \text{Ce}(\text{CpMe}_4)_3$
Cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ )	$\text{Cr}(\text{acac})_3$
Cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ )	$\text{Cu}(\text{thd})_2$
Galio ( $\text{Ga}^{3+}$ )	$\text{GaCl}_3, \text{Ga}(\text{Me})_3, \text{Ga}(\text{Et})_3, \text{Ga}(\text{acac})_3$
Hafnio ( $\text{Hf}^{4+}$ )	$\text{HfCl}_4, \text{Hf}(\text{NO}_3)_4$
Indio ( $\text{In}^{3+}$ )	$\text{InCl}_3, \text{In}(\text{Me})_3, \text{In}(\text{Et})_3, \text{In}(\text{acac})_3$
Lantano ( $\text{La}^{3+}$ )	$\text{La}(\text{thd})_3$
Plomo ( $\text{Pb}^{4+}$ )	$\text{Pb}(\text{Et})_4$
Magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ )	$\text{Mg}(\text{Cp})_2, \text{Mg}(\text{thd})_2$
Manganeso ( $\text{Mn}^{2+}$ )	$\text{MnCl}_2, \text{MnI}_2, \text{Mn}(\text{Cp})$
Mercurio ( $\text{Hg}^{2+}$ )	$\text{Hg}(\text{Me})_2$
Niquel ( $\text{Ni}^{2+}$ )	$\text{Ni}(\text{Cp})_2, \text{Ni}(\text{acac})_2, \text{Ni}(\text{thd})_2$
Niobio ( $\text{Nb}^{5+}$ )	$\text{NbCl}_5, \text{Nb}(\text{OEt})_5$
Silicio ( $\text{Si}^{4+}$ )	$\text{SiCl}_4, \text{Si}(\text{NCO})_4$
Estroncio ( $\text{Sr}^{2+}$ )	$\text{Sr}(\text{thd})_2, \text{Sr}(\text{CpMe}_5)_2$
Tantalio ( $\text{Ta}^{5+}$ )	$\text{TaCl}_5, \text{TaI}_5, \text{Ta}(\text{OEt})_5$
Estaño ( $\text{Sn}^{4+}$ )	$\text{SnCl}_4$
Titanio ( $\text{Ti}^{4+}$ )	$\text{TiCl}_4, \text{TiI}_4, \text{Ti}(\text{NMe}_2)_4, \text{Ti}(\text{NEt}_2)_4, \text{Ti}(\text{NetMe})_4, \text{Ti}(\text{OEt})_4$
Itrio ( $\text{Y}^{3+}$ )	$\text{Y}(\text{thd})_3$
Zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ )	$\text{ZnCl}_2, \text{Zn}(\text{Me})_2, \text{Zn}(\text{Et})_2$
Zirconio ( $\text{Zr}^{4+}$ )	$\text{ZrCl}_4, \text{ZrI}_4, \text{Zr}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$

\*Me (Methyl), Et (Ethyl), Cp (cyclopentadienyl), acac (acetylacetonate), y thd (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)

Un metal y un no metal reaccionarán para formar una sal iónica. La Tabla 2.3 muestra algunos ejemplos de las reacciones más empleadas utilizadas para formar películas iónicas por ALD.

Tabla 2.3. Ejemplo de reacciones empleadas para formar películas iónicas por ALD [26]

Metal precursor	No metal	Productos
$\text{Al}(\text{Me})_3$	$\text{AsH}_3$	$\text{AlAs}$ (film) + metano (gas)
$\text{Al}(\text{Me})_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (film) + metano (gas)
$\text{Hf}(\text{NO}_3)_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HfO}_2$ (film) + $\text{HNO}_3$ (gas)
$\text{ZnCl}_2$	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{ZnSe}$ (film) + $\text{HCl}$ (gas)
$\text{Zn}(\text{Et})_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnO}$ (film) + etano (gas)
$\text{TaCl}_5$	$\text{NH}_3$	$\text{Ta}_3\text{N}_5$ (film) + $\text{HCl}$ (gas)
$\text{Sr}(\text{CpMe}_5)_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{SrS}$ (film) + $\text{HCpMe}$ (gas)
$\text{Ga}(\text{Et})_3$	$\text{PH}_3$	$\text{GaP}$ (film) + etano (gas)
$\text{Ca}(\text{thd})_2$	$\text{HF}$	$\text{CaF}_2$ (film) + $\text{Hthd}$ (gas)
$\text{Cd}(\text{Me})_2$	$\text{Te}(\text{Et})_2$	$\text{CdTe}$ (film) + propano (gas)

Compuestos binarios covalentes son usualmente hechos de dos no metales, un elemento puro o un metal reducido y un no metal. Películas covalentes pueden ser preparadas utilizando ALD por un número diferente de rutas. La combinación de precursores mostrados en tablas anteriores también formaran películas covalentes como por ejemplo nitruros. Exposiciones alternadas de precursores base cloruros y plasma de hidrogeno han sido utilizados para formar películas puras elementales. La Tabla 2.4 muestra ejemplos de reacciones para formar películas covalentes.

Tabla 2.4. Ejemplos de reacciones ALD para formar películas covalentes [26]

1 <sup>er</sup> Precursor	2 <sup>do</sup> Precursor	Productos
Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> plasma	Si (film) + HCl (gas)
GeCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> plasma	Ge (film) + HCl (gas)
SiCl <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (film) + HCl (gas)
TiCl <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	TiN (film) + volátiles
NbCl <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> NNMe <sub>2</sub>	NbN (film) + volátiles
WF <sub>6</sub>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	W (film) + volátiles

Procesos separados pueden ser combinados para producir aleaciones alternando capas de diferentes materiales en una manera sistemática produciendo una nanolámina. La Tabla 2.5 muestra algunos ejemplos de nanoláminas formadas por ALD [31].

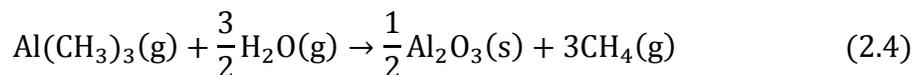
Tabla 2.5. Ejemplos de nanoláminas por ALD [31]

1 <sup>er</sup> Proceso	2 <sup>do</sup> Proceso	Productos
TiCl <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub>	Al(Me) <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub>	TiAlN <sub>2</sub>
Nb(OEt) <sub>5</sub> /H <sub>2</sub> O	Ta(OEt) <sub>5</sub> /H <sub>2</sub> O	TaNbO <sub>5</sub>
Ti(OiPr) <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	Sr(Cp) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	SrTiO <sub>3</sub>
Ni(Cp) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> plasma	Ni

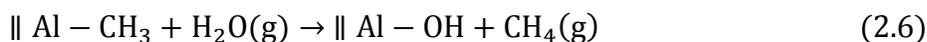
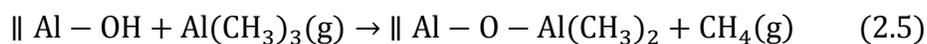
### 2.3 Reacciones Químicas en la Formación de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO

El crecimiento de capas atómicas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocurre durante la exposición alternada de trimetil-aluminio, Al(Me)<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O. El proceso ALD para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un sistema modelo porque las reacciones superficiales son muy eficientes. El controlador principal para que las reacciones sean eficientes es la formación de enlaces Al-O muy fuertes. El proceso

Al(Me)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O sigue la siguiente estequiometría en su totalidad representada en la siguiente ecuación (Metil=CH<sub>3</sub>) [32]:

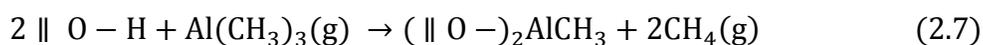


La química del proceso AlMe<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O es frecuentemente descrita por las dos medias reacciones sucesivas presentadas en las siguientes ecuaciones:



Donde las barras (||) denotan las especies presentes en la superficie.

La molécula AlMe<sub>3</sub> también puede reaccionar a través del intercambio de ligantes simultáneamente con dos grupos OH, como se describe en la ecuación 2.7 para el caso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [32]:



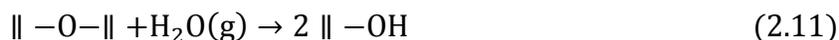
Prácticamente todos los grupos OH de la sílice y alúmina reaccionan con AlMe<sub>3</sub> a través de intercambio de ligantes por lo menos a temperaturas entre los 80 y 300°C [32]. Además de la reacción de intercambio con los ligantes, el AlMe<sub>3</sub> puede reaccionar disociando puentes de oxígeno de la sílice como se observa en la ecuación 2.8,



La disociación de algunos puentes de oxígeno unidos al mismo átomo de silicio permite también especies del tipo ||Si(Me)<sub>2</sub> y ||Si(Me)<sub>3</sub>. El AlMe<sub>3</sub> parece también reaccionar disociativamente con pares de coordinación Al-O insaturados de la alúmina (ecuación 2.9),



Similarmente para una reacción de AlMe<sub>3</sub> sobre óxido de aluminio, la reacción de intercambio entre ligantes y la reacción de disociación ha sido deducida para la reacción de H<sub>2</sub>O con AlMe<sub>3</sub> (ecuación 2.10 y 2.11),



Cuando se incrementa o decrece la temperatura, la reacción de disociación y dehidroxilación también ocurre a través de la concentración OH sobre la superficie; (ecuación 2.12),



Para el caso de ZnO cada ciclo ALD se logra a través de dos semi reacciones secuenciales al igual que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es decir, medias reacciones con fuente de zinc, que sería el dietil-zinc (DeZn) como primer precursor, y  $\text{H}_2\text{O}$  como oxidante seguida de una purga entre cada precursor. La secuencia de reacciones se presenta en la Figura 2.5 [33]. Las reacciones I, III y IV pertenecen a la semi reacción del DeZn, representando las reacciones del DeZn con los grupos hidroxilo presentes en la superficie. Las reacciones II y V pertenecen a las semi reacciones del  $\text{H}_2\text{O}$  reaccionando con las especies de zinc en la superficie produciendo etano como subproducto.

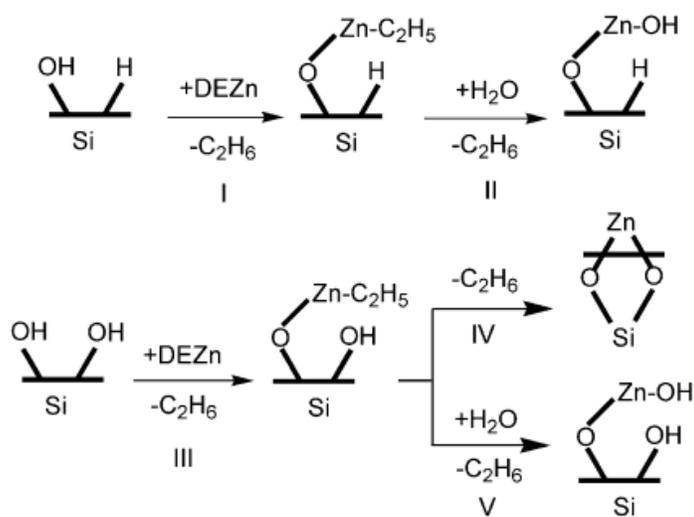
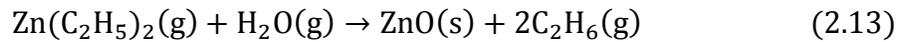
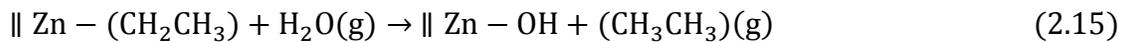
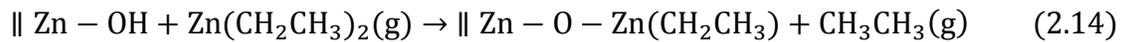


Figura 2.5. Representación esquemática del proceso DeZn/ $\text{H}_2\text{O}$  para la formación de  $\text{ZnO}$ [33].

El proceso DeZn/H<sub>2</sub>O sigue la siguiente estequiometria en su totalidad representada en la siguiente ecn. (2.13) (etil=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) [33]:



La química del proceso DeZn/H<sub>2</sub>O es frecuentemente descrita por las dos medias reacciones sucesivas presentadas en las siguientes ecuaciones como se muestra en la Figura 2.5:



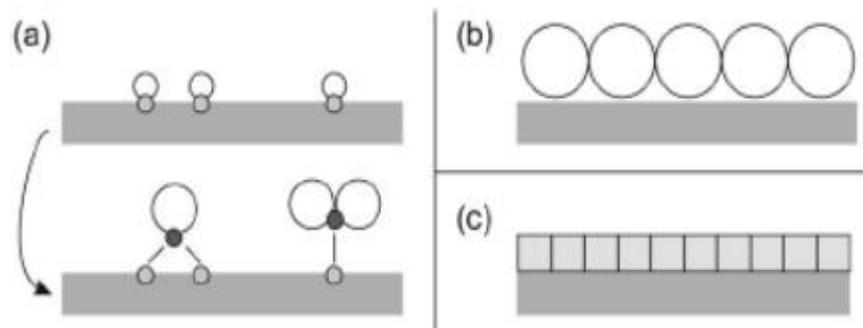
Donde las barras (||) denotan las especies presentes en la superficie.

#### ***2.4 Absorción de las Moléculas en la Superficie de un Sólido***

En la reacción de un compuesto gaseoso con una superficie sólida, los átomos son adsorbidos sobre la superficie. Simultáneamente, los átomos que no fueron contenidos sobre la película pueden ser removidos como un subproducto de la reacción. La adsorción se puede dividir en 2 clases generales con base a la fuerza de interacción entre la molécula al absorberse con la superficie sólida:

- Adsorción física (fisisorción): interacciones débiles molécula-superficie, las cuales pueden ocurrir en multicapas.
- Adsorción química (quimisorción): enlaces químicos formados entre la molécula adsorbente con la superficie. La superficie acepta solamente una monocapa de la especie adsorbida.

En la Figura 2.6 se muestra la representación de los dos tipos diferentes de adsorción que pueden ocurrir, así como la formación de una monocapa de material crecida mediante el proceso ALD [35].



*Figura 2.6. Tipos de adsorción existentes en un proceso ALD (a) Monocapa químisorbida (la parte de arriba presenta el sustrato antes de la quimisorción), (b) Monocapa fisisorbida, y (c) Monocapa de material crecido mediante ALD [35].*

La Quimisorción a menudo es descrita por el modelo de Langmuir [29], aunque otras formulaciones son también aplicables y no hay razón para esperar una temperatura constante a prevalecer en todos los sistemas ALD. La quimisorción es una reacción localizada, y sólo ciertas posiciones en la superficie pueden unirse a una molécula. Además, las repulsiones entre las especies adsorbidas vecinas son considerables. La característica general de todos los procesos de quimisorción es que la cantidad de material adsorbido en equilibrio se aproxima a un valor constante cuando la presión parcial se incrementa. Esta densidad de los sitios de adsorción disponibles es determinada por la disposición atómica específica en la superficie. La configuración geométrica de los sitios superficiales depende de los detalles de la reacción de crecimiento y tratamiento superficial del sustrato. Muchas películas delgadas de óxidos son amorfas, mientras que los sulfuros, nitruros y fluoruros obtenidos por ALD son productos policristalinos. Por lo general, presentan una orientación preferencial.

El requisito básico para depositar películas ALD dentro de estructuras complejas como nanotubos es la saturación de adsorción de los precursores sobre toda la superficie del sustrato a depositar. Esto a su vez, está determinada por varios factores como el flujo de los gases precursores, la probabilidad de adsorción (o desorción) química en la superficie,

etc.. Por lo tanto, el grado de saturación puede ser no uniforme en nanoestructuras complejas produciendo capas con diferentes espesores sobre una superficie plana respecto a una que presenta paredes. En otras palabras, mientras la adsorción no se lleve a cabo de una forma saturada sobre una superficie plana o compleja dada a cualquier cantidad de precursor expuesto, reacciones de saturación incompletas pueden ocurrir formando huecos nanométricos produciendo heterogeneidades en la superficie [36].

La cantidad de material adsorbido en el proceso de quimisorción se determina por la presión parcial de la sustancia reaccionante, así como el tiempo y la cantidad de sitios vacantes en la superficie. Para lograr una buena adsorción de los precursores en ALD, las presiones de vapor de estos deben ser lo suficientemente altas como para causar un llenado completo sobre el área del sustrato dentro del reactor para que una monocapa se quimisorba en la superficie y tenga lugar en un plazo razonable de tiempo. La presión de vapor de los materiales precursores debe ser aproximadamente de 0.1 torr [35].

Uno de los ejemplos para verificar el hecho de que hay sitios de adsorción limitados en un proceso ALD es ver el crecimiento por ciclo (GPC, por sus siglas en inglés) de cierto tipo de compuesto en función de la presión de los vapores precursores. En el proceso  $\text{Al}(\text{Me})_3/\text{H}_2\text{O}$  parece auto limitarse con respecto a la presión del  $\text{Al}(\text{Me})_3$ . En los experimentos de *Kumagai et al.* [35] para el proceso ALD de  $\text{Al}(\text{Me})_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (la fuente de oxígeno es  $\text{H}_2\text{O}_2$  en vez de  $\text{H}_2\text{O}$ ), el GPC fue independiente de la presión de los reactivos, como se muestra en la Figura 2.7.

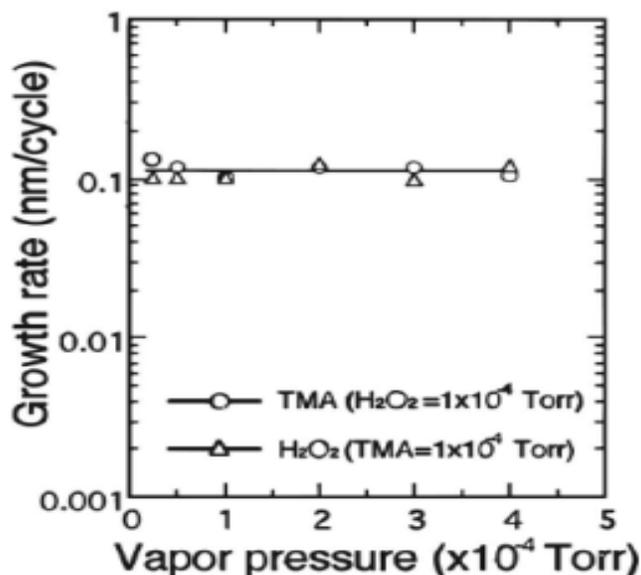


Figura 2.7. Auto-limitación de las reacciones en el proceso ALD  $Al(Me)_3$ (TMA en siglas de inglés) y el agua oxigenada  $H_2O_2$  a régimen estacionario de crecimiento: efecto de la presión de vapor de los reactivos en la tasa de crecimiento por ciclo a  $340^\circ C$ . [35].

La independencia del GPC de la presión del  $Al(Me)_3$  es consistente con la reacción irreversible y de saturación del  $Al(Me)_3$  sobre el óxido de aluminio. En cambio, no está totalmente claro si la presión del  $H_2O$  afecta o no la cantidad de  $H_2O$  quimisorbida sobre el óxido de aluminio. En algunas investigaciones se sugiere estudiar el efecto de la dosis de los reactivos (tiempo de exposición multiplicado por la presión parcial de los reactivos) sobre el proceso  $Al(Me)_3/H_2O$ , así como un estudio sistemático de la exposición de tiempo y presión del  $H_2O$ .

Otro ejemplo de la autolimitación del crecimiento en ALD es la correlación entre el GPC y el intervalo de tiempo de los precursores en cada ciclo de depósito (Figura 2.8).

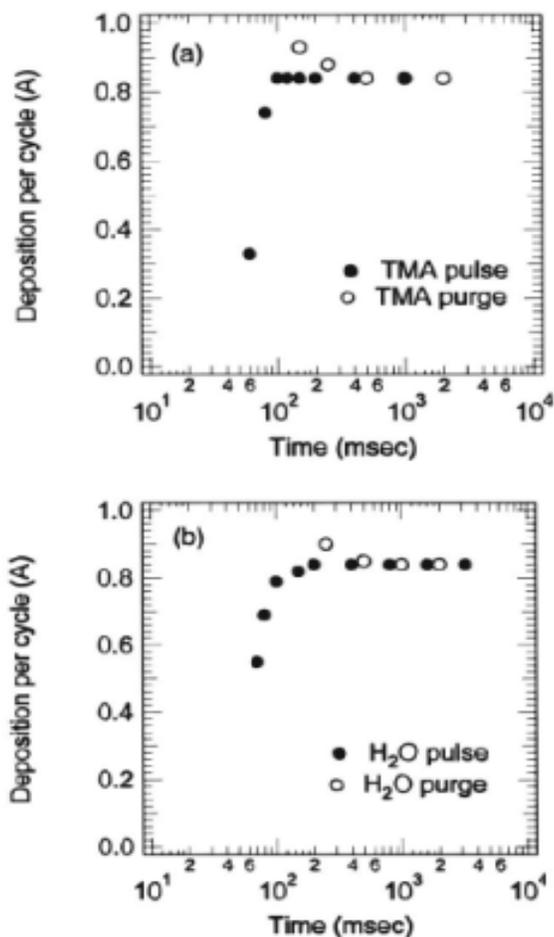


Figura 2.8. Auto limitación en el proceso ALD  $\text{Al}(\text{Me})_3/\text{H}_2\text{O}$  a  $300^\circ\text{C}$  en el régimen de crecimiento en estado estacionario: efecto sobre la medición del crecimiento por ciclo del (a) pulso de  $\text{Al}(\text{Me})_3$  seguida de sus tiempos de purga correspondientes (pasos 1 y 2) y (b) pulso de  $\text{H}_2\text{O}$  seguido por sus tiempos de purga (pasos 3 y 4).[35]

Cuando la exposición del  $\text{Al}(\text{Me})_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  son suficientemente prolongadas, las reacciones llegan a su término a través del tiempo y el GPC no se incrementa al incrementar el tiempo de exposición de los reactivos. El proceso de purga entre las reacciones  $\text{Al}(\text{Me})_3$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  deben de ser lo suficientemente largas, ya que si la purga es demasiado corta, el GPC se incrementa debido a que el  $\text{Al}(\text{Me})_3$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  están presentes simultáneamente en la fase gaseosa permitiendo un depósito continuo como es el caso de un proceso CVD que en algunos casos puede producir defectos.

La nucleación de películas ALD es extremadamente importante para la realización de películas continuas ultra delgadas libre de defectos superficiales. Si el precursor no reacciona efectivamente con el sustrato inicial, la película ALD no nuclea en lo absoluto o puede nuclea solamente en algún defecto o sitio particular sobre el sustrato inicial. Esta falta de nucleación uniforme puede producir crecimiento en islas como lo ha descrito el mecanismo propuesto por Volmer-Weber. Después de múltiples ciclos ALD, las islas pueden crecer unidas y formar una película continua. Sin embargo, presentan cierto perfil de rugosidad y no son uniformes al sustrato inicial [32].

### *2.5 Caracterización Óptica de Películas Delgadas sobre Substratos Sólidos*

La identificación o caracterización de las películas delgadas de óxidos metálicos depositadas por las técnicas de ALD se puede realizar a través de analizar sus propiedades físicas. Como son materiales eléctricamente aislantes, son ópticamente transparentes y frecuentemente los denominan como materiales dieléctricos. Una de las propiedades ópticas más importantes de un material dieléctrico es el índice de refracción complejo  $\tilde{n}$  adimensional, que se define como la ecuación 2.16:

$$\tilde{n} = n - ik \quad (2.16)$$

, donde  $n$  es la parte real del parámetro (también se llama índice de refracción real) y  $k$ , el coeficiente de extinción. De acuerdo con los principios de la óptica, el índice de refracción real del vacío (o el aire) es equivalente a 1 (uno). En cambio una materia condensada (que puede ser sólido o líquido) tiene el valor de  $n$  mayor que 1. Cuando una onda electromagnética de longitud de onda  $\lambda$  que viene de un espacio vacío (o aire) e incide sobre una materia condensada con cierto valor de  $n$ , la onda se refracta en la interface entre el aire y la materia, cambiando la dirección de la propagación en el medio condensado. La magnitud de este cambio depende del valor de  $n$ : mientras mayor sea  $n$ , mayor será el cambio. El parámetro  $k$ , por otro lado, describe la posible reducción de la intensidad de la

onda propagada en el medio condensado. Si el valor de  $k$  es cero o muy pequeño, la reducción de la intensidad de la luz propagada será despreciable. Si  $k$  es grande, implica que la luz se atenuará en el medio condensado. Tanto  $n$  como  $k$  es una función de la longitud de onda  $\lambda$  de la onda incidente. Por lo tanto, se debe de conocer la dependencia espectral de  $\tilde{n}$  para cada materia condensada.

Existen al menos dos técnicas espectroscópicas para determinar el coeficiente de extinción  $k$  y el índice de refracción real  $n$  de las películas delgadas depositadas sobre sustratos sólidos. Una es el espectrofotómetro UV-VIS-NIR mediante la ley de Lambert-Beer, y la otra es por elipsometría. El uso de las técnicas depende de las propiedades ópticas tanto de las películas como de los sustratos, así como de la homogeneidad óptica de la interface entre la película y el sustrato.

### ***2.5.1 Ley de Lambert- Beer (Espectrofotómetro UV-VIS-NIR)***

Cuando una luz monocromática, con una longitud de onda  $\lambda$  e intensidad inicial  $I_0$ , incide sobre un objeto, una parte de la intensidad será absorbida por el objeto ( $I_a$ ), otra reflejada ( $I_r$ ) y la última transmitida ( $I_t$ ). La suma de las últimas tres debe ser igual a la intensidad inicial por la ley de la conservación de energía (ecuación 2.17):

$$I_0 = I_a + I_r + I_t \quad (2.17)$$

Si se divide en ambos lados de la ecuación la intensidad inicial,  $I_0$ , se obtendrá (ecuación 2.18):

$$1 = A + R + T \quad (2.18)$$

, donde  $A = I_a/I_0$  se llama la absorbancia,  $R = I_r/I_0$  la reflectancia y  $T = I_t/I_0$  la transmitancia. En la teoría espectrofotométrica y colorimétrica existe una ley empírica que se llama ley de Lambert - Beer [37]. Dice que cuando la luz monocromática  $\lambda$  pasa a través de un medio transparente, el cual se considera como no absorbedor ( $A = 0$ ) ni reflector ( $R =$

0), entonces la tasa de decaimiento de la intensidad de la luz  $I$  con respecto al espesor del medio ( $x$ ) es proporcional a la propia  $I$  multiplicando por una constante  $\alpha$  que se llama el coeficiente de absorción con la unidad de  $\text{cm}^{-1}$  (ecn. 2.19):

$$-\frac{dI}{dx} = \alpha I \quad (2.19)$$

Usando la condición de frontera para la ecuación diferencial,  $I = I_0$  en  $x = 0$ , se obtiene que la intensidad de la luz transmitida que sale del medio transparente con un espesor igual a  $d$  es (ecuación 2.20 y 2.21):

$$I_t = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (2.20)$$

ó

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (2.21)$$

De acuerdo con las teorías de ondas electromagnéticas, el coeficiente de absorción de una materia condensada  $\alpha$  está relacionado con la parte imaginaria del índice de refracción, o sea el coeficiente de extinción  $k$  de la siguiente manera (ecuación 2.22):

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.22)$$

Por lo tanto si se conoce  $\alpha$  en función de  $\lambda$  también se conocerá  $k$  en función de  $\lambda$  o viceversa.

Cuando una onda electromagnética  $\lambda$  incide sobre la superficie de una película semitransparente  $\alpha$  de espesor  $d$ , depositada sobre un sustrato plano casi 100% transparente, la intensidad de la luz es reflejada en la superficie por una fracción de  $R$ , absorbida por el factor de  $(1-R)\exp(-\alpha d)$ , y transmitida hacia el sustrato por una cantidad de  $(1-R)(1-\exp(-\alpha d))$ . Esta última es de nuevo reflejada, absorbida y transmitida por el sustrato. De modo que aplicando la ley de Lambert - Beer para reflexiones múltiples en

película delgada y en la interface película/sustrato y simplificando algunos términos matemáticos complejos, se obtiene la siguiente aproximación para los parámetros  $T$ ,  $R$  y  $\alpha$  de la película semitransparente (ecuación 2.23) [37]:

$$T \cong \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad , \quad (2.23)$$

El cálculo del coeficiente de absorción  $\alpha$  se obtiene al despejarlo de la ecuación 2.23 obteniendo la ecuación 2.24:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[ \frac{-(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4T^2R^2}}{2TR^2} \right] \quad (2.24)$$

Para películas semiconductores con una brecha de energía ( $E_g$ ), se puede estimar el valor de  $E_g$  a partir de su coeficiente de absorción con la ecuación 2.25 [37]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2.25)$$

, donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $A$  es una constante y  $n$  depende del tipo de transición electrónicas que ocurre en el material. En el caso de brecha directa con transiciones permitidas  $n = 2$ ; para brecha directa con transiciones prohibidas  $n = 2/3$ ; para brechas indirectas con transiciones permitidas  $n = 1/2$ , y en el caso de transiciones prohibidas  $n = 1/3$ . A partir de la extrapolación de la gráfica  $(\alpha h\nu)^n$  contra  $h\nu$  en la intersección  $\alpha = 0$  se obtiene el valor de la brecha de energía.

### **2.5.2 Elipsometría**

Otra técnica que proporciona la información óptica de películas delgadas semitransparentes es la llamada elipsometría. Para comprender los principios básicos de esta técnica es necesario recordar primero qué es una luz polarizada y cómo interactúa ésta con una interface entre dos materias medios de distintos índice de refracción.

La polarización de una onda electromagnética significa que está obligada a oscilar en un plano determinado, se dice que la luz está "polarizada linealmente" o simplemente "polarizada". La luz ordinaria, que oscila en cualquier dirección, es luz "no polarizada". Este plano puede definirse por dos vectores, uno de ellos paralelo a la dirección de propagación de la onda (polarización-p) y otro perpendicular a esa misma dirección (polarización-s). La amplitud del campo eléctrico (y el magnético) de una onda electromagnética varía de manera sinusoidal, las dos componentes p y s tienen la misma frecuencia. Sin embargo, estas componentes tienen otras dos características de definición que pueden ser diferentes. Primero, las dos pueden no tener la misma amplitud. Segundo, las dos componentes pueden no tener la misma fase, es decir, pueden no alcanzar sus máximos y mínimos al mismo tiempo. La forma trazada sobre un plano fijo por un vector de campo eléctrico de una onda plana que pasa sobre él es una curva de Lissajous y puede utilizarse para describir el tipo de polarización de la onda. La Figura 2.9 [38] muestra algunos ejemplos de la variación del vector de campo eléctrico ( $E_x$  y  $E_y$ ) con el tiempo (el eje vertical), con sus componentes X e Y, y la trayectoria trazada por la punta del vector en el plano XY en la parte baja de la figura. Cada uno de los tres ejemplos corresponde a un tipo de polarización.

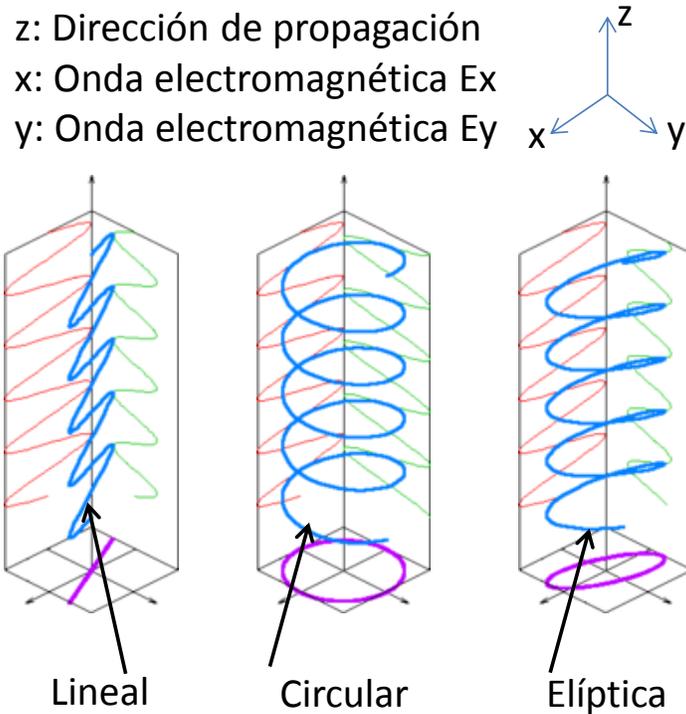
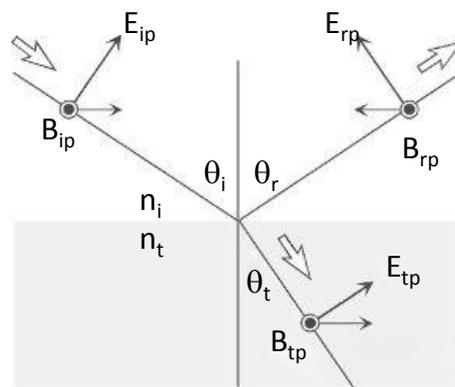


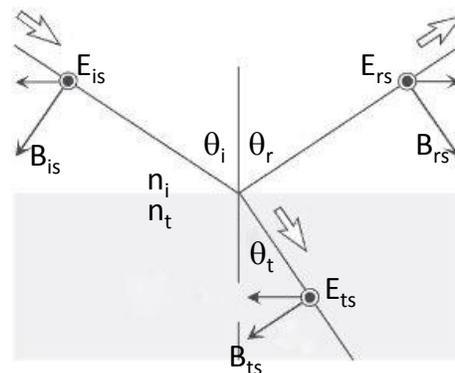
Figura 2.9. Variación del campo eléctrico con el tiempo [38]

En la parte izquierda de la Figura 2.9, la polarización es lineal cuando ambas componentes están en fase (con un ángulo de desfase nulo, cuando ambas componentes **alcanzan** sus máximos y mínimos simultáneamente) o en contrafase (con un ángulo de desfase de  $180^\circ$ , cuando cada una de las componentes alcanza sus máximos a la vez que la otra alcanza sus mínimos). En la parte central de la Figura 2.9, las dos componentes ortogonales tienen exactamente la misma amplitud y están desfasadas exactamente  $90^\circ$ . En este caso, una componente se anula cuando la otra componente alcanza su amplitud máxima o mínima. Existen dos relaciones posibles que satisfacen esta exigencia, de forma que la componente X puede estar  $90^\circ$  adelantada o retrasada respecto a la componente Y. En la parte derecha de la Figura 10, se representa la polarización elíptica. Este tipo de polarización corresponde a cualquier otro caso diferente a los anteriores, es decir, las dos componentes tienen distintas amplitudes y el ángulo de desfase entre ellas es diferente a  $0^\circ$  y a  $180^\circ$  (no están en fase ni en contrafase). Cuando una luz polarizada incide no perpendicularmente sobre una interface entre dos materiales dieléctricos (no conductor eléctrico), su estado de

polarización cambia debido a la interacción de la luz con los materiales que tiene diferentes índices de refracción complejo. Esto implica que las ondas reflejadas (o transmitidas) tendrán amplitudes distintas que las incidentes y con un ángulo de desfase diferente de 0 y de 180°, de manera que la suma de ellas darán una polarización elíptica. La descripción completa de la interacción de un haz polarizado con una interface sólida se puede encontrar en [37]. En resumen, se suponen que hay una onda electromagnética incidente con  $E_i$  y  $B_i$  como campo eléctrico y el magnético en tres dimensiones, respectivamente. Estos, a su vez, se pueden descomponer en campos paralelo (p) y perpendicular (s) al plano de propagación:  $E_{ip}$  y  $B_{ip}$ ,  $E_{is}$  y  $B_{is}$ , respectivamente (ver la Figura 2.10). Cuando el haz incide sobre una interface entre el medio  $i$  (índice de refracción compleja  $n_i$ ) y el medio  $t$  (índice de refracción compleja  $n_t$ ), ambas componentes serán reflejadas o transmitidas.



(a) Polarización-p



(b) Polarización-s

Figura 2.10. Descomposición de un haz de luz polarizado [39]

Usando las ecuaciones de Fresnel se puede calcular las amplitudes de reflexión (también las de transmisión) paralelo  $r_p$  y perpendicular  $r_s$  de la siguiente manera ecn.( 2.30)-(2.33). [37]:

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{\tilde{n}_t \cos \theta_i - \tilde{n}_i \cos \theta_t}{\tilde{n}_t \cos \theta_i + \tilde{n}_i \cos \theta_t} = |r_p| e^{i\delta_p} \quad (2.30)$$

$$r_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{\tilde{n}_i \cos \theta_i - \tilde{n}_t \cos \theta_t}{\tilde{n}_i \cos \theta_i + \tilde{n}_t \cos \theta_t} = |r_s| e^{i\delta_s} \quad (2.31)$$

El cociente de  $r_p$  y  $r_s$  se llama la reflectancia compleja ( $\rho$ ):

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p| e^{i\delta_p}}{|r_s| e^{i\delta_s}} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad (2.32)$$

, donde los parámetros reales  $\Psi$  y  $\Delta$  se define como:

$$\tan(\Psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|}, \quad \Delta = \delta_p - \delta_s \quad (2.33)$$

Se observa que  $\tan(\Psi)$  es la relación de amplitud de la reflexión, y  $\Delta$  es la diferencia de fase entre las dos ondas reflejadas. Se debe de tener en cuenta que el lado derecho de la ecuación es simplemente otra manera de representar un número complejo. Puesto que elipsometría es la medición de la relación (o diferencia) de dos valores (en lugar del valor absoluto de cualquiera de los dos), este valor es más robusto, preciso, y reproducible. Por ejemplo, es relativamente insensible a la dispersión y las fluctuaciones de los valores obtenidos, y no se requiere de muestras estándar o haz de referencia.

La técnica de elipsometría es un método indirecto de determinación de propiedades físicas de los materiales, es decir, en general, la medida  $\Psi$  y  $\Delta$  no se puede convertir directamente en las constantes ópticas de la muestra. Normalmente, un modelo de análisis debe ser realizado que considera las constantes ópticas (índice de refracción o tensor función dieléctrica) y los parámetros de espesor de todas las capas individuales de la muestra en el

caso de películas multicapa, incluyendo la secuencia correcta de las capas depositadas. Dicho modelo utiliza un procedimiento iterativo (minimización de mínimos cuadrados) de las constantes ópticas y / o parámetros de espesor desconocidos, calculando los valores de  $\Psi$  y  $\Delta$  con las ecuaciones de Fresnel. Cuando los valores calculados de  $\Psi$  y  $\Delta$  que coinciden o se aproximan con los datos experimentales, el modelo teórico proporciona las constantes ópticas y parámetros como el espesor de la muestra. Dichos valores son los reportados y verificados con la ayuda de otras técnicas de medición.

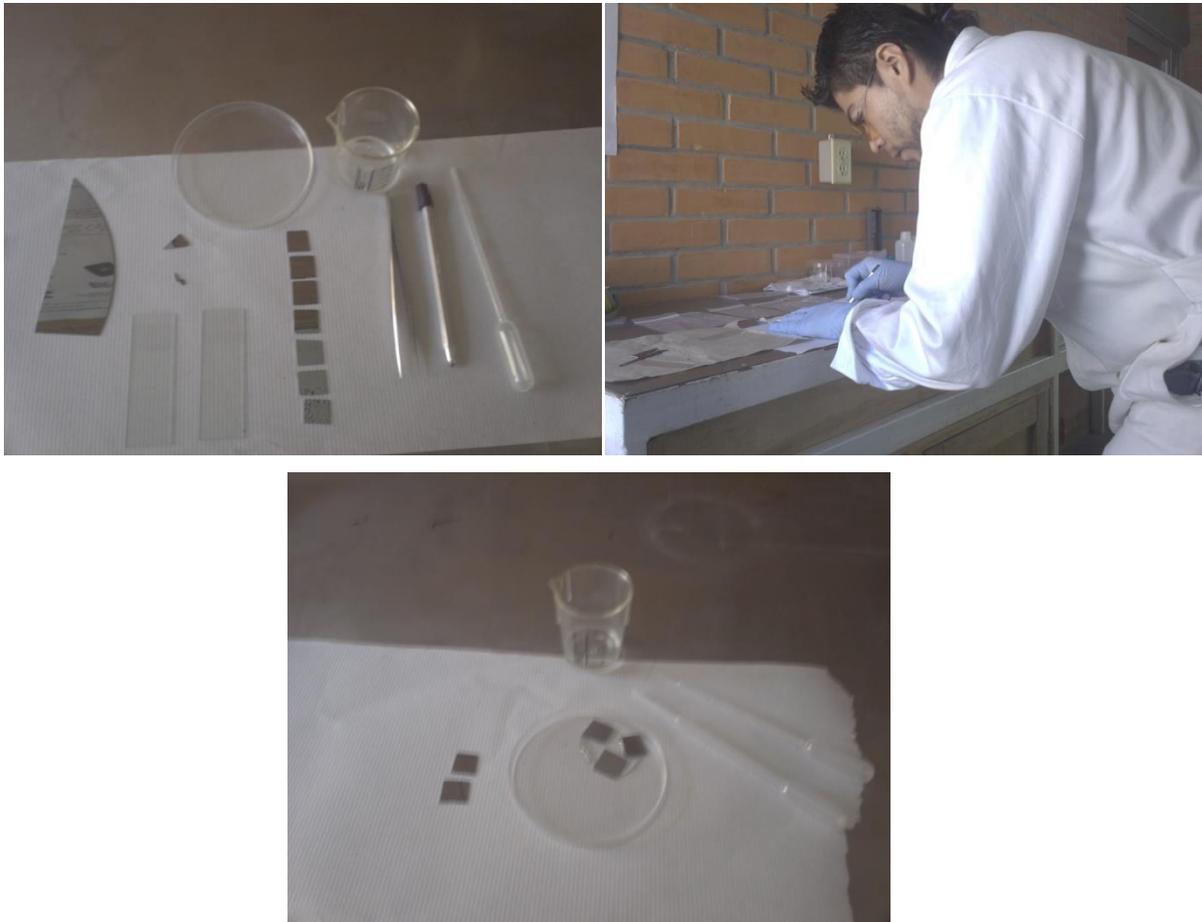
## **CAPITULO 3**

### **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

En este capítulo se describen las actividades realizadas durante la experimentación de este trabajo, lo cual abarca desde la preparación del sustrato hasta la caracterización optoelectrónica y morfológica estructural de los recubrimientos. Las propiedades de películas delgadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}$  depositadas por Depósito de Capas Atómicas fueron investigadas por 3 métodos separados de naturaleza espectroscópica sobre diferentes sustratos: Patrón de Rayos X (XRD), Elipsometría Espectroscópica (SE), Espectroscopía Raman (RS), así como mediciones de transmitancia y reflectancia especular en el rango UV-Vis para la determinación de algunas propiedades ópticas. Estos métodos espectroscópicos nos proporcionan información sobre la estructura cristalina, índice de refracción, coeficiente de absorción, y de los enlaces químicos de los compuestos obtenidos por el ALD.

#### ***3.1 Metodología de Depósito de capas atómicas de $\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{ZnO}$***

Antes de iniciar el depósito de las películas de óxidos metálicos, se llevó a cabo la limpieza y preparación de los sustratos con el siguiente procedimiento: los sustratos de vidrio marca Corning™ se lavaron con una solución alcalina de jabón neutro, seguida de una limpieza en baño ultrasónico inmersa en una solución de  $\text{H}_2\text{O}$  más acetona por 10 min para desprender cualquier partícula adherida al sustrato, esto para favorecer la superficie y realizar un buen depósito. Los sustratos de silicio fueron cortados a partir de obleas de silicio mono cristalino de 8 in de diámetro con espesor de 0.6 mm, cortado paralelo a planos (100) con dimensiones de 2 cm x 2 cm, con conductividad eléctrica tipo-p de  $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Las obleas se limpiaron en una solución 5% en volumen de ácido fluorhídrico (HF) al 48% en volumen por un tiempo de exposición de 1min 30 s, antes de introducirlas al reactor para su inmediato depósito como se observa en la Figura 3.1.



*Figura 3.1. Preparación superficial de sustratos a depositar por ALD*

El depósito de películas de óxidos metálicos se llevó a cabo en un reactor de flujo de pared caliente Cambridge Nanotech Inc™ modelo Savannah 200. La Figura 3.2 muestra el exterior del equipo (foto izquierda) y la cámara de reactor (foto derecha). La zona de calentamiento donde se realiza el depósito dentro del reactor garantiza que la reacción del precursor con la superficie es rápida, sin embargo, se debe tener cuidado para evitar la descomposición del precursor, proceso no deseado. El calentamiento en la región de depósito también ayuda al transporte rápido del precursor sin reaccionar junto con los subproductos de reacción se llevan fuera del reactor mediante el aumento en la velocidad de desorción de los precursores adsorbidos físicamente en la superficie, así como los subproductos generados de las reacciones de depósito.



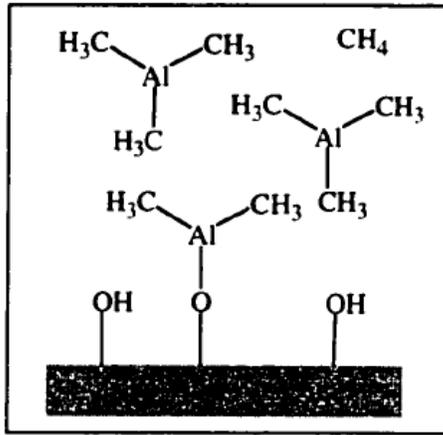
*Figura 3.2. Reactor ALD Savannah S200*

El método de distribución de los precursores en el reactor debe proporcionar dosis reproducibles. Estos métodos deberían ser adaptables a diferentes diseños alternativos de reactores, cumpliéndose también para la aplicación de nuevos precursores sintetizados. El método de distribución empleado para los gases precursores en el interior del reactor debe ser no turbulento capaz de lograr rápidos tiempos de depósito por ciclo. La dosificación homogénea de los gases con una cantidad mínima de tiempo de recarga antes del siguiente pulso garantiza un proceso cíclico constante.

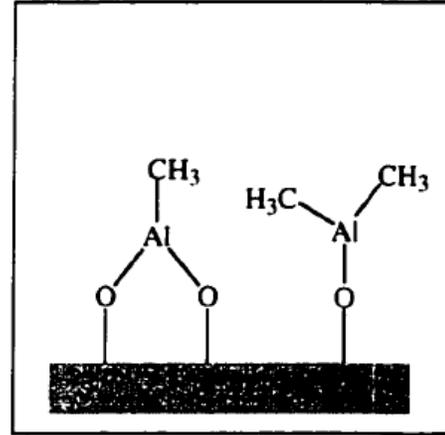
Las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}$  fueron preparadas en este trabajo a partir de precursores organometálicos en fase líquida  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  (Trimetil-aluminio, TMA por sus siglas en inglés) al 97%W y  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (dietil-cinc, DeZn) al 52%W marca Aldrich™ utilizando agua desionizada como agente oxidante y nitrógeno puro (99.9999%  $\text{N}_2$ ) como gas de purga. Un precursor líquido volátil con una baja densidad como el TMA y DeZn puede ser vaporizado en la zona caliente del reactor destinada para el depósito a través de inyección forzada con las válvulas de alta velocidad del equipo. El flujo másico del precursor dentro del reactor es proporcional a la velocidad de inyección de las válvulas. El calentamiento y flujo de gas nitrógeno a través del reactor volatiliza y transporta el precursor sobre el sustrato. El vapor del precursor es llevado por el flujo de nitrógeno hacia la zona de

depósito donde recubre superficialmente al sustrato. Puesto que el gas portador está a mayor presión que los gases de escape del reactor, el gradiente de presión es suficiente para producir la mezcla de gases a fluir en el interior del reactor. Bajo condiciones donde la presión de vapor del precursor se mantiene en equilibrio, el flujo de masa del precursor en el reactor es proporcional a la rapidez de flujo de gas portador en el nitrógeno y a la presión de vapor del precursor. Esto asume que el flujo de nitrógeno no elimina al vapor del precursor a una mayor velocidad de lo que puede lograr a su presión de vapor al equilibrio. Un reactor ALD requiere que la distribución del precursor sobre la superficie del sustrato sea de manera controlada al emitir un pulso (dosis), siendo este rápidamente iniciado y terminado. Todos los procesos ALD discutidos en este trabajo se llevaron a cabo a bajas presiones (típicamente  $<0.25$  torr).

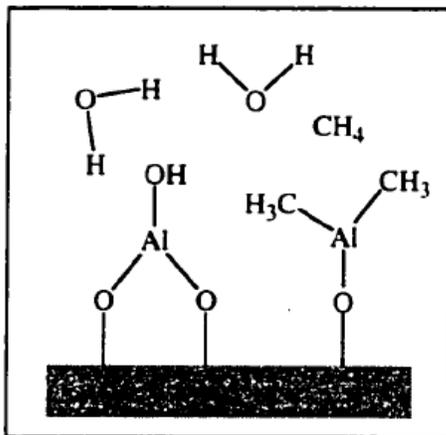
De acuerdo con la literatura, la reacción entre el TMA y el agua ejemplifica el proceso de ALD para la formación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [32]. Exposiciones de vapor de TMA sobre superficies hidroxiladas (-OH) tales como el óxido nativo en el silicio producirá rápidamente metano, mientras que los átomos de aluminio quedarán unidos a la superficie con uno o dos ligantes metilo (Superficie-O-Al-Me). El vapor de TMA es térmicamente estable a la descomposición y reacción con sí mismo a temperaturas inferiores a  $300^\circ\text{C}$  (Figura 3.3a). Después de la purga de vapor de TMA sin reaccionar (Figura 3.3b), la exposición de la superficie al vapor de agua rápidamente reemplaza los ligantes metilo sobre los átomos de aluminio absorbidos con grupos hidroxilo (superficie- O-Al-OH) produciendo metano (Figura 3.3c). El punto más importante a tomar en cuenta es que la superficie generada después de la exposición al agua es reactiva hacia el TMA, de esta manera puede repetirse el proceso en forma de ciclos como se ilustra en la Figura 3.3d. Estos procesos son considerados ideales para el depósito de capas atómicas. Los reactivos utilizados cumplen el requisito de alta reactividad, pero al mismo tiempo térmicamente estables, y el producto de la reacción gaseosa producido como subproducto (metano para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y etano para ZnO), no interfiere con el crecimiento de la película.



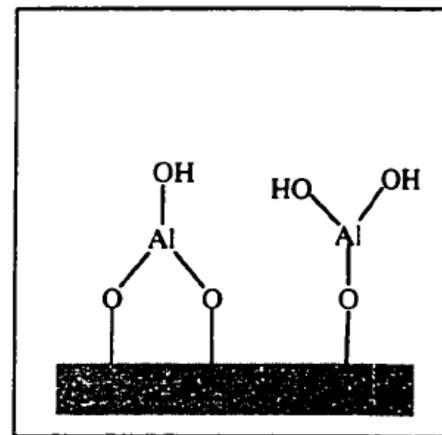
a) Exposición a  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$



b) Purga



c) Exposición a  $\text{H}_2\text{O}$



d) Purga

Figura 3.3. Depósito de Capas atómicas de óxido de aluminio utilizando TMA y agua [6].

Cabe mencionar que cuando el intervalo de tiempo de purga es demasiado corto, ambos precursores pueden reaccionar en fase gaseosa antes de llegar a la superficie del sustrato disminuyendo la velocidad de crecimiento del depósito. Alternativamente, los precursores pueden adsorberse físicamente sobre la superficie fría y reaccionar con el precursor siguiente si el tiempo de purga es demasiado corto. Si el tiempo de purga se extiende a largos períodos, el precursor puede descomponerse en la superficie produciendo un cambio

en la composición química o en la tasa de crecimiento del material. Esto depende directamente de la reactividad del precursor descompuesto con el precursor siguiente como se observa en la Figura 3.4.

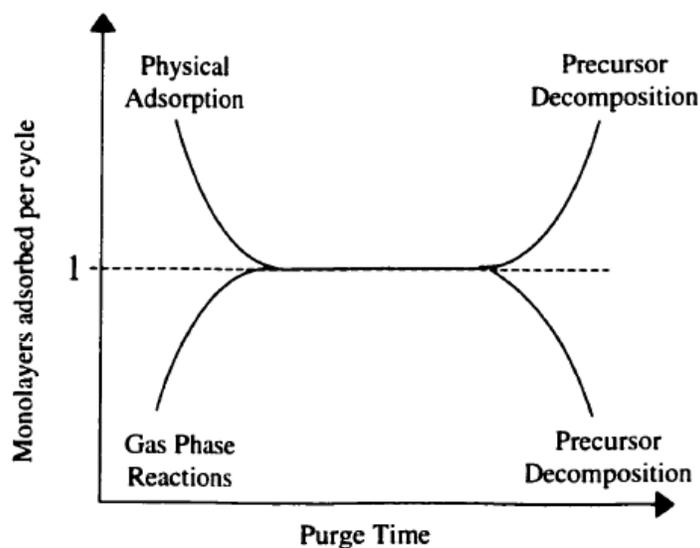


Figura 3.4. Ventana ALD como función del tiempo de purga [6].

Durante los experimentos de este trabajo, el flujo de nitrógeno fue constante a 20 sccm (centímetros cúbicos por minuto a temperatura y presión estándares) y la presión de nitrógeno en el reactor se mantuvo  $< 0.25$  torr. La temperatura de depósito para ambos óxidos fue de 150 °C y 175 °C. Películas con espesores nominales se hicieron crecer a partir de 400 hasta 2000 ciclos de depósito, respectivamente, presentando buena reproducibilidad, baja rugosidad, buena adherencia entre otras. Los ciclos de crecimiento ALD se definen en la tabla 3.1 para ambas temperaturas seleccionadas durante la experimentación.

Tabla 3.1. Condiciones de depósito para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO a 150 °C y 175 °C

Óxidos metálicos a depositar	Tiempo de pulso 1 <sup>er</sup> precursor organometálico [s]	Tiempo de pulso 2 <sup>do</sup> precursor H <sub>2</sub> O [s]	Tiempo de pulso purga entre 1 <sup>er</sup> /2 <sup>do</sup> precursor [s]	Temperatura de operación [°C]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.015	0.5	1 s entre precursor y precursor, seguido de 3 s de purga entre ciclos.	150
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.3	1 s entre precursor y precursor, seguido de 2 s de purga entre ciclos.	175
ZnO	0.2	0.6	2 s entre precursor y precursor, seguido de 2 s de purga entre ciclos.	150
ZnO	0.2	0.6	2 s entre precursor y precursor, seguido de 2 s de purga entre ciclos.	175

### 3.2 Espesores e índice de refracción de películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO por ALD

La técnica elipsometría espectroscópica mide el cambio de polarización en la reflexión o transmisión de la luz. Típicamente, la elipsometría se realiza sólo en la configuración de reflexión (Figura 3.5). La radiación electromagnética es emitida por una fuente de luz linealmente polarizada por un polarizador. La luz puede pasar a través de un compensador (retardador) y cae sobre la muestra. Después de la reflexión de la radiación sobre la muestra, la luz pasa a un compensador y a un segundo polarizador, que se llama analizador, y cae en el detector. En lugar de los compensadores de algunos elipsómetros se utiliza un modulador de fase en la trayectoria del haz de luz incidente. Elipsometría es una técnica óptica especular (el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión). La luz incidente y

el rayo reflejado se extienden al plano de incidencia que es paralelo a este. La trayectoria del haz se muestra también en la Figura 3.5.

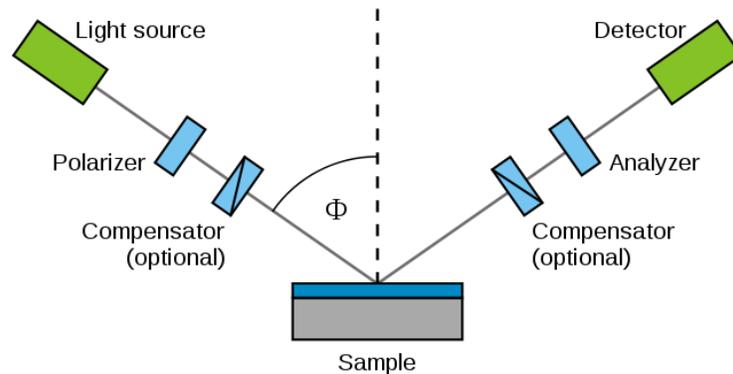
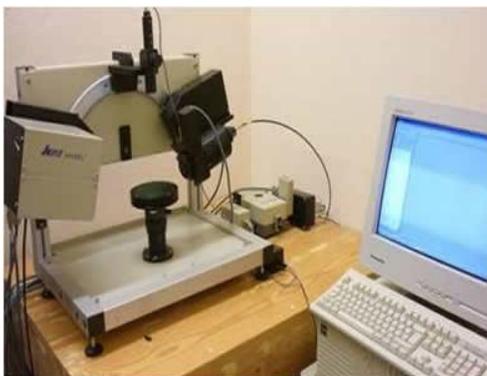


Figura 3.5. Esquema representativo de un experimento de elipsometría

Los espesores de las películas con superficies suficientemente planas se midieron por elipsometría espectroscópica y reflectancia con un **Elipsómetro espectroscópico** Modelo **UVISEL LT M200 AGMS**, marca Horiba-Jobin Yvon, Inc **que** cuenta con una lámpara de Xenón de 75 W de excitación, en un rango entre 150 nm a 850 nm de longitud de onda (de 8.26 a 1.46 eV a un paso de 0.05eV) del CINVESTAV-QRO y del IIM-UNAM con un ángulo de incidencia de 70° (Figura 3.6). La variación en la polarización de la luz está determinada por las propiedades de la muestra con base a su espesor e índice de refracción complejo o tensor de función dieléctrica. Los espectros de reflectancia se obtuvieron a una incidencia normal FilmTek 3000™, también en el CINVESTAV-Qro, en un rango de longitud de onda entre 240 y 840nm (5.17 eV – 1.48 eV)).

a) CINVESTAV-Qro.



b) IIM-UNAM



**Figura 3.6.** Elipsómetro Horiba-Jobin Yvon, Inc. Modelo *UVISEL LT M200 AGMS*

Los índices de refracción de las películas semiconductoras, el coeficiente de extinción y brechas de energía se evaluaron a partir de los espectros de reflectancia y el acoplamiento con un software integrado al equipo llamado Deltapsi 2® de la compañía Horiba Jovin Yvon que ajusta los datos obtenidos de la elipsometría espectroscópica.

### **3.3 Coeficiente de absorción de películas de $Al_2O_3$ y $ZnO$ por ALD**

La determinación del coeficiente de absorción y brecha de energía de las películas de ALD sobre sustratos transparentes (vidrio) se obtuvieron a partir de mediciones de transmitancia y reflectancia especular determinando así el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y brecha de energía aplicando la ley de Lambert-Beer para reflexiones múltiples en película delgada. Los espectros se midieron con un espectrofotómetro SHIMADZU UV-3101 (Figura 3.7) dentro de una región de longitud de onda de 250-2500nm.



Figura 3.7. Espectrofotómetro SHIMADZU modelo UV-3101

### 3.4 Estructura cristalina de películas de $Al_2O_3$ y $ZnO$ por ALD

La fase cristalina o la cristalinidad de las películas de óxidos de aluminio y cinc se determinó por difracción de rayos X (XRD). Los experimentos de difracción de rayos X se realizaron utilizando un difractómetro Rigaku modelo DMAX 2200 que consta de varias partes principales entre las cuales podemos distinguir: el regulador y fuente de alto voltaje, la lámpara de rayos-X, el goniómetro, Soller Slit (rejillas mono cromadoras), detector de centelleo, mono cromador secundario y su computadora. La figura 3.8 muestra una vista general de este equipo; con radiación  $Cu K\alpha$  con una longitud de onda de 0.15406 nm. El funcionamiento del goniómetro se describe a continuación de manera simple: la radiación se produce en el tubo de rayos-X, la cual sale por la ventana de berilio a un ángulo  $\theta$  con el plano de la muestra; el haz de rayos-X es colimado por el *Soller divergence slit* e incide sobre la muestra, la cual lo difracta. El haz difractado que satisface la ley de Bragg, converge hacia el *receiving slit*, pasa al monocromador y posteriormente al detector, el cual se mueve sobre el círculo del goniómetro a diferentes ángulos  $2\theta$ .

Para la difracción de un haz de rayos-X, existen dos modos de operación:

a)  $2\theta / \theta$  en el cual se mueve el brazo del tubo de rayos-X y el brazo del detector en forma acoplada cuando se mueve el brazo del tubo de rayos-X un ángulo  $\theta$  el brazo del detector se mueve  $2\theta$ , (condición de la óptica de Bragg- Brentano).

b)  $2\theta$  con  $\theta$  fijo. Se mantiene el tubo de rayos-X fijo en un ángulo  $\theta$  y el brazo del detector se mueve un ángulo  $2\theta$ . Esta es la condición de la óptica de Bragg- Brentano cuando se realiza haz rasante.

Para fines de este trabajo se empleó la configuración de haz rasante que se aplica a películas delgadas con un ángulo de incidencia de  $0.5^\circ$ .

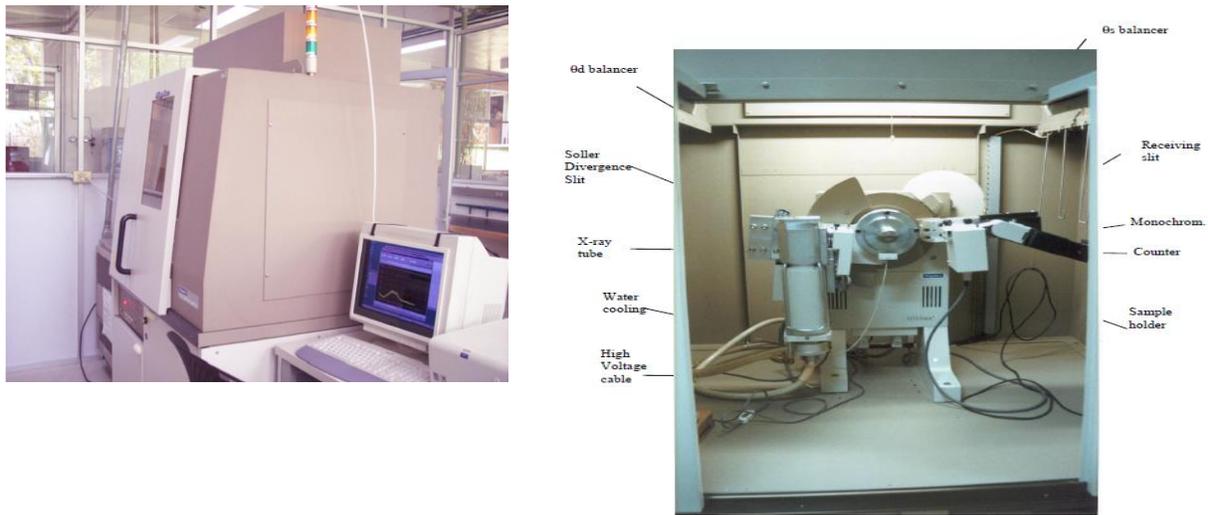


Figura 3.8. Difractómetro Rigaku modelo DMAX 2200

La estructura cristalina de los compuestos formados se determinó por medio de la comparación del patrón de difracción obtenido con la base de datos disponible del equipo Rigaku. El tamaño promedio de los cristales se obtuvo mediante datos  $2\theta$  disponibles del software del equipo Rigaku por medio de la ecuación de Scherrer (ecn. 3.1):

$$D = \frac{k \lambda}{B \cos\theta} \quad (3.1)$$

, donde:

D: Tamaño promedio del cristal en la muestra.

$\lambda$ : Longitud de Onda del rayo-X (0.154nm en este caso).

k: Factor de forma del pico de difracción

$\theta$ : Ángulo correspondiente al pico de difracción

$B = (\text{FWHM}_{\text{medido}}^2 - \text{FWHM}_{\text{instrumental}}^2)^{1/2}$ , en donde *FWHM* = *Full Width at Half Maximum*, quiere decir el ancho en la mitad de la altura de un pico máximo, que mide en radianes.

### ***3.5 Espectroscopía Vibracional Raman***

Los materiales sólidos están formados por las moléculas, y éstas, a su vez, por ciertos átomos. Las fuerzas de atracción-repulsión que existen entre los átomos los mantienen unidos y se les llaman enlaces químicos. A temperaturas mayores de cero absoluto, todos los átomos se mueven alrededor de su posición de equilibrio, restringidos por esos enlaces que pueden visualizarse como unos resortes que extienden y contraen durante los movimientos. A estos movimientos se les llaman movimientos vibracionales o simplemente vibraciones de las moléculas.

Las moléculas tienen su centro de gravedad, que coincide con su centro de simetría cuando están en su posición de equilibrio. Dependiendo de las simetrías que existen en cada tipo de moléculas, hay diferentes estilos de los movimientos vibracionales en cada molécula, llamados modos vibracionales. Algunos modos vibracionales ocasionan cambio de simetría de la molécula durante el movimiento, y estos tipos de movimiento pueden ser observados por la técnica de espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés). Otros modos vibracionales no cambian la simetría de las moléculas, pero causan cambios del momento dipolar de las mismas, y dichos movimientos pueden ser observados por la espectroscopía de Raman. Mayores detalles con respecto a estas dos técnicas se pueden encontrar en la literatura [40]. Observando los movimientos vibracionales de algún compuesto desconocido nos permiten identificar, junto con otras técnicas de caracterización, su posible estructura química. Para las moléculas orgánicas la FT-IR es muy sensible y útil, ya que los movimientos vibracionales de los enlaces entre los elementos ligeros (C, H, O, N, S, etc.) se encuentran en el rango de frecuencias que corresponde a la zona de infrarrojo mediano. En cambio para los materiales inorgánicos

tales como óxidos metálicos, las señales vibracionales son más visibles en zonas de infrarrojo cercano, con señales más fuertes en la espectroscopía de Raman.

Las películas de óxidos de aluminio, depositadas sobre el sustrato de silicio cristalino por la técnica de ALD, fueron analizadas por la espectroscopía de Raman (Marca y modelo del equipo: Dispersive Raman, Nicolet-Almega XR (Figura 3.9, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM). La longitud de onda del láser de excitación es de 532 nm. Antes de iniciar la medición, se observa con el microscopio óptico integrado en el mismo equipo la zona en donde se va a analizar.



*Figura 3.9. Equipo para espectroscopía de Raman Marca Dispersive Raman, modelo Nicolet-Almega XR*

### 3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es la exploración y proyección de una imagen superficial de un sólido usando electrones. Al interactuar con el sólido, los electrones secundarios son generados, los cuales son utilizados para generar la imagen de la superficie, mientras que los electrones primarios de alta energía penetran el sólido, experimentan la dispersión que aumenta el volumen de la interacción. Los electrones primarios energizados, ionizan los átomos del sólido produciendo los rayos X que son características de los elementos que están presentes. Con los detectores convenientes, los rayos X se pueden detectar para proporcionar análisis elemental. Los electrones secundarios son de baja energía, aunque el haz electrónico primario es de varios keV o más elevados.

Uno de los accesorios analíticos más comunes del SEM, es el espectrómetro dispersivo de rayos X (EDX). Los rayos X son características de los elementos, los cuales se originan al reflejar el haz de electrones proyectados a la superficie del metal. Los rayos X emitidos como se observa en la Figura 3.10, son detectados por un detector de estado sólido que se coloca en la vecindad de la muestra pasando por una serie de amplificadores de imagen, para así obtener una imagen representativa de los elementos presentes en la muestra.

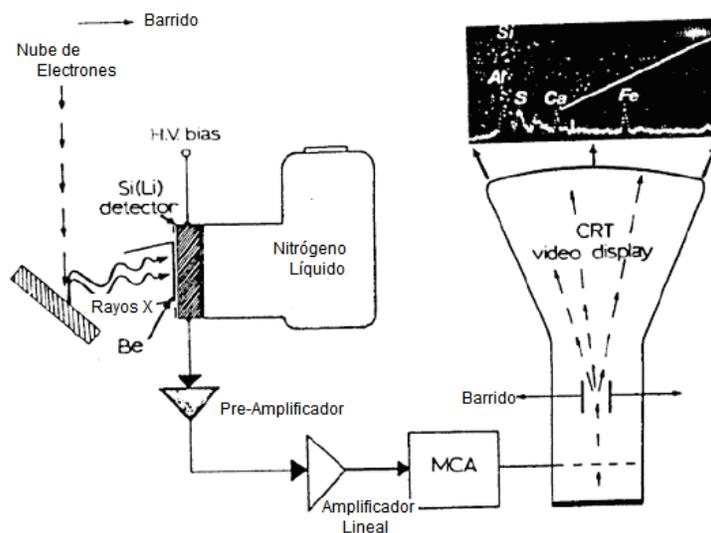


Figura 3.10. Representación esquemática de los EDX en un microscopio tipo SEM [43].

Los rangos de energía necesaria para los sistemas de EDX son a partir 1.0 a 220 keV que limita el análisis a los elementos con marcadores de profundidad  $Z > 9$ . Los detectores de EDX con capas protectoras finas, cuando se están utilizado en sistemas al alto vacío, permite el análisis elemental en la muestra. La profundidad del análisis depende de la longitud de la trayectoria de los rayos X. Consecuentemente, las señales de EDX pueden originar de profundidades de 0.5  $\mu\text{m}$  o más. La ventaja principal de EDX es su capacidad de funcionar en el modo de pulsos continuos y de detectar los rayos X característicos para todos los elementos de la tabla periódica. [41, 42, 43]

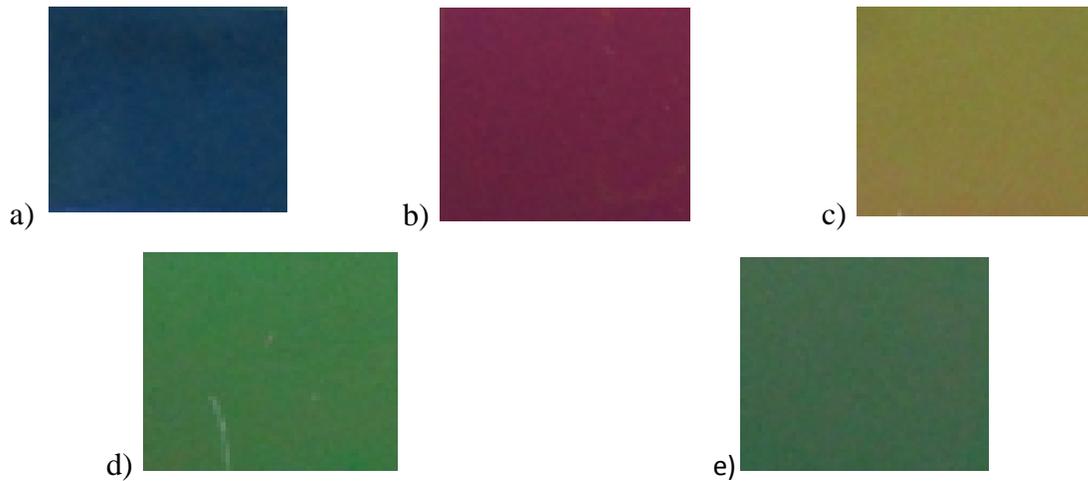
## **CAPITULO 4**

### **RESULTADOS**

ALD es la técnica de depósito en fase vapor de película delgada que puede depositar películas muy uniformes, libres o con muy bajos defectos superficiales con control a nivel de escala atómica. Los resultados presentados en este trabajo se concentran en la formación y caracterización de películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}$  depositado a  $150^\circ\text{C}$  y  $175^\circ\text{C}$ , para observar el efecto en las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales con la variación de la temperatura, así como el efecto del incremento de tiempo de exposición de los gases precursores utilizados para la formación de estos óxidos obteniendo resultados tales como la rapidez de crecimiento de las películas y el cambio en la morfología de los materiales en estudio. En este capítulo se discute a detalle la formación y caracterización de capas atómicas de óxidos metálicos de aluminio y zinc.

#### ***4.1 Formación de Películas de $\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{ZnO}$ por ALD***

Las películas ALD se depositaron empleando el proceso TMA/ $\text{H}_2\text{O}$  y para la formación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el proceso  $\text{DeZn}/\text{H}_2\text{O}$  para el caso de la formación de  $\text{ZnO}$  según el procedimiento descrito en la sección 3.1. Por la apariencia física las películas de los dos compuestos son parecidas: transparentes en la región visible. Cuando están depositadas sobre sustratos de silicio cristalino, c-Si, las luces reflejadas muestran distintos colores para muestras de diferentes ciclos de depósito. El color reflejado se correlaciona con el espesor de la película y no al compuesto químico de la película. En la Figura 4.1 muestran las fotografías tomadas de un grupo de muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas a  $175^\circ\text{C}$  con diferentes ciclos de depósito.



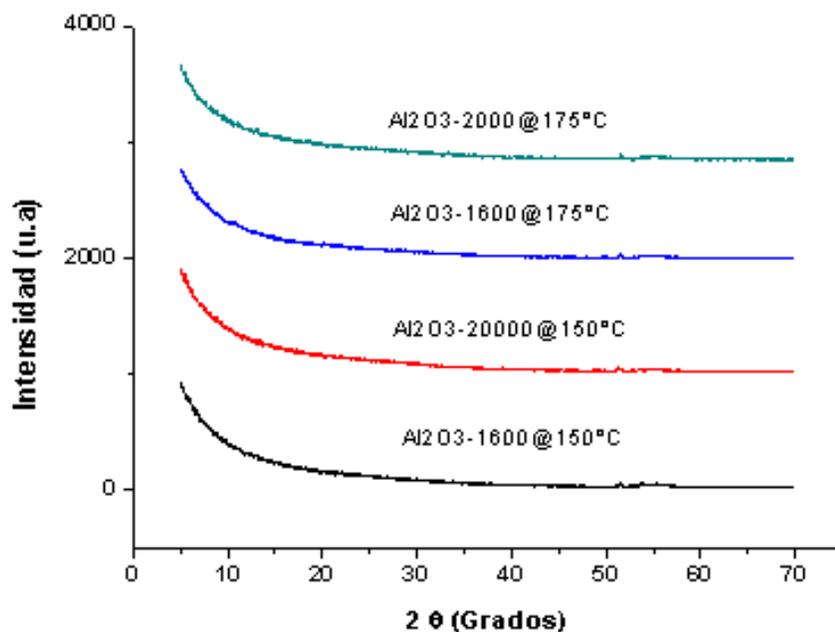
*Figura 4.1. Depósito de capas atómicas de ZnO sobre Si-p (100) a  $T=175^{\circ}\text{C}$ , En la imagen se muestra como cambia el color de la superficie del sustrato conforme se incrementa el número de ciclos. (a)400, (b)800, (c) 1200, (d)1600, (e)2000 ciclos*

#### **4.1.1 Películas de $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Una vez realizados los depósitos y continuando con su caracterización morfológica/estructural y para corroborar los modelos utilizados en la elipsometría espectroscópica, se procedió con la realización de difracción de rayos X para determinar las fases y cristalinidad presentes en las películas formadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y ZnO a  $150^{\circ}\text{C}$  y  $175^{\circ}\text{C}$ .

Debido a que los materiales amorfos tienden a producir una joroba amplia en lugar de una serie de picos agudos, las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formadas a  $150^{\circ}\text{C}$  y  $175^{\circ}\text{C}$  presentaron espectros de difracción amorfos (figura 4.2), es decir el crecimiento de las capas atómicas formadas a estas dos temperaturas no fue lo suficiente para que el sólido formado difractara con un arreglo periódico de átomos cumpliendo la Ley de Bragg. En efecto, de acuerdo con la literatura todas las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas a temperaturas debajo de  $600^{\circ}\text{C}$  son

amorphas independientemente del tipo de sustratos [35]. También reportan en la misma referencia que con el tratamiento térmico post-depósito se ha logrado la cristalización de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas por ALD a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .



*Figura 4.2. Patrones XRD de películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a diferentes ciclos de depósito. (a),(c) 2000ciclos a  $175^\circ$  y  $150^\circ\text{C}$  respectivamente y (b), (d) 1600ciclos. Es claro el comportamiento amorfo para ambas temperaturas.*

Para ver si las fases amorfas presentaban cristalinidad con la temperatura de horneado post-depósito, las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  de 1600 y 2000 ciclos fueron tratadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hr en atmosfera de aire. Se hizo el análisis de XRD de las muestras horneadas y se observan que los espectros de las muestras horneadas muestran exactamente los mismos espectros de las muestras sin tratamiento térmico (Figura 4.3). Es decir que la temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  no fue suficiente para cambiar de una estructura amorfa a una cristalina de películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas por ALD.

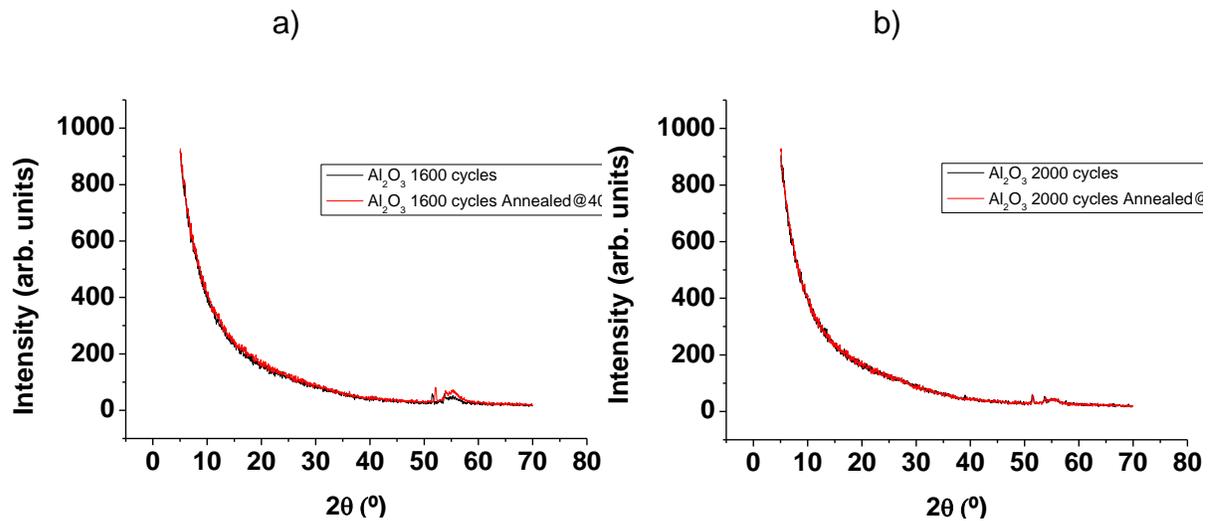
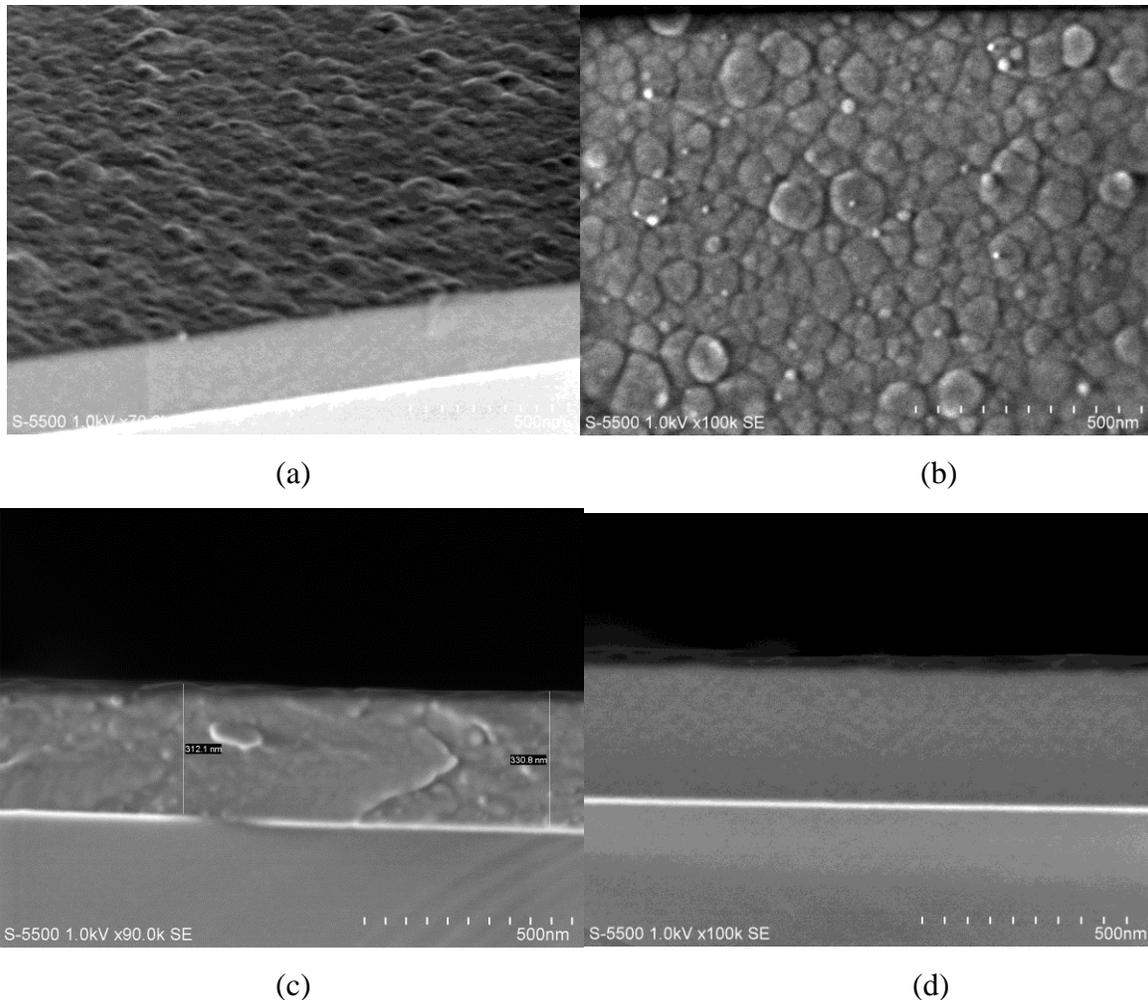


Figure 4.3. Patrones XRD de películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas a  $150^\circ\text{C}$  por (a) 1600, (b) 2000 ciclos con y sin tratamiento de recocido a  $400^\circ\text{C}$  por 1 h.

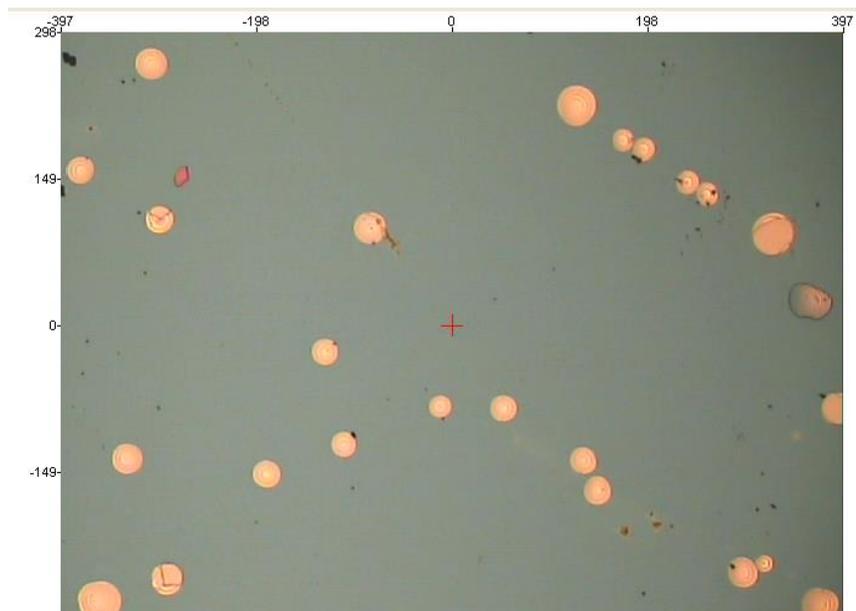
En la figura 4.4 se encuentran las imágenes de SEM de una muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositada a  $175^\circ\text{C}$  por 2000 ciclos: (a) visión en tres-dimensión de la película; la parte superior es la superficie de la misma y la parte inferior es la sección transversal de la película y el sustrato c-Si; (b) la superficie de la película; (c) y (d) la sección transversal de la película de dos zonas distintas: la parte superior es vacío, la parte intermedia es la película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y la parte inferior es el sustrato. Entre la película y el sustrato se observa una interface color blanco. Se ve en la superficie de la muestra estructuras esféricas con una rugosidad baja. La morfología homogénea de la sección transversal de la película sugiere la ausencia de granos y de aglomerados dentro de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , lo cual concuerda con una estructura amorfa de las mismas determinada por la XRD. De estas imágenes se estima que el espesor de la película de 2000 ciclos mide como 320 nm.



*Figura 4.4. Imágenes de SEM de una muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositada a  $175\text{ }^\circ\text{C}$  por 2000 ciclos: (a) visión en tres-dimensión de la película: la parte superior es la superficie de la misma y la parte inferior es la sección transversal de la película y el sustrato c-Si; (b) la superficie de la película; (c) y (d) la sección transversal de la película: la parte superior es vacío, la parte intermedia es la película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y la parte inferior es el sustrato.*

#### **4.1.2 Enlaces Químicos por Espectroscopía Vibracional Raman**

La Figura 4.5 es una imagen tomada por el microscopio de una muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con 2000 ciclos después de haber sido calentada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h; la escala de la imagen está en escala de micrómetros. Las zonas circulares que tienen un tono distinto que el resto son lagunas formadas por el proceso del calentamiento, que con el análisis posterior de Raman se determinó que son hoyos o huecos que formaron al calentar las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



*Figura 4.5. Imagen por microscopio óptico de una muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2000 ciclos, después de haber calentado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h. Las zonas circulares son huecos que se formaron por el calentamiento térmico.*

En la Figura 4.6 se presentan los espectros de Raman de películas de óxido de aluminio depositadas por ALD por 2000 ciclos: (1) película recién preparada; (2) después de haber calentado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h en zonas que contienen óxido de aluminio; (3) después de haber calentado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h en zonas de círculos; (4) sustrato de silicio cristalino. Como las películas del óxido están depositadas sobre el sustrato de silicio, se observan claramente las señales muy fuertes del sustrato en números de onda alrededor de  $520\text{ cm}^{-1}$  del silicio cristalino [36]. La banda ancha alrededor de  $960\text{ cm}^{-1}$  pudiera estar relacionada con los movimientos de enlaces Si-OH [32]. Los óxidos metálicos tienen estiramientos de M-O de M-O-M, y se presentan en la zona de  $200\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$  [32], incluyendo el mismo óxido de silicio. Se ha documentado que el compuesto  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  muestra picos de absorción en espectros de Raman en las posiciones alrededor de  $378, 418, 578, 648$  y  $755\text{ cm}^{-1}$ , en los cuales el pico más angosto y con mayor intensidad se encuentra en  $418\text{ cm}^{-1}$ , seguido por el de  $378\text{ cm}^{-1}$  [33, 34]. Se ha reportado también que en el proceso de templado en agua, los polvos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  muestran picos adicionales en las posiciones de  $348, 399, 512$  y  $600\text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup>, y además el pico ancho alrededor de  $648\text{ cm}^{-1}$  incrementó considerablemente su intensidad. La presencia de estos últimos pudiera ser una indicación de la formación de  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$  [34]. Tomando en cuenta toda esta información y analizando los espectros de Raman en la Figura 4.6, se puede proponer lo siguiente:

- 1) La presencia de los picos alrededor de  $420$  y  $660\text{ cm}^{-1}$  en las muestras de ALD 2000 ciclos es una indicación de la existencia del enlace Al-O de óxidos de aluminio.
- 2) La aparición de la banda alrededor de  $600\text{ cm}^{-1}$ , junto con el incremento de la intensidad de las bandas de  $660$  y  $960\text{ cm}^{-1}$  es una sugerencia del enlace Al-OH.

Por lo tanto, podemos concluir que con la técnica de ALD sí estamos formando compuestos de óxido de aluminio con presencia de enlaces hidroxilo asociado al elemento de aluminio.

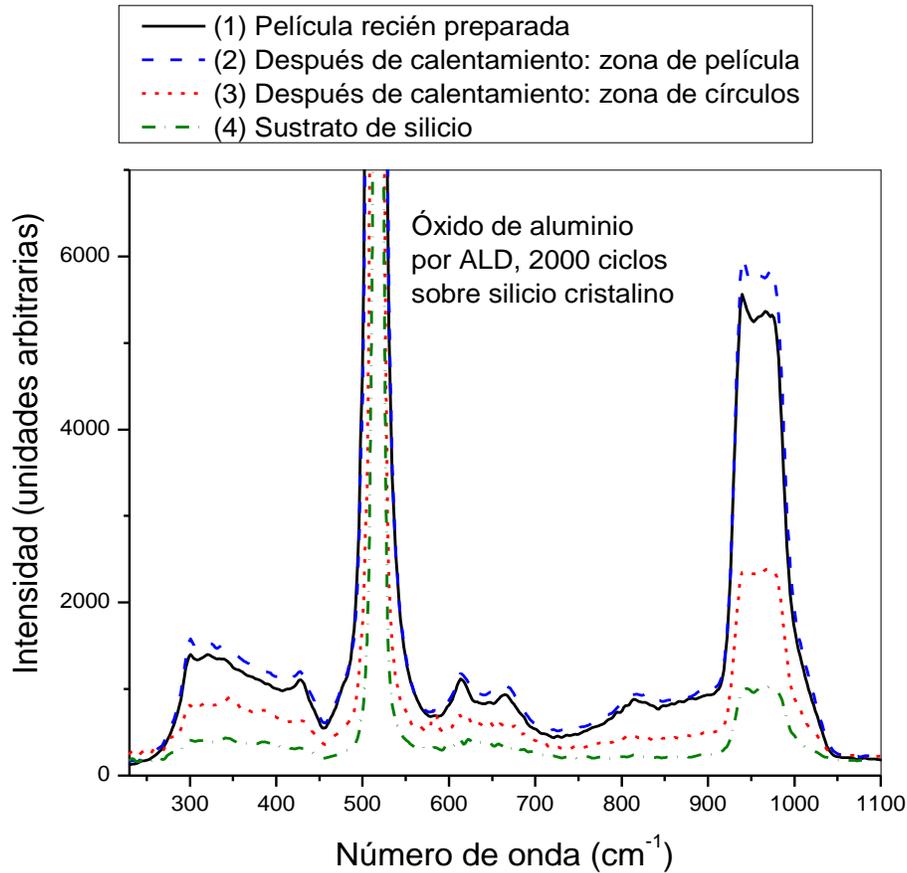


Figura 4.6. Espectros de Raman de películas de óxido de aluminio depositadas por ALD por 2000 ciclos: (1) película recién preparada; (2) después de haber calentado a 400 °C por 1 h en zonas que contienen óxido de aluminio; (3) después de haber calentado a 400 °C por 1 h en zonas de círculos; (4) sustrato de silicio cristalino.

#### 4.1.3 Películas de ZnO

Por otro lado, una película cristalina producirá un espectro de difracción de rayos X con picos muy afilados o alargados como describe la ecuación de Scherrer. Para el caso particular de depósito las películas de ZnO, formadas a 150 °C y 175 °C con 1600 y 2000 ciclos de depósito, presentan una estructura cristalina tipo zincita (tarjeta PDF#36-1451) del óxido de cinc (Figura 4.7). La estructura cristalina de la zincita es hexagonal con parámetros de red  $a=3.24982 \text{ \AA}$ ,  $b= 3.24982 \text{ \AA}$ ,  $c= 5.20661 \text{ \AA}$  con ángulos  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$  y

$\gamma=120^\circ$ . Las líneas verticales en la Figura 4.7 corresponden a la tarjeta PDF#36-1451. Se observa que las películas depositadas a 150 °C tienen una orientación preferencial en el plano (100). Sin embargo, cuando la temperatura del depósito fue mayor (175 °C), la intensidad relativa de ese plano se reduce un poco y la del plano (002) aumenta notablemente con respecto al plano (101) que debería ser el más intenso.

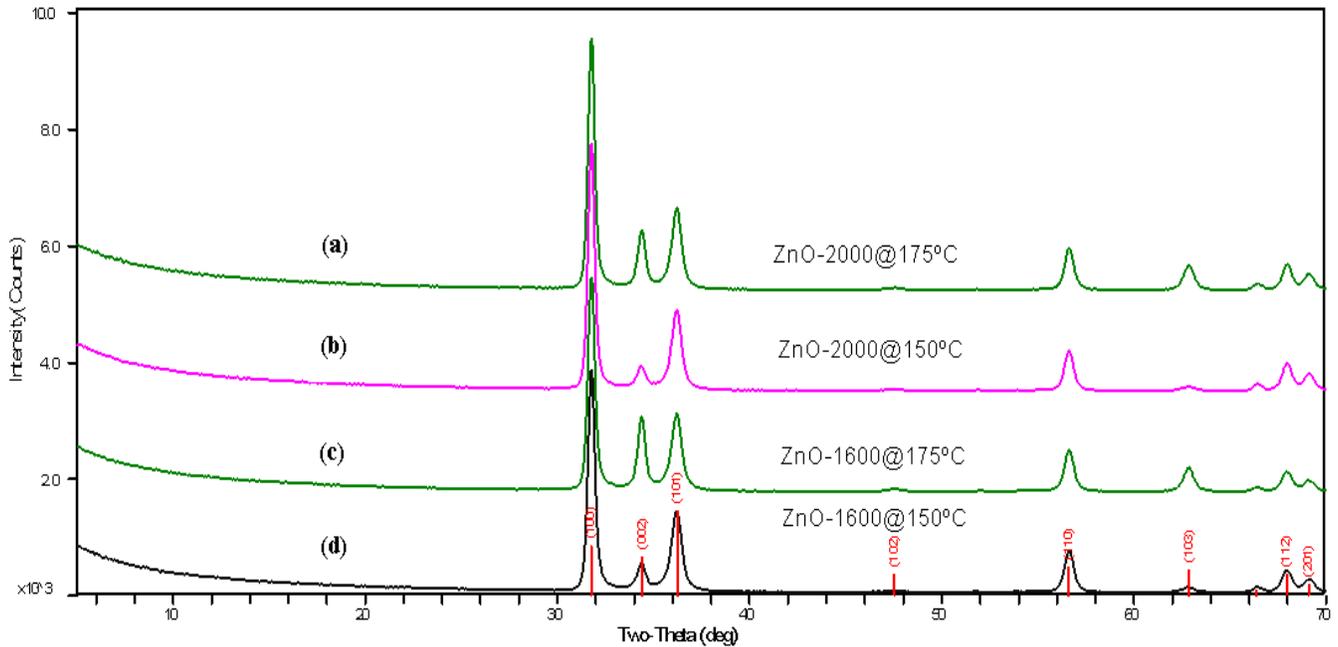


Figura 4.7. Patrones XRD de películas de ZnO (a), (b) 2000 ciclos a 175°C y 150°C respectivamente, y (c), (d) 1600. Se puede observar que los espectros de difracción corresponden a la estructura de zincita reportadas en el patrón PDF#36-1451.

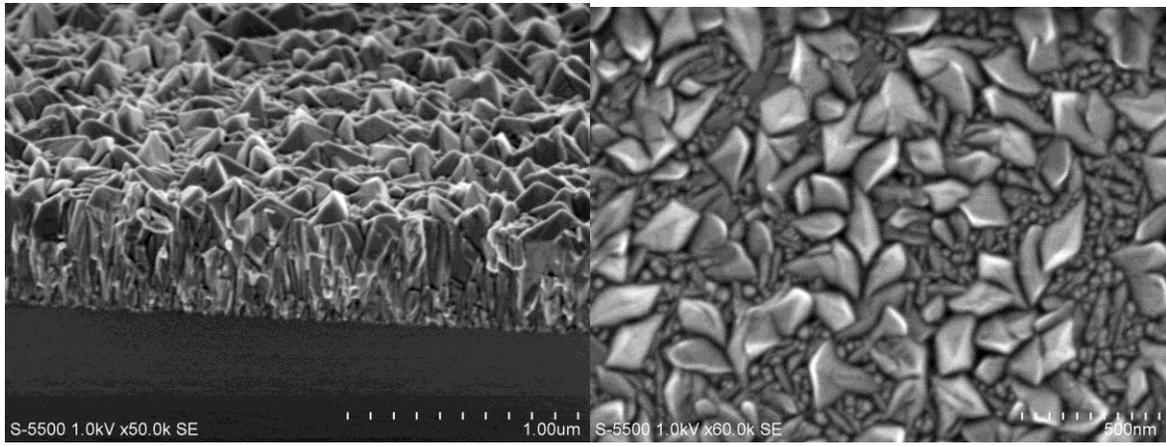
El diámetro promedio de las partículas cristalinas en esas películas se presenta en la tabla 4.1 estimado con la ecuación de Scherrer.

Tabla 4.1. Diámetro promedio de cristalitas de ZnO a 150 °C y 175 °C determinados por XRD

Película de ZnO	Diámetro promedio de partícula (Å)
1600 ciclos @ 150 °C	172
2000 ciclos @ 150 °C	179
1600 ciclos @ 175 °C	185
2000 ciclos @ 175 °C	190

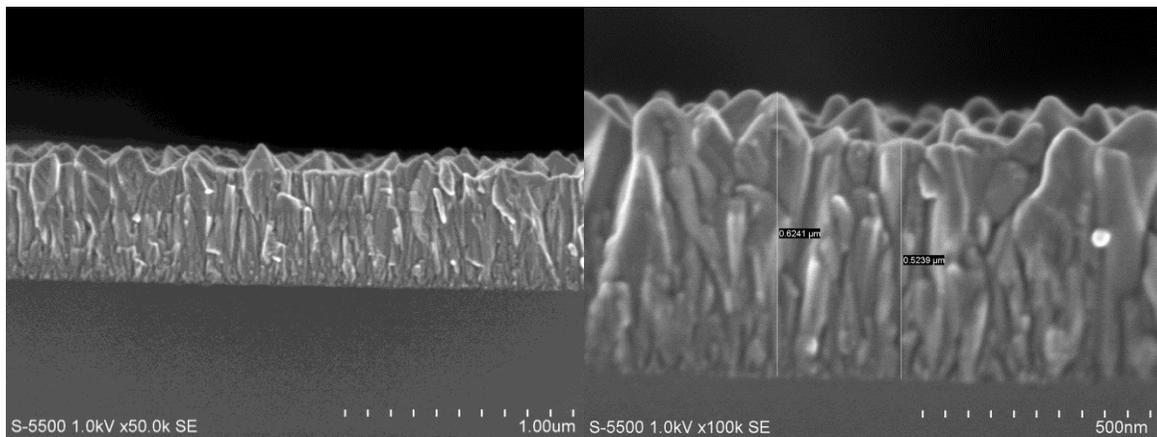
Como se observa en la tabla 4.1 y con los patrones de difracción de la figura 4.7 se tiene que al incrementar el número de ciclos de depósito de 1600 a 2000, aumenta el diámetro promedio de la partícula entre 3 y 4%. Sin embargo, el incremento de la temperatura de depósito por 25 °C aumenta un porcentaje de tamaño de cristales entre 6 y 7%.

En la figura 4.8 se encuentran las imágenes de SEM de una muestra de ZnO depositada a 175 °C por 2000 ciclos: (a) visión en tres-dimensión de la película: la parte superior es la superficie de la muestra y la parte inferior es la sección transversal de la película más el sustrato c-Si; (b) la superficie de la película; (c) y (d) la sección transversal de la película con diferentes amplificación: la parte superior es vacío, la parte intermedia es la película de ZnO, y la parte inferior es el sustrato. En la superficie de la película se observan granos grandes y pequeños mezclados. En la sección transversal se observa claramente un crecimiento de columnas en óxido de cinc con una clara tendencia de que los tamaños de granos aumentan desde las raíces de las columnas, esto es cerca de la interface de ZnO con el sustrato c-Si, hacia las zonas cercanas a la superficie de ZnO. Esto explica por qué las películas de 1600 ciclos tienen un tamaño promedio de cristales ligeramente menor que las de 2000 ciclos de acuerdo con los cálculos de XRD (Tabla 4.1). En los primeros ciclos se forman cristalitas muy pequeños de ZnO. Conforme vaya depositando capa tras capa, los átomos van depositando sobre los cristales existentes en la superficie del sustrato. Por lo tanto los granos van creciendo con el número de ciclos. De estas imágenes se estima que el espesor de la película de 2000 ciclos mide como 574 nm.



(a)

(b)



(c)

(d)

*Figura 4.8. Imágenes de SEM de una muestra de ZnO depositada a 175 °C por 2000 ciclos: (a) visión en tres-dimensión de la película: la parte superior es la superficie de la misma y la parte inferior es la sección transversal de la película y el sustrato c-Si; (b) la superficie de la película; (c) y (d) la sección transversal de la película: la parte superior es vacío, la parte intermedia es la película de ZnO, y la parte inferior es el sustrato.*

#### 4.2 Propiedades Ópticas de películas delgadas de $Al_2O_3$ y $ZnO$ por ALD

Se llevaron a cabo mediciones de elipsometría espectroscópica (SE) y reflectancia (R) de películas delgadas de  $Al_2O_3$  y  $ZnO$  depositadas sobre obleas de silicio (c-Si) por medio de ALD. La variable principal durante la síntesis fue el número de ciclos y las muestras están divididas en dos conjuntos, uno de ellos correspondiente a una temperatura de depósito de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  y el otro a  $175\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que todas las demás condiciones se mantuvieron constantes.

Los espectros de reflectancia se tomaron en diferentes regiones de cada una de las muestras (figura 4.9) como una prueba de la homogeneidad de las películas. Se sabe que la oblea del silicio cristalino es ópticamente lisa. Por lo tanto, si el espesor de una capa depositada sobre aquella es uniforme en todo el sustrato, los espectros de la reflectancia tomados en distintas partes de la muestra deben ser iguales.

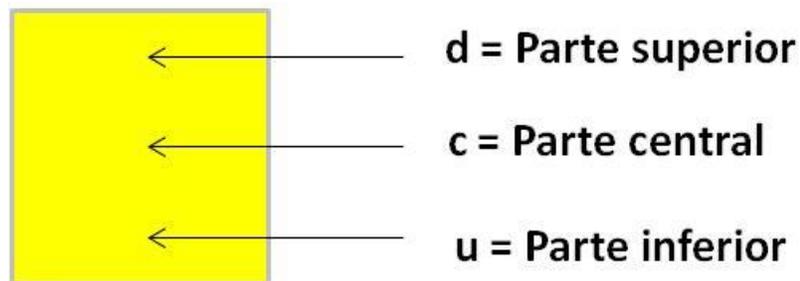


Figura 4.9. Identificación de las zonas medidas en cada una de las muestras.

La figura 4.10 (a y b) muestra gráficas comparativas de los diferentes espectros medidos para las películas de  $Al_2O_3$  depositadas sobre sustratos de c-Si a  $150^\circ\text{C}$  con 400 ciclos (a) y 1200 ciclos (b). Por simplicidad sólo se presentan estos dos conjuntos de muestras, sin embargo, el mismo comportamiento se observó para los demás conjuntos explorados a

ambas temperaturas. Con estas observaciones podemos concluir que las películas son altamente homogéneas.

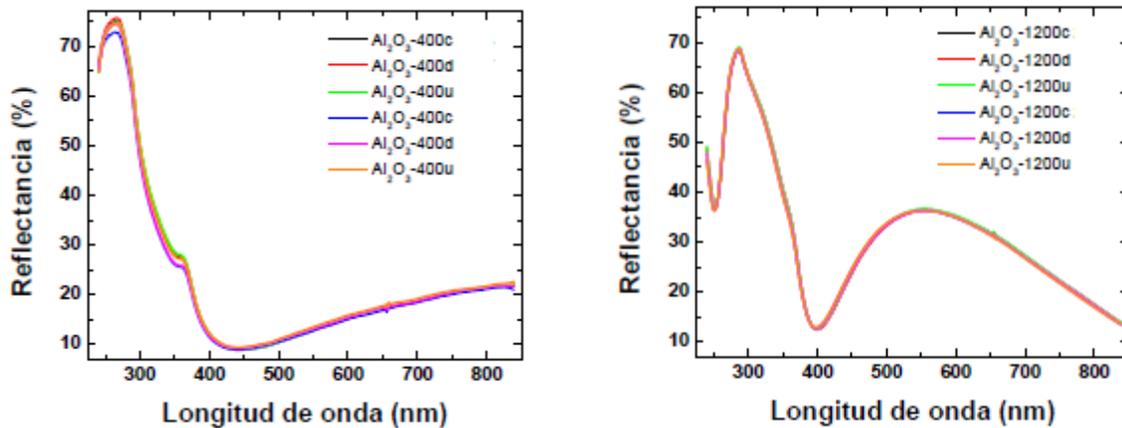


Figura 4.10. Espectros de reflectancia de películas depositadas con a) 400 ciclos y b) 1200 ciclos. Las diferentes zonas medidas están identificadas como  $c$  = centro de la muestra,  $d$  = parte superior y  $u$  = parte inferior.

Cabe mencionar que la diferencia en las formas de las curvas de reflectancia (máximos y mínimos) para los ciclos 400 y 1200 se debe a la diferencia en el espesor de las películas depositadas a diferentes ciclos. Los máximos y mínimos en los espectros de reflectancia (y transmitancia) son productos de la interferencia entre la onda electromagnética incidente y el espesor de las películas homogéneas depositadas sobre sustratos lisos. Para el mismo tipo de material, el número de máximos/mínimos aumenta con el espesor de las películas, en este caso el número de ciclos empleados. Este comportamiento se puede observar claramente en la figura 4.11, donde se muestran los espectros de reflectancia de las películas depositadas con los diferentes ciclos explorados. La teoría física en óptica de películas delgadas uniformes predice que si el índice de refracción real de una película uniforme es  $n$ , el espesor de ésta  $d$  está relacionada con  $n$  y los máximos (mínimos) locales de las ondas de la siguiente manera mostrada en la ecuación 4.1 [35]:

$$d = \frac{1}{2n \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)},$$

(4.1)

, donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son longitudes de onda de los máximos o mínimos consecutivos en los espectros de reflectancia (o transmitancia).

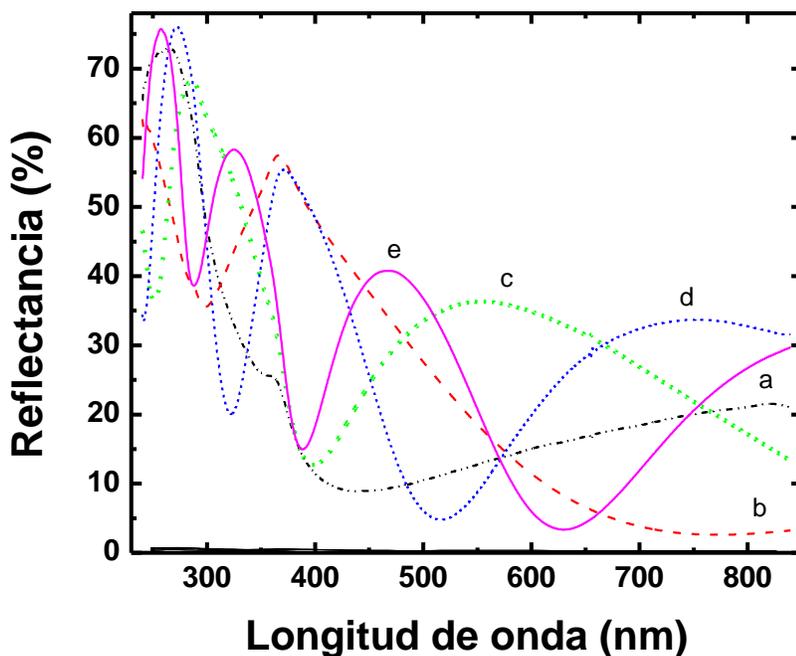


Figura 4.11. Espectros de reflectancia de películas depositadas de  $Al_2O_3$  a  $150^\circ C$  con los diferentes ciclos explorados (a) 400, (b) 800, (c) 1200, (d) 1600, (e) 2000 ciclos. Se puede observar el cambio en la estructura a medida que se aumentan los ciclos. Este cambio relacionado directamente con el espesor de las películas.

#### 4.2.1 Elipsometría de $Al_2O_3$

Los espectros de los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  mostraron características especiales que soportan el comportamiento del espesor de las películas con respecto a los ciclos de

depósito. La figura 4.12 muestra los espectros del ángulo  $\Psi$  de muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  con los diferentes ciclos explorados. En esa figura si observamos el mínimo local alrededor de  $1.6\text{ eV}$  en el espectro del ángulo psi de la película depositada con 2000 ciclos, podemos apreciar cómo sufre un desplazamiento hacia energías mayores a medida que se disminuyen los ciclos de depósito como un indicativo de una disminución en el espesor.

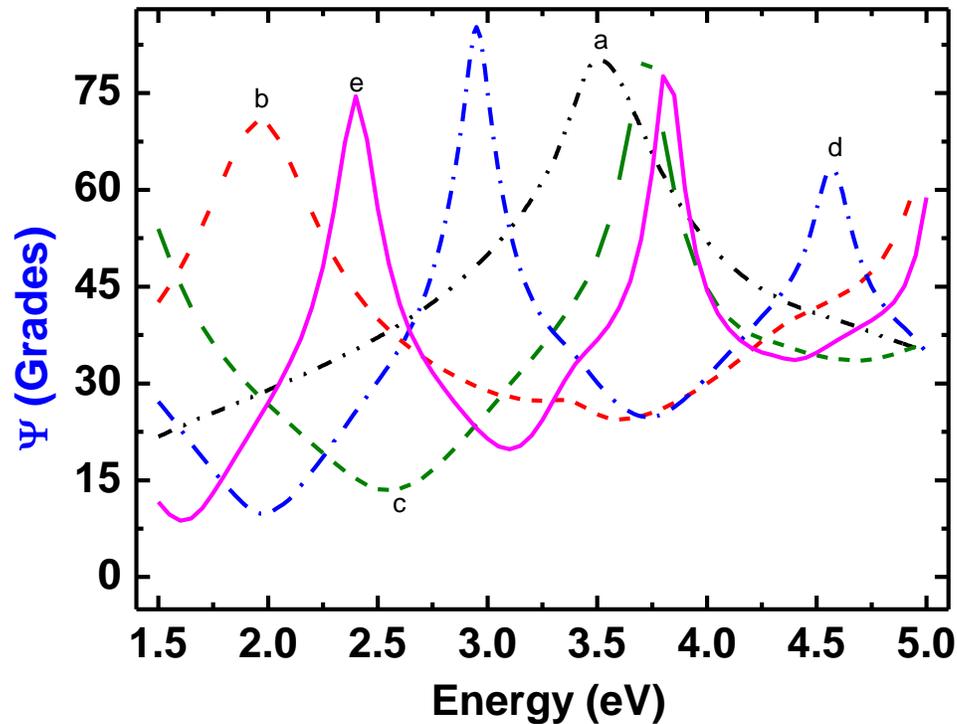


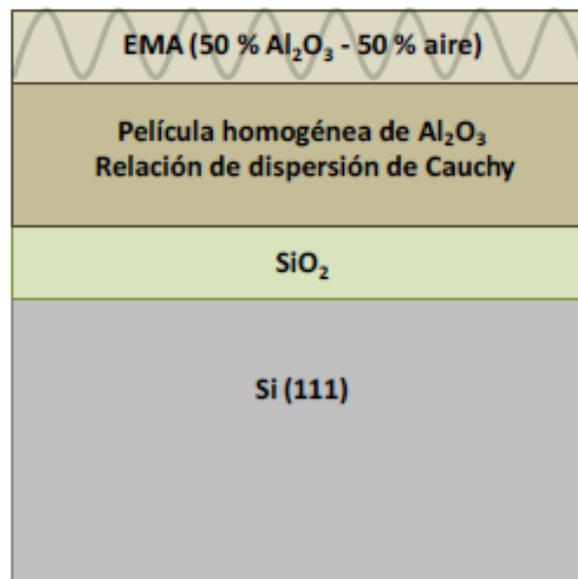
Figura 4.12. Espectros del ángulo psi de películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  con los diferentes ciclos explorados. (a) 400, (b) 800, (c) 1200, (d) 1600, (e) 2000 ciclos. Se puede observar el desplazamiento del mínimo de menor energía hacia energías mayores con la disminución de los ciclos.

Para determinar el espesor y las propiedades ópticas de las películas con los datos de elipsometría espectroscópica, se construyó un modelo para representar la respuesta óptica de las muestras estudiadas. El modelo (figura 4.13) consiste en un sistema aire/rugosidad (50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 50 % aire)/película homogénea de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /substrato, donde el substrato utilizado fue c-Si con su correspondiente óxido nativo, la rugosidad está constituida por un

medio efectivo de Bruggeman con las mismas proporciones de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-aire y el índice de refracción de la capa homogénea se representó con una relación de dispersión de Cauchy que es para materiales dieléctricos con coeficiente de extinción igual a cero [39], como es el caso de óxido de aluminio:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad , \quad (4.2)$$

, donde A, B y C representan los parámetros analíticos empleados en el análisis de dato, y  $\lambda$  es la longitud de onda.



*Figura 4.13. Esquema propuesta para la estructura de multicapas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre c-Si.*

En la figura 4.14 se presentan los espectros elipsométricos de películas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas a 150°C con 1600 ciclos.

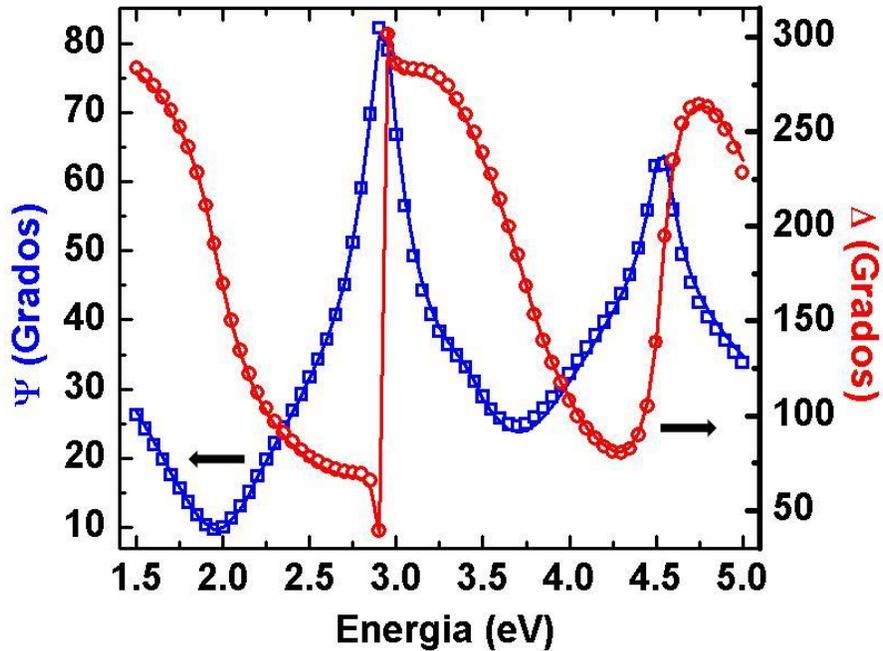


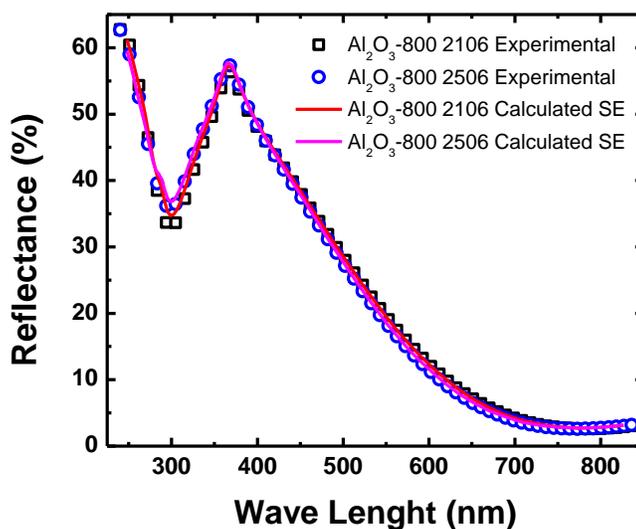
Figura 4.14. Espectros elipsométricos de películas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas a  $150^\circ\text{C}$  con 1600 ciclos. Los símbolos huecos representan las mediciones y las líneas sólidas indican los mejores ajustes obtenidos.

Se puede apreciar a simple vista que se obtienen buenas aproximaciones durante el ajuste elipsométrico que pueden ser corroboradas por medio de los valores de la figura de mérito ( $\chi^2$ ) reportados en la tabla 9. Nuevamente, por simplicidad sólo se presentan los resultados del ajuste para una película específica. Los ajustes similares se obtuvieron para todas las demás muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas tanto a  $150^\circ\text{C}$  como a  $175^\circ\text{C}$ . Después de obtener los mejores ajustes, los parámetros más relevantes del modelo con sus respectivos límites de confianza y figuras de mérito se resumen en la tabla 4.2.

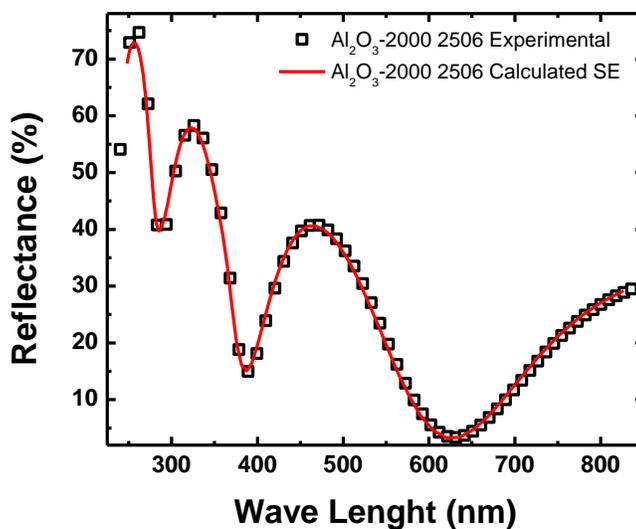
Tabla 4.2. Resumen de los parámetros más relevantes del modelo óptico obtenidos de los ajustes elipsométricos en películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas a 150°C y a 175 °C.

Películas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ciclos)	$\chi^2$	Ángulo de Incidencia (°)	Espesor (nm)			Índice de Refracción @ 2.0 eV n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			Total	L-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L-Rugosidad	
400 @ 150°C	0.17	70.73 ± 0.05	57.0 ± 0.6	52.5 ± 0.2	4.6 ± 0.4	1.624 ± 0.0070
400 @ 175°C	0.16	69.77 ± 0.04	55.3 ± 0.6	49.3 ± 0.2	6.0 ± 0.3	1.676 ± 0.006
800 @ 150°C	0.21	70.59 ± 0.03	115.1 ± 0.4	113.8 ± 0.2	1.4 ± 0.2	1.636 ± 0.0017
800 @ 175°C	0.85	69.96 ± 0.07	120.0 ± 1.50	113.3 ± 0.6	6.7 ± 0.9	1.645 ± 0.004
1200 @ 150°C	0.26	70.46 ± 0.03	170.6 ± 0.5	168.8 ± 0.3	1.8 ± 0.2	1.649 ± 0.0024
1200 @ 175°C	0.32	69.92 ± 0.03	182.3 ± 0.8	176.1 ± 0.5	6.2 ± 0.3	1.646 ± 0.003
1600 @ 150°C	0.26	70.49 ± 0.03	227.1 ± 0.6	225.0 ± 0.4	2.2 ± 0.2	1.643 ± 0.0018
1600 @ 175°C	0.48	69.93 ± 0.04	256.4 ± 1.0	249.5 ± 0.7	6.9 ± 0.3	1.644 ± 0.003
2000 @ 150°C	0.45	70.41 ± 0.04	281.2 ± 0.7	280.2 ± 0.6	1.0 ± 0.1	1.648 ± 0.0025
2000 @ 175°C	0.57	69.90 ± 0.05	308.0 ± 1.3	302.8 ± 0.9	5.2 ± 0.3	1.646 ± 0.003

Para validar los resultados obtenidos a partir de los ajustes, se calcularon los espectros de reflectancia usando los parámetros ajustados del mismo modelo elipsométrico. La figura 4.15 muestra espectros de reflectancia experimentales y calculados para las películas depositadas con 800 y 2000 ciclos. Se puede apreciar cómo el modelo óptico reproduce muy bien el espectro de reflectancia medido de las muestras.



a)



b)

Figura 4.15. Espectros de reflectancia medidos (símbolos huecos) y calculados (líneas) de películas depositadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $150^\circ\text{C}$  con 800 (a) y 2000 ciclos (b). Se puede observar un buen ajuste entre mediciones experimentales y los valores calculados a partir del modelo.

La figura 4.16 muestra el índice de refracción ( $n$ ) de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas a  $150^\circ\text{C}$  con diferentes ciclos. En la región de longitudes de onda largas se puede apreciar que el índice de refracción tiene una tendencia a aumentar a medida que aumentan los

ciclos hasta llegar a 1200 ciclos donde empieza a bajar ligeramente estabilizando el valor de  $n$  en aproximadamente 1.66 a una longitud de onda alrededor de 800 nm (1.55 eV).

El parámetro  $n$  es una indicación de la densidad del material: el mayor valor de  $n$  la mayor densidad del material. Se puede observar que los valores del índice de refracción de todas las muestras estudiadas están por abajo del valor reportado para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fase cristalina, lo que puede ser un indicativo de la estructura menos densa de las películas, además amorfa confirmada por los resultados de XRD (Figuras 4.2 y 4.3).

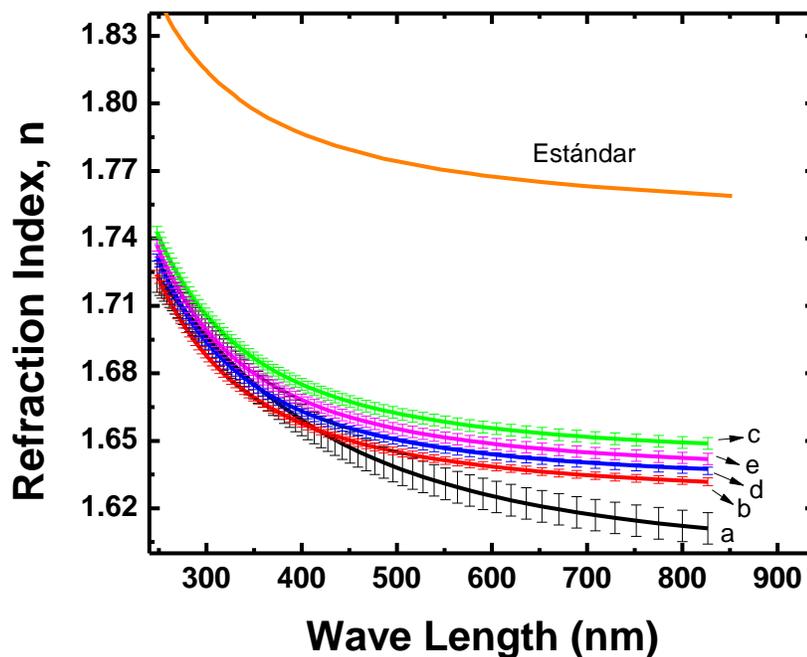


Figura 4.16. Índice de refracción de las películas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas a 150 °C con los diferentes ciclos explorados (a) 400 , (b)800, (c) 1200, (d)1600, (e)2000 ciclos.

Finalmente, en la figura 4.17 se observa el comportamiento óptico de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas a 175 °C. Se observa cómo cambia la densidad en comparación con las muestras obtenidas a 150 °C las cuales tenían una tendencia a aumentar conforme el número de ciclos aumentaba. El caso contrario se muestra a 175 °C las cuales al aumentar el número de ciclos disminuye reflejándose en una disminución en el índice de refracción

manteniéndose casi constante a partir de los 800 hasta los 2000 ciclos. Al comparar los índices de refracción para ambas temperaturas en longitudes de onda del espectro visible no se observan variaciones significativas cayendo en un intervalo entre 1.66 - 1.61 para películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 150 °C y 1.69-1.63 en películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 175 °C.

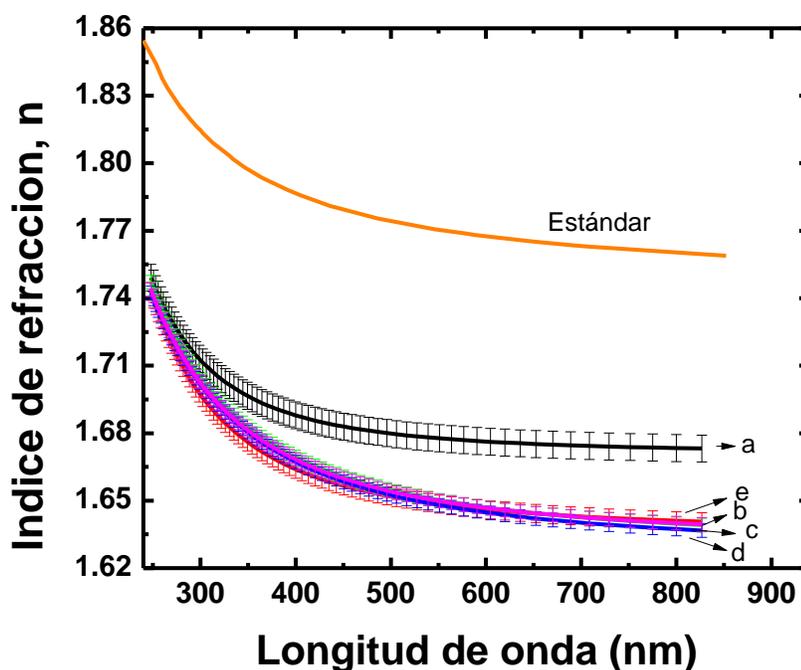


Figura 4.17. Índice de refracción ( $n$ ) de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas a 175°C con los diferentes ciclos explorados (a) 400 , (b) 800, (c) 1200, (d) 1600, (e) 2000 ciclos . En la región de longitudes de onda largas se puede apreciar que la densidad tiene una tendencia a disminuir a medida que aumentan los ciclos hasta llegar a 1600 ciclos donde la densidad aumenta ligeramente hasta 2000 ciclos manteniéndose prácticamente constante a partir de 800 ciclos.

Considerando que los resultados obtenidos del análisis elipsométrico están dentro de los límites de confianza y que se han corroborado mediante la comparación de espectros experimentales con espectros calculados a partir del modelo óptico propuesto, se puede utilizar los valores del espesor de las películas contra número de ciclos para calcular la tasa de depósito de las películas. La figura 4.18 muestra las dos gráficas del espesor contra número de ciclos de películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas a 150 y a 175 °C. Se puede observar

una dependencia casi lineal para los dos casos. La pendiente de estas líneas es la tasa de crecimiento (TC) de las películas en unidad de nm/ciclo. En promedio  $TC = 0.14$  nm/ciclo para  $Al_2O_3$  de  $150$  °C y  $TC = 0.16$  nm/ciclo para  $Al_2O_3$  de  $175$  °C. Se observa que al aumentar ligeramente la temperatura de depósito, aumenta el crecimiento de la película.

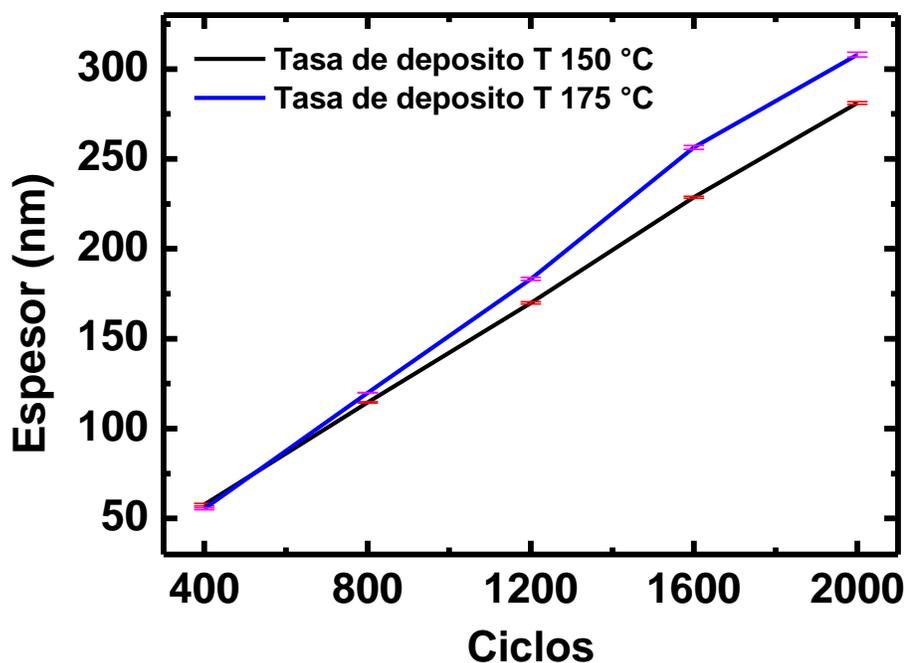
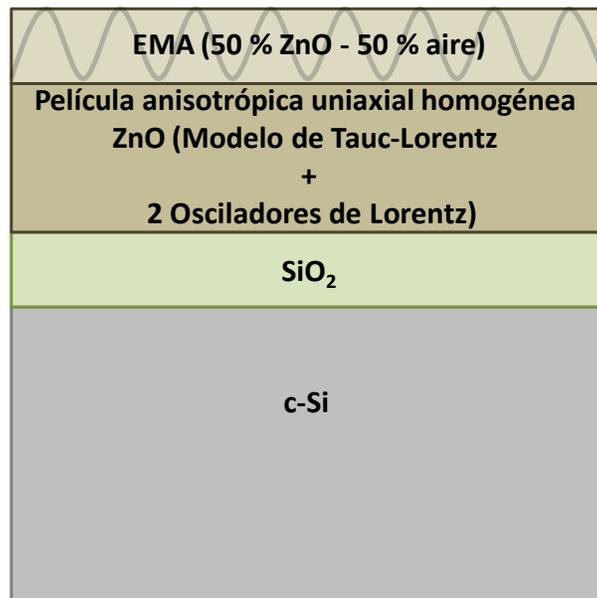


Figura 4.18. Tasa de crecimiento de películas de  $Al_2O_3$  depositadas a  $150$  °C y  $175$  °C.

#### 4.2.2 Elipsometría de ZnO

El ZnO es un semiconductor de brecha de banda directa que presenta un comportamiento muy complejo en la vecindad de esta transición electrónica debido a la existencia de excitones que se acoplan fuertemente a la radiación de prueba y sus líneas de absorción se superponen a la estructura de puntos críticos debida a las transiciones interbanda propias del ZnO. Además, existen múltiples transiciones electrónicas que ocurren a energías mayores que la energía de la absorción óptica ( $E_g$ ) y para un completo entendimiento del comportamiento de las propiedades ópticas del ZnO en esta región, sería necesario un

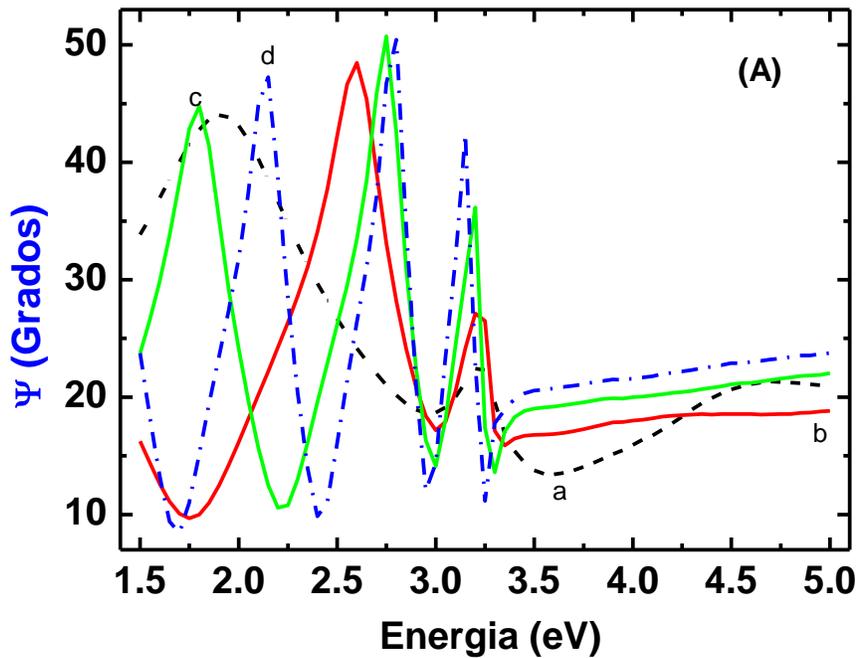
análisis teórico de su estructura de bandas. Para determinar las propiedades ópticas y el espesor de las películas de ZnO en este trabajo, se construyó un modelo para ajustar su respuesta óptica. El modelo toma en cuenta la estructura cristalina tipo “zincita” observada previamente por XRD y consiste en un sistema aire/rugosidad (50 % ZnO - 50 % aire)/película anisotrópica uniaxial homogénea de ZnO/substrato (figura 4.19), donde el substrato utilizado fue c-Si con su correspondiente óxido nativo. La rugosidad está constituida por un medio efectivo de Bruggeman con las mismas proporciones de ZnO y aire. Para representar la respuesta óptica de las películas estudiadas aquí, es posible recurrir al modelo de Tauc-Lorentz debido a la estructura policristalina observada en los patrones de difracción de las muestras, y además se agregaron dos osciladores de Lorentz independientes [39] para ayudar a reproducir la respuesta óptica en la región de la brecha de energía y las transiciones que ocurren a energías superiores.



*Figura 4.19. Modelo óptico de elipsometría para películas ZnO.*

La figura 4.20 muestra los espectros del ángulo  $\Psi$  de las muestras de ZnO depositadas a 150 °C (A) y 175 °C (B). En ambas gráficas se puede observar una clara relación entre la

estructura de los espectros y el número de ciclos de depósito. Como la  $E_g$  de ZnO está alrededor de 3.3 eV, podemos analizar la región transparente (energías menores que  $E_g$ ) y es posible observar que el número de oscilaciones de interferencia en cada uno de los espectros aumenta conforme aumenta del número de ciclos utilizados durante el depósito. La relación que existe entre el número de oscilaciones de interferencia y el espesor de las películas, nos permiten determinar la dependencia directa del espesor de las películas con respecto a los ciclos de depósito.



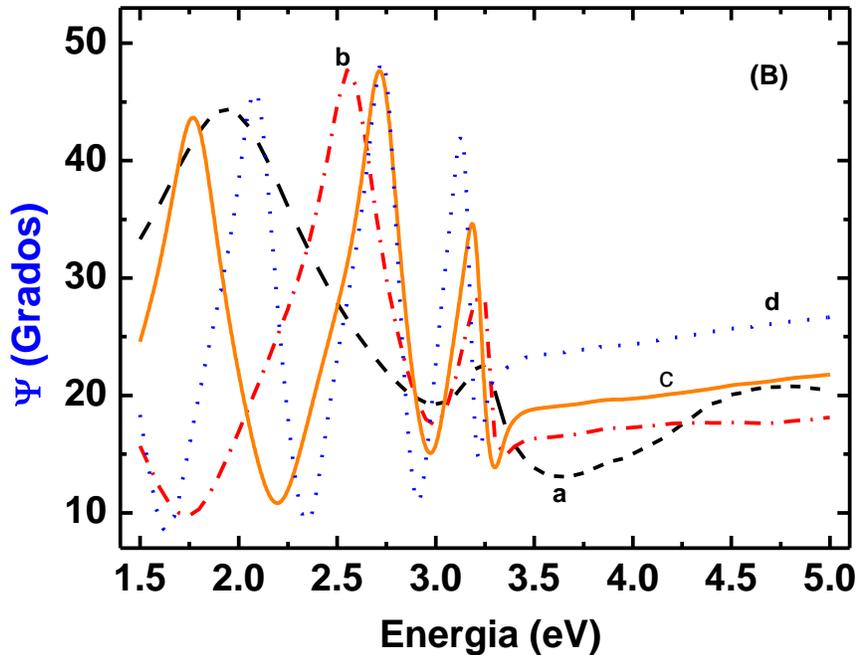


Figura 4.20. Espectros del ángulo psi de películas de ZnO depositadas a (A) 150 °C y (B) 175 °C con los diferentes ciclos explorados. (a) 400, (b) 800, (c) 1200, (d) 1600 ciclos.

La figura 4.21 muestra los espectros del ángulo psi de películas de ZnO depositadas con 400 y 1600 ciclos a ambas temperaturas. Cuando comparamos los espectros de las películas depositadas con 400 ciclos y diferente temperatura, sólo observamos diferencias muy sutiles, por lo que podemos decir que el efecto provocado por el incremento de 25 °C, no resulta ser de impacto para la estructura de estas películas. Sin embargo, en las películas depositadas con 1600 ciclos, se alcanza a apreciar un cambio, que aunque es ligero es más significativo que el observado en las muestras de 400 ciclos y puede estar relacionado tanto con cambios en el espesor como con cambio en las propiedades ópticas del ZnO. Por simplicidad sólo se presentan estos espectros, pero comportamientos similares fueron observados en las demás muestras estudiadas.

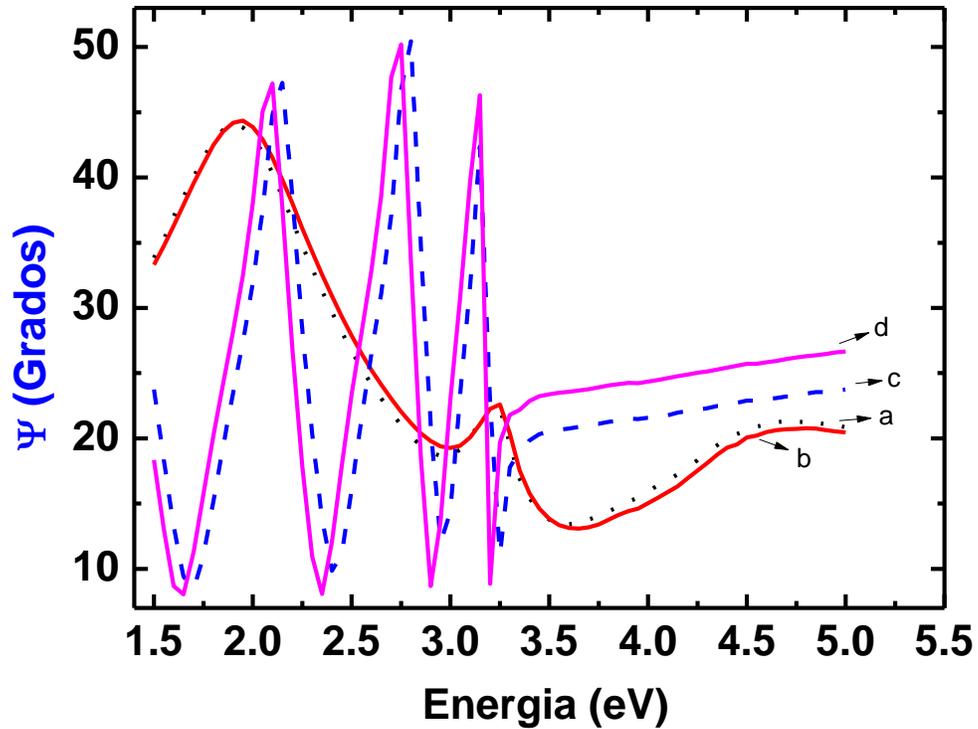
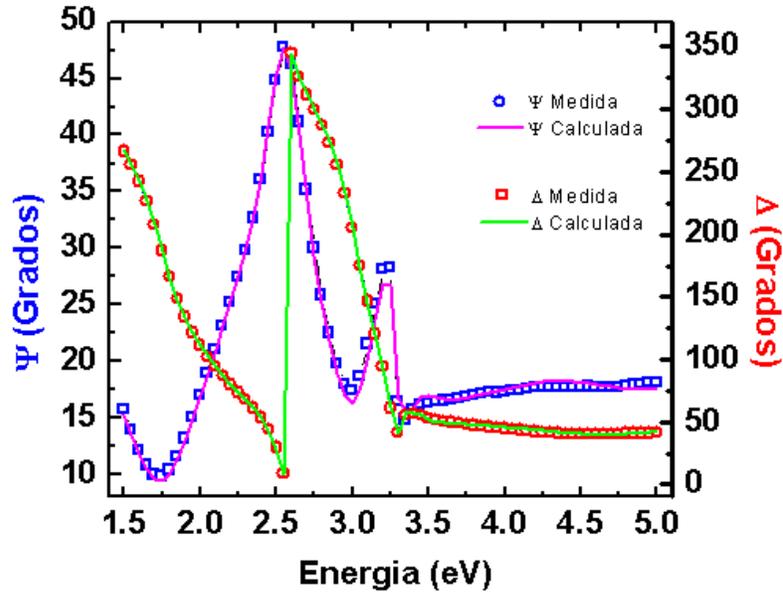
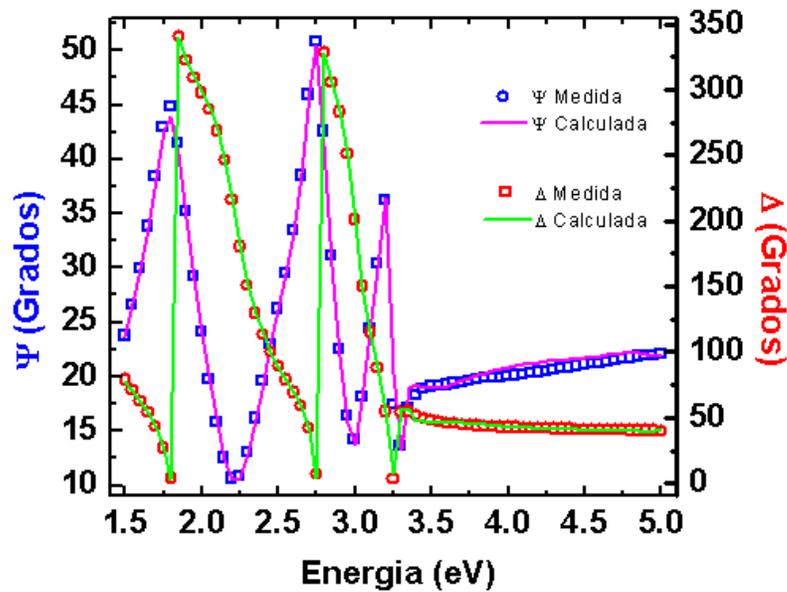


Figura 4.21. Espectros del ángulo  $\Psi$  de películas depositadas de ZnO para (a) y (c) 400 y 1600 ciclos a  $150^{\circ}\text{C}$ , (b) y (d) 400 y 1600 ciclos a  $175^{\circ}\text{C}$ .

En la figura 4.22 se muestran los espectros medidos y calculados para las películas depositadas con 800 ( $175^{\circ}\text{C}$ ) y 1200 ( $150^{\circ}\text{C}$ ) ciclos. Se puede apreciar a simple vista que se obtienen buenas aproximaciones durante el ajuste elipsométrico que pueden ser corroboradas por medio de los valores de la figura de mérito ( $\chi^2$ ) reportados en la tabla 4.3.



a)



b)

Figura 4.22. Espectros elipsométricos de películas depositadas (a) 800 ciclos a  $T=175\text{ }^{\circ}\text{C}$  y (b) 1200 ciclos a  $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se puede observar el buen acuerdo entre las mediciones (símbolos huecos) y los mejores ajustes obtenidos (líneas).

Nuevamente, por simplicidad sólo se presentan estos resultados de los ajustes, sin embargo, ajustes similares se obtuvieron para las demás muestras. Después de obtener los mejores ajustes, los parámetros más relevantes del modelo con sus respectivos límites de confianza y figuras de mérito se resumen en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Resumen de los parámetros más relevantes del modelo óptico obtenidos de los ajustes elipsométricos para películas de ZnO depositadas a 150 y 175 °C.

Películas de ZnO	$\chi^2$	Espesor (nm)			Bandgap (directo) (eV)
		Total	L - ZnO	L - Rugosidad	
400 ciclos@150°C	0.06	90.5	87.0	3.5	3.27
		±	±	±	
		0.4	0.2	0.2	
400 ciclos@175°C	0.08	88.6	86.5	2.1	3.28
		±	±	±	
		0.4	0.2	0.2	
800 ciclos@150°C	0.82	196.4	181.7	14.7	3.27
		±	±	±	
		1.8	1.3	0.5	
800 ciclos@175°C	0.56	197.5	185.9	11.6	3.24
		±	±	±	
		1.4	0.9	0.5	
1200 ciclos@150°C	1.56	305.0	281.3	23.7	3.29
		±	±	±	
		2.5	1.9	0.6	
1200 ciclos@175°C	1.21	306.3	284.3	22.0	3.29
		±	±	±	
		2.3	1.7	0.6	
1600 ciclos@150°C	1.70	418.4	389.5	28.9	3.30
		±	±	±	
		4.1	3.5	0.6	
1600 ciclos@175°C	3.82	430.5	396.3	34.2	3.25
		±	±	±	
		5.6	4.5	1.1	
2000 ciclos@150°C	3.60	521.2	491.6	29.6	3.23
		±	±	±	
		6.1	5.2	0.9	
2000 ciclos@175°C	7.92	533.3	491.6	41.7	3.22
		±	±	±	
		9.9	9.0	0.9	

Para validar los resultados obtenidos a partir de los ajustes, se calcularon los espectros de reflectancia usando los parámetros ajustados del modelo elipsométrico. La figura 4.23 muestra espectros de reflectancia experimentales y calculados para las películas depositadas con 400 y 1200 ciclos. Se puede apreciar cómo el modelo óptico reproduce muy bien la estructura global de los espectros de reflectancia medidos, sin embargo, se alcanzan a apreciar diferencias significativas principalmente en la región de la brecha de energía y en la región de transparencia donde se ve que la intensidad de las oscilaciones de interferencia tiene diferencias de ~10 % en el caso de las películas depositadas con 800 ciclos y superiores. Por un lado, las diferencias observadas en la región de la brecha de energía pueden ser debidas a la dificultad para representar la respuesta óptica de las muestras

estudiadas utilizando el modelo propuesto. Por otro lado, las diferencias observadas en la región transparente son debido a las diferencias fundamentales entre las dos técnicas de medición, principalmente el uso de referencias durante las mediciones de reflectancia.

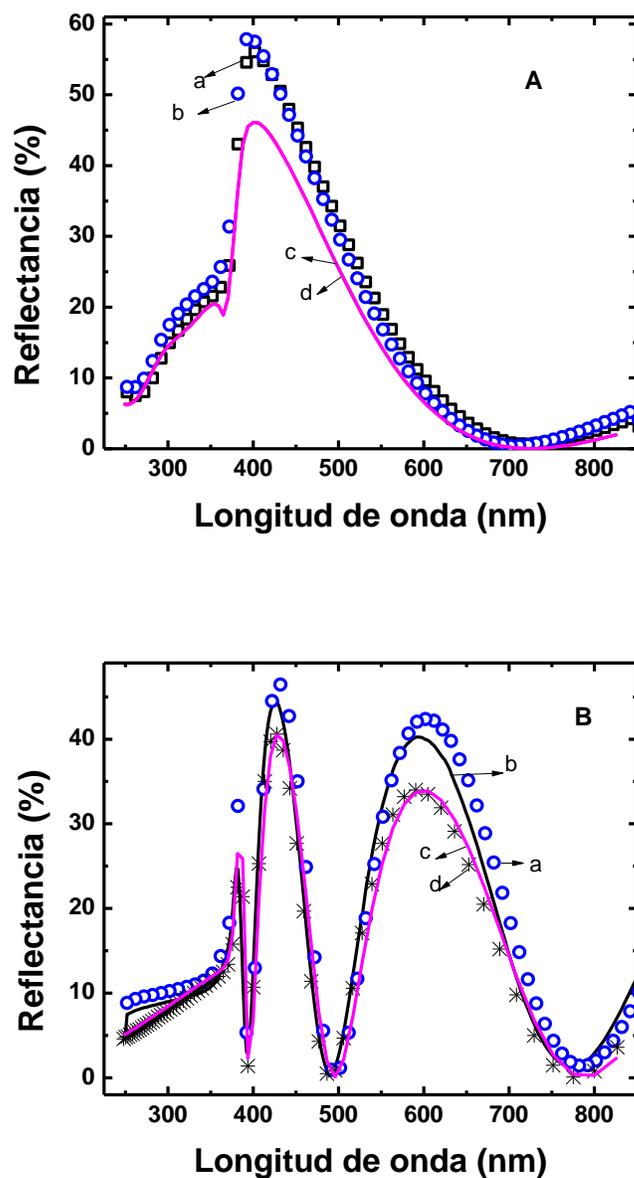


Figura 4.23. Espectros de reflectancia medidos y calculados de películas de ZnO depositadas con (A) 400 y (B) 1200 ciclos. (a) y (c) a 150°C espectro experimental y teórico respectivamente, (b) y (d) a 175°C. Se puede observar el buen acuerdo entre las mediciones y los valores calculados a partir del modelo.

Por otro lado, el óxido de zinc es un semiconductor que muestra un coeficiente de extinción diferente de cero para fotones con energías entre 3.3 y 5 eV. La figura 4.24 muestra el índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ) de las películas depositadas con los diferentes ciclos para la temperatura de 150 °C. En todo el espectro medido se aprecia que tanto el índice de refracción como el coeficiente de extinción no presentan cambios significativos con el aumento del número de ciclos.

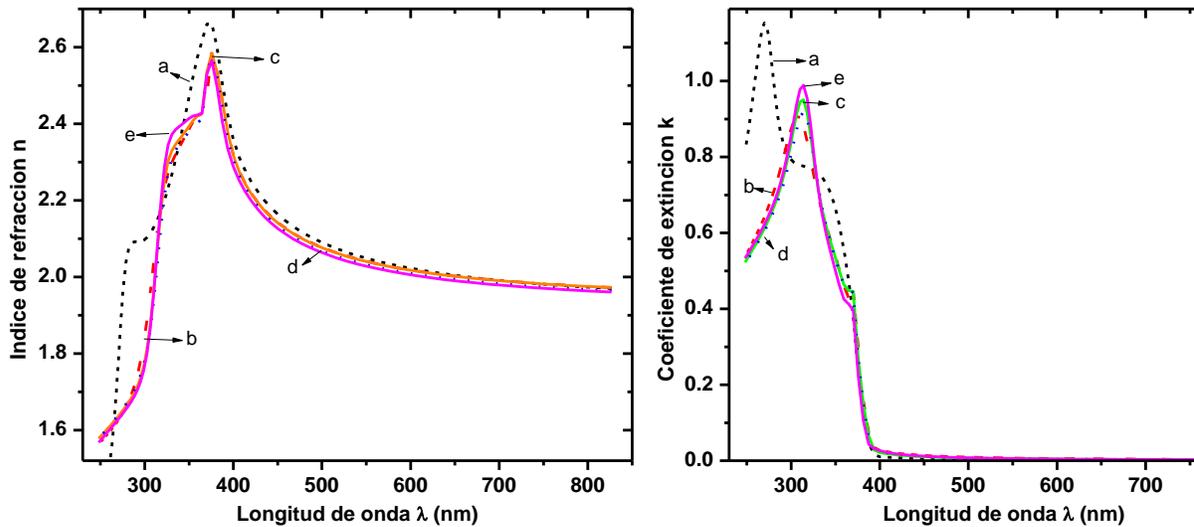


Figura 4.24. Constantes ópticas( $n$ ,  $k$ ) de las películas de ZnO depositadas a 150 °C con diferentes ciclos explorados (a) 400 , (b)800, (c) 1200, (d)1600, (e)2000 ciclos.

La figura 4.25 muestra una comparación entre las constantes ópticas obtenidas para la muestra con 1600 ciclos con ambas temperaturas de depósito. Los cambios más notables aparecen en la región de la brecha de energía, lo que puede sugerir cambios en la estructura debidos al aumento de temperatura. Además, los valores ligeramente más altos del índice de refracción en la región transparente, sugieren un aumento en la densidad de las películas conforme se aumenta la temperatura. Se puede observar que los valores de las constantes ópticas de todas las muestras estudiadas están en acuerdo con lo reportado para el ZnO.

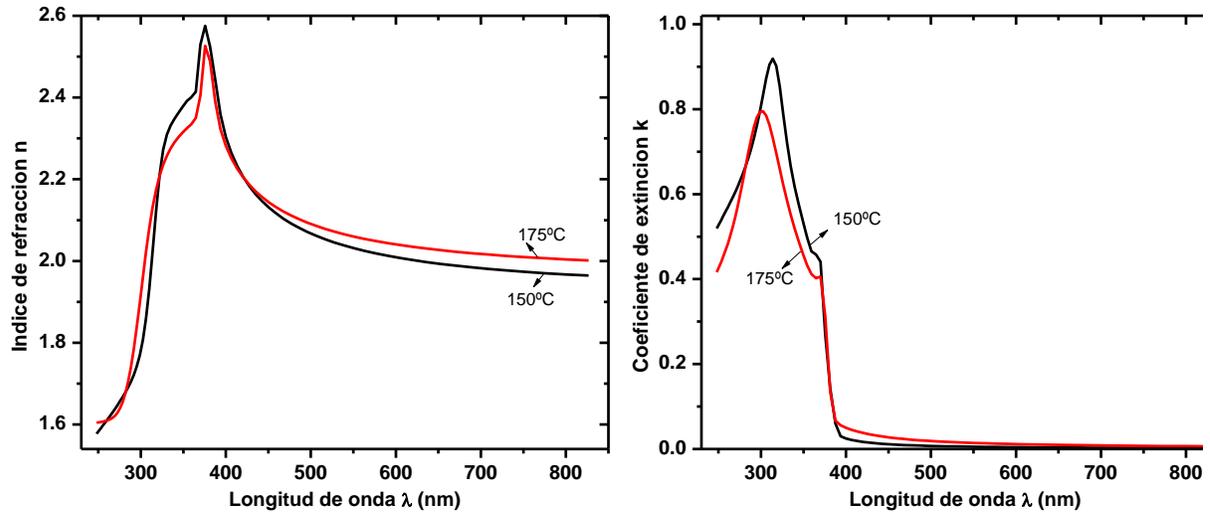


Figura 4.25. Constantes ópticas ( $n$ ,  $k$ ) de las películas de ZnO depositadas con 1600 ciclos a ambas temperaturas exploradas.

Considerando que los resultados obtenidos del análisis elipsométrico están dentro de los límites de confianza y que se han corroborado mediante la comparación de espectros experimentales con espectros calculados a partir del modelo óptico propuesto, los valores del espesor de las películas se utilizaron para calcular la tasa de depósito de las películas como una función de los ciclos utilizados. La figura 4.26 muestra la gráfica de espesor de las películas de ZnO contra el número de ciclo. La tasa de crecimiento para ZnO a las dos temperaturas es de orden de 0.26 nm/ciclo.

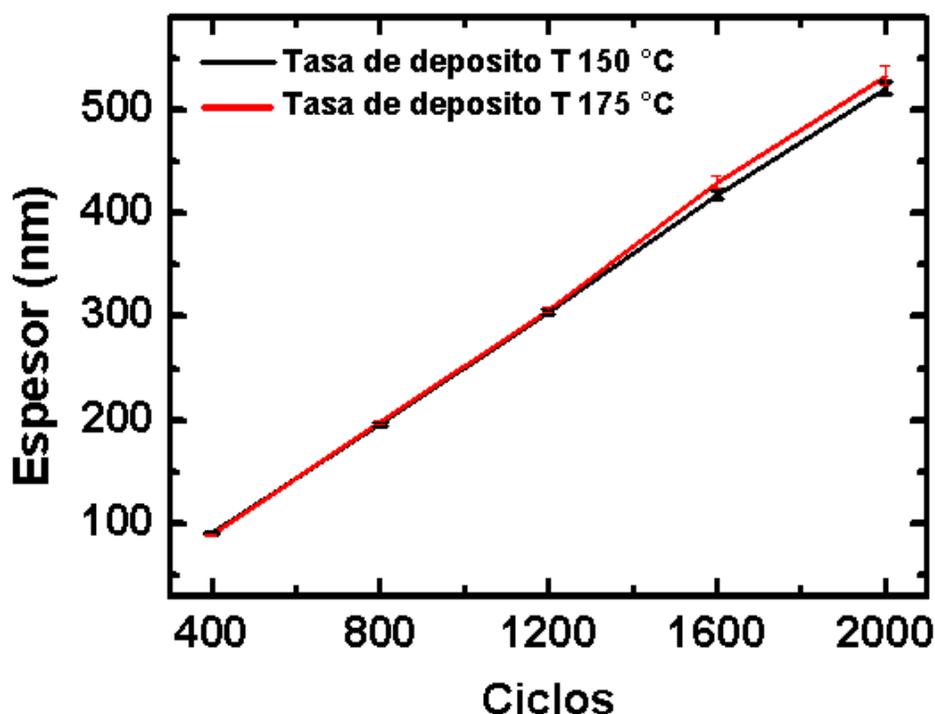


Figura 4.26. Comportamiento del espesor con respecto a los ciclos de depósito de las películas de ZnO.

#### 4.2.3 Coeficiente de Absorción por la Ley de Beer-Lambert

El óxido de aluminio es un dieléctrico que tiene una brecha de energía alrededor de 9 eV, que equivaldría una longitud de onda de aproximadamente 138 nm. Es decir, si la luz incidente tiene una longitud de onda mayor que este valor, no va a ser absorbido por el material. Como el rango de la longitud de onda de la luz incidente tanto del elipsómetro como del espectrofotómetro UV-VIR son mayores que 250 nm, no es posible medir el coeficiente de absorción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con estas dos técnicas ni por el modo de reflectancia ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre c-Si) ni por transmitancia ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre vidrio). Es más, el sustrato vidrio absorbe en la misma zona que el óxido de aluminio: en la Figura 4.27 muestran los espectros de la suma de la transmitancia y la reflectancia de una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre un sustrato de vidrio y la del vidrio solo. Se coinciden perfectamente los dos espectros.

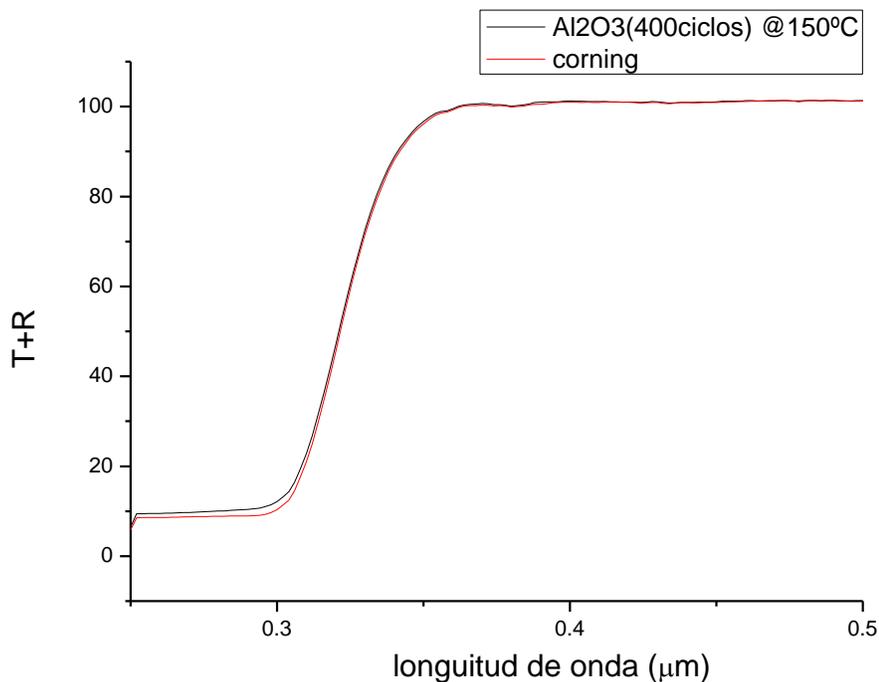
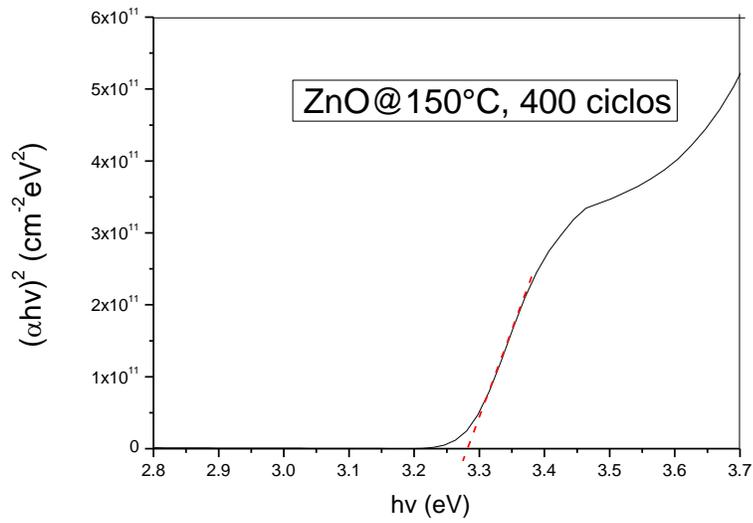


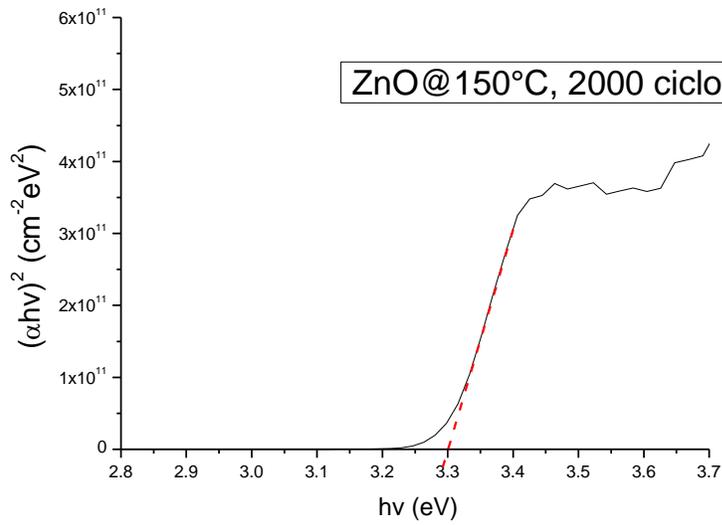
Figura 4.27. Espectro de la suma de Transmitancia (T) y Reflectancia (R) versus longitud de onda de película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositada a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  por 400 ciclos.

Por otro lado, el óxido de zinc es un semiconductor con una brecha de energía alrededor de 3.3 eV. Este valor fue comprobado para las películas de ALD depositadas tanto a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  como a  $175\text{ }^\circ\text{C}$  con diferentes espesores por los resultados de la elipsometría. Ahora se puede también determinar el coeficiente de absorción de las mismas películas depositadas sobre sustratos de vidrio usando la ley de Beer-Lambert (capítulo 2.5.1). La brecha de energía se determina con la ecuación 2.28 una vez se obtiene el coeficiente de absorción  $\alpha$ . La figura 4.28 muestra la curva de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  para una película de ZnO depositada a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  sobre sustrato de vidrio por 2000 ciclos. El tangente de la curva con el eje X da un valor de 3.3 eV, que es precisamente la brecha de energía de óxido de zinc. Para todas las demás películas de ZnO sobre vidrio se obtuvieron valores muy similares a 3.3 eV. De esta forma

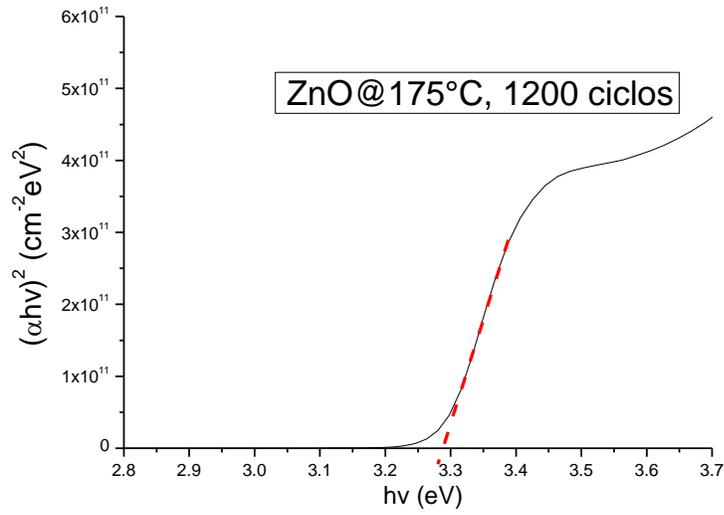
se confirma nuevamente que las películas de ZnO depositadas por ALD en este trabajo tiene una brecha de energía igual a 3.3 eV.



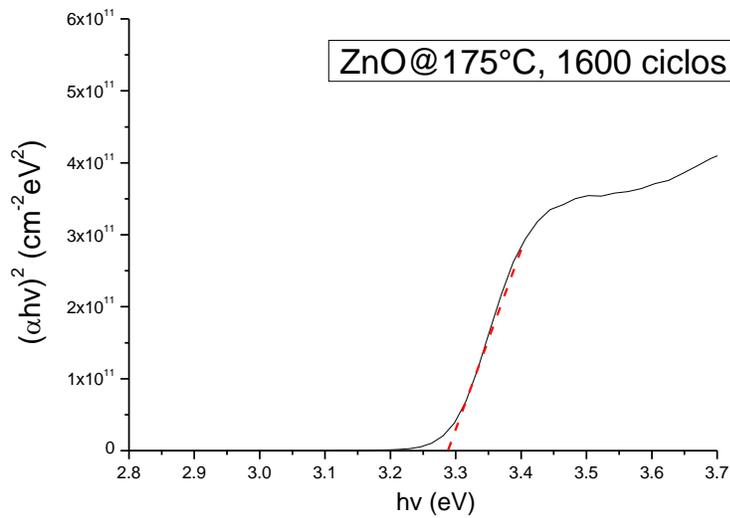
a)



b)



c)



d)

Figura 4.28. Determinación de brechas de energía mediante la extrapolación de la Curva  $(\alpha hv)^2$  vs.  $hv$  para una película de ZnO depositada a (a) y (b)  $T=150^\circ\text{C}$  a 400 y 2000 ciclos respectivamente y (c) y (d)  $T=175^\circ\text{C}$  a 1200 y 1600 ciclos respectivamente sobre sustrato de vidrio.

Los valores obtenidos de las brechas de energía para el ZnO a 150 y 175°C a partir de las consideraciones de reflexiones múltiples en película delgada se presentan en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Brechas de Energía de ZnO a 150 y 175°C obtenidas gráficamente a partir de aproximaciones en reflexiones múltiples por absorción en película delgada y por Elipsometría.

<b>Películas de ZnO</b>	<b>Brecha de Energía Por Absorción (eV)</b>	<b>Brecha de Energía Por Elipsometría (eV)</b>
400 ciclos@150°C	3.27	3.27
400 ciclos@175°C	3.26	3.28
800 ciclos@150°C	3.27	3.27
800 ciclos@175°C	3.28	3.24
1200 ciclos@150°C	3.29	3.29
1200 ciclos@175°C	3.29	3.29
1600 ciclos@150°C	3.29	3.30
1600 ciclos@175°C	3.29	3.25
2000 ciclos@150°C	3.3	3.23
2000 ciclos@175°C	3.3	3.22

## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES

#### *5.1 Conclusiones y Recomendaciones para trabajos futuros*

Los procesos  $\text{AlMe}_3/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_6)_2/\text{H}_2\text{O}$  pueden ser resumidos a manera de conclusión para que quede claro los procesos de depósito ALD para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}$  respectivamente de la siguiente manera:

El  $\text{AlMe}_3$  y el  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_6)_2$  reaccionan a través del intercambio de ligantes con prácticamente todos los grupos OH presentes en la superficie del sustrato liberando metano para la formación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y etano para la formación de  $\text{ZnO}$ . El TMA y DeZn reaccionan también a través de la disociación con los puentes de oxígeno presentes en la superficie. Primeramente la reacción de intercambio entre los ligantes debe ser completada después la reacción de disociación. La reacción del  $\text{AlMe}_3$  y  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_6)_2$  se auto limita debido a los obstáculos histéricos producidos por los grupos methyl y ethyl respectivamente, sin embargo la concentración de grupos OH sobre la superficie afecta el número de especies absorbidas sobre el sustrato. El  $\text{H}_2\text{O}$  reacciona a través del intercambio de ligantes sobre la superficie con prácticamente todos los grupos methyl y ethyl desprendiendo metano y etano respectivamente. El  $\text{H}_2\text{O}$  reacciona también a través de la disociación (y quizá también por asociación) con los puentes de oxígeno presentes en la superficie. La reacción de intercambio entre ligantes se completa primeramente una vez que la reacción de disociación es completada. Cuando la reacción del  $\text{H}_2\text{O}$  es auto limitada, la concentración superficial de los grupos hidroxilo se asienta a un valor dictado por la temperatura de depósito y la naturaleza y limpieza de la superficie empleada como sustrato.

La química de los precursores juega un papel clave en el depósito de capas atómicas. Los precursores deben ser volátiles y térmicamente estables; pueden ser gases, líquidos o sólidos. Los precursores deben químicamente adsorberse en la superficie para reaccionar rápidamente con los grupos superficiales presentes y reaccionar agresivamente uno con

otro. De esta manera, es posible llegar a la etapa de saturación en un corto tiempo (menos de 1s) y asegurar de este modo una velocidad de depósito razonable. El requisito de reacción agresiva es contraria a los procesos tradicionales CVD y MOCVD que utilizan también precursores. Las reacciones deseadas en ALD deben de tener un gran valor negativo de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) siendo estas llevadas a cabo de una forma espontánea. Desgraciadamente este tipo de datos termodinámicos están disponibles sólo para un número limitado de precursores, por ende caso de estudio e investigación en materia para trabajos futuros.

El diseño del reactor de proceso debe ser considerado, así como el método de entrega de los precursores. Específicamente, el proceso ideal ALD sólo puede operar en una ventana de temperatura definida y con su respectiva cantidad de tiempo de purga.

Bajo condiciones ideales ALD, una monocapa se deposita después de cada ciclo ALD; donde una monocapa se define aquí como la saturación de la superficie de todos los sitios reactivos de la molécula del precursor adsorbido químicamente. A bajas temperaturas de depósito el precursor puede reaccionar con la superficie con menos eficiencia, reduciendo la tasa de crecimiento. Alternativamente, los precursores también pueden adsorberse físicamente sobre la superficie fría y no ser purgados antes de la introducción del siguiente precursor. A temperaturas altas de depósito, el precursor puede descomponerse dando lugar a un proceso de depósito CVD y un aumento en la tasa de crecimiento. Además de la descomposición, el precursor también puede desorberse químicamente en la superficie sin reaccionar mostrando una reducción de la tasa de crecimiento del recubrimiento.

Considerando los resultados obtenidos de los análisis discutidos en el capítulo anterior de este trabajo de investigación, las conclusiones se dividirán en dos partes. La primera parte se referirá al óxido de aluminio seguida por su parte complementaria del óxido de zinc.

Las conclusiones quedan de la siguiente manera:

- Se obtuvieron películas homogéneas y uniformes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $150^\circ\text{C}$  y  $175^\circ\text{C}$ .

- Por la técnica XRD se encontró que todas las películas formadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para ambas temperaturas presentan estructura cristalina amorfa independientemente del sustrato utilizado.
- Por SEM se corrobora la morfología amorfa de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenidas, encontrando películas muy homogéneas presentando una apariencia globular sin evidencia de estructuras cristalinas definidas.
- El espesor medido por SEM de una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formada por 2000 ciclos a una temperatura de 175 °C es ~320 nm validando el modelo elipsométrico empleado ya que el espesor empleado es del mismo orden de magnitud.
- Se analizó por Espectroscopia Raman la muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  donde se encontraron los enlaces Al-O, confirmando el depósito por TMA.
- Los resultados obtenidos por Elipsometría de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  indican que son películas muy homogéneas entre 400 y 2000 ciclos de depósito.
- Usando el modelo de Cauchy se encontró que su índice de reflexión (n) se encuentra en el intervalo entre 1.74 - 1.62 para una longitud de onda entre 240 – 840 nm a 150 °C.
- Los valores obtenidos de (n) son menores que para muestras estándares de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cristalinas, lo cual indica que es un material menos denso (material amorfo).
- Para muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenidas a 175 °C, el (n) varía entre 1.75 - 1.63, ligeramente con valores mayores que los obtenidos a 150 °C. Esto debido al incremento en la temperatura de depósitos.
- La tasa de depósito obtenida para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 150 °C es de 0.142 nm/ciclo y para 175 °C es 0.151 nm/ciclo. Cada proceso de ALD se caracteriza por una tasa de crecimiento peculiar que depende principalmente de la temperatura de depósito y tiempo de exposición entre los materiales precursores; como se demostró en las películas formadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 175 °C, las cuales mostraron tasa de crecimientos diferente debidas a un incremento de 25 °C en la temperatura de depósito y exceso del 10% en el tiempo de exposición del TMA.
- Se obtuvieron películas homogéneas y uniformes de ZnO a 150 °C y 175 °C, presentando en ambos casos estructuras policristalinas confirmadas por SEM.

- Los patrones XRD para ZnO indican que para ambas temperaturas se presenta estructura cristalina de zincita, con la diferencia que los depósitos realizados a 175 °C, el plano cristalino (002) tiene mayor intensidad que a 150 °C.
- A mayor temperatura de depósito se favorece el crecimiento del plano (002) paralelo al plano del sustrato.
- El tamaño promedio de los cristalitas formados en las películas de ZnO es alrededor de 18 nm a 150 °C y 19 nm a 175 °C en muestras de 2000 ciclos de depósito.
- Las mediciones de reflectancia sobre películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO sobre Silicio tipo p a 150 °C y 175 °C son muy similares confirmando películas homogéneas.
- Para los análisis de Elipsometría se utilizó un modelo de Tauc-Lorentz para los ajustes encontrando el índice de reflexión complejo ( $n$ ) y ( $k$ ). El índice de reflexión real ( $n$ ) varía desde 1.6 a 2.6 presentando un máximo en 380 nm, en la zona medida entre 500-800 nm se tiene un ( $n$ ) aproximado de 2 constante.
- El efecto de la temperatura en ( $n$ ) para muestras de ZnO es pequeña pero apreciable.
- El coeficiente de extinción ( $k$ ) determinado por elipsometría muestra que por debajo de 400 nm el ( $k$ ) es prácticamente cero y comienza a aumentar hasta 0.9 como máximo alrededor de 310 nm y luego disminuye hacia UV.
- Las mediciones de absorbancia de las películas de ZnO sobre vidrio se obtuvieron valores similares de  $E_g$  en comparación con las del coeficiente de extensión obtenido por elipsometría.
- La tasa de crecimiento de películas de ZnO a 150 °C es de 0.249 nm /ciclo y a 175 °C es de 0.252 nm/ciclo.

Con los resultados obtenidos de la caracterización de nuestros materiales en estudio se continuara con la aplicación de estos óxidos metálicos para estudiar su comportamiento en celdas solares híbridas.

Dado que el periodo del proyecto de maestría debe ser concluido, en este trabajo experimental solo se realizó un experimento en la aplicación de este tipo de óxidos sobre

una celda solar híbrida. Dicho experimento consistió en la formación de películas de óxido de aluminio de 1 y 10 nm de espesor en la interface donador/aceptor para la aplicación en diferentes configuraciones de celdas híbridas planares caso particular de estudio para esta línea de investigación, obteniendo resultados aún no representativos para reportarlos en este trabajo, los cuales continuarán para trabajos futuros.

Como trabajos futuros se pretende el depósito de capas atómicas de óxidos metálicos sobre diferentes interfaces de celdas solares híbridas formadas a partir de calcogenuros metálicos (CdS, PbS, CdSe, etc) y polímeros conductores (P3OT, P3HT).

A continuación se hace un resumen de las actividades propuestas para trabajos futuros:

- Depósito de capas atómicas de óxido de Aluminio y Zinc de espesores entre 1-50nm sobre la interface capa activa/ánodo o capa activa/cátodo de celdas solares híbridas en bulto.
- Caracterización morfológica y propiedades ópticas en radiación UV y fluorescencia de rayos X.
- Observación sobre los efectos de estas capas en el desempeño fotovoltaico de las celdas solares arriba mencionadas.
- Caracterización y optimización de capas atómicas de óxidos de Aluminio, Zinc y Titanio depositadas sobre sustratos de silicio, cuarzo o zafiro.

La metodología de la técnica ALD enfatiza la importancia en el estudio de los compuestos precursores y la química de superficies presentes en los principios fundamentales de la técnica. Se debe tomar en consideración un ajuste adecuado de las condiciones experimentales, es decir, variables como temperatura de depósito y tiempos de exposición y purga para optimizar el proceso de depósito.

La disponibilidad comercial de nuevos precursores metalorgánicos es a menudo limitada. La ampliación en el estudio de la síntesis de materiales precursores y el desarrollo de nuevos precursores a partir de la química organometálica son retos para el futuro desarrollo de ALD para su pronta aplicación en escala industrial.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] R.E. Smalley, Future global energy prosperity: the terawatt challenge, MRS Bull. 30 (2005) p.412–417.
- [2]<http://www.pesco.com.mx/pesco/eficiencia/index.php/servicios/sistemas-fotovoltaicos/radiacion-solar>
- [3][http://gcep.stanford.edu/pdfs/QeJ5maLQOrugiSYMF3ATDA/2.2.2.mcgehee\\_06.pdf](http://gcep.stanford.edu/pdfs/QeJ5maLQOrugiSYMF3ATDA/2.2.2.mcgehee_06.pdf)  
[http://gcep.stanford.edu/research/factsheets/organic\\_photovoltaic-print.html](http://gcep.stanford.edu/research/factsheets/organic_photovoltaic-print.html)
- [4] M.A.Green, K.Emery, Solar cell efficiency tables, Prog. Photovolt: Res. Appl. (version 39) 20 (2012) p.12–20.
- [5] F. C. Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) p.394–412.
- [6] D.M.Hausmann, Ph.D. Thesis, Atomic Layer Deposition on metal oxide thin films, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, (2002) July.
- [7] M.Leskela, M.Ritala, Atomic Layer Deposition (ALD): From Precursors to Thin Film Structures, Thin Solid films 409 (2002) 138-139.
- [8] E.B. Yousfi, T. Asikainen, V. Pietu, P. Cowache, M. Powalla, D. Lincot, Cadmium-free buffer layers deposited by atomic layer epitaxy for copper indium diselenide solar cells, Thin Solid Films 361-362 (2000) p.183-186
- [9] C.Platzer-Bjorkman, J.Kessler, Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka International congress Center Grand Cube, Osaka, Japan, Vol. A-C, (2003) p. 461.
- [10] T.Torndahl, E.Cornel, A. Hultqvist, C. Platzer-Björkman, K. Leifer and M. Edoff, The Effect of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O Buffer Layer Deposition Temperature on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells: A Study of the Buffer/Absorber Interface Prog. Photovolt: Res. Appl. 17 (2009) p. 115–125.
- [11] J.Sterner, J.Malmstrom, L.Stolt, Study on ALD In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Interface Formation, Prog. Photovolt: Res. Appl. 13 (2005) p.179–193.
- [12] P.F.Carcia, R.S.McLean, S.Hegedus, Encapsulation of Cu(InGa)Se<sub>2</sub> solar cell with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin-film moisture barrier grown by atomic layer deposition, Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) p.2375-2378.

- [13] T. W. Hamann, A. B. F. Martinson, J. W. Elam, M. J. Pellin, J. T. Hupp, Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub> on Aerogel Templates: New Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) p.10303-10307.
- [14] A.B.F.Martinson, T.W.Hamann, M.J. Pellin, J.T. Hupp, New architectures for dye-sensitized solar cells, *Chemistry – A European Journal*, 14 (2008), p.4458.
- [15] C.Prasittichai, J.T. Hupp, “Surface Modification of SnO<sub>2</sub> Photoelectrodes in Dye-Sensitized Solar Cells: Significant Improvements in Photovoltage via Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition,” C. Prasittichai and J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. Lett.*,1 (2010), p.1611-1615.
- [16] C. Lin, Feng-Yu Tsai, Min-Hsueh Lee, Chia-Hua Lee, Ta-Chang Tien, Lih-Ping Wang and Song-Yeu Tsai, Enhanced performance of dye-sensitized solar cells by an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> charge recombination barrier formed by low-temperature atomic layer deposition, *Journal of Materials Chemistry*, (2009) *J. Mater. Chem.*, 19 (2009), p. 2999–3003
- [17] A.B.F.Martinson, J.W.Elam, J.T.Hupp, M.J.Pellin, “ZnO Nanotube Dye-Sensitized Solar Cells” A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp, and M. J. Pellin, *Nano Letters*,7, (2007), p.2183-2187.
- [18] S. Sarkar, J.H. Culp, J.T. Whyland, M. Garvan, V. Misra, Encapsulation of organic solar cells with ultrathin barrier layers deposited by ozone-based atomic layer deposition, *Organic Electronics* 11 (2010) p.1896–1900
- [19] <http://www.cambridgenanotech.com/periodic>
- [20] H.Kim, Han-Bo-Ram Lee, W.J. Maeng, Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices, *Thin Solid Films* 517 (2009) p. 2563–2580
- [21] X.H. Liang, S.M. George, A.W. Weimer, N.H. Li, J. Blackson, J. Harris and P. Li, Synthesis of a Novel Porous Polymer/Ceramic Composite Material by Low-Temperature Atomic Layer Deposition, *Chem. Mater.* **19**, (2007) p.5388-5394.
- [22] L. Lamagna, Ph.D. Thesis, Atomic layer deposition and characterization of rare earth oxides for innovation in microelectronics, Ph.D. School in Nanostructures & Nanotechnologies, Milano, Italia (2009) December.
- [23] P. Alén, Ph.D. Thesis, Atomic Layer Deposition of TaN, NbN, and MoN Films for Cu Metallizations, University of Helsinki, (2005) June.
- [24] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, Polymer solar cells, *Nature Photonics*, (2012) p.153-161

[25] N.Harrison, B.Sadowski, A.Samuel, An overview of Atomic Layer Deposition and its role in transistors gate dielectrics, ENMA465 Dr. Gary Rubloff (2003), May, 1-28.

[26] <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/the-savannah-ald-system.html>

[27] O.Sneh, R.Phelps, Thin Film Atomic Layer Deposition Equipment For Semiconductor Processing. Thin Solid Films, Vol 402, 2001, p.248-252.

[28] M.Leskela, M.Ritala, Atomic Layer Deposition (ALD): From Precursors to Thin Film Structures, Thin Solid films, Vol 409, 2002, p.138-139.

[29] M.Ritala, Fundamentals of ALD Chemistry, AVS Topical Conference on Atomic layer deposition, May 14-15, Monterey, California, 2001.

[30] M. Leskelä, M. Ritala, Review Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures, Thin Solid Films 409 (2002) p.138–146

[31] <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/the-savannah-ald-system.html>

[32] S. M. George ,Atomic Layer Deposition: An Overview, Chem. Rev. 2010, 110, p.111–131.

[33] J.Ren, Initial growth mechanism of atomic layer deposition of ZnO on the hydroxylated Si (100): A density functional theory study, Appl. Surf. Sci.,255 (2009), p.5742–5745.

[34] M. Leskela and M. Ritala, Atomic Layer Epitaxy in Deposition of Various Oxide and Nitride Thin Films, Journal de Physique 11, Vol.5, (1995) june

[35] R.L. Puurunen, Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process, J. Appl. Phys. 97, 121301 (2005)

[36] T.Laha, K.Balani, A.Agarwal, S.Patil, S.Seal, Synthesis of nanostructured spherical aluminum oxide powders by plasma engineering, Metallurgic. Mat. Trans. Vol. A 36 , (2005),p. 301- 309.

[37] D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, John Wiley & Sons, Inc., (2006) Third Edition.

[38] [http://es.wikipedia.org/wiki/Polarización\\_electromagnética](http://es.wikipedia.org/wiki/Polarización_electromagnética)

- [39] H. Fujiwara, "Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications", John Wiley & Sons Ltd, London, (2007)
- [40] N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3a edición, Academic Press, Boston, (1990),p. 393-394.
- [41] R.F.Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings - Science, Technology and Applications, 2nd Edition, (1994).
- [42] G. Vásquez, O. Echeverría, Introducción a la microscopía Electrónica aplicada a las ciencias biológicas, Fondo de Cultura Económica, (2000).
- [43] G. González, M.E. Noguez, Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por Rayos X característicos, UNAM, F. Q, (2003).