



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

FACULTAD DE CIENCIAS

Análisis de Películas Delgadas de ZnO  
Producidas por Pulverización Catódica con  
Magnetron de Radiofrecuencias

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Física

PRESENTA:

Eddie Margarita Listrange López Guerrero  
Longsworth

TUTORA

Dra. Citlali Sánchez Aké



México, D.F. mayo de 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## Hoja de datos del jurado

- 
- |   |   |
|---|---|
| 1. Datos del alumno<br>López Guerrero<br>Longsworth<br>Eddie Margarita Listrange<br>54 24 02 01<br>Universidad Nacional Autónoma de México<br>Facultad de Ciencias<br>Física<br>408092203 | 2. Datos del tutor<br>Dra.<br>Citlali<br>Sánchez<br>Aké         |
| 3. Datos del sinodal 1<br>Dr.<br>Juan Carlos<br>Cheang<br>Wong  | 4. Datos del sinodal 2<br>Dra.<br>Monserrat<br>Bizarro<br>Sordo |
| 5. Datos del sinodal 3<br>Dr.<br>Stephen<br>Muhl<br>Saunders  | 6. Datos del sinodal 4<br>Dr.<br>Mayo<br>Villagrán<br>Muniz     |
- 
7. Datos del trabajo escrito:  
Análisis de películas delgadas de ZnO producidas por pulverización catódica con magnetron de radiofrecuencias  
91 páginas  
2015
-

## **Agradecimientos**

A mi madre, Elina Longsworth, por apoyarme incondicionalmente en todas mis decisiones. Por ser mi única verdadera amiga.

A Citlali Sánchez Aké, por haberme guiado pacientemente durante todo este trabajo. Por ser una persona franca y honesta.

A Mayo Villagrán Muniz, Tupak García, Rosalba Castañeda Guzmán, María Beatriz de la Mora Mojica y Crescencio García Segundo por integrarme a su grupo de trabajo con tanto cariño, atención y cordialidad. Por apoyarme generosamente siempre.

A Stephen Muhl Saunders, Monserrat Bizarro Sordo y Juan Carlos Cheang Wong por contribuir a este trabajo con sus atentas observaciones.

A Alejandro Esparza García, Josué Romero y Adriana Tejeda Cruz por los estudios que realizaron en las películas delgadas que se utilizaron en este trabajo.

En orden alfabético, a Héctor Andrade Loarca, por las incontables horas que nos apoyamos juntos haciendo tarea. Porque él me enseñó a ser una mejor estudiante. Por haberme mostrado cómo ser funcional bajo mucho estrés y a no perder el balance. Es una excelente persona que siempre estará en mi corazón; a Marduk Bolaños Puchet, por desenterrarme de la miseria que viví en los primeros semestres de la carrera. Por ser la tibia mano que me guió para llegar a cumplir mis sueños. Es una persona de importancia colosal en mi vida; a Daniel Garrido Ruiz Velasco, mi amigo inseparable e incondicional, por deleitarme siempre con sus perspicaces puntos de vista, y apoyarme cuando lo he necesitado. Por todo lo que hemos vivido juntos y por tantas cosas que hemos entendido conversando y divirtiéndonos.

Agradezco las becas de PAPIIT, en los proyectos IN110612 y IG100415.

## Resumen

Se estudiaron los efectos de la potencia del generador de RF y el tratamiento térmico posterior al depósito en las propiedades de las películas delgadas de óxido de zinc depositadas por pulverización catódica con magnetron de radiofrecuencias. Estas fueron estudiadas por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, fluorescencia de rayos X por energía dispersiva y espectroscopía ultravioleta-visible. Todas las películas fueron transparentes, con una transmitancia entre 80 – 90%, y policristalinas, con orientación preferencial en la dirección (002). Se encontró que el tratamiento térmico mejoró la estructura cristalina, al igual que la composición de las películas, y disminuyó la brecha de energía. Por otro lado, el espesor y la potencia del RF afectó principalmente la estructura cristalina. Al incrementar el espesor de las películas depositadas a potencias bajas, la deformación de la estructura cristalina disminuyó y el tamaño del grano aumentó, pero a potencias altas ocurre lo contrario. Asimismo, el plasma fue monitoreado durante el depósito de las películas por espectroscopía óptica de emisión, y se encontró que la temperatura de los electrones y la tasa de depósito aumentaron con la potencia del RF.

## Abstract

The effect of RF power and annealing on the properties of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering were studied. These properties were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy and ultraviolet-visible spectroscopy. All samples were transparent, with a high transmittance between 80 and 90%. They were polycrystalline, with preferred orientation (002). It was found that annealing enhanced both the crystalline structure and the composition, and that it diminished the energy band gap. On the other hand, film thickness and RF power mainly affected the crystalline structure. In thin films deposited at lower powers, the strain in the crystalline structure lowered and the grain size increased with film thickness, but the opposite occurred for higher power. During deposition, the plasma was monitored by optical emission spectroscopy, and it was found that both the electron temperature and the deposition rate grew with the RF power.

# Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>7</b>
1.1. Organización del Trabajo . . . . .	8
<b>2. Teoría</b>	<b>11</b>
2.0.1. Plasmas . . . . .	11
2.0.2. Criterios para la definición de un plasma . . . . .	12
2.0.3. Equilibrio Termodinámico y ETL . . . . .	14
2.0.4. Método de Boltzmann . . . . .	15
2.1. Pulverización catódica por RF . . . . .	16
2.2. Películas delgadas de óxido de zinc . . . . .	24
2.2.1. Nucleación . . . . .	24
2.2.2. Modos de crecimiento . . . . .	25
2.2.3. Energía de superficie . . . . .	28
2.2.4. Estructura cristalina del óxido de zinc . . . . .	30
<b>3. Medición</b>	<b>35</b>
3.1. Acoplador de impedancias . . . . .	35
3.2. Magnetrones . . . . .	37
3.3. Microscopía electrónica de barrido . . . . .	39
3.4. Espectroscopía por energía dispersiva . . . . .	41

## Contenido

3.5. DXR por ángulo rasante . . . . .	44
3.5.1. Principios básicos . . . . .	44
3.5.2. Método experimental de DRX . . . . .	46
3.5.3. Caracterización de películas delgadas . . . . .	48
3.6. Transmitancia . . . . .	53
3.7. Perfilometría . . . . .	57
<b>4. Metodología</b>	<b>59</b>
4.1. Procedimiento experimental . . . . .	59
4.2. Caracterización de las películas delgadas . . . . .	60
<b>5. Resultados y discusión</b>	<b>63</b>
5.1. Espesor de las películas . . . . .	63
5.2. Estudios estructurales . . . . .	64
5.3. Transmitancia de las películas . . . . .	75
5.4. Morfología de la superficie . . . . .	78
5.5. Composición . . . . .	80
5.6. Temperatura de los electrones del plasma . . . . .	82
<b>6. Conclusiones</b>	<b>85</b>
<b>Referencias</b>	<b>86</b>

# 1 Introducción

El óxido de zinc es un semiconductor con brecha de energía ancha, de estructura cristalina Wurzita hexagonal, piezoeléctrico, de alto coeficiente de acoplamiento electromecánico. Es un material muy atractivo por su gran variedad de aplicaciones en aparatos microelectrónicos, piezoeléctricos, optoelectrónicos y fotovoltaicos [1].

Se ha depositado en película delgada por diversas técnicas tales como ablación láser, crecimiento epitaxial por haces moleculares y pulverización catódica con magnetrón de radiofrecuencias, entre otras. Sin embargo, esta última técnica ofrece las ventajas de que el depósito de las películas puede ser efectuada a bajas temperaturas del sustrato, con orientación preferencial, alta tasa de depósito, buena adhesión y espesor uniforme.

Uno de los objetivos de este trabajo fue poner en marcha un sistema de pulverización catódica con magnetrón de RF en el laboratorio de fotofísica del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET). Las películas delgadas utilizadas en este trabajo fueron las primeras de este laboratorio. Típicamente la superficie del blanco se coloca paralela al sustrato, pero en este caso, se encuentra inclinado  $30^\circ$  debido a que en la misma cámara se planea hacer ablación láser simultáneamente en el depósito de películas delgadas.

No sólo la técnica de depósito influye poderosamente sobre las características de las películas delgadas, sino también los parámetros de depósito, tales como la presión en la cámara, la atmósfera de gas, la potencia del RF, y la temperatura del sustrato [2].

## 1 Introducción

En esta tesis se estudiaron los efectos de la potencia del RF, el espesor de las películas delgadas y el tratamiento térmico en las propiedades morfológicas, ópticas y estructurales de películas delgadas de óxido de zinc depositadas por pulverización catódica con magnetron de radiofrecuencias. Estas fueron estudiadas por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, fluorescencia de rayos X por energía dispersiva y espectroscopía ultravioleta-visible.

Asimismo, el plasma fue monitoreado durante el depósito de las películas por espectroscopía óptica de emisión. Este fue el método de elección debido a que es una técnica no perturbativa, que permite obtener información sobre las especies que conforman al plasma, y la determinación de sus parámetros, tales como la temperatura y densidad electrónica.

### 1.1. Organización del Trabajo

En el capítulo de Teoría, se exhiben los criterios para la definición de un plasma, ya que es un concepto necesario para entender los principios básicos de la pulverización catódica y para la determinación de sus parámetros. Se explica la necesidad de excitar las descargas frías (plasmas reales que interaccionan con las fronteras que los constriñen) por radiofrecuencias para el depósito de películas delgadas aislantes o semiconductoras. También se discuten los mecanismos de nucleación y crecimiento de películas delgadas, y la relación entre las propiedades estructurales de la muestra y la orientación de los granos. En particular, se discute la estructura cristalina del óxido de zinc. En el capítulo de Medición, se habla sobre la necesidad de un acoplador de impedancias entre la descarga y el generador de radiofrecuencias, y de los principios físicos en los que se basan los magnetrones. Se explican los principios básicos de las técnicas utilizadas en la caracterización de las películas delgadas (microscopía electrónica de barrido, fluo-

rescencia de rayos X por energía dispersiva y difracción de rayos X) y se deduce cómo extraer información sobre la fase y orientación preferencial de la muestra, el tamaño del grano, micro- y macrodeformaciones, a partir del difractograma de rayos X. También se deduce una fórmula para la transmitancia y se habla someramente de la técnica de perfilometría. En el capítulo de Metodología, se muestran esquemáticamente los arreglos experimentales utilizados para el depósito de las películas delgadas, y se incluyen todos los detalles referentes a la metodología experimental. Finalmente, se concluye el trabajo con el capítulo de Conclusiones.

### **Objetivo general**

El objetivo general de esta tesis es estudiar el efecto de los parámetros de depósito y del tratamiento térmico en las propiedades ópticas y estructurales de películas de ZnO producidas por pulverización catódica con magnetrón de radiofrecuencias.

### **Objetivos particulares**

1. Instalar el equipo de pulverización catódica con magnetrón de radiofrecuencias.
2. Depositar películas de ZnO a presión constante, variando la potencia del generador de radiofrecuencias. Hacer un conjunto idéntico de películas y someterlo al tratamiento térmico.
3. Caracterizar las películas por perfilometría, DRX, SEM, EDS y UV-VIS para estudiar los efectos de la potencia del generador de radiofrecuencias y del tratamiento térmico en sus propiedades.



## 2 Teoría

En este capítulo se siguen las referencias [3-5] para definir un plasma y hablar de cómo caracterizarlo si se encuentra en equilibrio termodinámico (ET), o en equilibrio termodinámico local (ETL) [6]. En caso de que en el plasma haya ETL, se puede aplicar el método de Boltzmann para la determinación de la temperatura de los electrones del plasma [7]. Más adelante, se describe describe el proceso físico de la pulverización catódica en general, y por radiofrecuencias [8, 9]. Posteriormente, se habla del proceso de nucleación de los granos que conforman las películas delgadas [10], y de sus modos de crecimiento [11, 12], así como de su orientación [13, 14]. Finalmente, se discute sobre la estructura cristalina del óxido de zinc con el propósito de entender mejor el crecimiento de películas delgadas de este material [15-17].

### 2.0.1. Plasmas

Existen cuatro estados de la materia: sólido, líquido, gas y plasma. Por calentamiento, es posible cambiar de sólido a líquido, y de gas a plasma. Calentando un sólido o un líquido, los átomos o moléculas pueden adquirir la energía térmica que necesitan para superar la energía potencial de enlace. Esto lleva a una transición de fase, que ocurre a temperatura constante para una presión dada. La cantidad de energía requerida para la transición de fase se denomina calor latente.

Si hay suficiente energía, el gas molecular se disociará en un gas atómico como resul-

## 2 Teoría

tado de las colisiones entre las partículas cuya energía cinética térmica exceda la energía molecular de enlace. Si el gas atómico es calentado aún más, habrá una creciente fracción de átomos que poseerán la energía cinética suficiente para superar, por colisiones, la energía de enlace de los electrones del orbital más externo, dando como resultado un plasma. Sin embargo, la transición de gas a plasma no es una transición de fase en el sentido termodinámico, ya que no es discreta, sino gradual.

### 2.0.2. Criterios para la definición de un plasma

Una de las características más fundamentales de un plasma es su tendencia a mantener la neutralidad eléctrica. Cualquier cambio pequeño en la neutralidad local da como resultado una reorganización de la configuración de cargas de tal manera que generen un campo eléctrico que jale las cargas de regreso a su posición de equilibrio. Sin embargo, debido a su inercia, los electrones vuelven a pasar la posición de equilibrio, y ahora otro campo eléctrico se establece en la misma dirección pero en sentido contrario, dando como resultado que los electrones oscilen en una vecindad de su posición de equilibrio (el movimiento de los iones es despreciable comparado con el de los electrones). Sin embargo, como la oscilación ocurre a altas frecuencias, la cuasi neutralidad es mantenida sólo en promedio.

En ausencia de colisiones, la ecuación de movimiento del electrón es la del oscilador armónico con frecuencia [18]:

$$\omega_p \equiv \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}}$$

donde  $n_e$  es la densidad eléctrica y  $e$  la carga del electrón,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío y  $m_e$  la masa del electrón. Esta frecuencia se conoce como *frecuencia del plasma*.

En un plasma parcialmente ionizado donde las colisiones son importantes, las oscila-

ciones del plasma se pueden desarrollar siempre y cuando el tiempo libre medio  $\tau$  entre colisiones sea suficientemente grande comparado con la frecuencia del plasma. Este es uno de los criterios para que un gas ionizado sea considerado un plasma [18]:

$$\omega_p \tau > 1$$

Por otro lado, si el plasma se expone a un campo eléctrico externo, sus electrones libres se redistribuirán de tal manera que el campo eléctrico que produzcan en esa configuración lo neutralice, tal como lo harían los electrones libres en un conductor.

Se puede demostrar [18] resolviendo la ecuación de Poisson, que el potencial de un plasma en presencia de una carga  $Q$  está dado por [18]:

$$\Phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r} \exp(-r/\lambda_D)$$

donde  $\lambda_D$  se conoce como la *longitud de Debye* [18]:

$$\lambda_D \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T}{n_e e^2}}$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura de los electrones.

Nótese que cuando  $r \rightarrow 0$ , el potencial es esencialmente el de una carga libre en el vacío, mientras que si  $r \gg \lambda_D$ , el potencial tiende a cero más rápido que la carga libre en el vacío. Esto se debe al apantallamiento de Debye. Se puede observar que el apantallamiento aumenta con la energía, debido a que los electrones adquieren más de la energía cinética que requieren para superar la atracción Coulombiana asociada al potencial de interacción. También puede notarse que la longitud de Debye es menor para un plasma más denso debido a que hay más electrones disponibles para producir la nube de apantallamiento.

Si la dimensión  $L$  del sistema físico es mucho mayor que  $\lambda_D$ , los campos eléctricos

## 2 Teoría

externos pueden ser apantallados en una distancia corta comparada con  $L$ , conservando el bulto del plasma neutro. Es por eso que se dice que el plasma es cuasi neutral, de manera que la densidad de electrones se parece mucho a la de los iones:  $n_e \simeq n_i$  (número de partículas por unidad de volumen). Por lo tanto, un segundo criterio importante para que un gas sea considerado un plasma es que [18]:

$$L \gg \lambda_D$$

El concepto de apantallamiento requiere la presencia de un número suficientemente grande de partículas para que la teoría de Debye sea significativa en el sentido estadístico. Para ello, se define el *parámetro del plasma*, que es el número de partículas dentro de una esfera de Debye [18]:

$$n_D = n_0 \left[ \frac{4\pi\lambda_D^3}{3} \right] = \frac{1.38 \times 10^6 T_e^{3/2}}{n_0^{1/2}}$$

donde  $n_0 \simeq n_e \simeq n_i$ , y  $T_e$  es la temperatura de los electrones (en K). Por lo tanto, un tercer criterio para que un gas sea considerado un plasma es [18]:

$$n_D \gg 1$$

### 2.0.3. Equilibrio Termodinámico y ETL

En el caso ideal en que la temperatura de los iones, electrones libres y especies neutras del plasma coincide, las partículas poseen una distribución de velocidades Maxwell-Boltzmann. Si además, la distribución de energía de la radiación del plasma sigue la ley de Planck, se dice que el plasma se encuentra en ET.

En la práctica, la radiación se escapa del plasma y por lo tanto, los fotones no se encuentran en equilibrio con los iones, electrones libres y especies neutras. Por ello, se

dice que el plasma se encuentra en ETL.

## 2.0.4. Método de Boltzmann

Cuando en el plasma hay ETL, la distribución Maxwelliana de la velocidad es [7]:

$$f_M = (m/2\pi kT)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT)$$

donde  $m$  y  $v$  son la masa y la velocidad del electrón. La población de los niveles de energía está dado por la distribución de Boltzmann [7]:

$$N_j/N_0 = (g_j/Z) \exp(-E_j/kT)$$

donde el sufijo  $j$  se refiere al  $j$ -ésimo nivel de energía, y  $N_0$  es el número total del especies,  $N_j$  es la población del nivel superior de energía  $E_j$ ,  $g_j$  es el peso estadístico del nivel de energía y  $Z$  es la función de partición (usualmente el peso estadístico del estado base). La intensidad de una línea espectral está dado por [7]:

$$I = \frac{hcgAN}{4\pi\lambda} = \frac{hcAN_0}{4\pi\lambda} \frac{N}{N_0} = \frac{hcgAN_0}{4\pi\lambda} \frac{g \exp(-E/kT)}{Z}$$

donde  $\lambda$  es la frecuencia de la línea espectral y  $A$  la probabilidad de transición.

Rearreglando la ecuación anterior y obteniendo el logaritmo natural [7]:

$$\ln \left( \frac{I\lambda}{gA} \right) = -\frac{E}{kT} + \ln \left( \frac{hcN_0}{4\pi Z} \right)$$

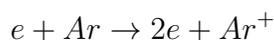
Al escoger líneas cuyos valores de  $g$ ,  $A$  y  $E$  sean conocidos, y midiendo la intensidad relativa  $I$ , se puede graficar la ecuación anterior  $E$  vs  $\ln \left( \frac{I\lambda}{gA} \right)$ . Si se obtiene una recta, entonces la distribución de población de los niveles de energía es la de Boltzmann, y la ordenada al origen es  $\ln \left( \frac{hcN_0}{4\pi Z} \right)$  y la pendiente  $-\frac{1}{kT}$ . Algunos factores claves para obtener

una buena gráfica de Boltzmann son: una buena medición de la intensidad de las líneas espectrales, probabilidades de transición precisas y niveles superiores de energía bien espaciados.

### 2.1. Pulverización catódica por RF

Los plasmas discutidos en el capítulo anterior son un estado de la materia idealizado. Se supone que todas las partículas del mismo tipo se encuentran en equilibrio térmico, y que por lo tanto, se caracterizan con una temperatura única. Además, el plasma no se encuentra en contacto con ninguna superficie. Estas suposiciones no son válidas para los plasmas que se generan en la práctica. A estos plasmas se les conoce como descargas brillantes.

Las descargas brillantes pueden ser generadas por corriente directa o alternante. La descarga eléctrica por corriente directa se realiza entre un par de electrodos en un ambiente de gas neutro. En un gas neutro existen de manera natural electrones libres. Estos electrones son acelerados hacia el ánodo, adquiriendo la energía cinética que les provee el campo eléctrico. En su camino, colisionan con otras partículas de su misma masa, y por transferencia de energía cinética, las ionizan. La ionización más importante ocurre cuando un electrón primario remueve un electrón de un átomo, produciendo un ion positivo y dos electrones [19]:



Los dos electrones producidos por la colisión ionizante serán acelerados hacia el ánodo, y ellos también podrán producir a su vez más colisiones ionizantes. Es por este proceso de multiplicación que la descarga brillante se mantiene.

Si el gas tiene suficiente densidad, se produce un plasma brillante. La luz visible ca-

racterística de las descargas brillantes se debe a la relajación de las partículas excitadas que se producen por las colisiones.

Cuando se desea cubrir el cátodo con un material aislante para usarlo como blanco, no se puede utilizar un campo eléctrico de corriente directa. Esto se debe a que el aislante se comporta como un capacitor en el circuito. La superficie se carga al potencial de la fuente de poder, y deja de conducir corriente. Sólo mientras se carga hay una corriente en el circuito. Es por ello que no puede generarse una descarga brillante con una descarga de corriente directa si un material aislante cubre alguno de los electrodos. Sin embargo, si se utiliza una fuente de voltaje alterno, la corriente en el circuito oscila también pero con una diferencia de fase de  $\frac{\pi}{2}$ . Si la mitad del periodo de la fuente es menor que el tiempo que tarda en cargarse la superficie del aislante, la descarga se sustentará de manera prácticamente continua. La frecuencia estándar elegida por convención internacional es 13.56 MHz, ya que no interfiere con las señales de comunicación. La sustentación de la descarga ya no se basa en la emisión de electrones secundarios del cátodo. Los electrones recogen la energía del campo eléctrico que necesitan para provocar ionizaciones mientras oscilan de un lado a otro.

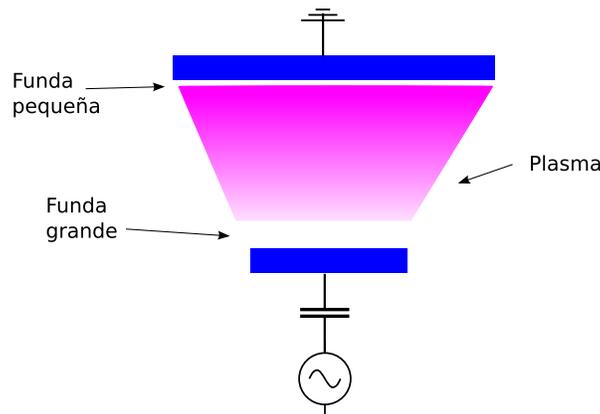
Las descargas brillantes son un tipo de plasma altamente fuera de equilibrio ya que la temperatura de los electrones es mucho mayor que la de los iones. Además, debido a que la masa de los electrones es mucho menor a la de los iones, la movilidad electrónica es enorme comparada con la iónica. Esto da lugar a que todas las superficies aislantes con las que interacciona el plasma se carguen negativamente y adquieran un *potencial flotante* que frena el flujo electrones. Se llama así porque el potencial (negativo) se ajusta hasta que la densidad de corriente de los iones y la de los electrones sea igual. En esta capa externa del plasma no se preserva la cuasi-neutralidad. Como su potencial es negativo, la baja densidad electrónica da lugar a una reducción de las colisiones que excitan a los iones. Dichas reacciones llevan a que las especies excitadas emitan

## 2 Teoría

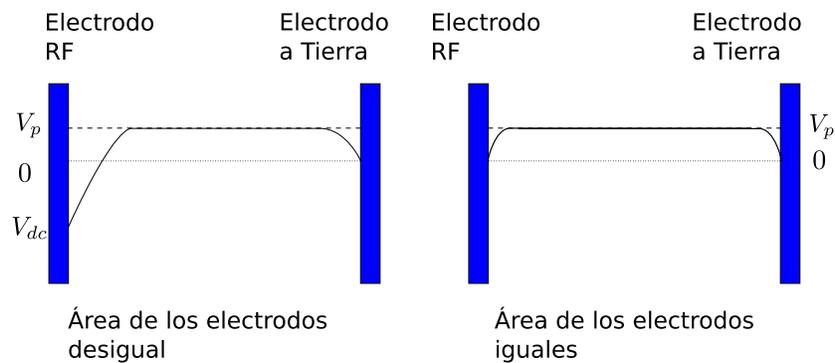
luz, y por ello, la región de la capa no brilla tanto como el bulto del plasma. Se le denomina *funda del plasma*. (Figuras 2.1 y 2.4). Su espesor mide típicamente entre 0.01 y 1 centímetro. El resto del plasma es equipotencial. Este potencial se denomina *potencial del plasma*. El potencial del plasma es constante en descargas de corriente directa pero varía con el tiempo en descargas de corriente alterna. En la configuración simétrica, la barrera de potencial  $V_p - V_0$  que los electrones tienen que superar para alcanzar cualquier superficie cargada es igual al potencial con el que se aceleran los iones para causar pulverización catódica en el blanco (Figura 2.3). Típicamente, la energía con la que los iones son acelerados hacia el cátodo es entre algunos electrón-volts y algunas decenas de electrón-volts.

En la configuración asimétrica, una vez que la descarga RF se establece, el electrodo cubierto por el aislante se polariza negativamente al potencial flotante en adición al voltaje alternante al que está sometido. El resultado es un desplazamiento DC equivalente al potencial flotante. Es por esta razón que a pesar de que el ánodo y el cátodo se alternan por el voltaje RF, el electrodo donde se coloca el aislante funge como el cátodo la mayoría del tiempo, y por lo tanto, la pulverización ocurre durante casi todo el ciclo, si no es que todo el tiempo. En promedio el ánodo se encuentra al potencial del plasma  $V_p$  mientras que el cátodo al potencial  $V_{dc} + V_p$ . En la configuración simétrica las cosas son dramáticamente distintas. Debido a que el área de los electrodos es igual, en promedio el potencial es igual en ambos electrodos y por ello, en el electrodo conectado a la fuente RF no se genera un desplazamiento DC (Figura 2.2).

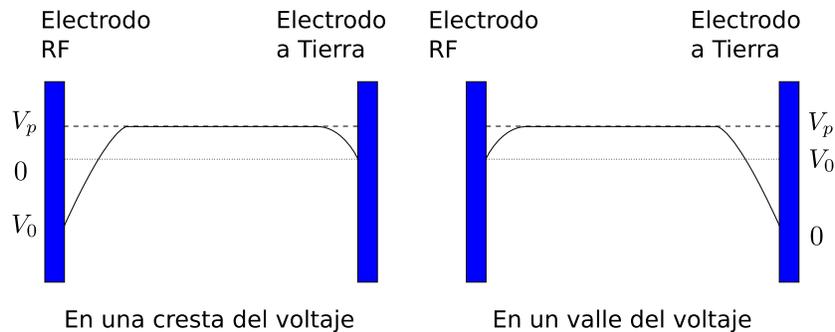
Todos los sistemas RF tienen un capacitor variable y un acoplador de impedancias entre el generador RF y el cátodo debido a que, para asegurar la máxima transferencia de potencia al plasma, la impedancia salida del generador debe ser igual a la impedancia de entrada del plasma. Variando la capacitancia, la impedancia efectiva del plasma (la impedancia del plasma y del capacitor) puede ser igualada a la de la fuente de



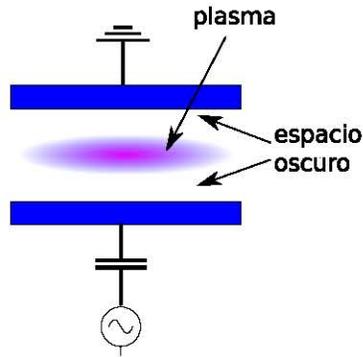
**Figura 2.1:** Diagrama que ilustra (cualitativamente) los tamaños relativos de las fundas que se forman alrededor de los electrodos cuando la configuración de la cámara es asimétrica.



**Figura 2.2:** Potencial promedio en función de la posición en la configuración asimétrica (izquierda) y simétrica (derecha).



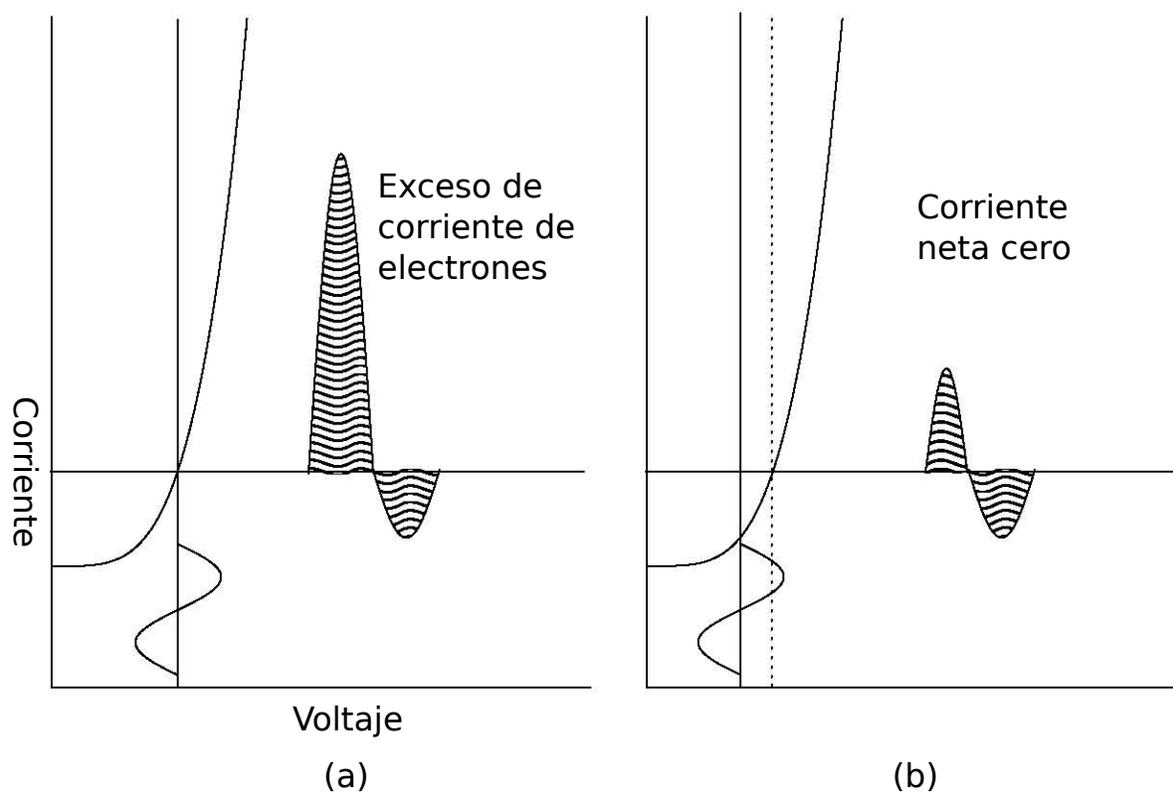
**Figura 2.3:** En el esquema se ilustra el potencial en función de la posición en dos instantes distintos cuando la configuración es simétrica.



**Figura 2.4:** El esquema ilustra que el espacio oscuro que se forma alrededor de electrodos de la misma área son iguales.

RF. El óxido de zinc es un aislante a temperatura ambiente. Sin embargo, debido al bombardeo de electrones en el blanco, la temperatura aumenta y convierte al óxido de zinc en conductor. Esta es otra razón por la cual es necesario incluir un capacitor entre el blanco y el acoplador de impedancias si se desea hacer pulverización catódica por radiofrecuencias. Este capacitor impone la condición de que no hay corriente neta durante un ciclo. Esto genera un desplazamiento DC en el cátodo, y la pulverización catódica ocurre en el blanco la mayoría del tiempo. Una explicación del desplazamiento DC que se genera en el electrodo aislante fue proveída por Butler y Kino [19]. Una sonda introducida en un plasma no puede conducir corriente debido a que se carga al potencial flotante y esto provoca que la densidad de corriente de los iones y los electrones sea igual en la superficie. Si un voltaje se aplica a la sonda, la corriente estará dada por la gráfica que se ilustra en la Figura 2.5. Si la sonda está conectada a un voltaje RF, habrá un exceso de corriente neta de electrones (Figura 2.5 (a)). Sin embargo, debido a que la corriente neta debe de ser cero, habrá un desplazamiento DC (Figura 2.5 (b)).

Por otro lado, la geometría del reactor también juega un rol muy importante. Para deducir sus efectos, utilizamos la ecuación de Child-Langmuir ya que expresa la relación entre la densidad de flujo de iones  $J$ , la caída de potencial en la funda del plasma  $V$  a través de la distancia  $d$  y la masa de los iones  $m$  [9]:



**Figura 2.5:** Desplazamiento DC en el voltaje de la superficie de un electrodo cubierto por un aislante y conectado a una fuente de radiofrecuencias.

## 2 Teoría

$$J = \frac{K}{\sqrt{m}} \frac{V^{\frac{3}{2}}}{d^2}$$

donde  $K$  es una constante. La densidad de corriente de los iones positivos debe ser igual tanto en el ánodo como en el cátodo, de lo cual resulta la siguiente ecuación para los voltajes de los espacios oscuros de ambos electrodos (Figura 2.4) [9]:

$$\frac{V_a^{\frac{3}{2}}}{d_a^2} = \frac{V_c^{\frac{3}{2}}}{d_c^2} \quad (2.1)$$

donde los sufijos  $a$  y  $c$  denotan ánodo y cátodo respectivamente. Los espacios oscuros en el plasma son áreas de limitada conductividad y pueden ser modelados como capacitores [9]:

$$C = \frac{A}{d} \quad (2.2)$$

donde  $C$  es la capacitancia y  $A$  el área del electrodo. El potencial del plasma está determinado por el cociente de las capacitancias de los espacios oscuros, los cuales a su vez, dependen del cociente de las áreas del ánodo y el cátodo. Un voltaje RF se separará entre dos capacitancias en serie de acuerdo con [9]:

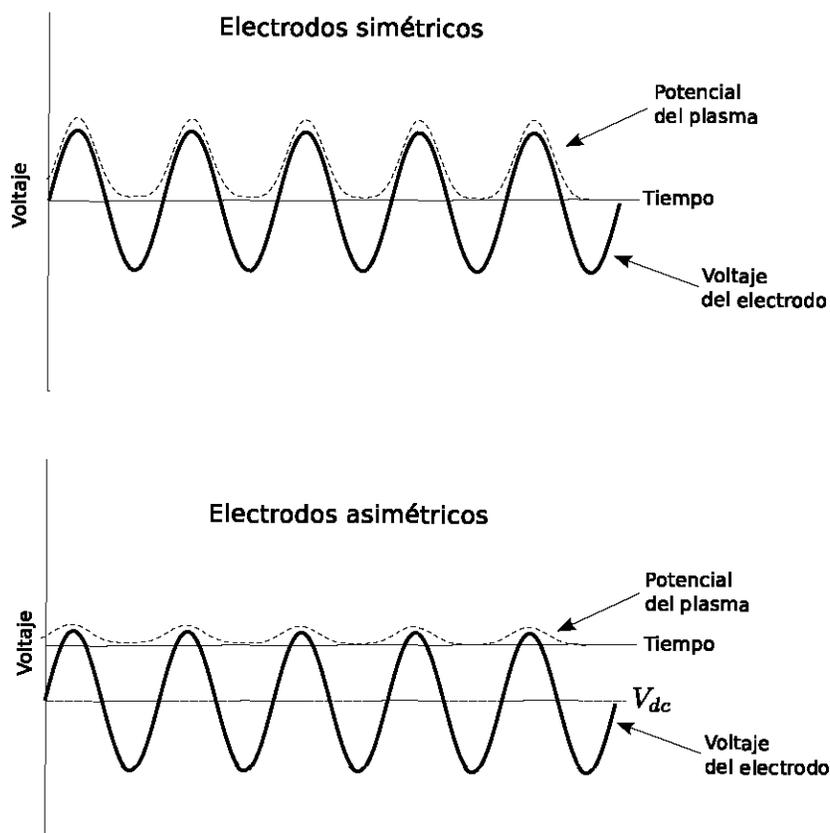
$$\frac{V_c}{V_a} = \frac{C_a}{C_c} \quad (2.3)$$

Usando las ecuaciones 2.2 y 2.3, obtenemos que:

$$\frac{V_c}{V_a} = \left( \frac{A_a}{A_c} \right) \left( \frac{d_c}{d_a} \right)$$

Sustituyendo en 2.1, obtenemos:

$$\frac{V_c}{V_a} = \left( \frac{A_a}{A_c} \right)^4$$



**Figura 2.6:** En las gráficas se muestra que el potencial del plasma siempre es positivo, muy parecido al voltaje del ánodo. Cuando los electrodos son asimétricos, se forma un voltaje DC negativo en el cátodo, lo cual reduce el potencial del plasma.

Esta importante ecuación demuestra que si ambos electrodos tienen la misma área, la pulverización catódica ocurrirá en ambas superficies. Si el área del cátodo es significativamente más pequeña que las otras superficies en contacto con el plasma, el potencial del plasma sería pequeño y habría poca pulverización en el ánodo, mientras que la pulverización del cátodo sería muy efectiva (Figura 2.6). En los sistemas usuales de pulverización catódica, el ánodo y toda la cámara están conectados a Tierra, lo cual crea un espacio oscuro donde difícilmente hay un poco de pulverización.

## 2.2. Películas delgadas de óxido de zinc

### 2.2.1. Nucleación

Un cristal se forma a partir de una solución o de un vapor mediante el proceso de nucleación. Consiste de un proceso estocástico en el que átomos o moléculas se ordenan en un arreglo periódico formando núcleos.

La nucleación puede ser homogénea, en ausencia de partículas externas o cristales en la solución, o heterogénea, en presencia de partículas externas en la solución o la fase gaseosa.

La fuerza motriz que se necesita para la nucleación y crecimiento de un cristal se denomina *sobresaturación* y se define como la diferencia de potencial químico entre la molécula en la solución o fase gaseosa  $\mu_s$  y la del bulto en la fase cristalina  $\mu_c$  [10]:

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_c$$

La ecuación anterior puede expresarse como [10] [10]:

$$\Delta\mu = kT \ln S$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta y  $S$  es el cociente de sobresaturación. Cuando  $\Delta\mu > 0$  se dice que la solución está sobresaturada, lo cual significa que la nucleación es posible, mientras que cuando  $\Delta\mu < 0$  la solución está subsaturada y habrá disolución.

La forma del cociente de sobresaturación depende del sistema en consideración (gas/sólido, líquido/sólido).

### Radio crítico

El trabajo necesario para formar un grupo de  $n$  moléculas es la diferencia de energía libre del sistema en su estado final e inicial, más un término relacionado a la formación de una interfaz entre el núcleo y la solución. Suponiendo que el núcleo es esférico y que cada molécula en el cristal ocupa un volumen  $V$ , entonces cada núcleo contendrá  $\frac{4\pi r^3}{3V}$  moléculas, de manera que [10]:

$$\Delta G_T = -\frac{4\pi r^3}{3V}\Delta\mu + 4\pi r^2\sigma$$

donde  $r$  es el radio del núcleo,  $\sigma$  es la densidad superficial de energía libre.

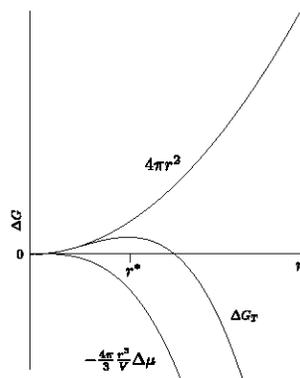
La Figura 2.7 muestra una gráfica de  $\Delta G_T$  como función de  $r$ . Se puede ver que la función alcanza un máximo, lo cual representa una barrera energética que tiene que ser superada para lograr la nucleación. El valor de este radio máximo se denomina radio crítico y su valor es [10]:

$$r^* = \frac{2\sigma V}{kT \ln S}$$

La gráfica nos dice que los grupos de partículas que tienen un radio menor al radio crítico tienden a disolverse debido a que es energéticamente más favorable desaparecer que crecer. Por ello, un grupo de radio  $r^*$  es el núcleo de menor tamaño capaz de crecer y por ello se denomina *núcleo crítico*. Por otro lado, de la ecuación anterior se puede inferir que el valor de  $r^*$  decrece al aumentar la sobresaturación, lo cual significa que la probabilidad de obtener nucleación en un sistema es más alta al aumentar la sobresaturación.

### 2.2.2. Modos de crecimiento

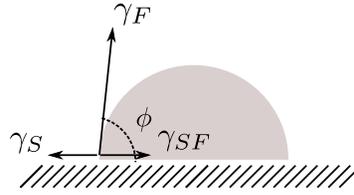
Los tres modos de nucleación y crecimiento básicos son los siguientes (Figura 2.10):



**Figura 2.7:** En la gráfica se muestra la forma cualitativa de las funciones  $4\pi r^2$  y  $-\frac{4\pi}{3} r^3 \Delta\mu$ , y cómo se suman para dar lugar a la energía libre del núcleo.

- **Volmer-Weber:** la nucleación de la película ocurre en forma de núcleos tridimensionales discretos en la superficie del sustrato. Tanto el número de núcleos como su tamaño aumentan en la superficie del sustrato. Eventualmente, los núcleos crecen en tamaño hasta que se juntan para formar una película continua. Las islas son un conglomerado de átomos adsorbidos.
- **Frank-Van der Merwe:** la nucleación ocurre en forma de monocapa. Eventualmente las monocapas crecen hasta formar una monocapa continua que cubre todo el sustrato. El proceso se repite de manera que el depósito aumenta capa por capa.
- **Stranski-Krastanov:** este modelo combina las características de el crecimiento capa por capa y la nucleación tridimensional en forma de isla.

Una distinción formal entre los distintos modos de crecimiento se basan en la energía de la interfaz o superficie  $\gamma$ . También puede ser interpretada como una fuerza por unidad



**Figura 2.8:** Diagrama que muestra la dirección de la energía libre de superficie del sustrato  $\gamma_S$ , de la película  $\gamma_F$  y de la de la interfaz sustrato-película  $\gamma_{SF}$  para la caracterización de los modos de crecimiento.

de longitud de una frontera, y por lo tanto, la fuerza de equilibrio en un punto donde el sustrato y la superficie de isla tridimensional se tocan puede expresarse como (Figura 2.8) [11]:

$$\gamma_S = \gamma_{SF} + \gamma_F \cos \phi$$

donde  $\gamma_S$  es la energía libre de superficie del sustrato,  $\gamma_F$  la de la película y  $\gamma_{SF}$  la de la interfaz sustrato-película. Usando la ecuación anterior podemos distinguir entre los dos modos límites por el ángulo  $\phi$ :

Crecimiento Volmer-Weber:  $\phi > 0, \gamma_S < \gamma_F + \gamma_{SF}$

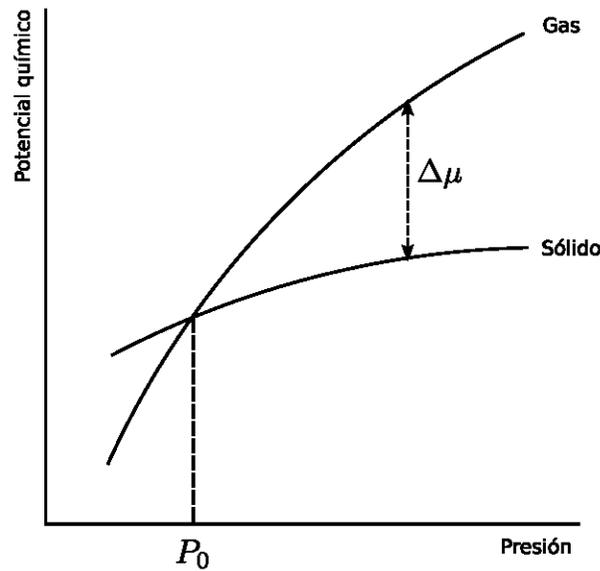
Crecimiento Frank-Van der Merwe:  $\phi = 0, \gamma_S \geq \gamma_F + \gamma_{SF}$

Sin embargo, debido a que las partículas cambian de vapor a sólido a presión  $p$ , el cambio en la energía libre de Gibbs es [11]:

$$\Delta G = n\Delta\mu = nkT \ln(p/p_0)$$

El cociente  $p/p_0$  es el grado de sobresaturación, donde  $p_0$  es la presión de vapor de equilibrio (Figura 2.9). Como ya se ha mencionado antes, la sobresaturación es la fuerza motriz para formación de la película delgada a partir de una fase gaseosa. Tomando en cuenta este término, las condiciones para crecimiento en forma de capa o de isla son:

Crecimiento Volmer-Weber:  $\gamma_S < \gamma_F + \gamma_{SF} + nkT \ln(p/p_0)$



**Figura 2.9:** El objetivo de esta imagen es ilustrar el significado de la presión de equilibrio  $P_0$  y de la diferencia de potencial químico  $\Delta\mu$ .



**Figura 2.10:** Modos de crecimiento de las películas delgadas.

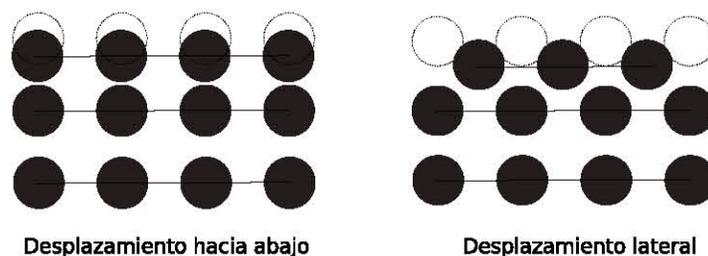
Crecimiento Frank-Van der Merwe:  $\gamma_S \geq \gamma_F + \gamma_{SF} + nkT \ln(p/p_0)$

A partir de estas expresiones se puede inferir que el modo de crecimiento puede ser controlado cambiando las condiciones de sobresaturación.

Las orientaciones cristalográficas y los detalles topográficos de las islas es aleatorio, de manera que cuando se tocan durante el crecimiento se incorporan a la película fronteras de grano, defectos de línea y de punto, entre otros, debido al desajuste entre las configuraciones geométricas y orientaciones cristalográficas.

### 2.2.3. Energía de superficie

Las partículas de la superficie de un sólido tienen un exceso de enlaces que no se satisfacen debido a que tienen menos primeros vecinos que las partículas del bulto. Este



**Figura 2.11:** Debido al exceso de enlaces de las partículas de la superficie, la estructura está deformada. Generalmente las partículas de la superficie se desplazan hacia abajo o lateralmente respecto a la capa inferior inmediata.

exceso de enlace en las partículas de la superficie provoca una fuerza dirigida hacia el bulto que disminuye la distancia entre las partículas de la superficie y la subcapa adyacente. Cuando más pequeño es el grano, mayor es la reducción de su tamaño. También podría ocurrir que la capa exterior de las partículas se corra lateralmente (Figura 2.11).

La energía extra que poseen las partículas de la superficie debida al exceso de enlaces se denomina *energía de superficie* o tensión de superficie  $\gamma$ . Es la energía necesaria para crear una unidad de área de superficie [13]:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{n,T,P}$$

donde  $A$  es el área de la superficie.

Una fuerza extra es necesaria para jalar a los átomos de la superficie a su posición original. Ignorando las interacciones con vecinos de orden mayor a 1, y suponiendo que la fuerza del enlace es  $\epsilon$  tanto para partículas de la superficie como del bulto, la energía de superficie está dada por [13]:

$$\gamma = \frac{1}{2} N_b \epsilon \rho$$

donde  $N_b$  es el número de enlaces rotos, y  $\rho$  es el número de átomos por unidad de

## 2 Teoría

área (la densidad de atómica de superficie).

Esta ecuación es sólo aplicable para sólidos de estructura rígida en los que no hay relajación.

Calculemos las energías de superficie para un cristal de estructura cúbica centrada en las caras con constante de red  $a$ . Un átomo en el bulto tiene un número de coordinación 12. Los números de coordinación de los planos (100) y (111) son 4 y 6 respectivamente (Figura 2.12). El resto de los enlaces son 8 y 6 respectivamente, y se encuentran distribuidos equitativamente en la parte superior e inferior del plano correspondiente; por lo tanto, el número de enlaces por átomo en los planos (100) y (111) son 4 y 3 respectivamente. Las energías de superficie correspondientes son [13]:

$$\gamma_{(100)} = \frac{1}{2} \frac{2}{a^2} 4\epsilon = \frac{4\epsilon}{a^2}$$

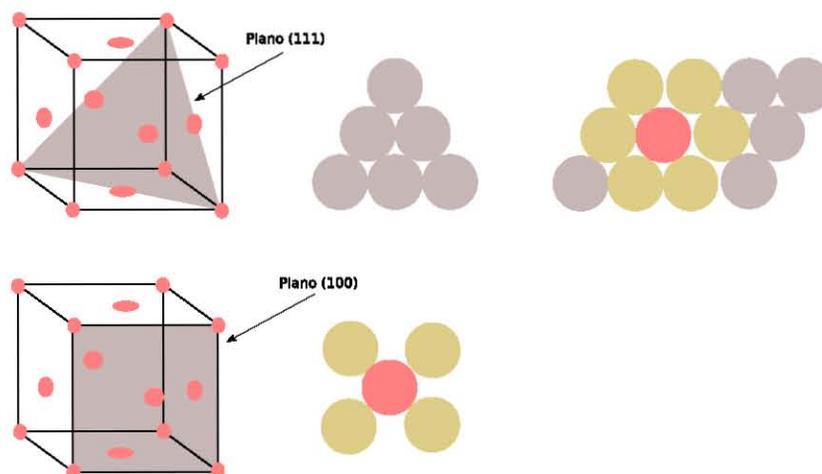
$$\gamma_{(111)} = \frac{2\sqrt{3}\epsilon}{a^2}$$

de manera que  $\gamma_{(111)} < \gamma_{(100)}$

Podemos concluir que el cristal crecerá de manera que su superficie total tenga menor energía. Las superficies que encierran el cristal tendrán los menores índices de Miller dada una cierta estructura de repetición debido que su energía de superficie es menor. Esto explica por qué la forma del grano generalmente está acotada por superficies planas con índices de Miller pequeños.

### 2.2.4. Estructura cristalina del óxido de zinc

El óxido de zinc es un semiconductor de brecha de energía ancha (3.4 eV), piezoeléctrico, de alta movilidad electrónica y buena transparencia. El dopage natural del óxido de zinc es tipo n. Cada ion de oxígeno tiene cuatro iones de zinc en configuración tetrahédrica



**Figura 2.12:** Primero tomamos la distribución de átomos que se encuentran sobre un cierto plano que corta al cristal, y luego con esa estructura fundamental llenamos el espacio para visualizar el número de primeros vecinos. El punto rojo denota a una partícula arbitraria del corte, y los amarillos primeros vecinos.

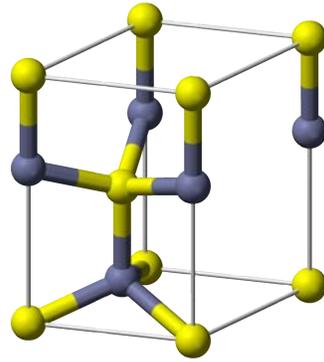
y viceversa. El ángulo entre cada par de enlaces es  $109.5^\circ$ . La geometría tetrahédrica es el resultado de la hibridación electrónica  $sp^3$  [15].

El óxido de zinc generalmente cristaliza en tres fases: la estructura hexagonal wurzita, zinc blenda y en estructura de sal de roca.

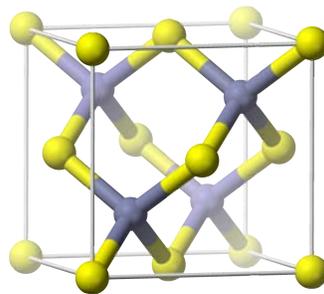
La estructura cristalina natural del óxido de zinc es la estructura hexagonal wurzita. A temperatura ambiente tiene constantes de red  $a = b = 0.3249$  nm y  $c = 0.5204$  nm, y el ángulo entre los ejes  $a$  y  $b$  es  $120^\circ$ . Su celda primitiva es un paralelepípedo oblicuo con cuatro átomos en la base situados en  $Zn^{2+}(0, 0, 0)$ ,  $Zn^{2+}(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ ,  $O^{2-}(0, 0, \frac{3}{8})$  y  $O^{2-}(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8})$  (Figura 2.13).

La estructura cúbica zinc blenda es obtenida únicamente por crecimiento epitaxial (en un sustrato de tipo zinc blenda). La celda primitiva es una cúbica centrada en las caras con dos átomos en la base: uno en  $(0,0,0)$  y otro en  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  (Figura 2.14).

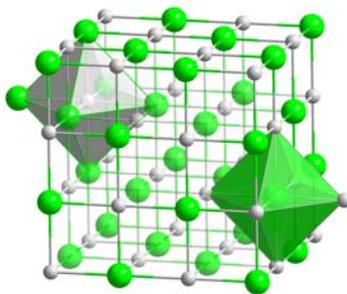
La celda primitiva de la estructura sal de roca es una cúbica centrada en las caras, con dos átomos en la base, uno en  $(0,0,0)$  y otro en  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ . La aplicación de una presión



**Figura 2.13:** Estructura wurzita hexagonal



**Figura 2.14:** Estructura zinc blende



**Figura 2.15:** Estructura sal de roca

hidrostática de  $p \sim 10$  GPa lleva a una transición de fase de la estructura wurzita a sal de piedra. (Figura 2.15).



## 3 Medición

En este capítulo se discute la necesidad de utilizar un acoplador de impedancias entre la descarga y el generador para transferir la mayor cantidad de potencia [12], y del uso del magnetrón para el incremento de la pulverización del blanco [19]. Se discuten los principios físicos de la microscopía electrónica de barrido para la visualización de la superficie de la película [20], así como la determinación de su composición [21]. Más adelante, se habla de los fundamentos de difracción de rayos X para la determinación de la estructura cristalina, el tamaño del grano y las micro- y macrodeformaciones [16, 22-27]. También se habla de los principios físicos que dan lugar a las ondulaciones en el espectro de transmitancia [28] y finalmente se discuten someramente algunos puntos importantes sobre la técnica de perfilometría [25].

### 3.1. Acoplador de impedancias

Considera una fuente AC conectada a una cámara de descarga de impedancia  $Z_D$ , como en la Figura 3.1 donde:

$$Z_D = R_D + iX_D$$

donde  $R_D$  es la resistencia de la descarga y  $X_D$  es la reactancia de la descarga. La

### 3 Medición

potencia que fluye a través de la descarga está dada por:

$$P_D = \frac{1}{2} \Re(V_D I^*) \quad (3.1)$$

donde  $V_D$  es el voltaje complejo a través de la descarga e  $I^*$  el complejo conjugado de la corriente que fluye. Resolviendo para  $I_D$  y  $V_D$  obtenemos:

$$I = \frac{V_F}{R_F + R_D + iX_D} \quad (3.2)$$

$$V_D = I(R_D + iX_D) \quad (3.3)$$

donde  $V_F$  y  $R_F$  son el voltaje y la resistencia de la fuente. Sustituyendo las ecuaciones 3.2 y 3.3 en 3.1 obtenemos:

$$P_D = \frac{1}{2} V_F^2 \frac{R_D}{(R_F + R_D)^2 + X_D^2}$$

Si los parámetros  $V_F$  y  $R_F$  están fijos, la mayor transferencia de potencia AC ocurre cuando:

$$\frac{\partial P_D}{\partial R_D} = 0$$

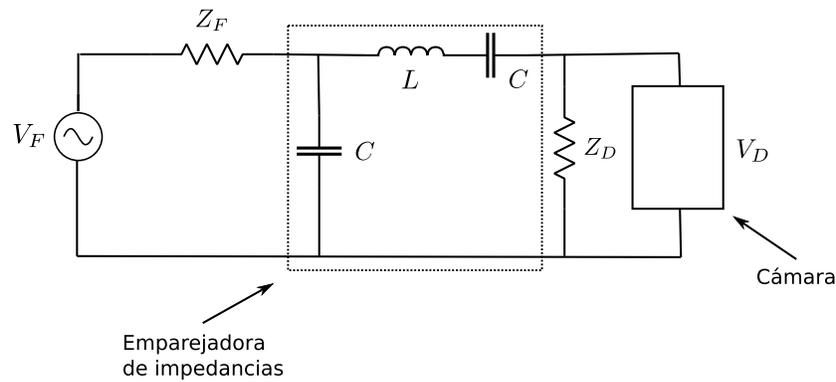
ocurre para

$$X_D = 0, R_D = R_F$$

y la potencia máxima es:

$$P_{max} = \frac{1}{4} \frac{V_F^2}{R_F}$$

Este resultado nos demuestra que la máxima transferencia de potencia se obtiene



**Figura 3.1:** Circuito electrónico de la cámara de vacío que contiene al plasma, con la emparejadora de impedancias (dentro de la zona punteada), y la fuente de poder.

cuando las resistencias de la fuente y la descarga coinciden. Como  $X_D$  no es cero, se tiene que utilizar un emparejador de impedancias con la menor pérdida posible entre la resistencia y la fuente de poder. Por lo tanto la potencia transferida al plasma es una función del diseño de la emparejadora de impedancias.

## 3.2. Magnetrones

Los magnetrones intentan atrapar a los electrones cerca del blanco con el propósito de incrementar su efecto ionizante. Esto se logra con un campo eléctrico perpendicular a uno magnético.

Considera un electrón emitido perpendicularmente a la superficie del blanco con una velocidad  $v$  en una región de campo magnético paralelo a su superficie, orientado hacia adentro del papel y sin campo eléctrico como se ilustra en la Figura 3.2. El electrón describirá un semicírculo de radio  $r = mv/Be$  y regresará a la superficie con velocidad  $v$ , si es que no colisiona durante su ruta. Por lo tanto, el efecto del campo magnético es atrapar al electrón cerca de la superficie de la que fue emitido.

Para examinar mejor la situación en el contexto de la pulverización catódica auxi-

### 3 Medición

liada con un magnetrón, en el blanco habrá un fuerte campo eléctrico en la región del espacio oscuro, y un campo magnético paralelo a la superficie del blanco. Supongamos que el campo eléctrico decrece linealmente a través del espacio oscuro de anchura  $L$ . Esta aproximación es adecuada para propósitos ilustrativos. Si  $y$  es la dimensión perpendicular a la superficie del blanco, y la superficie del blanco se encuentra en  $y = 0$ , entonces

$$E = E_0 \left(1 - \frac{y}{L}\right)$$

donde  $E_0$  es el campo en el blanco. Sea  $x$  la distancia a lo largo del blanco desde el punto de emisión de un electrón secundario. Este electrón será rápidamente acelerado, inicialmente lejos del blanco, debido al fuerte campo eléctrico perpendicular a la superficie. La ecuación de movimiento será:

$$a_x = \frac{Bev_y}{m}$$

$$v_x = \frac{Bey}{m}$$

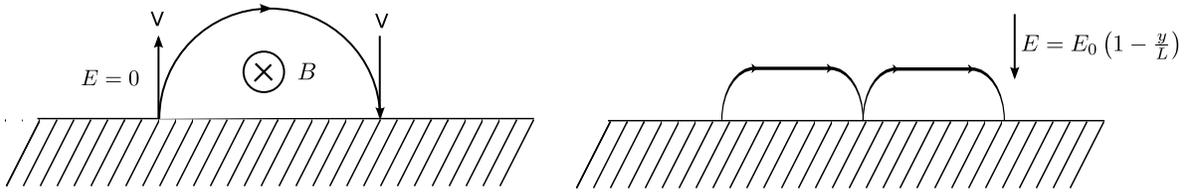
$$a_y = \frac{eE - Bev_x}{m}$$

La ecuación diferencial de movimiento que resulta se puede resolver analíticamente y da como resultado:

$$y = \frac{eE_0}{m\omega^2}(1 - \cos\omega t)$$

donde

$$\omega^2 = \frac{eE_0}{md} + \frac{e^2B^2}{m^2}$$



**Figura 3.2:** En la figura de la izquierda se muestra la trayectoria semicircular que describiría una partícula de carga negativa que se encuentra en un campo magnético que entra en el papel, mientras que en la derecha se muestra que la partícula seguiría una trayectoria cicloidal cuando además hay un campo eléctrico que decrece linealmente al alejarse de la superficie del blanco.

En ausencia del campo eléctrico,  $\omega = eB/m$ . Esto se conoce como la *frecuencia de ciclotrón*. En ausencia de una superficie emisora, el electrón rotaría alrededor de las líneas de campo magnético con esa frecuencia.

Con la superposición del campo eléctrico, las órbitas se vuelven *cicloidales* siempre y cuando el electrón se quede dentro del espacio oscuro.

El resultado final es que los electrones quedan atrapados en la región cercana a la superficie del cátodo, siempre y cuando no colisionen con otras partículas. Si colisionan, los electrones no podrán ser atrapados de manera efectiva, pero por otro lado queremos que los electrones hagan muchas colisiones ionizantes para mantener la descarga brillante, y el magnetrón les permite hacer esto antes de ser perdidos por recombinación en el ánodo ó en las paredes de la cámara.

### 3.3. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido utiliza [20] electrones secundarios o retrodispersados para obtener una imagen de la superficie de una muestra. Consiste básicamente de un cañón de electrones, lentes condensadoras y objetivas, bobinas de barrido, y los detectores de electrones retrodispersados y de electrones secundarios. Todo el equipo

### 3 Medición

se encuentra en vacío debido a que es necesario que los electrones no se pierdan por recombinación mientras viajan a los detectores. Véase la Figura 3.3.

El cañón de electrones está conformado por un filamento de Tungsteno, el ánodo y el cátodo. La fuente de electrones es el filamento de Tungsteno, el cual es calentado haciéndole pasar una corriente. No sólo emite luz, sino también se forma una nube de electrones alrededor del filamento. La nube de electrones es repelida por el cátodo. Los electrones son frenados por el cátodo y luego adquieren suficiente energía por el voltaje de aceleración y pasan a través del orificio que se encuentra en el ánodo. Véase la Figura 3.3.

Los electrones que salen “rociados” del cañón son enfocados en forma de haz por las lentes electromagnéticas. Aplicando una corriente a través de la bobina, se crea un campo magnético que condensa los electrones. La ventaja que una lente electromagnética tiene sobre una óptica, es que variando la corriente en la bobina se puede variar su longitud focal. Las lentes condensadoras cambian el ancho del haz mientras que las lentes objetivas enfocan el haz en un cierto punto.

Las bobinas de barrido son un conjunto de placas que se colocan alrededor del haz y, variando la diferencia de potencial entre ellas, el haz de electrones puede ser deflectado. El haz se manipula para que trace líneas a través de la muestra. La imagen se forma sincronizando los movimientos del haz con los de un tubo de rayos catódicos mediante un generador de barrido. Por otro lado, reduciendo el área barrida por las bobinas se puede aumentar la amplificación de una imagen.

Para entender cómo se genera la imagen, debemos de saber qué pasa cuando un haz de electrones interacciona con la superficie de una muestra. Los electrones energéticos que chocan contra la superficie no se reflejan siempre. Eso sólo ocurre si un electrón colisiona con el núcleo de un átomo de la muestra. Estos electrones se llaman *electrones retrodispersados*. Pero si uno de los electrones del haz colisiona con un electrón de

la muestra, podría sacarlo de su órbita. Se conocen como electrones secundarios. De hecho, un sólo electrón incidente, si es suficientemente energético, podría provocar una cascada de electrones secundarios hasta que no tenga energía suficiente para sacar más electrones de sus órbitas.

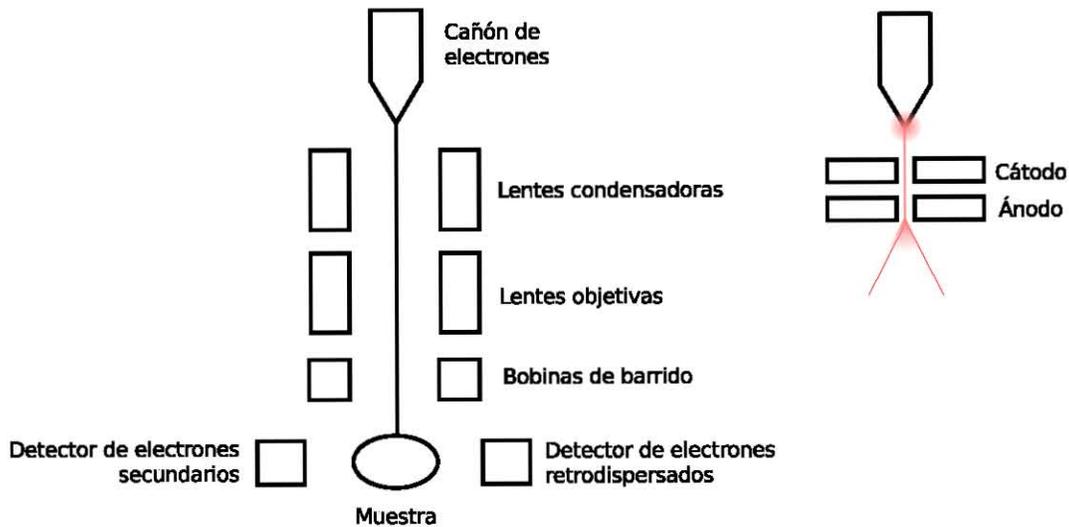
Tanto el detector de electrones retrodispersados como el de electrones secundarios se encuentran a voltajes del orden 10 kV. Su objetivo es recolectar los electrones que resultan del choque del haz de electrones contra la superficie.

Mientras el haz incidente barre cierta área de la superficie trazando rectas paralelas, el haz en el tubo de rayos catódicos reproduce exactamente lo mismo. Cuando el haz pasa sobre un valle, la cantidad de electrones secundarios que puede escapar de la superficie es menor que cuando pasa sobre una montaña. Pocos electrones secundarios son recolectados en el detector. Un punto oscuro en la pantalla fosforescente del tubo de rayos catódicos corresponde a pocos electrones recolectados en el detector, mientras que uno brillante, a una mayor cantidad de electrones secundarios. Es por esto que las imágenes de microscopio electrónico de barrido están disponibles únicamente en blanco y negro.

Si en lugar de detectar electrones secundarios se activa sólo el detector de electrones retrodispersados, la imagen es un mapeo de la densidad de la superficie de la muestra. El área de la muestra que tienen menor peso atómico no emite tantos electrones retrodispersados como un área de alto peso atómico.

## 3.4. Espectroscopía por energía dispersiva

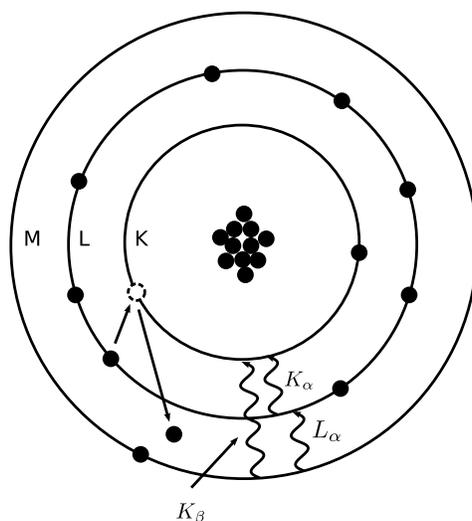
Los electrones retrodispersados y electrones secundarios no son las únicas señales que emiten los átomos de la muestra. Debido a que el cañón de electrones tiene un voltaje de aceleración del orden de 10 kV, los electrones secundarios en general provienen de



**Figura 3.3:** En la figura de la izquierda se muestran los elementos principales que constituyen a un microscopio electrónico de barrido. En la derecha se muestra un punta de tungsteno de la cual se emite una nube electrónica que es colimada al pasar a través de un cátodo hacia el ánodo.

las órbitas más internas de los átomos de la muestra. La capa más interna del átomo se designa con la letra  $K$  y tienen la mayor energía de enlace. Luego sigue la  $L$ ,  $M$  y  $N$ , con energía de enlace progresivamente menor. Las energías de enlace de los electrones son “características” de cada átomo. Cuando la energía de un electrón incidente, determinada por el voltaje de aceleración, excede la energía de enlace de una capa del átomo, la colisión expulsa al electrón del átomo, creando una vacancia. Un electrón de una capa de menor energía, que no necesariamente es adyacente, inmediatamente efectúa una transición a la vacancia, emitiendo un rayo X con una energía igual a la diferencia de energía de enlace entre las dos capas.

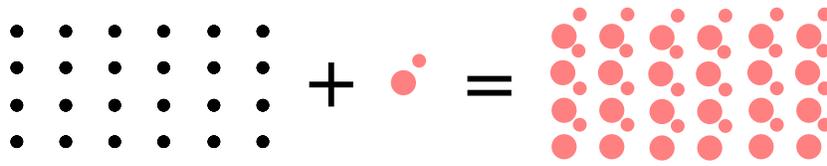
Los rayos X característicos están designados por la capa en donde se encuentra la vacancia llenada, y el sufijo  $\alpha$  y  $\beta$  indica si el electrón de transición proviene de la capa de menor energía adyacente ( $\alpha$ ) o de la segunda capa de menor energía ( $\beta$ ). Por ejemplo, un rayo  $K_\alpha$  se refiere al rayo X emitido cuando un electrón de transición proviene de la capa  $L$  a la  $K$ , mientras que es un rayo  $K_\beta$  si viene de la  $M$  a la  $K$  (Figura 3.4).



**Figura 3.4:** Modelo de distribución electrónica por capas.

Debido a que los elementos de menor número atómico tienen menos capas llenas, poseen un menor número de picos de rayos X. El carbono, por ejemplo, tiene sólo un pico, un  $K_{\alpha}$  en 282 eV. A mayor número atómico, mayor número de picos. Sin embargo, no son necesarios todos los picos de rayos X para identificar un elemento. Bastará con un rango de 0 a 20 keV para detectar todos los elementos desde boro hasta uranio. Al mismo tiempo que se realizan estudios por microscopía electrónica de barrido, se pueden analizar los rayos X que emite la misma región de la muestra cuya superficie se está estudiando.

Los estudios de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva [21] no sólo sirven para identificar sustancias en la superficie de una muestra, sino también para cuantificar los elementos que detecta. Los picos de rayos X son aproximados con una gaussiana, y tomando el cuenta el voltaje de aceleración de los electrones incidentes, se realizan cálculos para convertir el área bajo la curva en porcentaje de peso o porcentaje atómico.



**Figura 3.5:** Un cristal se genera con una base superpuesta sobre cada punto de la red.

## 3.5. DXR por ángulo rasante

### 3.5.1. Principios básicos

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que se utiliza para identificar las fases cristalinas presentes en un material, y para medir sus propiedades estructurales (orientación preferencial, tamaño del grano, composición de la fase, epitaxia, esfuerzos, etcétera).

Es necesario definir brevemente un cristal y algunas de sus propiedades. Un cristal ideal está formado por una base ligada a cada punto de una red. Véase la Figura 3.5.

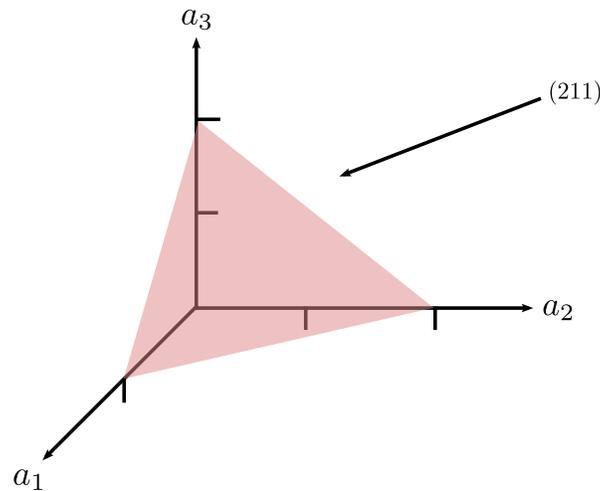
Una base es un grupo idéntico de átomos, mientras que una red es un arreglo de puntos definida por tres vectores  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$ , tal que todo punto de la red se puede escribir como combinación lineal de esta base:

$$r = u_1a_1 + u_2a_2 + u_3a_3$$

donde  $u_1$ ,  $u_2$  y  $u_3$  son enteros. Todas las combinaciones lineales con números enteros deben ser puntos de la red.

La estructura de repetición generada por los vectores de la base se denomina celda unitaria, y se conocen como los ejes cristalinos.

Cada plano del cristal está caracterizado por los índices de Miller, y se denotan (hkl). Son los recíprocos de las intersecciones del plano con los ejes, y luego multiplicando por el mínimo común denominador. De esta manera, por ejemplo, el plano cuya intersección



**Figura 3.6:** La intersección del plano con los ejes es  $(1,2,2)$  en la base  $a_1, a_2, a_3$ , y sus recíprocos son  $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Al multiplicar por el mínimo común múltiplo obtenemos el mismo vector pero alargado. El propósito es obtener un vector con números enteros. Por lo tanto, los índices de Miller que caracterizan al plano son  $(211)$ .

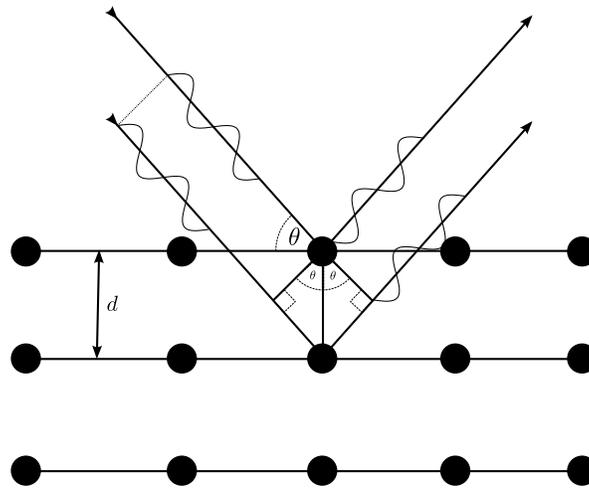
con los ejes son  $1,2,2$ , tiene recíprocos  $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  (Figura 3.6).

La longitud de onda de los rayos X es comparable con las distancias interatómicas, y debido a que los átomos de un cristal actúan como centros dispersores de rayos X, se produce el fenómeno de difracción. El haz incidente, la normal al plano reflector, y el haz difractado son siempre coplanares. Además, el ángulo de incidencia y el de dispersión, son iguales. Suponiendo que un frente de rayos X (en fase) incide a un ángulo  $\theta_{hkl}$  respecto a un plano cristalino, la condición de interferencia constructiva es que la diferencia de camino óptico entre un par de rayos sea un múltiplo entero de la longitud de onda (Figura 3.7):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (3.4)$$

a esta ecuación se le conoce como Ley de Bragg. La gráfica de la intensidad de los picos de difracción en función del ángulo de detección se conoce como difractograma.

Sin embargo, los materiales monocristalinos, constituidos de un sólo cristal, son muy

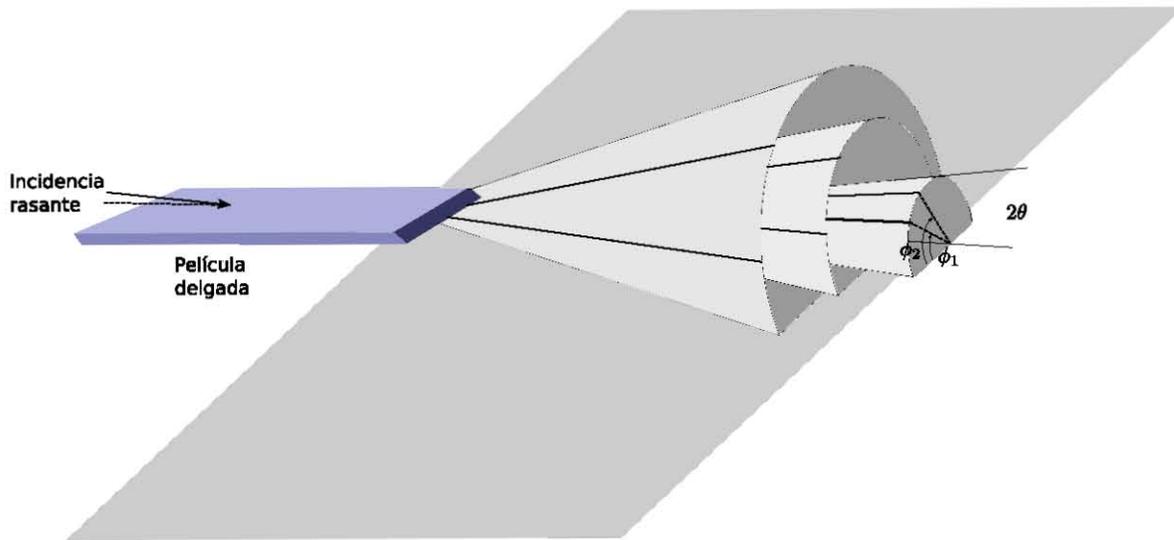


**Figura 3.7:** Un par de ondas incide en fase sobre los átomos de un cristal. La única manera de que ambas ondas permanezcan en fase es que la diferencia de camino óptico entre ellas sea un múltiplo entero de  $\lambda$  (que se supone que es igual para ambas ondas).

raros. La mayoría de los materiales sólidos cristalinos están constituidos de una gran cantidad de granos y se conocen como sólidos policristalinos. Los granos son pequeños cristales monocristalinos, cuyo tamaño varía de algunos nanómetros hasta milímetros. Si la orientación de los granos es completamente aleatoria, la difracción ocurre en cualquier grano que tenga la posición adecuada para satisfacer la condición de Bragg. Los rayos X difractados por los planos  $\{hkl\}$  emergen como un cono alrededor del haz incidente, con una apertura angular de  $2\theta_{hkl}$ , creando un *patrón de difracción de polvos*. Sin embargo, la distribución de orientaciones de un material policristalino, en general no es completamente aleatoria. Algunas orientaciones son privilegiadas y la difracción, en lugar de ocurrir para todo  $\phi$  dado un cierto ángulo de incidencia  $\theta_{hkl}$ , ocurre para ciertas orientaciones de los granos, dada una familia de planos difractores. Véase la Figura 3.8.

### 3.5.2. Método experimental de DRX

El detector de rayos X bidimensional más simple que existe es una placa fotográfica o una pantalla de fósforo. Sin embargo, los resultados son rápidos y ofrecen únicamente



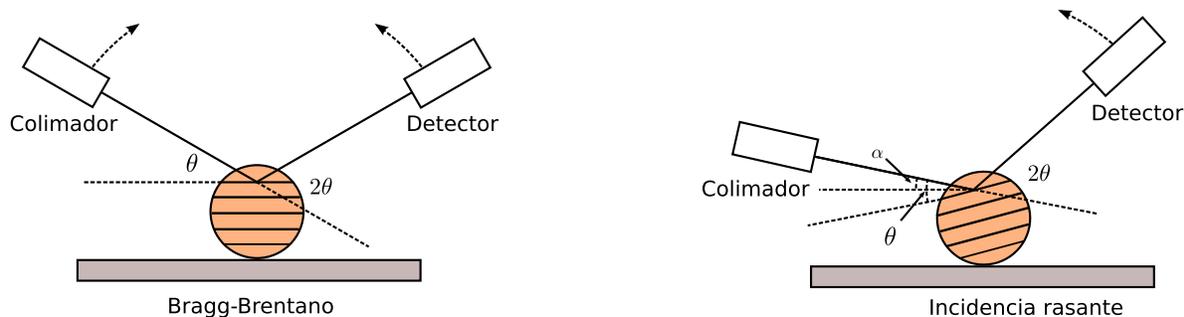
**Figura 3.8:** Cuando los granos tienen una sola orientación en  $\phi$  que cumple con el ángulo de Bragg  $\theta$  (en lugar de que  $\phi$  barra todo un círculo), entonces se observan sólo algunos puntos sobre el círculo que corta perpendicularmente al cono de Bragg.

información preliminar. Para obtener un estudio cuantitativo de la posición angular e intensidad relativa de los picos de difracción, se utilizan contadores de fotones para detectar los rayos X.

La geometría Bragg-Brentano es utilizada ampliamente para el estudio de películas delgadas policristalinas. En esta configuración, los rayos X son colimados y luego inciden a un ángulo  $\theta$  respecto al sustrato. De acuerdo con la ley de Bragg, los rayos X difractados deben de encontrarse a un ángulo  $2\theta$  respecto al haz transmitido. Por ello, un detector es colocado en la posición angular  $2\theta_{hkl}$  cada vez que el haz de rayos X incide a un ángulo  $\theta_{hkl}$  respecto a la película. En esta geometría, los planos difractores son paralelos a la superficie del sustrato.

Es muy difícil identificar las fases en una película delgada debido a que su volumen es mucho menor que el del sustrato. Los rayos X difractados por la película son menos intensos que los del sustrato. Por ello, la técnica más común para analizar películas de un espesor tan pequeño como 10 nm, (y no más de 500 nm), consiste en usar

### 3 Medición



**Figura 3.9:** En la configuración Bragg-Brentano se observa que para que haya difracción de Bragg los planos deben ser paralelos al sustrato, mientras que cuando el haz incidente incide a un ángulo constante, los planos para los cuales hay difracción de Bragg se encuentran inclinados ese mismo ángulo respecto a la normal de la superficie.

la configuración de ángulo rasante. El haz es estacionario e incide a un ángulo entre  $0.3$  y  $3^\circ$ , lo cual aumenta la longitud de camino óptico del haz de rayos X a través de la película, aumentando su intensidad difractada, y al mismo tiempo, reduce la intensidad difractada del sustrato. Durante la medición, sólo el detector rota en el plano de incidencia. En esta geometría, la normal de los planos difractores es el bisector entre el haz de incidencia y el transmitido. Véase la Figura 3.9.

#### 3.5.3. Caracterización de películas delgadas

##### Identificación de la Fase y orientación preferencial

La identificación de la fase de una muestra se lleva a cabo comparando el difractograma obtenido con la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción. Se utiliza un algoritmo de búsqueda para comparar el difractograma obtenido con las fichas cristalográficas probables. El investigador debe buscar cuál es la ficha cristalográfica que mejor encaja con el difractograma de la muestra. Los difractogramas de sustancias identificadas se llaman fichas cristalográficas debido a que contienen información sobre la intensidades relativas de la muestra pulverizada, así como las constantes de red de

la estructura cristalina y los índices de cada plano.

### Tamaño del grano

La ley de Bragg nos da la posición del pico de difracción, el cual es una delta de Dirac si el cristal es perfecto e infinito. Sin embargo, los granos tienen una dimensión finita  $t$  en la dirección normal a los planos reflejantes. Supongamos que el grano tiene  $m$  planos, entonces  $md_{hkl} = t$ . Consideremos las reflexiones de Bragg cuando la radiación incide exactamente en el ángulo tal que se satisface que  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B$ . Llamemos a los primeros dos planos 0 y 1 (véase la Figura 3.10). La diferencia de camino óptico entre los planos 0 y 1 sería  $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B$ , y considerando que las distancias interplanares son todas iguales porque el cristal es ideal, la diferencia de camino óptico entre los planos 0 y 2 es  $2\lambda = 4d_{hkl} \sin \theta_B$ . Como podemos ver, la interferencia entre todos los planos es constructiva. Sin embargo, si el ángulo de incidencia es ligeramente mayor que el ángulo de Bragg, la diferencia de camino óptico entre los planos 0 y 1 es muy pequeña, pero entre los planos 0 y 2, 0 y 3, etcétera, cada vez se parece menos a  $2\lambda$  y  $3\lambda$  respectivamente, y cuando la diferencia de camino óptico sea un entero más  $\frac{\lambda}{2}$ , la interferencia será destructiva.

Vamos a demostrar de manera muy sencilla que la diferencia de fase necesaria para que la interferencia sea destructiva depende del número de planos reflectores. Sea el rayo  $B$  que hace un ángulo  $\theta_1$  ligeramente mayor que  $\theta_B$ , de manera que el rayo  $L'$  del  $m$ -ésimo plano debajo de la superficie se encuentra desfasado  $(m + 1)\lambda$  veces respecto al rayo  $B'$ . Esto significa que:  $(m + 1)\lambda = m(1 + \epsilon)\lambda \iff \epsilon = \frac{1}{m}$ . Ahora, queremos encontrar para qué orden de difracción la interferencia es destructiva; esto es, un entero más un medio de la longitud de onda:  $n(1 + \epsilon)\lambda = (n + \frac{1}{2})\lambda \iff \epsilon = \frac{1}{2n}$ . Pero  $\epsilon = \frac{1}{m} \therefore n = \frac{m}{2}$ . Esto significa que a la mitad del cristal hay un plano que difracta un haz que se encuentra a media longitud de onda fuera de fase con el rayo  $B'$ , y por lo

### 3 Medición

tanto, interfieren destructivamente. Todos los pares similares se cancelan entre sí, dando como resultado que el pico de difracción en  $2\theta_1$  tenga cero intensidad. Una deducción completamente análoga da lugar a que, si el rayo  $C$  que hace un ángulo  $\theta_2$  ligeramente menor que  $\theta_B$ , de manera que el rayo  $N'$  del  $m$ -ésimo plano debajo de la superficie se encuentra desfasado  $(m - 1)\lambda$  veces respecto al rayo  $C'$ , entonces la intensidad del pico de difracción situado en  $2\theta_2$  también es cero.

En conclusión, en el difractograma se observará un pico entre  $2\theta_2$  y  $2\theta_1$  centrado en  $2\theta_B$ . Debido a que  $\epsilon = \frac{1}{m}$ , el ancho del pico de difracción aumentará (disminuirá) al disminuir (aumentar) el tamaño del grano. La manera usual de medir el ancho de un pico es con la anchura a media altura máxima  $B$ . Aproximadamente,  $B$  es la mitad del rango angular donde se sitúa el pico:

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2$$

En estos ángulos se satisface que:

$$2t \sin \theta_1 = (m + 1)\lambda$$

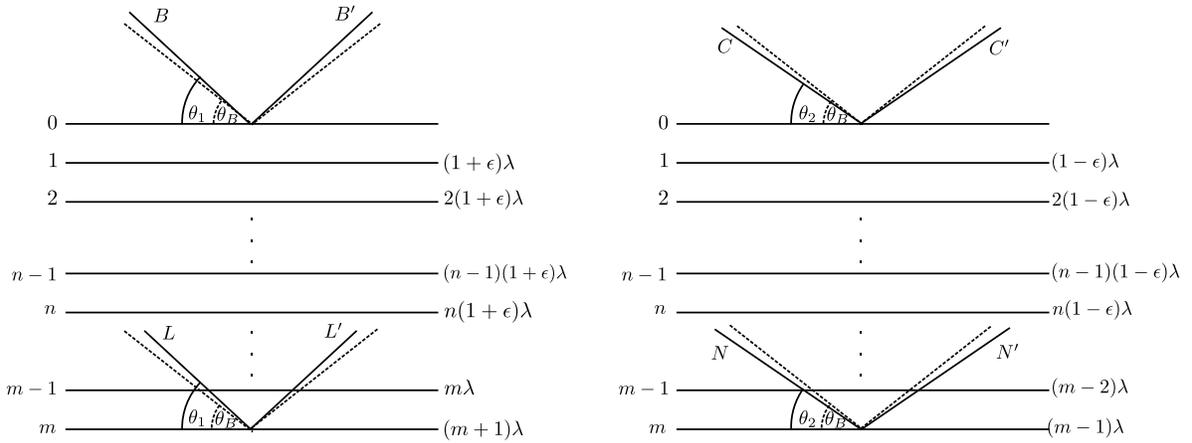
$$2t \sin \theta_2 = (m - 1)\lambda$$

Restando encontramos que:

$$t(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda \iff$$

$$2t \cos \left( \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \sin \left( \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) = \lambda$$

Sin embargo,  $\theta_1$  y  $\theta_2$  son ambos muy parecidos a  $\theta_B$ , de manera que:



**Figura 3.10:** En la figura de la izquierda (derecha) el ángulo de incidencia es mayor (menor) al ángulo de Bragg, de manera que la diferencia de camino óptico entre un par de ondas del frente es cada vez mayor (mayor), de manera que la interferencia de orden  $m$  es  $(m + 1)\lambda$  ( $(m - 1)\lambda$ ).

$$\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta_B$$

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \approx \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)$$

$$2t\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos \theta_B = \lambda \therefore$$

$$t = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B}$$

Introducimos el factor de forma  $K$  y obtenemos la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B}$$

### Deformaciones microscópicas y macroscópicas

Debido a que los cristales reales no son perfectos, cada grano está sujeto a deformaciones homogéneas e inhomogéneas. Las deformaciones homogéneas, también conocidas como *macrodeformaciones*, dan lugar a cambios en las distancias interplanares. A través de la ecuación de Bragg se puede reconocer que el cambio en las distancias interplanares da lugar a un corrimiento del pico de difracción, pero que no cambia su anchura a media altura máxima. Por otro lado, las deformaciones inhomogéneas (*microdeformaciones*) tienen su efecto en un ensanchamiento del pico de difracción. El tamaño del grano es sólo una de las contribuciones al ensanchamiento del pico de difracción. Para obtenerlas, derivemos la ley de Bragg:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

Por la regla de la cadena:

$$dd = \frac{\partial d}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial d}{\partial \lambda} d\lambda$$

De manera que:

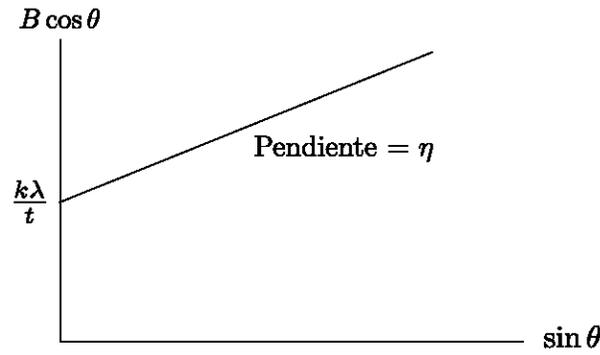
$$dd = -\frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} d\theta + \frac{n}{2 \sin \theta} d\lambda$$

Sustituyendo la ecuación de Bragg para simplificar obtenemos:

$$\frac{dd}{d} = -\frac{d\theta}{\tan \theta} + \frac{d\lambda}{\lambda}$$

Despejando  $d\theta$ :

$$d\theta = \eta \tan \theta + \frac{d\lambda}{\lambda} \tan \theta$$



**Figura 3.11:** Gráfica de  $B \cos \theta$  vs  $\sin \theta$ .

donde  $\eta = -\frac{dd}{d}$  es la deformación en el material. En conclusión, el ancho total del pico de difracción está dado por:

$$B_{total} = B_{microdeformaciones} + B_{grano} + B_{haz} = \eta \tan \theta + \frac{K\lambda}{t \cos \theta} + \frac{d\lambda}{\lambda} \tan \theta$$

Si suponemos que el haz del frente de rayos X es suficientemente monocromático, entonces podemos despreciar el último término:

$$B_{total} = B_{microdeformaciones} + B_{grano} = \eta \tan \theta + \frac{K\lambda}{t \cos \theta}$$

Al multiplicar la ecuación anterior por  $\cos \theta$  obtenemos que:

$$B_{total} \cos \theta = \eta \sin \theta + \frac{K\lambda}{t}$$

de manera que al graficar  $B_{total} \cos \theta$  vs  $\sin \theta$ , obtenemos una recta cuya pendiente es la deformación inhomogénea, con ordenada al origen  $\frac{K\lambda}{t}$ . Véase la Figura 3.11.

## 3.6. Transmitancia

Considera una película delgada entre dos medios dieléctricos como se ilustra en la Figura 3.12. Una onda plana que incide perpendicularmente en su superficie puede represen-

### 3 Medición

tarse como  $\vec{E}_I e^{i(kx - \omega t)}$ . Supongamos que se propaga en la dirección  $x$ . Al atravesar la superficie 1 se dividirá en una onda reflejada y una transmitida. Sus amplitudes serán proporcionales a los coeficientes de Fresnel:  $\vec{E}_T = t_{12}\vec{E}_I$ ,  $\vec{E}_R = r_{12}\vec{E}_I$ , y por lo tanto, la ecuación de la onda al llegar a la segunda interfaz será  $t_{12}\vec{E}_I e^{i(\delta/2 - \omega t)} e^{-\alpha d/2}$ , donde  $\delta/2$  es el *ancho de fase* y está dado por  $\delta/2 = \frac{2\pi}{\lambda}nd$ , y el término  $e^{-\alpha d/2}$  es la atenuación de la amplitud al atravesar la película delgada. Combinando el cambio de fase y la atenuación en un sólo término, se puede escribir la fase compleja como:  $\beta \equiv \frac{2\pi}{\lambda}n_2d = \frac{1}{2}(\delta + i\alpha d)$ . Por lo tanto, la onda en la segunda interfaz puede ser escrita como  $\vec{E}_I t_{12} e^{-i\omega t} e^{i\beta}$ . De ahora en adelante se ignorará el término dependiente del tiempo, y la amplitud de la onda incidente debido a que queremos calcular el cociente de las intensidades.

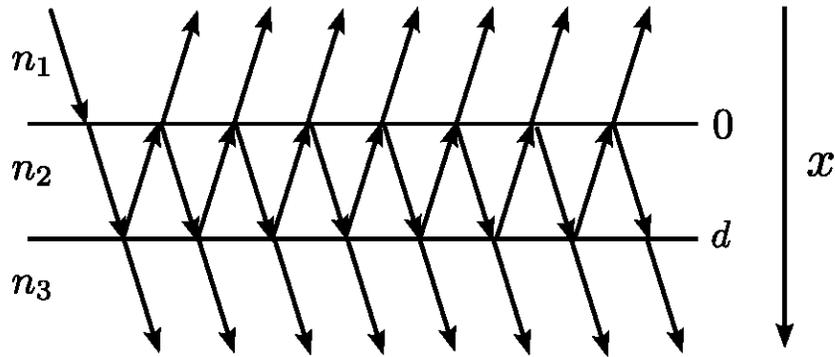
Para calcular la intensidad de la luz transmitida es necesario calcular la contribución total de las amplitudes de los rayos transmitidos. El cociente de la amplitud de la onda que se refracta en ambas interfaces está dada por el producto de los coeficientes de Fresnel en las dos interfaces, amortiguado por el coeficiente de atenuación:  $t_{12}t_{23}e^{i\beta}$ . Para una onda que se refracta en la primera interfaz, se refleja en la segunda interfaz, rebota en la primera interfaz y se transmite en la segunda interfaz,  $t_{12}r_{23}r_{21}t_{23}e^{3i\beta}$ . Así, la luz puede reflejarse un número infinito de veces y por lo tanto, el cociente de la amplitud transmitida es:

$$t_{123} = t_{12}t_{23}e^{i\beta} + t_{12}t_{23}r_{23}r_{21}e^{3i\beta} + t_{12}t_{23}r_{23}^2r_{21}^2e^{5i\beta} + \dots = t_{12}t_{23}e^{i\beta} \sum_{l=0}^{\infty} [r_{23}r_{21}e^{2i\beta}]^l$$

La serie es una serie geométrica que converge a:

$$t_{123} = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\beta}}$$

La intensidad está dada por:  $\frac{1}{2}evE_I^2$ , y por lo tanto la transmitancia es:



**Figura 3.12:** Estrictamente si la onda se propagara sólo en la dirección  $x$ , todo el dibujo estaría colapsado en una recta vertical, pero el propósito de este diagrama es únicamente ilustrar las posibles trayectorias de la luz que rebota entre las dos interfaces de la película delgada antes de ser transmitida.

$$T \equiv \frac{I_T}{I_I} = \frac{\epsilon_3 v_3}{\epsilon_1 v_1} \left( \frac{E_T}{E_I} \right)^2 = \frac{n_3}{n_1} t_{123}^2$$

Notando que  $|e^{i\beta}|^2 = e^{-i\beta^*} e^{i\beta} = e^{-i(\delta-i\alpha d)/2} e^{i(\delta+i\alpha d)/2} = e^{-\alpha d}$ .

$$T = \frac{n_3}{n_1} \frac{|t_{12}t_{23}|^2 e^{-\alpha d}}{1 - 2r_{21}r_{23}e^{-\alpha d} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda}nd\right) + |r_{21}r_{23}|^2 e^{-2\alpha d}}$$

Las oscilaciones de la transmitancia en función de la longitud de onda de la luz incidente se deben al fenómeno de interferencia de la luz que rebota en la película delgada manifestado en el término  $\cos\left(\frac{4\pi}{\lambda}nd\right)$ .

Con el espectro de transmitancia es posible determinar la brecha entre la banda de valencia y de conducción a partir de la longitud de onda de corte. La longitud de onda de corte es la longitud de onda en la cual la película delgada deja de absorber, o lo que es lo mismo, la longitud de onda a partir de la cual la película delgada empieza a transmitir. En materiales semiconductores, existen dos bandas de energías electrónicas permitidas. La *banda de valencia* son las energías que los electrones en el material pueden tener, y seguir ligadas a su átomo, mientras que la *banda de conducción* son

### 3 Medición

las energías electrónicas permitidas en las que los electrones se encuentran libres en el material. La diferencia entre estas dos bandas de energía se denomina *brecha de energía*, y es la energía mínima necesaria para generar portadores de carga. Cuando la radiación incide sobre un material, los fotones pueden ser absorbidos por los electrones si su energía  $E = h\nu$  está permitida (por las reglas de selección de la mecánica cuántica). Si los fotones tienen una energía menor a la energía de la brecha, no serán absorbidos por el material. Esto equivale a decir que la longitud de onda de corte  $\lambda_c$  es la longitud de onda más grande que los electrones pueden absorber para volverse portadores de carga. Análogamente, fotones más energéticos (de menor longitud de onda que  $\lambda_c$ ) serán absorbidos y los electrones pasarán a la banda de conducción [29]. Por lo tanto, la energía de la brecha es:

$$E = \frac{hc}{\lambda_c}$$

donde  $h$  es la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz.

Otra manera de calcular la brecha de energía es utilizando el método de Tauc. Cuando la densidad de estados electrónicos es parabólica, se tiene que [30]:

$$\alpha = B \frac{(h\nu - E_0)^2}{h\nu}$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $B$  es una constante de proporcionalidad,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia de la luz y  $E_0$  la energía de la brecha de energía. El coeficiente de absorción está dado por [31]:

$$\alpha = -\log_{10} \left( \frac{T}{1-R} \right) \frac{1}{t}$$

donde  $T$  es la transmitancia,  $R$  la reflectividad y  $t$  el espesor de la película delgada. Graficando  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en el eje de las ordenadas y  $h\nu$  en el eje de las abscisas se obtiene

una gráfica de Tauc, donde la intersección de la extrapolación de la región linear de la curva con el eje de la energía es  $E_0$ .

Para construir una gráfica de Tauc es necesario tener la reflectividad, y este espectro no fue medido en el laboratorio. Por ello, la brecha de energía se calculó utilizando la fórmula de Einstein.

### 3.7. Perfilometría

La perfilometría es una técnica para medir el espesor de las películas delgadas. Una punta fina (stylus) traza la topografía de la película. Sus movimientos mecánicos son convertidos en señales electromagnéticas. El stylus comienza su recorrido en el escalón y continúa barriendo la superficie de la película delgada. El escalón puede hacerse cubriendo una parte de la película durante el depósito de la misma, o bien, grabándola sobre su superficie. El grosor de la película es la diferencia de altura entre el escalón y la superficie de la película. Hay muchos factores que limitan la exactitud de la medición. Algunos de ellos son los siguientes:

1. Penetración de la aguja y rayones en la película delgada.
2. La rugosidad de la película puede introducir ruido en la medición, creando incertidumbre en la posición del escalón.
3. Las vibraciones del equipo pueden producir ruido, por lo tanto es indispensable un montaje apropiado del equipo sobre una mesa con soporte rígido para disminuir las vibraciones.

Instrumentos modernos de nivelación pueden ser controlados por una computadora. El movimiento de la aguja vertical está digitalizado y la información puede ser modifi-

### *3 Medición*

cada para amplificar áreas de interés. Perfiles de calibración están disponibles para la estandarización de mediciones.

## 4 Metodología

### 4.1. Procedimiento experimental

Las películas delgadas de óxido de Zinc fueron depositadas con un sistema de pulverización catódica con magnetrón de radiofrecuencias usando un blanco de óxido de Zinc de 99.9% de pureza a diferentes potencias del generador de radiofrecuencias y manteniendo la presión constante. La distancia blanco-sustrato fue de 10 centímetros. La superficie del blanco no fue paralela a la del sustrato, sino se encontraba inclinada un ángulo de  $60^\circ$  aproximadamente. Las películas fueron depositadas en obleas de Silicio con orientación (001) y vidrio Corning 7059 para realizarles distintos estudios. Las películas depositadas en vidrio fueron utilizadas para realizarles estudios de transmitancia y DRX, mientras que las de silicio se usaron para análisis de composición y microscopía electrónica de barrido. Los sustratos fueron limpiados durante 15 minutos en alcohol etílico y luego otros 15 minutos en acetona por baño ultrasónico. Fueron secados con Nitrógeno de alta pureza.

La cámara fue evacuada hasta  $1 \times 10^{-5}$  Torr con una bomba turbomolecular antes introducir argón de alta pureza a la presión de trabajo fija de 5 mTorr utilizando un controlador de flujo.

Antes de cada depósito se limpió la superficie del blanco por un proceso de pulverización a 50 W durante 30 minutos para eliminar la capa de óxido superficial

#### 4 Metodología

sobre el blanco. La temperatura del sustrato no fue controlada durante ninguno de los depósitos. Se depositaron películas delgadas a 50, 90 y 150 W a dos tiempos con el propósito de determinar su espesor. Los tiempos de depósito fueron de 1 y 2 horas. Se estudiaron los efectos ópticos, estructurales, morfológicos y estequiométricos de las películas delgadas al ser sometidas a un tratamiento térmico en vacío durante 30 minutos a 400°C, comparándolas con películas depositadas en las mismas condiciones.

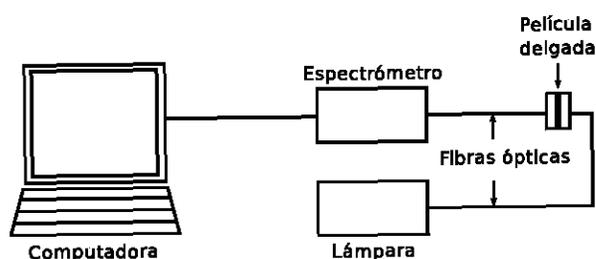
### 4.2. Caracterización de las películas delgadas

La composición de las películas fue analizada por fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva y su morfología superficial por microscopía electrónica de barrido con un voltaje de aceleración de 10 kV.

La estructura cristalina de las películas fue determinada por difracción de rayos-X con incidencia rasante de 3° usando radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$ ) a 25 kV y 5 mA en la región angular de 30 a 95°.

En la Figura 4.1 se ilustra el arreglo experimental utilizado para obtener los espectros de transmitancia de las películas delgadas. Cada película fue colocada en un soporte con entrada para fibra óptica en ambos lados. Las fibras ópticas utilizadas fueron de cuarzo ya que poseen las mejores características para la transmitancia de luz, y operan en la región del infrarrojo y ultravioleta. La luz de la lámpara de Deuterio DT-MINI Ocean Optics pasó a través de las películas delgadas y posteriormente fue dispersada con un espectrómetro de alta resolución Ocean Optics para fines de análisis usando el software Spectra Suite. Los espectros de transmitancia fueron calculados usando como referencia el espectro del vidrio Corning 7059 sobre el cual se depositaron las películas y como fondo el espectro que se obtiene al desconectar la fibra óptica de la lámpara.

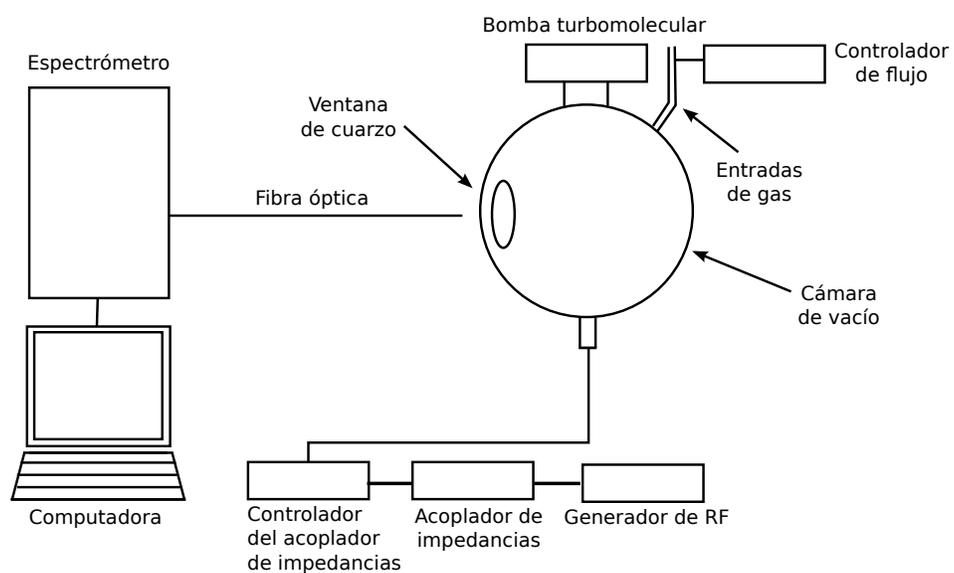
Se obtuvo el espectro del plasma a 50, 90 y 150 W durante el depósito de las películas



**Figura 4.1:** Esquema que muestra los elementos principales utilizados para la determinación de la transmitancia.

delgadas por espectroscopía óptica de emisión. Se utilizó un espectrómetro acoplado a un tubo fotomultiplicador. La luz proveniente del plasma fue colectada por una fibra óptica de cuarzo dirigida hacia la ventana de cuarzo de la cámara de vacío. La distancia entre la montura de la fibra óptica y el blanco fue de 6 cm; la región espectral utilizada fue 680-815 nm, con una precisión de 0.05 nm; el ancho de la ranura de entrada y salida del espectrómetro fue de 80 y 200  $\mu\text{m}$  respectivamente y se utilizó una rejilla de difracción de 1200 líneas por milímetro. Un esquema del arreglo experimental se ilustra en la Figura 4.2. A cada espectro se le restó su respectivo fondo tapando la fibra óptica. Los espectros resultantes fueron multiplicados por la respuesta espectral de una lámpara de sodio, lo cual modificó las intensidades relativas. Se utilizó el método de Boltzmann para calcular la temperatura de los electrones utilizando las líneas espectrales identificadas.

Las mediciones del espesor de las películas fueron realizadas usando un perfilómetro Stylus Sloan Dektak IIA.



**Figura 4.2:** Configuración experimental para el depósito de las películas delgadas con espectroscopía óptica de emisión.

# 5 Resultados y discusión

## 5.1. Espesor de las películas

El espesor de cada película se midió 3 veces con un perfilómetro Stylus Sloan Dektak IIA. El promedio esas 3 mediciones es el espesor reportado, y su desviación estándar, la incertidumbre asociada (Tablas 5.1 y 5.2).

En las Figuras 5.1 y 5.2 se graficó el espesor de las películas delgadas en función de la potencia con el objetivo de analizar si hubo un cambio en el espesor debido al tratamiento térmico. Se observa que el efecto del cocido en el espesor de las películas depositadas a 50 y 90 W no es significativa ya que las incertidumbres de los espesores se intersectan. Sólo en el caso de las películas depositadas a 150 W se observa que las películas con tratamiento térmico tienen mayor espesor. Esto puede deberse al aumento del tamaño de los granos asociado al tratamiento térmico (véase las Tablas 5.5 y 5.6 y Figuras 5.7 y 5.8). Sin embargo, para asegurar con firmeza este hecho, es necesario medir el espesor de las películas delgadas con mayor precisión. Otros autores han publicado que hay un aumento en el espesor de las películas cuando se someten a un tratamiento térmico [32].

En la Figura 5.3 se graficó la tasa de depósito en función de la potencia a 1 y 2 horas para exhibir su dependencia en el tiempo. A mayor tiempo, mayor temperatura del sustrato por el bombardeo de las especies, y consecuentemente, menor tasa de depósito.

**Tabla 5.1:** Espesor y tasa de depósito de las películas delgadas sin tratamiento térmico.

Potencia (W)	Tiempo de depósito (hrs)	Espesor( <i>nm</i> )	Tasa de depósito (nm/min)
50	1	91±24	1.5±0.4
50	2	139±10	1.2±0.1
90	1	185±38	3.1±0.6
90	2	309±6	2.3±0.1
150	1	212±22	3.5±0.4
150	2	521±20	4.3±0.2

**Tabla 5.2:** Espesor de las películas delgadas con tratamiento térmico.

Potencia (W)	Tiempo de depósito (hrs)	Espesor( <i>nm</i> )
50	1	80±12
50	2	173±34
90	1	161±24
90	2	271±34
150	1	385±50
150	2	638±94

Otros trabajos reportaron resultados similares [33].

## 5.2. Estudios estructurales

La estructura cristalina de las películas delgadas y la orientación de los granos fue investigada por Difracción de Rayos X por incidencia rasante.

La presencia de diversos picos de difracción indica que las películas fueron policristalinas. Comparando los difractogramas con las fichas cristalográficas se determinó que la posición de los picos son característicos de la fase Wurzita hexagonal del óxido de zinc con  $a=0.32498$  y  $c=0.52066$  nm; el número de la ficha cristalográfica es 00-036-1451. La ficha cristalográfica es el difractograma de la sustancia en polvo. Las posiciones de los picos de difracción coinciden pero las intensidades relativas son diferentes y por ello se dice que las películas se encuentran orientadas. El pico más intenso se encuentra en  $2\theta \approx 34.42^\circ$ , y éste corresponde a la línea (002). La segunda línea más importante

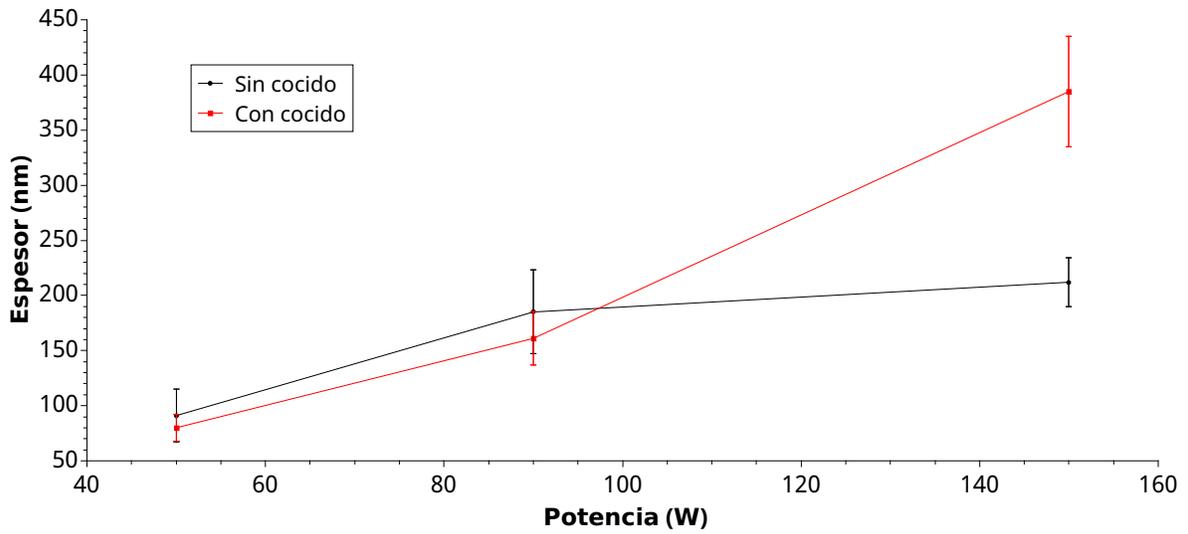


Figura 5.1: Gráfica del espesor de las películas depositadas durante 1 hora en función de la potencia.

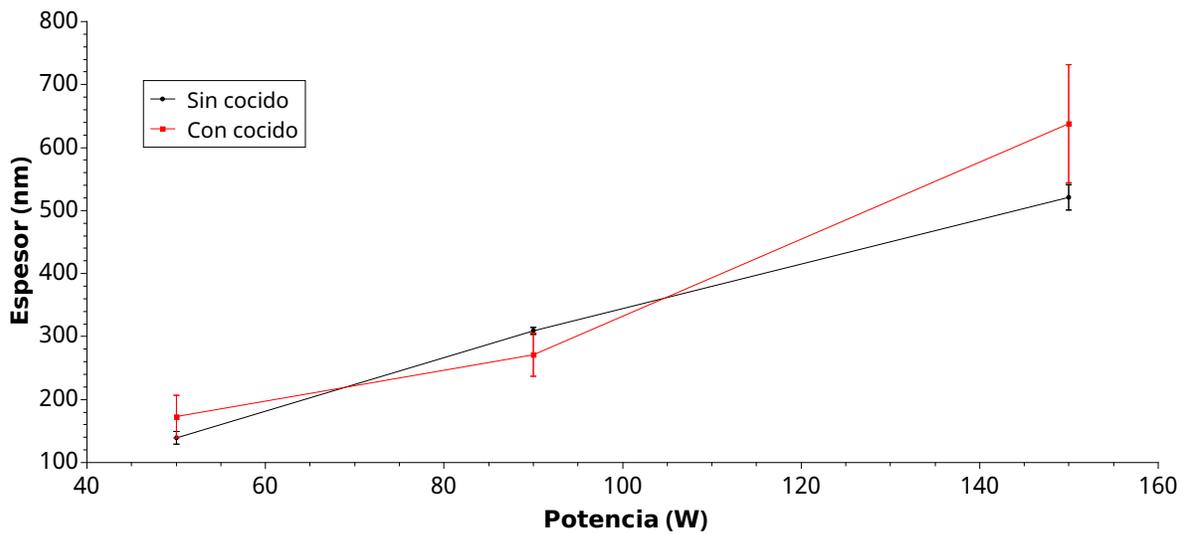
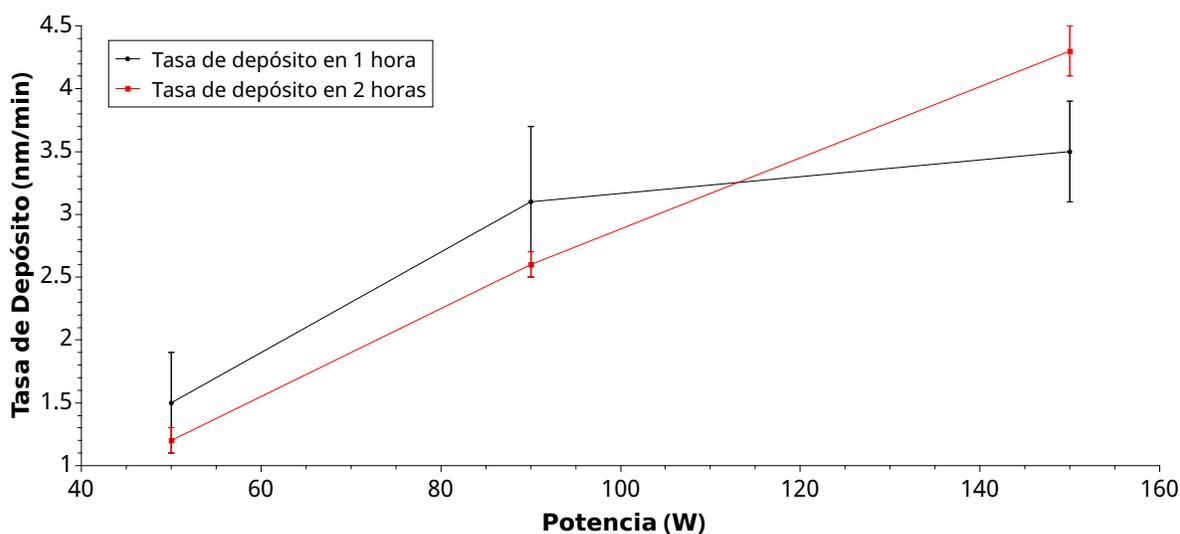


Figura 5.2: Gráfica del espesor de las películas depositadas durante 2 horas en función de la potencia.

## 5 Resultados y discusión



**Figura 5.3:** Cada punto representa el espesor de la película dividido entre el tiempo de depósito, para cada potencia. Sólo aparecen las tasas de depósito de las películas que no fueron sometidas al tratamiento térmico debido a que las películas con tratamiento térmico tuvieron la misma tasa de depósito. El posible engrosamiento de la película se le atribuye al óxido formado en su superficie o a los efectos del tratamiento térmico.

es la (103). Esto significa que la mayoría de los rayos X difractados provienen de los planos cuya normal (002) se encuentra inclinada un ángulo de  $3^\circ$  respecto a la superficie del sustrato. Se debe a que la técnica utilizada de difracción de rayos X fue de ángulo rasante, precisamente a  $3^\circ$ , y no en la configuración simétrica Bragg-Brentano. En esta configuración, los planos cuya normal es la dirección (002) son paralelos a la superficie del sustrato. En ambos casos la normal a los planos difractores es el bisector entre el ángulo de incidencia y el difractado, sólo que en la primera configuración el ángulo de incidencia es fijo, mientras que en la segunda tanto el colimador como el detector giran (en sentidos opuestos) respecto a la superficie del sustrato de manera que por cada vez que el colimador se mueve  $\theta$ , el detector se coloca en  $2\theta$ .

En las Figuras 5.4, 5.5 y 5.6 se encuentran los difractogramas de las películas delgadas. En todas las películas delgadas el pico más importante fue el (002). Físicamente lo que

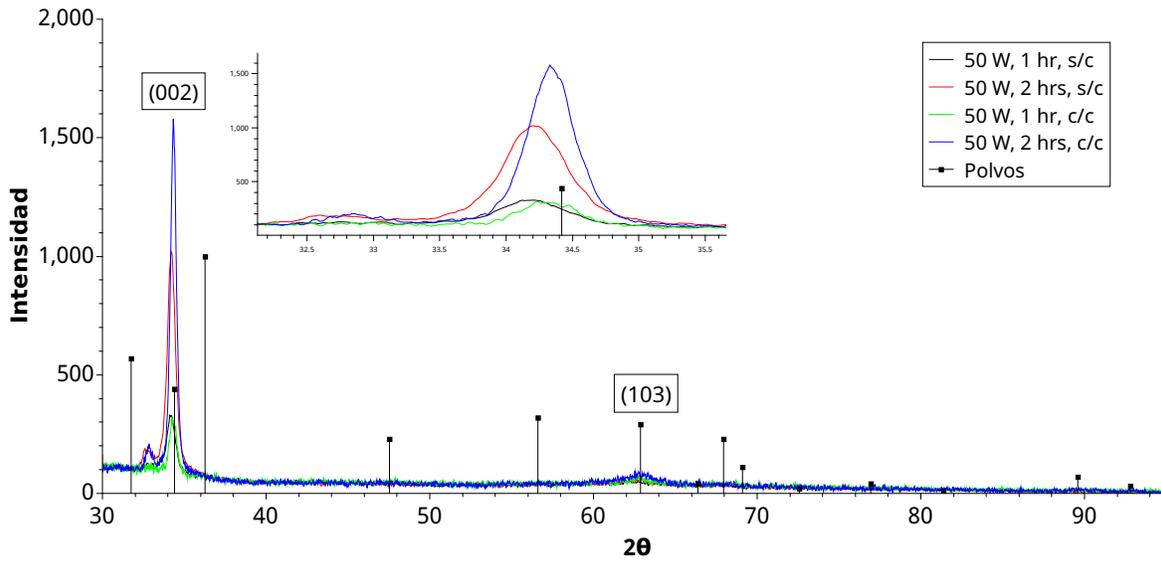
el tratamiento térmico provocó en todas las películas delgadas fue la orientación de los granos en las direcciones principales de crecimiento. Esto se debe a que el aumento en la temperatura del sustrato promueve la difusión de partículas adsorbidas, moviéndose a una posición de menor energía libre [34]. La dirección (002) es la de menor energía libre de superficie y por ello las películas delgadas de óxido de Zinc crecen principalmente en esa dirección.

Se puede observar en los difractogramas que dada una potencia, aparecen los picos (102) y (103) conforme aumenta el espesor. Esto puede explicarse de acuerdo a la teoría cinética de crecimiento de cristales. Las caras del cristal de Wurzita hexagonal forman parte de la superficie de la película delgada. La orientación preferencial es el resultado de la competencia del crecimiento de los granos que se forman en la superficie del sustrato. Los granos van creciendo en una cierta dirección preferencial determinada por la estructura cristalina de la Wurzita. Los granos que crecen más rápido eventualmente superarán a los que crecen más lento. La competencia termina cuando la superficie exhibe la misma cara cristalina. Dadas unas condiciones de depósito, existe un espesor crítico a partir del cual la película tiene una sola textura (dirección preferencial). Su-Shia Lin et al [35] reportaron resultados similares a los nuestros. Encontraron que con las condiciones de depósito de 200 W y 6 mTorr de presión, el espesor crítico a partir del cual la película sólo muestra crecimiento en la dirección (002) es de 500 nm. Debido a que hay poca investigación en el efecto del espesor en las propiedades estructurales de las películas delgadas, sería interesante estudiar más sobre esto.

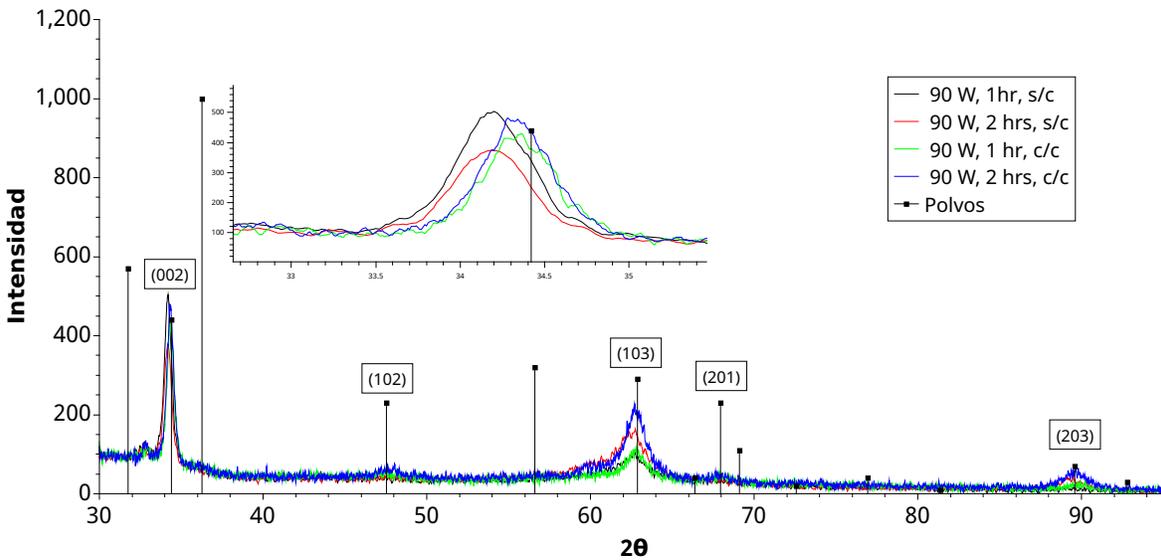
Un cambio importante que se observa al modificar el espesor de la película y el recocido es la anchura a media altura de los picos. En las tablas 5.3 y 5.4 se muestran los valores de la anchura a media altura de las dos principales orientaciones de las películas.

Con los valores de anchura a media altura máxima del pico (002) se calculó el tamaño

## 5 Resultados y discusión



**Figura 5.4:** Difractogramas de todas las películas depositadas a 50 W. En la Figura también aparece el difractograma de la zincita en polvo, mostrando la proporción de los picos de difracción. Debido a que el pico de mayor tamaño (en polvos) no aparece en el difractograma de ninguna de las películas, entonces se dice que las películas se encuentran orientadas en la dirección del mayor pico, en este caso, la (002).



**Figura 5.5:** Difractogramas de todas las películas depositadas a 90 W.

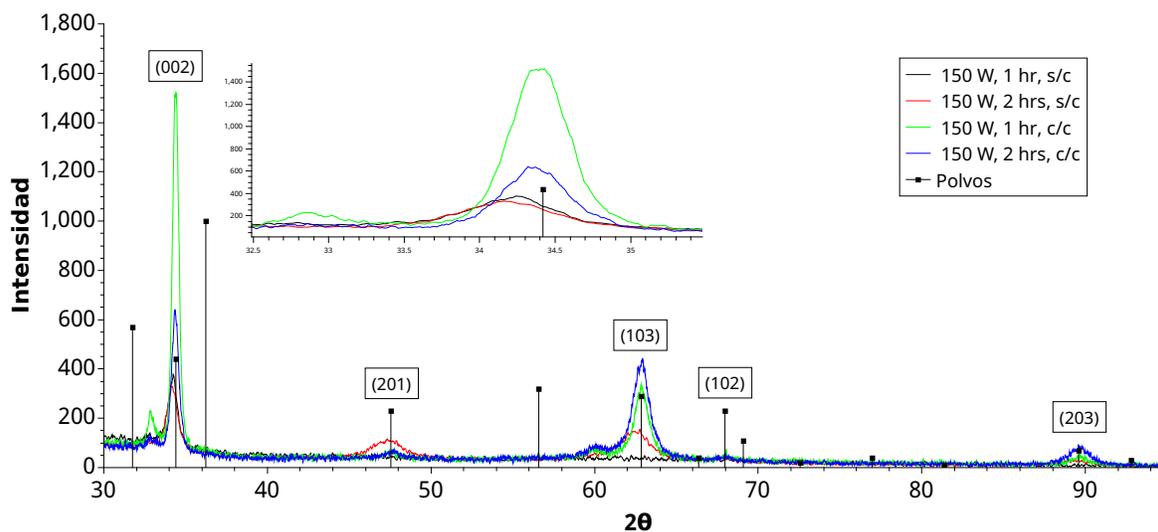


Figura 5.6: Difractogramas de todas las películas depositadas a 150 W.

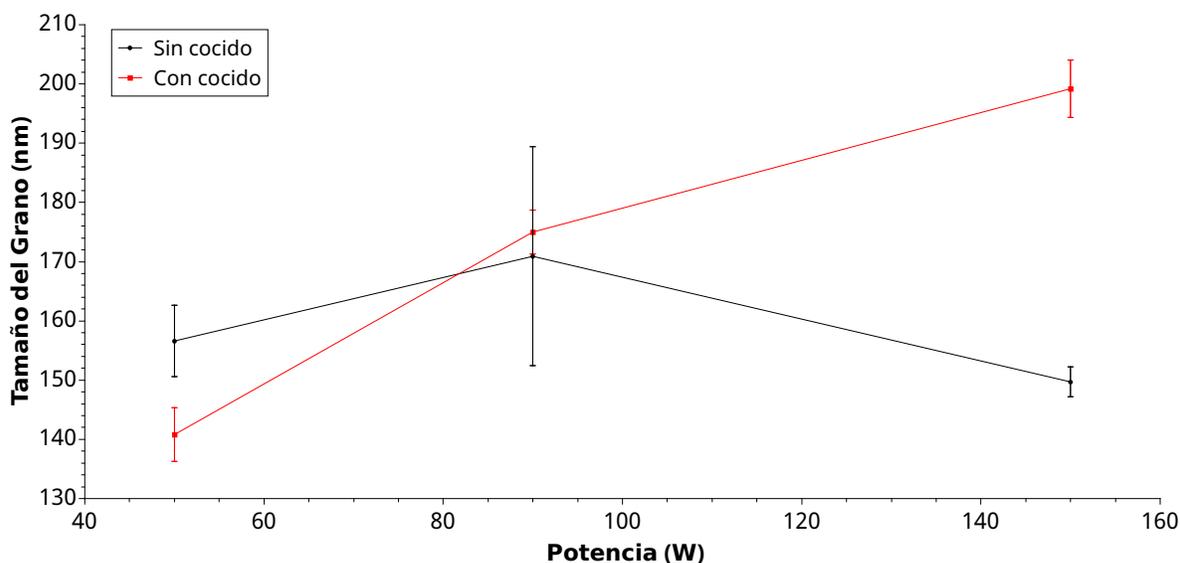
Tabla 5.3: Anchura a media altura máxima de las películas sin tratamiento térmico.

Potencia (W)	Tiempo de depósito (hrs)	FWHM (0 0 2)
50	1	$6.08 \times 10^{-1} \pm 1.75 \times 10^{-2}$
50	2	$5.71 \times 10^{-1} \pm 8.71 \times 10^{-3}$
90	1	$5.57 \times 10^{-1} \pm 1.20 \times 10^{-2}$
90	2	$5.58 \times 10^{-1} \pm 1.45 \times 10^{-2}$
150	1	$6.36 \times 10^{-1} \pm 2.06 \times 10^{-2}$
150	2	$8.17 \times 10^{-1} \pm 1.50 \times 10^{-2}$

Tabla 5.4: Anchura a media altura máxima de las películas con tratamiento térmico.

Potencia (W)	Tiempo de depósito (hrs)	FWHM (0 0 2)
50	1	$6.76 \times 10^{-1} \pm 2.86 \times 10^{-2}$
50	2	$4.19 \times 10^{-1} \pm 4.75 \times 10^{-3}$
90	1	$5.44 \times 10^{-1} \pm 5.75 \times 10^{-2}$
90	2	$5.49 \times 10^{-1} \pm 6.05 \times 10^{-3}$
150	1	$4.78 \times 10^{-1} \pm 6.05 \times 10^{-3}$
150	2	$5.17 \times 10^{-1} \pm 7.83 \times 10^{-3}$

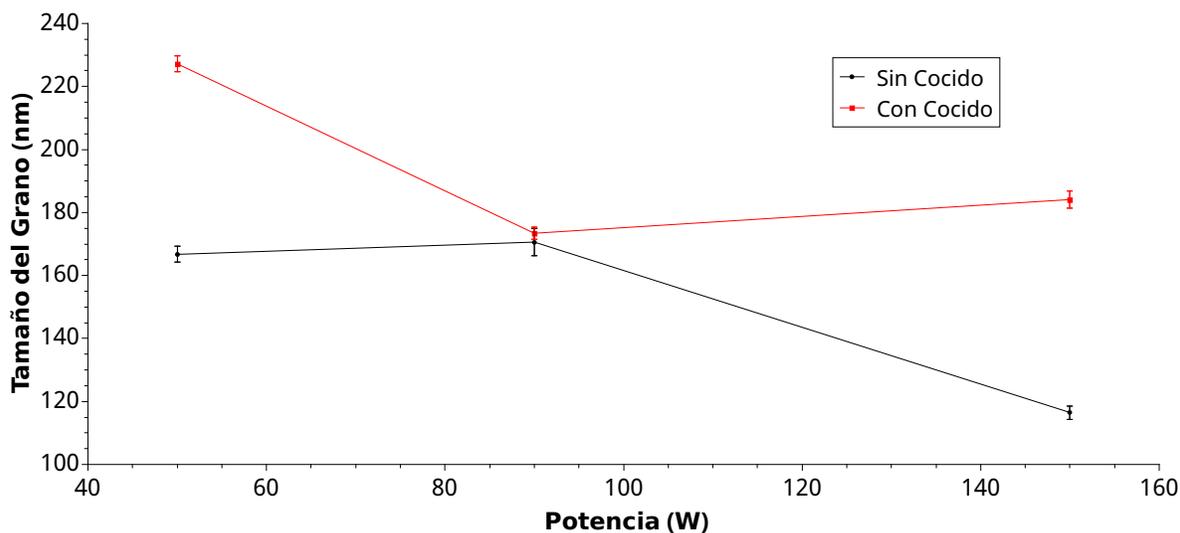
## 5 Resultados y discusión



**Figura 5.7:** Tamaño del grano en función de la potencia de depósito de las películas depositadas durante 1 hora.

del grano  $g$  utilizando la ecuación de Debye-Scherrer (Véase Tablas 5.5 y 5.6). La ecuación de Debye-Sherrer sólo da una cota inferior al tamaño de los granos, debido a que hay otros efectos que pueden contribuir al ensanchamiento del pico de difracción, tales como las deformaciones inhomogéneas y los efectos instrumentales asociados a una mala calibración del aparato. Es el tamaño de los granos en la dirección (002), de los granos que se encuentran orientados a  $3^\circ$  respecto a la normal a la superficie del sustrato. El tamaño del grano fue graficado en función de la potencia en las Figuras 5.7 y 5.8. En ellas se puede observar que con el recocido el tamaño del grano crece. En las películas sin tratamiento térmico se puede observar que el tamaño del grano aumenta de 50 a 90 W, pero disminuye a 150 W. Jaehyeong Lee et al [36] reportaron resultados similares. Potencias altas de depósito inducen un deterioro en la cristalinidad de las películas delgadas cuando se depositan a temperatura ambiente debido a que las especies energéticas que son adsorbidas en la superficie del sustrato no tienen suficiente tiempo para la nucleación y el crecimiento de los granos.

Otro fenómeno interesante que se puede apreciar en los difractogramas es el corri-



**Figura 5.8:** Tamaño del grano en función de la potencia de depósito de las películas depositadas durante 2 horas.

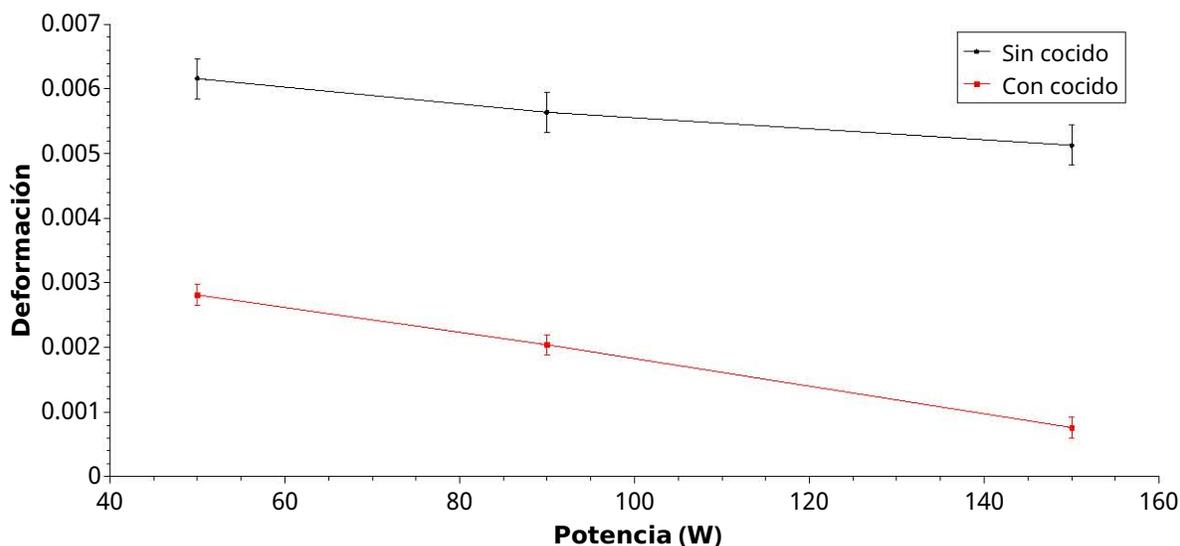
**Tabla 5.5:** Tamaño de los granos con orientación (002) en diferentes condiciones de depósito de las películas delgadas sin tratamiento térmico.

Potencia (W)	Tiempo de depósito (hrs)	Tamaño del Grano (Å)
50	1	156.6±4.5
50	2	166.7±2.5
90	1	170.9±3.7
90	2	170.6±4.4
150	1	149.7±4.8
150	2	116.5±2.1

**Tabla 5.6:** Tamaño de los granos con orientación (002) en diferentes condiciones de depósito de las películas delgadas con tratamiento térmico.

Potencia (W)	Tiempo de depósito (hrs)	Tamaño del Grano (Å)
50	1	140.8±6.0
50	2	227.2±2.6
90	1	175.0±18.5
90	2	173.4±1.9
150	1	199.2±2.5
150	2	184.1±2.8

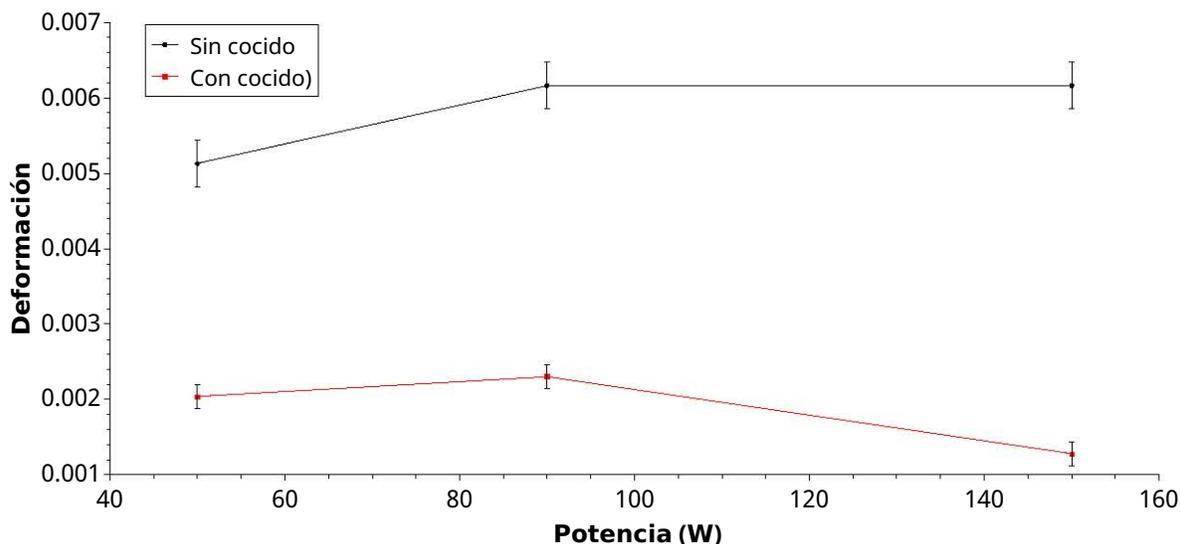
## 5 Resultados y discusión



**Figura 5.9:** Deformación de la estructura cristalina (cambio relativo en las distancia interplanares) en función de la potencia de depósito de las películas depositadas durante 1 hora.

miento de los picos de difracción (Figuras 5.4, 5.5 y 5.6). De acuerdo a la ley de Bragg, esto se debe a un cambio homogéneo en las distancias entre los planos de difracción. Este tipo de deformación se conoce como macrodeformación, o deformación homogénea. La macrodeformación de un grano es  $\frac{d_{medida}-d_0}{d_0}$  [37], donde  $d_{medida}$  es la distancia interplanar asociada a la posición del pico de difracción (calculada utilizando la fórmula de Bragg), y  $d_0$  es la distancia interplanar de la estructura cristalina relajada. Las tablas 5.7 y 5.8 se utilizaron para calcular las distancias interplanares asociadas al pico de difracción (002) y con ellas se calcularon las macrodeformaciones. En este caso,  $d_0 = 1.36$  nm.

Los resultados se encuentran en la tabla 5.9 y 5.10. En las Figuras 5.9 y 5.10 se graficó la deformación en función de la potencia para tiempos de depósito de 1 y 2 horas, respectivamente. En ellas se puede observar que la deformación en la estructura cristalina disminuyó con el tratamiento térmico. Durante el tratamiento térmico, los átomos reciben energía y migran a una posición de equilibrio, lo cual reduce la defor-



**Figura 5.10:** Deformación de la estructura cristalina en función de la potencia de depósito de las películas depositadas durante 2 horas.

**Tabla 5.7:** Posición de los picos de difracción de las películas sin tratamiento térmico

Potencia (W)	Tiempo de depósito (hrs)	Posición (0 0 2)
50	1	34.18±0.01
50	2	34.22±0.01
90	1	34.20±0.01
90	2	34.18±0.01
150	1	34.22±0.01
150	2	34.18±0.01

**Tabla 5.8:** Posición de los picos de difracción en las películas con tratamiento térmico

Potencia (W)	Tiempo de depósito (hrs)	Posición (0 0 2)
50	1	34.31±0.005
50	2	34.34±0.005
90	1	34.34±0.005
90	2	34.33±0.005
150	1	34.39±0.005
150	2	34.37±0.005

**Tabla 5.9:** Macrodeformación de las películas delgadas sin tratamiento térmico utilizando los picos (002).

Potencia (W)	Tiempo de depósito (hrs)	Macrodeformación
50	1	0.00616±0.00031
50	2	0.00513±0.00031
90	1	0.00564±0.00031
90	2	0.00616±0.00031
150	1	0.00513±0.00031
150	2	0.00616±0.00031

**Tabla 5.10:** Macrodeformación de las películas delgadas con tratamiento térmico utilizando los picos (002).

Potencia (W)	Tiempo de depósito (hrs)	Macrodeformación
50	1	0.00281±0.00016
50	2	0.00204±0.00016
90	1	0.00204±0.00016
90	2	0.00230±0.00016
150	1	0.00076±0.00016
150	2	0.00128±0.00016

mación de la red. Este resultado es consistente con el de otros autores [38]. También se puede observar que la deformación aumenta con la potencia tal como señalan otros autores [12] y se debe a que se desarrollan defectos en la estructura cristalina cuando las películas delgadas crecen a bajas temperaturas del sustrato y altas tasas de depósito.

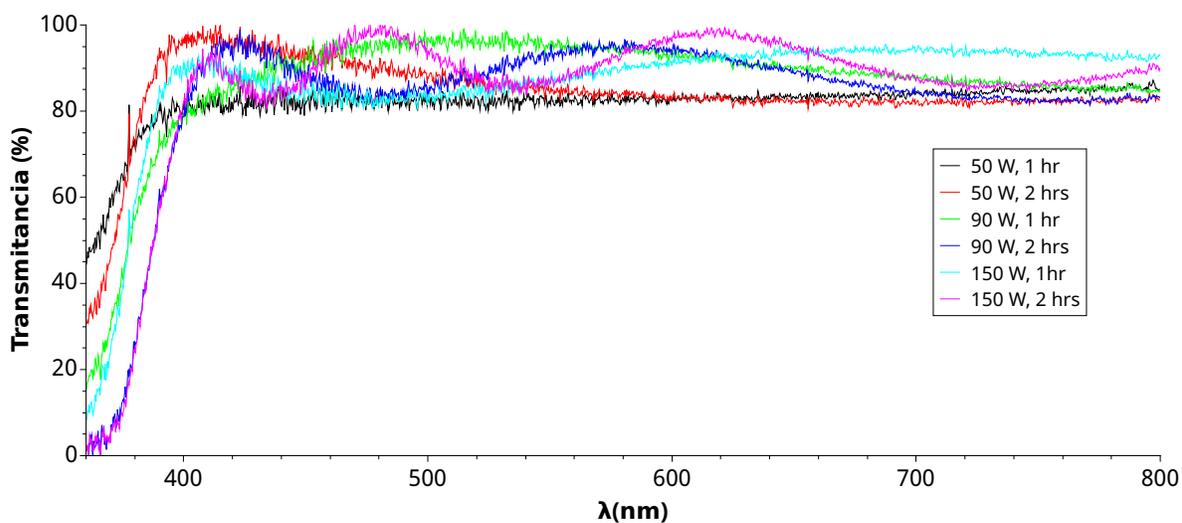


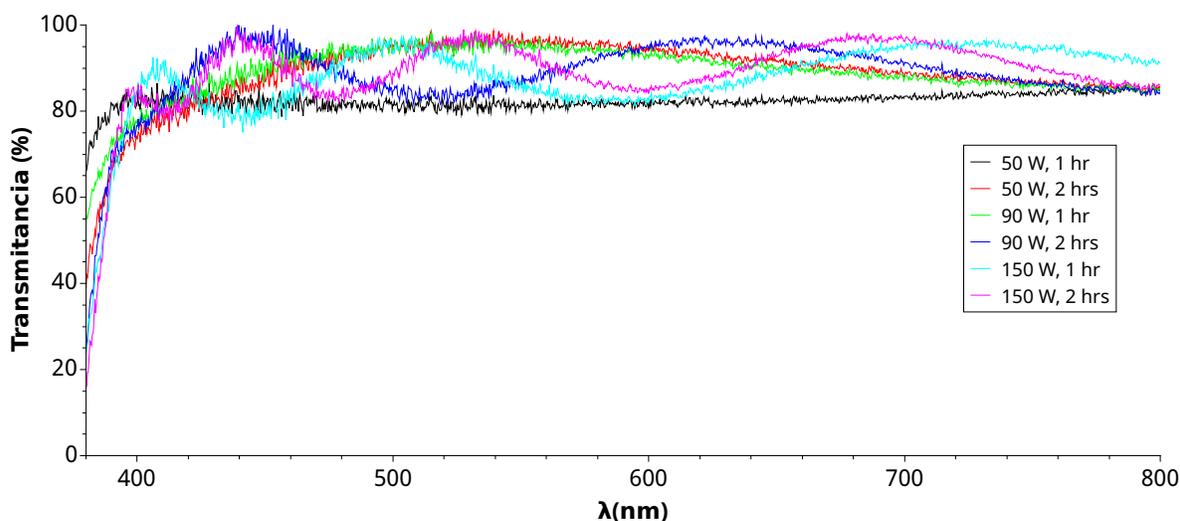
Figura 5.11: Transmitancia de todas las películas delgadas sin tratamiento térmico.

### 5.3. Transmitancia de las películas

Los espectros de transmitancia se encuentran en las Figuras 5.11 y 5.12. Todas las películas fueron transparentes, con una alta transmitancia entre el 80 y 90 %. Las películas delgadas empezaron a transmitir en la región espectral 370-380 nm. En las Tablas 5.11 y 5.12 se puede observar que la transmitancia promedio aumentó ligeramente con la potencia pero no cambió con el tratamiento térmico. Es necesario medir la transmitancia con mayor precisión para determinar la diferencia.

La transmitancia es aproximadamente constante en el visible cuando la película es suficientemente delgada, pero al aumentar el espesor, las oscilaciones entre el máximo y el mínimo en la transmitancia aumentan debido que la diferencia de camino óptico de los rayos de luz es cada vez mayor, haciendo más notable el fenómeno de interferencia entre las ondas reflejadas en las interfaces aire-película y película-vidrio. En la sección 3.6, la fórmula de la transmitancia para las películas delgadas es deducida, y en ella se exhibe el fenómeno de interferencia por la dependencia inversamente proporcional a  $\cos(\frac{4\pi}{\lambda}nd)$ , donde  $n$  y  $\lambda$  son el índice de refracción y la longitud de onda de la luz en la

## 5 Resultados y discusión



**Figura 5.12:** Transmitancia de todas las películas delgadas con tratamiento térmico.

**Tabla 5.11:** Tabla de la longitud de onda de corte y transmitancia promedio de las películas delgadas sin tratamiento térmico.

Potencia (W)	Tiempo de depósito (Hrs)	$\lambda_{corte}$ (nm)	Transmitancia promedio
50	1	$370 \pm 6$	$83 \pm 2$
50	2	$375 \pm 9$	$86 \pm 5$
90	1	$375 \pm 9$	$90 \pm 5$
90	2	$380 \pm 12$	$88 \pm 5$
150	1	$375 \pm 9$	$90 \pm 4$
150	2	$387 \pm 8$	$91 \pm 5$

película delgada, respectivamente.

Por otro lado, la longitud de onda de corte a partir de la cual la película delgada empieza a transmitir aumentó ligeramente con la potencia y con el tratamiento térmico.

La longitud de onda de corte se determinó seleccionando la región espectral en la que la transmitancia se parecía mucho a una recta. En esa región se obtuvo la longitud de onda promedio, y se asoció su desviación estándar a la incertidumbre. Se promedió la transmitancia en la región espectral que va después de la región de corte y con la desviación estándar de la transmitancia se estableció la incertidumbre.

Utilizando las longitudes de onda de corte que se encuentran en las Tablas 5.11, 5.12

**Tabla 5.12:** Tabla de la longitud de onda de corte y transmitancia promedio de las películas delgadas con tratamiento térmico.

Potencia (W)	Tiempo de depósito (Hrs)	$\lambda_{corte}$ (nm)	Transmitancia promedio
50	1	373±7	82±1
50	2	380±6	90±6
90	1	375±4	89±5
90	2	377±4	89±5
150	1	387±5	89±5
150	2	387±5	90±5

**Tabla 5.13:** Tabla de la brecha de energía de las películas delgadas sin tratamiento térmico.

Potencia (W)	Tiempo de depósito (Hrs)	$E_g$ (eV)
50	1	3.35±0.05
50	2	3.31±0.08
90	1	3.31±0.08
90	2	3.27±0.10
150	1	3.31±0.08
150	2	3.21±0.07

se calcularon las energías de la brecha (Tablas 5.13 y 5.14) con el método señalado en la sección 3.6. Debido a que  $\lambda_c$  es inversamente proporcional a la energía de la brecha, el corrimiento de  $\lambda_c$  hacia la izquierda (derecha) implica un aumento (disminución) en la energía de la brecha. Se ha reportado [39] que la disminución en la brecha de energía está relacionada con la disminución de la deformación en la estructura cristalina y con el aumento del tamaño del grano. La brecha de energía del óxido de zinc en las películas con y sin tratamiento térmico son muy similares, y disminuye ligeramente con el aumento de la potencia. Es necesario calcular la brecha de energía con mayor precisión para poder determinar con certeza si hay un cambio con el tratamiento térmico y la potencia.

La brecha de energía del óxido de Zinc en bulto es  $E_g = 3.37$  eV [40], la cual se parece mucho nuestros cálculos.

**Tabla 5.14:** Tabla de la brecha de energía de las películas delgadas con tratamiento térmico.

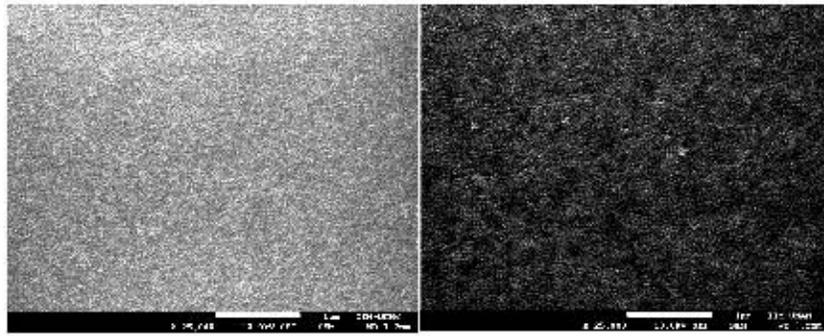
Potencia (W)	Tiempo de depósito (Hrs)	$E_g$ (eV)
50	1	$3.33 \pm 0.06$
50	2	$3.27 \pm 0.05$
90	1	$3.29 \pm 0.04$
90	2	$3.29 \pm 0.04$
150	1	$3.21 \pm 0.04$
150	2	$3.21 \pm 0.04$

## 5.4. Morfología de la superficie

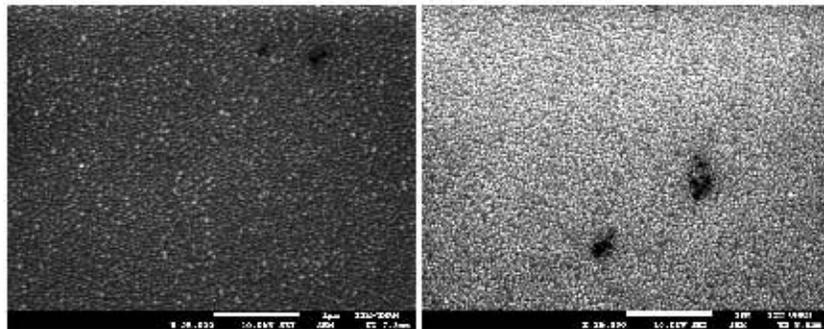
En las Figuras de comparación 5.13, 5.14 y 5.15 se muestran las micrográficas de barrido electrónico de las películas delgadas depositadas a 50, 90 y 150 W durante dos horas con y sin tratamiento térmico para analizar su topografía. Se reportaron sólo las micrográficas de las películas depositadas en 2 horas por ser las más gruesas y mostrar las diferencias más notables. Todas las imágenes tienen la misma amplificación para fines comparativos (25,000X). La composición de cada película se midió en varias regiones de la superficie de la película delgada. La composición reportada fue el promedio y la incertidumbre se determinó con la desviación estándar de los datos.

Las topografía de las películas delgadas depositadas a 50 y 90 W es lisa, mientras que a 150 W es rugosa. Esto se debe al aumento de la energía de bombardeo con la que inciden las partículas sobre el sustrato. La morfología de la superficie es un resultado de la competencia durante el crecimiento de la película entre la tasa de depósito de las capas de óxido de zinc y la redistribución de las partículas sobre la superficie por difusión.

No está claro si el cambio en el tamaño y la forma del grano se deben al aumento de la potencia, o al consecuente engrosamiento de la película por el aumento en la tasa de depósito. Por ello, es necesario un estudio más amplio para determinar si el cambio en la morfología y tamaño del grano se deben genuinamente a la potencia, o si en realidad



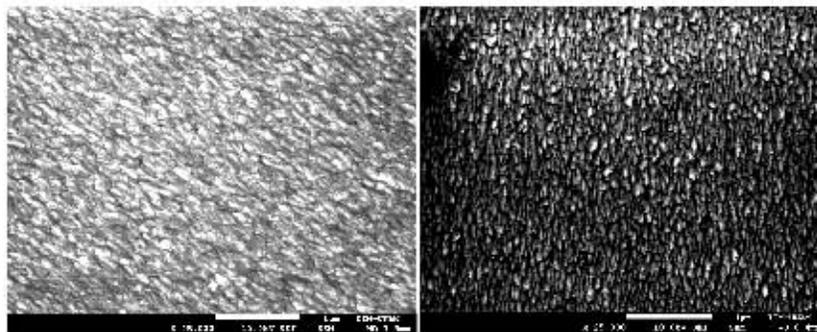
**Figura 5.13:** Películas depositadas a 50 W por 2 horas, sin y con tratamiento térmico, respectivamente.



**Figura 5.14:** Películas depositadas a 90 W por 2 horas, sin y con tratamiento térmico, respectivamente

es consecuencia del aumento en el espesor de la película o al calentamiento involuntario del sustrato al aumentar la potencia. Para ello, sería necesario depositar películas a 50, 90 y 150 W, pero con los mismos espesores. De esta manera se podría descartar el efecto del espesor en el tamaño del grano.

Las micrografías de barrido electrónico y los difractogramas coinciden en indicar que el tamaño del grano de la película delgada aumenta con el tratamiento térmico. Muchos otros trabajos confirman estos resultados, por ejemplo [41].



**Figura 5.15:** Películas depositadas a 150 W por 2 horas, sin y con tratamiento térmico, respectivamente

## 5.5. Composición

En la tabla 5.15 se muestra la composición atómica porcentual de las películas depositadas sin tratamiento térmico. En ella se observa que las películas no preservaron la composición del blanco (óxido de zinc de 99.99 % de pureza). La mayoría están ligeramente oxidadas a pesar de que fueron depositadas en una atmósfera de argón de alta pureza y que se almacenaron en vacío antes de ser enviadas al laboratorio de microscopía para hacerle los estudios de EDS y morfología superficial.

En la tabla 5.15 se muestra la composición atómica porcentual de las películas delgadas sin tratamiento térmico. No se aprecia un cambio significativo con la potencia. Por otro lado, en la tabla 5.16 se muestra la composición de las películas con tratamiento térmico. En ellas tampoco se observa un cambio significativo en relación a la potencia, pero la composición de las películas delgadas es más parecida a la del bulto. Esto se debe a que el tratamiento térmico en vacío favorece la desorción de oxígeno. Otros han reportado que esto ocurre [42-44]. El proceso de tratamiento térmico eleva la movilidad del bulto y la densidad de portadores de carga, reduciendo la concentración de adsorbatos ionizados en la superficie [45]. Esto implica que algunas especies adsorbidas durante el depósito de la película delgada son liberadas de la superficie con el recocido una vez realizado el depósito, siempre y cuando este proceso se realice en vacío.

**Tabla 5.15:** Porcentaje atómico de las películas sin tratamiento térmico.

Potencia (W)	Tiempo de depósito (Hrs)	O(%)	Zn(%)
150	1	55±1	45±1
150	2	50±2	50±2
90	1	61±4	39±4
90	2	52±2	48±2
50	2	57±1	43±1

**Tabla 5.16:** Porcentaje atómico de las películas con tratamiento térmico.

Potencia (W)	Tiempo de depósito (Hrs)	O(%)	Zn(%)
150	1	50±1	50±1
150	2	50±1	50±1
90	1	54±1	46±1
90	2	50±1	50±1
50	2	54±1	46±1

## 5.6. Temperatura de los electrones del plasma

Con los espectros de emisión óptica obtenidos a 50, 90 y 150 W, se utilizó el método de Boltzmann descrito en la sección 2.0.4 para el cálculo de la temperatura de los electrones del plasma. Se graficó  $\ln\left(\frac{\lambda I}{gA}\right)$  vs  $E_{sup}$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda asociada a la transición,  $I$  la intensidad de la línea espectral,  $g$  la degeneración del nivel superior de energía,  $A$  la probabilidad de transición y  $E_{sup}$  la energía del nivel superior. Los picos fueron aproximados por una Lorentziana para el cálculo de la intensidad de la línea espectral, la cual fue el área bajo la curva.

Los datos de cada gráfica de Boltzmann fueron aproximados por una recta, ya que la pendiente es igual a  $-\frac{1}{kT}$ , para despejar la temperatura de los electrones (Figuras 5.16, 5.17 y 5.18). Las pendientes de las rectas de las gráficas de Boltzmann para los plasmas a 50, 90 y 150 W fueron  $-1.24 \pm 0.35$ ,  $-1.09 \pm 0.35$  y  $-1.07 \pm 0.34$  respectivamente. Las temperaturas electrónicas estimadas se encuentran resumidas en la tabla 5.17.

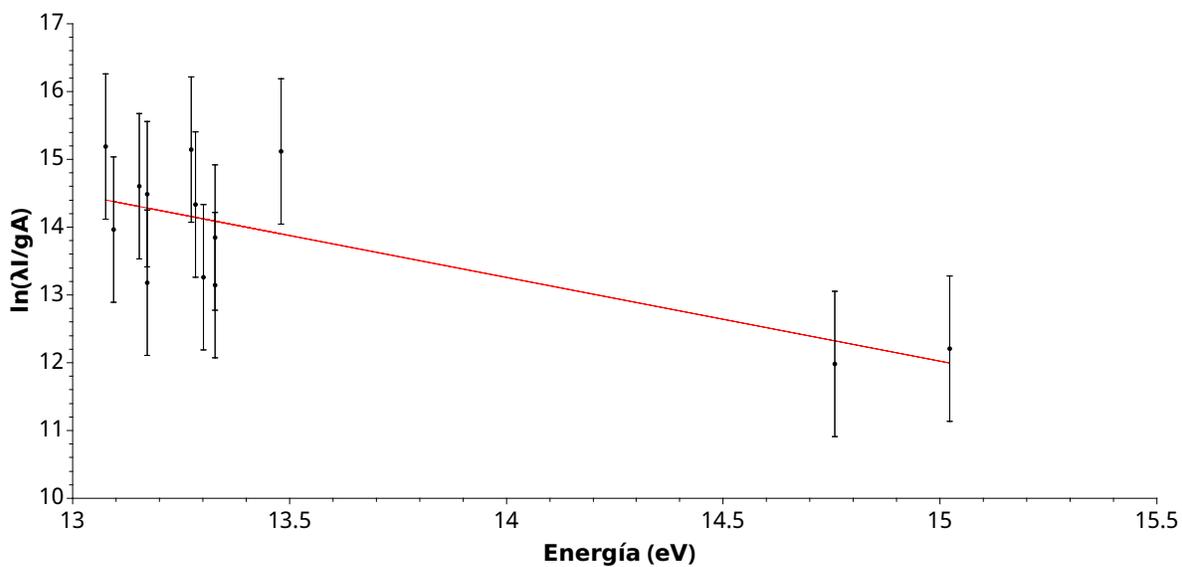
Notamos que a mayor potencia, la temperatura de los electrones es mayor. Sin embargo, los resultados son puramente cualitativos debido a que el método de Boltzmann es más exacto a temperaturas de los electrones altas en plasmas densos. Sánchez et al [46] reportaron que la temperatura de los electrones medida con sonda de Langmuir de un plasma de  $CN_x$  producido por pulverización catódica con magnetrón de RF, tiene una temperatura de 3 eV a una potencia de 400 W, lo cual es similar a nuestros resultados.

Las grandes incertidumbres se deben a que el método de Boltzmann calcula temperaturas electrónicas más precisas cuando los picos de intensidad provienen de niveles superiores de energía suficientemente espaciados. En nuestro caso la mayoría de los niveles superiores se encuentran entre 13 y 13.5 eV, y sólo dos datos cercanos a 15 eV. Por ello, las incertidumbres son grandes.

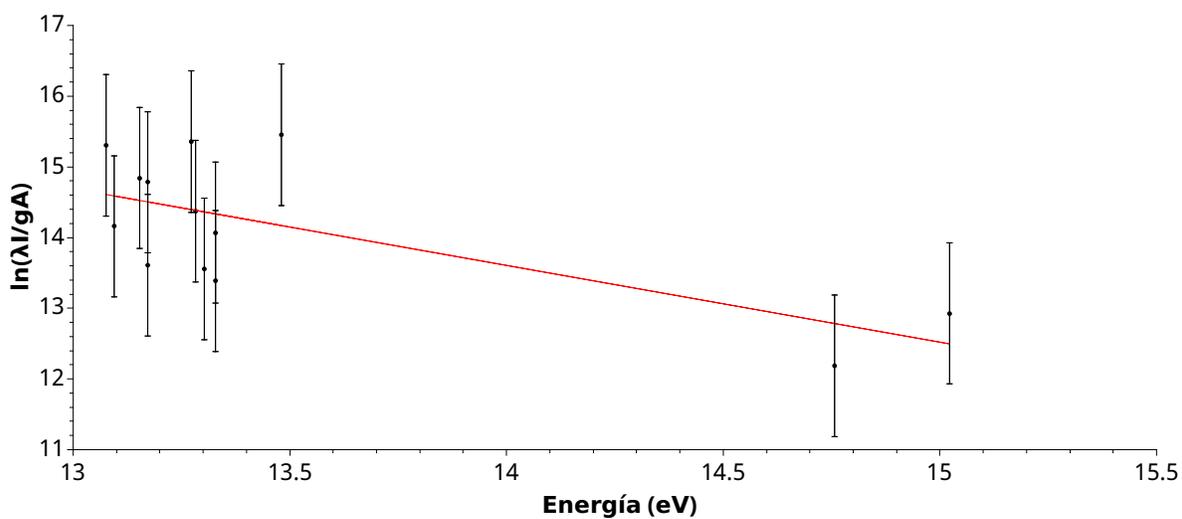
## 5.6 Temperatura de los electrones del plasma

**Tabla 5.17:** Temperatura de los electrones en los plasmas a 50, 90 y 150 W.

Potencia (W)	Temperatura (eV)
50	$0.8071 \pm 0.2291$
90	$0.9181 \pm 0.2940$
150	$0.9354 \pm 0.2972$



**Figura 5.16:** Diagrama de Boltzmann del plasma a 50 W.



**Figura 5.17:** Diagrama de Boltzmann del plasma a 90 W

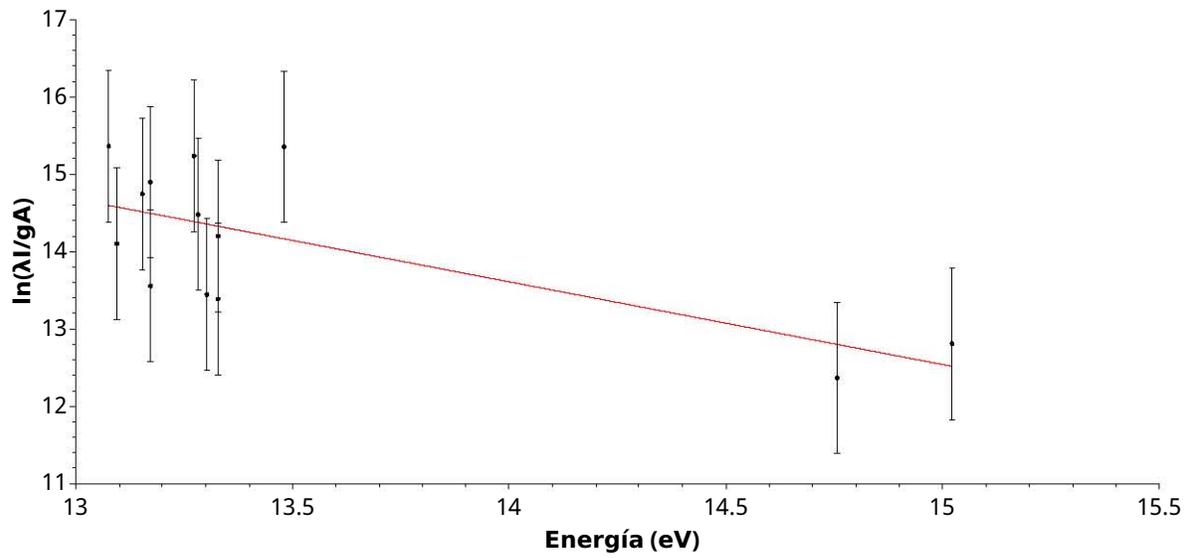


Figura 5.18: Diagrama de Boltzmann del plasma a 150 W

## 6 Conclusiones

De los experimentos se puede concluir lo siguiente:

- La tasa de depósito y la temperatura de los electrones aumentó con la potencia del generador de radiofrecuencias.
- El cambio en el espesor de las películas depositadas a 50 y 90 W debido al tratamiento térmico no fue significativo. Sin embargo, en las películas depositadas a 150 W, el espesor aumentó con el tratamiento térmico. Esto se debe al aumento del tamaño del grano asociado al tratamiento térmico.
- Todas las películas tienen orientación preferencial en la dirección (002).
- En las películas sin tratamiento térmico, el tamaño del grano aumenta cambiando la potencia de 50 a 90 W, pero disminuye a 150 W. Esto se debe a que las potencias altas inducen un deterioro en la cristalinidad de las películas delgadas cuando se depositan a temperatura ambiente, ya que las especies energéticas adsorbidas en la superficie del sustrato no tienen suficiente tiempo para la nucleación y el crecimiento de los granos.
- La topografía de las películas delgadas depositadas a 50 y 90 W es lisa, y mientras que a 150 W es rugosa. Esto se debe a que a 150 W la energía de bombardeo con la que inciden las partículas sobre el sustrato es mayor, y por lo tanto generar pulverización en la película delgada, disminuyendo la tasa de depósito.

## 6 Conclusiones

- El tamaño del grano aumenta con el tratamiento térmico.
- La deformación de las distancias interplanares en la dirección (002) disminuye con el tratamiento térmico.
- La transmitancia no cambió significativamente con el aumento de la potencia ni con el tratamiento térmico.
- La brecha de energía del óxido de zinc de las películas delgadas disminuye con el aumento del grano y la disminución de la deformación en la red cristalina.
- La composición atómica porcentual de las películas delgadas no cambian significativamente con la potencia, pero sí con el tratamiento térmico. Esto se debe a que el tratamiento térmico en vacío favorece la desorción de oxígeno.

# Referencias

1. Bensmaine, S. *et. al.* The effects of the deposition parameters of ZnO thins films on their structural properties. *Journal of Electron Devices* **5**, 104-109 (2007).
2. Dang, W. *et. al.* Deposition and characterization of sputtered ZnO films. *Superlattices and Microstructures* **42**. E-MRS 2006 Symposium K: ZnO and Related Materials 2006 Spring Meeting of the European Materials Research Society, 89-93 (2007).
3. Bittencourt, J. *Fundamentals of Plasma Physics* (Elsevier Science, 2013).
4. Chen, F. *Introduction to Plasma Physics* (Springer US, 2012).
5. Bellan, P. *Fundamentals of Plasma Physics* (Cambridge University Press, 2006).
6. Puchet, M. B. *Espectroscopía de rompimiento inducido por láser en la configuración de dos blancos ortogonales* Tesis de lic. (National Autonomous University of Mexico, 2010).
7. Cremers, D. *et. al.* *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (Wiley, 2013).
8. Kern, W. *et. al.* *Thin Film Processes II* (Elsevier Science, 2012).
9. Madou, M. *Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization, Second Edition* (Taylor & Francis, 2002).

## Referencias

10. Cejka, J. *et. al. Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications* (Wiley, 2010).
11. Lüth, H. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films* (Springer International Publishing, 2014).
12. Harsha, P. *Principles of Vapor Deposition of Thin Films* (Elsevier Science, 2005).
13. Cao, G. *et. al. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications* (World Scientific, 2011).
14. Venables, J. *Introduction to Surface and Thin Film Processes* (Cambridge University Press, 2000).
15. Klingshirn, C. *et. al. Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications* (Springer, 2010).
16. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 2004).
17. Simon, S. *The Oxford Solid State Basics* (OUP Oxford, 2013).
18. Inan, U. *et. al. Principles of Plasma Physics for Engineers and Scientists* (Cambridge University Press, 2010).
19. Chapman, B. *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching* (Wiley, 1980).
20. Seal Labs. *How SEM works* <http://www.seallabs.com/how-sem-works.html>. (Consultado Dic 2014).
21. Seal Labs. *How EDS works* <http://www.seallabs.com/how-sem-eds-works.html>. (Consultado Dic 2014).
22. Cullity, B. *et. al. Elements of X-Ray Diffraction: Pearson New International Edition* (Pearson Education, Limited, 2013).
23. Guinebretière, R. *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials* (Wiley, 2013).

24. Schwartz, L. *Diffraction From Materials* (Elsevier Science, 2012).
25. Brundle, C. *et. al. Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films* (Butterworth-Heinemann, 1992).
26. Varghese, P. *et. al. A Textbook of Nanoscience and Nanotechnology* (Tata McGraw Hill Education, 2012).
27. Scott, R. *et. al. Applications of Physical Methods to Inorganic and Bioinorganic Chemistry* (Wiley, 2007).
28. Stockett, M. *Optical Properties of Thin Transparent Conducting Oxide Films on Glass for Photovoltaic Applications* Tesis de lic. (Oberlin College, 2006).
29. Turner, L. *Electronics Engineer's Reference Book* (Elsevier Science, 2013).
30. Morigaki, K. *Physics of Amorphous Semiconductors* (Imperial College Press, 1999).
31. Srikant, V. *et. al. On the optical band gap of zinc oxide. Journal of Applied Physics* **83**, 5447-5451 (1998).
32. Chin, H.-S. *et. al. The Effect of Thermal Annealing Processes on Structural and Photoluminescence of Zinc Oxide Thin Film. Journal of Nanomaterials* **2013**, e424953 (2013).
33. Gldeste, A. Effect of Deposition Conditions on Composition of rf-sputtered Bi-Sr-Ca-Cu-O Thin Films. *Turkish Journal of Physics* **22**, 901-910 (1998).
34. Malek, M. *et. al. Thermal annealing-induced formation of ZnO nanoparticles: Minimum strain and stress ameliorate preferred c-axis orientation and crystal-growth properties. Journal of Alloys and Compounds* **610**, 575-588 (2014).
35. Lin, S.-S. *et. al. Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnO films by r.f. magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology* **185**, 222-227 (2004).

## Referencias

36. Lee, J. *et. al.* Structural, electrical and optical properties of ZnO:Al films deposited on flexible organic substrates for solar cell applications. *Thin Solid Films* **515**. Proceedings of Symposium O on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, {EMRS} 2006 Conference {EMRS} 2006 Symposium O, 6094-6098 (2007).
37. Hutchings, T. *et. al.* *Introduction to the Characterization of Residual Stress by Neutron Diffraction* (CRC Press, 2005).
38. Arsenault, R. *Plastic Deformation of Materials: Treatise on Materials Science and Technology* v. **6** (Elsevier Science, 2013).
39. Kumar, R. *et. al.* Effect of intrinsic stress on the optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by rf magnetron sputtering. *Applied Surface Science* **254**, 6509-6513 (2008).
40. Kim, D. K. *et. al.* Room temperature deposition of Al-doped ZnO thin films on glass by {RF} magnetron sputtering under different Ar gas pressure. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 421-425 (2011).
41. Liu, K. *et. al.* Thermal stability of nano-RuAl produced by mechanical alloying. *Acta Materialia* **49**, 395-403 (2001).
42. Bouderbala, M. *et. al.* Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films. *Thin Solid Films* **517**, 1572-1576 (2009).
43. Zhu, M. *et. al.* Role of oxygen desorption during vacuum annealing in the improvement of electrical properties of aluminum doped zinc oxide films synthesized by sol gel method. *Journal of Applied Physics* **102**, pages (2007).
44. Srivastava, A. K. *et. al.* Effect of zinc addition and vacuum annealing time on the properties of spin-coated low-cost transparent conducting Ga-ZnO thin films. *Science and Technology of Advanced Materials* **14**, 065002 (2013).
45. Sarin, V. *Comprehensive Hard Materials* v. **1-3** (Elsevier Science, 2014).

46. Alba de Sánchez, N. *et. al.* Characterization of the Plasma during the Growth of CNx Films by RF Magnetron Sputtering. *physica status solidi (b)* **220**, 697-701 (2000).