



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DEPÓSITO POR SPUTTERING Y  
CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS  
DE ZnO E ITO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICO**

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

**MURRIETA CABALLERO JOSÉ ALBERTO**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DRA. ROSALBA CATAÑEDA GUZMÁN**

Cd. Mx., 2016



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.

1. Datos del alumno

Murrieta  
Caballero  
José Alberto  
56 48 52 80  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
406015228

2. Datos del tutor

Dr Rosalba  
Castañeda  
Guzmán

3. Datos del sinodal 1

Dra  
Catalina Elizabeth  
Stern  
Fogarch

4. Datos del sinodal 2

Dra  
Citlali  
Sánchez  
Aké

5. Datos del sinodal 3

M en C  
Alejandro  
Esparza  
García

6. Datos del sinodal 4

Fis  
Héctor de Jesús  
Cruz-Manjarrez  
Flores-Alonso

## 7. Datos del trabajo escrito

Depósito por sputtering y caracterización de películas delgadas de ZnO e ITO

82 p

2016

*A mis padres, que hicieron todo a su alcance para que tuviera la oportunidad de realizar y concluir mis estudios, además de apoyarme y respetarme en la decisión de estudiar lo que yo quería.*

*A mis hermanas Jenny y Diana, que me apoyaron enormemente a lo largo de diversas dificultades que tuve que atravesar y no se rindieron ni perdieron la confianza en mi.*

*A Axell, que ha sido mi persona especial durante estos últimos casi 5 años, estando conmigo en cada momento ya sea bueno o malo y cambiando mi vida por completo. A su familia que me ha recibido con los brazos abiertos y se convirtieron en una segunda familia para mi aquí.*

*A mis amigos Xanat y Pascual, cuya amistad sobrevivió todos estos años y siempre conté con su apoyo.*

*A Minerva y mis primas que en momentos difíciles estuvieron siempre para apoyarme.*



# Agradecimientos

A la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán quien además de ser la tutora que me ha dirigido en este proyecto, siempre me ha brindado su apoyo tanto académico como personal y económico en forma de becas, el cual fue vital no sólo para este proyecto sino también para la conclusión mis estudios de licenciatura.

A Alejandro Esparza García y a Martín Briseño García quienes me apoyaron y enseñaron desde la realización de mi servicio social, el perfeccionamiento de la metodología en la fabricación de películas delgadas, además de la fabricación de varias de ellas.

A Aldebarán Rosales por la realización de las mediciones de rayos X en las películas delgadas.

A PAPIIT-IG100314 por haberme otorgado el apoyo económico mediante una beca para poder dedicarme al desarrollo del presente trabajo.





# Índice general

<b>0. Introducción</b>	<b>13</b>
<b>1. <i>Sputtering</i> (erosión catódica)</b>	<b>17</b>
1.1. Descripción General . . . . .	17
1.2. Eficiencia de <i>sputtering</i> . . . . .	18
1.2.1. Eficiencia debido a la energía de los iones incidentes . . . . .	19
1.2.2. Eficiencia debido al material . . . . .	19
1.2.3. Efectos del ángulo de incidencia . . . . .	20
1.3. Arreglos de equipos que usan el <i>sputtering</i> en DC . . . . .	21
1.3.1. Arreglo tipo diodo . . . . .	21
1.3.2. <i>Sputtering</i> reactivo . . . . .	23
1.3.3. <i>Sputtering</i> con magnetrón . . . . .	23
1.4. <i>Sputtering</i> RF . . . . .	26
<b>2. ITO y ZnO</b>	<b>29</b>
2.1. ITO: Aspectos generales . . . . .	29
2.2. Propiedades físicas del ITO . . . . .	30
2.3. ZnO: Aspectos generales . . . . .	30

2.4. Propiedades físicas del ZnO . . . . .	31
2.5. ZnO como semiconductor tipo N . . . . .	33
2.6. Crecimiento por <i>sputtering</i> . . . . .	34
<b>3. Métodos de caracterización</b>	<b>35</b>
3.1. Método Stylus o medición por perfilómetro . . . . .	35
3.2. Difracción de rayos X . . . . .	36
3.2.1. Rayos X . . . . .	36
3.2.2. Producción y detección de rayos X . . . . .	37
3.2.3. Estructura Cristalina . . . . .	39
3.2.4. Proceso de difracción y ley de Bragg . . . . .	39
3.2.5. Medición por Difracción de rayos X . . . . .	42
3.3. Método de las cuatro puntas o método de Kelvin . . . . .	42
3.3.1. Determinación de la resistividad de una muestra bidimensional . . . . .	43
3.4. Efecto Fotoacústico . . . . .	45
3.4.1. Modelo Matemático para la fotoacústica pulsada, (modelo de Rose). . . . .	49
3.4.2. Medición del Efecto Fotoacústico con láser pulsado . . . . .	50
3.4.3. Función de correlación estabilidad . . . . .	51
<b>4. Metodología Experimental</b>	<b>53</b>
4.1. Limpieza y preparación de sustratos . . . . .	53
4.2. Depósito de ITO . . . . .	54
4.2.1. Equipo y diagrama experimental . . . . .	54
4.2.2. Condiciones de depósito y observaciones . . . . .	55

4.3. Depósito de ZnO . . . . .	58
4.3.1. Equipo y diagrama experimental . . . . .	59
4.3.2. Condiciones de depósito y observaciones . . . . .	60
<b>5. Resultados y discusión</b>	<b>63</b>
5.1. ITO: Caracterización por rayos X . . . . .	63
5.2. ITO: Caracterización por 4 puntas . . . . .	63
5.3. ITO: Caracterización por efecto fotoacústico . . . . .	66
5.4. ZnO: Caracterización por rayos X . . . . .	68
5.5. ZnO: Caracterización por 4 puntas . . . . .	69
5.6. ZnO: Caracterización por efecto fotoacústico . . . . .	72
<b>6. Conclusiones</b>	<b>77</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>79</b>



# Resumen

En el siguiente trabajo se presenta un estudio que busca encontrar las condiciones de depósito de películas delgadas de ITO y ZnO, mediante *sputtering* DC, que presenten la estructura cristalina correspondientes al material que se quiso depositar. En el caso del ITO se buscó además que presentase baja resistividad y buena transparencia, y en el caso del ZnO obtener características propias de un semiconductor tipo N.

Para ello se realizan diversas películas en los cuales se varían los parámetros de depósito tales como presiones y flujos de los gases utilizados para el *sputtering* DC y temperatura del sustrato. Las películas obtenidas, fueron caracterizadas usando difracción de rayos X para corroborar que poseyeran la estructura cristalina correspondientes a las ya obtenidas en la literatura. A las muestras que presentaron algunos de los picos correspondientes a la wurzita (uno de las estructuras del ZnO), les fueron realizadas mediciones de resistividad eléctrica mediante el método de 4 puntas o de Kelvin. Luego de esto, fueron caracterizadas sus transiciones de estructura a cambios de temperatura mediante el método fotoacústico usando un láser pulsado. Se encontró que a una presión de gas argón de  $0.27 \times 10^{-3} \text{ mBar} - 0.33 \times 10^{-3} \text{ mBar}$ , corriente de  $0.183 \text{ A}$  y voltaje  $680 \text{ V}$  sobre el blanco de ITO, permitió obtener una película delgada con un patrón de rayos X asociada a su estructura octaédrica, transparencia óptica a simple vista y una resistividad de  $\rho = (1.551 \pm 0.071) \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  correspondiente a la de un conductor. Para la muestra de ZnO las condiciones de depósito fueron de  $2.8 \times 10^{-2} \text{ mBar}$  de presión de gas Argón, una corriente de  $7.8 \text{ mA}$  y un flujo de gas  $\text{O}_2$  de  $1.4 \text{ ccm}$ , con lo que mostró un patrón de rayos X correspondiente a la fase wurzita, presentando una resistividad de  $\rho = (3.502 \pm 0.02) \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  asociada al rango de un semiconductor. Finalmente, mediante el método fotoacústico, se encontró para el ZnO que la estructura de la película se mantiene estable al aumentar la temperatura hasta  $535\text{-}540 \text{ }^\circ\text{C}$ , en donde a partir de este valor la película se oxida completamente y se vuelve altamente resistiva, lo que es una prueba más de

la sensibilidad de este método para medir cambios finos de estructura en materiales tiempo real incluso en películas delgadas.

# Capítulo 0

## Introducción

Las películas delgadas son una importante rama de la investigación de la física de los materiales. Se considera películas delgadas a sistemas que tienen en común que una de sus dimensiones, es del orden de  $1\mu m$  o menos, de tal forma que puede ser considerada como bidimensional, y sus propiedades físicas podrían ser diferentes que en el caso de un material tridimensional ya que las fuerzas interatómicas actúan de forma diferente en la superficie del material que en su interior. [2]

Debido a su importancia, se han desarrollado numerosos métodos para el depósito de películas delgadas que varían en practicidad, calidad y costo. Además, dependerán en gran medida de las características del material a depositar.

Uno de los métodos mas conocidos para el depósito de películas delgadas es el llamado *sputtering* o pulverización catódica, el cual consiste en un blanco del material a depositar sumergido dentro de un gas a baja presión, que al ser sometido a una diferencia de potencial, genera iones en el gas que se impactan sobre el blanco, desprendiendo material que posteriormente se adhiere a la superficie de un sustrato.

Las aplicaciones de las películas delgadas son muy diversas como el control de la transmisión o de la reflexión de luz (en lentes, espejos, vidrios planos, etc.), de la biocompatibilidad (en implantes medicoquirúrgicos, etc.), afinidad química (en sensores, tejidos, elementos ópticos, etc.) o apariencia estética (brillo, color, iridiscencia, etc.) de aquellos elementos o piezas a los que recubren; el

empleo de sistemas multilaminares en la fabricación de dispositivos ópticos (filtros, divisores de haz, discos de almacenamiento de datos, etc.) y dispositivos electrónicos (transistores, pantallas de comunicación, celdas fotovoltaicas, etc.)

Las celdas fotovoltaicas son dispositivos electrónicos formados por un arreglo de películas delgadas en capas, entre las que se deben encontrar un conductor transparente, un semiconductor tipo N y un semiconductor tipo P.

Para que el arreglo funcione debidamente, es necesario que cada uno de las películas delgadas del arreglo posea cabalmente las características correspondientes de estructura cristalina y conductividad eléctrica. Por ello es necesario conocer las condiciones óptimas para su depósito. Entre los materiales usados comúnmente para celdas fotovoltaicas se encuentran el óxido de indio dopado con estaño (ITO por sus siglas en inglés) para su uso como conductor transparente, debido a que exhibe una combinación única de propiedades ópticas y eléctricas: (i) alta transparencia óptica en el rango visible (<80%) y (ii) una baja resistividad en el orden de  $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ . [1] Entre los materiales usados como semiconductor tipo N, se encuentra el óxido de zinc (ZnO), el cual presenta la ventaja de ser abundante y de bajo costo.

Es por ello que en el presente trabajo, se trata de encontrar las condiciones de depósito por *sputtering* DC, de películas delgadas de ITO y ZnO orientadas para su futura aplicación en la fabricación de celdas fotovoltaicas, lo cual se corroborará mediante la caracterización de su estructura cristalina usando rayos X, para corroborar que se tiene el material buscado; el método de Van der Pauw, para caracterizar la conductividad de cada película; y el método fotoacústico, para observar la estabilidad en la estructura con el cambio de la temperatura y que puede proporcionar un margen de temperatura de operación como elemento de una celda solar.

Para poder explicar todos los aspectos generales y específicos, el siguiente trabajo viene dividido en 6 capítulos.

En el primer capítulo se presenta una breve descripción bibliográfica del tema, se hace una descripción del método de depósito de películas delgadas mediante *sputtering* DC, y sus principios



físicos tanto de pulverización del blanco como de la formación en el sustrato de la película.

En el capítulo dos se hace una revisión de las propiedades de los materiales que serán depositados, estos son el ITO y el ZnO.

En el capítulo tres se tratan los principios teóricos y generalidades de los métodos de caracterización que serán usados para las películas obtenidas, esto son: Difracción de rayos X, método Van der Pauw y efecto fotoacústico.

En el capítulo cuatro se tratará la metodología experimental que fue usada para poder encontrar las características de depósito adecuadas y los problemas técnicos que se tuvieron que resolver para obtener las películas con las características deseadas.

En el capítulo cinco se presentan la realización de los métodos de caracterización empleados y los resultados obtenidos.

En el capítulo 6 se presentan las conclusiones obtenidas del presente trabajo y sus perspectivas a futuro.

Al final del trabajo se presenta la bibliografía utilizada.



# Capítulo 1

## *Sputtering* (erosión catódica)

El *sputtering* (erosión catódica) fue observado por primera vez en un tubo de descarga gaseosa por Grove en 1852, quien descubrió que la superficie del cátodo del tubo fue desgastada por iones energéticos incidentes y material eyectado se depositó en las paredes interiores del tubo. En esa ocasión, el *sputtering* fue considerado un fenómeno indeseado ya que destruía el cátodo.

Hoy en día, el fenómeno de *sputtering* se usa ampliamente para la limpieza de superficies y grabados, depósitos de películas delgadas, análisis de capas superficiales, entre otros.

### 1.1. Descripción General

El *sputtering* es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo con iones acelerados [3].

Esta vaporización es ocasionada por el intercambio de momento entre los iones de una gas de trabajo y los átomos del material, que causa que partículas de la superficie resulten expulsadas; el número de átomos expulsados por ion incidente da una medida de la eficiencia del proceso, al que se le llama "*sputter yield*", y que depende de la energía de los iones incidentes, sus masas y la del blanco, así como la energía de enlace de los átomos blanco, entre otros factores.

Los iones utilizados para el proceso se obtienen de un plasma, en el que generalmente se usa un gas noble para evitar que reaccione con el blanco. El más común suele ser gas Argón pero también

puede ser utilizado otro gas noble, siendo mejorada la eficiencia del procedimiento de *sputtering* cuando la masa atómica del gas inerte es similar a la del blanco.

Los átomos expulsados del blanco no se encuentran en un estado de equilibrio termodinámico, por lo que regresan a su fase sólida al chocar con cualquier superficie, incluidos los sustratos en los que se desea hacer un depósito. Por tal motivo, este proceso se usa para fabricar películas delgadas y recubrimientos, que junto al método de evaporación térmica al vacío son los más comunes. Para ambos métodos se requiere de baja presión en el área de trabajo, y por lo tanto, es necesario el uso de técnicas de vacío.

## 1.2. Eficiencia de *sputtering*

Se denomina eficiencia de *sputtering* o "*sputter yield*"  $S$ , al número promedio de átomos removidos por ion incidente:

$$S \equiv \frac{\text{átomos removidos}}{\text{iones incidentes}} \quad (1.1)$$

La eficiencia está influenciada por los siguientes factores:

1. Energía de las partículas incidentes
2. Material del blanco
3. Ángulo incidente de los iones acelerados
4. Estructura cristalina de la superficie del blanco.

La eficiencia  $S$  se puede medir por los siguientes métodos:

1. Pérdida de peso del blanco
2. Decremento en el grosor del blanco
3. Colección de los materiales erosionados

La eficiencia de *sputtering* se mide generalmente con la pérdida de peso usando una técnica de microbalanza en un oscilador de cuarzo.

### 1.2.1. Eficiencia debido a la energía de los iones incidentes

La eficiencia *sputtering* varía con la energía ( $E$ ) de los iones incidentes, en la región de baja energía menor a  $100\text{eV}$ ,  $S \propto E^2$  como muestra la figura 1.1, en la región de energía del orden de  $100\text{eV}$ ,  $S \propto E$  [5] [6]. En esta región los iones incidentes colisionan con los átomos de la superficie del blanco, y el número de átomos desplazados debido a la colisión será proporcional a la energía incidente.

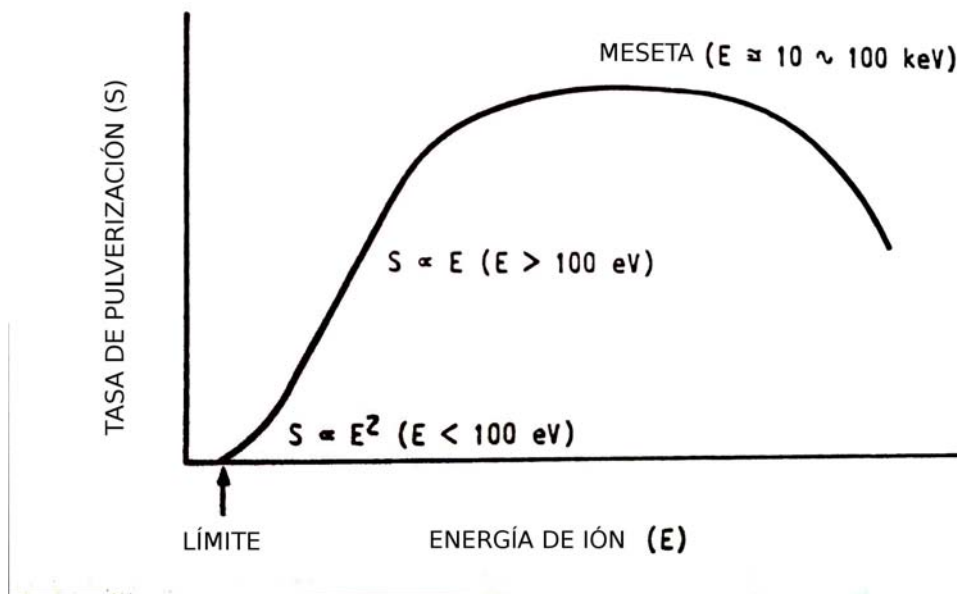
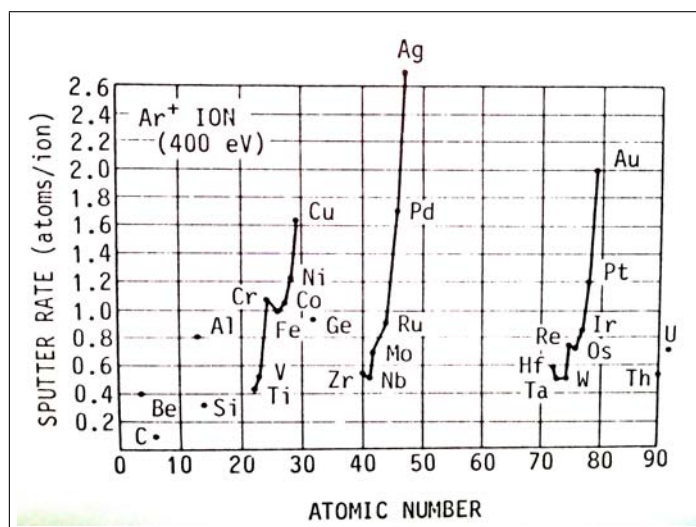


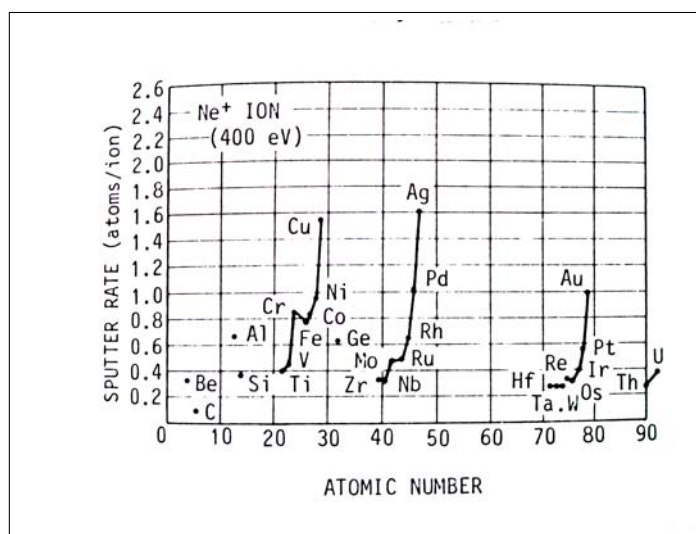
Figura 1.1: Variación de la eficiencia *sputtering* con la energía de los iones incidentes. [4]

### 1.2.2. Eficiencia debido al material

La eficiencia varía de forma cíclica con el número atómico del elemento [48]. Comparando varios materiales, la eficiencia se incrementa consistentemente conforme los orbitales  $d$  se llenan, donde el  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  y  $\text{Au}$  tienen los orbitales más altos. Lo anterior se muestra a detalle en la figura 1.2.



(a) Ar



(b) Ne

Figura 1.2: eficiencia *sputtering* respecto el número atómico del blanco para el impacto de iones de Ar<sup>+</sup> y Ne<sup>+</sup>. [48]

### 1.2.3. Efectos del ángulo de incidencia

La eficiencia de *sputtering* varía con el ángulo de incidencia de los iones, en 1942 Fetz estudió la influencia de los iones incidentes y posteriormente, Wehner estudió el tema en detalle [7] [8]. Los metales Au, Ag, Au y Pt, que tienen una alta eficiencia de *sputtering*, muestran un efecto de ángulo muy ligero, en cambio este efecto, se ve muy pronunciado en elementos de baja eficiencia como Fe, Ta y Mo. La eficiencia se incrementa con el ángulo incidente y tiene sus máximos para ángulos de entre 60° y 80° respecto a la superficie del blanco, y decrece rápidamente para ángulos mayores. La influencia del ángulo es además gobernada por la estructura superficial del blanco,

según estudios teóricos que han hechos varios investigadores [9].

### 1.3. Arreglos de equipos que usan el *sputtering* en DC

#### 1.3.1. Arreglo tipo diodo

El arreglo mas simple para el *sputtering* catódico puede mostrarse como sigue (Fig. 1.3): El material para ser pulverizado (blanco) es usado como cátodo en un sistema en el cual un plasma se establece en un gas inerte (Argón o Xenón) a presiones de  $10^{-1} - 10^{-2}$  torr y voltajes de aproximadamente 1 kV, en donde el sustrato sobre el que se depositará la película actúa como el ánodo del sistema.

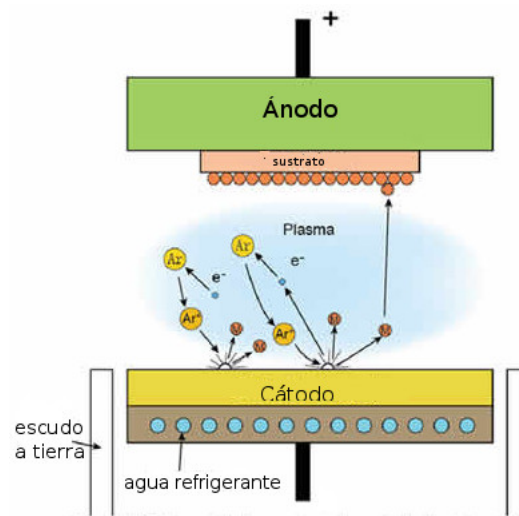


Figura 1.3: Esquema del proceso de erosión catódica. [49]

Los iones positivos del plasma son acelerados hacia el cátodo (blanco, por un potencial cuya magnitud depende del tipo de gas y el material del cátodo). Bajo el bombardeo de los iones el material se remueve del cátodo (la mayoría en forma de átomos neutros). Los componentes liberados se adsorben en áreas circundantes y consecuentemente sobre el sustrato colocado sobre el ánodo. La cantidad de material erosionado,  $Q$ , en una unidad de tiempo es, bajo condiciones constantes, inversamente proporcional a la presión del gas  $P$  y a la distancia del ánodo  $d$  [4]:

$$Q = \frac{k \cdot V \cdot i}{P \cdot d} \quad (1.2)$$

donde  $k$  es una constante de proporcionalidad,  $V$  es el voltaje aplicado al cátodo, e  $i$  es la corriente de descarga. La cantidad pulverizada se incrementa con la descarga de la corriente  $i$  y el voltaje  $V$ . Hay un valor mínimo del voltaje del cátodo bajo la cual la erosión no ocurre, pero sobre ese valor la cantidad erosionada es proporcional a la diferencia entre el valor del voltaje real y este mínimo.

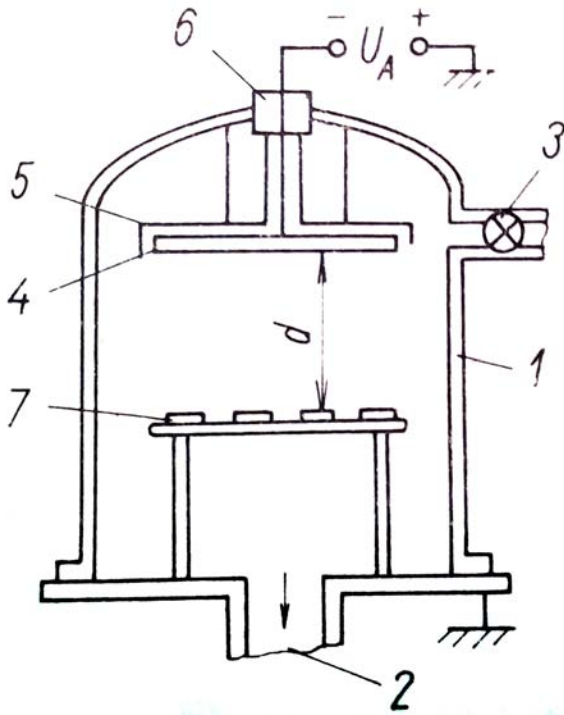


Figura 1.4: Aparato para *sputtering* catódico en diodo: (1) campana; (2) tubo de escape; (3) admisión de gas inerte; (4) cátodo hecho del material a ser depositado; (5) protección del cátodo; (6) casquillo de alta tensión; (7) sustratos. [4]

El símbolo  $V$  en la Ec. (1.2) representa esta diferencia. Como el voltaje del cátodo es directamente proporcional a la corriente  $i$ , la cantidad  $Q$  es proporcional a  $i^2$ .

La tasa de erosión se incrementa con la masa atómica impactando sobre el cátodo y varía con el material pulverizado. La eficiencia del *sputtering* está dado por el coeficiente de *sputtering*,  $S$ :

$$S = \frac{N_a}{N_i} = 10^5 \frac{\Delta W}{i \cdot t \cdot A} (\text{atomos/iones}) \quad (1.3)$$

donde  $N_a$  es el número de átomos dispersados,  $N_i$  el número de iones impactando,  $\Delta W$  es el decremento de la masa del blanco,  $i$  [Amperes] es la corriente iónica,  $t$  [segundos] la duración del bombardeo y  $A$  la masa atómica del material pulverizado.



### 1.3.2. *Sputtering* reactivo

En el *sputtering* DC, cuando se requiere que la película depositada sea tal cual el material del blanco, se usa exclusivamente un gas noble como el argón para evitar que reaccione con el material erosionado y contamine la muestra. Sin embargo, hay casos donde se requiere la formación de compuestos como el caso de óxidos, en específico estos son difíciles o imposible de depositar por DC debido a su alta resistencia eléctrica, para ello se usa el método de *sputtering* reactivo, donde se agrega intencionalmente a la cámara un gas reactivo o éste puede ser el gas de trabajo en si mismo, para que reaccione químicamente con el material pulverizado y se deposite el compuesto deseado. La composición de la película puede ser controlada variando las presiones relativas de los gases inertes y reactivos.

Para presiones mas altas la reacción ocurre sobre el cátodo y este es pulverizado por los iones. Para presiones mas bajas la reacción sucede quizá solo luego de la gasificación. El *sputtering* reactivo es adecuado para la preparación de un gran número de compuestos, como lo que se disocian con el calor, no pueden ser evaporados o tiene un punto de fusión muy alto. El *sputtering* reactivo fue usado en este trabajo para la elaboración del ZnO.

### 1.3.3. *Sputtering* con magnetrón

El *sputtering* de baja presión permite hacer una gran variedad de películas delgadas con poca contaminación y a una alta tasa de depósito, esto último debido que al tener una presión baja aumenta el camino libre medio de los iones y aumenta la probabilidad de una colisión con el cátodo y a mayor velocidad.

En 1935 Penning fue el primero en estudiar el *sputtering* de baja presión en el cual un campo magnético transversal fue puesto en un tubo DC para el plasma como se muestra en la figura 1.5 [11]. El sistema experimental estaba compuesto por electrodos cilíndricos coaxiales con un campo magnético axial similar al magnetrón de cátodo frío. Penning encontró que mediante la superposición de un campo magnético de 300G, logró bajar la presión del gas por un factor diez e incrementó la tasa de depósito en la película.

Hoy en día es usado en una amplia gama de usos prácticos [12] en la industria como microscopios electrónicos, automóviles, cristales arquitectónicos y recubrimientos.

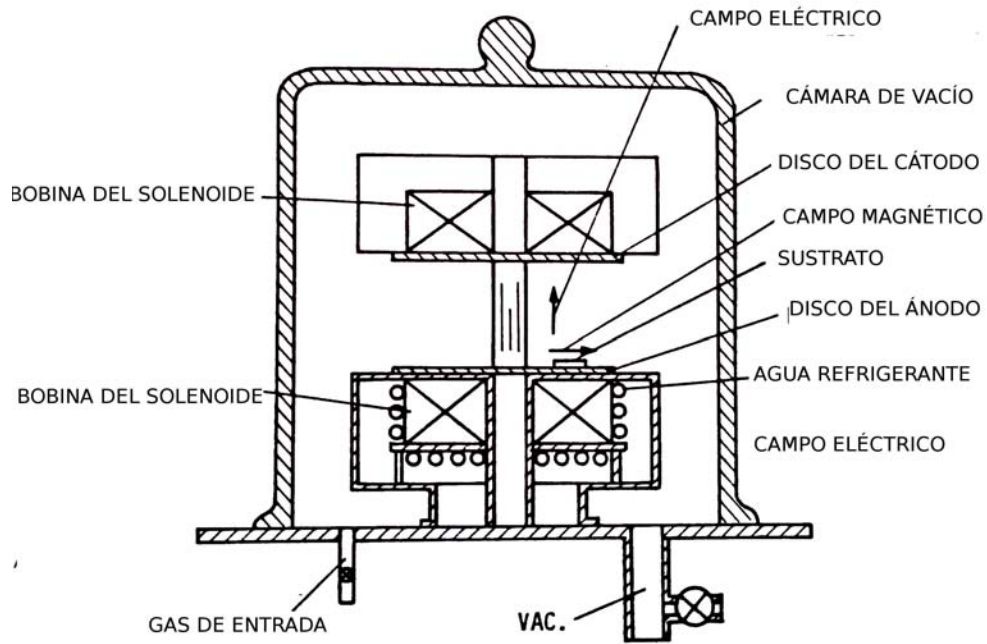


Figura 1.5: Construcción de un magnetron planar con una bobina solenoide [11].

Existen dos tipos de sistemas de *sputtering* con magnetron usados ampliamente para el depósito de películas delgadas: El tipo cilíndrico y el tipo plano. El usado en las cámaras donde se realizó este trabajo es del tipo plano y se muestra en la figura 1.7.

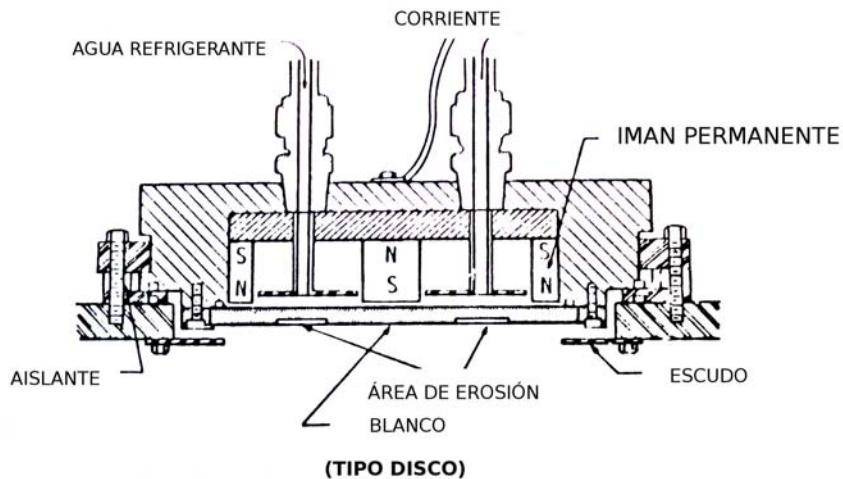


Figura 1.6: Construcción del blanco de un magnetron

En la zona del cátodo están incrustados imanes permanentes tal que el campo magnético resultante es de varios cientos de gauss. El aumento en la tasa de depósito al usar magnetrones, se

debe a que produce trayectorias helicoidales en los electrones eyectados por el efecto de fuerza de Lorentz, esto ocasiona que aumente en la probabilidad de genere una ionización en los átomos de Ar, generando un plasma que se concentra en la región más alta del campo magnético, por lo que se observa un brillo circular en el blanco como muestra la figura 1.8. A su vez, debido a que la zona de mayor ionización se genera cerca del blanco, la probabilidad de impacto de los iones con éste también aumenta.



Figura 1.7: Brillo circular en el blanco.

La figura 1.8 muestra la construcción de una fuente de *sputtering* planar con magnetrón el cual consiste en un cátodo hecho de cobre y enfriado por agua (A) en el cual los blancos planos (B) de cualquier material sujetado a una placa de cobre de respaldo puede ser fácilmente montado. El cátodo está asilado de una carcasa de aluminio enfriada por agua (C) con un espaciador de teflón (D) y es mantenido en posición usando una nuez de acero inoxidable (I). Los magnetos (J) están montados al exterior de la carcasa. El ensamblado entero está sujeta a un placa base de acero inoxidable (G) la cual está colocada en una campana en donde se lleva a cabo el proceso de *sputtering*. El voltaje de descarga está entre 300 y 800 V, donde se obtiene la mayor eficiencia de *sputtering* por unidad de energía.

En el sistema de sputternig con magnetrón la presión de trabajo es de  $10^{-5}$  a  $10^{-3}$  torr y la partículas pulverizadas atraviesan el espacio de descarga sin colisión. La tasa de depósito queda entonces dada simplemente por

$$R \simeq kW_0/t \quad (1.4)$$

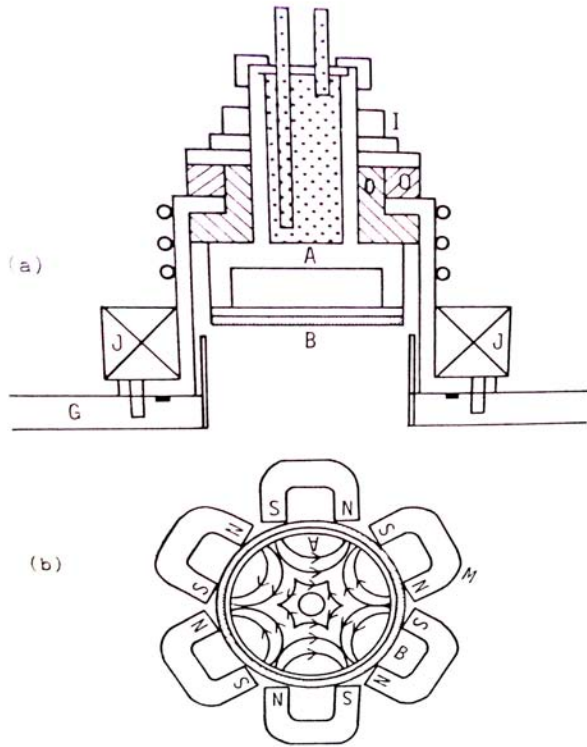


Figura 1.8: Vista de corte trasnversal (a) y superior (b) la fuente de un *sputtering* planar con magnetrón. (A) cátodo, (B) objetivo planar, (C) carcasa de aluminio, (D) teflón espaciador, (I) tuerca de acero inoxidable, (J) imanes, y (G) placa base de acero inoxidable

Donde  $t$  es el tiempo de depósito,  $k$  es una constate que es igual a 1 para el sistema plano,  $k = r_c/r_a$  para el sistema cilíndrico y  $r_c$  es el radio del cátodo y  $r_a$  es el radio del ánodo.  $W_0$  es la cantidad de partículas pulverizadas y  $W$  la cantidad de partículas pulverizadas sobre una área unitaria del sustrato dadas por la relación

$$W \simeq k_1 W_0 / pd \quad (1.5)$$

## 1.4. Sputtering RF

Para el *sputtering* sobre un blanco aislante, surge el problema de cargar la superficie. Esto se resuelve mediante el *sputtering* de alta frecuencia.

El dieléctrico para ser pulverizado, es colocado sobre un sustrato conductor en el plasma de la descarga luminosa de baja presión, y entonces un voltaje de alta frecuencia, del orden de los Mhz (los estándares internacionales le han asignado 13.6 Mhz), es aplicada sobre él. Este campo eléctrico oscilante genera un movimiento helicoidal ascendente y descendente sobre los electrones que se encuentran cercanos al blanco, lo que genera una especie de pantalla de electrones sobre el blanco. Los iones del Ar, son mucho más pesados que los electrones, por lo que la oscilación

del campo no los afecta de manera considerable como para desplazarlos pero si para ionizarlos. Al quedar ionizados, estos son atraídos y acelerados hacia la "pantalla" de electrones, lo que causa que terminen impactando al blanco generando erosión.

De esta manera es posible obtener densidades de corriente de  $20 \text{ mA/cm}^2$  y pulverizar materiales tales como silicio, diamante, etc. [4]



# Capítulo 2

## ITO y ZnO

En el presente capítulo se aborda lo referente al ITO y al óxido de zinc respecto a sus características generales, estructuras cristalinas, propiedades físicas, mecánicas, eléctricas, tipos de técnicas de depósito, y sus diversas aplicaciones.

### 2.1. ITO: Aspectos generales

El óxido de indio dopado con estaño (ITO), es una composición ternaria de indio, estaño y oxígeno en diversas proporciones. Dependiendo de su contenido de oxígeno puede tener comportamiento cerámico o conductor. El ITO se puede encontrar típicamente como una composición saturada al 74 % de In, 18 % de O<sub>2</sub> y 8 % de estaño. El ITO es uno de los óxidos conductores transparentes más ampliamente usados debido a sus dos principales propiedades, su conductividad eléctrica y su transparencia óptica, además de que puede ser depositado como película delgada. El ITO es usualmente hecho como recubrimiento conductor transparente para pantallas tales como las de cristal líquido, planas, de plasma, paneles táctiles y aplicaciones de tinta electrónica. Además es usado en diodos emisores de luz orgánicos, celdas solares y recubrimientos antiestática.

## 2.2. Propiedades físicas del ITO

El  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) exhibe una combinación única de transparencia y transporte eléctrico: (i) alta transparencia óptica en el rango visible (80 %) y (ii) baja resistividad en el orden de  $10^4 \Omega \text{ cm}$ . Además es incoloro, pero en capas más gruesas su coloración va del amarillento al grisáceo. En la región infrarroja del espectro, actúa como un espejo metálico.

Como toda película conductora, se establece un compromiso entre la conductividad y la transparencia, ya que un incremento en el grosor y en la concentración de portadores de carga, incrementará la conductividad del material, pero disminuirá su transparencia.

El ITO es un semiconductor tipo n altamente dopado con un largo bandgap alrededor de los 4 eV. Debido al bandgap es mayormente transparente en la parte visible del espectro y su coeficiente de extinción,  $k$ , en este rango de longitud de onda es cero. En el rango ultravioleta,  $k$  es diferente de cero, haciéndolo opaco debido a la absorción banda a banda. Es además opaco en el infrarrojo e infrarrojo cercano debido a la absorción de portadores libres (un fotón infrarrojo puede excitar un electrón cerca de la base). En este rango de longitud de onda  $k$  no es cero y alcanza su máximo valor en el régimen infrarrojo, similar al comportamiento de  $k$  para metales. El  $\text{In}_2\text{O}_3$  se cristaliza en una estructura ordenada de vacantes, donde el reemplazo de 1 átomo de cada 16 átomos de In por Sn corresponde a un 6.5 % de nivel de dopado, el cual es el límite de solubilidad reportado para ese material. Como podemos observar en la figura 2.1, algunos de los átomos de In (4/16) ocupan el centro del octaedro distorsionado trigonalmente y otros (12/16) ocupan el centro de octaedro tetragonalmente distorsionados.

Existen diversas formas de realizar depósitos de películas delgadas de ITO, siendo el método de evaporación y el de erosión catódica los más comunes [13].

## 2.3. ZnO: Aspectos generales

El óxido de Zinc ( $\text{ZnO}$ ) es un material semiconductor de la familia II-VI que presenta características de gran interés para la investigación como son: una banda de energía prohibida de 3.37 eV, transparencia en algunos casos, alta sensibilidad electroquímica, energía de banda del excitón



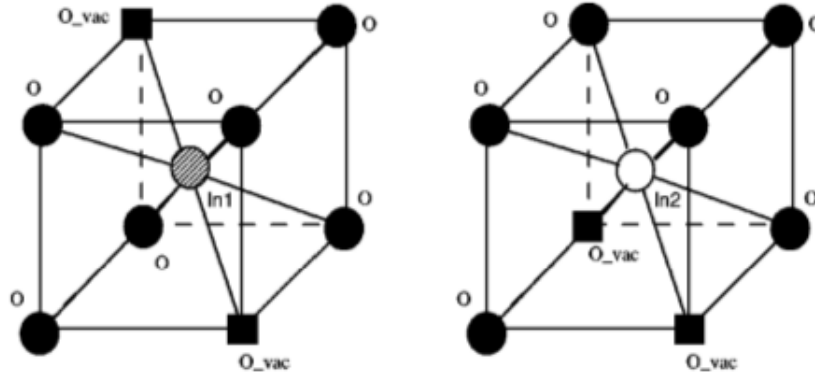


Figura 2.1: Ilustración esquemática de arreglos atómicos en el octaedro In-O para subredes  $\text{In}_1\text{In}_2$ . Los átomos de oxígeno están denotados por círculos sólidos, los átomos de  $\text{In}_1$ ,  $\text{In}_2$  como círculos abiertos y vacancias de oxígeno por cuadrados sólidos [1]

de 60 eV, abundancia en la naturaleza, nula toxicidad, control de la resistencia (en un intervalo de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}\Omega \text{ cm}$ ) [1], entre otras [14].

## 2.4. Propiedades físicas del ZnO

El ZnO tiene tres fases cristalinas conocidas: wurtzita, zincblenda y sal de roca. La unión química característica del ZnO se encuentra entre covalente y iónico. La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno genera una gran ionicidad, convirtiéndolo en uno de los elementos más iónicos de la familia [15]. Esto provoca una gran repulsión entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea la hexagonal tipo wurtzita.

En condiciones ambientales, la fase termodinámicamente más estable es la estructura hexagonal, la cual se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y de zinc apilados a lo largo del eje “c”, con un desplazamiento entre ellos de  $0.38c$ , siendo “c” su parámetro de red en la dirección vertical. Los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son:  $a=3.253$  y  $c=5.213 \text{ \AA}$ , con una proporción  $c/a = 1.60 \text{ \AA}$  [16].

En la figura 2.2 se muestra la estructura cristalina del ZnO.

Además de la más común fase wurtzita, el ZnO presenta otras dos estructuras cristalinas cúbicas: zincblenda y sal de roca (figura 2.2). Para poder conseguir la fase de sal de roca, primero es necesario aplicar grandes presiones ( $\approx 9\text{GPa}$ ), mientras que para la fase zinc-blenda, tiene que

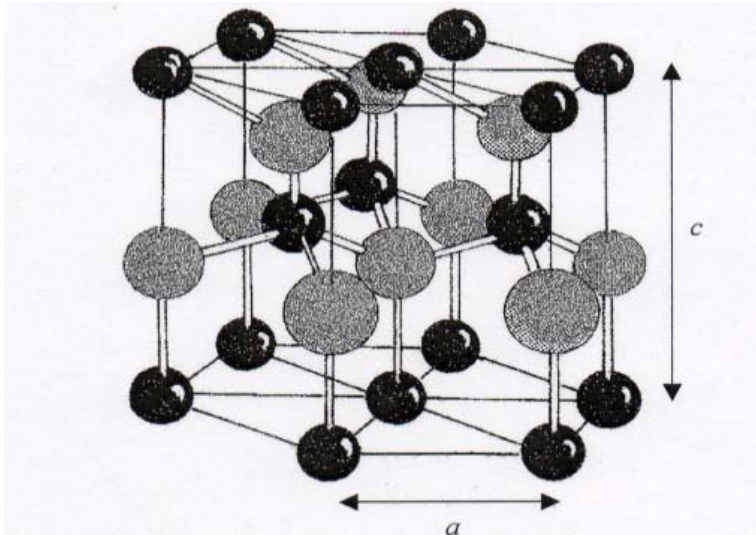


Figura 2.2: Estructura cristalina del ZnO. Átomos: grises = oxígeno, negros = oxígeno

ser empleado un sustrato cúbico para el crecimiento [17] [18] [19], aunque se ha detectado su presencia mediante el efecto fotocústico, para películas depositadas por PLD. [20]

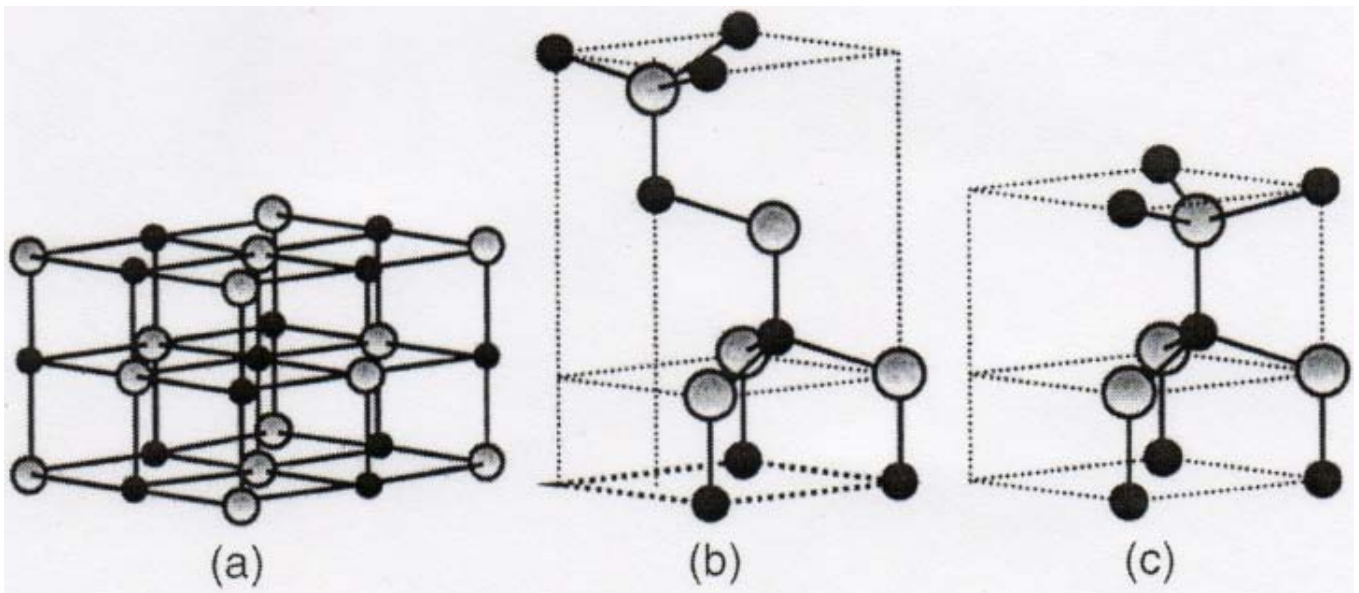


Figura 2.3: Estructuras cristalinas del ZnO: (a) sal de roca cúbica (b) blenda de zinc cúbica (c) wurtzita hexagonal. Las esferas grises representan a los átomos de Zn y las negras a los de O

La celda unitaria de la estructura wurtzita tiene 4 átomos, 2 de cada especie, y cada átomo está coordinado tetraédricamente. La red tiene simetría hexagonal y está caracterizada por los parámetros de red “a” y “c” (figura 2.3). El volumen de la celda unitaria es aproximadamente  $47.6 \text{ \AA}^3$ , de esta forma, el ZnO tiene un aproximado de  $8.4 \times 10^{22} \text{ \textit{atomos/cm}^3}$ .

Al ser un semiconductor, las propiedades eléctricas y ópticas del ZnO son afectadas por los

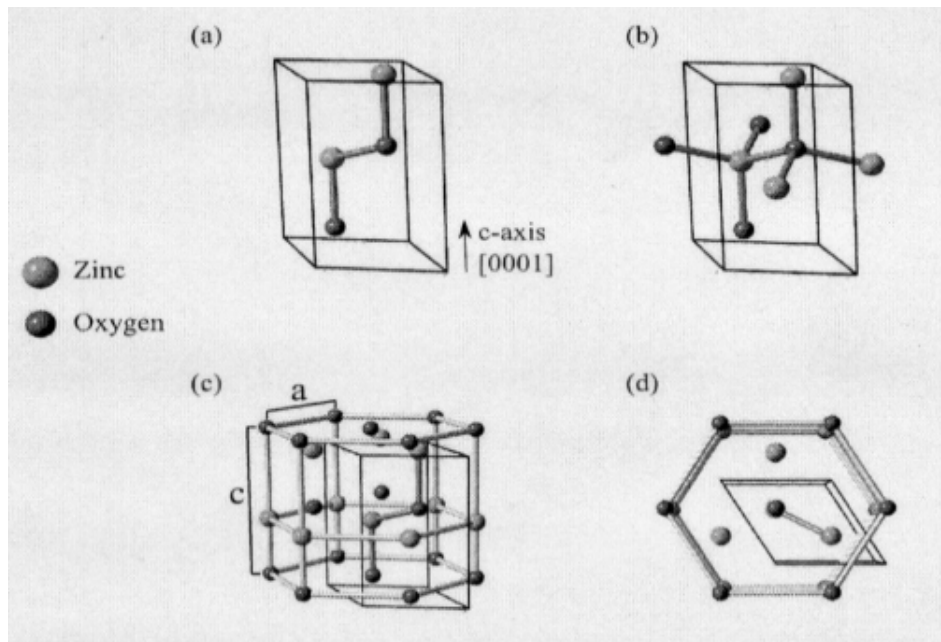


Figura 2.4: ZnO con estructura wurtzita (a) 4 átomos en la celda unitaria (2 de cada tipo) (b) coordinación tetraédrica (c) simetría hexagonal y los parámetros de red “a” y “c” (d) vista aérea de (c) [1]

defectos puntuales. Existen dos sitios intersticiales posibles en el ZnO tipo wurtzita: uno que está coordinado de manera tetraédrica y el otro de manera octaédrica. Dependiendo de la presión parcial de Zn, los dos defectos más comunes son las vacancias de zinc y oxígeno, los cuales producen una desviación de la estequiometría favorable al zinc en el material. Las vacancias de oxígeno ( $V_o$ ) tienen una energía de formación menor comparada con la que poseen los intersticios de Zn ( $Zn_i$ ), por lo que deben existir en mayor cantidad en condiciones de abundancia de Zn [21].

## 2.5. ZnO como semiconductor tipo N

El ZnO posee una alta resistividad atribuida a la influencia de la incorporación de las moléculas de oxígeno entre las caras cristalinas que se obtienen durante el proceso de crecimiento, creando una barrera de potencial en estas zonas que producen un efecto negativo sobre el proceso de conducción. Su conductividad se atribuye a una desviación de la estequiometría de las películas dada por la falta de oxígeno o por un exceso de zinc en la red cristalina. Sin embargo, se tienen películas de ZnO de baja resistividad dependiendo de la cantidad de oxígeno en su composición, además de que bajo ciertas condiciones se ha logrado que presente buena conductividad y

transparencia, que ha permitido su uso también como electrodo para su aplicación en celdas solares.

El ZnO es un semiconductor tipo n, lo que permite sin dificultad la formación de estructuras de heterounión mediante el dopado con una variedad de elementos del grupo III (Ba, Ga, Al). También es utilizado para formar compuestos ternarios dopándolo con elementos del grupo II (Be, Mg, Cd).

Su conductividad tipo n es ocasionada por la formación de defectos nativos como vacancias de oxígeno y zinc intersticial. En función del método de crecimiento empleado, la concentración de portadores varía entre  $10^{16}$  y  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [21] y la movilidad de electrones de 130 hasta  $205 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a temperatura ambiente [22] [23] .

## 2.6. Crecimiento por *sputtering*

El ZnO puede obtenerse mediante erosión catódica por al menos dos métodos diferentes: (i) Erosionando directamente de un blanco de ZnO o (ii) erosionando un blanco de Zn puro y oxidando durante el depósito al introducir oxígeno a la cámara.

Para producir el primero se usa el método de *sputtering* RF, ya que debido a la resistencia eléctrica del blanco, no se puede generar la diferencia de potencial necesario para acelerar lo suficiente a los iones, para el segundo caso se usa *sputtering* DC y se ingresa oxígeno a la cámara mediante un medidor de flujo, de tal manera de poder tener condiciones controladas y reproducibles en cuanto a la oxidación del material.

# Capítulo 3

## Métodos de caracterización

En este capítulo se realiza una revisión teórica de los métodos de caracterización usados en el presente trabajo, mediante los cuales se analizó que las películas depositadas cumplieran con las propiedades esperadas. Los métodos usados fueron: método Stylus o medición por perfilómetro, difracción de rayos X, para verificar que tuvieran la estructura cristalina esperada; método de las cuatro puntas o método de Kelvin, para medir su resistividad eléctrica y el método fotoacústico para corroborar sus transiciones de estructura.

### 3.1. Método Stylus o medición por perfilómetro

El aparato utilizado para este método (Conocido comercialmente bajo los nombres de Taysurf o Dektok) comprende una fina punta de diamante con un radio de 0.7 a 2  $\mu\text{m}$ , el cual se desliza sobre la superficie aplicando una presión de 500  $\text{kp}/\text{cm}^2$  mediante un movimiento uniforme. El movimiento vertical de la punta causado por las irregularidades de la superficie, es convertida en una señal eléctrica, la cual a su vez es entonces amplificada y registrada. Se ha dado a conocer que la mínima diferencia de grosor registrada por este método es de 2.5nm con una precisión de  $\pm 2\%$  y que el desgaste de la superficie mínimo.

Este método permite que la distribución de grosor y la estructura de la superficie sea determinada con relativa velocidad y precisión. Por otro lado no registra canales muy delgados pues la superficie de contacto tiene un área comparativamente grande.

Los resultados obtenidos por el método Stylus son en buena medida concordantes con mediciones de interferencia, las cuales corroboran su considerable fiabilidad. [2]

## 3.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una herramienta para la investigación de la estructura fina de la materia. Esta técnica tuvo sus comienzos en el descubrimiento hecho por Von Laue en 1912, de que los cristales difractan rayos x, de manera que la difracción revela la estructura del cristal. Al principio, la difracción de rayos x fue usada solo para la determinación de la estructura cristalina. Más tarde, fueron desarrollados otros usos y hoy en día el método es usado no sólo para la determinación de la estructura, sino para problemas diversos como análisis químicos, medidas de estrés, el estudio de las fases de equilibrio, la medición del tamaño de grano, la determinación de la orientación de un cristal o el conjunto de las orientaciones en un agregado policristalino. [24]

### 3.2.1. Rayos X

Los rayos x fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Roentgen y fueron llamados así por su naturaleza desconocida diferente de la luz ordinaria. Dichos rayos eran invisibles, pero a la vez viajaban en líneas rectas y afectaban películas fotográficas de la misma forma que la luz. Por otro lado eran mucho más penetrantes que la luz y podían pasar fácilmente a través del cuerpo humano, madera, delgadas piezas de metal y otros objetos opacos.

La radiografía fue entonces iniciada sin ningún conocimiento preciso del uso de la radiación, por que no fue sino hasta 1912 que fue determinada la naturaleza exacta de los rayos X. En ese año fue descubierto el fenómeno de difracción de rayos X por cristales, lo que probó simultáneamente la naturaleza ondulatoria de la luz y un nuevo método para investigar la estructura fina de la materia. Aunque la radiografía es una herramienta muy importante y con un amplio campo de aplicación, este es usualmente limitado a revelar detalles internos con tamaños de hasta  $10^{-3}$  m. La difracción, por otro lado, puede revelar indirectamente detalles de la estructura interna de un material en el orden de  $10^{-10}$  m. Es bien conocido hoy en día que los rayos X son radiación electromagnética exactamente de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mas corta, la unidad de medida en la región de rayos X es el Angstrom (Å), igual a  $10^{-10}$  m, y los rayos X usados en la

difracción tienen longitudes de onda en el rango de 0.5-2.5 Å, cuando la longitud de onda de la luz visible es del orden de 6000 Å. Por lo tanto los rayos X vienen ocupando la región del espectro continuo entre los rayos gamma y la luz ultravioleta.

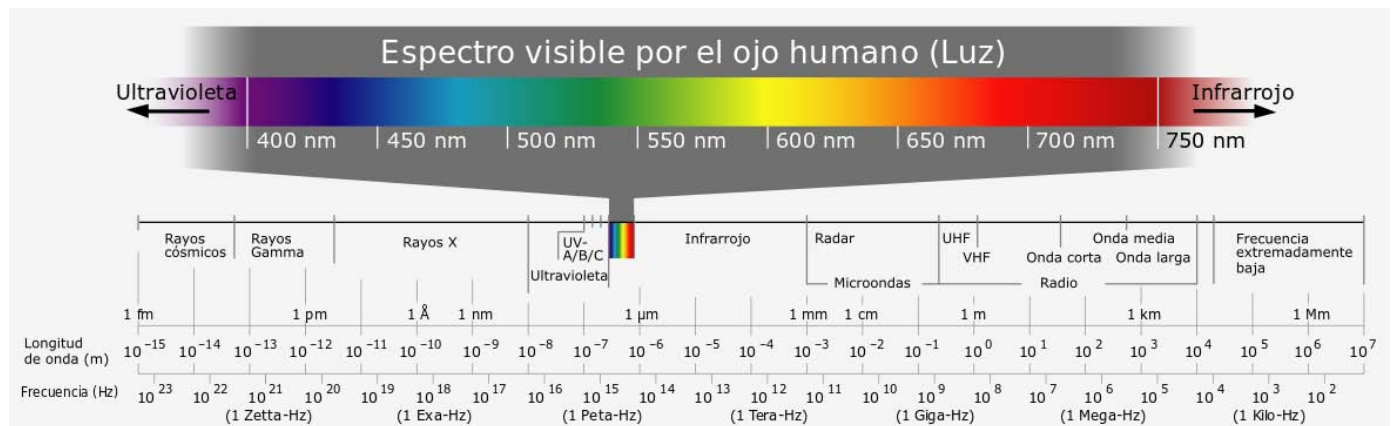


Figura 3.1: Espectro electromagnético continuo.

### 3.2.2. Producción y detección de rayos X

Los rayos x son producidos siempre que un electrón de alta velocidad colisiona con un objetivo metálico. Cualquier tubo de rayos x debe contener (i) una fuente de electrones, (ii) un voltaje de aceleración muy alto y (iii) un objetivo metálico. Por lo tanto, dado que la mayoría de la energía cinética de los electrones es convertida en calor en el blanco, este debe ser enfriado por agua para prevenir que este se funda. Todos los tubos de rayos X contienen dos electrodos, un ánodo (el blanco metálico) mantenido, con unas pocas excepciones, a conexión a tierra y un cátodo mantenido a un potencial altamente negativo, normalmente del orden de 30,000 a 50,000 volts para hacer trabajos de difracción.

Los tubos de rayos X pueden dividirse básicamente en dos tipos, de acuerdo a la manera en la cual se provee a los electrones: filamento en tubos, en los cuales la fuente de electrones es un filamento caliente, y tubos de gas, en los cuales los electrones son producidos por la ionización de una pequeña cantidad del gas en el tubo.

**Tubos de filamento.** Los tubos de filamento fueron inventados por Coolidge en 1913, son por mucho los usados más ampliamente. Estos consisten en tubos de vidrio evacuados cubiertos que aíslan el ánodo en un extremo y el cátodo en el otro, siendo el cátodo un filamento de tungsteno y

el ánodo un bloque de cobre enfriado por agua que contiene insertado el blanco metálico deseado.

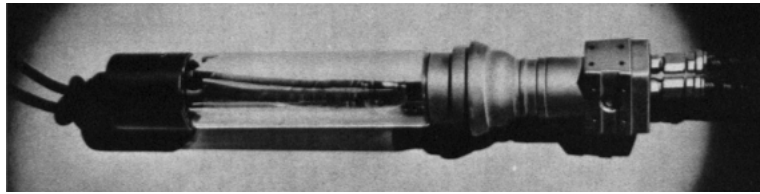


Figura 3.2: Tubo de rayos X de filamento sellado a prueba de descargas

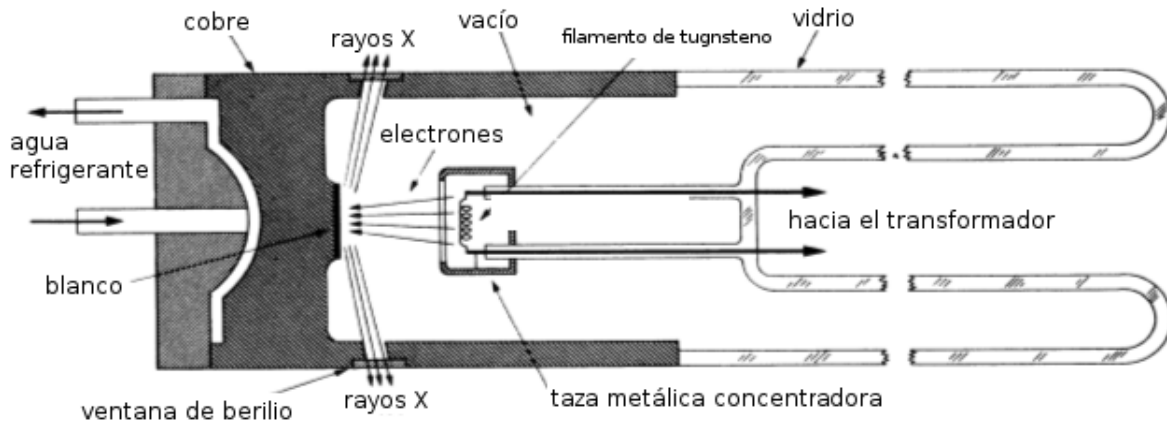


Figura 3.3: Sección transversal de un tubo de rayos X de filamento sellado

La figura 3.2 es una fotografía de dicho tubo y la figura 3.3 muestra su construcción. Un cable del transformador de alto voltaje está conectado al filamento y el otro a tierra. El filamento es calentado por una corriente de aproximadamente 3 amp y emite electrones los cuales son rápidamente arrastrados por el alto voltaje a través del tubo. Envolviendo el filamento se encuentra una pequeña taza que tiene el mismo alto voltaje negativo del filamento: por lo tanto repele los electrones y tiende a enfocarlos en una delgada región del blanco llamado punto focal. Los rayos X emitidos son emitidos del punto focal en todas las direcciones y escapan del tubo a través de dos o mas ventanas del contenedor del tubo. Como estas ventanas deben ser resistentes al vacío y aún así altamente transparentes a los rayos X son hechas usualmente de aluminio, berilio o mica. Los mecanismo para detectar hace de rayos x son principalmente pantallas fluorescentes, películas fotográficas y dispositivos de ionización como el contador Geiger.



### 3.2.3. Estructura Cristalina

Un cristal puede ser definido como un sólido compuesto de átomos arreglados en un patrón periódico en tres dimensiones. De por sí, los cristales difiere de los gases y líquidos fundamentalmente porque el arreglo atómico en los últimos no posee el requisito esencial de periodicidad. Algunos sólidos como el vidrio son amorfos y no tiene un arreglo interior regular de sus átomos. De hecho, nos existe una diferencia esencial entre un sólido amorfo y un líquido y a menudo se refiere a ellos como un líquido súper enfriado.

Si al mirar el cristal tomamos la posición de los átomos viéndolos solamente como puntos imaginarios en el espacio, podemos observarlo como una red sobre la cual está construido el cristal. Esta red tridimensional producirá un arreglo de planos paralelos con los que se pueden formar celdas que posean idéntica forma, tamaño y orientación con sus vecinos a lo que llamamos red cristalina. Con esto se puede constituir un arreglo de puntos en el espacio de tal manera que constituyan un entorno idéntico, es decir, que si observemos en una dirección particular desde un punto de la red, tendremos exactamente la misma apariencia cuando veamos en la misma dirección de cualquier otro punto de la red. Estas celdas deben ser iguales en todos el espacio además de tener que cubrirlo todo sin huecos.

El cristalógrafo francés Bravais demostró en 1848 que solo son posibles 14 tipos de redes de punto y no más, lo cuales se pueden observar en la figura 3.4.

### 3.2.4. Proceso de difracción y ley de Bragg

En 1912 el físico alemán von Laue, usando de base el razonamiento de que si los cristales están compuestos de átomos regularmente espaciados y que si los rayos X eran ondas electromagnéticas de longitudes de onda aproximadamente igual a las distancias interatómicas en los cristales, entonces debería ser posible difractar rayos X por medio de los cristales. Bajo esta dirección, llevó a cabo una prueba experimental para probar su hipótesis: puso un cristal de sulfato de cobre en el camino de un delgado haz de rayos X y ajustó una placa fotográfica para registrar los rayos x difractados en caso de que ocurriera. Este experimento probó , al mismo tiempo, la naturaleza ondulatoria ondulatoria de los rayos X y la periodicidad del arreglo de átomos al interior de un

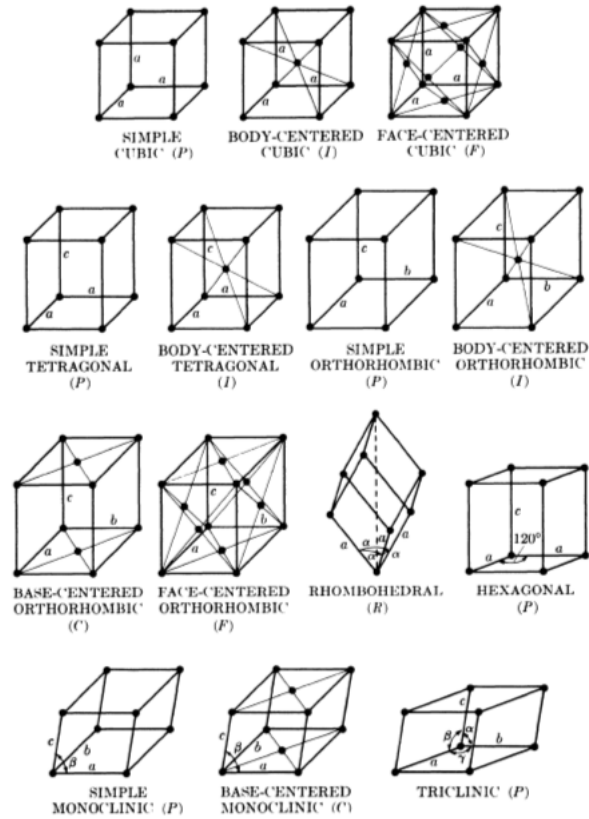


Figura 3.4: Las 14 redes de Bravais.

cristal.

Más tarde W. L. Bragg analizó el experimento de von Laue y fue capaz de expresar las condiciones necesarias para la difracción en una expresión matemática más simple que la usada por von Laue, la cuales conocida actualmente como la Ley de Bragg.

**Ley de Bragg.** Para explicar la ley de Bragg es importante considerar dos hechos importantes:

- (1) El rayo incidente, el normal al plano reflector y el rayo difractado son siempre coplanares.
- (2) El ángulo entre el rayo difractado y el rayo transmitido, es siempre  $2\theta$ . Es conocido como el ángulo de difracción y es este ángulo, en lugar de  $\theta$ , el que es medido experimentalmente.

La difracción ocurre sólo cuando la longitud de onda de la onda de movimiento es del mismo orden de magnitud que la distancia repetida entre los centros dispersores. Este requisito viene de la ley de Bragg. Entonces, como  $\text{Sen}\theta$  no puede exceder la unidad, podemos escribir

$$\frac{n\lambda}{2d'} = \text{Sen}\theta < 1 \tag{3.1}$$

Por lo tanto,  $n\lambda$  debe ser menor que  $2d'$ . Para la difracción, el menor valor posible para  $n$  es 1. ( $n = 0$  corresponde al rayo difractado en la misma dirección que el rayo transmitido y no puede ser observado). Por lo tanto, las condiciones de difracción para cada ángulo observable  $2\theta$  es

$$\lambda < 2d' \quad (3.2)$$

Para la mayoría de los planos cristalinos  $d'$  es del orden de  $3 \text{ \AA}$  o menos, lo que significa que  $\lambda$  no puede excederse de  $6 \text{ \AA}$ . Por otra parte, si  $\lambda$  es muy pequeño, los ángulos de difracción son muy pequeños para ser medidos convenientemente.

La Ley de Bragg puede escribirse de la siguiente manera:

$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \text{Sen } \theta \quad (3.3)$$

Como el coeficiente de  $\lambda$  ahora es unitario, podemos considerar una reflexión de cualquier orden como una reflexión de primer orden de los planos, reales o ficticios, espaciados por una distancia  $1/n$  del espaciamiento previo, lo cual hacemos por conveniencia, de tal manera que establecemos  $d = d'/n$  y podemos escribir la ley de Bragg en la forma:

$$\lambda = 2d \text{Sen } \theta \quad (3.4)$$

En la Fig. 3.5 se muestra un haz de luz con frente de onda plano, la dirección de la luz incidente

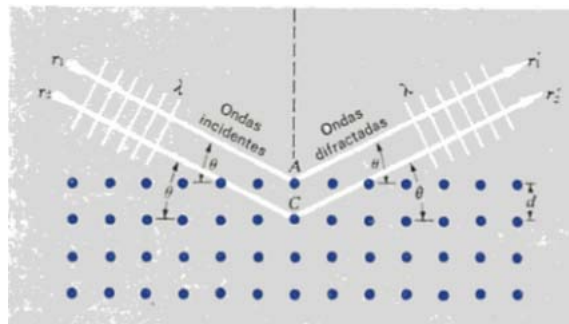


Figura 3.5: Difracción causada por un cristal.

es  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  los frentes de onda son las líneas perpendiculares a la propagación y están separados una distancia  $\lambda$  y los planos del cristal están separados una distancia  $d$ . Al chocar contra los círculos

azules, que representan los átomos de un arreglo cristalino se propaga una onda esférica en todas las direcciones, si los vectores de propagación  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  tienen el mismo ángulo  $\theta$  de propagación medido desde un plano paralelo al cristal, entonces habrá interferencia constructiva si se cumple la condición de Bragg.

### 3.2.5. Medición por Difracción de rayos X

Las características esenciales de un espectrómetro de rayos X se muestra en la Fig. 3.6. Los rayos X del tubo  $T$  inciden sobre un cristal  $C$  el cual puede establecer a cualquier ángulo deseado el rayo incidente por girarlo respecto a un eje a través de  $O$ , el centro del círculo del espectrómetro.  $D$  es una cámara de ionización que mide la intensidad de los rayos X difractados; puede además rotar respecto a  $O$  y establecerse a cualquier posición angular deseada. De esta forma se van realizando un barrido a diferentes ángulos para poder realizar una gráfica de la intensidad de los rayos X en función del ángulo y de esta manera, al encontrar los picos correspondientes a interferencia constructiva, poder conocer las direcciones de los planos cristalográfico correspondientes del material.

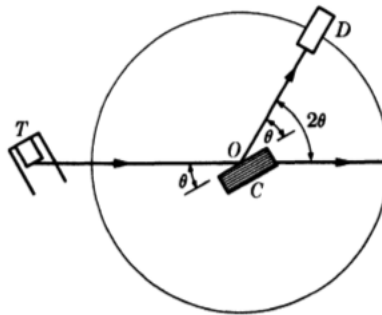


Figura 3.6: Diagrama de un difractómetro de rayos X.

### 3.3. Método de las cuatro puntas o método de Kelvin

El método de Kelvin se ilustra esquemáticamente en la Fig. 3.7 Hace uso de dos circuitos vinculados. Por un circuito se hace circular la corriente (circuito exterior). Como en general los voltímetros modernos tienen altas resistencias internas, superior a los  $10M\Omega$ , por el otro circuito de medición de la tensión (circuito interior de la figura) prácticamente no circula corriente. La

tensión medida por el voltímetro será en este caso:

$$V = \epsilon_A + IR - \epsilon_B \quad (3.5)$$

donde  $\epsilon_A$  y  $\epsilon_B$  representan los potenciales de contacto en cada unión. La corriente circula como se indica en la Fig. 3.7. La resistencia limitadora  $R_{ext}$  se elige de modo tal, que la corriente en el circuito no dañe la fuente o los otros elementos del mismo.

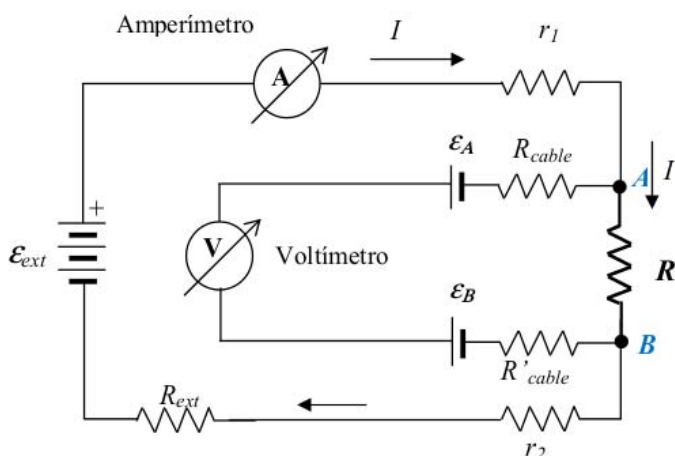


Figura 3.7: Determinación de la resistencia de una muestra usando el método de las cuatro puntas. Nótese que como los voltímetros en general tienen alta resistencia ( $R_{\text{voltímetro}} > 10M\Omega$ ) por lo tanto, prácticamente toda la corriente circula por el circuito exterior y no hay caída de tensión en  $R_{\text{cable}}$  o en  $R'_{\text{cable}}$  (resistencias de los cables de conexión).  $\epsilon_{ext}$  es la fuente externa de potencial,  $\epsilon_A$  y  $\epsilon_B$  son los potenciales de contacto.  $R_{ext}$  es una resistencia limitadora de corriente.

### 3.3.1. Determinación de la resistividad de una muestra bidimensional

Para medir la resistividad de una muestra plana, como es el caso de una película delgada, se realiza el siguiente análisis:

Sea una muestra conductora plana de extensión infinita, cuyo espesor es  $t$  y su resistividad es  $\rho$ , como se indica en la Figura 3.8. Supongamos que en un punto de la muestra se inyecta una corriente  $I$ . Se puede considerar por simetría que la corriente se distribuye uniformemente en todas las direcciones de la muestra, para terminar en el infinito. De este modo, la diferencia de potencial entre dos puntos separados por una distancia  $dr$ , y a una distancia  $r$  del punto de inyección será:

$$dV' = I \cdot \delta R = I \cdot \frac{\rho}{2\pi t} \cdot \frac{dr}{r} \quad (3.6)$$

Donde  $\delta R$  representa la resistencia de una cinta de espesor  $t$  por  $dr$  y longitud  $2\pi r$ . La corriente atraviesa la sección de área  $2\pi r t$  por una distancia  $dr$ .

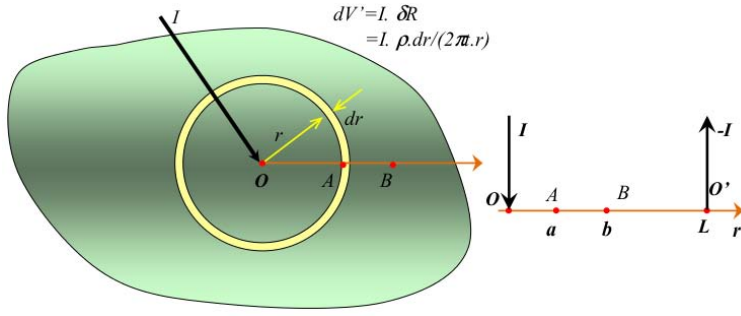


Figura 3.8: Muestra plana de extensión infinita y espesor  $t$ , por la que se inyecta una corriente  $I$  por un punto  $dV$  que representa la diferencia de potencial entre dos puntos separados por una distancia  $dr$ , debido sólo a la corriente inyectada  $I$ .  $V(R)$  es el potencial generado solamente por esta corriente inyectada. A la derecha, un diagrama esquemático de la posición de los puntos de inyección y salida de la corriente, y de los puntos de referencia  $A$  y  $B$  en la muestra.

Podemos así asociar un potencial a esta corriente  $I$ , de la forma:

$$V'(r) = I \cdot \frac{\rho}{2\pi t} \ln(r) + C \quad (3.7)$$

La diferencia de potencial entre dos puntos  $A$  y  $B$  que están a una distancia  $a$  y  $b$  respectivamente del punto de inyección  $O$  será:

$$\Delta V'(A, B) = I \cdot \frac{\rho}{2\pi t} \cdot \ln\left(\frac{b}{a}\right) \quad (3.8)$$

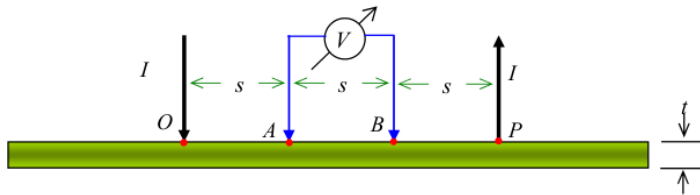


Figura 3.9: Cuatro electrodos separados por la misma distancia  $s$  sobre una muestra plana de espesor  $t$ , con  $s \gg t$ .

Si por otro punto  $P$ , a una distancia  $L$  del primero, extraemos una corriente  $I$ , la diferencia de potencial, entre los puntos  $A$  y  $B$ , será:

$$\Delta V''(A, B) = I \cdot \frac{\rho}{2\pi t} \cdot \ln\left(\frac{L-b}{L-a}\right) \quad (3.9)$$

Implícitamente, estamos suponiendo que los cuatro puntos, en cuestión ( $O, A, B$  y  $P$ ) están alineados. Si ahora imaginamos que tenemos la inyección y la extracción actuando simultáneamente, por

suposición de los dos casos anteriores, la diferencia de potencial entre los puntos anteriores será:

$$\Delta V(A, B) = I \cdot \frac{\rho}{2\pi t} \cdot \ln \left[ \frac{b}{a} \left( \frac{L-b}{L-a} \right) \right] \quad (3.10)$$

Si los puntos:  $O, A, B$  y  $P$  están equiespaciados, como se muestra en la Fig 3.9 o sea si:  $a = s, b = 2s$  y  $L = 3s$ , donde  $s$  es la distancia entre los electrodos de contacto, entonces  $b/a = 2$  y  $(L-a)/(L-b) = 2$ , tenemos:

$$\Delta V(A, B) = I \cdot \frac{\rho}{\pi t} \cdot \ln(2) \quad (3.11)$$

$$\rho = \frac{\Delta V}{I} \frac{t\pi}{\ln(2)} \quad (3.12)$$

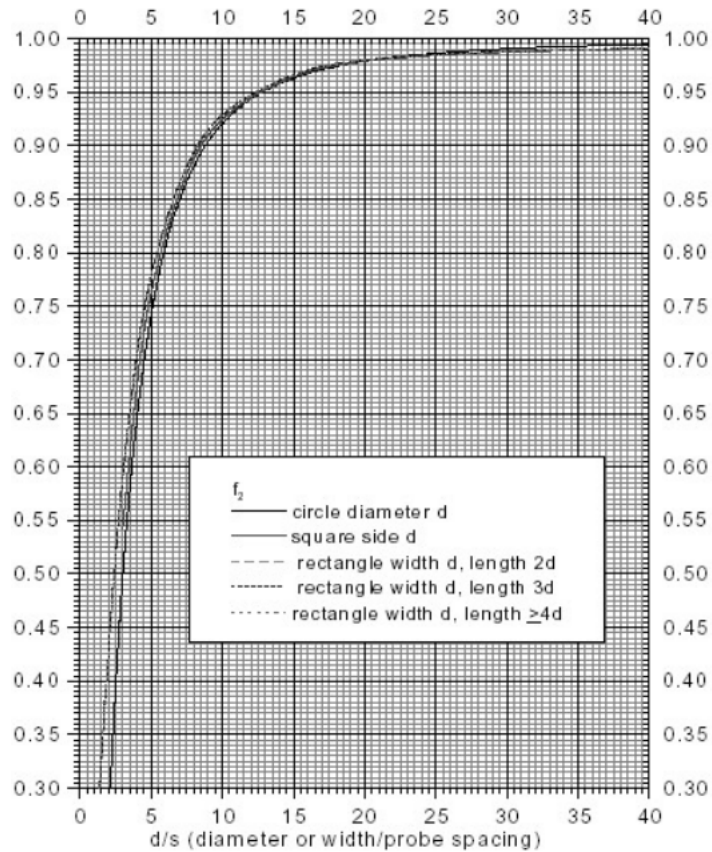
Para el caso de una geometría plana con electrodos equidistantes y separados por una distancia  $s \gg t$ , como se ilustra en la Fig. 3.9, la resistividad de la muestra puede extraerse de la medición de la corriente de inyección  $I$  y la medición de la diferencia de potencial  $\Delta V$ , como indica la Ec.3.11. Se puede notar que la distancia  $s$  no interviene en el cálculo de  $\rho$ , aunque debe cumplirse que  $s \gg t$  para que valga la suposición de geometría plana. Otra condición implícita en este método es que las dimensiones de la placa plana, caracterizada por la longitud  $d$ , sea mucho mayor que la distancia entre los electrodos. Si no se cumple con  $d \gg s$ , debe usarse un coeficiente de corrección por dimensión finita. En este caso la resistividad se calcula por:

$$\rho = f_1 \frac{\pi \cdot t \cdot \Delta V(a, b)}{I \cdot \ln 2} \quad (3.13)$$

El coeficiente de corrección  $f_1$  se puede obtener de la siguiente gráfica.

### 3.4. Efecto Fotoacústico

El efecto fotoacústico fue descubierto por Bell [25] [26] a finales del siglo XIX, el cual consiste en obtener señales acústicas en un material después de producir en él una excitación al usar luz modulada. Para su experimento Bell utilizó luz solar modulada mediante un disco perforado y detectó la respuesta con un altavoz. Más tarde White [27] en 1963 propuso la utilización de lámparas de



Source.: F.M.Smits, "Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe", The Bell System Technical Journal **37**, 711-718 (1958)

Figura 3.10: Coeficiente de corrección por muestra finita, cuando no se cumple que la dimensión  $d$  de la muestra es mucho mayor que la distancia entre electrodos  $s$ .

luz blanca, también modulada mecánicamente. Dicho principio básico ha ido evolucionando en sus procesos experimentales conforme ha ido aumentando la tecnología a tal grado que actualmente existe una gran diversidad de métodos disponibles.

Este proceso puede ser clasificado en tres etapas esenciales:

- a) Energía de excitación
- b) Métodos de detección
- c) Materiales de prueba

**Energía de excitación.** Se puede generar el efecto fotoacústico sobre el material mediante el uso



de luz blanca y moduladores mecánicos para pulsar la luz (existen obturadores capaces de modular de desde 1 hasta 4000 Hz), con los cuales producirá ondas acústicas de baja frecuencia. Además se puede realizar un barrido sobre el rango de longitud de onda de la luz blanca a través del uso de un monocromador, lo que permite la realización de una espectroscopia fotoacústica. Dicha técnica fue desarrollada a mediados del siglo XX. Esta técnica se basa en la generación de una onda de calor a través de la superficie de la muestra, y por lo tanto dependerá de las propiedades termoelásticas de la misma, estando entre las más importantes su coeficiente de absorción óptica, como su capacidad de difusión térmica. El modelo también dependerá si el material es delgado o grueso, tanto óptica como térmicamente.

Como el uso de moduladores mecánicos se produce en pulsos temporalmente anchos ( $\sim 10^{-3}$  s), por lo cual la onda fotoacústica generada será de baja frecuencia. Al usar láseres continuos modulados también con obturadores mecánicos, se siguen generando pulsos temporales anchos, con los mismos efectos que para las lámparas de luz blanca, con la desventaja de que dependiendo del tipo de láser utilizado, se cuenta con pocas longitudes de onda para irradiar el material. Mediante el uso de láser pulsado [27-32] la instrumentación resulta más simple que en el caso convencional, con la ventaja de que sus pulsos son temporalmente muy angostos, por lo que la onda generada tendrá un amplio espectro que a su vez otorga más opciones de regiones para su monitoreo, como lo son las regiones ultrasónicas que permiten el uso de piezoeléctricos, los cuales presentan diversas ventajas como su bajo costo, su buen acoplamiento acústico debido a que se pueden adherir directamente a las muestras y la disminución del efecto del ruido ambiental. [28]

En el proceso en el que se irradia con láser sobre un material, se pueden distinguir dos casos: el régimen de ablación y el régimen termoelástico.

En el régimen de ablación se modifica la superficie irradiada ya que la densidad de potencia es tan alta que ocurre fusión y evaporación, transfiriendo momento desde el material removido del sólido, en este régimen las fuerzas generadas son normales a la superficie irradiada.

En el régimen termoelástico no se modifica la superficie irradiada ya que los pulsos láser son de baja potencia, la fuente acústica generada por el calor depositado en la superficie del material debido a la expansión térmica, está caracterizada por dos fuerzas dipolares paralelas a la superficie [34].

En ambos regímenes se puede obtener información útil sobre las transiciones de fase, sin em-

bargo el régimen termoelástico el de mayor interés para caracterizar materiales, pues representa una técnica no destructiva.

**Métodos de detección.** La detección interferométrica es por mucho la técnica más empleada para detectar desplazamientos pequeños generados por ultrasonido y es ampliamente utilizada en la fotoacústica tanto convencional como con láser pulsado [34-35]. Existe también la técnica piroeléctrica, la cual permite medir el calor directamente, además del sensado con piezoelectrónicos de celdas fotoacústicas excitadas con luz blanca. [37]

Podemos resumir el proceso del efecto fotoacústico de la siguiente manera: la energía del pulso electromagnético es absorbida por el material, la cual excitará a sus átomos y después de cierto tiempo se desexcitarán decayendo en energía radiativa y/o no radiativa. Al final de todos los procesos lo que quedará será calor que expandirá la zona iluminada y ,pasado un tiempo, se contraerá. De esta manera obtenemos un proceso de expansión - compresión causante de una onda mecánica, que viajará dentro del material a la velocidad del sonido característica del material. Además de la onda mecánica, se genera una onda de calor que viajará ordenes de magnitud más lenta (esto también depende de las características de difusión del material y del espesor del mismo). Por lo tanto, dependiendo de si queremos ver la onda lenta o rápida, será el sensor utilizado.

En la técnica convencional, no se detecta el calor directamente, sino el efecto de calentar el aire encerrado en celdas (celdas fotoacústicas) en la parte posterior del material a medir. Este calor moverá la superficie posterior del material generando regiones de condensación - rarefacción en el aire encerrado en la celda, que se traducirá en una onda acústica que puede ser detectada con un micrófono en la región del audio. Sin embargo los acoplamientos acústicos entre el aire caliente y el micrófono (aunque este sea muy sensible) son malos, por las grandes diferencias entre las impedancias. Debido a esto, es necesario amplificar dichas señales con un amplificador lock-in, amarrando la señal acústica en función de la frecuencia de modulación del obturador.

En la actualidad se realiza la detección de ondas mecánicas rápidas con sensores piezoelectrónicos (PZT). Fue hasta Jackson y Amer [38] y otros [38-39], que se utilizó este tipo de detección en la fotoacústica. Entre los sensores piezoelectrónicos se pueden encontrar los que responden en frecuencias desde unos cuantos Hz hasta los MHz. Además, el sensor puede utilizarse en un gran número de condiciones experimentales y es fácil de manejar.

**Materiales de prueba.** En la actualidad, la técnica fotoacústica ha sido empleada en la caracterización de una gran variedad de materiales sin importar la naturaleza del mismo. La preparación de las muestras ha venido simplificándose de tal modo que, con las técnicas actuales la preparación es mínima, sin importar tamaño o forma.

Desde 1978 se ha venido aplicando la técnica fotoacústica convencional y la de láser pulsado para el análisis de películas delgadas [41], las aplicaciones son amplias en este campo, ya que se incluyen películas de metales hasta películas de aceite para estudios ambientales, algunos ejemplos son mostrados en las referencias [41-45].

### 3.4.1. Modelo Matemático para la fotoacústica pulsada, (modelo de Rose).

Se describen los resultados principales del modelo matemático presentado por Rose [34], para la generación de ondas acústicas por un pulso láser, mostrado en la Figura 3.11, para cualquier punto  $R, q$  y para el caso particular de una placa de grosor  $d$  en la dirección axial.

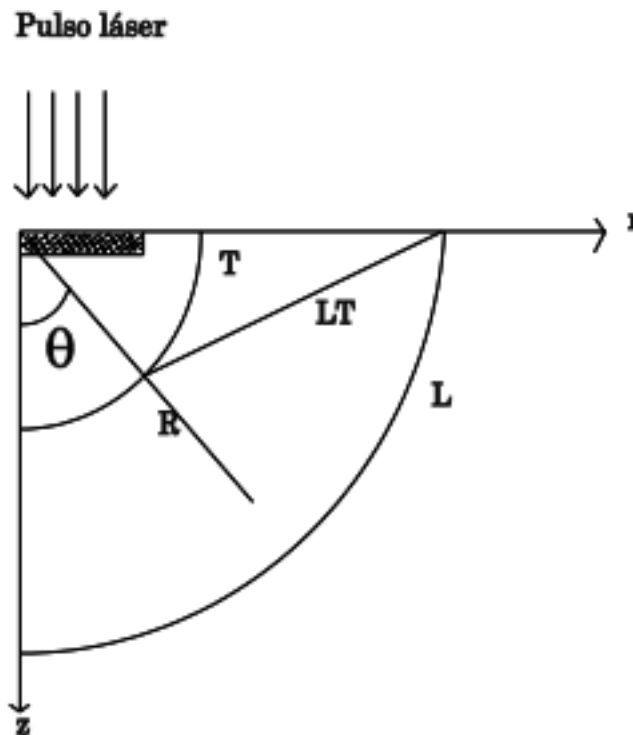


Figura 3.11: Sistema de coordenadas en la generación de las ondas fotoacústicas, donde  $L$  es la onda longitudinal,  $T$  es la onda transversal, y  $LT$  es la onda longitudinal-transversal.

Cuando un pulso de luz láser de baja potencia incide sobre una superficie sólida (régimen termoelástico), una parte de la energía incidente se refleja, la otra parte se absorbe y si no hay procesos radiativos esta energía se convierte en calor. La variación de temperatura, localizada en la superficie produce una expansión térmica la cual a su vez crea un transiente de campo de tensión elástico, es decir la expansión térmica resultante actúa como un volumen fuente de ondas elásticas.

Después de un desarrollo matemático se puede llegar a que el comportamiento de la onda producida puede ser aproximada mediante la ecuación 3.14

$$u_z(0, h, t) = -\frac{8(1 + \nu)\alpha^T k Q}{\pi(1 - \nu)K} \kappa^{3/2} h^{-2} q(t) \quad (3.14)$$

Donde  $u_z$  es el desplazamiento elástico del sólido en el eje  $z$ ,  $\nu$  la razón de Poisson,  $\alpha^T$  es el coeficiente de expansión térmica lineal,  $h$  el grosor del material,  $\kappa$  la constante de Boltzmann,  $Q$  el calor total de entrada debido al pulso láser,  $k$  la difusividad térmica y  $K$  la conductividad térmica.  $q(t) = (t/\tau^2)e^{-t/\tau}$ , esta función tiene su máximo en  $t=\tau$ , así,  $\tau$  puede interpretarse como la curva en el tiempo.

La ecuación 3.14 describe el comportamiento de la función de desplazamiento elástico de un material sólido de grosor  $h$  excitado con pulsos láser en la dirección axial. Observe que este comportamiento depende de las propiedades elásticas y térmicas del material.

La eficiencia con que esta señal se transmitirá al sensor PZT depende de las condiciones de acoplamiento mecánico, es decir de la impedancia acústica entre ambos medios (muestra-sensor), si el acoplamiento fuera bueno, la energía se transmitiría sin pérdida, así la señal eléctrica registrada con un osciloscopio dependería únicamente de las propiedades termoelásticas descritas en la (ec. 3.14), y de las características del sensor PZT.

### 3.4.2. Medición del Efecto Fotoacústico con láser pulsado

El uso de láser presenta una gran ventaja con respecto de a lámparas moduladas y filtradas con monocromadores para las espectroscopías fotoacústicas y fototérmicas convencionales, lo mismo sucede con el uso de cristales piezoeléctricos en contacto físico con la muestra, en reemplazo de los micrófonos convencionales en celdas fotoacústicas abiertas o cerradas. El uso combinado de estas

herramientas provee a la técnica fotoacústica en medios condensados, un grado de sensibilidad mayor que cualquier otra alternativa y se optimiza la alta relación señal/ruido propia de la técnica (relación entre la señal acústica medida con el PZT, vista en el osciloscopio y el ruido acústico aéreo y el ruido eléctrico que se puede introducir en la medición). Estas condiciones permiten un buen acoplamiento acústico entre el material y el detector; se puede evitar el calentamiento de la muestra (lo que permite trabajar con pequeños volúmenes de material), que a su vez puede minimizar efectos de difusión térmica. El ruido generado es normalmente muy bajo, debido a que se excita con pulsos de luz muy cortos y se detectan ondas ultrasónicas de alta frecuencia y es posible cuando ha llegado a ser necesario, emplear filtros pasabanda en el sistema de amplificación. Debido a estos bajos niveles de ruido es posible evitar blindajes y cuidados adicionales, que son necesarios cuando se trabaja a bajas frecuencias, donde el ruido ambiental es importante en la zona dc-10kHz. Además, el empleo de técnicas de detección con resolución temporal, permiten elegir convenientemente la parte de la señal a estudiar, donde se mejora aún más la relación señal/ruido.

### 3.4.3. Función de correlación estabilidad

Las funciones de correlación permiten obtener sensibilidad a los cambios de fase, además de omitir la parte de la señal que esta relacionada con ruido. La señal fotoacústica permanecerá invariable hasta que exista algún elemento que cambie las condiciones de equilibrio termodinámico del material, así cualquier cambio debido por ejemplo, a cambios de temperatura que originan cambios en los parámetros termoelásticos del material se observarán como cambios en la señal fotoacústica.

Sea  $PA(t, T_1)$  la señal promedio de  $N$  señales a una temperatura  $T_1$  en un intervalo de tiempo  $t$ . Cuando este procedimiento se repite para diferentes temperaturas, se obtienen las funciones  $PA(t, T_2)$ ,  $PA(t, T_3)$ , ...

Se asume que la correlación entre  $PA(t, T_1)$  y  $PA(t, T_2)$  revelará los cambios que ocurren en la muestra para esas temperaturas. Por lo tanto se puede construir una función  $f(T)$  con los valores máximos de las funciones de correlación para cada temperatura (estos máximos representan el valor cuadrático medio de las señales. Esta función  $f(T)$  construida a través de las señales fotoacústicas promedio, contiene la información del comportamiento de la muestra como una función de la

temperatura.

Las señales fotoacústicas promedio de cada una de las  $n$  temperaturas de medición, se guardan en una matriz  $A(t,n)$ . El índice  $t$  de los renglones indica el tamaño de la señal temporal. Estos datos fueron analizados usando un programa comercial (MATLAB<sup>TM</sup>)

Siguiendo con el análisis de correlación con interpretaciones diferentes, considérese ahora un análisis de correlación normalizado entre señales fotoacústicas de temperaturas sucesivas. Para diferenciarlo de los anteriores se le llamara “análisis de estabilidad fotoacústico”. En este análisis, se seguirá considerando que si la correlación entre las señales, es igual a 1, el material no sufre cambios y si la correlación es menor a 1 entonces el material esta cambiando. Este análisis hace evidente el corrimiento de fase entre diferentes señales fotoacústicas (de temperaturas sucesivas) y da poco peso a la amplitud de la señal. Así, este análisis no será muy sensible a la amplitud.

# Capítulo 4

## Metodología Experimental

En este capítulo se da una descripción de los procesos experimentales llevados a cabo para el depósito por sputtering DC, así como la caracterización por rayos X, 4 puntos y método fotoacústico de cada una de las películas delgadas, tales como equipo, arreglo experimental, así como los parámetros usados para la fabricación y medición de éstas.

### 4.1. Limpieza y preparación de sustratos

En una película delgada es suma importancia que el sustrato sobre la cual es depositada se encuentre libre de impurezas, ya que debido a sus dimensiones la suciedad puede interferir de manera significativa en las propiedades de esta.

Los sustratos utilizados, tanto para el ITO como para el ZnO, fueron portaobjetos comerciales de vidrio, los cuales fueron cortados con una punta de diamante en pedazos de medidas de 1 cm x 2 cm aproximadamente. Las muestras se introdujeron tneen un recipiente con propanol para remover grasa e impurezas. Posteriormente, utilizando unas pinzas de acero inoxidable limpias, se introduce en un segundo recipiente con jabón Extram MA03 de la marca Merck<sup>TM</sup> y se calentó para mejorar sus efectividad para remover la suciedad. Finalmente, utilizando pinzas, se enjuagaron usando agua tridestilada para evitar que quedaran residuos salinos, se observan a contraluz para revisar que no queden residuos sobre el sustrato y se secan usando aire comprimido.

## 4.2. Depósito de ITO

El depósito de las películas de ITO por *sputtering* DC, se llevó a cabo en el equipo mostrado en la figura 4.1., el cual se encuentra en el Laboratorio de Películas Delgadas del CCADET. Para el depósito de este material se presentaron complicaciones para conseguir que tuviera simultáneamente las características de transparencia y conducción, la cuales fueron finalmente resueltas, lo cual se explica a detalle en la sección 4.2.2.

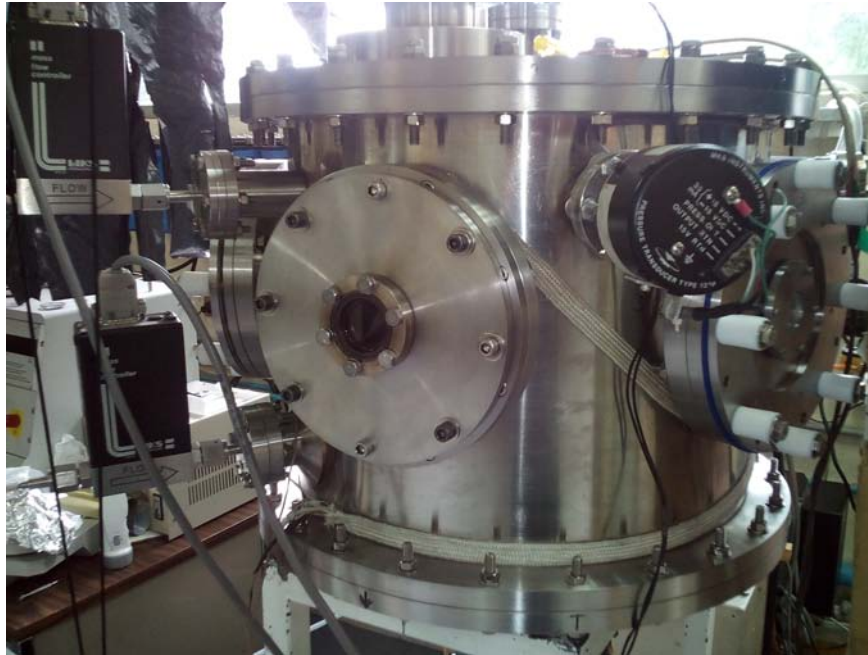


Figura 4.1: cámara de vacío donde fue realizado el depósito de la película delgada de ITO

### 4.2.1. Equipo y diagrama experimental

Los elementos de la cámara de *sputtering* usada para este depósito están ilustrados en la figura 4.2. El equipo cuenta con medidores de presión interna, de temperatura y de voltaje. Cuenta también con calefactores para sustratos así como controles de flujo de entrada de gases, así como de la corriente suministrada al blanco.

Para su operación la cámara utiliza tanques de gases argón y oxígeno de alta pureza. Para realizar el vacío, la cámara cuenta con dos bombas para los regímenes turbulento y viscoso ( $> 10^{-3} mBar$  donde se considera que el camino libre medio de los átomos es mucho menor a las dimensiones de la cámara), y el molecular ( $< 10^{-3} mBar$  donde el camino libre medio es mayor a



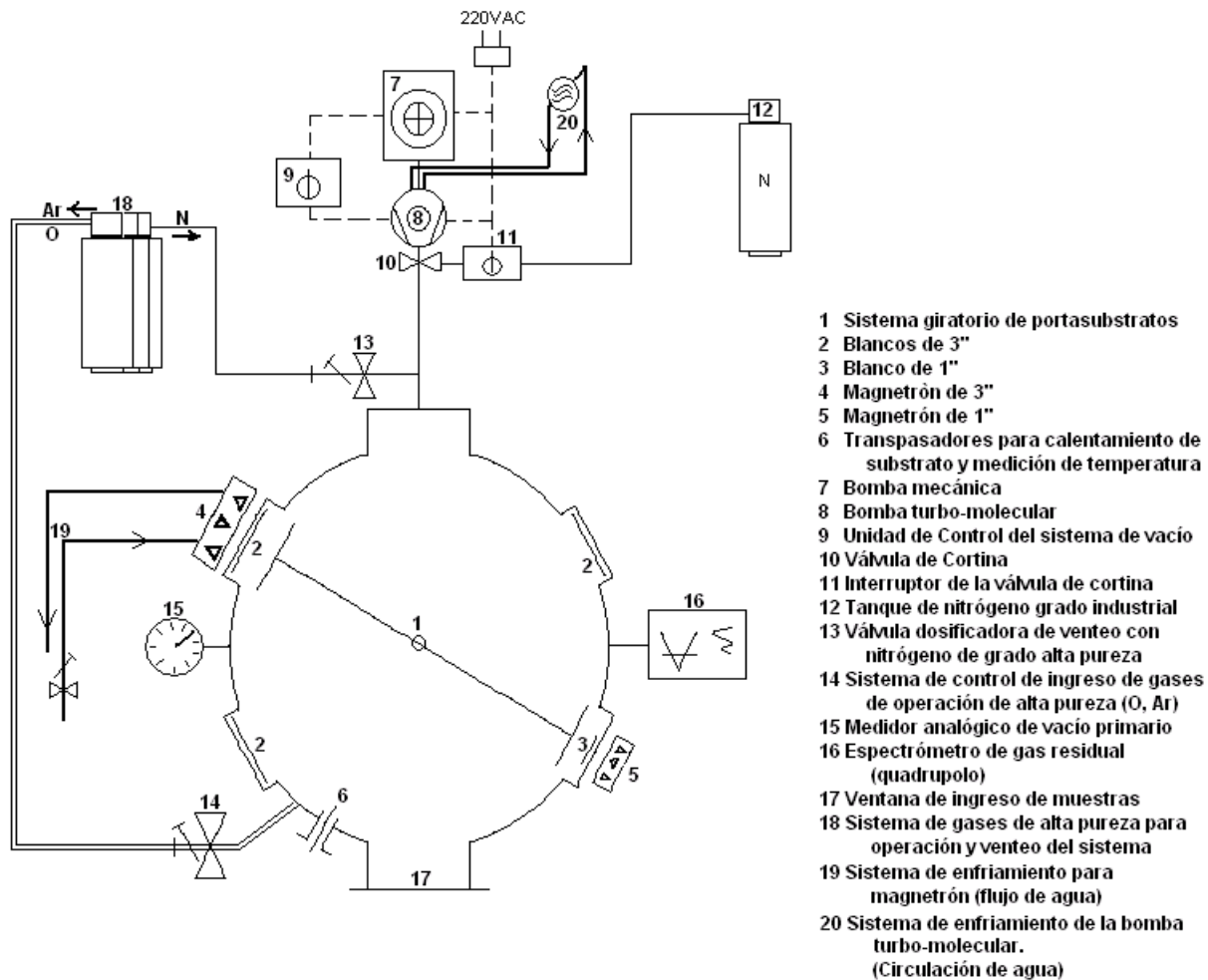


Figura 4.2: Digrama de la cámara de *sputtering* con sus respectivos componentes usada para el depósito de ITO

las dimensiones de la cámara y existe mayor probabilidad de encontrarse con una pared que con otra molécula de gas). Para el régimen turbulento y viscoso cuenta con una bomba mecánica y para el régimen molecular opera con una bomba turbo molecular.

El equipo cuenta además con un calefactor externo que calienta la cámara para ayudar a conseguir un mejor vacío y una válvula rotatoria para mantener constantes las presiones de los gases durante la operación del proceso de *sputtering*.

#### 4.2.2. Condiciones de depósito y observaciones

El proceso de depósito en el equipo anteriormente mencionado se realiza en una forma general de la siguiente manera:

1. Se coloca un sustrato de vidrio limpio sobre una placa en la cámara diseñada para sostenerlos, y se coloca en una posición en la cámara de manera no se encuentre al frente del blanco.
2. Se cierra la cámara y se encienden las bombas de vacío, la bomba turbomolecular entra en operación automáticamente, se enciende el calefactor externo y se deja esperando un tiempo aproximado de 3 horas para que al calentarse el aire en el interior este se expanda y pueda ser evacuado por la bomba turbomolecular de manera más eficiente.
3. Se apaga el calefactor y se deja enfriar hasta que alcance presiones del orden de  $\sim 10^{-5} mBarr$ .
4. Se ingresa el gas argón a la cámara y se abre la válvula rotatoria a un porcentaje tal, que se obtenga una presión de operación del orden de  $10^{-3}$  mBar, aunque dependerá de la presión donde se pueda obtener un plasma con el blanco con un máximo de corriente, señal de iones energéticos.
5. Se enciende la corriente que se le suministra al blanco y, de ser necesario, se hacen ajustes en la presión del gas, para maximizar la primera.
6. Se deja unos momentos el plasma sin colocar el sustrato frente a el, esto para que mediante el proceso de erosión catódica se vaya eliminando la capa de óxido que suele formarse en la superficie del blanco. Conforme se vaya limpiando se irá notando un incremento en el voltaje sobre el blanco, cuando este se estabilice significa que las impurezas se han removido y se procede a desplazar el sustrato enfrente del blanco. Para este movimiento el equipo cuenta con mecanismo que permite el movimiento de la placa que sostiene el sustrato desde el exterior de la cámara usando un imán.
7. Se deja haciendo el depósito la cantidad de tiempo esperada para obtener grosores del rango buscados, este tiempo suele basarse en suponer que la tasa de depósito es relativamente constante y hacer un cálculo proporcional para el tiempo esperado.

Este proceso puede tener variantes como la entrada de oxígeno o calefacción del portasustrato, pero en general este es el proceso para cualquier depósito en este equipo por *sputtering* DC. Las pruebas realizadas para conseguir finalmente una película de ITO conductora y transparente, se pueden separar en 4 fases con diferentes resultados.

Inicialmente se realizó el depósito, usando únicamente gas argón con el proceso detallado anteriormente. Las películas obtenidas presentaron baja resistencia eléctrica, la cual al ser medida con un multímetro común a una distancia de 1 cm entre puntas, registró valores menores a  $100\Omega$ , pero resultaban ser opacas a simple vista. La falta de transparencia se asoció a que la película carecía de oxígeno en su estructura, por lo que la siguiente prueba se intentó añadir oxígeno para resolver el problema de la opacidad.

Se realizaron depósitos a diferentes flujos de oxígeno en la fase de la formación de la película por *sputtering*, con la intención de conseguir que se oxidara y se volviera transparente. Las películas obtenidas resultaron transparentes a simple vista, pero presentando altas resistividades en todos los casos donde se obtenía transparencia ( $\sim 10^6\Omega$ ). La resistividad alta se atribuyó a la oxidación y se supuso que se debía a que los átomos de oxígeno, al agregarse durante el crecimiento de la película, causaban que no se formara la estructura cristalina del ITO necesaria para la conseguir la propiedad de conductividad. Por ello lo siguiente que se intentó, fue buscar que el oxígeno entrara en la estructura de la película sin alterar la propiedad de conductividad de ésta.

La siguiente fase de pruebas consistió en realizar el depósito sin oxígeno como en las primeras pruebas, pero posteriormente se les daba tratamiento térmico al exterior por periodos aproximados de 30 min a temperaturas entre 300 y 400 °C. De esta manera se intentó que el oxígeno ingresaría en la estructura ya formada de la película con propiedades de baja resistividad, dándole la propiedad de transparencia sin afectar significativamente su conductividad. Estas películas fueron las primeras en poseer simultáneamente las características de transparencia y conductividad esperadas.

Finalmente se logró conseguir un proceso mediante el cual se pudieron obtener películas conductoras y transparentes directamente desde su depósito. Para esto se procedió a calentar el sustrato durante el proceso de depósito, con la intención de que el oxígeno se pudiera difundir de mejor manera a través de la película lo que le daría la propiedad de transparencia sin necesidad de necesitar tanto que terminara oxidando la película y volviéndola demasiado resistiva. Es este método el que fue usado para la película medida y reportada en el presente trabajo.

Debido a las dificultades del proceso, se investigó más a fondo y se encontró que la técnica adecuada para realizar depósitos de ITO debió ser usando *sputtering* RF, debido a que la resisti-

vidad del ITO no es lo suficientemente baja, por lo que el voltaje necesario para crear la descarga luminosa era demasiado alto, de manera que los átomos de oxígeno del ITO se disociaban con el impacto de los iones de argón y por ello las películas quedaban opacas. Es por ello que la transparencia se obtenía de nuevo al oxidar posteriormente. Se recomienda este método en lugar de *sputtering* DC para evitar las complicaciones que aquí se presentaron.

**Parámetros de depósito.** La película de ITO que fue utilizada y reportada en el presente trabajo tuvo las siguientes condiciones de depósito.

Tabla 1.  
(Parámetros de depósito ITO )

Presión inicial	$1.3 \times 10^{-5} \text{ mBar}$
Presión de depósito	$0.27 \times 10^{-3} \text{ mBar} - 0.33 \times 10^{-3} \text{ mBar}$
Válvula rotatoria	38.9% - 31.4%
Flujo de gas Argón	15.5 ccm
Corriente	0.183A
Limpieza del blanco	150W, 516V – 680V
Voltaje de operación	680V
Temperatura inicial del sustrato	260 °C
Temperatura final del sustrato	281 °C
Tiempo de depósito	5 min 18 s
Grosor de la película	536 nm $\pm$ 30 nm

La película obtenida resultó transparente a simple vista, su resistencia eléctrica, al medir con un multímetro colocando las dos puntas a una separación de 1cm, fue de  $23\Omega$  y su grosor obtenido mediante el perfilómetro fue de  $536 \text{ nm} \pm 30\text{nm}$ . La incertidumbre de 30 nm es obtenida empíricamente a partir del hecho que el perfilómetro usado no detecta grosores de películas delgadas de un grosor menor a éste.

### 4.3. Depósito de ZnO

El depósito de películas delgadas de ZnO se intentó inicialmente en el primer equipo mencionado en este capítulo, para el cual se utilizó un blanco de ZnO y se hizo mediante *sputtering* RF debido a la resistencia propia del blanco. Las películas obtenidas por este método resultaron ser extremadamente resistivas, al grado que un multímetro común no alcanzaba a medir su resistencia, por lo que no eran útiles para su uso como semiconductor tipo N. Por tal motivo, se decidió realizar el depósito mediante un blanco de zinc puro, al cual se le agregaría un flujo controlado de gas oxígeno; se realizaron en total 7 películas con diferentes niveles de oxígeno, mas una sin oxígeno como

control. Cada una fue enumerada y posteriormente mandada a caracterizar mediante difracción de rayos X, de los análisis sólo las tres primeras tuvieron resultados de estructura cristalina que presentara al menos algunos picos de la estructura wurzita del ZnO, que es la más común, ya que de esta manera se podía suponer que era realmente ZnO lo que se estaba analizando, por lo que sólo se presentarán las condiciones de depósito de esas tres, mas la de prueba.

#### 4.3.1. Equipo y diagrama experimental

Para el depósito de las películas delgadas de ZnO se usó un equipo de *sputtering* con magnetrón modelo Leyca EM MED020, el cual se encuentra también en el Laboratorio de Películas Delgadas del CCADET, la cual se muestra en la figura 4.4.



Figura 4.3: Cámara de *sputtering* usada para el depósito de ZnO.

Este equipo realiza el vacío de su cámara mediante una bomba de vacío mecánica y otra turbomolecular, cuenta con un panel de control con el que se puede ajustar el flujo del gas argón, la corriente sobre el blanco, así como el movimiento de una platina circular sobre la cual se colocan los sustratos y el tiempo de operación. Además de esto al equipo le fue adaptada una entrada adicional para el gas, mediante el cual se le puede suministra gas  $O_2$  controlado con un medidor de flujo de ccm. El proceso que se utilizó para realizar los depósitos de ZnO en este equipo fue el

siguiente:

1. Se coloca el sustrato sobre la platina en una posición que no sea debajo del blanco para que se pueda hacer la limpieza de este sin que contamine la muestra.
2. Se cierra la cámara y se enciende la bomba de vacío.
3. Una vez alcanzada una presión del orden de  $\sim 10^{-5}$ , se coloca el bombeo en "standby", que es una velocidad de bombeo menor que sirve para mantener una presión de operación estable.
4. Se enciende el agua para que mantenga refrigerados los magnetrones durante el proceso y se permite el ingreso del gas argón.
5. Se regula la entrada de gas argón en un orden entre  $\sim 10^{-3}$  y  $10^{-2} mBar$ , lo cual dependerá de la presión a la que se logre obtener plasma estable con una corriente igualmente estable y relativamente alta.
6. Se deja el plasma encendido y se va revisando el voltaje, este irá subiendo conforme el blanco se va limpiando del óxido superficial y, en el momento en que el voltaje se maximice y estabilice, podremos considerar que el blanco está limpio.
7. Una vez limpio el blanco, se ingresa a la cámara un pequeño flujo de oxígeno en comparación con el de argón y se espera a que se registre una entrada constante.
8. Se gira la platina para colocar el sustrato debajo del blanco y se deja el tiempo calculado para obtener una película de un grosor aproximado deseado.

#### 4.3.2. Condiciones de depósito y observaciones

Se hizo un barrido para diferentes flujos de gas oxígeno, de las cuales solo tres de las películas presentaron algún tipo de estructura cristalina medible. Éstas películas son de las que se presentan resultados y fueron nombradas como ZnO\_1, ZnO\_2 y ZnO\_3. Sus condiciones de depósito son presentadas mediante la siguiente tabla.

Las películas presentaron un color oscuro y parcialmente opaco, aspecto que no afecta su uso para celdas solares pues la única característica buscada es que presente propiedades de semiconductor.

Tabla 1.  
(Parámetros de depósito de la películas de ZnO )

	Película 1	Película 2	Película 3
Presión Inicial	$9.6 \times 10^{-6} \text{ mBar}$	$9.6 \times 10^{-6} \text{ mBar}$	$7.4 \times 10^{-6} \text{ mBar}$
Presión de depósito	$2.8 \times 10^{-2} \text{ mBar}$	$3.4 \times 10^{-2} \text{ mBar}$	$2.8 \times 10^{-2} \text{ mBar}$
Corriente	7.8 mA	7.8 mA	7.8 mA
Flujo de gas $O_2$	1.4 ccm	2.5 ccm	3.1 ccm
Tiempo de depósito	18 min 39 s	18 min 39 s	6 min 40 s
Grosor de la película	1349.1 nm $\pm$ 30 nm	1284.5 nm $\pm$ 30 nm	1350 nm $\pm$ 30 nm



(a) Película 1 ZnO

(b) Película 2 ZnO

(c) Película 3 ZnO

Figura 4.4: Películas delgadas de ZnO





# Capítulo 5

## Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los procesos de caracterización y resultados aplicados a una película de ITO y a tres de ZnO, las cuales fueron seleccionadas de un grupo más amplio al haberseles encontrado un patrón de difracción de rayos X que coincidió con los valores teóricos.

### 5.1. ITO: Caracterización por rayos X

Las películas delgadas de ITO fueron caracterizadas mediante la difracción de rayos X. En la figura 5.1 se muestran las gráficas obtenidas:

En la figura se muestran los valores experimentales en la gráfica color negro, y los valores de los picos teóricos en color rojo. Se puede observar una notoria correspondencia entre ambas gráficas de lo que podemos concluir que la estructura cristalina del ITO es la esperada.

### 5.2. ITO: Caracterización por 4 puntas

Para la medición de resistividad se utilizó un sistema de caracterización de semiconductores marca KETHLEY, modelo 4200-SCS, al cual le fue adaptada una cabezal de 1 cm de ancho con 4 puntas de cobre equiespaciadas entre si. Se realizó un barrido de corriente de  $1\mu A$  a  $10\mu A$  usando

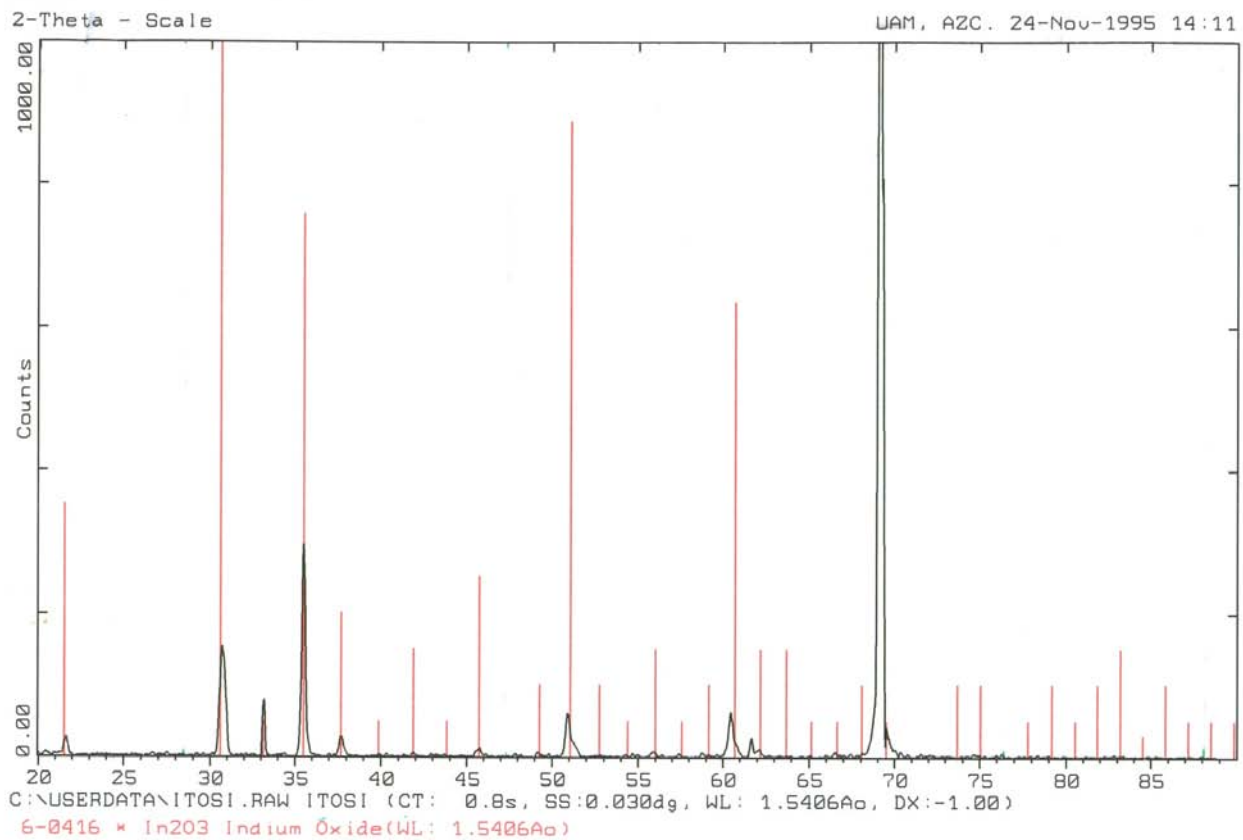


Figura 5.1: Gráficas de los valores experimentales y teóricos de la difracción de rayos X correspondiente a una muestra de ITO.

pasos de  $0.01\mu A$ , durante el cual simultáneamente se va realizando el registro del voltaje generado por el paso de la corriente. A partir de estos datos podemos generar la gráfica mostrada en la figura 5.2.

Se puede observar una relación lineal entre el voltaje y la corriente producto de la ley de Ohm,  $V = R \cdot I$ , por lo que la pendiente de esta recta se puede asociar al la resistencia en Ohms de la muestra. Usando el programa de análisis de datos SciDAVis<sup>TM</sup> se realizó una regresión lineal a través de la cual se le asigna a la muestra una resistencia  $R = 6.9411 \pm 0.0354\Omega$ .

Para calcular la resistividad de esta muestra se usa la ecuación 3.13 obtenida en el capítulo 3.

$$\rho = f_1 \frac{\pi \cdot t \cdot \Delta V(a, b)}{I \cdot \ln(2)}$$

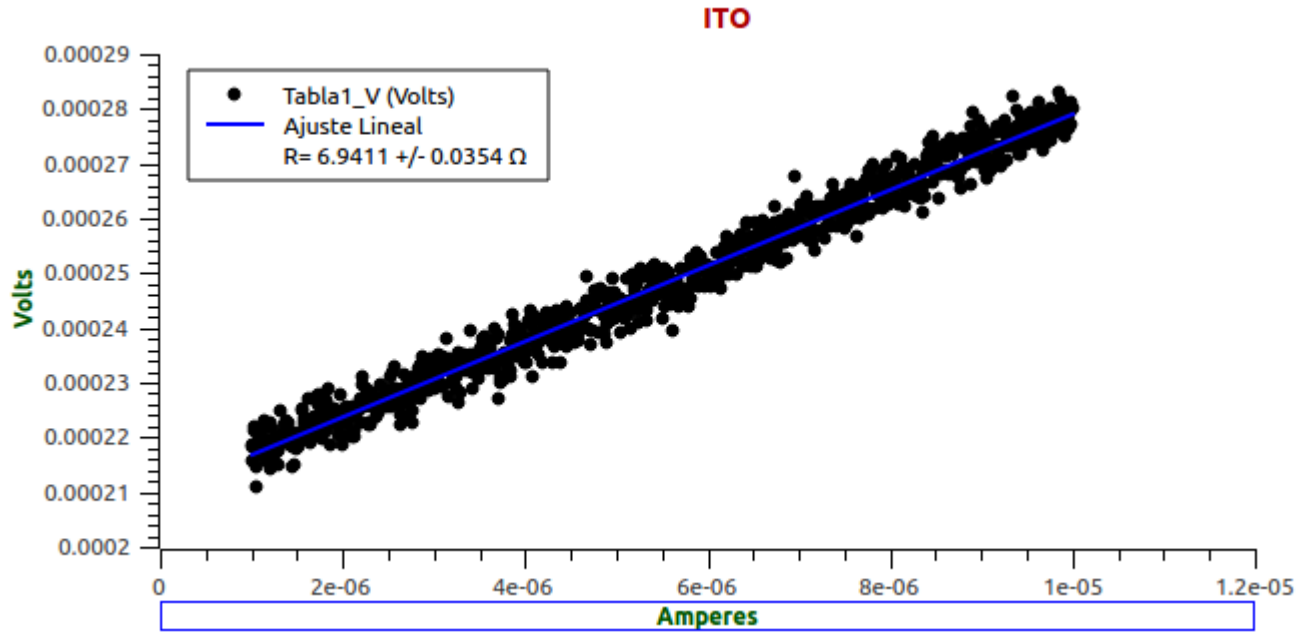


Figura 5.2: Gráfica del voltaje entre puntas en función de la corriente para película delgada de ITO.

En esta podemos observar el término  $\Delta V/I$  que, de acuerdo a la ley de Ohm, es la resistencia  $R$  de la película obtenida en la gráfica. Por lo que la resistividad puede calcularse como:

$$\rho = f_1 \frac{\pi \cdot t \cdot R}{\ln(2)} \quad (5.1)$$

Para esta muestra  $t = 536\text{nm} = 5.36 \times 10^{-5}\text{cm}$  que es el grosor de la película y el coeficiente de corrección lo obtenemos de la figura 3.10,  $\frac{d}{s} = 2.4\text{cm}/0.25\text{cm} = 9.6$ , que corresponde a un factor  $f_1 = 0.92$  Utilizando estos valores obtenemos:

$$\rho_{ITO} = f_1 \frac{\pi \cdot t \cdot R}{\ln(2)} = 0.92 \frac{\pi \cdot (5.36 \times 10^{-5}\text{cm}) \cdot 6.9411\Omega}{\ln(2)} = (1.551 \pm 0.123) \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$$

En la literatura se registra una resistividad del orden de  $\sim 10^{-4}$  [1], por lo que, aunque su resistividad es un poco mayor, ésta entra dentro de un margen aceptable para su uso como electrodo en celda solar.

### 5.3. ITO: Caracterización por efecto fotoacústico

Para encontrar las transiciones de estructura en la película de ITO, ésta fue caracterizada usando el método fotoacústico. Debido a que es opaco a la luz ultravioleta [1], se utilizó el láser pulsado NL303HT-10-SH/TH/FH fabricado por EKspla, con una energía de 5 mJ a una longitud de onda de 355 nm, que fue operado a una frecuencia de 10 Hz y un ancho de pulso de 5 ns. La muestra se cortó y se pegó con cerámica AUTOCRETE de Flexbar Machine Corp a una varilla de cuarzo con una día de anticipación. Posteriormente se pegó con KolaLoka<sup>TM</sup> a un sensor piezoeléctrico PZT (Zirconato Titanato de Plomo) que tiene frecuencia de resonancia de 240 kHz. Su transductor fue encapsulado en un conductor BNC de 9.5 mm de diámetro. Para controlar la temperatura de la muestra se colocó al interior de un horno tubular 21100 fabricado por Thermolyne, el cual fue aumentando de temperatura ambiente (31 °C) hasta 600 °C, a una velocidad de 5.5 °C/min. Para registrar las señales fotoacústicas se utilizó un osciloscopio TDS5054B fabricado por Tektronix. La conexión entre el sensor piezoeléctrico y el osciloscopio se hizo mediante un cable BNC a una impedancia de 1 MΩ. También se conectó un disparador al osciloscopio (a una impedancia de 500 Ω) para que actuara como disparador.

Cada vez que se alcanzaba una temperatura que fuera múltiplo de 5, se registraban el promedio de 200 registros aproximadamente y se guardaban en la computadora. El diagrama experimental se muestra en la figura (5.3).

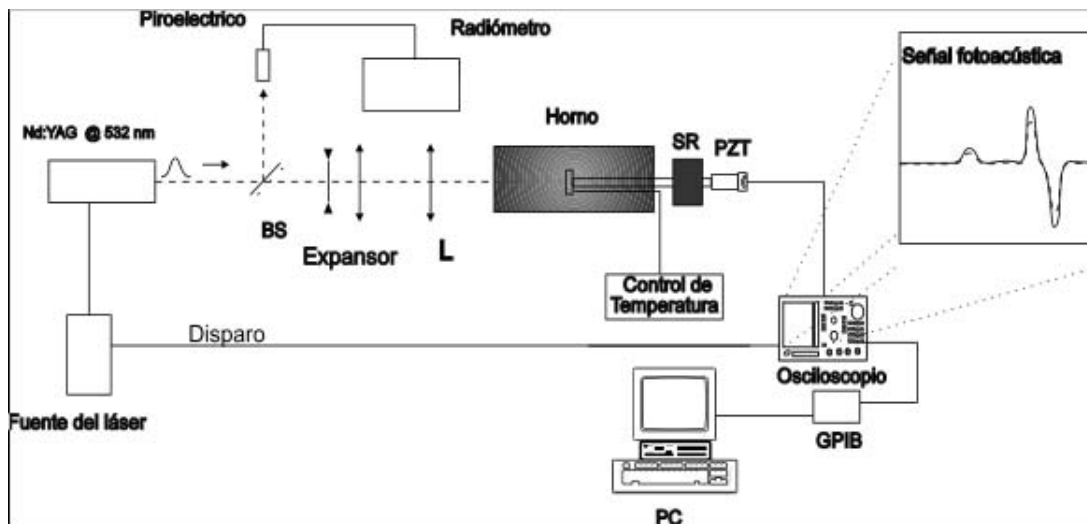


Figura 5.3: Esquema del diseño experimental empleado para las mediciones fotoacústicas. Bs=Divisor de haz, L= lente, BNC=conector, SR= Sistema de refrigeración..

Estos registros fueron analizados mediante un programa de MATLAB<sup>TM</sup> que se muestra en el apéndice 1, en el que se realiza un análisis de correlación y de estabilidad el cual se presenta en la figura 5.4. y 5.5

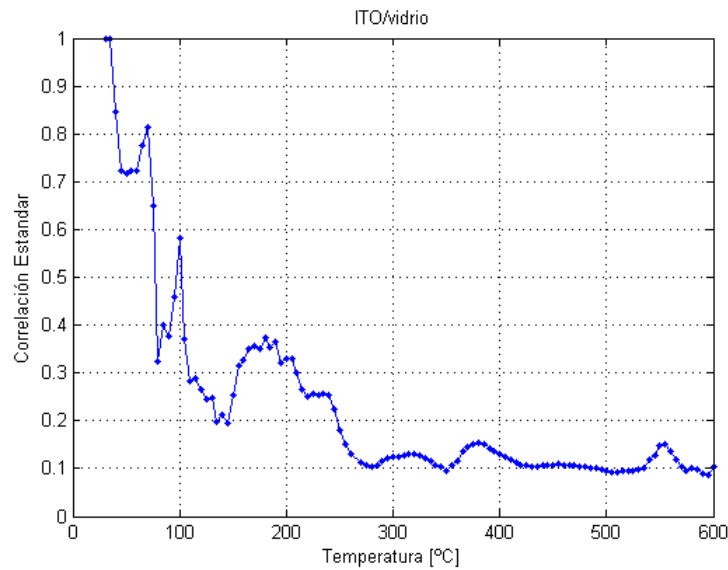


Figura 5.4: En la imagen se muestra la correlación estándar de la señal fotoacústica en función de la temperatura.

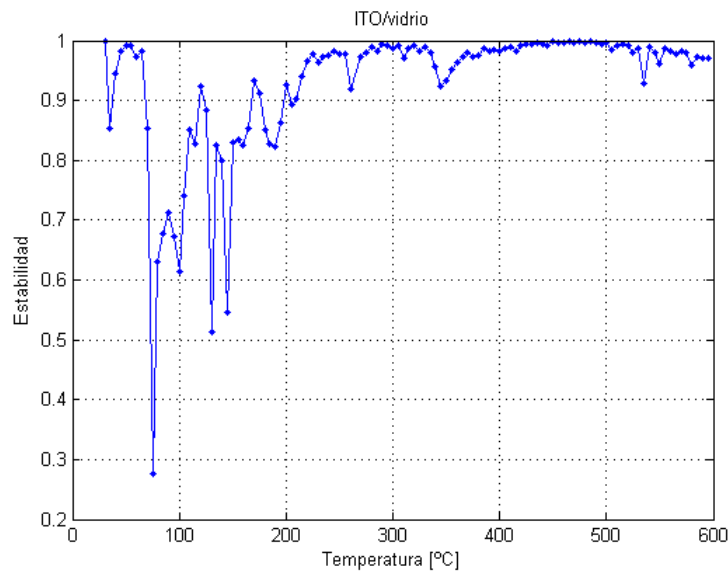


Figura 5.5: En la imagen se muestra la estabilidad de la señal fotoacústica en función de la temperatura.

En la gráfica de estabilidad se pueden observar grandes picos entre los 50°C y los 200°C que pueden asociarse a la evaporación del agua en el interior de la película por ser ésta hidrofílica. Podemos además encontrar picos en los 350-355 y 530-535 °C, los cuáles pueden ser asociados a

cambios de estructura en la película, pero que no afectaron, por lo menos de manera marcada, las propiedades de conducción y transparencia, pues éstas se siguieron presentando en las película después del proceso en el horno.

## 5.4. ZnO: Caracterización por rayos X

Las películas de ZnO fueron analizadas mediante el método de difracción de rayos X. Los resultados se muestran en las siguientes imágenes, donde se muestra en color azul la medición experimental y en naranja los picos teóricos esperados.

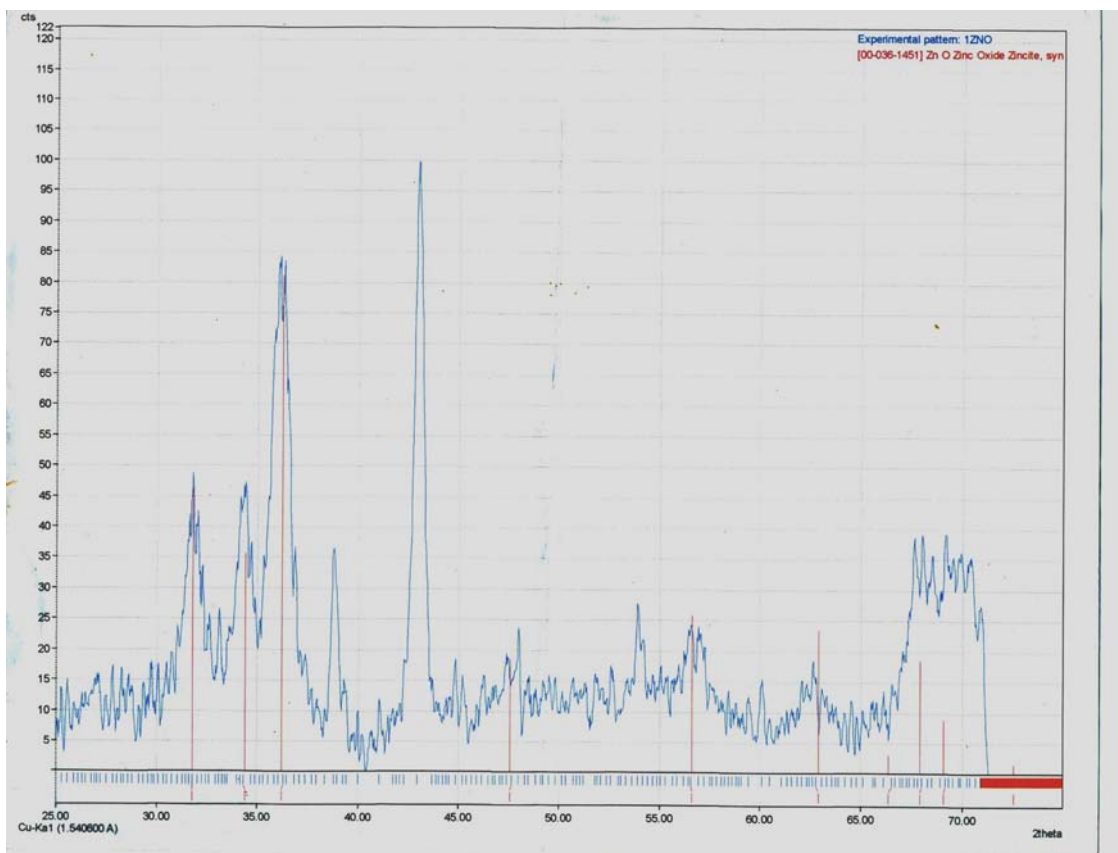


Figura 5.6: Gráfica de la difracción de rayos X en función del ángulo para la muestra 1 de ZnO

En la imagen podemos observar que los principales picos teóricos tienen sus picos correspondientes de la medición experimental que se asocian a la wurzita además de otros que no se pudieron asociar a otro tipo de estructura, pero que sirvió para distinguir que el material depositado es en efecto ZnO.

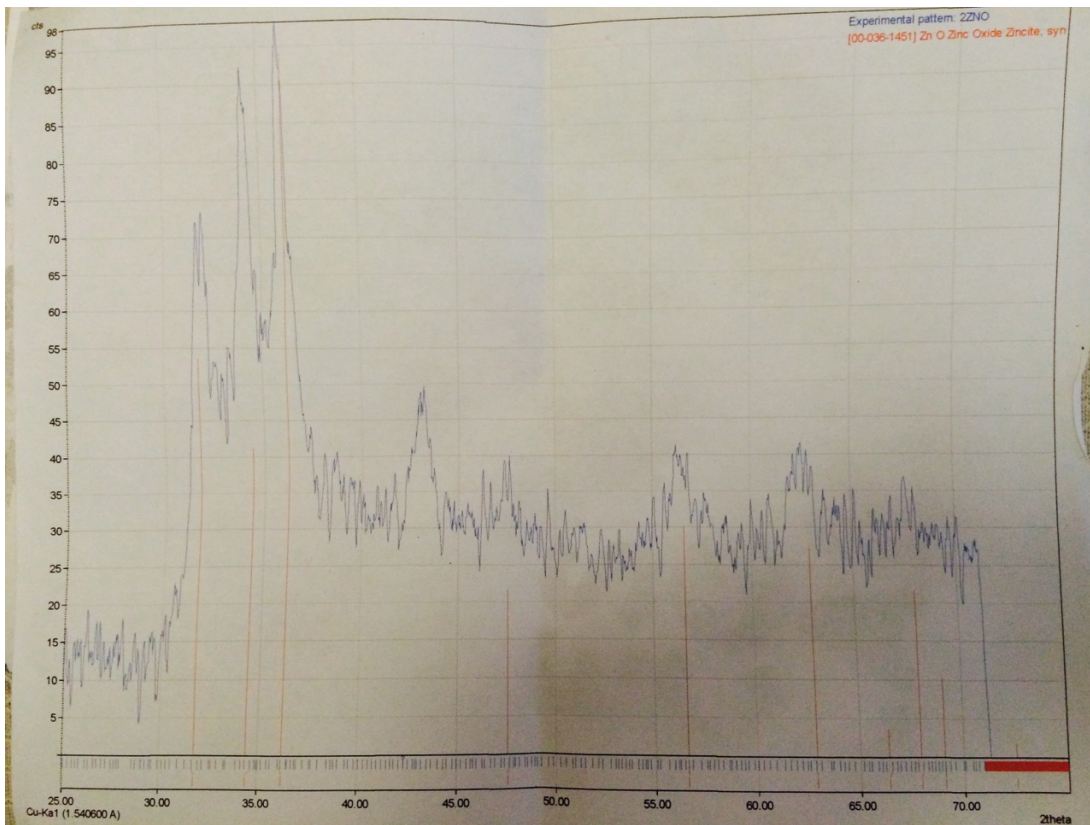


Figura 5.7: Gráfica de la difracción de rayos X en función del ángulo para la muestra 2 de ZnO

En la segunda muestra los picos siguen apareciendo (Fig. 5.7) y aunque aparecen menos marcados que en la muestra 1, continúa existiendo relación entre algunos de los picos de la muestra y los picos teóricos esperados para este material.

Las demás muestras medidas no presentan pico alguno, por lo que podemos suponer que poseen estructura amorfa. Sólo la muestra 3 fue considerada para ser usada de control y las demás fueron descartadas en definitiva para las siguientes mediciones.

## 5.5. ZnO: Caracterización por 4 puntas

La resistividad de las películas de ZnO fue medida de la misma manera que la de ITO, con un barrido de corriente de  $1\mu A$  a  $10\mu A$  con pasos de  $0.01\mu A$ . De la misma manera la resistencia de las muestras, es calculada mediante la pendiente de la rectas producidas al graficar el voltaje con respecto de la corriente. A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada una

de las muestras.

**Muestra 1.** Usando una regresión lineal, obtenemos una resistencia calculada en  $60.9268 \pm 0.0366 \Omega$ .

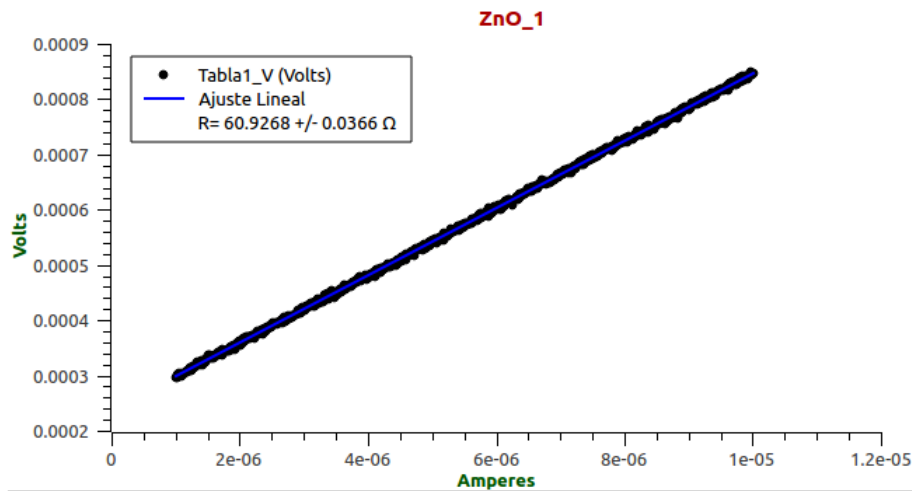


Figura 5.8: Gráfica del voltaje medido en función de la corriente para la película 1 de ZnO

Para esta muestra  $t = 1349.1nm = 1.3491 \times 10^{-4} cm$  que es el grosor de la película y el coeficiente de corrección lo obtenemos de la figura 3.10,  $\frac{d}{s} = 2.5cm/0.25cm = 10$ , que corresponde a un factor  $f_1 = 0.94$ . Utilizando estos valores obtenemos una resistividad  $\rho$  igual a:

$$\rho_{ZnO-1} = f_1 \frac{\pi \cdot t \cdot R}{\ln(2)} = 0.94 \frac{\pi \cdot (1.3491 \times 10^{-4} cm) \cdot 60.9268 \Omega}{\ln(2)} = (3.502 \pm 0.106) \times 10^{-2} \Omega cm$$

**Muestra 2.** A continuación se muestra la gráfica obtenida en la muestra 2. La resistencia obtenida

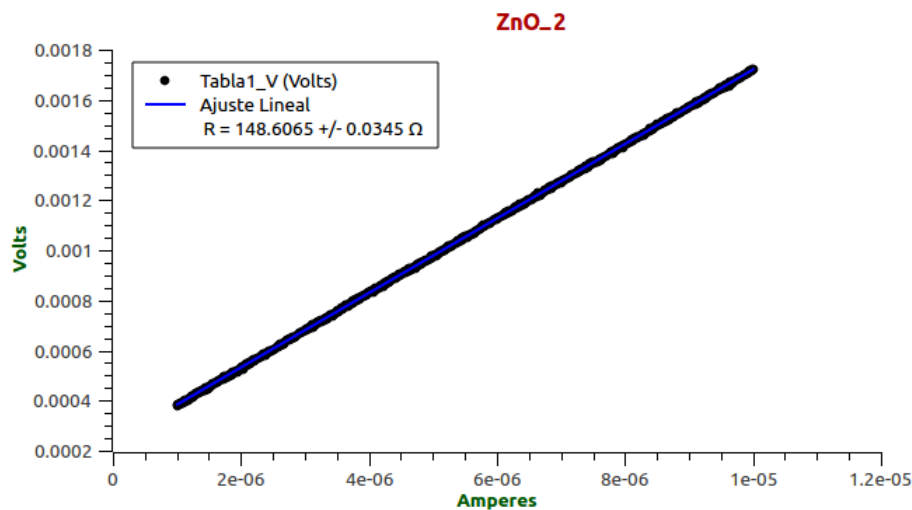


Figura 5.9: Gráfica del voltaje medido en función de la corriente para la película 2 de ZnO

en esta película fue de  $148.6065 \pm 0.0345 \Omega$ . Los valores de  $t$  y  $f_1$  para esta muestras son  $t =$



$1.2845 \times 10^{-4} \text{ cm}$  y  $f_1 = 0.94$ , con lo que obtenemos una resistividad  $\rho$  de:

$$\rho_{\text{ZnO-2}} = f_1 \frac{\pi \cdot t \cdot R}{\ln 2} = 0.94 \frac{\pi \cdot (1.2845 \times 10^{-4} \text{ cm}) \cdot 148.6065 \Omega}{\ln(2)} = (8.132 \pm 0.255) \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$$

**Muestra 3.** Finalmente se presentan los resultados obtenidos de la muestra 3. La resistencia

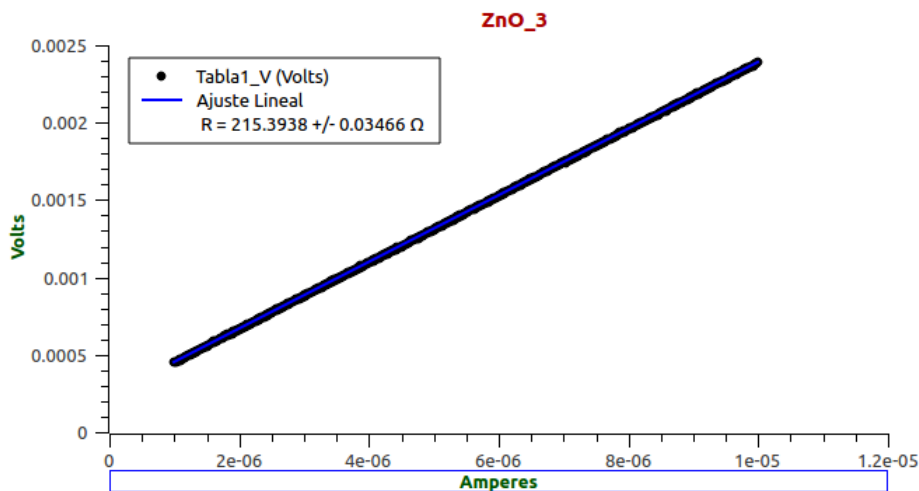


Figura 5.10: Gráfica del voltaje medido en función de la corriente para la película 3 de ZnO

obtenida en esta película fue de  $215.3938 \pm 0.03466 \Omega$ . Los valores de  $t$  y  $f_1$  para esta muestras son  $t = 1.35 \times 10^{-4} \text{ cm}$  y  $f_1 = 0.94$ , con lo que obtenemos una resistividad  $\rho$  de:

$$\rho_{\text{ZnO-3}} = f_1 \frac{\pi \cdot t \cdot R}{\ln 2} = 0.94 \frac{\pi \cdot (3.5 \times 10^{-5} \text{ cm}) \cdot 215.3938 \Omega}{\ln(2)} = (12.38 \pm 0.37) \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$$

Los resultados fueron consistentes, pues entre mayor flujo de oxígeno en el depósito las muestras presentaron una mayor resistividad. Lo anterior se puede ver de manera más evidente mediante la siguiente tabla.

Tabla 2.  
(Tabla comparativa de resistividades en películas de ZnO)

	Flujo $O_2$ (ccm)	resistividad ( $\rho$ )
Película ZnO-1	1.4 ccm	$(3.502 \pm 0.106) \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$
Película ZnO-2	2.5 ccm	$(8.132 \pm 0.255) \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$
Película ZnO-3	3.1 ccm	$(12.38 \pm 0.37) \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$

## 5.6. ZnO: Caracterización por efecto fotoacústico

El proceso de caracterización usando el efecto fotoacústico para encontrar las transiciones de estructura del ZnO, fue realizado con el mismo equipo y con los mismos parámetros que los usados en la caracterización de la película de ITO. Asimismo se realizaron de la misma manera los análisis de correlación estándar y de estabilidad usando el mismo software. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

### Muestra 1 ZnO.

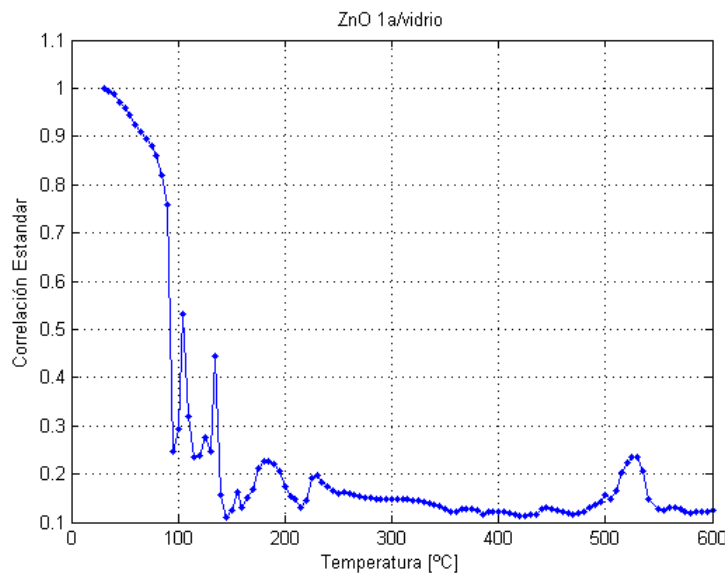


Figura 5.11: Correlación estándar en función de la temperatura, para la muestra 1 de ZnO

La figura de estabilidad es la que nos da más información sobre las transiciones de estructura. En ésta podemos observar picos marcados poco antes de los 100 °C hasta los 200°C, esto lo podemos atribuir a la propiedad hidrofílica de la película de ZnO, por lo tanto correspondería a agua evaporándose de la superficie y del interior de la muestra. Encontramos un par de picos marcados en 510-515°C y en 535-540°C, que podemos atribuir a la oxidación de la película, pues al ser sacadas del horno, su coloración era casi transparente y su resistividad muy alta ( $> 10M\Omega$ ), características que son comunes en muestras de ZnO muy oxidadas.

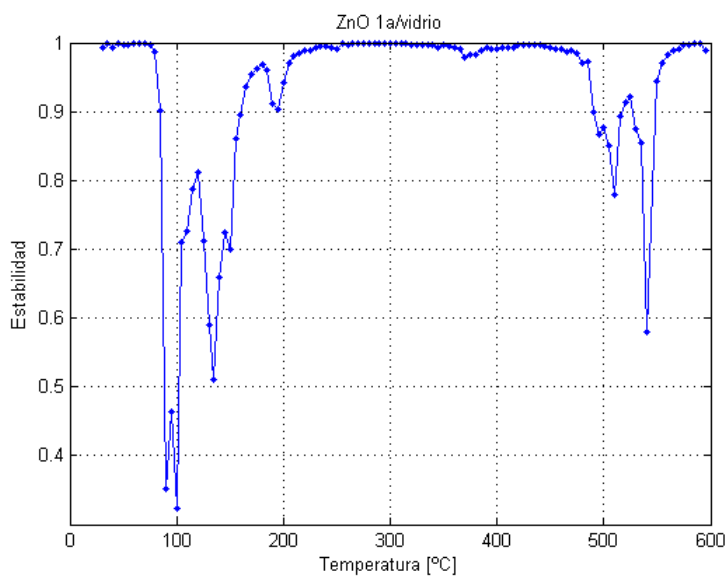


Figura 5.12: Estabilidad en función de la temperatura, para la muestra 1 de ZnO

**Muestra 2 ZnO.**

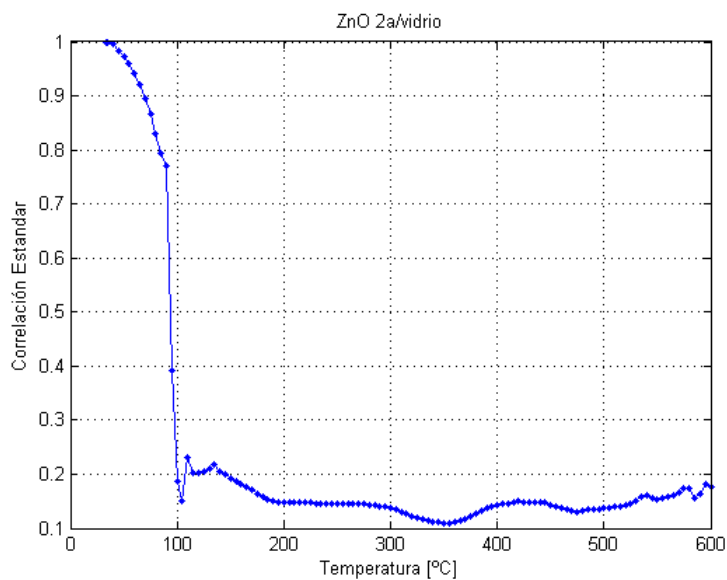


Figura 5.13: Correlación estandar en función de la temperatura, para la muestra 2 de ZnO

En esta muestra encontramos un comportamiento mucho mas estable, con menos picos, pero siguen apareciendo entre 95-100°C y 520-525°C, que igualmente podemos asociarlos a la evaporación del agua contenida y a la oxidación de la película que terminó igualmente transparente y con alta resistencia eléctrica.

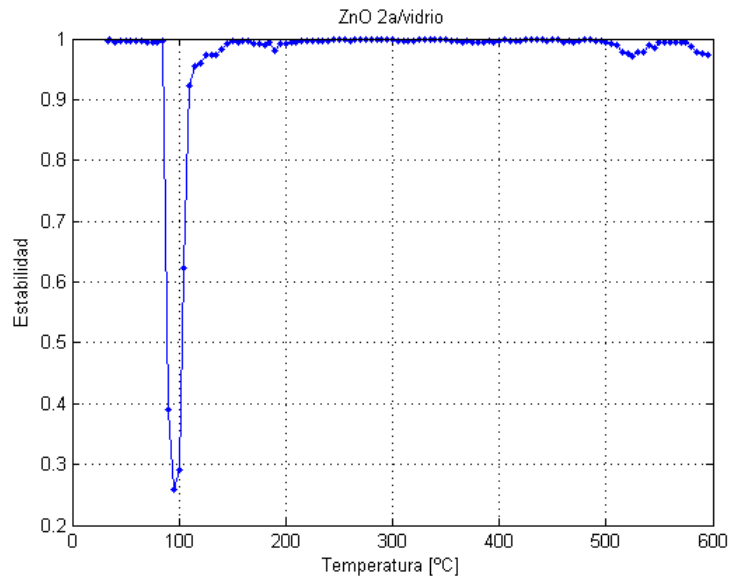


Figura 5.14: Estabilidad en función de la temperatura, para la muestra 2 de ZnO

### Muestra 3 ZnO.

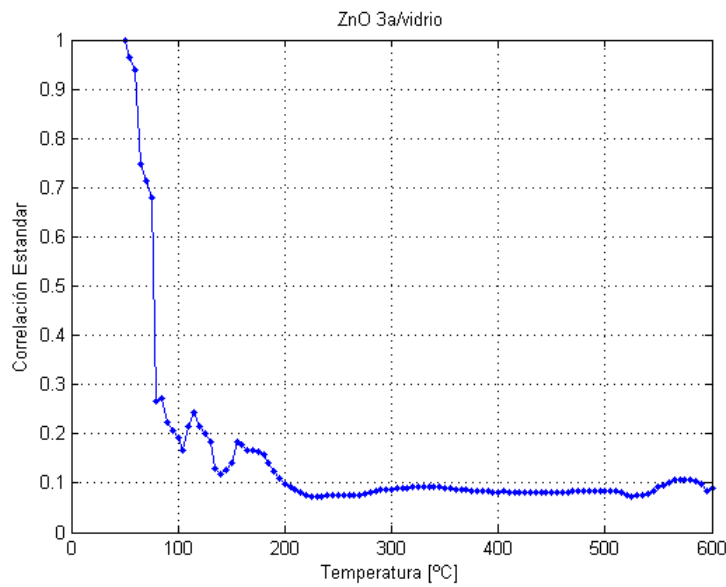


Figura 5.15: Correlación estándar y estabilidad en función de la temperatura, para la muestra 1 de ZnO

En esta muestra encontramos los mismos picos cerca de los 100 y 500°C, sólo que en este caso el segundo pico es apenas visible. Por lo que el cambio de estructura es menos drástico que en las anteriores pero sigue ocurriendo.

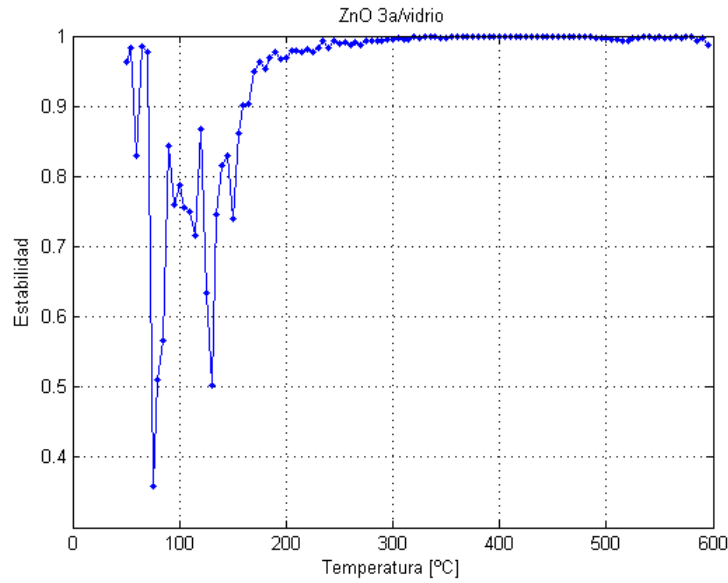


Figura 5.16: Correlación estandar y estabilidad en función de la temperatura, para la muestra 1 de ZnO

En los tres casos, las películas de ZnO, luego de ser sacadas del horno en el cual alcanzaron los 600°C, presentaron las mismas características de transparencia y alta resistividad, las cuales fueron asociadas a una oxidación de las muestras.

Podemos observar una relación entre el tamaño del pico en la estabilidad en poco más de los 500 °C y la cantidad de flujo de oxígeno (ccm) con la cual fue depositada la película. Esto puede ser explicado debido a que, entre más oxidada estuviera la película antes de ser sometida al tratamiento térmico, ésta presentaba más "lugares" disponibles para los átomos de oxígeno, por lo tanto al incorporarse a la estructura del material, producirán un mayor cambio estructural y con ello, una mayor diferencia en sus modos de vibración, que se verá reflejado como un cambio más drástico en la onda generada, y a su vez, como un pico más marcado en la gráfica de estabilidad. Es por este motivo que conforme la película está más oxidada, los picos en la gráfica de estabilidad asociados a una oxidación de la película (poco mas 500 °C) son de menor tamaño. Lo anterior se puede observar a detalle en la figura 5.17. que se muestra más adelante.

Podemos además notar que debido a la oxidación que se presenta poco después de los 500 °C, al usar películas delgadas de ZnO como semiconductor tipo N en paneles solares, deberán mantenerse en operación por debajo de esta temperatura, pues ocasionaría la la oxidación de la capa y con ello el panel quedaría inservible.

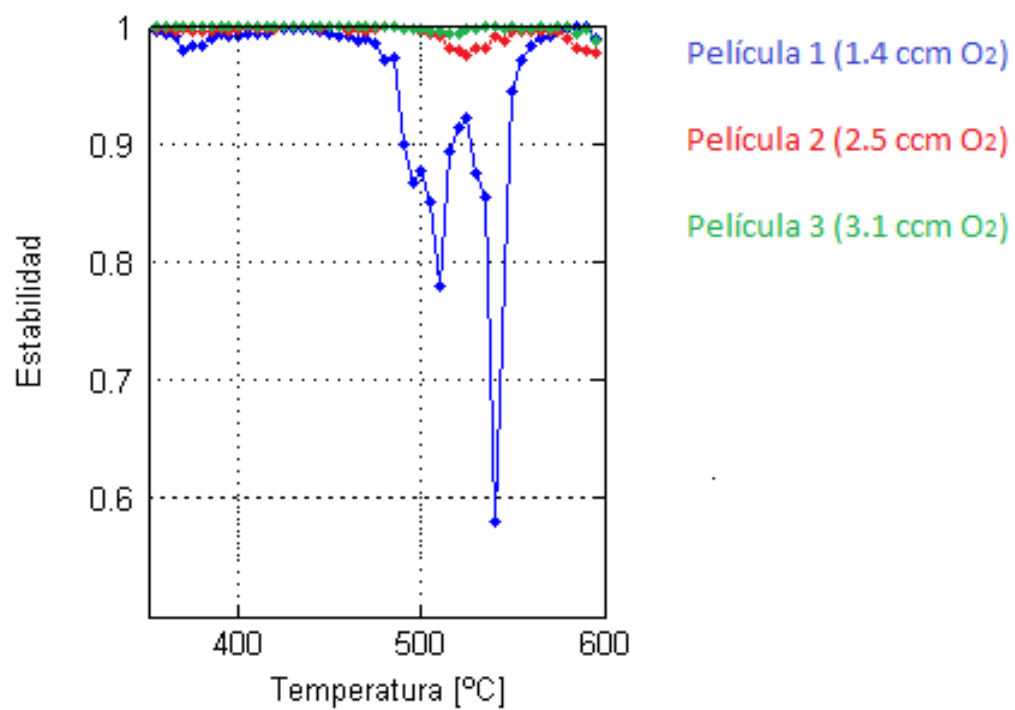


Figura 5.17: Comparación de los picos de estabilidad de las muestras de ZnO a diferentes niveles de  $O_2$

# Capítulo 6

## Conclusiones

En el presente trabajo se encontraron los parámetros de depósito óptimos, para poder producir películas delgadas de ITO y ZnO mediante *sputtering* DC para el desarrollo de películas orientadas para uso futuro en paneles solares, lo cual fue corroborado mediante la caracterización de sus propiedades de estructura, conductividad y estabilidad ante cambios de temperatura. Usando difracción de rayos X se encontró que las películas de ZnO presentaron algunos de los picos correspondientes a la fase wurtzita que es la forma cristalina más común del ZnO; y en el ITO, se encontraron picos de la estructura de octaedro asociada a este material. Mediante el método de 4 puntas o de Kelvin se encontró una resistividad de  $\rho = (1.551 \pm 0.071) \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  cuando en la literatura se menciona una resistividad de  $\sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  [1] lo que la sitúa en el rango de un conductor. Las películas de ZnO registraron valores de resistividad  $\rho$  de  $(3.502 \pm 0.106) \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ ,  $(8.132 \pm 0.255) \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  y  $(12.38 \pm 0.37) \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ , debido a la diferencia de la cantidad de oxígeno al depositarse, siendo más resistivas conforme el flujo de oxígeno era mayor. La resistividad reportada en la literatura es de  $\sim 5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  [47], siendo la primera la que más se aproxima a este valor que la sitúa en el rango de un semiconductor y a su vez la que presentó un patrón de rayos X con mayor coincidencias en los picos propios de este material. Mediante el método fotoacústico, se encontraron para el ZnO cambios de estructura a 535-540 °C donde las películas se oxidaron y que se observan en las gráficas de estabilidad de las tres muestras, lo que nos permite encontrar una temperatura límite de operación para su uso en paneles solares. Finalmente se encontró que aunque las tres muestras de ZnO mostraron picos de cambio de estructura interna por la oxidación a la misma temperatura, estos presentaron diferentes valores la cual pudo relacionarse con el flujo

de oxígeno al ser fabricadas, de manera que a mayor flujo de oxígeno el pico se mostró mas pequeño. Esto se puede asociar a, que al haber estado más oxidada, las vacancias para el oxígeno eran menos y por ello el cambio estructural al oxidarse también, lo cual se vio reflejado en el tamaño del pico, siendo una prueba más de la sensibilidad del método fotoacústico para la localización de los cambios en proceso de oxidación, aunque la principal estructura siga siendo wurtzita, como se muestra en rayos X, pero que cambian las propiedades del material. Además, se muestra que estos cambios se pueden ver en películas delgadas.



# Bibliografía

- [1] O. N. Mryasov \* and A. J. Freeman, **Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior**, Phys. Rev. B 64, 233111. (2001).
- [2] L. Eckertová, **Physics of Thin Films**, Springer. (1977)
- [3] R. Behrisch, **Sputtering by Particle bombardment**. Springer, Berlin. (ed.) (1981).
- [4] K. Wasa, S. Hayakawa, **Handbook of Sputter Deposition. Principles, Technology and Applications**, Noyes Publications, Park Ridge, N.J. (1992)
- [5] Wener, G.K., **Phys. Rev.**, 102:690 (1956)
- [6] Sigmund. P., **Phys. Rev.**, 184:383 (1969)
- [7] Wehner, G.K., **J. Appl. Phys.**, 31: 177 (1960)
- [8] Wehner, G.K., Rosenberg, D.L., **J. Appl. Phys.**, 31: 177 (1960)
- [9] Hoffmann, T., Doodds, H.L, Robinson, M.T., Holmes, D.K., **Nucl. Sci. Eng.** 68:204 (1987)
- [10] Anderson, H.H., Bay, H.L., in **Sputter by Particle Bombardement I**, p. 202, (R. Behrisch, ed.), Springer Verlag, Berlin (1981).
- [11] F.M. Penning, **U.S. Patent 2,146,025** (Feb. 1935)
- [12] Hoffman, V., **Solid State Technol.** 57, (December 1976)
- [13] Kim, H.; Gilmore, C. M.; Piqué, A.; Horwitz, J. S.; Mattoussi, H.; Murata, H.; Kafafi, Z. H.; Chrisey, D. B. (1 December 1999). **Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices**. Journal of Applied Physics 86 (11): 6451. doi:10.1063/1.371708. Retrieved 29 July 2014.

- [14] B. Ismail, M. abaab, B. Rezing, **Thin Solid Films.** 383 (2001) 92
- [15] A. Filipetti, V. Fiorentini, G. Capellini, A. Bosin, **Phys. Rev. B** **59** (1999) 8026
- [16] O. Madelung, **Semiconductors-Basic Data**, Springer (1996)
- [17] C.H. Bates, W.B. White, and R. Roy, **Science** **137** (1962) 993
- [18] J. Serrano, A. H. Romero, F. J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, and A.Rubio, **Phys. Rev. B****69** (2004) 094306
- [19] A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune Y.W.Ok, and T.Y. Seong, **Appl. Phys. Lett.** **76** (2000) 550
- [20] A. Rosales, R. Castañeda-Guzmán, A. de Ita, C. Sánchez-Ake, S. J. Pérez-Ruiz, **Detection of zinc blende phase by the pulsed laser photoacoustic technique in ZnO thin films deposited via pulsed laser deposition** Material Science in Semiconductor Processing, 2015, Volume 34, pp 93-98
- [21] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V.Avrutin, S.J.Cho, and H.Morkoc, **J.Appl. Phys.** **98** (2005) 041301
- [22] Y. Lubianiker, I. Balberg, **Phys. REv. Lett.** **78** (1997) 2433
- [23] D.C. Look, D.C Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch, **Sol. State Commun.** 399 (1998)
- [24] B.D. Cullity, **Elements of X-ray Diffraction**, Ed. Prentice Hall, 2001.
- [25] A.G. Bell. **art. XXXIV on the production and reproduction of sound by light.** Am. J. Sci. 20, 305-324,(1880)
- [26] A.G. Bell. **Philos Mag.** 11(5), 510 (1881)
- [27] R.M.White. **Generation of elastic waves by transient surface heating.** J. Appl. Phys., 34 p.p. 3359, (1963)
- [28] Scruby C.B., Dewhurst R.J., Hutchins D.A., and Palmer S.B. **Quantitative studies of thermally generated elastic waves in laser-irradiated metal** (1980) , J. Appl Phys., 51 (12), p.p. 6210.

- [29] Hutchins D.A., Deewhurts R.J. and Palmer S.B. **Directivity patterns of laser-generated ultrasound in aluminum** (1981) , J. Acoust. Soc. Am. 70 p .p. 1362.
- [30] H. M. Lai and K. Young **Theory of the pulsed optoacoustic technique.** J. Acoust. Soc. Am. 72(6), 2000-2007, (1982)
- [31] A.C. Tam and H. Coufal. **Photoacoustic generation and detection of 10 ns acoustic pulses in solids.** (1983), Appl. Phys. Lett. 42 (1).
- [32] O. Tocho, F. Cussó, R. Ramírez and J.A. Gonzalo, **Laser induced photoacoustic effect during ferroelectric phase transitions.** Appl. Phys. Letter. (1991), 59, (14).
- [33] Korpiun ans J. Weiser, **A Nonlinearity in the Photoacoustic Effect at a First Order Phase Transition.** 1992, Spring Series in Optical Sciences, Vol 49 Editor D. Bicanic.-
- [34] Rose L.R.F. **Point-source representation for laser-generated ultrasound.** (1984), J. Acoust. Soc. Am. 75 p.p. 723.
- [35] Wellman RJ **Laser system for the remote sensing of flaws in solids** . OSA/IEEE Conference on Laser and Electrooptical Systems (Digest of Technical Papers). IEEE.), pp.106. (1978)
- [36] Michael M. Farrow, Roger K. Burnham, Max Auzanneau, Steven L. Olsen, Neil Purdie and Edward M. Eyring. **Piezoelectric detection of photoacoustic signals.** App. Opt. 17 (7), 1093 (1978).
- [37] G. Rousset and F. Lepoutre. **Influence of thermoelástic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals.** J. Appl. Phys. 54(5), 3283, (1983).
- [38] W. Jackson y N. M. Amer. **Piezoelectric photoacoustic detection:Theory and experiment.** (1980), J. Appl Phys., 51-6 p.p. 3343.
- [39] A.C. Tam. **Applications of photoacoustic sensing techniques.** Reviews of Modern Physics, 58 (2), (1988).

- [40] J. Etxebarria, S. Uriarte, J. Fernández, M.J. Tello and A. Gómez-Cuevas. **Piezoelectric photoacoustic detection of first and second-order phase transition.** (1984), J. Phys.C: Solid State Phys. 17, p.p. 6601.
- [41] Nordal P-E, Kanstad SO. **Photoacoustic reflection-absorption spectroscopy (PARAS) of thin oxide films on aluminium.** Optics Communications, vol.24, no.1, Jan. 1978, pp.95-9.
- [42] Richardson CJK, Ehrlich MJ, Wagner JW. **Measurements of nanometer scale interface diffusion between tungsten and niobium thin films using high frequency laser based ultrasound.** Journal of the Acoustical Society of America, vol.107,(4), April 2000, pp.1987-93.
- [43] Szurkowski J, Pawelska I, Wartewig S, Pogorzelski S. **Photoacoustic study of the interaction between thin oil layers with water.** Acta Physica Polonica A, vol.97,(6), June 2000, pp.1073-82.
- [44] Yoshino K, Fukuyama A, Yokoyama H, Meda K, Fons PJ, Yamada A, Niki S, Ikari T. **Piezoelectric photoacoustic spectra of CuInSe<sub>2</sub>/ thin film grown by molecular beam epitaxy.** Elsevier. Thin Solid Films, vol.343-344, April 1999, pp.591-3.
- [45] Schneider D, Witke T, Schwarz T, Schoneich B, Schultrich B. **Testing ultra-thin films by laser-acoustics.** Surface and Coatings Technology, vol.126, no.2-3, 24 April 2000, pp.136-41.
- [46] C. Garcia-Segundo, M. Villagrán-Muniz and S. Muhl. **Determination of thin film optical properties by the photoacoustic OPC technique.** J. Phys. D: Appl. Phys. 31, 165-171, (1998)
- [47] A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, E. A. Kozhukhova, S. J. Pearton, D. P. Norton, A. Osinsky, Amir Dabiran **Electrical properties of undoped bulk ZnO substrates** Journal of Electronic Materials, April 2006, Volume 35, Issue 4, pp 663-669
- [48] Maissiel, L.I., Reinhard, G, **Handbook of Thin Films Technology**, McGraw-Hill, N.Y. (1990)
- [49] <http://www.directvacuum.com/sputter.asp>