INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

Efectos de los Parámetros de Deposición y Sustrato Sobre las Propiedades Estructurales y Ópticas de Películas Delgadas de ZnO

TESIS

Para obtener el grado de

Maestro en Tecnología Avanzada

Presenta

Delfino Cornejo Monroy

Directores:

Dr. Umapada Pal (IF-BUAP)

Dr. José Francisco Sánchez Ramírez (CICATA-IPN)

México, D. F., Octubre 2006.

SIP-14

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de **México, D. F.** siendo las **11:00** horas del día **27** del mes de **Octubre** del **2006** se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de **CICATA-IPN** para examinar la tesis de grado titulada:

"Efecto de los Parámetros de Deposición y Sustrato Sobre las Propiedades Estructurales y Ópticas de Películas Delgadas de ZnO"

Presentada por el alumno:

Cornejo	**Monroy**	**Delfino**
Apellido paterno	materno	nombre(s)

Con registro:

A	0	5	0	1	8	1

aspirante al grado de: **MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron ***SU APROBACION DE LA TESIS***, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de Tesis

Umapada Pal

Dr. Umapada Pal

Co-Director de Tesis

Dr. José Francisco Sánchez Ramírez

Dr. José Luís Herrera Pérez

Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

Jiménez Pérez José Luis

Dr. José Luís Jiménez Pérez

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA DEL IPN

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D. F. el día 15 del mes de noviembre del año 2006, el (la) que suscribe Delfino Cornejo Monroy alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro A050181, adscrito a CICATA-Legaria, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Umapada Pal y Dr. José Francisco Sánchez Ramírez, y cede los derechos del trabajo intitulado "Efecto de los Parámetros de Deposición y Sustrato Sobre las Propiedades Estructurales y Ópticas de Películas Delgadas de ZnO", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección dcornejo@ipn.mx, delfinocm@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Delfino Cornejo Monroy
Nombre y firma

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada durante mis estudios de la maestría; Al Instituto Politécnico Nacional y al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria por darme la oportunidad de realizar mis estudios de postgrado y el otorgamiento de la beca institucional P.I.F.I.

Agradezco ampliamente a mis directores de tesis, Dr. Umapada Pal y Dr. Francisco Sánchez Ramírez, por sus consejos, tiempo, esfuerzo, dedicación, y amistad durante la realización de la presente tesis.

Al igual aprovecho la ocasión para agradecer sinceramente a mi familia por su apoyo y comprensión durante toda mi vida. Pero muy especialmente a Dios por darme todo lo anterior y mucho más.

Resumen

Películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) fueron depositadas a temperatura ambiente por la técnica de pulverización catódica por radiofrecuencia (*sputtering r.f.*) sobre sustratos de silicio y cuarzo a presiones de trabajo de 5×10^{-2} y 1×10^{-1} mbar y potencias r.f. de 150 y 275 Watts. Los efectos de las condiciones de deposición sobre las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas fueron sistemáticamente estudiadas por difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de absorción óptica UV-Vis. Las películas obtenidas fueron policristalinas con estructura hexagonal tipo wurtzita presentando crecimiento preferencial [001]. Análisis de los espesores, tamaños promedio de partícula, densidades y esfuerzos de las películas crecidas demuestran que las propiedades micro-estructurales son dependientes de las condiciones experimentales de crecimiento, en contraste; las propiedades ópticas de las películas de ZnO no muestran cambios significativos. Las películas crecidas son altamente transparentes en el rango visible (≈80%) y con ancho de banda óptico entre 3.29-3.32 eV.

Abstract

Zinc oxide thin films (ZnO) were prepared by r.f sputtering onto silicon and quartz substrates at room temperature. The films were deposited at sputtering pressures of 5 x 10^{-2} and 1 x 10^{-1} mbar as well as r.f. powers of 150 and 275 Watts. The effects of the growth conditions on the structural, morphological, and optical properties were systematically studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and UV-Vis spectroscopy. All the films were polycrystalline in nature with hexagonal structure and with preferred (002) orientation. Optical band gap, film thickness, grain sizes, densities, and stresses analysis of the films show that the micro-structure properties are strongly depend on the growth conditions, in spite of optical properties which showed weak change on the ZnO thin films. The films are highly transparent in the visible range (≈80%) and they have an optic band gap between 3.29 to 3.32 eV.

Glosario de términos

Películas delgadas:

Son capas 2D (su razón área/volumen es muy grande) de uno o diferentes materiales las cuales son depositadas sobre un material llamado sustrato. Siendo de mayor interés aquellas cuyo espesor es menor a 1mμ debido a que presentan nuevas propiedades y en consecuencia importantes aplicaciones tecnológicas.

Técnica de *sputtering* r.f.:

La técnica de *sputtering* consiste en la erosión de un material llamado blanco a escala atómica, y la formación de una película delgada del material extraído sobre un substrato. El sistema de *sputtering* r.f. emplea un gas ionizado para la erosión del blanco; la ionización del gas es efectuado por radio frecuencia de varios megaciclos.

Ancho de banda:

La energía comprendida entre la banda de valencia a la banda de conducción de un material.

Excitón:

Par electrón-hueco presente en materiales aislantes y semiconductores.

Densidad óptica:

Absorbancia de energía de un material para una determinada longitud de onda por unidad de distancia.

Índice de figuras

Figura 2.1	Estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO; c y a son los parámetros de red.	8
Figura 2.2	Representación esquemática de una película delgada sobre un sustrato.	10
Figura 2.3	Diagrama del equipo de sputtering r.f., (a) es el porta-sustratos, y d es la distancia entre el sustrato y el blanco.	12
Figura 2.4	Atenuación de la intensidad de un haz de radiación por un material absorbente**.**	14
Figura 2.5	Representación de la difracción de rayos-X por un cristal.	17
Figura 3.1	Representación de la oblea y el sustrato de Si.	25
Figura 3.2	Diagrama esquemático del sustrato de cuarzo con sus extremos cubierto de papel aluminio.	26

Figura 4.1 Espectros de difracción de rayos-X de las películas delgadas de ZnO crecidas sobre silicio. Para distinguir claramente los picos correspondientes a los planos ZnO (201) y Si (400), se presenta la gráfica de la derecha, la cual es una amplificación del rango angular donde se presentan dichos planos. 35

Figura 4.2 Espectros de difracción de rayos-X de las películas delgadas de ZnO crecidas sobre cuarzo. 36

Figura 4.3 Imágenes típicas de SEM de las películas delgadas de ZnO depositas sobre sustratos de cuarzo a diferentes condiciones de crecimiento (ver la tabla 3.1). 39

Figura 4.4 Imágenes típicas de SEM de las películas delgadas de ZnO depositas sobre sustratos de silicio a diferentes condiciones de crecimiento (ver la tabla 3.1). 40

Figura 4.5 Imágenes típicas de SEM de las películas delgadas de ZnO depositas sobre sustratos de silícico a diferentes condiciones de crecimiento (ver la tabla 3.1). 41

Figura 4.6 Imágenes de SEM de las películas delgadas de ZnO depositadas sobre sustratos de silicio en vista transversal, con diferentes condiciones de crecimiento (ver la tabla 3.1). 42

Figura 4.7 Imágenes de SEM de las películas delgadas de ZnO depositadas sobre sustratos de silicio en vista en vista transversal con diferentes condiciones de crecimiento (ver la tabla 3.1). 43

Figura 4.8 Espectros de absorción y transmitancia de las películas de ZnO crecidas sobre sustratos de cuarzo a diferentes parámetros de crecimiento (ver tabla 3.1). 45

Figura 4.9 Gráficas $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para las películas crecidas sobre sustratos de cuarzo en diferentes condiciones de crecimiento. Determinación del ancho de banda prohibida directa. 47

Figura 5.1 Ilustración de los ángulos $2\theta_1$, $2\theta_2$ y $2\theta_B$. Así como el ancho medio del pico de difracción B. 50

Figura 5.2 Efecto de la potencia r.f. y la presión de trabajo en la densidad de las películas de óxido de zinc depositadas sobre sustratos de Si y cuarzo. 55

Figura 5.3 Efecto de la potencia r.f. y la presión de trabajo en el esfuerzo de las películas de óxido de zinc depositadas sobre sustratos de Si y cuarzo. 59

Índice de tablas

Tabla 2.1 Algunas propiedades físicas del ZnO. 9

Tabla 2.2 Comparación entre los microscopios ópticos y electrónicos. 19

Tabla 3.1 Condiciones experimentales para el crecimiento de las películas delgadas de ZnO. 27

Tabla 3.2 Espesor de las películas delgadas de ZnO crecidas sobre sustratos de cuarzo. 28

Tabla 4.1 Espesor de las películas delgadas de ZnO crecidas sobre sustratos de cuarzo a diferentes condiciones de deposición 33

Tabla 4.2 Planos identificados e indexados a partir de los espectros de difracción de rayos-X. 37

Tabla 4.3 Valores de ancho de banda prohibida de las películas delgadas crecidas sobre sustratos de cuarzo. 43

Tabla 5.1 Posición de los picos de intensidad correspondientes a los planos (002), sus anchos medios y tamaños promedio de partículas de las películas delgadas de ZnO. 47

Tabla 5.2 Distancias interplanares *d* y densidades calculadas empleando los picos de difracción correspondientes a los planos (002). 50

Tabla 5.3 Valores de las constantes elásticas independientes para el ZnO. 52

Tabla 5.4 $C_{película}$ y $\sigma_{película}$ de las películas de ZnO. 54

Índice

Capítulo 1. Introducción 1

Justificación del trabajo 4

Bibliografía 5

Capítulo 2. Conceptos generales 7

2.1 Propiedades físicas de ZnO 7

2.2 Películas delgadas de óxido de zinc 9

2.3 Técnica de *"sputtering"* 11

2.4 Caracterización óptica 12

2.5 Determinación de la banda prohibida de las películas de ZnO 14

2.6 Caracterización estructural por DRX 16

2.7 Caracterización morfológica por *SEM* 19

Bibliografía 21

Capítulo 3. Síntesis y caracterización de películas delgadas de ZnO 23
3.1 Introducción 23
3.2 Crecimiento de películas delgadas de ZnO por *sputtering r.f.* 24
3.2.1 Preparación de sustratos 24
3.3 Deposición de películas delgadas 26
3.4 Medición del espesor de la película de ZnO 27
3.5 Caracterización por DRX 28
3.6 Caracterización morfológica por *SEM* 29
3.7 Caracterización óptica 29
Bibliografía 31

Capítulo 4. Análisis de los resultados obtenidos y discusión 32
4.1 Introducción 32
4.2 Análisis del espesor obtenido en las películas delgadas de ZnO 33
4.3 Resultados de difracción de rayos-X 34
4.4 Resultado de microscopía electrónica de barrido 38
4.5 Resultado de caracterización óptica 43
Bibliografía 48

Capítulo 5. Determinación de algunas propiedades físicas de las películas de ZnO 49
5.1 Introducción 49
5.2 Determinación del tamaño de partícula de ZnO 49
5.3 Cálculo de la densidad 52
5.4 Determinación del esfuerzo presente en las películas delgadas de ZnO 56
Bibliografía 60

Capítulo 6. Conclusiones 61

Productos obtenidos 63

Congresos nacionales 63

Congresos institucionales 64

Publicación 65

Capítulo 1

Introducción

Actualmente gran parte de las expectativas de futuras tecnologías se centran en la fabricación de dispositivos basados en materiales semiconductores. Dentro de estas expectativas se destaca el desarrollo nuevos y más eficientes dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos. Para el desarrollo de dichos dispositivos es necesario, la optimización de los parámetros de crecimiento. Desarrollo de dispositivos optoelectrónicos con eficiencias adecuadas y de bajo costos es deseable para aplicaciones prácticas. Por ejemplo, el uso en los semáforos de diodos emisores de luz verde, roja y amarilla ha permitido un ahorro de energía eléctrica por semáforo de 800 KWh por año [1]. Se puede extrapolar e imaginar el enorme ahorro energético que supondría darse con la utilización de estos dispositivos en los sistemas de iluminación en general. Por otro lado, la fabricación de dispositivos solares (celdas solares) a gran escala con eficiencias del 25-30% permitiría la utilización de una energía renovable a un precio competitivo a la producción de energía convencional.

En la actualidad se encuentra establecido y consolidado el proceso de comercialización de diodos emisores de luz visible con un rango de longitud de onda

amplia. Así, el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos emisores en todo el espectro visible, depende fuertemente de la evolución de los semiconductores con un amplio ancho de banda prohibida. Los nitruros, en especial los que contienen galio (GaN), han sido considerados como los materiales más prometedores para la fabricación de dispositivos ópticos en la zona de longitudes de onda corta [2]. Sin embargo, la falta de disponibilidad de sustratos de GaN obliga a crecer capas hetero-epitaxiales sobre diferentes sustratos. Este hecho limita la obtención de capas de GaN de buena calidad cristalina y con una superficie libre de defectos estructurales. Todos estos problemas han reactivado el estudio de otros semiconductores con amplio ancho de banda prohibida como es el óxido de zinc (ZnO). Por sus extraordinarias propiedades físicas, recientemente el ZnO ha sido considerado como el mejor candidato tanto para ser utilizado como sustrato para el crecimiento de capas epitaxiales de GaN, como para su aplicación directa en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

El principal interés sobre el óxido de zinc para aplicaciones optoelectrónicas se debe a su alto ancho de banda prohibida directa ($E^d g \approx 3.3$ eV a 300 K) y a la energía de excitón (60 meV). Tales propiedades son adecuadas para el desarrollo y la fabricación de dispositivos emisores de luz verde, azul-ultravioleta, y blanco [3]. Aunque el GaN y el óxido de zinc tienen propiedades similares, la ventaja que tiene el ZnO en los dispositivos es la posible utilización de las propiedades de los mono-cristales de alta calidad. También, la tecnología de crecimiento de cristales de ZnO es mas simple, y por lo tanto los dispositivos fabricados con este material son de menor costo [4, 5].

La gran estabilidad a altas energías de radiación [6-8] y su gran afinidad hacia ataques químicos [9], hacen del ZnO un candidato apropiado para aplicaciones espaciales. El ZnO es fácilmente atacado con todos los ácidos y bases lo que provee una oportunidad para la fabricación de dispositivos miniatura. Además, el ZnO tiene la misma estructura y parámetros reticulares que el GaN (con un desacuerdo del 2.0% y de 0.5% para los parámetros reticulares *a* y *c*, respectivamente), y como resultado de esto, puede ser usado para el crecimiento epitaxial de películas de GaN de alta calidad [10, 11].

El óxido de zinc recientemente ha encontrado otras áreas de aplicación, tal como, en la fabricación de foto-transistores de películas delgadas transparentes, donde la capa

de recubrimiento de ZnO, previene la degradación del dispositivo y permite luz visible al interior o interfase. Controlando el nivel de dopamiento sus propiedades eléctricas pueden ser cambiadas a un aislante, a un semiconductor y hasta a un metal, conservando la transparencia óptica, lo cual lo hace muy útil para la fabricación de electrodos transparentes en pantallas planas y celdas solares [12, 13].

El crecimiento de películas delgadas de óxido de zinc sobre varios tipos de sustratos, incluyendo vidrio [13], zafiro [14] y diamante [15] han sido estudiado para aplicaciones en dispositivos acústicos y ópticos. Además, las películas delgadas de ZnO tienen aplicaciones como conductores trasparentes en recubrimientos [16], varistores, en sensores de gases, como material luminiscente para paneles de pantallas [17].

Para las diferentes aplicaciones, películas delgadas de ZnO con características y propiedades controladas son necesarias. Muchos esfuerzos se han realizado para lograr el crecimiento controlado de películas de ZnO de alta-calidad usando diferentes técnicas de crecimiento. Debido a que el ZnO tiene alto punto de fusión y necesita relativamente poca energía de formación, la técnica de "*sputtering r.f.*" es ideal para el crecimiento de películas de ZnO [18-20].

El objetivo general de este trabajo se concentra en el crecimiento de películas delgadas de óxido de zinc utilizando la técnica de *"sputtering"* por radiofrecuencia, y su caracterización estructural y óptica. Con base a que las propiedades estructurales, y ópticas de las películas delgadas están fuertemente relacionadas con los parámetros de crecimiento y técnicas de deposición; en este trabajo se crecieron películas delgadas de ZnO variando condiciones de deposición y tipo de sustratos para estudiar su efecto en las propiedades estructurales y ópticas de las películas.

Utilizando diferentes técnicas de caracterización como difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia de absorción óptica en el intervalo UV-Vis y microscopía electrónica de barrido (SEM según sus siglas en inglés), se estudio los efectos de los parámetros de deposición sobre las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de las películas delgadas crecidas.

Justificación del trabajo

Para aplicaciones prácticas de películas delgadas de ZnO, el control de su morfología, cristalinidad y propiedades ópticas son de suma importancia. Recientemente Subramanyam et al [21] estudiaron el efecto de la presión de espurreo sobre la morfología, propiedades eléctricas y razón de deposición de películas crecidas sobre sustratos de silicio por sputtering reactivo de corriente directa empleando argón y oxígeno como gases ionizantes. Jayaraj et al [22] analizaron el efecto del sustrato de sílice sobre las propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas de ZnO depositadas por sputtering r.f. fuera de eje. Suchea et al [23] analizarón sistemáticamente el efecto del espesor de películas de ZnO sobre la morfología de las películas por microscopía de fuerza atómica. Estos artículos de investigación científica demuestran que la morfología, cristalinidad y propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO dependen fuertemente de la naturaleza del sustrato y condiciones de crecimiento. No obstante hasta ahora no hay reportes sobre el estudio sistemático del efecto de presión de trabajo, potencia r.f. sobre películas crecidas sobre sustratos de vidrio y silicio por sputtering r.f. a temperatura ambiente. Por tal motivo, en esta tesis se presenta la investigación detallada del efecto de la presión de espurreo, sustrato y potencia r.f. sobre la razón de deposición, cristalinidad, morfología, tamaño de partícula, esfuerzo, densidad y propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO.

BIBLIOGRAFÍA

1. H. Morkoç, *Abstract of the 25th General Assembly of URSI, Lille* **D4.5,** (1996).
2. I. Akasaki, *J. Cryst. Growth.* **237-239,** (2002) 905.
3. Ü. Özgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98,** (2005) 041301.
4. E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito, and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth.* **260,** (2004) 166.
5. J. –M. Ntep, S. S. Asan, A Losson, A. Tromson-Carli, D. Ballutaud, G. Didier, and R. Triboulet, *J. Cryst. Growth.* **207,** (1999) 30.
6. A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, E. A. Kozhukhova, V. I. Vdovin, K. Ip, M. E. Overberg, Y. W. Heo, D. P. Norton, S. J. Pearton, J. M. Zavada, and V. A. Dravin, *J. Appl. Phys.* **94,** (2003) 2895.
7. D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hemski, R. L. Jones, and J. R. Sizelove, *Appl. Phys. Lett.* **75,** (1999) 811.
8. S. O. Kucheyev, J. S. Willians, C. Jagadish, J. Zou, C. Evans, A. J. Nelson, and A. V. Hamza, *Phys. Rev., B* **67,** (2003) 094115.
9. D. C. Look, *Mater. Sci. Eng., B* **80,** (2001) 381.
10. F. Hamdani, M. Yeadon , D. J. Smith, H. Tang, W. Kim, A. Salvador, A. E. Botchkarev, J. M. Gibson, A. Y. Polyakov, M. Skowronski, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **83,** (1998) 983.
11. X. Gu, M. A. Reshchikov, A. Teke, D. Johnstone, H. Morkoc, B. Nemeth, and J. Nause, *J. Mater. Sci.* **15,** (2004) 373.
12. H. S. Bae, M. H. Yoon, J. H. Kim, and S. Im, *Appl. Phys. Lett.* **83,** (2003) 5313.
13. T. Yamamoto, T. Shiosaki, and A. Kawabata, *J. Appl. Phys.* **51,** (1980) 3113.
14. T. Mitsuyu, S. Ono, and K. Wasa, *J. Appl. Phys.* **51,** (1980) 2464.

15. A. Hachigo, H. Nakahata, K. Higaki, S. Fujii, and S. Shikata, *Appl. Phys. Lett.* **65,** (1994) 2556.
16. A. E. Valfolomeev, A. I. Volkov, A. V. Eryshkin, V. V. Malyshev, A. S. Rasumov, and S. S. Yakimov, *Sens. Actuators, B* **7,** (1992) 727.
17. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, and H. Morkoc, *Solid State Commun.* **101,** (1997) 643.
18. M. Kasuga, and M. Mochizuki, *J. Cryst. Growth.* **54,** (1981) 185.
19. S. K. Tiku, C. K. Lau, and K. M. Lakin, *Appl. Phys. Lett.* **36,** (1980) 318.
20. V. Srikant, V. Sergo, and D. R. Clarke, *Appl. Phys. Lett.* **16,** (1995) 439.
21. T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, and S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.* **35,** (2000) 1193.
22. M. K. Jayaraj, A. Antony, and M. Ramachandran, *Bull. Mater. Sci.* **25,** (2002) 227.
23. M. Suchea, S. Christoulakis, M. Katharakis, N. Katsarakis, and G. Kiriakidis, *J. Phys.: Conference Series* **10,** (2005) 147.

Capítulo 2

Conceptos generales

2.1 Propiedades físicas del ZnO

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor de la familia II-VI de la tabla periódica. La diferencia de electronegatividades entre los átomos de zinc (1.65) y oxígeno (3.5) produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiendo al ZnO como uno de los materiales más iónicos [1]. Esta propiedad provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea la hexagonal tipo wurtzita. En esta estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados para compensar sus repulsiones. Cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa. Esta característica estructural se muestra en la figura 2.1.

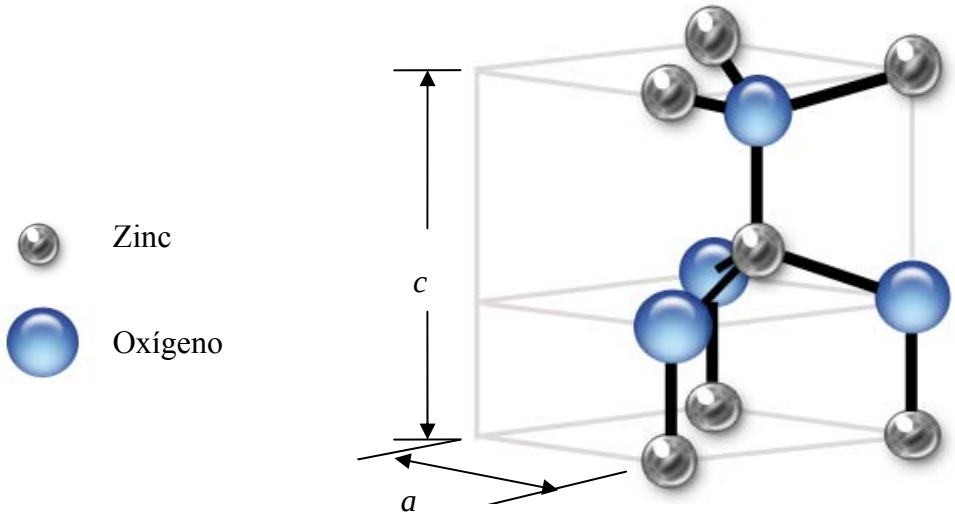

Figura 2.1 *Estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO; c y a son los parámetros de red.*

La estructura hexagonal tipo wurtzita se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc apilados a lo largo del eje c, con un desplazamiento entre ellos de 0.38*c*, siendo *c* su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son a = 3.253 Å y c = 5.213 Å [2].

En la siguiente tabla se presentan algunas de las propiedades físicas más relevantes del ZnO.

Tabla 2.1 *Algunas propiedades físicas del ZnO.*

Propiedad	Símbolo (unidades)	Valor	Referencia
Parámetros de red	a, c (Å)	3.253, 5.213	[2]
Temperatura de fusión	T_f (ºK)	>2250	[2,3]
Densidad	ρ (kg/m^3)	5675	[2]
Calor específico	C_p (J/mol·^{o}K)	41	[4]
Coeficiente de expansión térmica	α_a (^{o}K^{-1}) α_c (^{o}K^{-1})	6.5x10^{-6} 3.0x10^{-6}	[5]
Conductividad térmica	λ (W/m·^{o}K)	0.6	[3]
Modulo de cizalladura	H (Gpa)	44	[6]
Banda prohibida directa (2ºK) Banda prohibida directa (300ºK)	E^d_g (eV) E^d_g (eV)	3.42 3.35	[2] [2]

Estas propiedades le convierten al ZnO como un de los mejores candidatos para aplicaciones en el desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos.

2.2 Películas delgadas de óxido de zinc

Las películas delgadas son capas muy finas de diferentes materiales depositadas sobre la superficie de otro material, llamado sustrato (ver figura 2.2). Sus propiedades han encontrado en los últimos años una extensa gama de aplicaciones tecnológicas, tal como en recubrimientos duros, capas antirreflejantes, aislantes entre conductores, sensores de gases [3] y en la fabricación de circuitos integrados.

Figura 2.2 *Representación esquemática de una película delgada sobre un sustrato.*

Las propiedades físicas y químicas [7] de las películas delgadas de ZnO tambien han sido aplicadas utilizadas como filtros acústicos [8], guías de ondas ópticas, y deflectores láser con sus propiedades piezoeléctricas o piezo-ópticas [9,10], como conductores trasparentes en recubrimientos de óxido, varistores, y debido a su particular mecanismo de conducción basado en las vacancias de oxígeno, el óxido de zinc ha sido empleado en sensores de gas [11].

El ZnO es un óxido semiconductor con una amplia banda de energía directa entre 3.2 – 3.3 eV, y como consecuencia absorbe la radiación Ultravioleta (UV) debido a las transiciones entre bandas. Por lo tanto, ZnO ha recibido gran atención como un material luminiscente para paneles de pantallas [12]. La propiedad principal de películas delgadas de ZnO para estas aplicaciones se debe a su naturaleza polar en su estructura cristalina.

Se han realizado diferentes intentos para obtener películas monocristalinas de ZnO de alta calidad utilizando diferentes técnicas de crecimiento, tal como, pulverización catódica por radiofrecuencia (*sputtering r.f.*) [13], deposición epitaxial por haces moleculares (*molecular-beam epitaxy*) [14,15], deposición por láser pulsado (*pulsed-laser deposition)* [16], deposición química en fase de vapor (*chemical-vapor deposition*) [17], y epitaxia en fase vapor hibrida *(hydride or halide vapor-phase epitaxy*) (HVPE) [18, 19]. Con estas técnicas se pudo obtener películas de ZnO de alta calidad con la emisión de luz visible a temperatura ambiente [20]. La aplicación

potencial de ZnO como emisor de luz ultravioleta al mejoramiento de técnicas de crecimiento [20, 21].

Debido a que el ZnO tiene alto punto de fusión y baja energía de formación, la técnica de *sputtering* ha sido preferida para la deposición de ZnO debido a su bajo costo, simplicidad, y su operación a temperatura ambiente [22].

2.3 Técnica de *sputtering*

La inyección de átomos desde la superficie de un material que funciona como blanco por medio del bombardeo con partículas energéticas es llamada "*sputtering*", los átomos inyectados pueden ser condensados sobre un sustrato en forma de película delgada. Existen diferentes tipos de sistemas que utilizan la técnica "*sputtering*" para la deposición de películas delgadas, como puede ser: un sistema por corriente directa (*"sputtering d.c."*), o un sistema por radiofrecuencia (*"sputtering r.f."*), hasta el más sofisticado sistema de "*sputtering*" por haz de iones (*ion beam sputterin*g). Para la preparación de películas delgadas de ZnO, en este trabajo se utilizo un "*sputtering r.f.*"

En este sistema, se emplea un gas ionizado para la erosión del blanco; la ionización del gas es efectuado por radio frecuencia de varios megaciclos. La radiofrecuencia utilizada fue de 13.56 MHz la cual se aplica directamente al ánodo a través de un capacitor. El gas ionizado por el alto voltaje es atraído hacia el blanco, el cual tiene una polaridad distinta. Por el bombardeo de los iones, el blanco sufre una erosión de moléculas y se depositan sobre la superficie del sustrato colocado a cierta distancia del blanco y a una determinada temperatura.

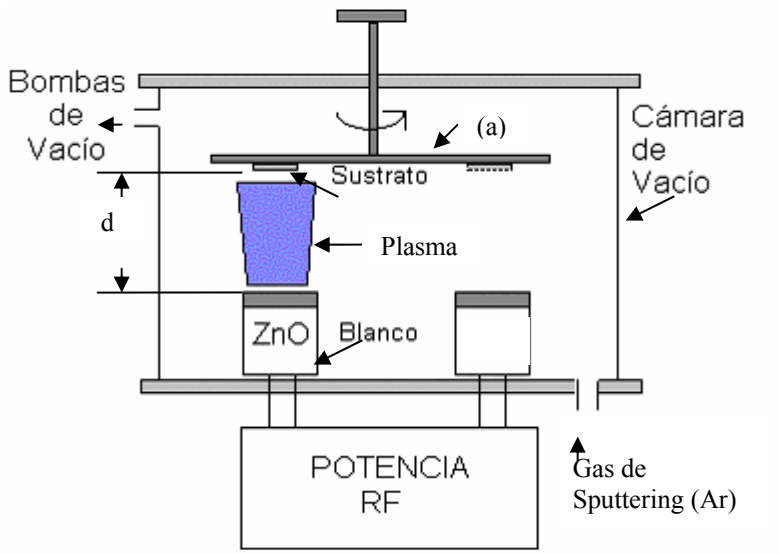

Figura 2.3 *Diagrama del equipo de sputtering r.f., (a) es el porta-sustratos, y d es la distancia entre el sustrato y el blanco.*

2.4 Caracterización óptica

En general las técnicas de caracterización óptica se dividen en dos categorías: aquellas usadas rutinariamente, como son la Elipsometría, Espectroscopía de absorción y otras más sofisticadas como la espectroscopia Raman. En el presente trabajo, se utilizo la técnica de espectroscopia de absorción óptica UV-Vis para la caracterización de las películas de ZnO.

Espectroscopía de absorción óptica UV-Vis.

Las técnicas de caracterización óptica se usan para la determinación de algunos parámetros de los materiales semiconductores. En la espectroscopia óptica UV-Vis se usada la porción del espectro electromagnético desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. Los parámetros usados para estas mediciones son: longitud de onda (λ), energía

(E o hν), y número de onda (ν). Las unidades más comunes son: la longitud de onda en nanómetros (1 nm = 10^{-9} m = 10^{-7} cm = 10^{-3} μm), ángstrom (1 Å = 10^{-10} m = 10^{-8} cm = 10^{-4} μm) o micrómetros (1 μm = 10^{-6} m = 10^{-4} cm); la energía en electrón-Volt (1 eV = 1.6 X 10^{-19} J); y el número de onda es igual al inverso de la longitud de onda ν = 1/λ (cm^{-1}) . La relación entre energía y longitud de onda es:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.2397 \times 10^3}{\lambda(nm)} = \frac{1.2397 \times 10^4}{\lambda(\text{Å})} = \frac{1.2397}{\lambda(\mu m)}(eV) \qquad (1).$$

La absorción óptica ultravioleta-vis (UV-Vis) es uno de los métodos no destructivos más utilizados, pues da información rápida y valiosa del material en cuestión.

Las moléculas o iones de un material pueden absorber o emitir radiación electromagnética debido al cambio de su estado energético. La interacción de la radiación con el material se efectúa en un rango amplio del espectro electromagnético, y sólo difiere en los efectos que pueda producir al material.

En la región infrarroja, la absorción modifica tanto la energía vibratoria, como energía rotatoria de los enlaces del material. En la región visible y ultravioleta existen cambios que involucran a las energías electrónicas de los átomos o moléculas; las cuales se llevan a cabo en los electrones externos, puesto que son los electrones menos fuertemente ligados al núcleo. La espectroscopia de absorción es una técnica que mide e interpreta los cambios de la radiación electromagnética cuando la radiación interactúa con el material. Las aplicaciones de la espectroscopia de absorción UV-Vis, dependen del hecho de que una cierta especie molecular sólo absorbe la luz en regiones específicas del espectro y en forma variable, característica de dicha especie en particular.

2.5 Determinación de la banda prohibida de las películas de ZnO

Cuando una onda electromagnética de longitud de onda definida incide sobre un sólido o sustancia, sufrirá una absorción. La fracción de radiación absorbida sin considerar las pérdidas debidas a reflexiones y disipación de energía, depende de la naturaleza del material y del espesor de la muestra.

En la figura 2.4 presenta el cambio de intensidad que sufre el haz cuando incide sobre una película de un material. La intensidad del haz incidente está representada por I_0, la intensidad del haz transmitido por I y el espesor de la muestra por *t*.

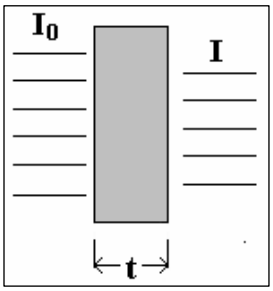

Figura 2.4 *Atenuación de la intensidad de un haz de radiación por un material absorbente***.**

La absorción o densidad óptica (D.O.) de un material se define como:

$$A = D.O. = \log(\frac{I_0}{I}) \qquad (2),$$

La intensidad del haz transmitido depende del espesor y las características del material y está relacionada con la intensidad del haz incidente por la expresión

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \qquad (3),$$

donde α es el coeficiente de absorción y *t* el espesor del material.

De la relación anterior podemos despejar el coeficiente de absorción obteniendo la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{I_0}{I} \qquad (4),$$

la cual puede ser expresada como

$$\alpha = \frac{2.302}{t} \log \frac{I_0}{I} \qquad (5),$$

y finalmente como

$$\alpha = \frac{2.302}{t} A \qquad (6).$$

Donde la absorción (A) es una función de λ. Cuando el espesor *t* se expresa en cm, α tiene unidades de cm^{-1}.

El equipo de espectroscopia UV-Vis, gráfica la absorbancia o densidad óptica por la muestra contra la longitud de onda del haz incidente. Las relaciones entre α y la energía del fotón incidente (hν) para las transiciones permitidas esta dada por las siguientes expresiones [23]:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g^d)^{1/2} \text{ para transiciones directas} \quad (7),$$

$$\alpha h\nu = C_2(h\nu - E_g^i)^2 \text{ para transiciones indirectas,} \quad (8).$$

donde C_1 y C_2 son constantes, E_g^d y E_g^i son los anchos de banda prohibida directa e indirecta permitidas. Para determinar gráficamente el ancho de banda prohibida directa (E^d_g) es necesario graficar $(\alpha h\nu)^2$ contra energía del fotón.

2.6 Caracterización estructural por DRX

La espectroscopía de rayos X, al igual que la espectroscopía óptica, se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Estas medidas dan una información muy útil sobre la composición y estructura del material. La difracción de rayos-X (DRX), es una caracterización superficial estándar para materiales en bulto, sin embargo, ha sido utilizada satisfactoriamente en películas delgadas. Los patrones de DRX contienen información sobre la composición y fases cristalográficas del material, tamaño de grano, tensiones de red, fronteras de grano característico [24], entre otras.

La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones del material por la que pasa da lugar a dispersión. Cuando los rayos-X interaccionan con el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión (átomos) son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, el resultado es un patrón de difracción.

Cuando un rayo-X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ, una porción del rayo se dispersa por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos, donde otra vez una fracción es dispersada, y la que queda pasa a la tercera capa (Figura 2.5). El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del

haz. Los requisitos para la difracción de rayos-X son: (1) el espaciado entre capas de átomos debe ser aproximadamente del mismo orden que la longitud de onda de la radiación y (2) los centros de dispersión deben estar distribuidos en el espacio de una manera muy regular. En 1912, W. L. Bragg estudió la difracción de rayos-X por cristales como se muestra en la figura 2.5.

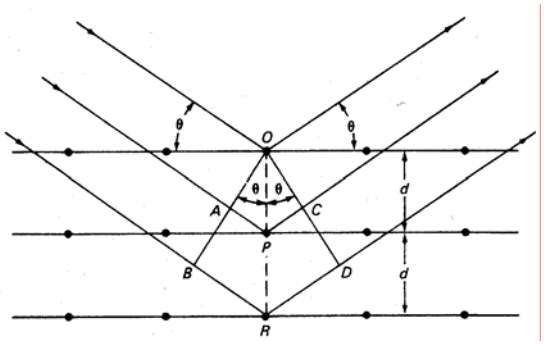

Figura 2.5 *Representación de la difracción de rayos-X por un cristal.*

Cuando un haz estrecho de radiación choca con la superficie del cristal con un ángulo de incidencia θ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en *O, P y R*. Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda \qquad (9),$$

donde n es un entero, la radiación dispersada estará en fase con la radiación incidente, y será coherente. En la figura 2.5,

$$AP = PC = d \operatorname{sen} \theta \qquad (10),$$

donde *d* es la distancia interplanar del cristal. Así, se puede escribir que las condiciones para una interferencia constructiva del haz con ángulo θ son:

$$n\theta = 2d \operatorname{sen}\theta \qquad (11).$$

Ecuación (10) es conocida como la *ecuación de Bragg*. Hay que señalar que los rayos-X son reflejados por los planos del cristal, sólo sí el ángulo de incidencia satisface la condición de interferencia constructiva:

$$\operatorname{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \qquad (12),$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos-X. A los demás ángulos se tiene interferencia destructiva. El parámetro *d* se relaciona con los índices de Miller *(hkl)* y las dimensiones de la celda unitaria (cúbica) del cristal por la ecuación:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(nh)^2}{a^2} + \frac{(nk)^2}{b^2} + \frac{(nl)^2}{c^2} \qquad (13),$$

donde *a*, *b* y *c* son los parámetros de la celda unitaria.

Una aplicación frecuente de la técnica DRX es la determinación de la estructura cristalina de un material. Esto se hace comparando las posiciones de los picos de las bandas en el espectro de difracción y sus intensidades con alguna referencia, tal como la base de datos del JCPDS (*Joint Comité on Powder Diffraction Standards*). Esto es especialmente útil para materiales nanocristalinos que pueden contener varias fases cristalográficas, incluyendo fases amorfas o altamente desordenadas, y para nanocristales cuya estructura cristalográfica puede ser diferente al material en bulto correspondiente, debido a efectos superficiales [25].

2.7 Caracterización morfológica por *SEM*

Para poder examinar un sólido, es importante tener una imagen amplificada de la muestra en cuestión, ya que aunque dos muestras aparenten ser iguales a simple vista, estas pueden ser completamente diferentes bajo la imagen de un microscopio, y posiblemente poseer propiedades físicas y químicas completamente diferentes. Las diferentes clases de microscopios pueden ser divididas en dos grupos principales, los microscopios ópticos y los electrónicos [6]. La diferencia fundamental entre ambos microscopios radica en que el microscopio óptico emplea un haz de luz visible (incluyendo la región ultravioleta), y el microscopio electrónico emplea un haz de electrones. Pero además de la diferencia en el tipo de haz utilizado en dichos microscopios, existen otras diferencias importantes que se resumen en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 *Comparación entre los microscopios ópticos y electrónicos.*

Tipo de microscopio	Óptico	Barrido Electrónico	Transmisión Electrónica
Fuente de excitación	Luz	Haz de electrones	Haz de electrones
Medio	Atmósfera	Vacío < 10^{-4} Pa	Vacío < 10^{-4} Pa
Resolución	≈1000 nm	≈4 nm	≈0.14 nm
Contraste	Reflexión/Absorción	Electrones secundarios	Dispersión/Difracción
Lentes	Vidrio	Electromagnéticas	Electromagnéticas
Espesor de la muestra	Usualmente de 1000 nm como mínimo	Usualmente un máximo 1000 nm	Usualmente de 10 nm máximo

Preparación de la muestra	Sencilla	Relativamente sencilla	Complicada
Costos	Bajo	Alto	Alto

La rama de microscopios electrónicos se puede dividir aún en dos grupos principales, que son los microscopios de barrido y los microscopios de transmisión. La microscopía electrónica de barrido complementa la microscopía óptica para el estudio de la textura, tamaño de partícula, forma y detalle de superficie de polvos y piezas sólidas. Es una técnica extremadamente versátil capaz de ofrecer información en un amplio intervalo de amplificaciones de las muestras que se estén analizando, y en condiciones óptimas permite observar características de la superficie de la muestra del orden de decenas de Ǻ.

El microscopio electrónico de barrido permite no solo observar las características topográficas y morfológicas de la superficie de una muestra a una alta amplificación, sino que además, contando con los detectores adecuados, permite conocer otra serie de propiedades como son: distribución química elemental, distribución superficial de potencial, dominios magnéticos, estados cristalinos, así como cátodo-luminiscencia visible e infrarroja y distribución de fuerza electromotriz en dispositivos semiconductores.

En la microscopía electrónica de barrido (*SEM*), los electrones incidentes pueden ser absorbidos, emitidos, reflejados o trasmitidos; pueden en turno causar luz o emisión de rayos-X. El microscopio electrónico de barrido se ha empleado satisfactoriamente para la caracterización morfológica de las películas delgadas.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Filipetti, V. Fiorentini, G. Capellini, and A. Bosin, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. **59,** (1999) 8026.
2. O. Madelung, *"Semiconductors-Basic Data"*, Springer (1996).
3. *"CRC Handbook of Chemistry and Physics"* 67th edition, CRC Press, Inc. Florida, (1986).
4. U. Lampe, and J. Muller, *Sens. Actuators* **18**, (1989) 269.
5. D. P. Norton, Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, S. J. Pearton, M. F. Chisholm, T. Steiner, *Materials Today* **7(6),** (2004) 34.
6. I. M. Watt, *"Principles and Practice of Electrón Microscopy"*, Cambrige University Press, New York (1985).
7. S. W. Whangbo, H. K. Jang, S. G. Kim, M. Cho, K. Jeong and C. Whang, *J. Korean Phys. Soc.* **37(4)**, (2000) 456.
8. Y. Yoshino, T. Makino, Y. Katayama, T. Hata, *Vacuum* **59**, (2000) 538.
9. F. S. Hickernell, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* **SU-32**, (1985) 621.
10. M. Kadota, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, (1997) 3076.
11. J. F. Chang, H. H. Kuo, I. C. Leu, and M. H. Hon, *Sens. Actuators B* **84**, (2002) 258; E. Comino, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan, and Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **81**, (2002) 1869.
12. G. A. Emelchenko, A. N. Gruzinsev, V. V. Masalov, E. N. Samarov, A. V. Bazhenov, and E. E. Yakimov, *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.* **7**, (2005) S213.

13. K.-K. Kim, J.-H. Song, H.-J. Jung, W.-K. Choi, S.-J. Park, and J.-H. Song, *J. Appl. Phys.* **87**, (2000) 3573; K.-K. Kim, J.-H. Song, H.-J. Jung, W.-K. Choi, S.-J. Park, J.-H. Song, and J.-Y. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, (2000) 2864.
14. P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, and K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* **201–202**, (1999) 627.
15. Y. Chen, D. M. Bagnall, H.-J. Koh, K.-T. Park, K. Hiraga, Z.-Q. Zhu, and T. Yao, *J. Appl. Phys.* **84**, (1998) 3912.
16. R. D. Vispute *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **73**, (1998) 348.
17. Y. Liu, C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen, and M. Wraback, *J. Electron. Mater.* **29**, (2000) 69.
18. M. Kasuga, and S. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys*. Part I **22**, (1983) 794.
19. N. Takahashi, K. Kaiya, T. Nakamura, Y. Momose, and H. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* Part II **38**, (1999) L454.
20. D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* **70**, (1997) 2230.
21. Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**, (1998) 3270.
22. J. L. Vossen, *Phys. Thin Films* **9**, (1977) 1.
23. D.C. Look, D.C. Reynolds, J. W. Hemski, R.L. Jones, and J. R. Sizelove, *Appl. Phys. Lett.* **75**, (1999) 811.
24. Ü. Özgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98,** (2005) 041301.
25. A.Y. Polyakov et al., *J. Appl. Phys.* **94**, (2003) 2895.

Capítulo 3

Síntesis y caracterización de películas delgadas de ZnO

3.1 Introducción

Para la síntesis de películas delgadas de materiales semiconductores existen diferentes técnicas de crecimiento, las cuales se dividen principalmente en métodos físicos y químicos [1-3]. En los métodos físicos se involucran la subdivisión de los materiales en bulto y en los métodos químicos se obtienen las películas delgadas a partir de precursores atómicos o moleculares. Para la síntesis de las películas delgadas de óxido de zinc, se empleo la técnica de *sputtering r.f.*, la cual se encuentra dentro de los métodos físicos.

Una vez crecidas las películas delgadas, se caracterizaron por difracción de rayos-X para determinar su composición y se realizó su caracterización morfológica por el microscopio electrónico de barrido. Por último se analizaron por espectroscopia de absorción óptica UV-Vis.

3.2 Crecimiento de películas delgadas de ZnO por *sputtering r.f.*

Para el crecimiento de las películas delgadas de óxido de zinc se empleo la técnica de *sputtering r.f.* utilizando gas de argón ionizado para la erosión del blanco (óxido de zinc), debido al mejor rendimiento que se tiene en relación con energía empleada y material desprendido por dichos iones [4, 5].

La deposición se realizo en alto vació para evitar incorporación de impurezas sobre los sustratos y la perdida de energía en la trayectoria de los iones. El ZnO tiene alto punto de fusión, razón por la cual se requiere de tiempo considerable en la deposición de películas con adecuado espesor.

3.2.1 Preparación de los sustratos:

Se crecieron películas de ZnO sobre dos tipos de sustratos con la finalidad de estudiar los cambios estructurales que se presentan. Para la preparación de los sustratos de silicio se siguió el siguiente procedimiento:

- El silicio se adquirió en obleas (4” de diámetro, en orientación (100)).
- La oblea de silicio se corto en tramos de 1 x 1.5 cm, que es la medida de los sustratos utilizados.
- Para su limpieza, una vez teniendo los sustratos a la medida, se colocaron en un vaso de precipitado, se agregó acetona (la acetona desengrasa la superficie) y se

calentó hasta que la acetona hirviera (la temperatura acelera la velocidad de limpieza) durante 5 minutos. Posteriormente se lavaron con agua desionizada.

- Después, metiendo los sustratos en una solución 50-50% de H_2O_2 y ácido sulfúrico (para eliminar los residuos orgánicos) se calentó durante aproximadamente 10 minutos, permitiendo que burbujee fuertemente. Esto se hace en una campana para evitar respirar los gases que se desprenden.
- Nuevamente se lavaron con agua desionizada 3 veces consecutivas.
- Por último se metió los sustratos en una solución 5-95% de ácido fluorhídrico y agua desionizada y calentó durante 5 minutos. Posteriormente se volvió a lavar con agua desionizada varios veces. Después se guardaron los sustratos en metanol.

Realizando el procedimiento anterior adecuadamente, los sustratos tendrán propiedades hidrofóbicas, es decir, serán repelentes al agua.

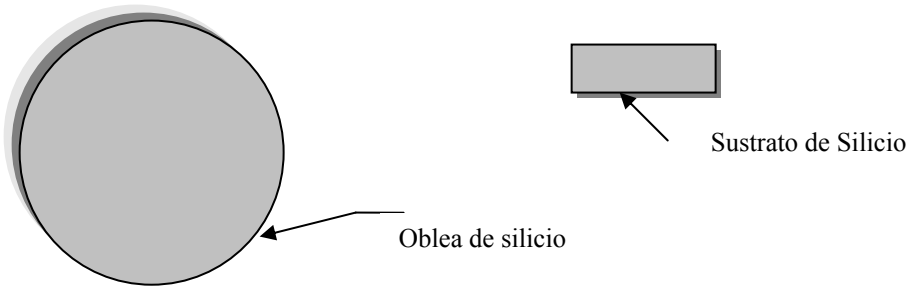

Figura 3.1 *Representación de la oblea y el sustrato de Si.*

Preparación de los sustratos de cuarzo

El cuarzo se adquirió en tramos de 7.5 x 2.5 cm desde *Quartz Scientific Inc*. Los sustratos de cuarzo se prepararon de la siguiente forma:

- Se cortaron tramos de 1 x 2.5 cm con el cortador de "disco de diamante".
- Se lavaron con agua y jabón en un vaso de precipitados.

- Se enjuagaron con agua desionizada, y se sumergieron en el limpiador ultrasónico durante dos minutos, y lavado con agua desionizada. Después fue guardado en metanol.
- Antes de usar, los sustratos fueron secados con un flujo de argón de alta pureza.
- Se coloco papel aluminio en cada extremo de cada sustrato de cuarzo con el propósito de evitar la deposición en esa parte del sustrato y posteriormente poder medir el espesor de la película depositada, tal como se muestra el la figura 3.2.

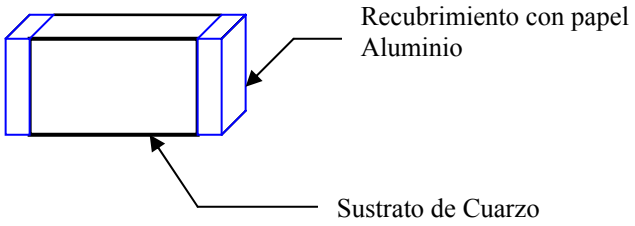

Figura 3.2 *Diagrama esquemático del sustrato de cuarzo con sus extremos cubiertos de papel aluminio.*

3.3 Deposición de películas delgadas

Las películas delgadas de ZnO fueron preparadas en el Laboratorio de Nanoestructuras del Instituto de Física de la BUAP por medio de la técnica de *sputtering* por radiofrecuencia con las condiciones experimentales mostradas en la tabla 3.1. Para la obtención de películas delgadas de óxido de zinc de buena calidad es necesario emplear condiciones limpias y alto vació; así como la limpieza del material blanco. La limpieza del blanco se efectúo con pre-erosión del mismo con iones de argón.

Tabla 3.1 *Condiciones experimentales para el crecimiento de las películas delgadas de ZnO.*

Muestra	**1**	**2**	**3**	**4**
Blanco	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO
Sustrato	Cuarzo y Silicio	Cuarzo y Silicio	Cuarzo y Silicio	Cuarzo y Silicio
Tiempo de limpieza del blanco	15 min.	15 min.	15 min.	15 min.
Distancia blanco-sustrato	3 cm.	3 cm.	3 cm.	3 cm.
Potencia r.f.	150 W	150 W	275 W	275 W
Presión de trabajo	5×10^{-2} mbar	1×10^{-1} mbar	5×10^{-2} mbar	1×10^{-1} mbar
Presión base	3×10^{-3} Torr	3×10^{-3} Torr	3×10^{-3} Torr	3×10^{-3} Torr
Flujo de Ar	5 ml/min	5 ml/min	5 ml/min	5 ml/min
Tiempo de deposición	150 min.	150 min.	150 min.	150 min.

3.4 Medición de espesor de la película de ZnO

La colocación de papel aluminio en los sustratos de cuarzo (ver figura 3.2), es adecuada para la medición del espesor de las películas. Al terminar la deposición, se retira el papel aluminio de los sustratos para obtener superficies libres de película y poder medir el espesor con el perfilómetro. El espesor de las películas fue medido usando un perfilómetro Alpha-Step 300 (*Tencor Instruments)* obteniendo los valores mostrados en la tabla 3.2 para las películas depositadas sobre sustratos de cuarzo. El error en medición de espesor de las películas por la tecnica usada fue de ± 5%.

Por medición de espesor se observó que la razón de deposición de las películas de ZnO es diferente en cuanto a las condiciones de deposición. Aunque la razón de deposición de las películas delgadas depende de la naturaleza del sustrato, en presente trabajo el espesor de las películas delgadas crecidas sobre los sustratos de silicio no fue medio. Para análisis de los resultados y sus comparaciones, consideramos que el espesor de las películas crecidas sobre sustratos de silicio fue similar a las películas crecidas sobre cuarzo con mismas condiciones.

Tabla 3.2 *Espesor de las películas delgadas de ZnO crecidas sobre sustratos de cuarzo.*

Muestra	Espesor (nm)
ZnO/Cuarzo-1	≈ 143
ZnO/Cuarzo-2	≈ 86
ZnO/Cuarzo-3	≈ 305
ZnO/Cuarzo-4	≈ 188

3.5 Caracterización por DRX

Para la caracterización estructural de las películas crecidas por la técnica de *sputtering r.f.* se empleo la técnica de difracción de rayos-X (DRX). Se utilizo un difractómetro *Phillips X´pert* y la radiación CuKα (1.5406 Å). Se utilizo 30 KeV de potencia y 40 mA de corriente de filamento para adquirir los espectros de difracción en rango $2\theta = 20^0$-80^0.

Con los difractogramas obtenidos y con la base de datos JCPDS para las diferentes estructuras cristalinas del óxido de zinc, se determinó a que compuesto correspondían los picos de intensidad y a que plano cristalográfico.

3.6 Caracterización morfológica por SEM

Las películas de óxido de zinc sintetizadas tienen espesor del orden de nanometros, por lo cual se utilizo un microscopio electrónico del barrido (*SEM*) para estudiar la morfología de las muestras. Recientes publicaciones sobre crecimiento de las estructuras de óxido de zinc reportan una fuerte dependencia de la morfología de las películas sobre los parámetros del crecimiento y formación de estructuras columnares sobre sustratos cristalinos. Pora observar este posible comportamiento, estudiamos la morfología superficial de las películas crecidas sobre silicio y también en sección transversal. Se utilizó un microscopio electrónico del barrido JEOL-JSM 5600LV, trabajando a 15.0 KeV y 5.0 KeV en temperatura ambiente.

3.7 Caracterización óptica

El ZnO tiene importantes aplicaciones en capas de recubrimiento transparente, principalmente en celdas solares, ya que la capa de ZnO propicia la mayor transmisión de la luz visible hacia la capa activa de la celda solar. El ZnO es adecuado para esta aplicación debido a su bajo costo y funcionamiento como filtro de radiación UV.

Las películas delgadas de ZnO generalmente son transparentes a radiación electromagnética en el rango visible y sus propiedades ópticas cambian con las condiciones de crecimiento, por tal motivo, es necesaria la caracterización óptica de dichas películas.

La medición de los espectros de absorción UV-Vis de las películas delgadas de ZnO se realizaron con un espectrofotómetro SHIMATZU UV-3101PC, de doble haz y en intervalo de 190-1500 nm. Este equipo se encuentra en el Laboratorio de Nanoestructuras del Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de

Puebla. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Para la medición de absorción óptica de las películas delgadas de ZnO crecidas sobre cuarzo, se utilizo un sustrato de cuarzo sin película como referencia.

BIBLIOGRAFIA

1. L. Kasturi, *Thin Film Phenomena*, Mcgraw-Hill Book Company.
2. S. M. Rossnagel, *J. Vac. Sci. Technol., A* **21**, (2003) S74.
3. J. E. Crowell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, (2003) S88.
4. S. Bader, E. M. Kalaugher, and E. Arzt, *Thin Solid Films* **263**, *(2000)* 175
5. N.F. Mott and E.A. Davis, *Electronic Process in Non-crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford 2nd edition (1978).

Capitulo 4

Análisis de los resultados obtenidos y discusión

4.1 Introducción:

Las películas delgadas de ZnO fueron crecidas por la técnica de *sputtering r.f.* en diferentes condiciones de deposición utilizando sustratos de cuarzo y silicio (100) como son presentado en la tabla 3.1 (capitulo 3). Los espesores de las películas medidas por perfilómetro se han presentado en la tabla 3.2. Desde la tabla 3.2 se observa que aunque las películas fueron crecidas bajo el mismo tiempo de deposición, sus espesores son diferentes. Eso indica que la razón de deposición de las películas de ZnO depende de la potencia y presión de trabajo utilizados. En general, la razón de deposición aumenta cuando la potencia de deposición es alta y la presión de trabajo es baja.

4.2 Análisis del espesor obtenido en las películas delgadas de ZnO

De la tabla 3.2, se puede concluir que el espesor de las películas obtenidas decrece con el incremento de la presión de trabajo y se incrementa con el aumento de la potencia r.f. Esto se debe a que cuando la presión de trabajo es incrementada de $5x10^{-2}$ mbar a $1x10^{-1}$ mbar la trayectoria libre que pueden recorrer las partículas que son desprendidas del blanco se disminuye. Aumentando la presión de trabajo, las partículas sufren mayor número de colisiones durante la trayectoria blanco-sustrato, y por lo cual menor numero de partículas llegan al sustrato [1]. Lo que da como resultado el decremento de la razón de deposición y por consiguiente un menor espesor de la película. En adición a esto, el espesor de la película incrementa con el aumento de la potencia r.f. Este incremento indica que el numero de átomos desprendidos del blanco es casi proporcional a la potencia r.f.

Tabla 4.1 *Espesor de las películas delgadas de ZnO crecidas sobre sustratos de cuarzo a diferentes condiciones de deposición.*

Muestra	Espesor (nm)	Presión de trabajo (mbar)	Potencia r.f. (W)
ZnO/Cuarzo-1	≈ 143	5×10^{-2}	150
ZnO/Cuarzo-2	≈ 86	1×10^{-1}	150
ZnO/Cuarzo-3	≈ 305	5×10^{-2}	275
ZnO/Cuarzo-4	≈ 188	1×10^{-1}	275

4.3 Resultados de difracción de rayos-X

En las figuras 4.1 y 4.2 se presenta los espectros de difracción de rayos-X de las películas delgadas de ZnO crecidas sobre silicio y cuarzo respectivamente. En la figura 4.1 podemos ver la apariencia de los picos de ZnO en fase wurtzita junto con un pico del sustrato. Todos los picos de difracción en los espectros han sido identificados e indexados usando las tarjetas JCPDS (89-1397 para ZnO y 80-0018 para Si) y presentados en la tabla 4.1. Las películas crecidas con potencia de 150 W (ZnO/Si-2 y ZnO/Si-2) revelaron solo dos picos de ZnO correspondiente de los planos (002) y (201). La intensidad de estos picos aumento cuando la presión del trabajo se incremento (1 x 10^{-1} mbar) [1]. Esto indica que la cristalinidad de las películas crecidas sobre silicio aumenta por el incremento de la presión de deposición. Las muestras denominadas como ZnO/Si-3 y ZnO/Si-4 son las películas crecidas sobre silicio pero con potencia 275 W. Podemos ver que cuando en la película crecida a 5 x 10^{-2} mbar, aparece 5 picos de ZnO wurtzita de menor intensidad, en la película crecida a 1 x 10^{-1} mbar aparece solo dos picos de ZnO con mayor intensidad. La aparición de los picos correspondientes a los planos (002) en los difractogramas de difracción de rayos-X indica que las películas tienden a alinearse con el sustrato [2].

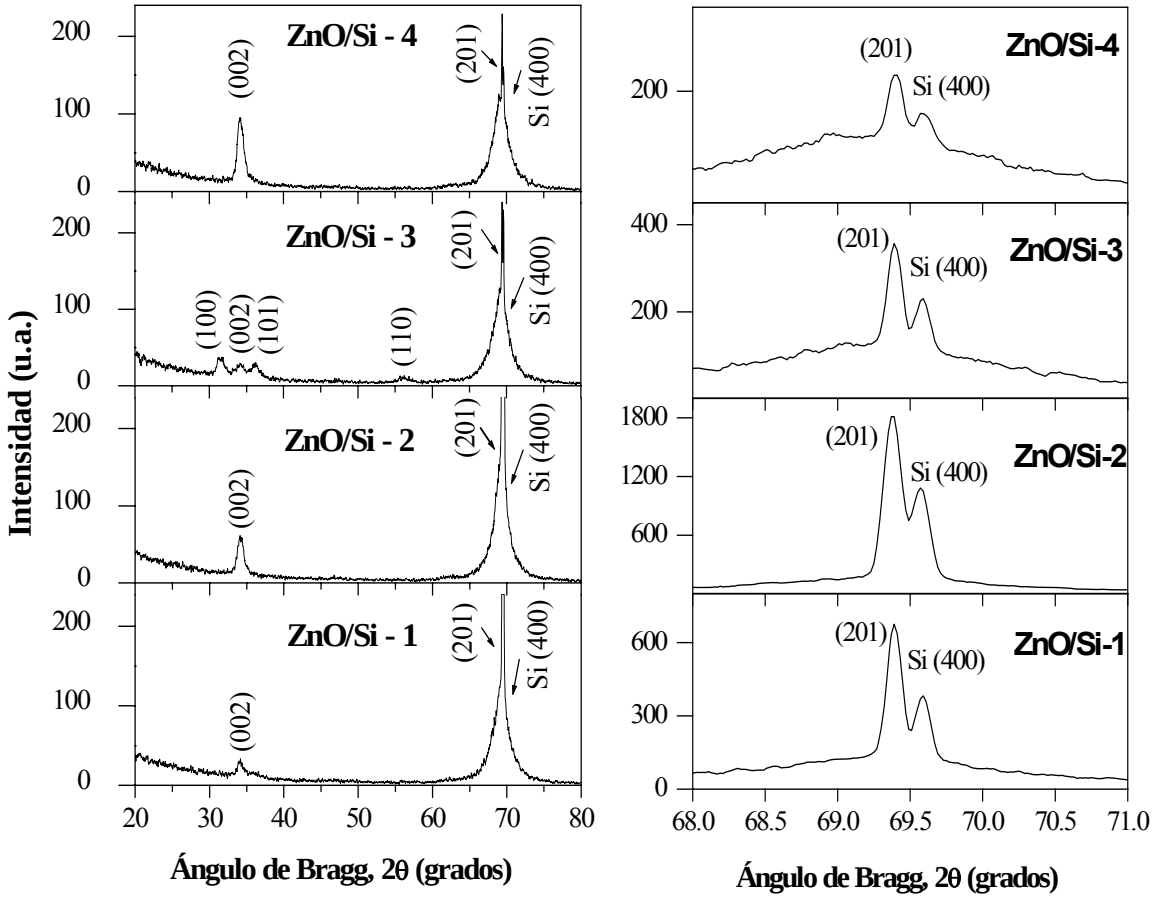

Figura 4.1 *Espectros de difracción de rayos-X de las películas delgadas de ZnO crecidas sobre silicio. Para distinguir claramente los picos correspondientes a los planos ZnO (201) y Si (400), se presenta la gráfica de la derecha, la cual es una amplificación del rango angular donde se presentan dichos planos.*

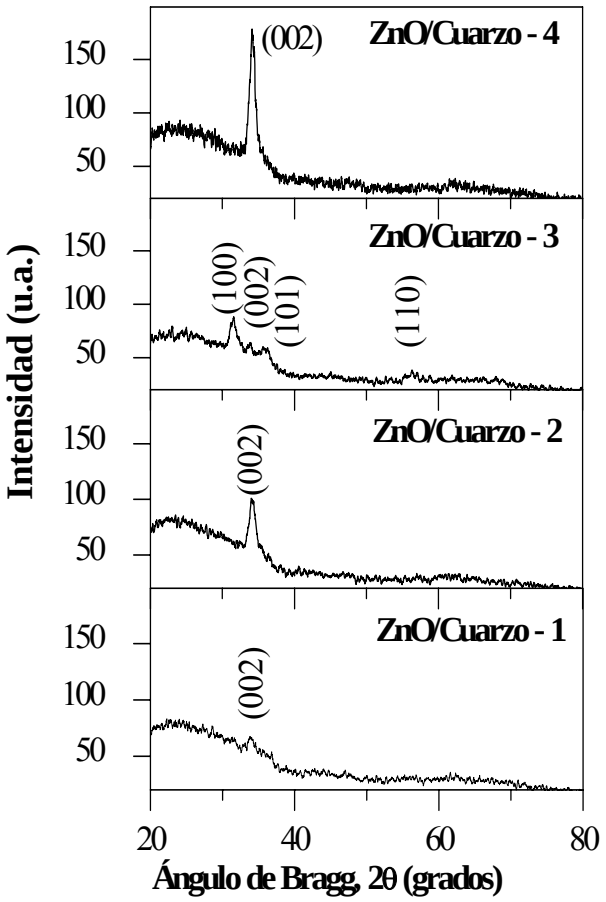

Figura 4.2 *Espectros de difracción de rayos-X de las películas delgadas de ZnO crecidas sobre cuarzo.*

De la figura 4.2, podemos observar que las películas crecidas en potencial baja (150 W) y en baja presión del deposición (5 x 10^{-2} mbar), son prácticamente amorfas (muestra ZnO/cuarzo-1). Con el aumento de la presión del trabajo las películas mejoran su cristalinidad (ZnO/cuarzo-2). Para la deposición a alta potencia (muestras ZnO/Cuarzo-3 y ZnO/Cuarzo-4), la cristalinidad de las películas se mejora [3]. Además las películas tienden a alinearse preferencialmente cuando la presión de trabajo mayor (1 x 10^{-1} mbar).

Tabla 4.2 *Planos identificados e indexados a partir de los espectros de difracción de rayos-X.*

Muestras	Ángulo de Bragg, 2θ (grados)		Espacio interplanar, d (Å)		Planos identificados (h,k,l)
	estándar	medido	estándar	medido	
ZnO/Si-1	34.379	34.167	2.606	2.627	**(002)**
	69.009	69.107	1.360	1.358	**(201)**
	69.701	69.744	1.348	1.347	**(400), Si**
ZnO/Si-2	34.379	34.133	2.606	2.622	**(002)**
	69.009	69.107	1.360	1.358	**(201)**
	69.701	69.744	1.348	1.347	**(400), Si**
ZnO/Si-3	31.737	31.787	2.817	2.813	**(100)**
	34.379	34.195	2.606	2.621	**(002)**
	36.215	36.235	2.478	2.477	**(101)**
	56.536	56.354	1.626	1.631	**(110)**
	69.009	69.032	1.360	1.359	**(201)**
	69.701	69.744	1.348	1.347	**(400), Si**
ZnO/Si-4	34.379	34.150	2.606	2.618	**(002)**
	69.009	69.030	1.360	1.359	**(201)**
	69.701	69.744	1.348	1.347	**(400), Si**
ZnO/Cuarzo-1	34.379	33.828	2.606	2.648	**(002)**
ZnO/Cuarzo-2	34.379	34.063	2.606	2.629	**(002)**
ZnO/Cuarzo-3	31.737	31.727	2.817	2.818	**(100)**
	34.379	33.885	2.606	2.643	**(002)**
	36.215	36.200	2.478	2.479	**(101)**
ZnO/Cuarzo-4	56.536	56.290	1.626	1.633	**(110)**
	34.379	34.150	2.606	2.623	**(002)**

Con las informaciones obtenidas de los espectros de DRX, se concluye que a mayor potencia y mayor presión de trabajo/deposición se contribuye a crecer las películas delgadas de ZnO con una mejor cristalinidad y orientación preferencial.

4.4 Resultado de microscopia electrónica del barrido

Para evaluar la morfología superficial y lateral, se obtuvieron imágenes de *SEM* en las superficies de las muestras y en las secciones transversales. Para obtener las imágenes de las secciones transversales, se utilizaron solo las muestras crecidas sobre sustratos de silicio por su facilidad de clivaje. Para un voltaje de aceleración de 15.0 keV se tomaron varias imágenes a diferentes amplificaciones de cada muestra. En la figura 4.3 se presentan las imágenes representativas de cada muestra de ZnO crecida sobre sustratos de cuarzo. Todas estas imágenes fueron tomadas a ampliaciones de x 5000. Es posible observar superficies casi lisas, sin alguna característica especial indicando que todas las películas fueron crecidas uniformemente y con granos pequeños. Algunas manchas negras como pequeños agujeros, en la muestra ZnO/Cuarzo-3 son observables debido posiblemente a problemas de limpieza del sustrato.

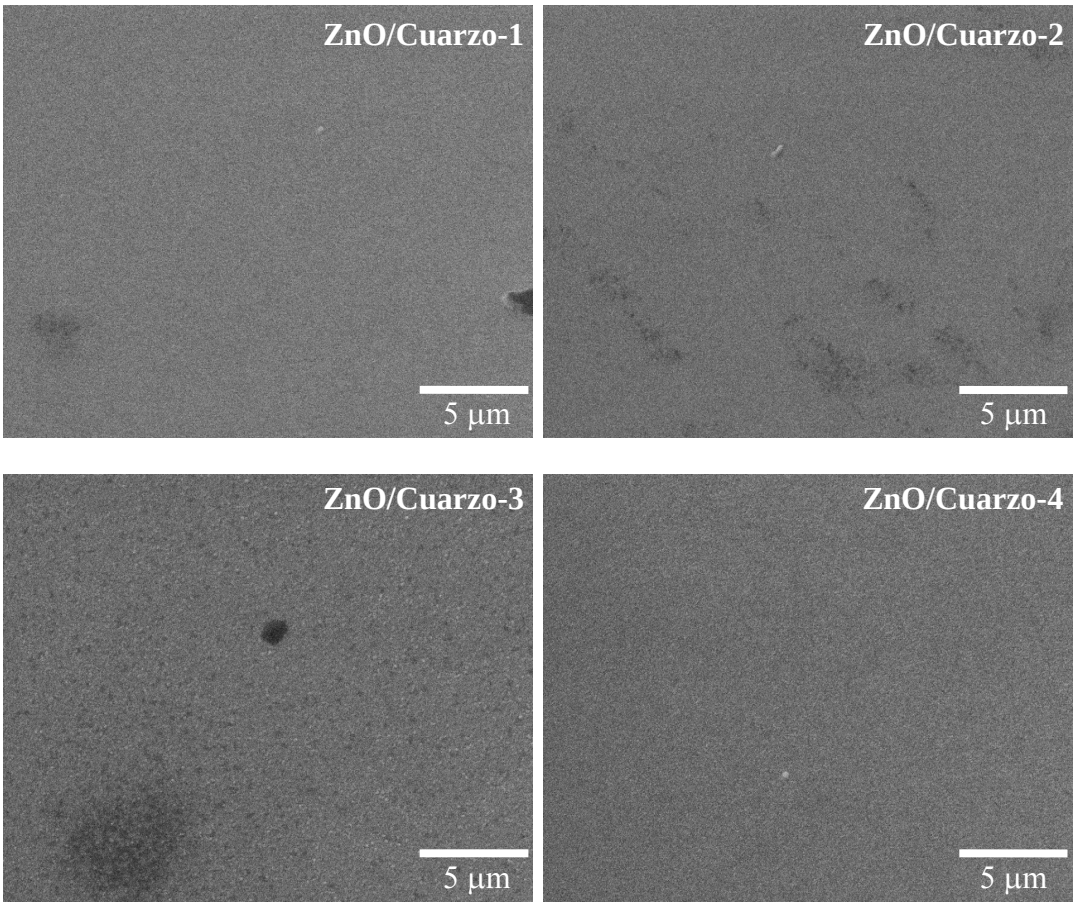

Figura 4.3 *Imágenes típicas de SEM de las películas delgadas de ZnO depositas sobre sustratos de cuarzo a diferentes condiciones de crecimiento (ver la tabla 3.1).*

En la figura 4.4 se presentan las imágenes frontales de las películas de ZnO crecidas sobre los sustratos de silicio. En estas muestras también se ve que la deposición de las películas fue uniforme y los granos o partículas que consiste las películas son muy pequeños. Con la ampliación x 5000 en estas imágenes no fue posible cuantificar el tamaño promedio de los granos o partículas en las películas.

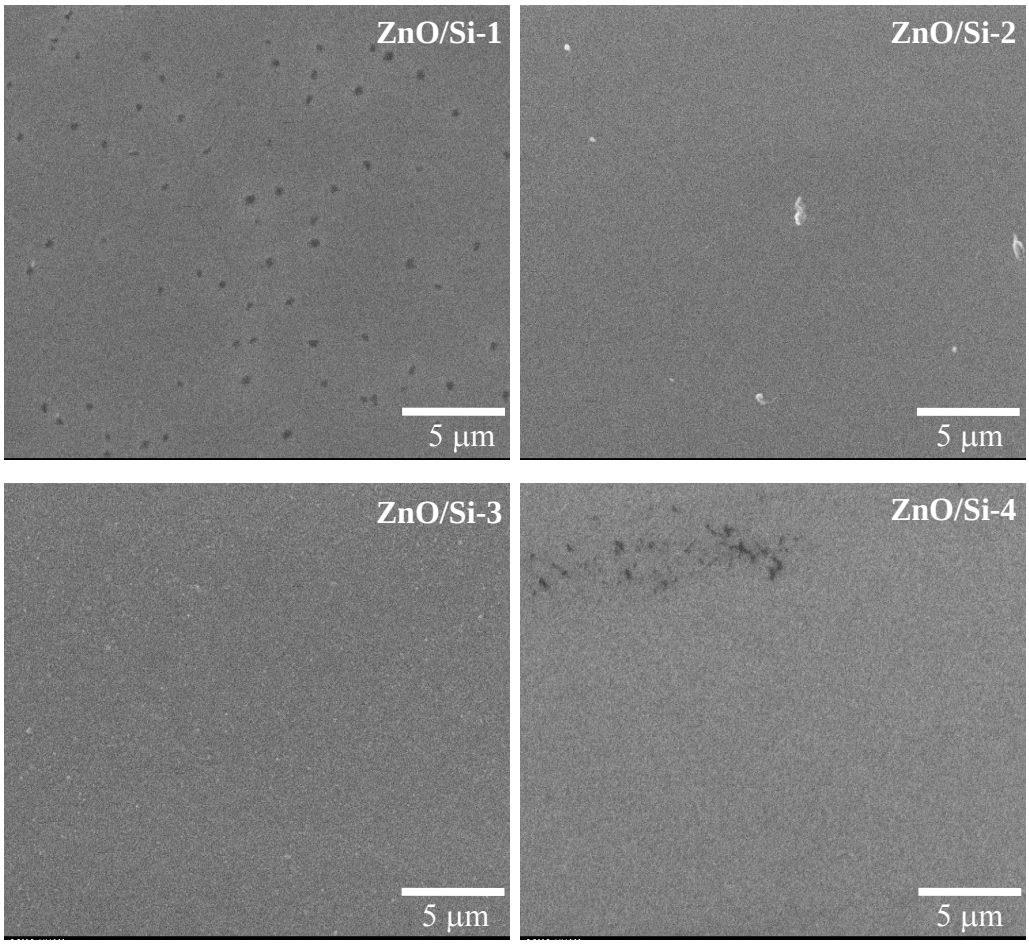

Figura 4.4 *Imágenes típicas de SEM de las películas delgadas de ZnO depositas sobre sustratos de silicio a diferentes condiciones de crecimiento (ver la tabla 3.1).*

En la figura 4.5, se presentan imágenes de *SEM* de las películas de ZnO crecidas con potencia 275 W sobre silicio, pero con un ampliación mayor (x 20,000). Con esta ampliación se puede observar fácilmente que la superficie de las películas esta formada por pequeñas partículas de ZnO. Estas partículas están distribuidas uniformemente sobre la superficie de las muestras. En la muestra ZnO/Si-3, se puede observar la presencia de partículas con dos tamaños en la escala nanométrica. La muestra ZnO/Si-4 presenta partículas de un solo tamaño y mas uniformes que en el caso de la muestra ZnO/Si-3. Los tamaños promedios de las partículas en las muestras no fueron posibles obtenerlos a partir de las imágenes de *SEM*.

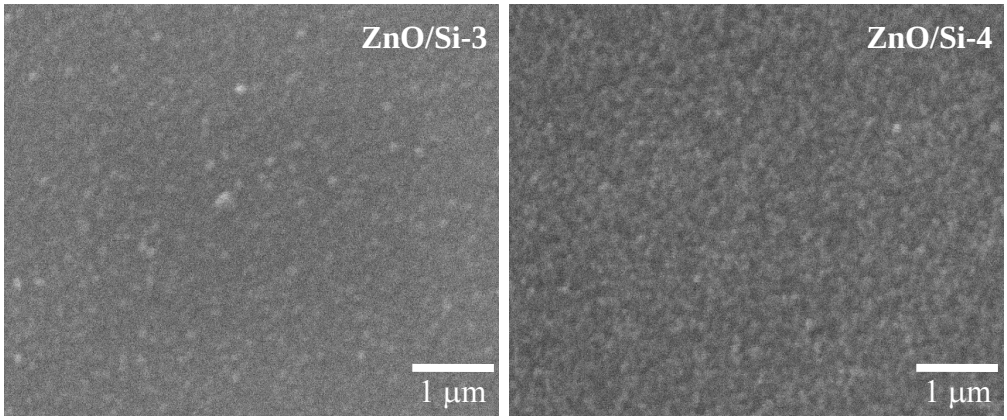

Figura 4.5 *Imágenes típicas de SEM de las películas delgadas de ZnO depositas sobre sustratos de silícico a diferentes condiciones de crecimiento (ver la tabla 3.1).*

Con base a la morfología granular de la superficie de las películas de ZnO, fue posible estudiar sus secciones transversales para observar sus características laterales. En la figura 4.6, se presentan las imágenes típicas de *SEM* transversales para las muestras ZnO/Si-1 y ZnO/Si-2 crecidas bajo una potencia de deposición de 150 W. En la figura se puede observar que las muestras (ZnO/Si-1 y ZnO/Si-2) no crecieron con granos columnares. La morfología transversal de la muestra ZnO/Si-2 fue mas compacto que de la muestra ZnO/Si-1.

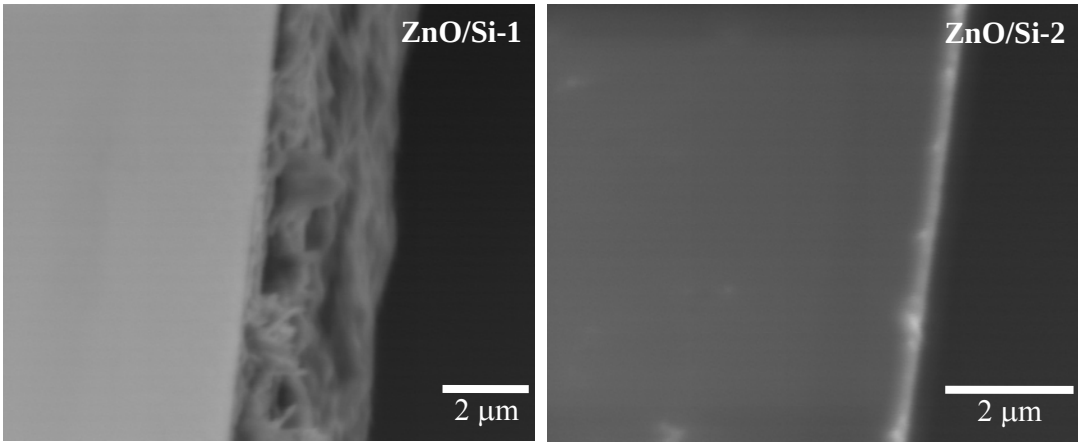

Figura 4.6 *Imágenes de SEM de las películas delgadas de ZnO depositadas sobre sustratos de silicio en vista transversal, con diferentes condiciones de crecimiento (ver la tabla 3.1).*

En la figura 4.7, se presentan las imágenes típicas de *SEM* en vista transversal para las muestras ZnO/Si-3 y ZnO/Si-4. Estas dos muestras fueron crecidas con potencia 275 W. En la muestra ZnO/Si-3, se puede apreciar claramente el crecimiento columnar de ZnO sobre silicio, esta morfología no se ve muy claro en la muestra ZnO/Si-4. Pero la morfología de ambas muestras es uniforme.

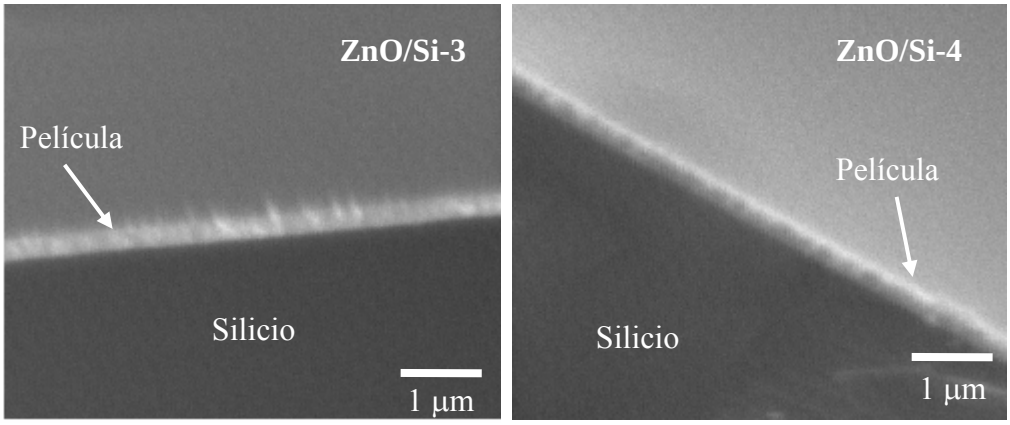

Figura 4.7 *Imágenes de SEM de las películas delgadas de ZnO depositadas sobre sustratos de silicio en vista en vista transversal con diferentes condiciones de crecimiento (ver la tabla 3.1).*

4.5 Resultado de la caracterización óptica

Como se ha indicado anteriormente (capitulo 3), se utilizo un espectrofotómetro SHIMADZU UV-VIS 3101PC de doble haz para medición de absorción óptica en las muestras crecidas sobre los sustratos de cuarzo en el rango 190-1500 nm de longitud de ondas. Se utilizaron dos sustratos de cuarzo similares para compensar/calibrar la absorción debida al sustrato. Para las mediciones de absorción de las películas delgadas de ZnO, se utilizo un sustrato de cuarzo en el camino del haz referencia para evitar la absorción del sustrato en los espectros obtenidos.

En la figura 4.8, se presenta los espectros de absorción y transmitancia para las películas delgadas de ZnO crecidas en diferentes condiciones sobre sustratos de cuarzo. Se puede observar que todas las películas tienen una alta transparencia en las longitudes de onda visible ($360 \leq \lambda \leq 800$ nm). Esta característica es muy importante para las películas delgadas de ZnO debido a que pueden ser utilizadas como ventanas en celdas

solares [4], electrodos transparentes en paneles de pantallas [5], recubrimientos de transistores [6].

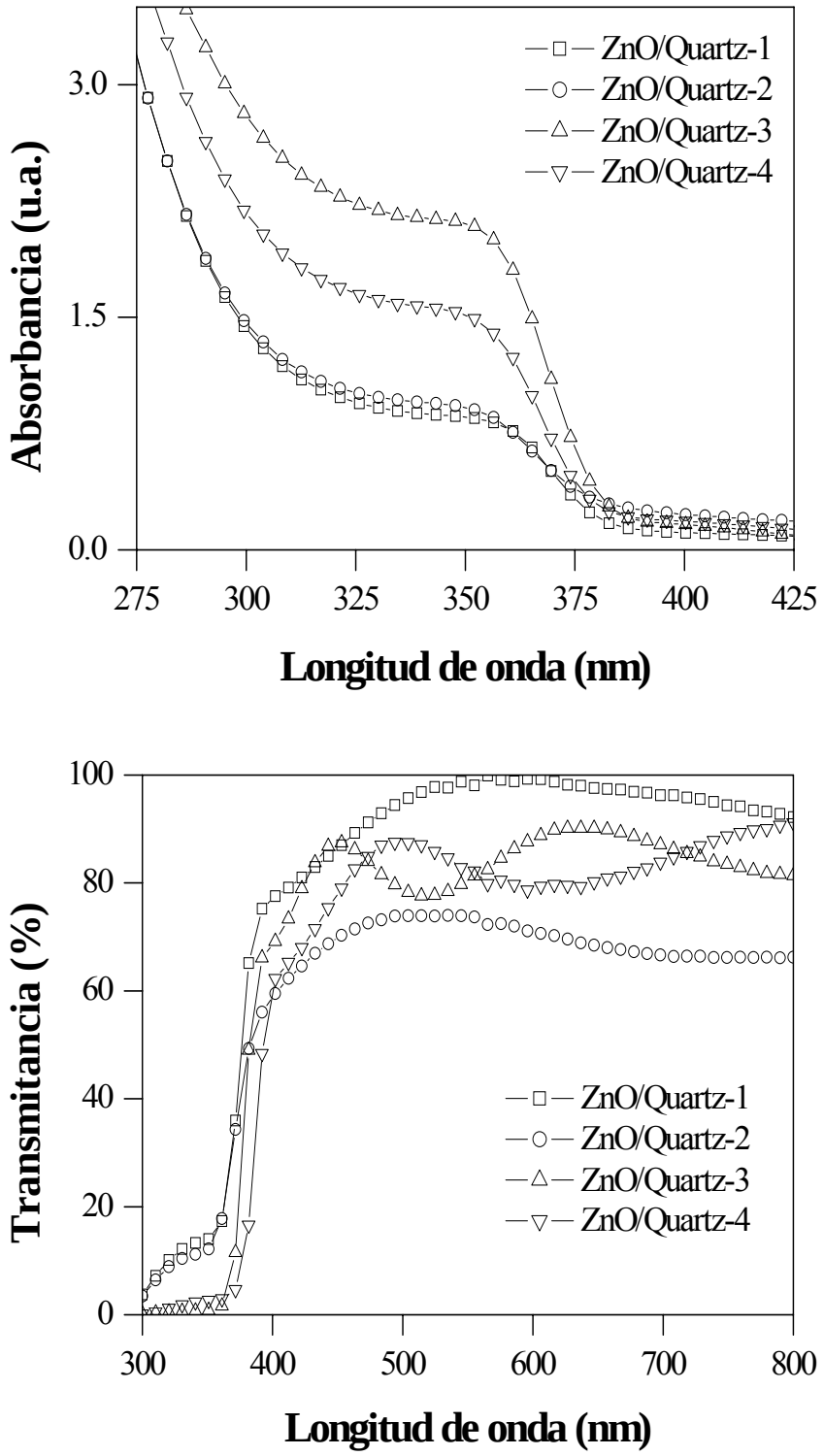

Figura 4.8 *Espectros de absorción y transmitancia de las películas de ZnO crecidas sobre sustratos de cuarzo a diferentes parámetros de crecimiento (ver tabla 3.1).*

Para evaluar la ancho de banda (*gap*) de las películas de ZnO, utilizamos los ecuaciones 6 y 7 (ver capítulo 2), y graficando $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ y $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para ver que tipo de transición ocurre en este material. Vemos que las curvas anteriores no dan una parte lineal para evaluar el *gap* de las películas, lo cual indica que no ocurre transición indirecta en este material. Las graficas posteriores si dan partes lineales para evaluar el *gap* por extrapolación hacia cero del eje-Y. Eso indica que en la material ZnO en forma de película delgada ocurre una transición directa. En la figura 4.9 se presenta las graficas $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ de las películas crecidas en diferentes condiciones. El ancho de banda óptico obtenido corresponde casi perfectamente al *gap* directa del ZnO en bulto (3.3 eV, a temperatura ambiente), y no se observa variación considerable entre las muestras. En la tabla 4.2, se presentan los valores de *gap* obtenidos para las diferentes películas.

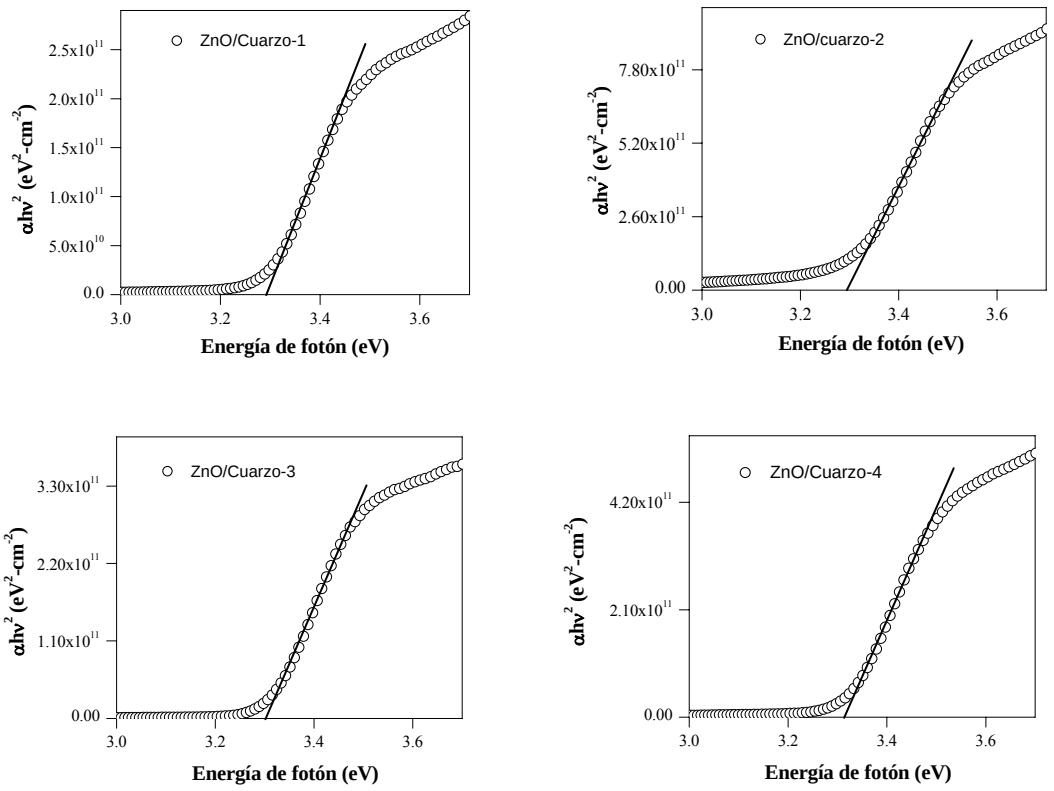

Figura 4.9 *Gráficas* $(\alpha h\nu)^2$ *vs.* $h\nu$ *para las películas crecidas sobre sustratos de cuarzo en diferentes condiciones de crecimiento. Determinación del ancho de banda prohibida directa.*

Tabla 4.3 *Valores de ancho de banda prohibida de las películas delgadas crecidas sobre sustratos de cuarzo.*

MUESTRA	E_g (eV)
ZnO/Cuarzo-1	3.29
ZnO/Cuarzo-2	3.29
ZnO/Cuarzo-3	3.30
ZnO/Cuarzo-4	3.32

BIBLIOGRAFÍA

1. T. K. Subramanyam, B. S. Naidu, and S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.* **35**, (2000) 1193.
2. S. Whangbo, H. Jang, S. Kim, M. Cho, K. Jeong, and C. Whang, *J. Korean Phys. Soc.* **37**, (2000) 456.
3. K. Prabakar, C. Kim, and C. Lee, *Cryst. Res. Technol.* **40**, (2005) 1150.
4. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, (2000) 1019.
5. T. Minami, H. Nanto, S. Shooji, and S. Takata, *Thin Solid Films* **111, (**1984) 167.
6. Ü. Özgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98,** (2005) 041301.

Capítulo 5

Determinación de algunas propiedades físicas de las películas de ZnO

5.1 Introducción

A partir de los difractogramas de difracción de Rayos-X, se pueden calcular diferentes propiedades del material. En este trabajo calculamos el tamaño de las partículas, las distancias interplanares, la densidad y el esfuerzo presente en las películas delgadas de óxido de zinc crecidas sobre silicio y sobre cuarzo.

5.2 Determinación del tamaño de partícula de ZnO

De las difractogramas de rayos-X, fue posible calcular el tamaño promedio de las partículas en las películas delgadas, empleando la ecuación de Scherrer [1]:

$$t = \frac{0.9\lambda}{\mathrm{B}\cos\theta} \qquad (1),$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente (1.5406 Å), B es el ancho medio de la banda de difracción y θ_B es la mitad del ángulo de Bragg al punto máximo del pico. El ancho medio B, se calcula con la siguiente relación:

$$\mathrm{B} = \frac{1}{2}\left(2\theta_2 - 2\theta_1\right) = \theta_2 = \theta_1. \qquad (2),$$

tal como se muestra en la figura 5.1.

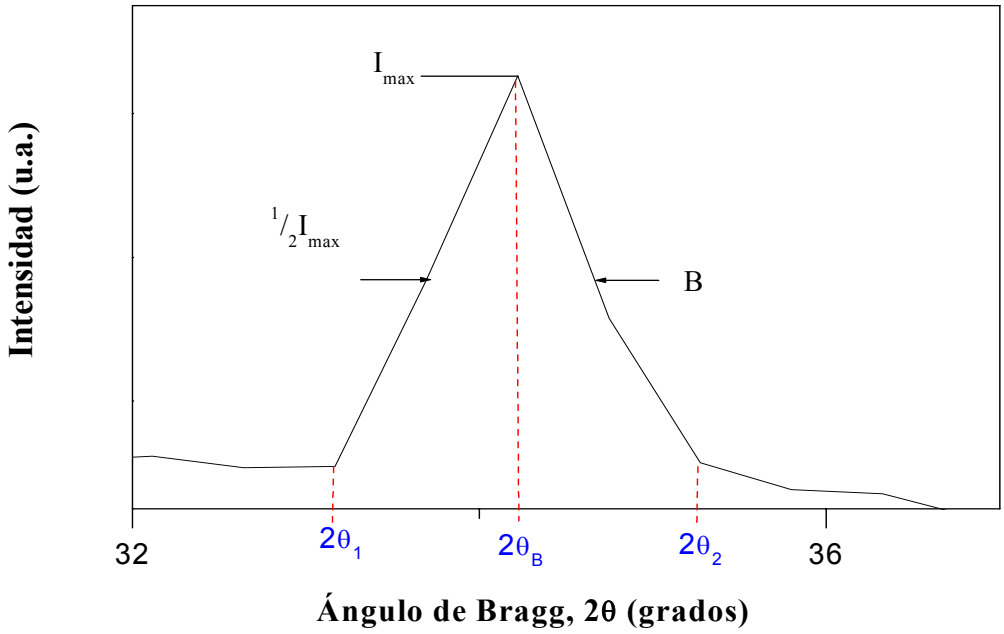

Figura 5.1 *Ilustración de los ángulos $2\theta_1$, $2\theta_2$ y $2\theta_B$. Así como el ancho medio del pico de difracción B.*

Una vez conocidos B y θ_B, podemos calcular el tamaño de partícula con la ecuación de Scherrer. El tamaño promedio de las partículas en las películas de ZnO depositadas

sobre sustratos de cuarzo y silicio fue calculado usando el pico (002) de difracción de las difractogramas y muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 *Posición de los picos de intensidad correspondientes a los planos (002), sus anchos medios y tamaños promedio de partículas de las películas delgadas de ZnO.*

Muestra	**B (radianes)**	**θ (grados)**	**Tamaño promedio de partícula (nm)**
ZnO/Si-1	0.01769	17.051	8.2
ZnO/Si-2	0.01612	17.085	9.0
ZnO/Si-3	0.01668	17.112	8.7
ZnO/Si-4	0.01511	17.091	9.6
ZnO/Cuarzo-1	0.01907	16.912	7.6
ZnO/Cuarzo-2	0.01706	17.038	8.5
ZnO/Cuarzo-3	0.01559	16.945	9.3
ZnO/Cuarzo-4	0.01074	17.078	13.5

De la tabla, se puede a ver que el tamaño promedio de partícula de las películas son de escala nanométrica (de 7.6 al 13.5 nm). El tamaño promedio de las partículas aumenta ligeramente con el incremento de la presión de trabajo, lo cual mejora la cristalinidad de las películas aun que el espesor de las películas crecidas a alta presión es menor (capitulo 4, Pagina 31). La intensidad del pico correspondiente al plano (002) de las muestras es enlongado cuando la presión de trabajo y la potencia de espurreo son incrementadas.

5.3 Cálculo de la densidad

Para cualquier cristal su densidad se define como [1];

$$\text{Densidad} = \frac{\text{suma de masa de los átomos en celda unitaria}}{\text{volumen de la celda unitaria}} = \rho = \frac{(\Sigma A)}{N_A \times V} \qquad (1),$$

o

$$\rho = \frac{(1.6602 \times \Sigma A)}{V} \qquad (2),$$

Donde V es volumen, ρ es la densidad, ΣA = sumatoria de las masas atómicas de los átomos en la celda unitaria, N_A = numero de Avogadro. Poniendo el valor de V en $Å^3$, y el valor de ΣA en gramos, ρ se obtiene en unidades de g/cm^3.

Para el cálculo de densidad para las películas de ZnO con estructura hexagonal (wurtzita) consideramos 4 átomos por celda unitaria [2], de los cuales 2 son de oxígeno y dos de zinc. Entonces, podemos calcular ΣA usando la ecuación:

$$\Sigma A = (2 \times 16)_{\text{oxígeno}} + (2 \times 65.38)_{\text{zinc}} = 162.76 \qquad (3),$$

Para el cálculo del volumen de la estructura hexagonal tenemos [1]:

$$\mathrm{V} = \frac{\sqrt{3} \times a^2 \times c}{2} = 0.866 \times a^2 \times c \qquad (4).$$

Conociendo el parámetro de red *a* (= 3.2496Å), podemos expresar el volumen de la celda en función del parámetro *c*.

$$\mathrm{V} = 0.866 \times (3.2496)^2 \times c = 9.1449 \times c \qquad (5).$$

Para evaluar el parámetro de red *c* en las películas delgadas de ZnO empleamos los índices de Miller del plano (002) en la ecuación (6):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \qquad (6),$$

y obtenemos la siguientes relaciones:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{c^2} \qquad (7)$$

$$c = 2d \qquad (7a),$$

La distancia interplanar *d* se calculó con la ecuación de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2\, sen\, \theta} \qquad (8),$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos-X (1.5406 Å) y θ es el ángulo de Bragg. Los valores de *d* se presentan en la tabla 5.2. Sustituyendo el valor de *c* (=2*d*) en la ecuación (5) podemos expresar el volumen en función de *d*:

$$V = 9.1449 \times (2d) = 18.2898 \times d \quad [\text{Å}^3] \qquad (9),$$

Sustituyendo ΣA y V en la ecuación (2) obtenemos:

$$\rho = \frac{1.6602 \times 162.76}{18.2898 \times d} = \frac{14.774}{d} \qquad (11).$$

Expresando *d* en unidades de Å obtenemos ρ en g/cm^3. Los valores de la densidad para las películas crecidas se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2 *Distancias interplanares d y densidades calculadas empleado los picos de difracción correspondientes a los planos (002).*

Muestra	**d (Å)**	**Densidad por celda unitaria (g/cm^3)**
ZnO/Si-1	2.627	5.624
ZnO/Si-2	2.622	5.635
ZnO/Si-3	2.621	5.643
ZnO/Si-4	2.618	5.637
ZnO/Cuarzo-1	2.648	5.579
ZnO/Cuarzo-2	2.629	5.620
ZnO/Cuarzo-3	2.643	5.590
ZnO/Cuarzo-4	2.623	5.632

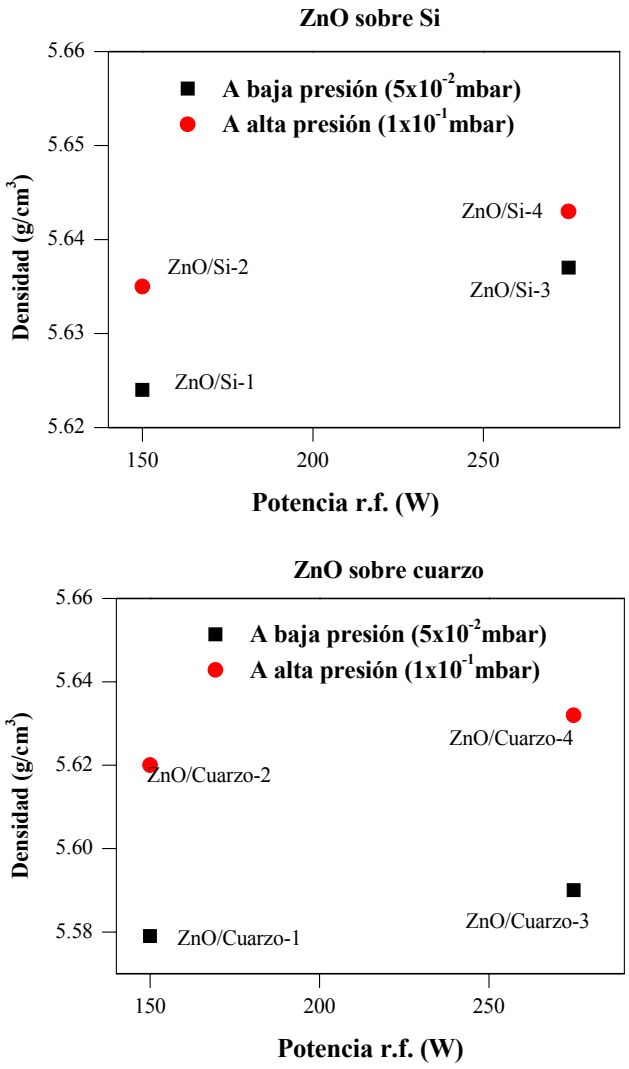

Figura 5.2 *Efecto de la potencia r.f. y la presión de trabajo en la densidad de las películas de óxido de zinc depositadas sobre sustratos de Si y cuarzo.*

De los valores de distancias interplanares presentados en la tabla 5.2 se puede ver que *d* tienden a decrecer ligeramente con el incremento de la potencia r.f. Mayores valores de *d* en las nuestras de películas de ZnO son observadas, en comparación con los del bulto (2.604 Å, JCPDS No. 36-1451). Para valores mayores de la constante de red,

$C_{película}$ (5.236 – 5.296 Å) aumenta en comparación con su valor de material en bulto (C_{bulto} = 5.208 Å) sugiriendo una elongación de la celda unitaria a lo largo de eje *c*. Los valores obtenidos para la densidad están por debajo del valor para el óxido de zinc en polvo, el cual tiene densidad de 5.674 g/cm^3. Todos estos datos obtenidos señalan que la red cristalina *a* en las películas de ZnO esta comprimida. De la figura 5.2 se puede observar que la densidad incrementa con el aumento de la potencia r.f. y la presión de trabajo.

5.4 Determinación del esfuerzo presente en las películas delgadas de ZnO:

Las propiedades mecánicas de los materiales involucran varios conceptos, tal como dureza, rigidez, y constantes piezoeléctricas, como modulo de Young, y de esfuerzo de tensión o compresión. En materiales con estructura cristalina hexagonal, existen cinco constantes elásticas independientes [3]: C_{11}, C_{33}, C_{12}, C_{13}, y C_{44}. Las constantes elásticas C_{11} y C_{33} corresponden al modo longitudinal a lo largo de la direcciones [1000] y [0001], respectivamente. Las constantes elásticas C_{44} y $C_{66} = (C_{11}-C_{12})/2$ (debido a su simetría) pueden ser determinadas con la velocidad del sonido en modo transversal, propagándose a lo largo de las direcciones [0001] y [1000], respectivamente. La constante restante C_{13} esta presente en direcciones menos simétricas, tal como, [0011]. Las constantes elásticas independientes se han obtenido empleando diversas técnicas experimentales y cálculos teóricos, en la siguiente tabla se muestran los valores para cada uno.

Tabla 5.3 *Valores de las constantes elásticas independientes para el ZnO.*

C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{66} (GPa) [4]
209.7	121.1	105.1	210.9	42.47	44.29

El esfuerzo presente en las películas obtenidas de ZnO se puede calcular con la siguiente ecuación [4]:

$$\sigma_{\text{película}} = \frac{\{(2C_{13}^2) - [C_{33}(C_{11} + C_{12})]\}(C_{\text{película}} - C_{\text{bulto}})}{(2C_{13}C_{\text{bulto}})} \qquad (12),$$

donde C_{ij} son las constantes elásticas, $C_{\text{película}}$ y C_{bulto} son las constantes de red de la película y del material en bulto, respectivamente. Sustituyendo valores de la tabla 5.3 en la ecuación (12) obtenemos la siguiente relación para el esfuerzo:

$$\sigma_{\text{película}} = -226.8\text{GPa}\,\frac{(C_{\text{película}} - C_{\text{bulto}})}{C_{\text{bulto}}} \qquad (13).$$

Empleando la ecuación (9), podemos calcular C_{bulto} y $C_{\text{película}}$. Para el cálculo de C_{bulto} empleamos la distancia interplanar *d* del plano estándar (002), y con los valores de *d* mostrados en la tabla 5.2 obtenemos $C_{\text{película}}$. Como el valor de *d* para el plano (002) del óxido de zinc en bulto es 2.606 Å, tenemos:

$$C_{\text{bulto}} = 2d = 2(2.606\text{Å}) = 5.212\text{Å} \qquad (14).$$

Sustituyendo (14) en (13) obtenemos la ecuación (15). En la cual tenemos el σ en función de $C_{\text{película}}$. Sustituyendo los valores $C_{\text{película}}$ mostrados en la tabla 5.4 obtenemos el $\sigma_{\text{película}}$.

$$\sigma_{\text{película}} = -226.8\text{GPa}\,\frac{(C_{\text{película}} - 5.212)}{5.212} \qquad (15).$$

Tabla 5.4 *$C_{película}$ y $\sigma_{película}$ de las películas de ZnO.*

Muestra	$C_{película}$ Å	$\sigma_{película}$ (Gpa)
ZnO/Si-1	5.254	-1.828
ZnO/Si-2	5.244	-1.392
ZnO/Si-3	5.242	-1.305
ZnO/Si-4	5.236	-1.044
ZnO/Cuarzo-1	5.296	-3.655
ZnO/Cuarzo-2	5.258	-2.002
ZnO/Cuarzo-3	5.286	-3.220
ZnO/Cuarzo-4	5.246	-1.480

Con base a los resultados de densidad, $C_{película}$, y esfuerzo, se confirma que la red cristalina (hexagonal tipo wurtzita) de todas nuestras películas de ZnO esta sometida a esfuerzo de elongación a lo largo del eje *c*, y compresión en el plano del crecimiento. Compresión planar de las películas de ZnO sobre sustratos de cuarzo son mayores que en las películas depositadas sobre silicio; lo cual puede ser debido a la calidad cristalina del sustrato, ya que los sustratos de silicio poseen un arreglo cristalino; mientras los sustratos de cuarzo son amorfos.

En la figura 5.3 se muestra la variación de esfuerzo en las películas de ZnO con variación de presión de trabajo y potencia de espurreo. De la figura 5.3 se puede observar que el esfuerzo es mayor trabajando a presión baja y potencia r.f. alta.

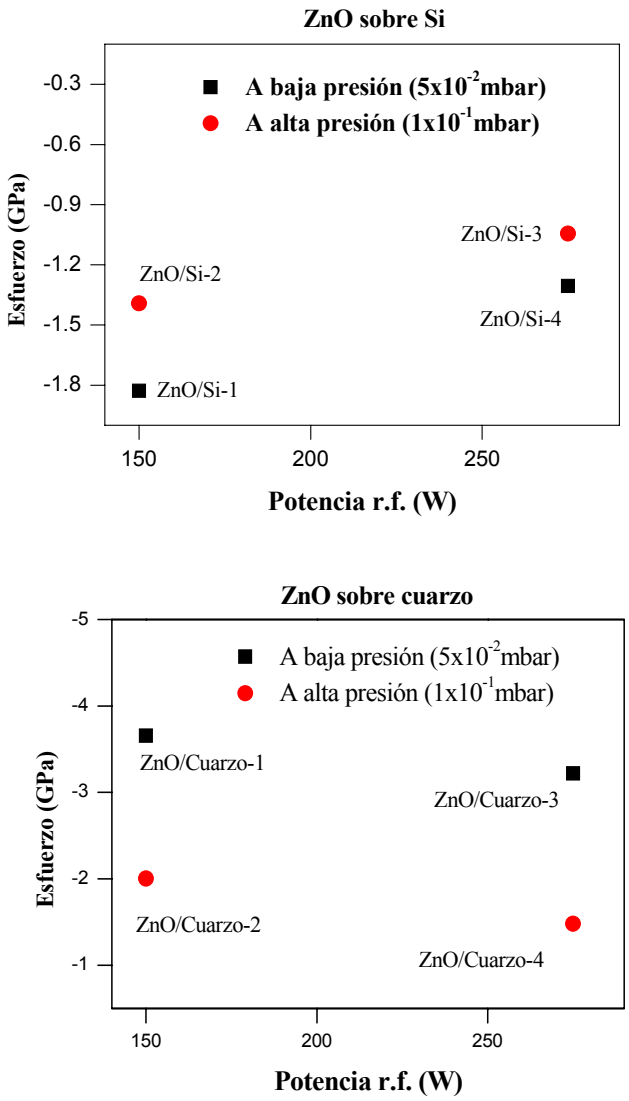

Figura 5.3 *Efecto de la potencia r.f. y la presión de trabajo en el esfuerzo de las películas de óxido de zinc depositadas sobre sustratos de Si y cuarzo.*

BIBLIOGRAFÍA

1. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction* (Addison Wesley, Reading, Mass, 1978).
2. S. Adachi, *Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors* (Wiley, New York, 2005).
3. Ü. Özgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98,** (2005) 041301.
4. R. Cebulla, R. Wendt, K. Ellmer, J. Appl. Phys. **83**, 1087 (1998).

Capítulo 6

Conclusiones

- Películas delgadas de óxido de zinc fueron preparadas sobre sustratos de silicio y cuarzo por la técnica espurreo (*sputtering)* por radiofrecuencia empleando un blanco de ZnO y gas argón para la formación del plasma.

- Las películas delgadas de ZnO fueron crecidas a diferentes presiones de trabajo ($5x10^{-2}$ mbar y $1x10^{-1}$ mbar) y diferentes potencias r.f. (150 y 275 Watts) de espurreo.

- Mientras el espesor de las películas delgadas de ZnO es desminuido con el aumento de la presión de trabajo, aumenta con el incremento de la potencia r.f.

- La disminución del espesor a altas presiones de trabajo se debe un mayor número de colisiones entre las partículas espurreadas durante su viaje al sustrato.

- El incremento del espesor a alta potencia de espurreo se debe a un incremento de la trayectoria libre de los especies espurreados.

- Las películas delgadas obtenidas fueron policristalinas y con orientación preferencial al eje-*c* perpendicular a la superficie de los sustratos.

- El tamaño promedio de las partículas aumenta al incrementar la presión de $5x10^{-2}$ mbar a $1x10^{-1}$ mbar y al incrementar la potencia r.f. de 150 y 275 Watts. Por lo tanto se puede concluir que la cristalinidad de las películas mejora cuando se depositan a presiones de trabajo y potencias de espurreo altas, respectivamente.

- La densidad de las películas (5.579 - 5.643 g/cm^3) es menor en comparación con el ZnO en bulto (5.674 g/cm^3), y por lo tanto todas las películas obtenidas presentan esfuerzo de compresión.

- La celda unitaria es enlongada respecto al eje *c* (5.236 – 5.296 Å) en comparación con el valor estándar para la constante de red (5.208 Å).

- La morfología de las películas (obtenidas por SEM) en general, no cambia drásticamente por el cambio de los parámetros de espurreo.

- Las películas delgadas de ZnO crecidas en este trabajo son altamente transparentes en el rango visible (≈80%). La presión de trabajo o la potencia de espurreo no afectan significativamente su ancho de banda..

Productos obtenidos

Congresos nacionales

- Synthesis and characterization of ZnO nanorods on glass substrate. - **D. Cornejo Monroy**, A. Bautista Hernández, J. L. Herrera Pérez, O. Zárate Corona, E. Chigo Anota, J. F. Sánchez Ramírez. *XV Internacional Materials Research Congress*, Cancún Quintana Roo, México, 20-24 agosto, **2006**. S1-P16
- Effects of deposition parameters on the optical and microstructural characteristics of sputtered deposited nanocrystalline ZnO thin films. - **D. Cornejo Monroy,** J. F. Sánchez Ramírez, M. Herrera Zaldívar, U. Pal. *Mexican Workshop on Nanostructured Materials*, Puebla, Pue., 2-4 mayo, **2006.** P024

Congresos Institucionales:

- Efectos de los parámetros de la deposición en las características de películas delgadas de ZnO.- **D. Cornejo Monroy**. *VII Taller de Avances de Investigación*, CICATA-IPN, México, D. F., 12-19 junio, **2006**.
- Materiales superduros nanoestructurados.- **D. Cornejo Monroy**. *V Taller de Avances de Investigación*, CICATA-IPN, México, D. F., 16-24 junio, **2005**.
- Mecanismo de formación de nanopartículas bimetálicas de Au/X (X=Pd, Pt) estudiado por absorción óptica.- **D. Cornejo-Monroy**, J. A. Pescador-Rojas, A. Bautista-Hernández, O. Zarate-Corona, J. F. Sánchez-Ramírez. *Congreso Nacional de Investigación Estudiantil*, IPN, México, D. F., 12-14 septiembre, **2005**.
- Mecanismo de formación de nanopartículas bimetálicas de Au/X (X=Pd, Pt) estudiado por absorción óptica.- **D. Cornejo-Monroy**, J. A. Pescador-Rojas, A. Bautista-Hernández, O. Zarate-Corona, J. F. Sánchez-Ramírez. *XXV Congreso Nacional de la SMCTSM*, Zacatecas, Zac., México, 26-30 septiembre, **2005**. PP. 142.
- Synthesis and optical properties of Au-Ag-Pd trimetallic nanoparticles.- J. F. Sánchez-Ramírez, A. Bautista-Hernández, J. L. Herrera-Pérez, **D. Cornejo-Monroy**, J. A. pescador-Rojas and U. Pal. *XXV Congreso Nacional de la SMCTSM*, Zacatecas, Zac., México, 26-30 septiembre, **2005**. PP. 139.
- Formación de aleaciones de nanopartículas de Au/M (M=Cu, Ag) y la dependencia de absorción óptica sobre sus composiciones.- J. A. Pescador-Rojas, **D. Cornejo-Monroy**, A. Bautista-Hernández, O. Zarate-Corona, J. F. Sánchez-Ramírez**.** *XXV Congreso Nacional de la SMCTSM*, Zacatecas, Zac., México, 26-30 septiembre, **2005**. PP. 143.
- Diseño de nuevos recubrimientos superduros basados en nanoestructuras de TiN.- **D. Cornejo**. *VI Taller de Avances de Investigación*, CICATA-IPN, México, D. F., 14-21 noviembre **2005**.

Publicación:

- Effects of deposition parameters on the optical and microstructural characteristics of sputtered deposited nanocrystalline ZnO thin films. - **D. Cornejo Monroy,** J. F. Sánchez Ramírez, M. Herrera Zaldívar, U. Pal. Aceptado en la *Revista Mexicana de Física.* **(2006)**.