



BUAP

*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

Caracterización de películas delgadas de óxido de zinc con aluminio (AZO) depositadas mediante erosión catódica modulando la potencia de plasma durante el crecimiento

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Maestra en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Ana Cristina Carranza Sánchez
218470585

Dirigida por:

Dr. Enrique Rosendo Andrés
Director

Dr. Tomás Díaz Becerril
Codirector

Dr. Héctor Pérez Ladrón de Guevara
Codirector Externo

©BUAP, 6 de noviembre de 2020.
Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT #919234

Dedicatorias

A mi Familia

No ha sido el tiempo el que nos define, es el amor compartido en todos esos momentos, gracias por todo su apoyo, amor y confianza.

A mis Amigos

No son las circunstancias, son los motivos para demostrarme su amistad, gracias por las palabras, motivación y cariño.

Agradecimientos

Con inmensa emoción recuerdo el día en que llegue a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, en especial al Posgrado en Dispositivos Semiconductores. Desde entonces me sentí muy feliz y comprometida con el proyecto de tesis propuesto, gracias por permitirme desarrollar nuevos conocimientos, gracias por hacerme crecer y ser parte de esta etapa de mi vida.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para llevar a cabo mi proyecto de tesis.

A las instituciones que han hecho posible la realización de esta tesis: Instituto de Ciencias BUAP, Instituto de Física BUAP, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de Puebla, Instituto Nacional de Investigadores Nucleares y a la Universidad de Guadalajara.

A mis Profesores

Gracias por sus enseñanzas, consejos y cariño, pero sobre todo gracias por inspirarme a ser mejor cada día.

Índice

Capítulo 1	11
1.1 Óxidos conductores transparentes	11
1.2 Óxido de Zinc	12
1.3 Materiales y dispositivos de película delgada	19
1.4 Proceso de crecimiento de películas delgadas	20
1.5 Consecuencias estructurales del proceso de crecimiento	23
1.5.1 Microestructura	24
1.5.2 Rugosidad de la superficie	26
1.5.3 Adhesión.....	27
1.5.4 Estructura metaestable	28
1.5.5 Relajación de solubilidad	29
1.6 Métodos de depósito de películas delgadas	29
1.6.1 Depósito físico de vapor (Physical Vapor Deposition).....	30
1.6.2 Erosión catódica o Sputtering	31
1.7 Caracterización de películas delgadas	33
1.8 Fenómenos sputtering	34
1.8.1 Rendimiento sputtering	34
1.8.2 Efectos del ángulo de incidencia	36
1.8.3 Estructura cristalina del objetivo	36
1.9 Átomos dispersados	38
1.9.1 Características de los átomos dispersados.....	38
1.9.2 Velocidad y trayectoria libre media.....	38
1.9.3 Mecanismos de sputtering.....	39
1.9.4 Bombardeo.....	39
1.10 Sistemas de sputtering	40
1.10.1 Descarga en un campo magnético.....	42
1.10.2 Plasma en una descarga incandescente.....	44
1.10.3 Sistemas de erosión catódica	45
1.10.4 Sputtering de diodos de DC	45
1.10.5 Sputtering de Diodo RF.....	47
1.10.6 Magnetrón Sputtering.....	49
1.10.7 Haz de iones para Sputtering.....	49
1.10.8 Target para Sputtering	50
Capítulo 2	53
2.1 Metodología	53
2.2 Caracterización estructural	57

2.2.1 Difracción de rayos X	57
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido y Espectrometría de dispersión de Energía.....	58
2.2.4 Microscopía de Fuerza atómica.....	59
2.2.5 Perfilometría.....	59
2.3 Caracterización eléctrica.....	60
2.3.1 Efecto Hall.....	60
2.4 Caracterización óptica.....	60
2.4.1 Espectroscopia UV-VIS.....	60
Capítulo 3	61
3.1. Análisis de Difracción de rayos X.....	61
3.1.1. Rampa V	61
3.1.2. Rampa W	65
3.1.3. Rampa WW.....	68
3.1.4. Rampa WWWW	70
3.1.5. Efecto del tratamiento térmico a 200 y 400 °C	75
3.2. Microscopía electrónica de barrido	78
3.2.1. Sustrato	78
3.2.2. Películas AZO.....	78
3.3. Espectrometría de dispersión de energía de Rayos X	80
3.3.1. Sustrato	80
.....	81
3.3.2. Películas AZO.....	82
3.4.- Espectroscopia ultravioleta visible	84
3.4.1 Rampa V.....	84
3.4.2. Rampa W	91
3.4.3. Rampa WW.....	95
3.4.4 Rampa WWWW	98
3.5 Microscopía de Fuerza atómica (AFM)	104
3.5.1 Rampa V.....	104
3.5.2 Rampa W	106
3.5.3 Rampa WW.....	108
3.5.4 Rampa WWWW	113
3.6. Perfilometría.....	116
3.6.1 Presión constante	117
3.6.2. Rampas de potencia.....	119
3.7 Efecto Hall	121
3.7.1. Películas a potencia constante	122

3.7.2. Rampa V	125
3.7.3. Rampa W	129
3.7.4. Rampa WW.....	132
3.7.5. Rampa WWWW	137
Conclusiones	143
Trabajo Futuro	145
Anexos.....	151

INTRODUCCIÓN

Los óxidos conductores transparentes (TCO) son comúnmente utilizados para una amplia gama de aplicaciones como son: celdas solares, pantallas planas, paneles táctiles y diodos emisores de luz. Entre los materiales TCO, el óxido de zinc (ZnO) ha destacado debido a sus múltiples ventajas como, por ejemplo: bajo costo no es tóxico y alta estabilidad térmica [1,2]. Sin embargo, el ZnO presenta ciertas limitaciones intrínsecas para este tipo de aplicaciones, principalmente, una baja conductividad eléctrica. Para resolver este problema, se han desarrollado diversas investigaciones centradas en el dopaje de ZnO con varios elementos como F, Al y Ga, los cuales han mostrado una mejora en la conductividad eléctrica [3-5]. Particularmente, el óxido de zinc se ha convertido en un candidato atractivo gracias a su alta abundancia, a la versatilidad en el procedimiento de dopaje y además de que no es tóxico.

El óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) presenta una baja resistividad ($< \text{m}\Omega \cdot \text{cm}$), altos valores de movilidad ($\sim 1\text{-}5 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$) y una alta transparencia en el rango de longitud de onda visible (hasta 90% de transmitancia). Además, muestra una mejor estabilidad química a los plasmas de hidrógeno, una mejor estabilidad térmica y un menor costo con respecto a los óxidos conductores transparentes comercialmente usados como el óxido de estaño-indio (ITO). Para la obtención de películas de AZO el uso de equipos de alto vacío ofrece enormes ventajas en términos de reproducibilidad y realización de múltiples ánodos en grandes áreas en un solo paso. Esto garantiza un rendimiento de producción muy alto, lo cual permite reducir los costos de un TCO en un dispositivo [6].

Por otro lado, las películas basadas en ZnO se pueden obtener mediante diversas técnicas de depósito, entre las que se encuentran la erosión catódica (sputtering) [7], evaporación [8], depósito por vapor químico [9], recubrimiento por rotación [10], sol-gel [11], spray pirólisis [12], etc. Particularmente, la erosión catódica ha sido implementada debido a que las películas depositadas, poseen una buena adherencia, alta uniformidad del espesor y alta densidad. Sin embargo, durante el proceso de crecimiento, el bombardeo de iones usado en el depósito

de la película, presenta un serio inconveniente ya que puede llegar a modificar sus propiedades físicas.

En este trabajo se realizó el depósito sistemático de AZO por la técnica de erosión catódica, modulando la potencia del plasma durante el crecimiento, manteniendo los parámetros de tiempo de depósito, presión de argón, y temperatura constante.

Se caracterizaron las muestras obtenidas desde el punto de vista óptico, eléctrico y estructural, mediante espectroscopia de transmitancia y/o absorbancia Uv-vis, efecto Hall, difracción de rayos X, microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM); permitiendo monitorear los cambios en las propiedades físicas de las películas crecidas.

JUSTIFICACIÓN

En los últimos años, el Cuerpo Académico Materiales y Dispositivos Semiconductores (CA-MDS) de la BUAP, ha venido trabajando en colaboración con el Dr. Iván Oliva Arias y el Dr. José Luis Peña del CINVESTAV Unidad Mérida, en la fabricación y caracterización de celdas solares a base de CdS, CdTe, SnS, etc. Recientemente, se ha observado que, variando la potencia de depósito en el sistema de erosión catódica, se logra mejorar notablemente las propiedades ópticas y eléctricas del AZO. Sin embargo, hasta ahora no se ha realizado un estudio sistemático del depósito de AZO mediante erosión catódica, variando la potencia de plasma, es decir teniendo un gradiente de potencia durante el crecimiento de las películas. Por tal motivo se plantea hacer un estudio sistemático del efecto de la modulación en “V” (rampas ascendentes y descendentes) de la potencia de plasma durante el depósito.

OBJETIVO GENERAL

Depositar películas de AZO modulando la potencia de plasma en forma de rampas ascendentes y descendentes durante el crecimiento, mediante la técnica de erosión catódica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar estructuralmente las películas mediante difracción de rayos X, AFM y SEM.
- b) Caracterizar ópticamente las películas mediante espectroscopia UV-VIS.
- c) Caracterizar eléctricamente por medio de efecto Hall las películas obtenidas.

METODOLOGÍA

Se depositaron películas delgadas de AZO mediante la técnica de erosión catódica variando la potencia de plasma durante el proceso, manteniendo constantes el tiempo de depósito, la presión de Argón y la temperatura de sustrato. La variación de la potencia de plasma se llevó a cabo en forma ascendente y descendente. Se trabajó en un intervalo de potencia entre 105 y 125 W, la rampa de potencia fue en forma de “V”, aumentando el número de rampas en un mismo intervalo de tiempo. El tiempo de trabajo fue de 180 minutos, la figura 1 muestra el tipo de rampa de potencia aplicada.

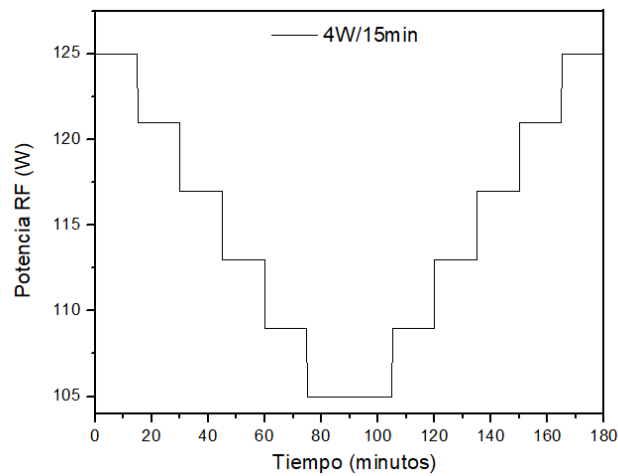


Figura 1. Modulación de la potencia de plasma en forma de “V”, para el depósito de películas delgadas de AZO.

Capítulo 1

MARCO TEÓRICO

1.1 Óxidos conductores transparentes

Los óxidos conductores transparentes (TCO) pertenecen a una clase única de materiales que combinan características como son una alta transparencia en el régimen visible y una alta conductividad eléctrica. Este conjunto particular de propiedades hace que los TCO sean utilizados en el desarrollo de nuevas tecnologías que requieren capacidades optoelectrónicas de alto rendimiento como: pantallas de ultra alta resolución, diodos emisores de luz, electrónica flexible y electrodos de superficie frontal para celdas solares [13].

En el 2016, el mercado previsto para materiales conductores transparentes fue de casi \$1 mil millones. Por lo tanto, es importante desarrollar materiales conductores transparentes rentables. Los óxidos conductores transparentes (TCO) como el óxido de indio y estaño (ITO) están disponibles comercialmente, y se han utilizado ampliamente en dispositivos optoelectrónicos. Sin embargo, el suministro limitado de indio y la creciente demanda de dispositivos fotovoltaicos aumentó drásticamente el costo de ITO, lo cual es una limitación severa para el desarrollo de aplicaciones de menor costo y mayor escala. Además, su pobre estabilidad mecánica puede conducir a la falla del dispositivo [14].

Por otra parte, el mercado mundial de componentes optoelectrónicos alcanzó un valor de \$356 mil millones en 2008 y se espera que crezca a una tasa anual del 3,1% hasta 2020. En particular, la participación de este mercado en la fotónica verde (por ejemplo, solar/fotovoltaica, LED, iluminación de estado sólido y

pantallas) se espera que crezca alrededor del 8% a más del 50% en 2020. El mercado de los conductores transparentes (CT) está aumentando considerablemente, con la expectativa de llegar a € 5.86 mil millones en ingresos para 2020. Actualmente, el mercado de CT está dominado por un solo material, ITO, con una participación del 87,2% en 2012 (cerca de € 2,1 mil millones). Sin embargo, este material es escaso (la Comisión Europea lo considera una materia prima crítica) [23].

A medida que la tasa de avance tecnológico en el campo de los dispositivos electrónicos continúa creciendo, la demanda de nuevos TCO que satisfagan las necesidades de las aplicaciones deseadas aumenta. Por lo tanto, es imperativo continuar investigando, sintetizando, y modificar los materiales de TCO para encontrar el material óptimo para cada aplicación respectiva [15].

Por lo tanto, en la búsqueda de los diversos materiales usados como TCO, se ha demostrado que las películas delgadas basadas en óxido de zinc (ZnO) poseen un potencial extraordinario debido a su abundancia, bajo costo, excelente estabilidad térmica, además de que no es tóxico.

1.2 Óxido de Zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto inorgánico común con una gran cantidad de usos. Es insoluble en agua, pero soluble en ácidos y bases diluidos. Su punto de fusión es extremadamente alto: 1975 °C, donde también se descompone. El ZnO existe en tres formas cristalinas comunes: sal de roca, wurtzita y zinc blenda (figura 2). El ZnO se encuentra en el mineral zincita, pero la mayor parte del producto comercial está hecho por la oxidación a alta temperatura de zinc metálico o minerales de zinc. Se usa ampliamente en diversas industrias como el caucho, la cerámica, la medicina, la alimentación, los pigmentos y los recubrimientos [14].

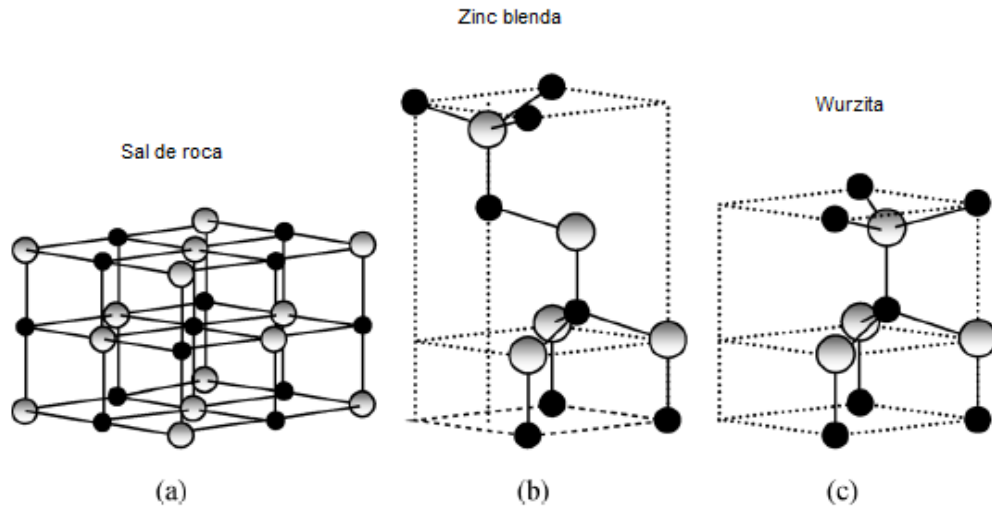


Figura 2. Representación de estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca, (b) Zinc blenda cúbica, (c) wurtzita hexagonal. Las esferas grises y negras sombreadas denotan átomos de Zn y O, respectivamente.

Por otra parte, el óxido de zinc, se caracteriza por una banda ancha (3,37 eV) y una alta energía del excitón (60 meV). Gracias a estas propiedades, ZnO se utiliza como material fotoelectrónico para sensores y en celdas solares [15]. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que este material ofrece una serie de ventajas. Entre estas podemos mencionar que las películas basadas en ZnO:

- i. Consisten en elementos baratos y abundantes, que pueden contrastar con las películas más caras que contienen In.
- ii. No son tóxicos, mientras que las películas que contienen Cd tienen riesgos para la salud.
- iii. Se producen fácilmente mediante tecnología de erosión catódica, que actualmente se prefiere para recubrimientos arquitectónicos a gran escala.
- iv. Permiten la absorción ultravioleta, que es posible porque el intervalo de banda fundamental de ZnO se encuentra justo al final del espectro luminoso.

Además de estas ventajas, que son pertinentes para los revestimientos de ventanas, observamos que las películas basadas en ZnO parecen ser más estables que las películas basadas en SnO₂ e In₂O₃ en presencia de un plasma de hidrógeno, lo cual es importante para aplicaciones relacionadas con celdas solares de silicio amorfo, etc. Los estudios de conducción de ZnO son de considerable interés ya que permiten pruebas detalladas de teorías modernas para los semiconductores dopados. En la figura 3 se muestra el band-gap, de algunos óxidos semiconductores. Se ilustra la irradiancia solar espectral y la eficiencia luminosa del ojo humano adaptado a la luz. La escala de longitud de onda se expande al ultravioleta. De la literatura se tiene $E_g(\text{In}_2\text{O}_3) = 3.75 \text{ eV}$, $E_g(\text{SnO}_2) = 3.7 \text{ eV}$, $E_g(\text{ZnO}) = 3.4 \text{ eV}$, y $E_g(\text{CdO}) = 2.3 \text{ eV}$, estos valores se aplican a materiales cristalinos sin dopar. Las longitudes de onda correspondientes se indican mediante las flechas en la figura 3. Se ve que la brecha de banda de ZnO se encuentra mucho más cerca del espectro luminoso que los huecos de banda de In₂O₃ y SnO₂. En un semiconductor muy dopado, la brecha de la banda se desplaza un poco hacia el ultravioleta. Este efecto es similar para In₂O₃, SnO₂ y ZnO. Se puede concluir que las películas basadas en ZnO se pueden emplear para la protección ultravioleta, mientras que las películas basadas en In₂O₃, SnO₂ no son útiles para este propósito. Las películas de CdO, finalmente, absorben parte de la luz visible y aparecen de color amarillento [16].

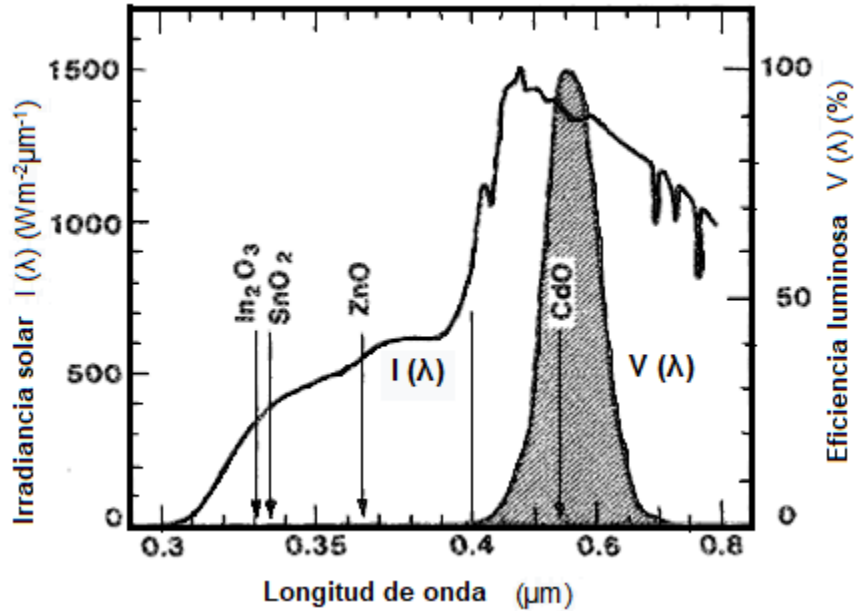


Figura 3. La curva denotada $I(\lambda)$ muestra irradiación solar espectral a nivel del suelo para una masa de aire, es decir, el sol en el cenit. La curva en forma de campana indicada con $V(\lambda)$ muestra la función de eficiencia luminosa estándar para visión fotópica.

El ZnO dopado tipo n, en películas delgadas se logra mediante la sustitución de cationes Zn^{2+} con elementos del grupo III (B, Al, Ga, In) o elementos del grupo IV (Si, Ti, Sn), para mejorar su estabilidad y las propiedades ópticas y eléctricas al aumentar su transparencia en la región visible, así como su conductividad. La eficiencia del dopaje de impurezas está relacionada con su electronegatividad y sus diferencias entre los radios iónicos del elemento dopante y el Zn. Tanto Al como Ga son los dopantes más adecuados para sustituir en películas delgadas de ZnO en aplicaciones electrónicas transparentes [17]. Debido a que el aluminio y el galio poseen un radio iónico menor, ($\text{Al}=57 \text{ pm}$ y $\text{Ga}=62 \text{ pm}$), se tiene un mejor acople con el zinc cuyo radio iónico es de 83 pm . En la figura 4 se puede observar esta comparación del tamaño de los radios iónicos de algunos cationes y aniones.

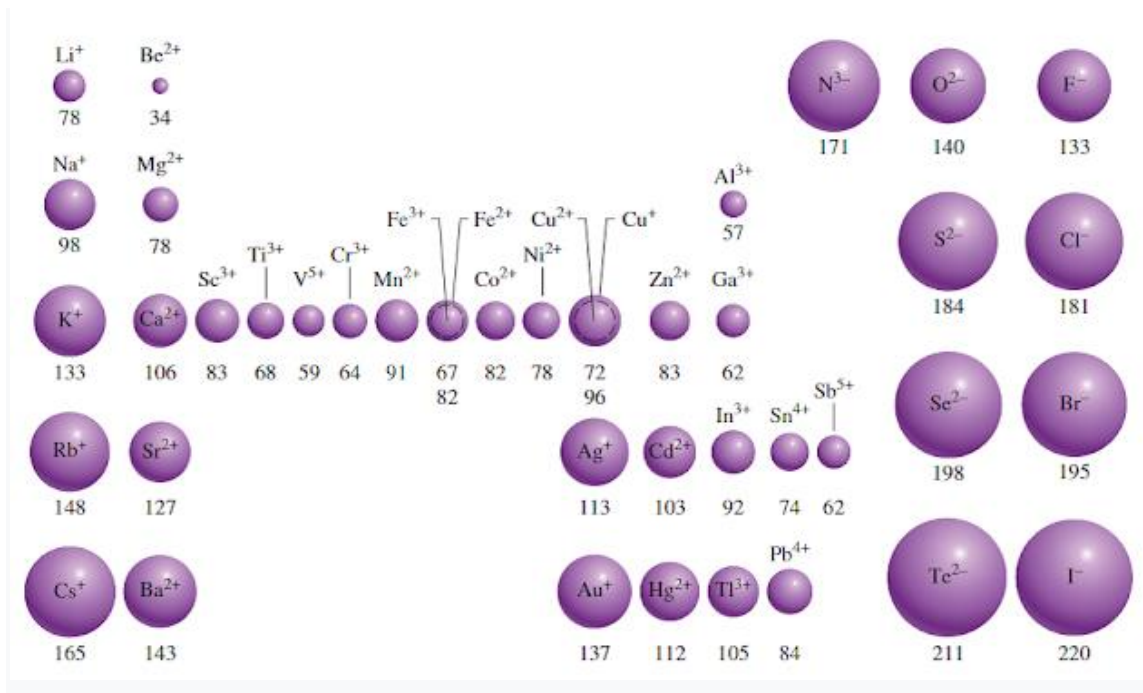


Figura 4. Radio iónico de algunos cationes y aniones, medido en picómetros.

Las películas delgadas de AZO han llamado la atención recientemente con respecto a las aplicaciones que involucran electrodos transparentes en la electrónica, debido a su relativamente alta estabilidad, baja toxicidad, alta transmisión, alta conductividad y bajo costo de producción en comparación con las películas de ITO. Además, debido a la estructura de wurtzita de ZnO, el depósito de películas delgadas de AZO a bajas temperaturas produce un material policristalino con mejores propiedades de transporte que las películas delgadas de ITO depositadas a temperaturas inferiores a 200°C. Se ha demostrado que las películas delgadas de AZO son una alternativa adecuada para su uso en procesos de fabricación a baja temperatura (<200°C) y son compatibles con sustratos flexibles, materiales orgánicos y celdas solares CIGS [18].

A continuación, se puede observar un diagrama esquemático de la distorsión de la red cristalina debido a la impureza de Al. Frank y Arvids hicieron uso de una supercelda que consta de 128 átomos. Uno de los átomos de Zn colocados en la parte central de esta supercelda ha sido reemplazado por un átomo de Al, dando así 1,56% en moles de la concentración del defecto. Debido a la perturbación

impuesta por la impureza de Al, los átomos situados en la vecindad del defecto sufren desplazamientos. Los desplazamientos atómicos absolutos desde sus posiciones iniciales se calcularon y se representan en la figura 5. La numeración de los átomos está de acuerdo con su distancia inicial con respecto a la impureza de Al comenzando con el más cercano, el átomo de O #2. Los átomos de O son negativos y uno podría esperar que se reorganicen hacia la impureza. Sin embargo, la relajación de los átomos de O se produce principalmente fuera del átomo de Al. Estos movimientos podrían explicarse por la interacción de Coulomb si se considera que la carga del átomo de Al es menor que el valor correspondiente del átomo de Zn reemplazado. Como resultado, la incorporación de Al produce cierta reducción en la interacción atractiva entre el defecto y los átomos de O circundantes provocando sus desplazamientos hacia afuera. Esto es cierto para todos los átomos de O menos el átomo de O #5, lo que reduce su distancia inicial hacia el defecto. Esto último ocurre debido a la compleja redistribución de la población de densidad electrónica en la región defectuosa, así como al hecho de que el átomo de O #5 aumenta ligeramente su carga, de modo que ya no se puede discutir sobre la reducción de la interacción de atracción de Coulomb.

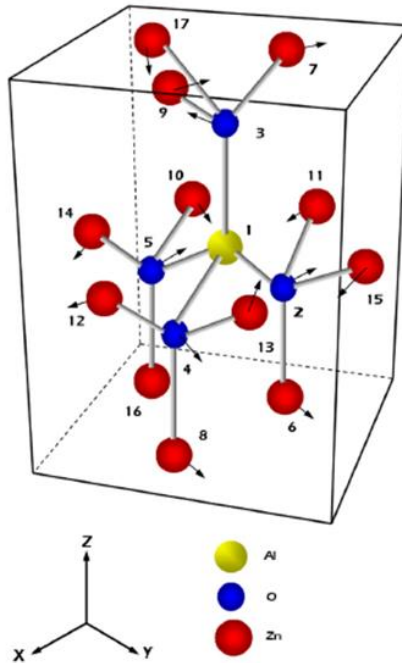


Figura 5. Un diagrama esquemático que muestra la proximidad de la impureza de Al dentro de la estructura de tipo wurtzita del cristal de ZnO [19].

Especialmente, las películas de AZO tienen algunas ventajas, con respecto al ITO, como una mayor transmitancia, incluso a longitudes de onda cercana al infrarrojo. Se han utilizado varios métodos para la síntesis de películas AZO que incluyen depósito por láser pulsado (PLD), depósito por capa atómica (ALD), radiofrecuencia (RF), corriente continua (DC) sputtering de magnetrón directa y radio frecuencia (RF-DC), método de solución acuosa, método sol-gel, pirólisis química por pulverización (CSP), depósito químico de vapor (CVD), evaporación reactiva, recubrimiento por rotación, pulverización magnética, etc. Entre estos, la pulverización catódica con magnetrón de RF se utiliza con mayor frecuencia para la síntesis de películas de AZO debido a su producción de bajo costo y películas de alta calidad a bajas temperaturas de depósito y se ha establecido para aplicaciones industriales. El sputtering de magnetrón RF permite el depósito de películas delgadas a baja temperatura, y proporciona una mejor adherencia, mayor cobertura y mayor densidad de película que otros métodos. Se ha

informado que las propiedades físicas de las películas de AZO depositadas por el método de pulverización catódica se ven afectadas por parámetros de depósito como la potencia de pulverización catódica, la presión del gas (Ar), temperatura del sustrato, distancia objetivo-sustrato, etc [20].

1.3 Materiales y dispositivos de película delgada

Las películas sólidas delgadas se fabrican mediante el depósito de átomos individuales sobre un sustrato, se usan ampliamente para fabricar dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos y partes decorativas. Las películas también son necesarias para el desarrollo de nuevos dispositivos ópticos, así como recubrimientos duros y películas resistentes al desgaste. Variaciones en el proceso de depósito, así como modificaciones de las propiedades de la película durante el depósito, se pueden obtener una gama de propiedades inusuales que no son posibles con materiales a granel [21].

Materiales de película delgada

Los materiales de película delgada exhibirán las siguientes características especiales:

1. Propiedades únicas del material resultantes del proceso de crecimiento atómico.
2. Efectos de tamaño, incluidos los efectos de tamaño cuántico caracterizados por el grosor, orientación cristalina y aspectos multicapa.

Los materiales a granel a menudo se sintetizan a partir de polvos de materiales de origen. El tamaño de grano de estos polvos es del orden de 1μ de diámetro. Las películas delgadas se sintetizan a partir de átomos o pequeños grupos de átomos. Estas partículas ultrafinas generalmente se depositan

eficazmente en sustratos durante el crecimiento de la película, y este aspecto de no equilibrio puede conducir a la formación de materiales exóticos. Se ha informado de una variedad de fases cristalinas anormales en películas delgadas, un ejemplo típico es el Ta tetragonal informado por Read [21]. Una fase amorfa también se puede observar en películas delgadas que no son características del material a granel. Otras estructuras que se encuentran en el crecimiento de películas delgadas son una estructura de isla de capas ultrafinas o una estructura de fibra [21].

También se debe considerar que, debido a una estructura anormal acompañada de efectos de tamaño, las películas delgadas pueden mostrar diferentes características en términos de resistencia mecánica, transporte de portadores, transiciones superconductoras, propiedades magnéticas y propiedades ópticas. Por ejemplo, las películas delgadas pueden caracterizarse por una fuerte tensión interna de 10^9 - 10^{10} dinas/cm y una serie de defectos en la red. La densidad de los defectos de la red puede ser más de 10^{11} dislocaciones/cm². Estos defectos de la red tienen el efecto de aumentar la resistencia elástica. Las resistencias obtenidas en películas delgadas pueden ser hasta 200 veces más grandes que las que se encuentran en el material a granel correspondiente. La tensión térmica derivada de la expansión térmica de películas delgadas se ha demostrado que aumenta la temperatura crítica de las películas superconductoras [21].

1.4 Proceso de crecimiento de películas delgadas

Cualquier proceso de depósito de película delgada implica tres pasos principales:

- (1) producción de las especies atómicas, moleculares o iónicas apropiadas,
- (2) transporte de estas especies al sustrato a través de un medio y

(3) condensación en el sustrato, ya sea directamente o mediante una reacción química y/o electroquímica, para formar un depósito sólido. La formación de una película delgada se lleva a cabo mediante procesos de nucleación y crecimiento.

El proceso de crecimiento que surge de los diversos estudios experimentales y teóricos se puede presentar de la siguiente manera:

1. La especie unitaria, al impactar el sustrato, pierde su componente de velocidad normal al sustrato (siempre que la energía incidente no sea demasiado alta) y se adsorbe físicamente en la superficie del sustrato.

2. Las especies adsorbidas no están en equilibrio térmico con el sustrato inicialmente y se mueven sobre la superficie del sustrato. En este proceso interactúan entre ellos mismos, formando grupos más grandes.

3. Los grupos o núcleos, como se les llama, son termodinámicamente inestables y pueden tender a desorberse dependiendo de los parámetros de depósito. Si los parámetros de depósito son tales que un grupo colisiona con otras especies adsorbidas antes de ser desorbido, comienza a crecer en tamaño. Después de alcanzar un cierto tamaño crítico, el grupo se vuelve termodinámicamente estable y se dice que la barrera de nucleación ha sido superada. Este paso involucra la formación de núcleos estables, quimiosorbidos, de tamaño crítico, esta etapa es llamada de nucleación.

4. Los núcleos críticos crecen tanto en número como en tamaño hasta que se alcanza una densidad de saturación de nucleación. La densidad de nucleación y el tamaño medio del núcleo dependen de una serie de parámetros, como la energía de las especies incidentes, la tasa de impacto, las energías de activación de la adsorción, desorción, difusión térmica, temperatura, topografía y naturaleza química del sustrato. Un núcleo puede

crecer tanto paralelo al sustrato por difusión superficial de la especie adsorbida, así como perpendicular a ella por medio del impacto directo de la especie incidente. Sin embargo, generalmente la tasa lateral de crecimiento en esta etapa es mucho mayor que el crecimiento perpendicular. Los núcleos crecidos se llaman islas.

5. La siguiente etapa en el proceso de formación de película es la etapa de fusión, en la que las pequeñas islas comienzan a fusionarse entre sí en un intento de reducir el área de superficie. Esta tendencia a formar islas más grandes se denomina aglomeración e incrementa al aumentar la movilidad superficial de las especies adsorbidas, como, por ejemplo, al aumentar la temperatura del sustrato. En algunos casos, la formación de nuevos núcleos puede ocurrir en áreas recién expuestas como consecuencia de la coalescencia.

6. Las islas más grandes crecen juntas, dejando canales y huecos descubiertos. La estructura de las películas en esta etapa cambia de discontinua tipo isla a tipo de red porosa. Se forma una película completamente continua al llenar los canales y huecos [21].

Además de los límites de los granos, las películas epitaxiales también pueden contener otros defectos estructurales, como líneas de dislocación, fallas de apilamiento, microtwins y límites gemelos, límites de posicionamiento múltiples y defectos menores derivados de la agregación de defectos puntuales (por ejemplo: bucles de dislocación, fallas de apilamiento y tetraedros) y pequeños defectos de puntos). Tenga en cuenta que defectos como: fallas de apilamiento y límites gemelos ocurren con mucha menos frecuencia en películas policristalinas. Las dislocaciones con una densidad de 10^{10} a 10^{11} líneas/cm² son los defectos que se encuentran con mayor frecuencia en las películas policristalinas y se incorporan en gran medida durante las etapas de red y huecos, debido a los

desajustes de desplazamiento (u orientación) entre diferentes islas. Algunos otros mecanismos que pueden dar lugar a dislocaciones en películas delgadas son:

- (1) desacoplamiento de red de película de sustrato,
- (2) la presencia de grandes tensiones inherentes en películas delgadas, y
- (3) continuación de las dislocaciones que terminan en la superficie del sustrato en la película [21].

Después de forjar un relleno continuo, el crecimiento anisotrópico tiene lugar de forma normal al sustrato en el conjunto de columnas cilíndricas. El tamaño de grano lateral (o el tamaño de cristal) de una película está determinado principalmente por la densidad de nucleación inicial. Si acaso, la recristalización tiene lugar durante la etapa de coalescencia, el tamaño del grano lateral es mayor que la separación promedio de los núcleos iniciales, y el número promedio de granos por unidad de área de la película es menor que la densidad de nucleación inicial. El tamaño de grano normal al sustrato esencialmente igual al espesor de la película para espesores pequeños $<1\mu$. Para películas más gruesas, la renucleación tiene lugar en la superficie de granos previamente cultivados, y cada columna vertical crece multigranularmente con posibles desviaciones del crecimiento normal [21].

1.5 Consecuencias estructurales del proceso de crecimiento

Los detalles microestructurales y topográficos de una película delgada de un material determinado dependen de la cinética de crecimiento y, por lo tanto, de la temperatura del sustrato, la fuente y la energía de especies de impurezas, la naturaleza química, la topografía del sustrato y los ambientes gaseosos. Estos parámetros influyen en la movilidad de la superficie de las especies adsorbidas: energía cinética de las especies incidentes, velocidad de depósito, sobresaturación (es decir, el valor de la presión de vapor / concentración de la

solución por encima de la requerida para la condensación en la fase sólida en condiciones de equilibrio termodinámico), el coeficiente de condensación o adherencia (es decir, la fracción de las especies incidentes totales adsorbidas en el sustrato) y el nivel de impurezas. Veamos ahora cómo la estructura física se ve afectada por estos parámetros [21].

1.5.1 Microestructura

Se espera que el tamaño de grano lateral aumente con la disminución de sobresaturación y aumento de la movilidad superficial de las especies adsorbidas. Como resultado, se forman depósitos con granos grandes bien definidos a altas temperaturas de sustrato y fuente, ambos resultan en una gran movilidad superficial. Al aumentar la energía cinética de las especies incidentes (por ejemplo, aumentando la temperatura de la fuente en el caso del depósito por evaporación al vacío, o aumentando el voltaje de erosión catódica) en el caso del depósito por erosión catódica, también aumenta la movilidad de la superficie. Sin embargo, en energías cinéticas suficientemente altas, la movilidad de la superficie se reduce debido a la penetración de las especies incidentes en el sustrato, lo que resulta en un grano más pequeño. Este efecto de la energía cinética de las especies que inciden sobre el tamaño de grano es más pronunciado a altas temperaturas de sustrato. Además, el efecto de la temperatura del sustrato sobre el tamaño del grano es mayor para películas relativamente más gruesas [21].

El tamaño de grano también puede modificarse dando a la película un tratamiento térmico posterior al depósito a temperaturas superiores a la temperatura de depósito. Cuanto mayor es la temperatura del tratamiento térmico, mayor es el tamaño de grano obtenido. El efecto del tratamiento térmico es nuevamente más pronunciado para películas relativamente más gruesas. Cabe señalar que el crecimiento de grano obtenido durante el tratamiento térmico posterior al depósito se reduce significativamente del obtenido al depositar la película a temperaturas del tratamiento térmico, debido a la implicación del proceso de energía de alta activación de difusión térmica de los átomos de

condensado en el primer caso en comparación con el proceso de condensación de especies móviles en este último [21].

Para una combinación dada de material-sustrato y bajo un conjunto dado de condiciones de depósito, el tamaño de grano de la película aumenta a medida que aumenta su grosor. Sin embargo, más allá de cierto grosor, el tamaño del grano permanece constante, lo que sugiere que el crecimiento coherente con los granos subyacentes no durará para siempre y que los granos frescos se nuclean sobre los viejos por encima de este grosor. Este efecto de aumentar el tamaño del grano con el grosor es mayor a altas temperaturas del sustrato. El efecto de varios parámetros de depósito en el tamaño del grano se resume cualitativamente en la figura 6. Está claro que el tamaño de grano no se puede aumentar indefinidamente debido a la limitación en la movilidad superficial de las especies adsorbidas [21].

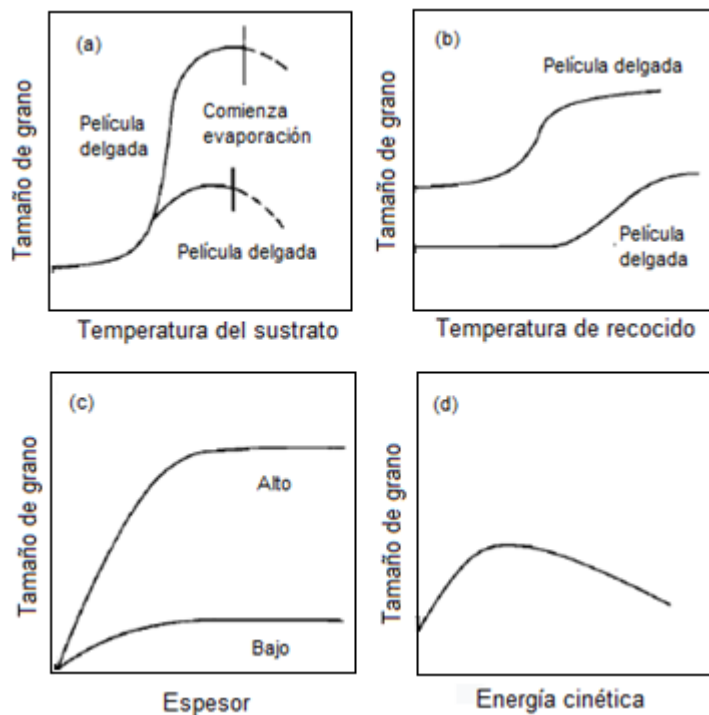


Figure 6. Representación cualitativa de la influencia de varios parámetros de depósito en el tamaño de grano de películas delgadas.

Las condiciones que favorecen el crecimiento epitaxial son: alta movilidad superficial como se obtiene a altas temperaturas del sustrato; baja sobresaturación; superficies de sustrato limpias, lisas e inertes; y compatibilidad cristalográfica entre el sustrato y el depósito del material [21].

1.5.2 Rugosidad de la superficie

En condiciones de baja barrera de nucleación y alta sobresaturación, la densidad de nucleación inicial es alta y el tamaño del núcleo crítico es pequeño. Esto da como resultado depósitos lisos de grano fino que se vuelven continuos a pequeños espesores. Por otro lado, cuando la barrera de nucleación es grande y la sobresaturación es baja, se forman pocos núcleos como resultado se obtienen películas rugosas de grano grueso, que se vuelven continuas a espesores relativamente grandes. La alta movilidad de la superficie, en general, aumenta la suavidad de la superficie de las películas al rellenar las concavidades. Una excepción es el caso especial donde el material depositado tiene una tendencia a crecer preferentemente a lo largo de ciertas caras de cristal debido a la gran anisotropía en la energía superficial o la presencia de rugosidad facetada en el sustrato. En la figura 7 se puede observar la variación cualitativa del factor de rugosidad [21].

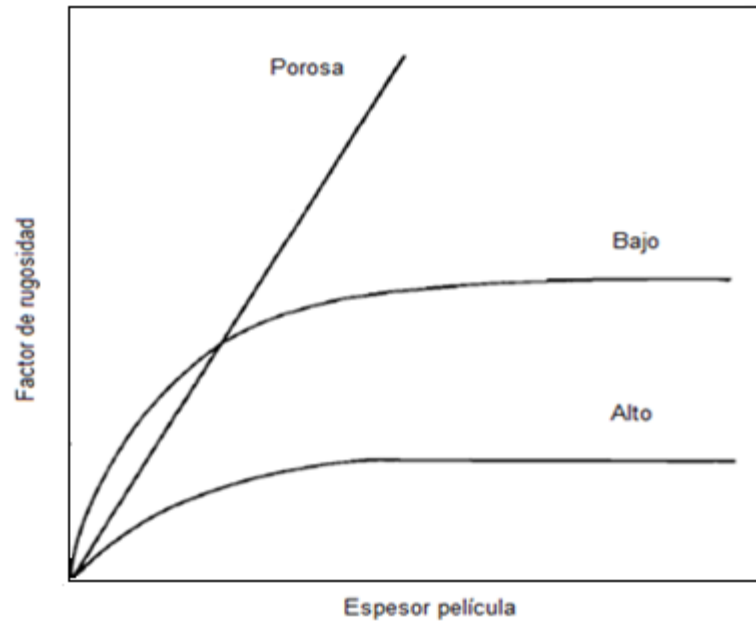


Figura 7. Variación cualitativa del factor de rugosidad en función del espesor de la película.

1.5.3 Adhesión

La adhesión de una película al sustrato depende en gran medida de la naturaleza química, la limpieza y la topografía microscópica de la superficie del sustrato.

La adhesión de las películas es mejor para valores más altos de

- (1) energía cinética de la especie incidente,
- (2) energía de adsorción del depósito y
- (3) densidad de nucleación inicial.

La presencia de contaminantes en la superficie del sustrato puede aumentar o disminuir la adhesión dependiendo de si la energía de adsorción aumenta o disminuye, respectivamente. También se puede mejorar la adhesión de una

película proporcionando más centros de nucleación en el sustrato, como mediante el uso de un sustrato de grano fino o un sustrato pre recubierto con materiales adecuados. Los depósitos sueltos y porosos formados en condiciones de alta sobresaturación y bajo vacío son menos adherentes que los depósitos compactos [21].

1.5.4 Estructura metaestable

En general, las desviaciones frontales de los valores masivos de las constantes reticulares se encuentran solo en películas ultrafinas. Las constantes de la red pueden aumentar o disminuir, dependiendo de si la energía de la superficie es negativa o positiva, respectivamente. A medida que aumenta el grosor de la película, las constantes reticulares se acercan a los valores de volumen correspondientes. Una gran cantidad de materiales cuando se preparan en forma de película delgada exhiben nuevas estructuras metaestables que no se encuentran en los materiales en bulto correspondientes. Estas nuevas estructuras pueden deberse únicamente a las condiciones de depósito o pueden estar estabilizadas a la impureza/sustrato.

Algunas observaciones generales con respecto a estas nuevas estructuras en películas delgadas son las siguientes.

- (1) La mayoría de los materiales, en forma pura o en combinación con las impurezas apropiadas, pueden ser preparados en forma amorfa.
- (2) Los materiales a granel distorsionados de la estructura NaCl tienden a transformarse a la forma no distorsionada en películas delgadas.
- (3) Los compuestos de wurtzita se pueden preparar en forma de esfalerita y viceversa.
- (4) Las estructuras cúbicas centradas en el cuerpo (bcc) y hexagonales compactas (hcp) tienden a transformarse en estructuras cúbicas centradas en la cara (fcc). Algunos ejemplos comunes de tales estructuras anormales que se encuentran en películas delgadas son: Si amorfo, Ge, Se, Te y As; fcc Mo, Ta, W, Co y β -Ta, etc. (todo debido a las condiciones de depósito);

y fcc Cr/Ni, bcc Fe/Cu y fcc Co/Cu (todo debido a la influencia del sustrato). Tenga en cuenta que estas estructuras metaestables anormales se transforman en estructuras normales estables en el tratamiento térmico [21].

1.5.5 Relajación de solubilidad

Otra consecuencia del proceso de crecimiento de la película delgada es el fenómeno de relajación de la solubilidad. El proceso atomizador de crecimiento durante el co-depósito se permite el dopaje y la aleación de películas. Como las películas delgadas se forman a partir de especies atómicas, moleculares o iónicas individuales que no tienen restricciones de solubilidad en la fase de vapor, las condiciones de solubilidad entre diferentes materiales en la posición de código se relajan considerablemente. Esto permite la preparación de materiales multicomponentes, tales como aleaciones y compuestos, en una amplia gama de composiciones en comparación con los materiales a granel correspondientes. Por lo tanto, es posible tener materiales a medida con las propiedades deseadas, lo que agrega una nueva y emocionante dimensión a la tecnología de materiales. Un ejemplo importante de esta tecnología de materiales a medida es la formación de películas de Si amorfas hidrogenadas para su uso en celdas solares. La hidrogenación ha permitido variar el intervalo de banda óptica del Si amorfo de 1 eV a aproximadamente 2 eV y disminuir la densidad de los estados de enlace permitidos en el band-gap para que el dopaje (n y p) sea posible [21].

1.6 Métodos de depósito de películas delgadas

Los métodos típicos de depósito de películas delgadas se muestran en la figura 8. Los métodos de depósito están compuestos por el proceso de depósito físico de vapor (PVD) y el proceso de depósito químico de vapor (CVD) [21].

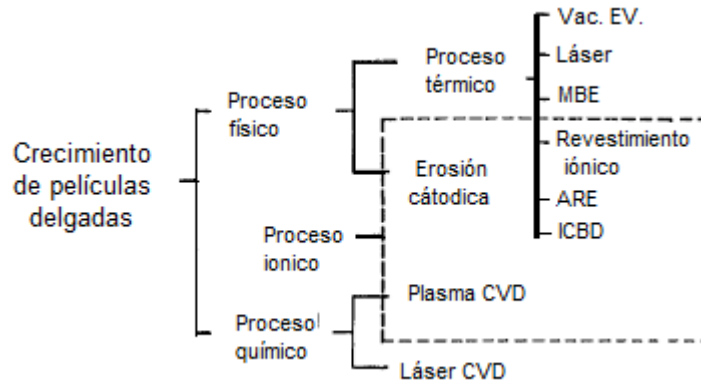


Figura 8. Procesos de depósito de película

1.6.1 Depósito físico de vapor (Physical Vapor Deposition)

El método de depósito físico de vapor (PVD) se divide en dos categorías; (1) evaporación térmica y (2) erosión catódica (sputtering).

Evaporación térmica: el proceso de evaporación térmica comprende la evaporación de los materiales fuente en una cámara de vacío por debajo de 1×10^{-6} Torr (1.3×10^{-4} Pa) y la condensación de las partículas evaporadas en un sustrato. Convencionalmente llamamos al proceso de evaporación térmica como "depósito al vacío". Se proponen varios tipos del proceso de evaporación térmica como se muestra en la figura 9.

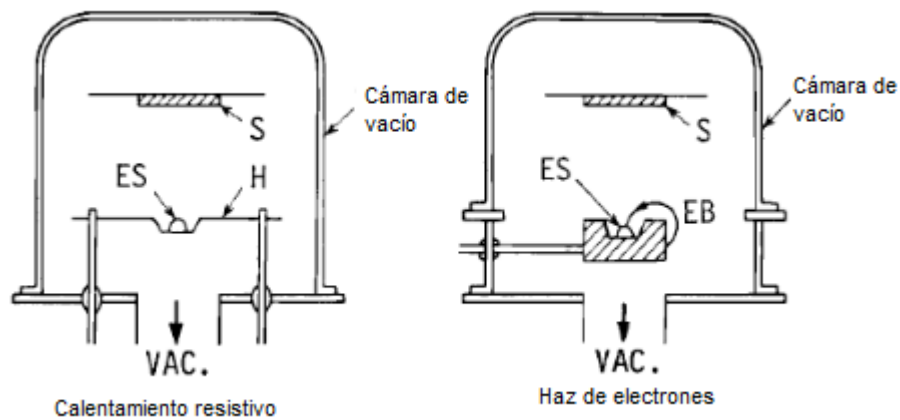


Figura 9. Proceso de evaporación térmica: ES, fuente de evaporación; S, sustrato; H, calentador; EB, fuente de haz de electrones.

El calentamiento resistivo se usa más comúnmente para el depósito de películas delgadas. Los materiales fuente son evaporados por el filamento calentado resistivamente, generalmente hecho de metales refractarios como W, Mo y Ta, con o sin revestimientos cerámicos. Crisoles de cuarzo, grafito, alúmina, berilio; el nitruro de boro y la circonia se usan con calentamiento indirecto. Los metales refractarios se evaporan por el depósito de haz de electrones, ya que los materiales fuente que tienen un alto punto de fusión no pueden evaporarse por simple calentamiento resistivo [21].

1.6.2 Erosión catódica o Sputtering

Cuando una superficie sólida se bombardea con partículas energéticas, como iones acelerados, los átomos de la superficie del sólido se dispersan hacia atrás debido a colisiones entre los átomos de la superficie y las partículas energéticas, como se muestra en la figura 10 a. Este fenómeno se llama "back-sputtering" o simplemente "sputtering". Cuando una lámina delgada es bombardeada con partículas energéticas, algunos de los átomos dispersos se transmiten a través de la lámina. El fenómeno se llama "transmisión-sputtering". La palabra "bombardeo" es sinónimo de "erosión catódica". La "desintegración catódica" y la "evaporación por impacto" también se usan en el mismo sentido. Se proponen varios sistemas de erosión catódica para el depósito de películas delgadas. Su diseño se muestra en la figura 10 b [21].

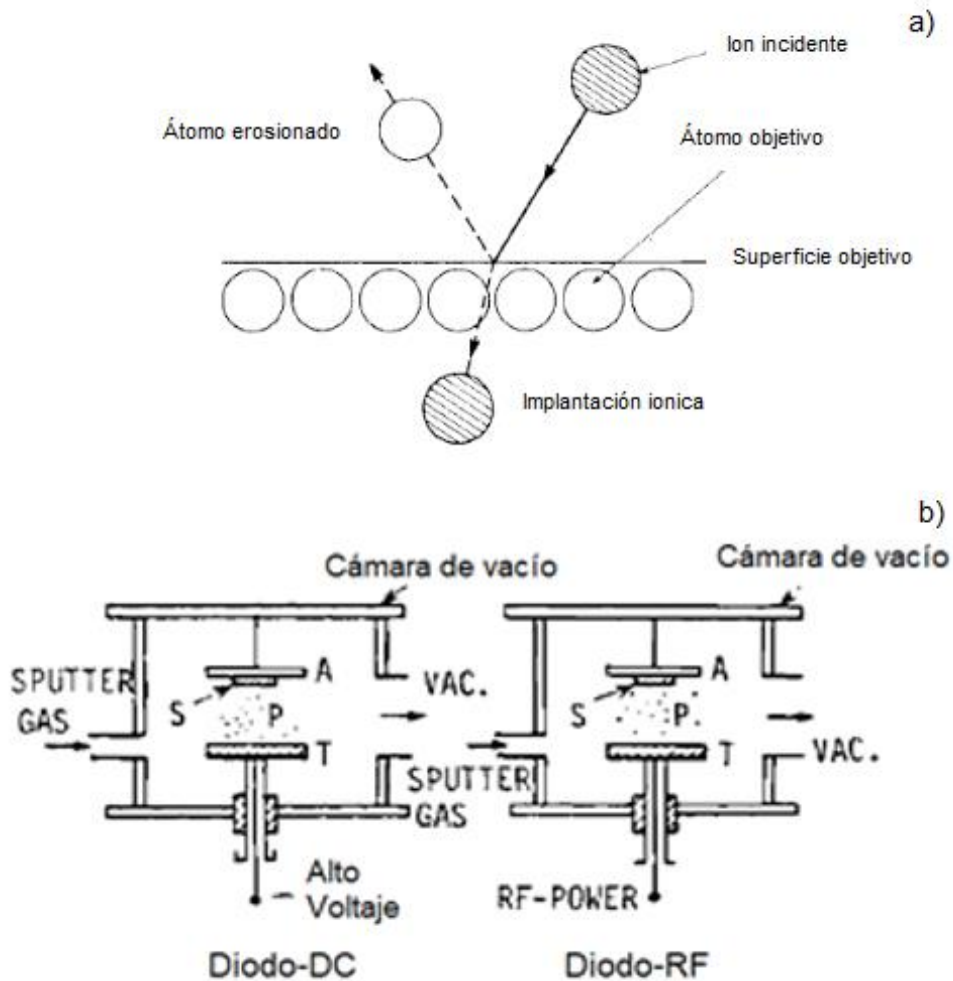


Figura 10. a) Procesos de erosión física b) sistema de erosión catódica; A, ánodo; T, blanco; S, sustrato; P, plasma.

En el sputtering de magnetrón se superpone un campo magnético sobre el cátodo y la descarga luminosa es paralela a la superficie del cátodo. Los electrones en la descarga luminiscente muestran movimiento cicloidal y el centro de la órbita se desplaza en una dirección de $\vec{E} \times \vec{B}$ con la velocidad de arrastre de E/B , donde \vec{E} y \vec{B} denotan el campo eléctrico en la descarga y el campo magnético transversal superpuesto, respectivamente. El campo magnético está orientado de tal manera que estos caminos de arrastre para los electrones forman un circuito cerrado. Este efecto de atrapamiento de electrones aumenta la tasa de colisión entre los electrones y las moléculas de gas sputtering. Esto le permite a uno bajar

la presión del gas de pulverización tan baja como 10^{-4} Torr, pero más típicamente 10 mTorr. En el Sistema de erosión catódica de magnetrón, el campo magnético aumenta la densidad del plasma, lo que conduce a aumentos de la densidad de corriente en el objetivo del cátodo, aumentando efectivamente la velocidad de erosión catódica en el objetivo. Debido a la baja presión de gas de trabajo, las partículas erosionadas atraviesan el espacio de descarga sin colisiones, lo que resulta en una tasa de depósito más alta que los sistemas de depósito de mayor presión [21].

La naturaleza de las películas depositadas se rige por los parámetros de depósito, incluida la velocidad de depósito, la temperatura del sustrato, los materiales del sustrato y la atmósfera de depósito. La composición química de las películas depositadas se rige por la temperatura del sustrato y/o la atmósfera de depósito. A bajas temperaturas del sustrato, la composición química de las películas depositadas coincide con la de los materiales fuente. A altas temperaturas del sustrato, la composición química de las películas depositadas difiere de los materiales fuente debido a la reevaporación de materiales de alta presión de vapor de las películas durante el depósito.

1.7 Caracterización de películas delgadas

La caracterización de las propiedades de la película delgada es indispensable para el estudio de materiales y dispositivos. La composición química, la estructura cristalina, las propiedades ópticas, las propiedades eléctricas y las propiedades mecánicas deben tenerse en cuenta al evaluar películas delgadas. En la figura 11 se puede observar un esquema que correlaciona las condiciones de crecimiento y las propiedades resultantes de las películas delgadas [21].

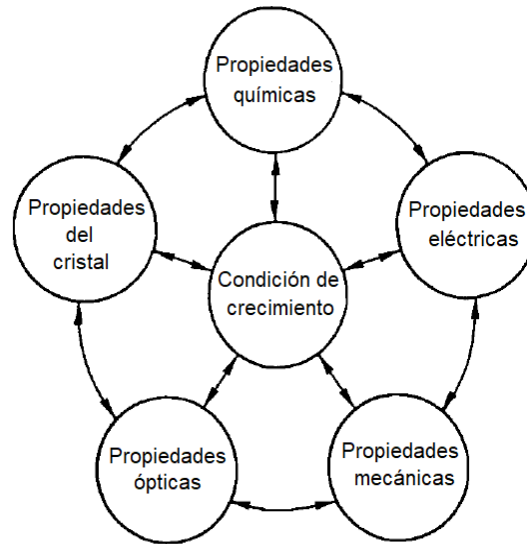


Figura 11. Correlaciones entre condiciones de crecimiento y las propiedades de las películas delgadas resultantes.

1.8 Fenómenos sputtering

Grove observó por primera vez en 1852 un tubo de descarga de gas de CC. Descubrió que la superficie del cátodo del tubo de descarga era erosionada por iones energéticos en la descarga de gas, y los materiales del cátodo se depositaban en la pared interna del tubo de descarga.

En ese momento, la erosión catódica se consideraba un fenómeno no deseado, ya que se destruyeron el cátodo y la rejilla del tubo de descarga de gas. Hoy, sin embargo, la erosión catódica se usa ampliamente para la limpieza y grabado de superficies, el depósito de películas delgadas, el análisis de la superficie y la capa superficial, y las fuentes de iones de erosión catódica. Las partículas energéticas en la erosión catódica pueden ser iones, átomos neutros, neutrones, electrones o fotones [21].

1.8.1 Rendimiento sputtering

El rendimiento de la erosión catódica S , que es la tasa de eliminación de átomos de superficie debido al bombardeo iónico, se define como el número

medio de átomos eliminados de la superficie de un sólido por ion incidente y está dado por:

$$S = \frac{\text{átomos removidos}}{\text{iones incidentes}} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

La erosión catódica es causada por las interacciones de las partículas incidentes con los átomos de la superficie del blanco.

El rendimiento de la erosión catódica estará influenciado por los siguientes factores;

1. energía de partículas incidentes
2. material del blanco a depositar
3. ángulos incidentes de partículas
4. estructura cristalina de la superficie objetivo

El rendimiento de la erosión catódica S puede medirse mediante los siguientes métodos

1. pérdida de peso del objetivo
2. disminución del espesor objetivo
3. recogida de los materiales erosionados
4. detección de partículas erosionadas en vuelo

1.8.2 Efectos del ángulo de incidencia

Los rendimientos de la erosión catódica varían con el ángulo de los iones incidentes. Fetz estudió la influencia de los iones incidentes en 1942 y, más tarde, Wehner estudió el tema en detalle (18,19). Los metales como Au, Ag, Cu y Pt que tienen altos rendimientos de erosión catódica muestran un "efecto angular" muy leve. Fe, Ta y Mo con bajos rendimientos de erosión catódica muestran un efecto de ángulo muy pronunciado. El rendimiento aumenta con el ángulo incidente y muestra un máximo en ángulos entre 60° y 80° , mientras que disminuye rápidamente para ángulos más grandes. La influencia del ángulo también se rige por la estructura de la superficie del blanco [21].

1.8.3 Estructura cristalina del objetivo

Es bien sabido que el rendimiento de la erosión y la distribución angular de las partículas erosionadas se ven afectadas por la estructura cristalina de la superficie del blanco. La distribución angular puede estar bajo la ley del coseno cuando el objetivo está compuesto de materiales policristalinos. La distribución angular no uniforme a menudo se observa desde el objetivo de cristal único.

Wehner estudió la distribución angular no uniforme de cristales individuales en detalle y encontró que aparecieron patrones depositados. Sugiere que cerca del umbral, los átomos pulverizados se expulsan en la dirección de los átomos cercanos. Por ejemplo, en Ag fcc la dirección de empaque cerrado corresponde a $\langle 110 \rangle$. Cuando se bombardea un objetivo Ag de fcc (111), aparecen tres patrones simétricos triples, ya que hay tres direcciones cercanas en el plano (III). La Tabla 1 muestra un resumen del patrón pulverizado para objetivos de cristal único.

A mayor energía iónica, se liberan átomos adicionales de las posiciones más numerosas donde los átomos vecinos pueden interferir con la dirección de las filas compactas. Esto causa desviaciones de estas direcciones [21].

Tabla 1. Patrón difuminado para blancos de cristal único.

Blanco	Estructura cristalina	Dirección del patrón erosionado
Ag	Fcc	<110>
W, Mo, α -Fe	Bcc	<111>
Ge	Diamante	<111>
Zn, Ti, Re	Hexagonal	<1120>, <2023>

Los rendimientos de erosión catódica de cristales de hcp para el bombardeo de pocos keV de Ar^+ exhiben: $S_{0001} > S_{1010} > S_{1120}$ para Mg, $S_{1010} > S_{0001} > S_{1120}$ para Zr, y $S_{0001} > S_{1010} > S_{1120}$ para Zn y Cd. El orden de estos rendimientos de erosión catódica se relaciona con el orden de la distancia interatómica t para la dirección [0001] y [1010] con un valor de c/a : $t_{0001} > t_{1010} > t_{1120}$ para Cd y Zn, $t_{1010} > t_{0001}$ para Mg y Zr. Los resultados típicos de estos experimentos se muestran en la figura 12.

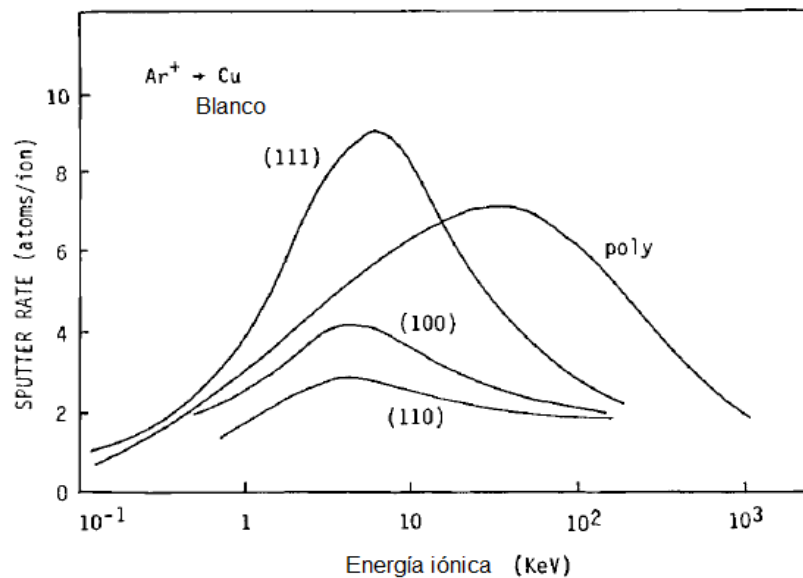


Figura 12. Dependencia energética de los rendimientos de erosión catódica de Ar^+ en (110), (100) y (111) planos de Cu (Roosendaal, 1983).

La experiencia ha demostrado que la composición química de la película depositada a partir de un blanco de aleación es muy cercana a la del blanco. Esto sugiere que la erosión catódica no se rige por procesos térmicos sino por un proceso de transferencia de impulso. Cuando la temperatura del objetivo es tan alta que la composición del objetivo de aleación cambia debido a la difusión térmica, las películas resultantes muestran una composición química diferente. Bajo una temperatura de sustrato aún más alta, las películas resultantes también muestran una composición química diferente debido a la reevaporación de las películas depositadas [21].

1.9 Átomos dispersados

1.9.1 Características de los átomos dispersados

En un sistema de erosión catódica convencional, los átomos erosionados generalmente se componen de átomos neutros y únicos del blanco, cuando el blanco es bombardeado con iones que tienen unos cientos de electronvoltios. Estos átomos erosionados están parcialmente ionizados, es decir, un pequeño porcentaje de los átomos erosionados, en la región de descarga del sistema de erosión catódica.

Para un blanco de aleación, las características de los átomos erosionados son similares a las del blanco de elemento único. A baja energía de iones incidentes, la mayoría de los átomos erosionados están compuestos por el único elemento de la aleación. Los grupos son predominantes cuando la energía iónica es superior a 10 keV [21].

1.9.2 Velocidad y trayectoria libre media

Velocidad de los átomos dispersados: la energía promedio de los átomos neutros erosionados es mucho mayor que la de los átomos evaporados térmicamente en el vacío. Este fenómeno fue observado por primera vez por Guentershulze, Mayer y Spron [21].

1.9.3 Mecanismos de sputtering

Se han propuesto dos modelos teóricos para la erosión catódica:

1. Teoría de la vaporización térmica. La superficie del blanco se calienta lo suficiente como para ser vaporizada debido al bombardeo de iones energéticos.
2. Teoría de la transferencia de impulso; Los átomos de la superficie del blanco se emiten cuando los momentos cinéticos de las partículas incidentes se transfieren a los átomos de la superficie del objetivo.

La teoría de la vaporización térmica fue apoyada por Hippel en 1926, Sommermeyer en 1935 y Townes en 1944 debido a sus observaciones experimentales de la distribución de emisiones de coseno de Kundsén. En ese momento, la teoría de la vaporización térmica se consideraba el mecanismo más importante.

La teoría de la transferencia de impulso fue propuesta por primera vez por Stark en 1908 y Compton en 1934. Los estudios detallados de Wehner en 1956, incluida la observación de patrones de puntos en la erosión catódica de un solo cristal, sugirieron que el mecanismo más importante no es la vaporización térmica sino el proceso de transferencia de impulso.

En la actualidad, se cree que la erosión catódica es causada por una cascada de colisión en las capas superficiales de un sólido [21].

1.9.4 Bombardeo

La primera colisión entre los iones incidentes y los átomos de la superficie del blanco se inicia con un evento de erosión catódica seguido de la segunda y tercera colisión entre los átomos de la superficie del blanco. El desplazamiento de los átomos de la superficie del blanco eventualmente será más isotrópico debido

a sucesivas colisiones y átomos pueden finalmente escapar de la superficie. La figura 13 muestra las características de la colisión por erosión catódica en la superficie objetivo [21].

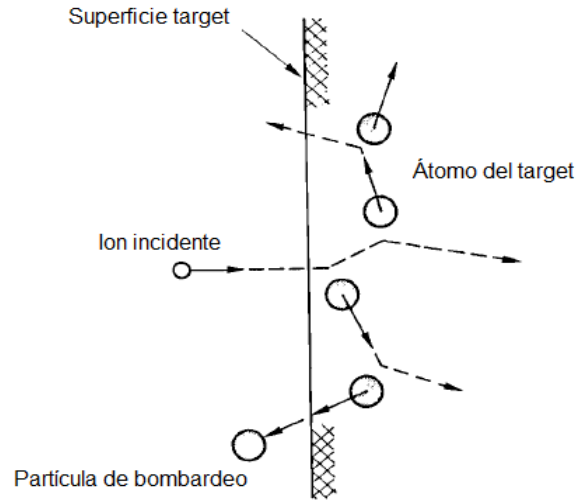


Figura 13. Iones incidentes y partículas erosionadas.

1.10 Sistemas de sputtering

Los avances tecnológicos en el proceso de erosión catódica en los últimos 10 años han permitido que los sistemas de erosión catódica sean ampliamente utilizados industrialmente como una alternativa importante a los sistemas convencionales de evaporación térmica y los sistemas de depósito químico en fase vapor. La comprensión de las descargas luminosas es importante para dominar el sistema de depósito de erosión catódica, ya que prácticamente todas las partículas energéticas incidentes se originan en el plasma.

En un sistema de erosión convencional, la presión del gas se mantiene por debajo de los Ps. Para iniciar la descarga, la presión de gas Ps bajo una separación de electrodo dada l se expresa mediante:

$$p_s \approx \lambda_0/l \quad \text{Ecuación 1.2}$$

donde λ_0 es la ruta libre de electrones en el gas de descarga, que viene dada por $\lambda_0 = 1/P_c$, donde P_c denota la sección transversal de colisión elástica entre electrones y átomos de gas. La P_c en Ne, Ar, Kr y Xe se muestra en la figura 14 tomando $P_c = 20\text{cm}^{-1}\text{Torr}^{-1}$ en Ar, a 100eV, λ se convierte en 0.05 cm. Poniendo $l=10$ cm, p_m se convierte en 5 mTorr. Esto sugiere que la presión del gas debe ser superior a 5 mTorr para iniciar la descomposición y formar la descarga [21].

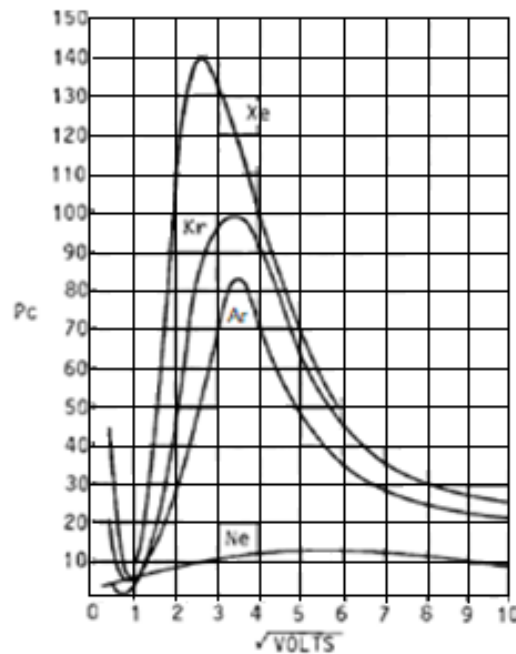


Figura 14. Probabilidad de colisión en Ne, Ar, Kr, Xe (Brown, 1959).

El proceso básico de ionización en una descarga de gas es el siguiente. Cuando los electrones chocan con las moléculas de gas, estos últimos se ionizan y aparecen iones positivos. La energía de los electrones debería ser mayor que la energía de ionización de las moléculas de gas. Al comienzo de la descarga, los electrones primarios del cátodo son acelerados por el campo eléctrico cerca del cátodo y una energía en exceso de la energía de ionización de las moléculas de gas. Estos electrones energéticos colisionan con las moléculas de gas y generan iones positivos antes de viajar al ánodo. Los iones positivos adhieren a la

superficie del cátodo, lo que resulta en la generación de electrones secundarios a partir de la superficie del cátodo. Los electrones secundarios aumentan la ionización de las moléculas de gas y generan una descarga autosostenida.

Cuando la corriente de descarga es inferior a 10^{-9} A, los electrones secundarios son insuficientes en número para causar suficiente ionización para producir una descarga autosostenida, como se muestra en la figura 15. La descarga autosostenida aparece cuando la corriente de descarga está por encima de 10^{-9} A. Esta descarga se caracteriza por efectos positivos de carga espacial en las regiones del borde del plasma [21].

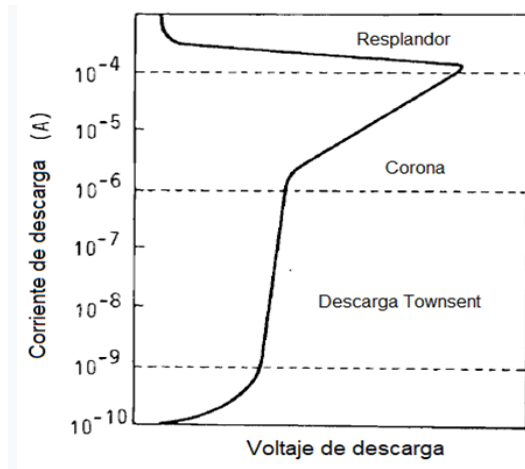


Figure 15. Una clasificación de descarga de gas para varias corrientes de descarga (Brown, 1959).

1.10.1 Descarga en un campo magnético

Voltaje de chispa en un campo magnético: en presencia de un campo magnético, los electrones en un tubo de descarga de gas muestran movimiento orbital alrededor de las líneas de fuerza magnéticas como se muestra en la figura 16. En la intensidad del campo magnético \vec{B} , el radio del movimiento orbital es $r = mv/e\vec{B}$, donde e , m y v son la carga de electrones, la masa y la velocidad, respectivamente [21].

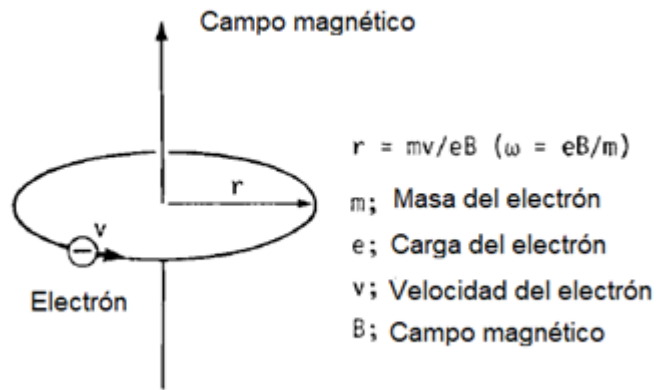


Figura 16. Movimiento cicloidal de electrones en un campo magnético.

Cuando el campo magnético se superpone longitudinalmente a la descarga de gas, los electrones en la descarga se enroscan alrededor de la línea de fuerza magnética. Esto reduce las pérdidas de electrones en la región de descarga y aumenta la densidad de corriente de descarga. Sin embargo, se observan fuertes efectos adicionales del campo magnético en presencia de un campo magnético transversal.

Cuando el campo magnético transversal B se superpone al campo eléctrico E , el electrón muestra un movimiento cicloidal con una velocidad angular $\omega = eB/m$ y un arrastre del centro de la órbita en la dirección de $\vec{E} \times \vec{B}$ con la velocidad de \vec{E} / B como se muestra en la figura 17. Estos movimientos de electrones aumentan la probabilidad de colisión entre electrones y moléculas. Esto le permite a uno bajar la presión del gas a tan solo 10^{-5} Torr [21].

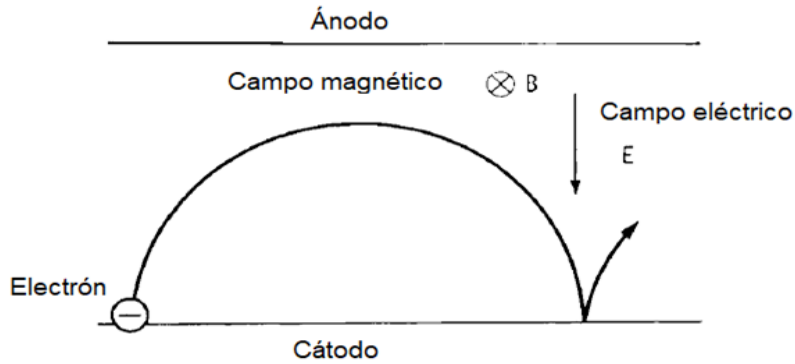


Figura 17. Trayectoria de electrones en un campo electromagnético cruzado.

1.10.2 Plasma en una descarga incandescente

En la columna positiva de la descarga incandescente hay un plasma compuesto por la misma cantidad de electrones e iones. La energía de los electrones e iones en el plasma se calcula de la siguiente manera: los electrones (masa m) e iones (masa M) en el plasma, cuya velocidad inicial es cero, son acelerados por el campo eléctrico E con una tasa de aceleración de Ee/m y Ee/M , respectivamente. La energía dada para el electrón y el ion del campo eléctrico E en el tiempo t se expresa por:

$$\begin{array}{l} (Eet)^2/2m \quad (electrón) \\ (Eet)^2/2M \quad (ion) \end{array} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

Como $m \ll M$, la mayor parte de la energía se transfiere al electrón desde el campo eléctrico en la etapa inicial. En descargas de baja presión de gas, la tasa de colisión entre electrones y moléculas de gas no es lo suficientemente frecuente como para que exista un equilibrio no térmico entre la energía de los electrones y las moléculas de gas. Entonces, las partículas de alta energía están compuestas

principalmente de electrones, mientras que la energía de las moléculas de gas está alrededor de la temperatura ambiente [21].

1.10.3 Sistemas de erosión catódica

Hay varios sistemas de erosión catódica para el depósito de película delgada. Sus diseños se muestran en la figura 18. Entre estos sistemas erosión catódica, el modelo básico es el sistema de erosión catódica de diodos de DC. Los otros sistemas de erosión catódica son sistemas mejorados de erosión catódica de diodos de DC [21].

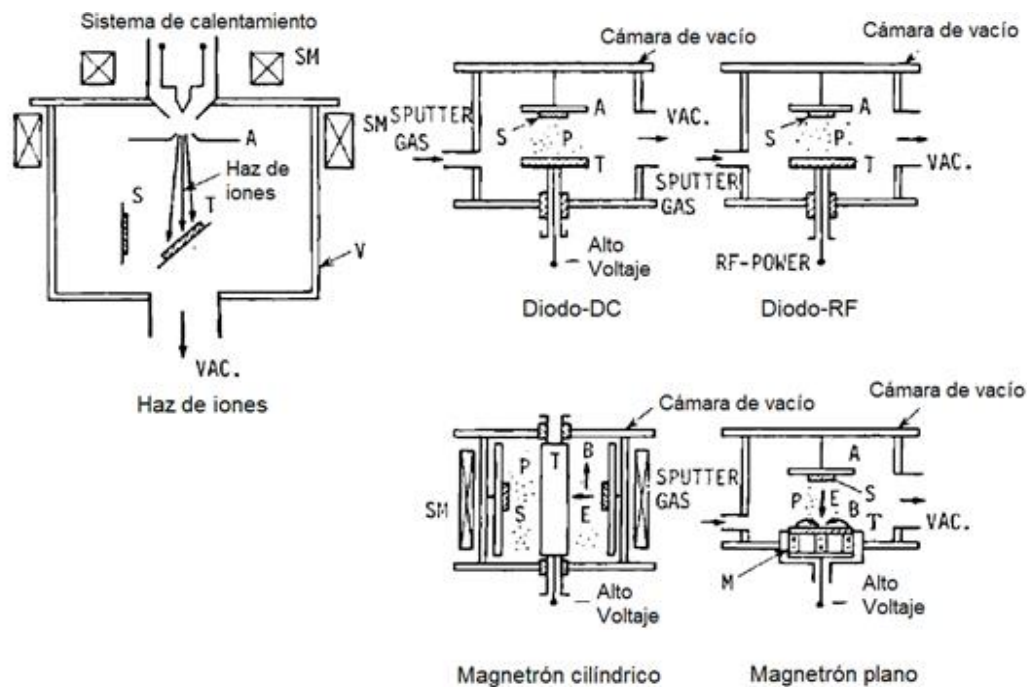


Figura 18. Configuraciones básicas de los sistemas de erosión catódica.

1.10.4 Sputtering de diodos de DC

El sistema de bombardeo con diodos de DC está compuesto por un par de electrodos planos. Uno de los electrodos es un cátodo frío y el otro es un ánodo. La superficie superior del cátodo que mira hacia el plasma está cubierta con un material objetivo y el reverso está refrigerado por agua. Los sustratos se colocan

en el ánodo. Cuando la cámara de erosión catódica se mantiene en gas Ar a 0.1 Torr y se aplican varios kilovoltios de voltaje de DC con resistencia en serie de 1 a 10 nudos entre los electrodos, se inicia la descarga luminiscente. Los iones Ar en la descarga luminiscente se aceleran en la caída del cátodo y erosionan el objetivo, lo que resulta en el depósito de una película delgada sobre los sustratos.

En el sistema de diodos de DC, las partículas erosionadas chocan con las moléculas de gas y finalmente se difunden hacia el sustrato, ya que la presión del gas es muy alta y la trayectoria libre media de las partículas erosionadas es menor que el espacio entre los electrodos. La cantidad de material erosionado depositado en una unidad de área de sustrato W viene dada por:

$$W \simeq k_1 W_0 / pd \quad \text{Ecuación 1.4}$$

y la tasa de depósito R viene dada por:

$$R = W/t \quad \text{Ecuación 1.5}$$

donde k_1 es una constante, W_0 es la cantidad de partículas erosionadas del área del cátodo de la unidad, p es la presión del gas de descarga, d es la separación del electrodo, W es la densidad de las películas erosionadas y t es el tiempo de erosión catódica.

La cantidad de partículas erosionadas del área del cátodo unitario W_0 viene dada por:

$$W_0 = (j_+/e) st(A/N) \quad \text{Ecuación 1.6}$$

donde j_+ es la densidad de corriente de iones en el cátodo, e es la carga de electrones, S es el rendimiento de la erosión, A es el peso atómico de los materiales erosionados y N es el número de Avogadro. Con la suposición de que la corriente de iones es casi igual a la corriente de descarga I_s y el rendimiento de la erosión es proporcional al voltaje de descarga V_s , las cantidades totales de

partículas erosionadas se convierten en V_{slst}/pd . Por lo tanto, el depósito erosionado es proporcional a V_{slst} [21].

1.10.5 Sputtering de Diodo RF

Mediante la simple sustitución de un objetivo de aislante por el objetivo de metal en un sistema de erosión catódica con diodos de CC, la descarga de incandescencia por bombardeo no puede mantenerse debido a la acumulación inmediata de una carga superficial de iones positivos en el lado frontal del aislante. Para mantener la descarga luminiscente con un objetivo de aislante, la fuente de alimentación de voltaje de CC se reemplaza por una fuente de alimentación de RF. Este sistema se llama sistema de erosión catódica RF.

Robertson y Clapp observaron la emisión en la descarga de RF en 1933. Descubrieron que la superficie de vidrio del tubo de descarga se erosionaba durante la descarga de RF. En la década de 1960, la erosión catódica en la descarga de RF se utilizó para depositar películas finas dieléctricas y se desarrolló un práctico sistema de erosión catódica de RF. Actualmente, el sistema de erosión catódica de RF mantiene una posición importante en el depósito de películas delgadas. Un sistema típico de erosión catódica se muestra en la figura 19 [21].

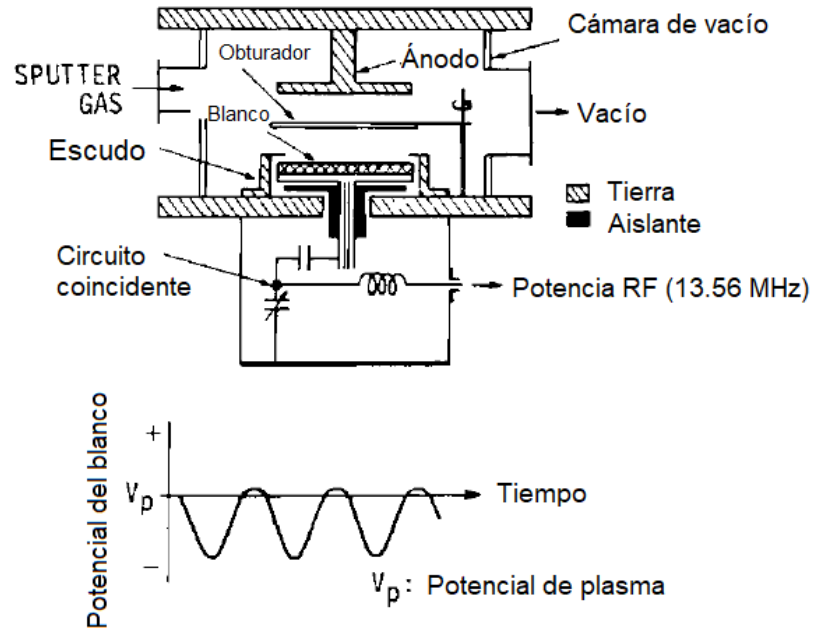


Figura 19. Sistema de erosión catódica de diodos RF.

El sistema de bombardeo de diodos RF requiere una red de adaptación de impedancia entre la fuente de alimentación y la cámara de descarga. La impedancia de la fuente de alimentación RF es casi siempre 50Ω . La impedancia de la descarga luminosa es del orden de 1 a $10k\Omega$.

En el sputtering de diodos RF, la densidad de corriente objetivo está dada por:

$$i_s \approx C \, dV/dt \quad \text{Ecuación 1.7}$$

donde C es la capacitancia entre el plasma de descarga y el blanco, dV/dt denota las variaciones de tiempo del potencial de superficie del blanco. Esto indica que el aumento de la frecuencia aumenta las corrientes iónicas del blanco. En sistemas prácticos, la frecuencia utilizada es 13.56 MHz.

Tenga en cuenta que en el sistema de descarga de RF la presión de funcionamiento se reduce a 1 mTorr, ya que el campo eléctrico de RF en la cámara de descarga aumenta la probabilidad de colisión entre electrones secundarios y moléculas de gas. En el sistema de erosión catódica, se conecta

un condensador de bloqueo entre la red correspondiente y el blanco. El área objetivo es mucho más pequeña que el ánodo conectado a tierra y la pared de la cámara. Esta configuración asimétrica del electrodo induce un voltaje de polarización negativo en el blanco, y esto provoca una erosión catódica en el sistema de RF. El voltaje de polarización está en el orden de la mitad del voltaje pico a pico de la fuente de alimentación de RF [21].

1.10.6 Magnetron Sputtering

La erosión catódica a baja presión es una de las técnicas más prometedoras para la producción de dispositivos de película delgada. Se puede hacer una amplia variedad de películas delgadas con poca contaminación de película y con una alta razón de depósito mediante esta técnica.

En la década de 1970, la erosión catódica de magnetron se utilizó más ampliamente para sus aplicaciones potenciales para circuitos integrados de Si, así como para otros procesos de recubrimiento de película delgada. Hoy en día, tiene un uso práctico a gran escala en industrias que van desde la microelectrónica, los automóviles, el vidrio arquitectónico y los recubrimientos duros. Dos tipos de sistemas de erosión catódica de magnetron se utilizan ampliamente para el depósito de película delgada.

Uno es de tipo cilíndrico, el otro es de tipo plano. Dentro del blanco del cátodo, los imanes permanentes están incrustados de modo que el campo magnético resultante sea de varios cientos de gauss. La descarga luminosa se concentra en la región de alto campo magnético, se observa un brillo de cátodo circular. La superficie del cátodo no es uniforme debido al brillo circular del cátodo [21].

1.10.7 Haz de iones para Sputtering

En el sistema de descarga luminiscente, la presión del gas es tan alta que las películas erosionadas son irradiadas por las moléculas de gas durante el crecimiento de la película delgada. Esto provoca la inclusión de moléculas de gas en las películas erosionadas. En el sistema de erosión iónica del haz de iones, los

iones incidentes se generan en la fuente de iones. El objetivo está unido por el haz de iones en un canalizador de bombardeo separado de la fuente de iones.

1.10.8 Target para Sputtering

El objetivo generalmente está hecho de un metal o un disco de aleación. Los discos sinterizados prensados en caliente se utilizan para depositar películas delgadas compuestas. El diámetro es de 5 a 8 cm cuando se usa para investigación, y de 15 a 30 cm para producción. Una placa rectangular también se utiliza para una producción [21].

Referencias

- [1] F.H. Wang, J.C. Chao, H.W. Liu, T.K. Kang, *Journal of Nanomaterials*, (2015), 11 pages.
- [2] Y. Liu, Y. Li, H. Zeng, *Journal of Nanomaterials*, (2013), 9 pages.
- [3] H. Y. Xu, Y. C. Liu, R. Mu et al., *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 12, (2005).
- [4] P. Banerjee, W.J. Lee, K.R. Bae, S. B. Lee, G. W. Rubloff, *Journal of Applied Physics*, vol.108, no. 4, (2010).
- [5] T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto, T. Yamamoto, *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 12, (2010).
- [6] Alberti A., Pellegrino G., Condorelli G. G., Bongiorno C, Morita S., La Magna A., Miyasaka T. *J. Phys. Chem. C*, 118, (2014) 6576–6585.
- [7] R. Félix, M. Peres, S. Magalhaes, *Journal of Nanomaterials*, (2015) 11 pages.
- [8] G. G. Rusu, A. P. Rambu, V. E. Buta, M. Dobromir, D. Luca, M. Rusu, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 123, no. 1, (2010), pp. 314–321.
- [9] N. G. Nguyen, V. T. T. Ho, and L.-S. Hong, *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 18, Article ID181912, 2013.
- [10] J. A. Alvarado, A. Maldonado, H. Juarez, M. Pacio, *Journal of Nanomaterials*, (2013), 9 pages.
- [11] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R. C. C. Monteiro, P. Vilarinho, *Surface and Coatings Technology*, vol. 180-181, (2004) pp. 659–662.
- [12] P. P. Sahay, R. K. Nath, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 134, no. 2, (2008) pp. 654–659.

- [13] Grant Drewelowb, Austin Reedb, *Applied Surface Science*, 484 (2019) 990–998.
- [14] Dr. Hadis Morkoç, Ümit Özgür, *Fundamentals Materials and Device Technology* (2009).
- [15] Yuzhi Gao, Lorena Marín, *J. Phys. Chem. C*, 121, (2017) 12780–12788.
- [16] Chan Ho Yoo, Young Soo No, Su Youn Kim, Tae Whan Ki, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 60, No. 10, (2012), pp. 1695~1699.
- [17] Chien-Yie Tsay, Wei-Tse Hsu, *Materials*, 10, (2017), 1379.
- [18] I. Cosmea, S. Vázquez y Parraguirrea, *Surface & Coatings Technology*, 372 (2019) 442–450.
- [19] Frank Maldonado, Arvids Stashans, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71 (2010) 784–787.
- [20] Ravindra G. Waykar, Amit S. Pawbake, *J Mater Sci: Mater Electron*, 27 (2016) 1134–1143.
- [21] Kiyotaku Wasu, Shigeru Hayakawa, *Handbook of Sputter Deposition Technology*, (1995).
- [22] Chong Tong, Juhyung Yun, Yen-Jen Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, (2016), 3985 – 3991.
- [23] C. Zubizarreta, E. G-Berasategui, I. Ciarsolo, *Applied Surface Science*, (2016)

Capítulo 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Metodología

La figura 20 muestra el diagrama de flujo del desarrollo experimental realizado para la obtención y caracterización de películas delgadas de AZO mediante la técnica de erosión catódica variando la potencia de plasma durante el proceso de depósito.

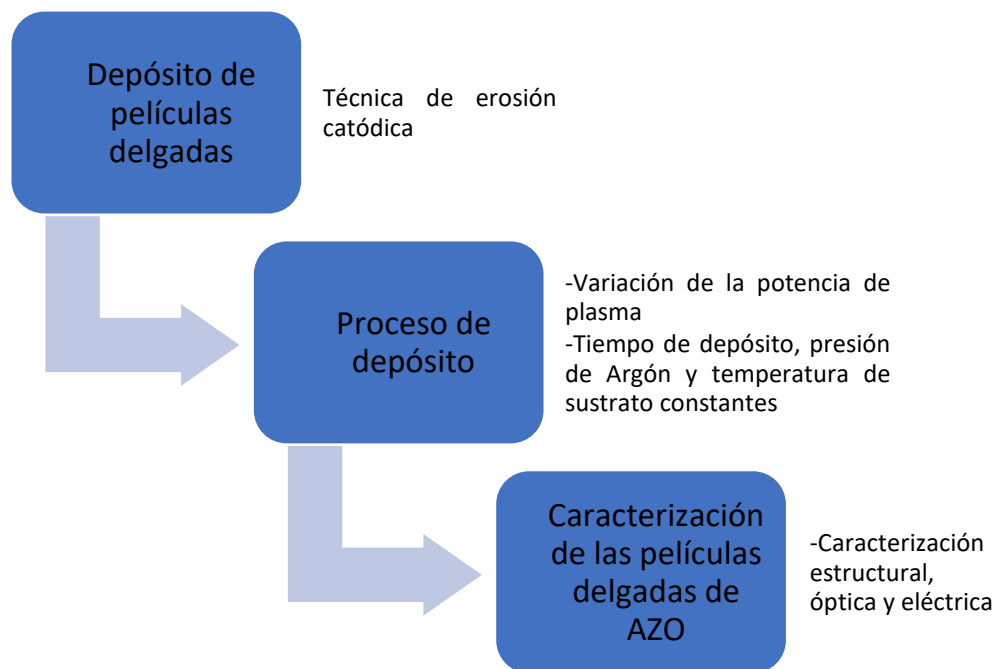


Figura 20. Desarrollo experimental para la obtención y caracterización de las películas AZO.

Los materiales utilizados para la obtención de las películas de AZO fueron sustratos de vidrio corning de 2.5 cm x 7 cm x 1.1 mm de espesor. Como precursor se utilizó un blanco de ZnO con 2% Al₂O₃ (pureza del 99.999% porcentaje

atómico). Además, se utilizó gas argón de ultra alta pureza (99.999 %) como gas de bombardeo en el proceso de depósito, utilizando una fuente de alimentación con una frecuencia de 13.56 MHz. La variación de la potencia de plasma se llevó a cabo en forma ascendente y descendente según el tipo de modulación, como se muestra en la figura 21. Con un intervalo de potencia entre 105-125 W, los parámetros de depósito para las diferentes rampas aplicadas: “V” (tabla 2), “W” (tabla 3), “WW” (tabla 4), “WWWW” (tabla 5), se muestran a continuación. El tiempo de trabajo fue de 180 minutos para la obtención de todas las películas.

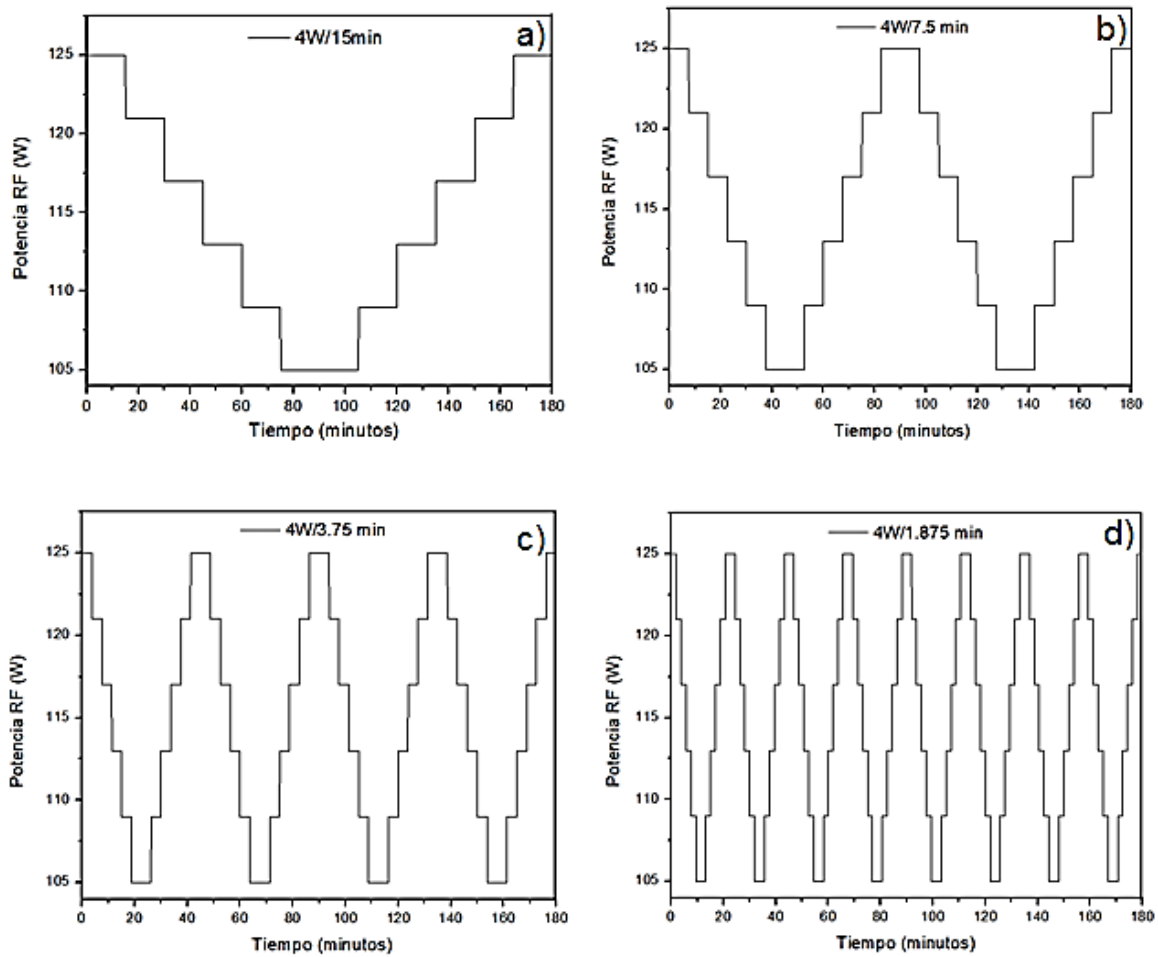


Figura 21. Tipos de rampa de potencia aplicadas, a) rampa V, b) rampa W, c) rampa WW, y d) rampa WWWW.

Tabla 2. Parámetros de depósito para la obtención de películas delgadas de AZO a una presión de 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr y una rampa de potencia de V.

Identificación	Potencia Aplicada	Rampa aplicada	Tiempo de depósito	Presión de trabajo
V5	125-105 W	V	3 h	5 mTorr
V8	125-105 W	V		8 mTorr
V10	125-105 W	V		10 mTorr
V12	125-105 W	V		12 mTorr
V16	125-105 W	V		16 mTorr
V20	125-105 W	V		20 mTorr

Tabla 3. Parámetros de depósito para la obtención de películas delgadas de AZO a una presión de 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr y una rampa de potencia de W.

Identificación	Potencia Aplicada	Rampa aplicada	Tiempo de depósito	Presión de trabajo
W5	125-105 W	W	3 h	5 mTorr
W8	125-105 W	W		8 mTorr
W10	125-105 W	W		10 mTorr
W12	125-105 W	W		12 mTorr
W16	125-105 W	W		16 mTorr
W20	125-105 W	W		20 mTorr

Tabla 4. Parámetros de depósito para la obtención de películas delgadas de AZO a una presión de 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr y una rampa de potencia de WW.

Identificación	Potencia Aplicada	Rampa aplicada	Tiempo de depósito	Presión de trabajo
WW5	125-105 W	WW	3 h	5 mTorr
WW8	125-105 W	WW		8 mTorr
WW10	125-105 W	WW		10 mTorr
WW12	125-105 W	WW		12 mTorr
WW16	125-105 W	WW		16 mTorr
WW20	125-105 W	WW		20 mTorr

Tabla 5. Parámetros de depósito para la obtención de películas delgadas de AZO a una presión de 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr y una rampa de potencia de WWWW.

Identificación	Potencia Aplicada	Rampa aplicada	Tiempo de depósito	Presión de trabajo
WWWW5	125-105 W	WWWW	3 h	5 mTorr
WWWW8	125-105 W	WWWW		8 mTorr
WWWW10	125-105 W	WWWW		10 mTorr
WWWW12	125-105 W	WWWW		12 mTorr
WWWW16	125-105 W	WWWW		16 mTorr
WWWW20	125-105 W	WWWW		20 mTorr

Para la obtención de películas delgadas de AZO, se utilizó un sistema de erosión catódica INTERCOVAMEX (figura 22), este equipo está conformado esencialmente por una cámara principal de acero inoxidable (a), en la que se encuentra el magnetrón y el portamuestras, esta cámara de depósito puede llegar

a vacíos de 10^{-6} Torr. También cuenta con una pre-cámara (b) que es manipulada por un brazo manual (c), una bomba mecánica y una bomba turbo para la cámara y pre-cámara, y finalmente un sistema de control (d).

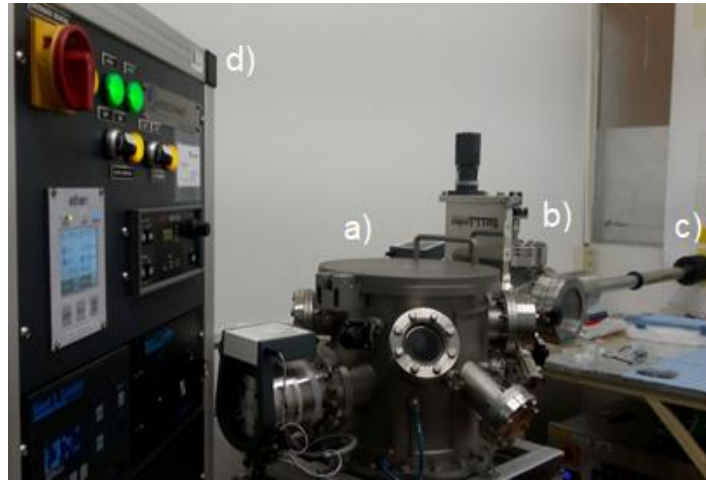


Figura 22. Sistema de erosión catódica.

2.2 Caracterización estructural

2.2.1 Difracción de rayos X

A partir del análisis de Difracción de Rayos X se determinó la fase cristalina de las películas delgadas de AZO (XRD), en un equipo Bruker D8 (figura 23), con radiación $K\alpha$ de cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), todas las mediciones fueron realizadas a una potencia de 40kV y una corriente de 40mA con un ángulo de difracción 2θ entre 20° y 70° con un paso de $0.02^\circ/2s$. Cada uno de los difractogramas obtenidos fue comparado con las tarjetas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) con el fin de identificar las fases cristalinas presentes.



Figura 23. Equipo de Difracción de Rayos X.

2.2.3 Microscopía electrónica de barrido y Espectrometría de dispersión de Energía

La morfología de las películas delgadas AZO fueron caracterizadas utilizando el equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), para determinar la composición elemental se utilizó el equipo de Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS) en un equipo JEOL JSM-6610LV (figura 24), Scanning Electron Microscope, detector INCA x-act OXFORD Instruments, utilizando bajo vacío.



Figura 24. Microscopio electrónico de barrido.

2.2.4 Microscopía de Fuerza atómica

Se obtuvieron imágenes de la topografía de las muestras obtenidas con un microscopio de fuerza atómica (AFM) de la compañía NanoSurf, modelo Modelo EasyScan 2 (figura 25), en modo contacto utilizando una cabeza con capacidad de barrido de un área de 70 micras x 70 micras.

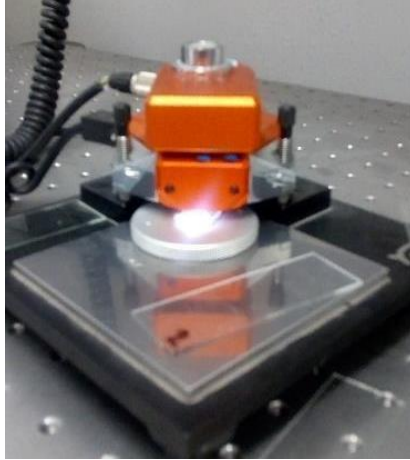


Figura 25. Microscopio de fuerza atómica.

2.2.5 Perfilometría

Se utilizó un Perfilometro Dektak 150 de superficie con una punta de diamante (stylus) de forma L (figura 26). El tiempo de medición fue de 10 segundos, con un radio de 12.5 μm y una fuerza de 15 mg.

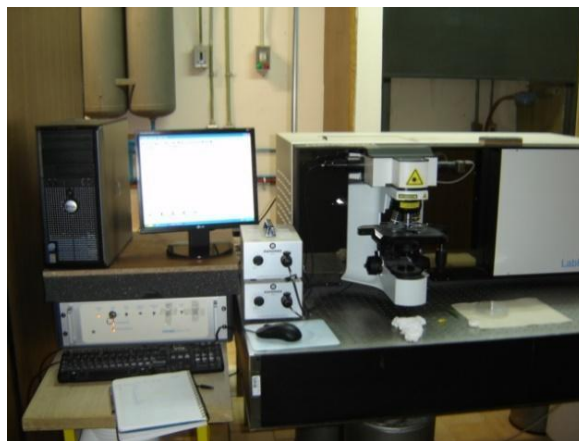


Figura 26. Equipo de perfilometría.

2.3 Caracterización eléctrica

2.3.1 Efecto Hall

Las propiedades eléctricas de las películas se determinaron con un sistema de efecto Hall de la compañía Ecopia, modelo HMS-5000 (Ecopia, Waterloo, ON, Canadá), utilizando un campo magnético de 0,5 T. En la figura 27 se puede observar el sistema de efecto Hall utilizado para la obtención de los valores de resistividad, concentración de portadores y movilidad.



Figura 27. Sistema de efecto Hall.

2.4 Caracterización óptica

2.4.1 Espectroscopia UV-VIS

Las mediciones de transmitancia se realizaron en un espectrómetro UV-Vis-NIR con un rango espectral en longitud de onda (nm) de 300-1500. La resolución espectral (0.05-0.2). El equipo utilizado para estas mediciones se muestra en la figura 28.



Figura 28. Espectrofotómetro UV - Vis - NIR.

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las películas de AZO fueron obtenidas por la técnica de sputtering aplicando diferentes rampas de potencia manteniendo constante la presión y temperatura de depósito como se mencionó en el desarrollo experimental.

3.1. Análisis de Difracción de rayos X

3.1.1. Rampa V

Los patrones de XRD obtenidos de las películas delgadas de AZO aplicando una rampa de potencia en forma de “V” a diferentes presiones, con un tiempo de depósito de 3 horas son mostrados en la figura 29. Los picos de difracción obtenidos para todas las películas se pueden indexar [JCPDS 01-75-0576], a la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita. La figura 29 a) muestra el patrón de difracción del blanco de AZO ($\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 98/2 wt%, pureza 99.99%), donde se logran observar los picos de difracción estrechos y un máximo de intensidad de la fase cristalina del ZnO, localizados en los ángulos 31.8° , 34.5° , 36.3° , 56.7° y 63.0° , del mismo modo se observan dos picos de menor intensidad localizados en 47.6° y 68.1° . La existencia del plano (103) puede estar relacionada con una comprensión fundamental del proceso de erosión de crecimiento de las películas delgadas de AZO. [1] Desde un punto de vista general, se enfatiza en la literatura que las películas delgadas de alta calidad de AZO deben estar compuestas de pequeños nanocristales con una orientación cristalográfica preferencial (002) normal al eje C. Varios trabajos informan que los planos de orientación (103) y (002) son dominantes en películas delgadas de AZO obtenidas por erosión catódica [7, 10, 11].

La figura 29 b) muestra el patrón de difracción de la película de AZO depositada a 5 mTorr, donde se logran observar dos picos de difracción uno ancho localizado en 33.98° con un máximo de intensidad de 47.26 cuentas y un pico de menor intensidad localizado en 62.26° . A una presión de 8 mTorr (figura 29 c) se observa un ensanchamiento del pico en 34.18° , esto puede ser atribuido a la disminución del tamaño de cristal (ver tabla 7) y un cambio en el máximo de intensidad de 90.23, además de observarse un pico en 62.26° .

Por otra parte, podemos observar en los difractogramas de Rayos X (figura 29 d), que el pico es más estrecho a una presión de 10 mTorr, respecto a las otras presiones de depósito; esto podría ser debido a que a esta presión tenemos el tamaño de cristal más grande de 14 nm, el cual fue calculado mediante la ecuación de Scherrer. Además, de la primera figura se puede observar que hay un incremento en la intensidad del pico localizado en 34.21° que es de 180.2 cuentas junto con el pico localizado en 62.26° donde también es posible observar un incremento de intensidad de 28.63 cuentas. A una presión de trabajo de 12 mTorr (figura 29 e) observamos un desplazamiento del pico localizado en 34.05° así como una disminución en la intensidad la cual es de 125.3 cuentas, esto puede ser atribuido a una mayor tensión uniforme perpendicular a los planos de difracción en la red cristalina de ZnO [26], así mismo hay una ligera disminución en la intensidad (26.87 cuentas) del pico en 62.3° . Similarmente a 16 mTorr (figura 29 f) se observa un corrimiento del pico localizado en 34.06° con una intensidad de 144.2, y un pico localizado en 62.3° con una intensidad de 25.15 cuentas, además hay una pequeña disminución en el ancho del pico localizado en 34.06° debido al aumento del tamaño de cristal (ver tabla 7). Finalmente, la figura 29 g) corresponde a la muestra depositada a 20 mTorr, en esta se puede observar que el pico localizado en 34.08° tiene la mayor intensidad hasta 189.5 cuentas, así como el pico localizado en 62.3° , el cual de igual forma tiene la mayor intensidad de hasta 31.6 cuentas respecto al resto de las muestras, además presenta un menor ensanchamiento, con respecto a las muestras a 5, 8, 12 y 16 mTorr, lo que significa que el tamaño de cristal es más grande.

El ensanchamiento de los picos de ZnO, puede ser atribuido a la disminución del tamaño de cristal [10] que es variable, según la presión de depósito de trabajo. Cabe mencionar que ningún pico de Al₂O₃ puede ser observado, esto es debido al bajo porcentaje en la mezcla del blanco (98%ZnO-2%Al₂O₃).

En el espectro de XRD (figura 29 g) se puede observar que la intensidad del plano (002) es mayor a una presión de depósito de 20 mTorr y la menor intensidad de ese pico preferencial se tiene a una presión de depósito de 5mTorr. También se puede apreciar que cuando la intensidad en el plano (002) aumenta, también aumenta la intensidad en el plano (103). Las intensidades de todos los picos de difracción de las películas de AZO cambian debido a la orientación preferencial de los planos de los cristales del ZnO a diferentes presiones de trabajo [1].

El plano cristalográfico (103) detectado en los difractogramas de rayos X de películas delgadas basadas en ZnO es atribuido a diferentes fenómenos, como la estructura policristalina, crecimiento lateral en bulto, deformación de la estructura reticular y la textura de la capa superficial. Sin embargo, las características de los cristales del plano (103) en las mediciones de XRD siguen sin estar claras. Wang y col. proponen la idea de que este plano cristalográfico, está relacionado con una capa superficial formada por una región de crecimiento muy activa durante el depósito de película, en la que el movimiento y la difusión de los átomos son más libres que los de la masa. Por lo tanto, el proceso de crecimiento en esta capa superficial es más probable que sea como las primeras etapas de crecimiento, que están influenciadas por la temperatura de depósito y en las primeras etapas por la naturaleza del sustrato. Además, un sustrato de vidrio promueve la formación de nucleación aleatoria, islas, e influye en el movimiento y la difusión de los átomos [2].

Tabla 6. Parámetros de depósito para las películas AZO aplicando una rampa de potencia en forma de V.

Potencia	Rampa	Presión	Tiempo de depósito
125-105 W	V	5, 8, 10, 12, 16, 20 mTorr	3 horas

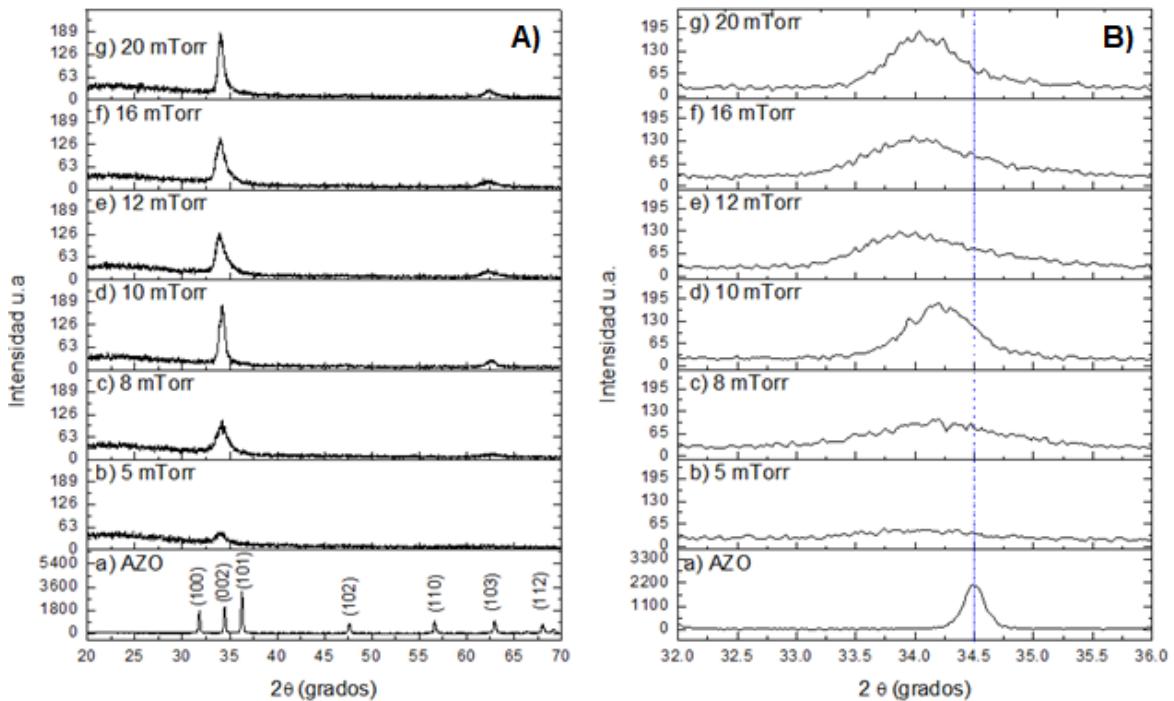


Figura 29. Patrón XRD de las películas de AZO, aplicando una rampa de potencia de “V” obtenidas a diferentes presiones: A): a) AZO b) 5 mTorr, c) 8 mTorr, d) 10 mTorr, e) 12 mTorr, f) 16 mTorr y g) 20 mTorr, B): ampliación del pico con orientación preferencial (002).

En la figura 30 podemos observar la gráfica del tamaño de cristal de las películas AZO (utilizando ecuación de Scherrer) que fueron depositadas a diferentes presiones (5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr) aplicando una rampa de potencia en forma de V. Como se puede apreciar no se tiene una tendencia respecto al tamaño y a la presión aplicada con este tipo de rampa. Existe una baja correlación entre los parámetros utilizados y esto se ve reflejado en el coeficiente de determinación que es de 0.2245.

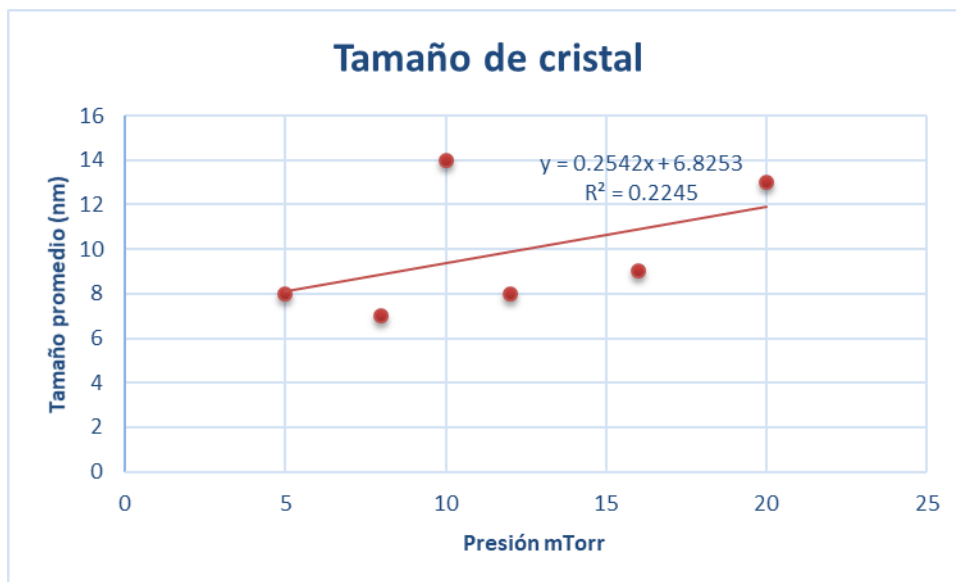


Figura 30. Gráfica del tamaño de cristal de las películas depositadas con una rampa de potencia en forma de “V”.

Tabla 7. Tamaño promedio de cristal de las películas AZO aplicando una rampa en forma de “V”.

Presión	Tamaño promedio (nm)
5	8
8	7
10	14
12	8
16	9
20	13

3.1.2. Rampa W

En la figura 31 a) se presenta el patrón de XRD del blanco de AZO (ZnO/Al₂O₃, 98/2 wt%, pureza 99.99%), en esta figura se puede observar que los picos de difracción de la muestra son muy estrechos e intensos para la fase cristalina del ZnO. En la figura 31 b y c) se muestra la película de AZO depositada a 5 y 8 mTorr de presión respectivamente, se observa un pico de difracción localizado en 33.94° (5 mTorr) y 34.08° (8mTorr). La intensidad a 5 mTorr (60.5) es menor que a 8 mTorr (66.7). En ambos difractogramas se puede observar la señal del sustrato

(vidrio), debido al espesor de las películas (aprox. 100nm). El tamaño de cristal de ambas películas es de 9 nm.

En la figura 31 d, (10 mTorr) se observan los dos picos característicos para los depósitos AZO por la técnica de erosión catódica, localizados en 33.9° con una intensidad de 275 y otro en 62.3° con una intensidad de 49.2. A 12 mTorr de presión (figura 31 e) se puede observar un incremento en la intensidad del pico localizado en 33.9° la cual es de 283.8 y en el pico localizado en 62.3° con una intensidad de 53.4. A una presión de trabajo de 16 mTorr (figura 31 f) se observó a un ángulo de 33.9° un pico con una intensidad de 335.5 y en 62.3° una intensidad de 64.5. El tamaño de cristal a 10, 12 y 16 mTorr fue de 8 nm. Finalmente, la figura 31 g) corresponde a la muestra depositada a 20 mTorr, en esta se puede observar que el pico localizado en 33.9° tiene una intensidad de 341.8 mientras que el pico localizado en 62.3° la intensidad fue de 60.8, el tamaño de cristal a esta presión fue de 9 nm. Aplicando una rampa ascendente y descendente en forma de “W” se pudo observar que con el incremento de la presión de trabajo se favorece la orientación preferencial en el plano (002) y el tamaño de cristal puede oscilar entre 8 y 9 nm. También se pudo observar que las muestras a 10, 12, 16 y 20 mTorr presentaron un corrimiento en el ángulo 34.5° hacia la izquierda lo cual está relacionado con la tensión uniforme perpendicular a los planos de difracción [26].

Tabla 8. Parámetros de depósito para las películas AZO aplicando una rampa de potencia en forma de “W”.

Potencia	Rampa	Presión	Tiempo de depósito
125-105 W	W	5, 8, 10, 12, 16, 20 mTorr	3 horas

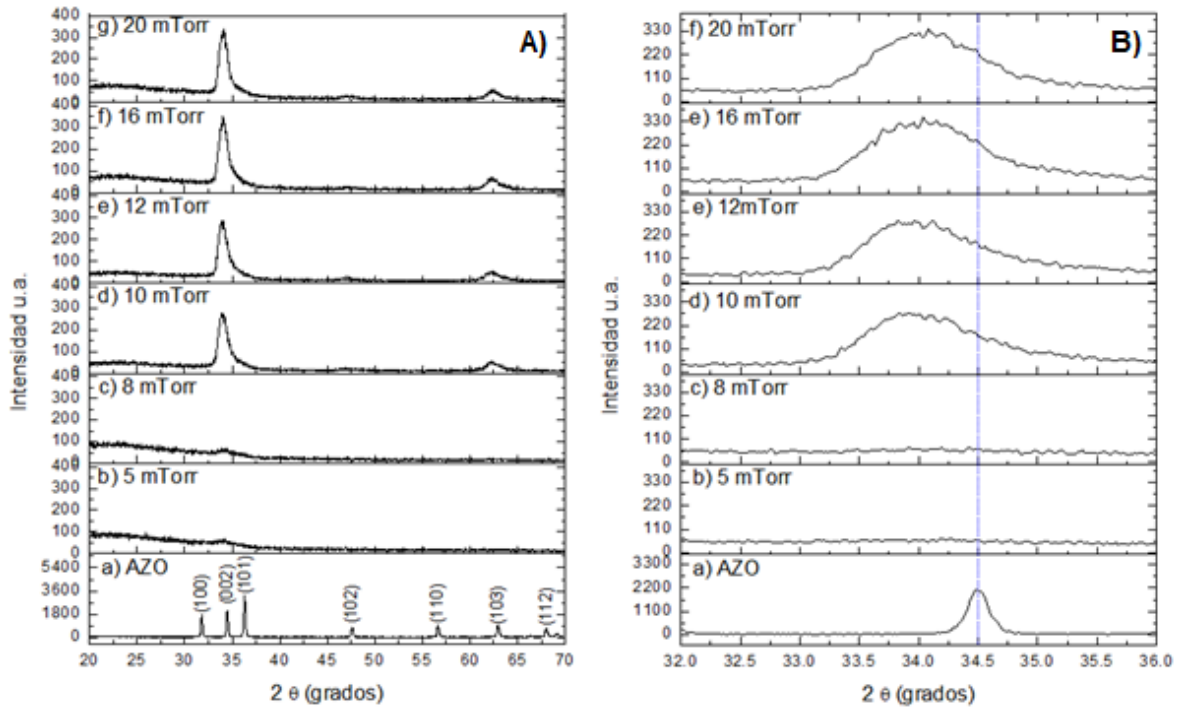


Figura 31. Patrón de XRD de las películas de AZO, aplicando una rampa de potencia de “W” obtenidas a diferentes presiones: A): a) AZO, b) 5 mTorr, c) 8 mTorr, d) 10 mTorr, e) 12 mTorr, f) 16 mTorr y g) 20 mTorr, B): ampliación del pico con orientación preferencial (002).

La gráfica del tamaño de cristal para las películas que se depositaron con una rampa en forma de W, se muestra en la figura 32. Podemos observar un coeficiente de determinación de 0.028 lo que indica que no hay una correlación entre el tamaño de cristal y la presión de depósito. El tamaño de cristal promedio está entre 8-9 nm utilizando este tipo de rampa.

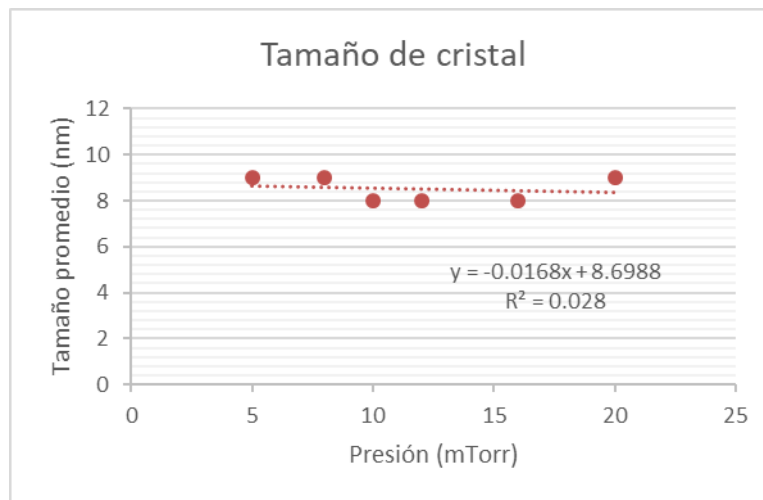


Figura 32. Gráfica del tamaño de cristal de las películas depositadas con una rampa de potencia en forma de “W”.

Tabla 9. Tamaño promedio de cristal de las películas AZO aplicando una rampa en forma de “W”.

Presión	Tamaño promedio (nm)
5	9
8	9
10	8
12	8
16	8
20	9

3.1.3. Rampa WW

La figura 33 a) muestra el patrón de difracción del blanco de AZO (ZnO/Al₂O₃, 98/2 wt%, pureza 99.99%). Desde la figura 33 b se puede observar que al aplicar una rampa ascendente y descendente en forma de “WW”, a bajas presiones, la orientación preferencial cambia respecto a los otros tipos de rampas aplicadas (“V”, “W”, “WWWW”), ahora se tiene una mayor intensidad en el plano (103) ubicado en 63.1° la cual es de 482.3 cuentas y una intensidad de 282.5 cuentas del plano (002) localizado en 34.4° a una presión de trabajo de 5 mTorr. En la figura 33c se puede observar un incremento en la intensidad de 447.5 para el pico localizado en 34.4° y una menor intensidad en el pico localizado en 63° la cual fue de 318.1 cuentas. También se puede observar de la misma figura que el ancho medio del pico es mucho mayor a 5 y 8 mTorr que a 10 y 12 mTorr, el tamaño de cristal a 5 y 8 mTorr es de 10 nm y a una presión de depósito de 10 y 12 mTorr es de 17 nm y 18 nm respectivamente, lo que nos indica que tenemos un tamaño de cristal mayor cuando se realiza el depósito a una mayor presión.

A una presión de 10 mTorr, de igual forma se pueden observar dos picos: en 34.4° y 63° con intensidades de 674.3 y 206.8, respectivamente. Se puede notar que al incrementar la orientación preferencial en el plano (002), la orientación del plano (103) disminuye. Además, se pueden apreciar todos los picos característicos del ZnO con una menor intensidad en 31.9°, 36.4°, 47.6°, 56.6°, 67.9° y un ligero desplazamiento de todos los picos. De igual forma en la figura

33e se pueden observar 6 picos, dos de mayor intensidad en 34.4° con una intensidad de 853.3 y un pico en 62.9° con una intensidad de 208.2. Los demás picos de menor intensidad se encuentran localizados en 31.9° , 36.2° , 47.6° y 68.09° . A esta presión se presenta el tamaño de cristal que es de 18 nm.

Tabla 10. Parámetros de depósito para las películas AZO aplicando una rampa de potencia en forma de “WW”.

Potencia	Rampa	Presión	Tiempo de depósito
125-105 W	WW	5, 8, 10, 12 mTorr	3 horas

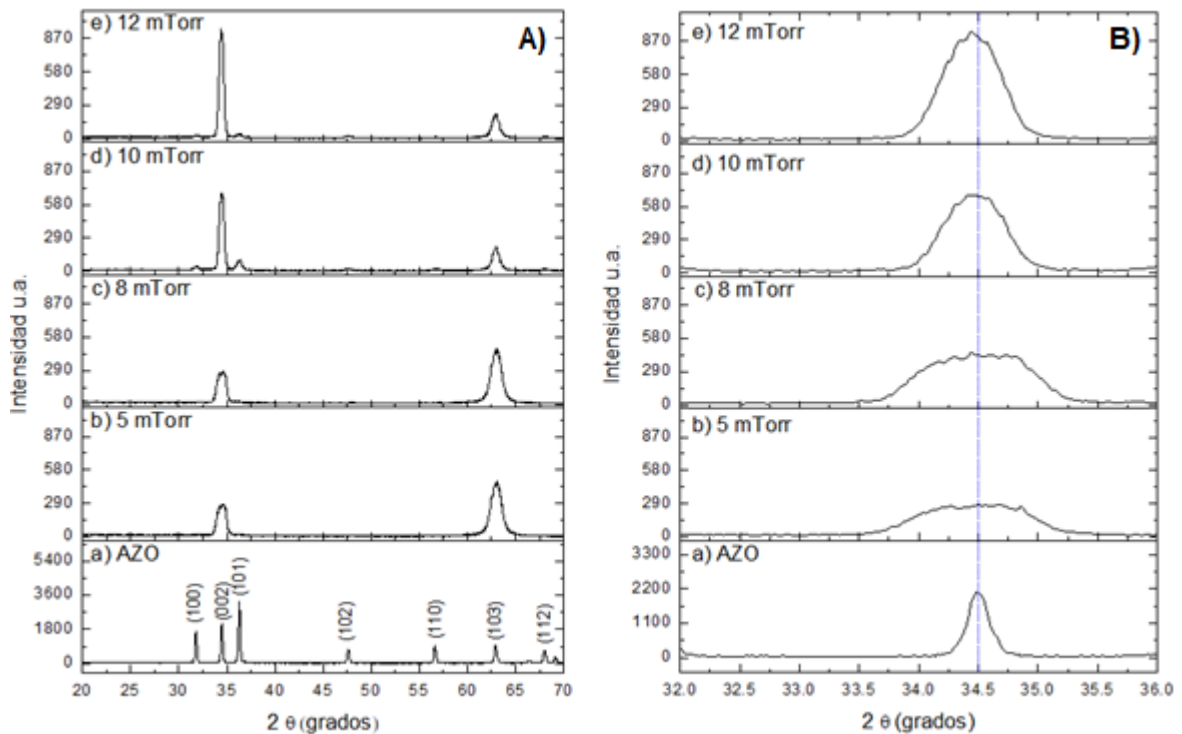


Figura 33. Patrón de XRD de las películas de AZO, aplicando una rampa de potencia de “WW” obtenidas a diferentes presiones: A): a) AZO, b) 5 mTorr, c) 8 mTorr, d) 10 mTorr, e) 12 mTorr B): ampliación del pico con orientación preferencial (002).

La gráfica del tamaño de cristal para las películas que se depositaron con una rampa en forma de “WW”, se muestran en la figura 34. Podemos observar un coeficiente de determinación de 0.795 lo que indica que se tiene una baja

correlación entre el tamaño de cristal y la presión de depósito. También se puede observar que al incrementar la presión de depósito incrementa el tamaño de cristal, teniendo un tamaño de 10 nm para las películas que se depositaron a 5 y 8 mTorr, un tamaño de cristal de 17 y 18 nm para las películas que se depositaron a 10 y 12 mTorr respectivamente.

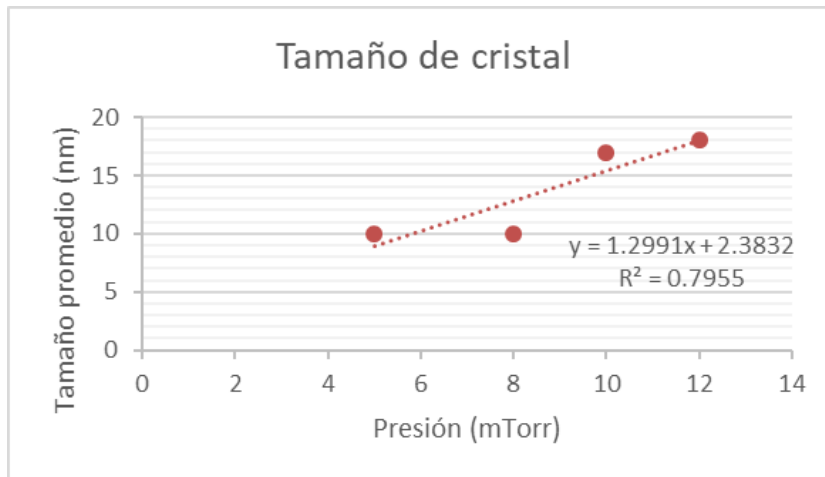


Figura 34. Gráfica del tamaño de cristal de las películas depositadas con una rampa de potencia en forma de “WW”.

Tabla 11. Tamaño promedio de cristal de las películas AZO aplicando una rampa en forma de “WW”.

Presión	Tamaño promedio (nm)
5	10
8	10
10	17
12	18

3.1.4. Rampa WWWW

En la figura 35 a) se muestra el patrón de difracción del blanco de AZO (ZnO/Al₂O₃, 98/2 wt%, pureza 99.99%). Desde las figuras 35 b, c, d, e, f y g se pueden observar que todas las muestras presentan 2 picos de difracción característicos, uno que corresponde al plano cristalográfico preferencial (002) en

33.9° y otro pico de difracción en aproximadamente 62.2° con un plano preferencial en (103). También se pudo observar un ligero desplazamiento del pico correspondiente al plano cristalográfico preferencial (002) hacia ángulos menores conforme disminuye la presión de depósito. La intensidad del plano preferencial (002) a 5 mTorr es de 274.7, a 8 mTorr es de 510.3, a 10 mTorr es de 269.3, a 12 mTorr es de 578.9, a 16 mTorr es de 1,103.1 y a 20 mTorr es de 1,111.3. En cuanto al plano preferencial (103) también hay un aumento en la intensidad del pico cuando se va incrementando la presión de depósito, a 5 mTorr es de 89.4, a 8 mTorr es de 130.5, a 10 mTorr es de 167.9, a 12 mTorr es de 168.9, a 16 mTorr es de 186.5 y a 20 mTorr es de 188.9. El tamaño de cristal va aumentando de igual forma al incrementar la presión de depósito desde 8 nm para la muestra depositada a 5 mTorr, hasta 16 nm para la muestra depositada a 16 mTorr, excepto para la muestra que fue depositada a 20 mTorr donde el tamaño de cristal disminuye a 14 nm. A 12, 16 y 20 mTorr de presión aparece un pico en 47.3° que corresponde al plano cristalográfico (102) y la intensidad de este pico va incrementando conforme aumenta la presión de depósito. Las intensidades son 27.3, 38.8 y 43.2 a una presión de 12, 16 y 20 mTorr respectivamente.

Tabla 12. Parámetros de depósito para las películas AZO aplicando una rampa de potencia en forma de “WWWW”.

Potencia	Rampa	Presión	Tiempo de depósito
125-105 W	WWWW	5, 8, 10, 12, 16, 20 mTorr	3 horas

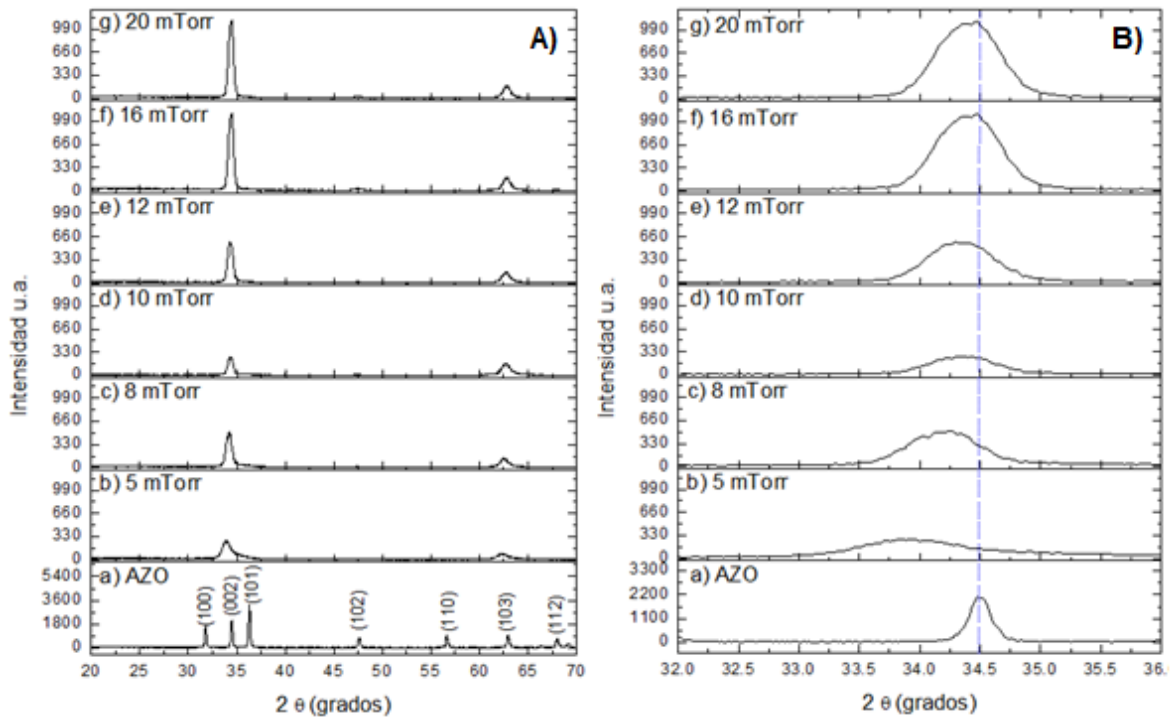


Figura 35. Patrón de XRD de las películas de AZO, aplicando una rampa de potencia de “WWWW” obtenidas a diferentes presiones: A): a) AZO, b) 5 mTorr, c) 8 mTorr, d) 10 mTorr, e) 12 mTorr, f) 16 mTorr y g) 20 mTorr; B): ampliación del pico con orientación preferencial (002).

En la figura 36 se muestra la gráfica del tamaño de cristal para las películas que se depositaron con una rampa en forma de “WWWW”. Se puede observar que no hay una correlación lineal entre el tamaño de cristal y la presión de depósito, se tiene un coeficiente de determinación de 0.369. También se puede observar un incremento y disminución del tamaño de cristal, teniendo el menor tamaño para la muestra depositada a 5 mTorr, y un mayor tamaño para la muestra depositada a 16 mTorr, como se mencionó anteriormente.

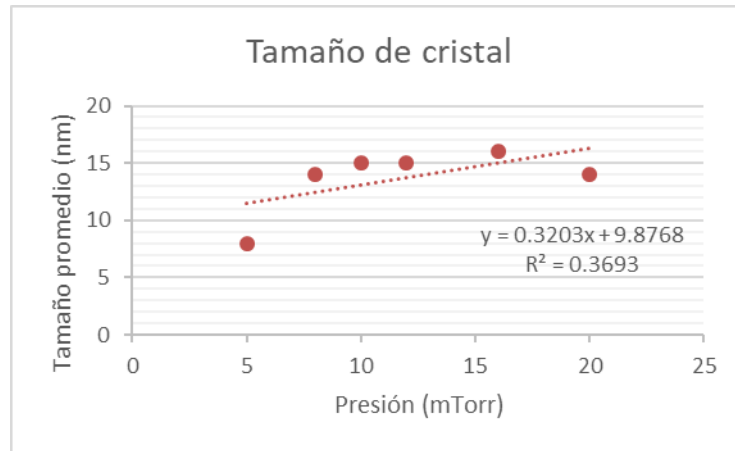


Figura 36. Gráfica del tamaño de cristal de las películas depositadas con una rampa de potencia en forma de “WWWW”.

Tabla 13. Tamaño promedio de cristal de las películas AZO aplicando una rampa en forma de “WWWW”.

Presión	Tamaño promedio (nm)
5	8
8	14
10	15
12	15
16	16
20	14

La figura 37 muestra una comparación de los depósitos realizados a una presión de 12 mTorr, mostrando los patrones a una potencia constante de 105W y 125W, pero también aplicando rampas de potencia ascendente y descendente en forma de “V”, “W”, “WW” y “WWWW”. La figura 37 a) muestra el patrón de difracción del blanco de AZO (ZnO/Al₂O₃, 98/2 wt%, pureza 99.99%). En la figura 37 b) se observan dos picos, uno está ubicado en 34.1° con una intensidad de 176 y el otro se encuentra en 62.3° con una intensidad de 26.7, esto se obtuvo a una potencia constante de 105 W. El tamaño de cristal para estas condiciones de depósito fue de 13 nm. Por otro lado, al incrementar la potencia de depósito a

125W, se obtienen de igual forma 2 picos ubicados en 33.9° con una intensidad de 69.5 y en 62.8° con una intensidad de 17.8. Se puede observar (figura 37 c) que el ancho del pico aumenta, por lo que el tamaño de cristal disminuye a 7 nm en comparación con la muestra depositada a 105W. También se puede observar que aplicando una rampa en "V" están presentes los dos picos característicos en 33.8° y 62.2° con un ligero corrimiento a ángulos menores y con intensidades de 127.9 y 29.4 respectivamente. La intensidad a estas condiciones de depósito es muy parecida a las condiciones de depósito a una potencia constante de 105W. Sin embargo, cuando se aplica una rampa en forma de W (figura 37 d), las intensidades de los picos aumentan en 285 para el pico localizado en 33.8° y en 56.7 para el pico en 62.3° , además aparece un pico en 47.1° con una intensidad de 27.6. De igual forma, aplicando una rampa en forma de "WW", se pueden observar 6 picos 2 de mayor intensidad, uno en 34.4° con una intensidad de 945.7 y otro en 62.9° con una intensidad de 209.5; los otros 4 picos se encuentran en 31.8° , 36.6° , 47.5° y 68.1° con intensidades de 30.6, 45.6, 32 y 20.5 respectivamente. Finalmente aplicando una rampa en forma de "WWWW" se observan 3 picos uno en 34.3° con una intensidad de 579.2, otro en 47.3° con una intensidad de 27.1 y en 62.7° con una intensidad de 168.1. Se puede notar que al aplicar rampas de potencia en forma ascendente y descendente la orientación preferencial de los planos se ve modificada, dependiendo de la rampa que se aplique se ve favorecida la orientación cristalográfica con una mayor intensidad a diferencia del depósito a una potencia constante.

El tamaño de cristal para el depósito aplicando una rampa en forma de "V" y "W" es de 8 nm, al aplicar una rampa en forma de "WW" el tamaño de cristal incrementa a 18 nm y al aplicar una rampa en forma de "WWWW" el tamaño de cristal disminuye a 15 nm. La orientación preferencial de los planos para los picos ubicados en 34.3° es (002) y para los picos ubicados en 62.3° es (103).

Tabla 14. Parámetros de depósito para las películas AZO aplicando una potencia constante de 125 y 105 W.

Potencia	Rampa	Presión	Tiempo de depósito
125W constante 105 W constante	Ninguna	12 mTorr	3 horas

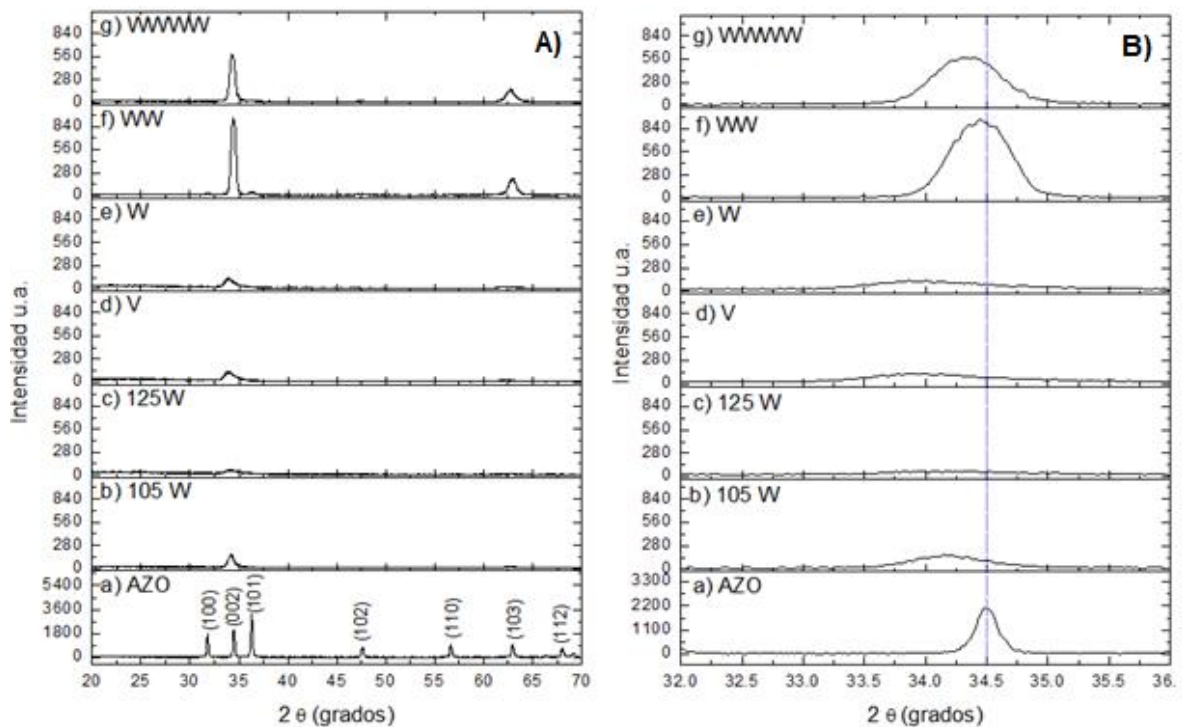


Figura 37. Patrón de XRD de las películas de AZO, aplicando una rampa obtenidas a una presión de 12 mTorr, manteniendo la potencia constante y aplicando rampas de potencia A): a) AZO, b) 105 W cte, c) 125W cte, d) Rampa V, e) Rampa W, f) Rampa WW y g) Rampa WWWW; B): ampliación del pico con orientación preferencial (002).

3.1.5. Efecto del tratamiento térmico a 200 y 400 °C

Se realizó el tratamiento térmico de las películas depositadas a 5, 8, 10 y 12 mTorr, con una rampa de potencia en forma de “WW”. El tratamiento térmico se hizo bajo una atmósfera de nitrógeno a 50 sccm. En la figura 38 a) se observan

las películas de AZO sin tratamiento térmico y la figura 38 b) muestra el patrón de difracción de las películas que fueron sometidas a un tratamiento térmico durante 2 horas a una temperatura de 200°C. Aparentemente no se observa un cambio significativo respecto a las películas sin tratamiento térmico, sin embargo, por microscopía electrónica de barrido y a través del microscopio de fuerza atómica se pudieron observar cambios significativos en la morfología. Por otra parte, se observa un cambio en las intensidades de los picos de difracción, pero no se logra ver una clara tendencia respecto a la presión de trabajo, esto podría deberse a que la muestra que se utiliza es un fragmento de la película original y existe una variación en cuanto al tamaño o incluso a la alteración de la cristalinidad al cortar las muestras de la película original. En la figura 38 c) se puede observar el difractograma de las películas que se sometieron a un tratamiento térmico durante 30 minutos a una temperatura de 400°C, de igual forma se aprecia un cambio en las intensidades a las distintas presiones de trabajo. El cambio más significativo del proceso de tratamiento térmico se puede observar en la película depositada a 5 mTorr, que tiene una orientación preferencial del plano (103), sin embargo, esta orientación preferencial cambia al plano (002) cuando se somete a tratamiento térmico a 200 y 400°. También las intensidades de las películas mejoran con el tratamiento térmico, esto se podría deber a una recristalización de la película. El tamaño de cristal para las películas recocidas a 200° y 400° está entre 16 y 18 nm. Y para las películas sin tratamiento térmico el tamaño es de 10nm para las películas depositadas a 5 y 8 mTorr, 17nm para la de 10 mTorr y 18 nm para la de 12 mTorr. Los cambios más significativos radican en la morfología que veremos más adelante.

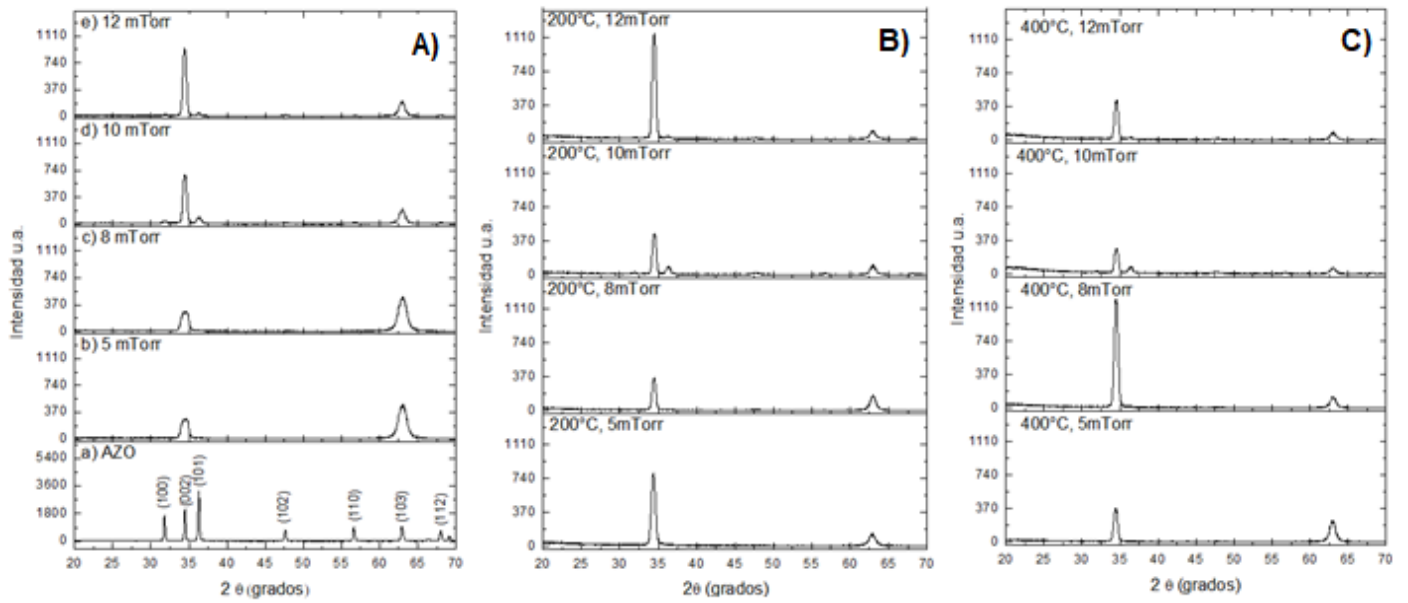


Figura 38. Patrón de XRD de las películas de AZO, aplicando una rampa en forma de “WW” obtenidas a una presión de 5, 8, 10, 12 mTorr, A) películas sin tratamiento térmico, aplicando un tratamiento térmico B) 200°C por 2h, C) 400° C por 30 minutos.

3.2. Microscopía electrónica de barrido

3.2.1. Sustrato

La figura 39 muestra las imágenes obtenidas por SEM del sustrato de vidrio utilizado para el depósito de las películas de AZO. La figura 39 a), b), c) y d) muestra que los granos del vidrio están distribuidos homogéneamente, esta distribución se observa a 100 X, 650 X, 2,500X y 10,000 X.

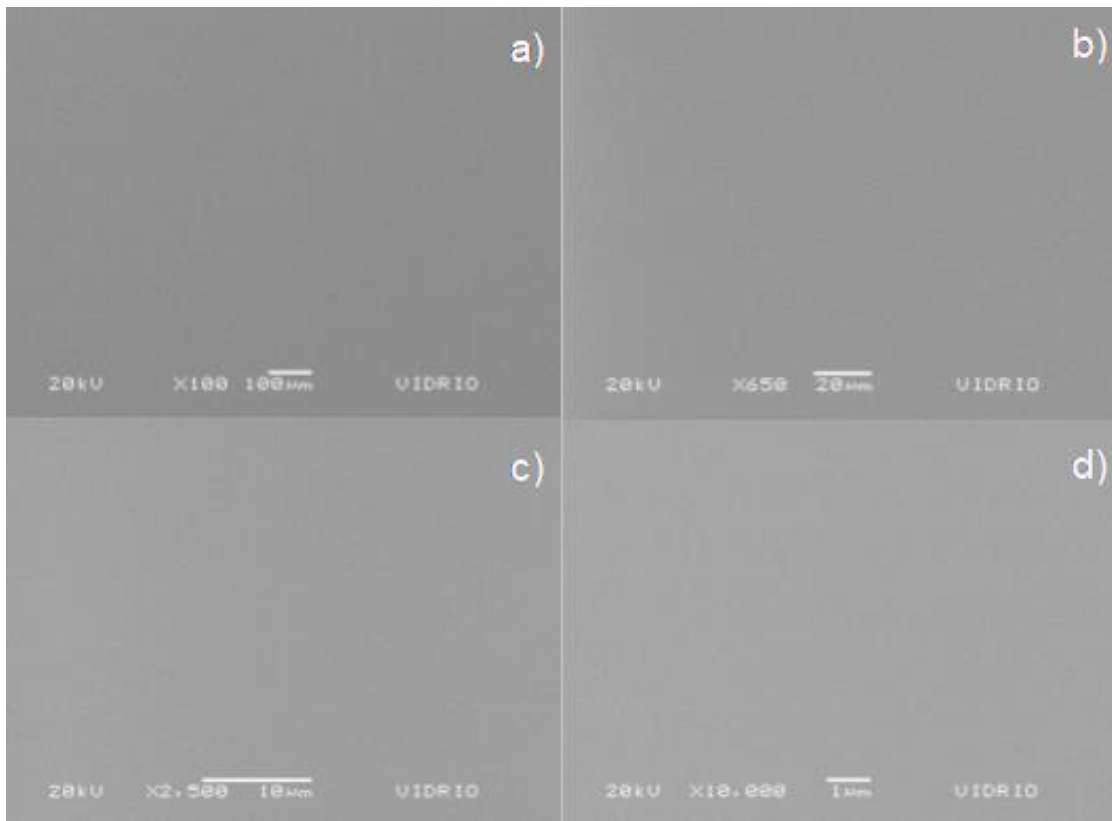


Figura 39. Imágenes de SEM del sustrato de vidrio utilizado en el depósito de las películas de AZO, a) 100 X, b) 650 X, c) 2,500 X y d) 10, 000 X.

3.2.2. Películas AZO

La figura 40 muestra las imágenes obtenidas por SEM de las diferentes rampas de potencia que se utilizaron, en forma de “V”, “W”, “WW” y “WWWW”. En la figura 40 a) se muestra a 50,000 X, la película depositada con una rampa de potencia en forma de “V” a una presión de trabajo de 16 mTorr, en la cual se observa una distribución homogénea de granos pequeños. En la figura 40 b

(50,000 X) se muestra la película depositada a una presión de trabajo de 10 mTorr y una rampa de potencia de “W”, en esta se observa una distribución homogénea de pequeños granos, pero además se pueden observar algunos granos de mayor tamaño. Aplicando una rampa de potencia de “WW” a una presión de 5 mTorr se observan granos definidos de mayor tamaño, la superficie de la película es lisa y los granos están compactados (figura 40c). La rugosidad para esta película es de 38 nm a un área de 119 pm², se reporta que este proceso de coalescencia causa un gran crecimiento del grano y por lo tanto un aumento en la rugosidad de la superficie [3], justo como lo observamos para esta película. Por otra parte, para la rampa “WWWW” a una presión de depósito de 10 mTorr se observa una superficie lisa uniforme con granos de menor tamaño.

Las propiedades morfológicas de las películas de AZO dependen en gran medida de la potencia de RF empleada, pero de igual forma podemos observar que las rampas de potencia aplicadas en forma de “V” “W” “WW” y “WWWW” modifican drásticamente la morfología de las películas depositadas por erosión catódica. Con el aumento y disminución de la potencia, se incrementa la energía cinética de las partículas que llegan a la superficie del sustrato.

Este cambio físico en la velocidad de las partículas genera una mayor energía para la difusión y mayores colisiones efectivas. Las especies erosionadas que alcanzan la superficie del sustrato no pueden alcanzar el equilibrio debido a una energía cinética demasiado grande que resultan en un aumento del tamaño del grano. Se reporta que para las películas AZO, el aumento en la potencia RF aumenta el tamaño del grano y aumenta la rugosidad de la superficie [3].

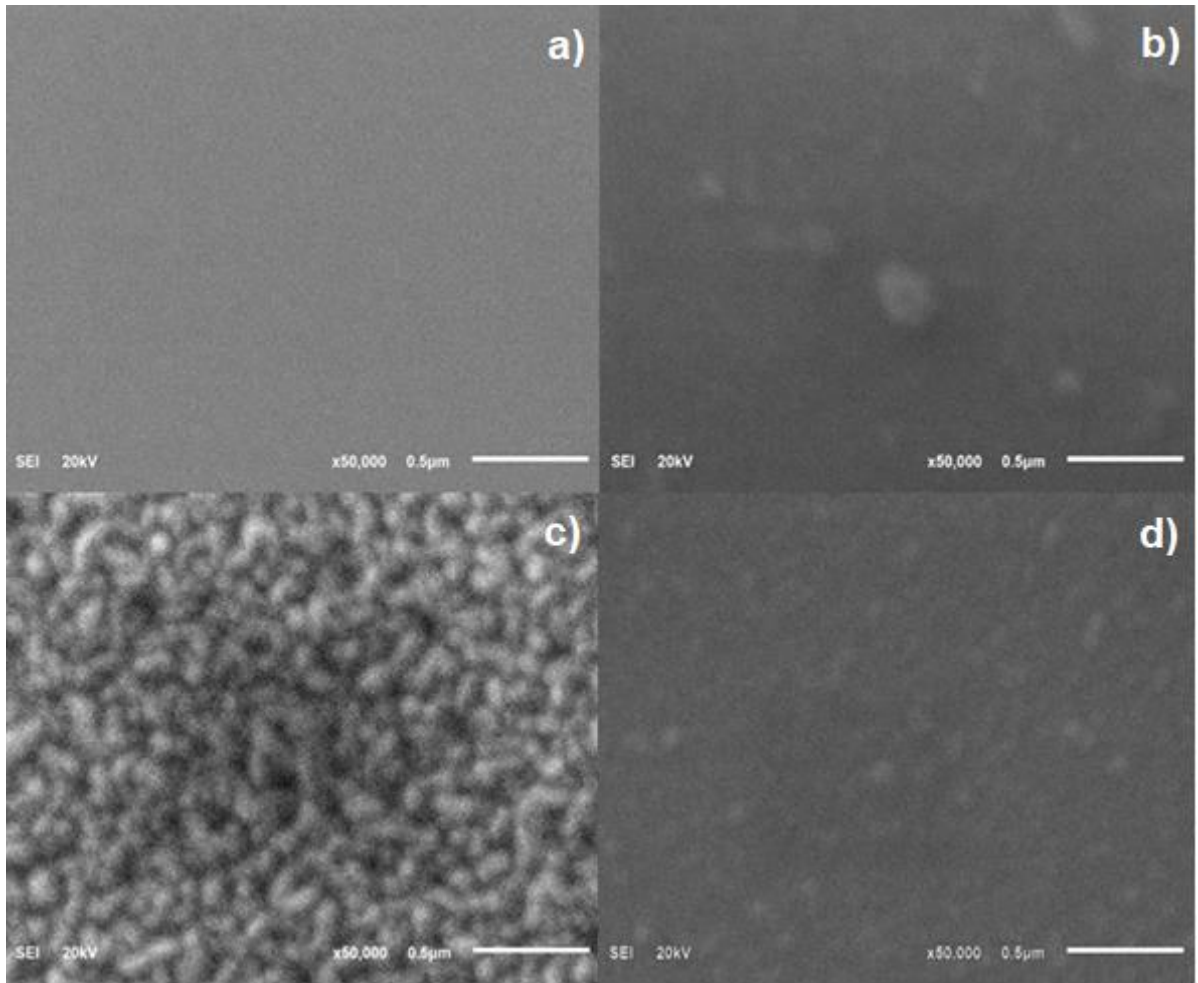


Figura 40. Imágenes de SEM de las películas de AZO, depositadas a diferentes presiones, utilizando una rampa de potencia en forma de a) Rampa “V”, 16 mTorr, b) Rampa “W”, 10 mTorr, c) Rampa “WW” 5 mTorr, d) Rampa “WWWW”, 10 mTorr.

3.3. Espectrometría de dispersión de energía de Rayos X

3.3.1. Sustrato

El análisis EDS en la figura 41, muestra la composición elemental de los sustratos utilizados para el depósito de las películas de AZO. Se observa que el silicio es el elemento con mayor porcentaje y se tiene al calcio, aluminio, sodio, oxígeno, potasio y magnesio con un porcentaje elemental mucho menor como se muestra en la tabla 15.

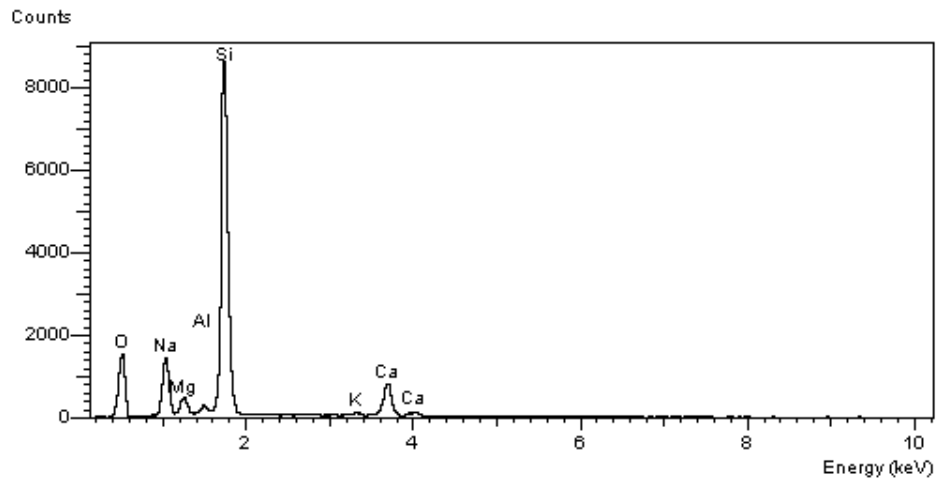


Figura 41. Espectro EDS del sustrato de vidrio utilizado para el depósito de las películas AZO.

Tabla 15. Composición elemental por EDS del sustrato de vidrio utilizado.

Sustrato de vidrio		
Elemento	% Elemental	% Atómico
O	38.8	52.5
Na	9.7	9.20
Mg	2.4	2.20
Al	0.8	0.6
Si	40.9	31.5
K	0.4	0.2
Ca	6.7	3.6

3.3.2. Películas AZO

El análisis EDS en la figura 42, muestra la composición elemental de las películas AZO depositadas a diferentes rampas de potencia (“V”, “W”, “WW”, “WWWW”). Se observa que las películas contienen oxígeno, aluminio, y zinc como se observa en la Tabla 16. Las películas depositadas con una rampa de “V”, “W”, “WWWW” tienen un alto porcentaje elemental de oxígeno, 71.1%, 67.1% y 50.6% respectivamente. La película que se depositó con una rampa de potencia de “WW” presenta el menor porcentaje elemental de oxígeno (25.6%), esto puede deberse a que por el grosor de la película (935 nm), no se cuantifica el sustrato. En cambio, en las otras películas cuyo grosor es de 127nm (V16), 154 nm (W10), y 578 nm (WWWW10) se podría estar cuantificando parte del sustrato debido a que el porcentaje de oxígeno es muy alto, resultados similares han sido reportados por Ravindra G. Waykar y colaboradores [3].

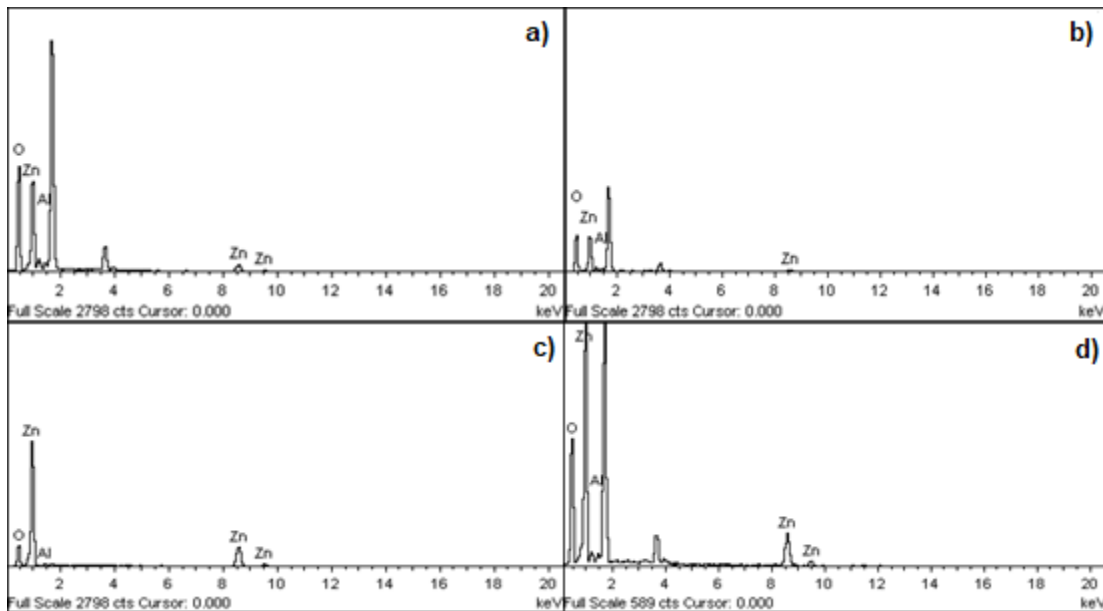


Figura 42. Espectro EDS de las películas AZO depositadas a diferentes rampas de potencia a) Rampa “V”, 16 mTorr, b) Rampa “W”, 10 mTorr, c) Rampa “WW” 5 mTorr, d) Rampa “WWWW”, 10 mTorr.

Tabla 16. Composición elemental por EDS de las películas de AZO utilizando diferentes rampas de potencia.

Películas AZO			
Rampa	Elemento	% Elemental	% Atómico
V	O	71.1	88.8
	Al	5.3	3.94
	Zn	23.5	7.2
W	O	67.1	85.7
	Al	9.0	6.8
	Zn	23.8	7.4
WW	O	25.6	57.5
	Al	1.8	2.4
	Zn	72.5	39.9
WWWW	O	50.6	78.0
	Al	6.1	5.6
	Zn	43.2	16.3

3.4. Espectroscopia ultravioleta visible

Se encuentra que la transmitancia óptica de la película depende de la morfología de la superficie y aumenta con la disminución de la rugosidad de la superficie debido a la reducción de las pérdidas por dispersión [4].

El ZnO es un material semiconductor de banda directa, los valores de brecha energética se estimaron mediante una extrapolación del régimen lineal de α^2 frente a $h\nu$, utilizando el método Tauc plot [5].

Los valores de separación de banda óptica de las películas delgadas de AZO pueden verse afectados por varios factores. El factor más común es el efecto Burstein-Moss, en el que la banda prohibida se desplaza a valores más altos debido a un aumento en la concentración de portadores. Se ha informado que la concentración de portador crítico para observar el efecto Burstein-Moss es $n \geq 3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [2]. Otros factores que pueden afectar la brecha óptica en películas delgadas basadas en ZnO, además del efecto Burstein-Moss, son las vacantes de oxígeno que causan una brecha óptica estrecha [27], tensión residual [28], espesor de la película y cristalinidad [29]. No existe una tendencia clara a relacionar el espacio óptico con las características de la superficie.

3.4.1 Rampa V

A continuación, se discuten los resultados obtenidos de transmitancia de las películas AZO que fueron depositadas a diferentes rampas de potencia "V" "W" "WW" "WWWW" y distintas presiones 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr. Comenzando con la rampa de potencia en forma de "V" (figura 43), en la cual se puede observar que las máximas transmitancias obtenidas fueron 84.5%. 84.4% y 83.9% a 16, 12 y 10 mTorr respectivamente. Y la mínima transmitancia fue de 76.7% a 8 mTorr. La tabla 17, muestra todos los valores de transmitancia obtenidos para las películas AZO depositadas con una rampa de "V".

Tabla 17. Transmitancia de las películas AZO depositadas con una rampa de "V".

Identificación	Potencia aplicada	Presión de trabajo	%Transmitancia	
V5	125-105 W	5 mTorr	80.3%	516 nm
V8		8 mTorr	76.7%	406 nm
V10		10 mTorr	83.9%	408 nm
V12		12 mTorr	84.4%	429 nm
V16		16 mTorr	84.5%	422 nm
V20		20 mTorr	80.4%	418 nm

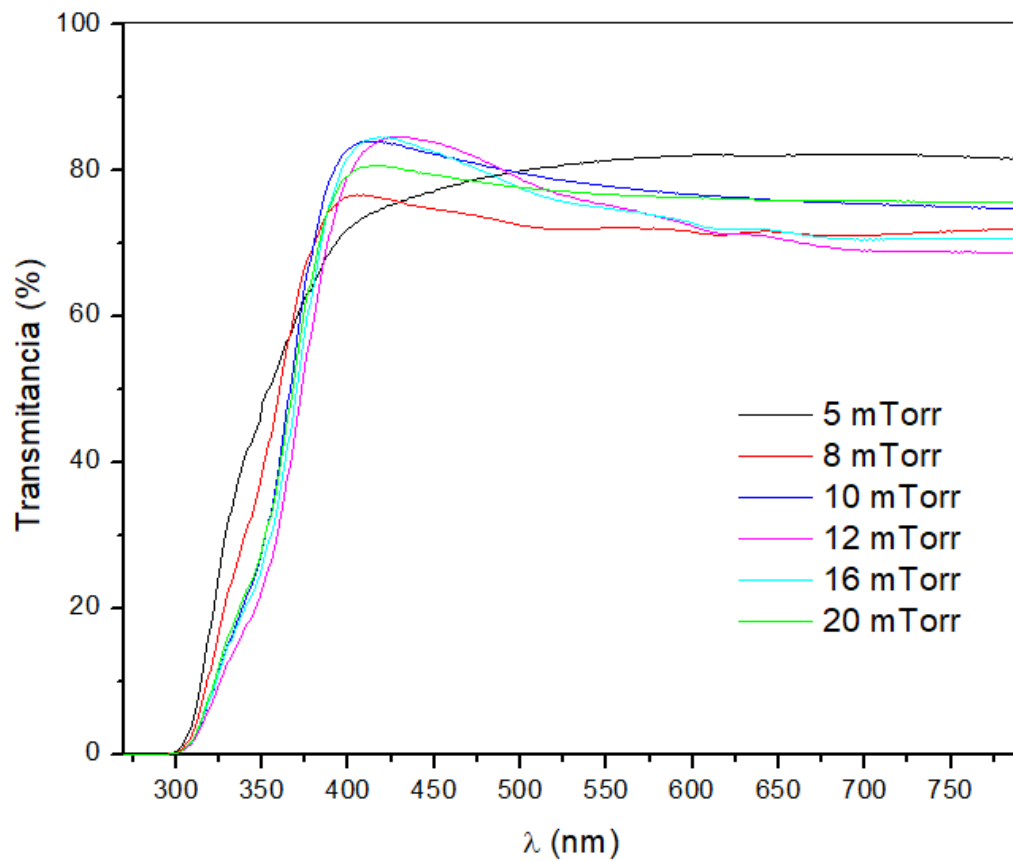


Figura 43. Espectro de transmitancia de las películas AZO depositadas a diferentes presiones: 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, aplicando una rampa de potencia de "V".

El band-gap de las películas se calculó utilizando el diagrama de Tauc. El mejor ajuste en línea recta se obtiene para una gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ que indica la naturaleza de separación de banda directa de las películas. Como ya se mencionó anteriormente la energía de separación de banda de la película de ZnO está influenciada por diferentes factores, como la calidad cristalina de la película, el tamaño de grano, la deformación, la influencia del dopante, los defectos, etc. El corrimiento al azul del borde de absorción de un semiconductor degenerado con un aumento en la concentración del portador es esperado en semiconductores dopados, lo que se conoce como el efecto Burstein - Moss (BM) [4].

El cambio en el band-gap puede ocurrir debido a la distorsión de la banda inducida por el estrés por la interacción de la película del sustrato y también debido a la variación de la composición [4, 5, 24]. Se encontró que la energía del band-gap de las películas AZO obtenidas con una rampa de potencia de "V" y una presión de depósito de 5 y 8 mTorr (figura 44), se desplazaron hacia menores longitudes de onda, en cambio las películas depositadas a 10, 12, 16 y 20 mTorr el borde de absorción se ve desplazado hacia longitudes de onda mayores. La variación observada de la energía de banda prohibida con la presión de depósito puede atribuirse a un efecto combinado del efecto BM, la tensión y los defectos en las películas. También se puede observar de la misma figura que el valor del band-gap está entre 4.0 y 4.1 eV.

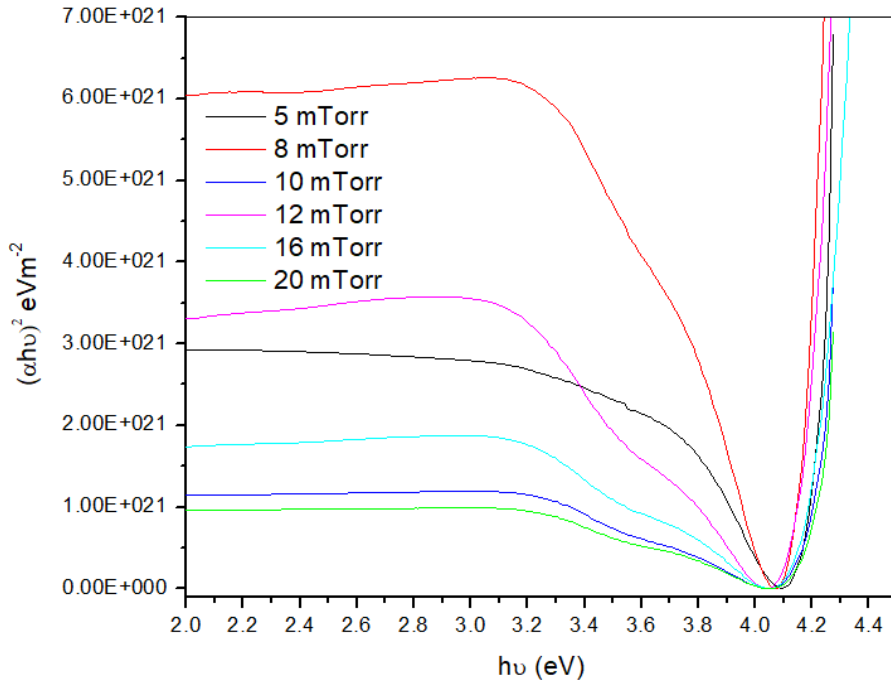


Figura 44. Band-gap de las películas AZO depositadas a diferentes presiones: 5, 8, 10, 12, 16 y 20, aplicando una rampa de potencia de “V”.

Por otro lado, el tamaño del cristal para estas muestras va desde 7 hasta 14 nm, usando la referencia de la figura 45 [31], se espera un band-gap aproximado de 3.65 eV para tamaños de cristal de 7 nm y un ancho de banda de 3.58 eV para tamaños de cristal de 14 nm. Al aplicar una rampa de potencia “WW” y “WWWW” se obtuvo un band-gap entre 3.4 y 3.5 eV, valor semejante al reportado por X.D. Li y col [31]. Sin embargo, al aplicar las rampas de potencia de “V” y “W” se obtiene un valor de band-gap entre 4.0 y 4.1 eV, esto puede ser atribuido a que el espesor de estas películas es mucho menor (70-240 nm) que las anteriormente mencionadas (360-930 nm).

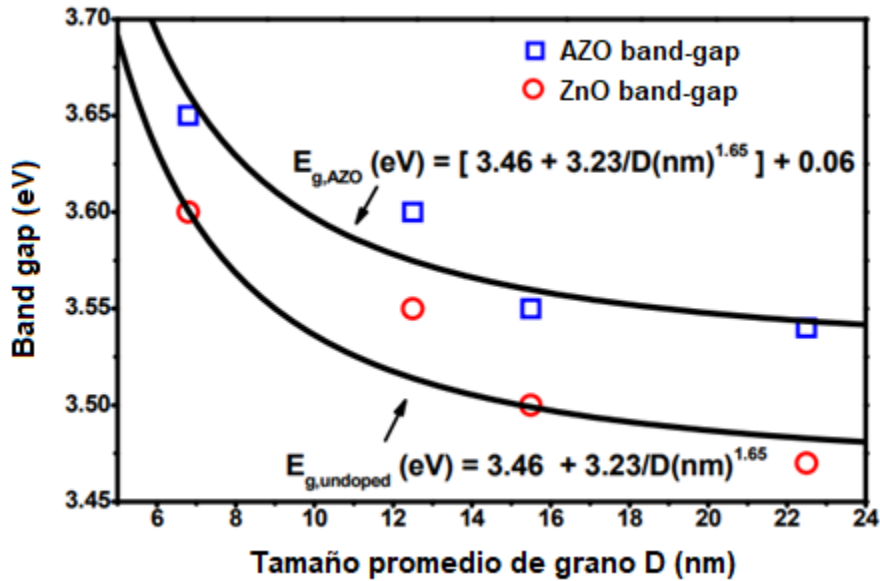


Figura 45. Tamaño de grano promedio de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, aplicando una rampa de potencia de “V” [31].

Para los materiales semiconductores, el índice de refracción desempeña un papel importante en la determinación de las propiedades ópticas y eléctricas de los cristales, y es una consideración importante en el diseño de los dispositivos optoelectrónicos, así como de las celdas solares. El índice de refracción complejo puede ser expresado como:

$$n = n(\omega) + ik(\omega) \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde n y k representan los componentes reales e imaginarios. El índice de refracción de un material semiconductor también se puede calcular utilizando la siguiente relación:

$$n = \frac{(1 + R)}{(1 - R)} + \sqrt{\frac{4R}{(1 - R)^2} - k^2} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

donde R es reflectancia y k es el coeficiente de extinción que se puede calcular a partir de:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

donde α es el coeficiente de absorción y λ es la longitud de onda de luz [6].

La figura 46 a) muestra el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) para las películas de AZO depositadas a diversas presiones. El índice de refracción se reduce a medida que aumenta la longitud de onda en las muestras AZO depositadas a 8, 10, 16 y 20 mTorr, mientras que para las películas depositadas a 5 y 12 mTorr el índice de refracción aumenta a medida que incrementa la longitud de onda. Tanto en las regiones UV como visibles, las películas de AZO obtenidas tienen un índice de refracción menor en comparación con las reportadas por C. Manoharan y col. [30] como podemos observar en la figura 46 b). La variación en el índice de refracción y el coeficiente de extinción pueden atribuirse a la absorción óptica y a una variedad de impurezas y defectos en las películas. Por lo tanto, es razonable esperar que los defectos estructurales en las películas sean causados por la presión de trabajo y la rampa utilizada.

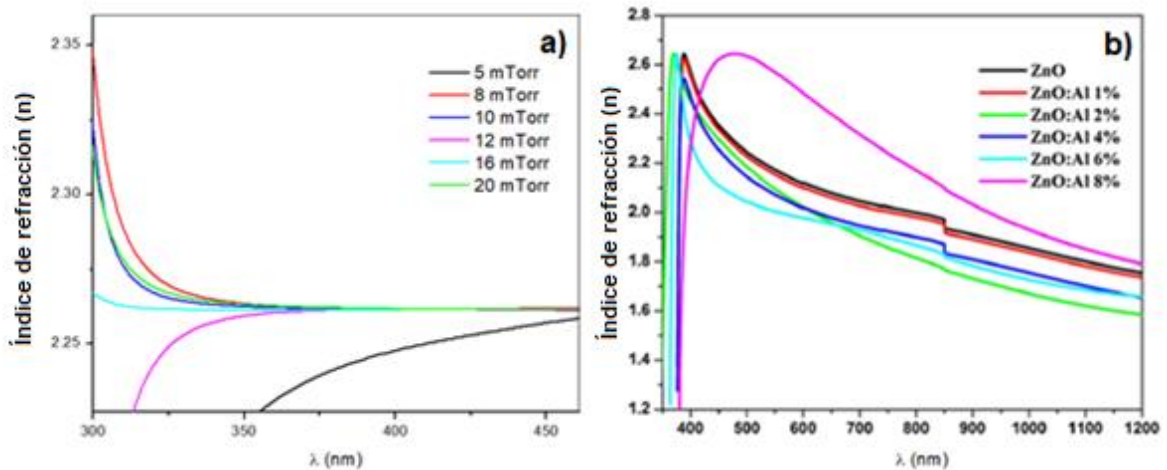


Figura 46. Índice de refracción a) películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, aplicando una rampa de potencia de "V", b) películas delgadas de ZnO sin dopar y ZnO dopado con Al [30].

En la figura 47 se observa que el espesor de la película incrementa al aumentar la presión de depósito y la energía de Urbach disminuye. Debido a lo anterior podríamos decir que se tiene una menor cantidad de defectos a una presión de depósito de 16 y 20 mTorr. La concentración de portadores fue de 10^{16} y 10^{17} cm^{-3} .

La energía de Urbach, que se interpreta como el ancho de las colas de los estados localizados en la región del band-gap, se calculó a partir de la siguiente relación, $E_u = (d \ln \alpha / d h\nu)^{-1}$. Cuando $(\ln \alpha)$ se representa frente a $(h\nu)$, el inverso de la pendiente será el valor del estado de cola localizado [24].

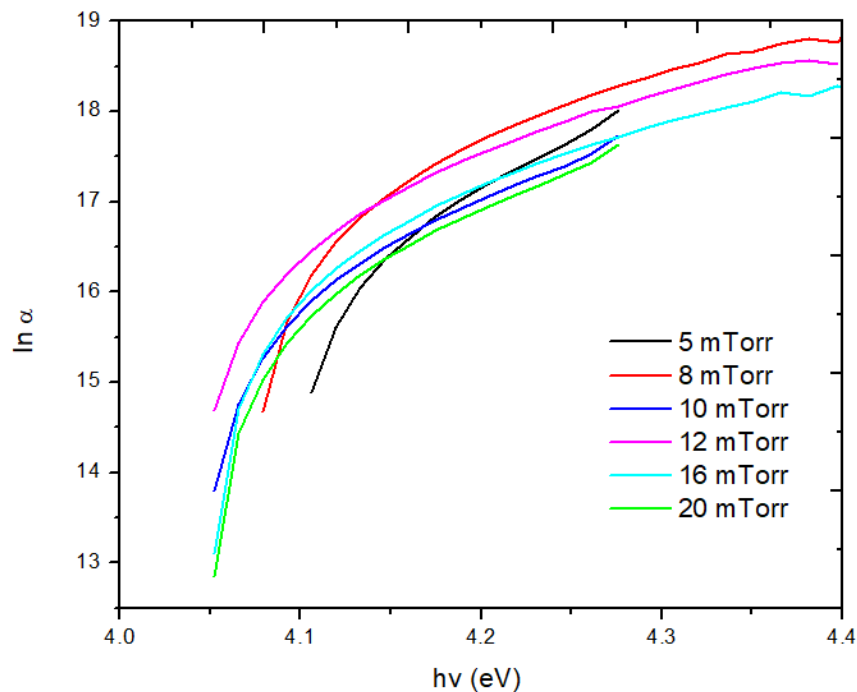


Figura 47. Energía de Urbach de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, aplicando una rampa de potencia de "V".

3.4.2. Rampa W

La tabla 18 muestra los resultados de transmitancia de las películas AZO que fueron depositadas con una rampa de potencia “W” y distintas presiones 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr. En la figura 48 se puede observar, que el máximo de transmitancia promedio de la longitud de onda en el rango de 300-800 nm es del 89.9%, y la transmitancia promedio disminuye monótonamente con el aumento y disminución de la presión de depósito. La mínima transmitancia fue de 76.6% a 5 mTorr. En promedio se tiene un espesor de 120 nm para las películas depositadas en estas condiciones.

Según la teoría de Drude, la reflectancia IR de las películas de TCO se origina en el plasma inducido por una alta concentración de electrones, y el aumento de la reflectancia IR se puede atribuir al aumento de la concentración del portador. La concentración del portador y la reflectancia IR de las películas de AZO aumentan simultáneamente, lo que concuerda con la teoría de Drude [8].

Tabla 18. Transmitancia de las películas AZO depositadas con una rampa de “W”.

Identificación	Potencia Aplicada	Presión de trabajo	%Transmitancia	
W5	125-105 W	5 mTorr	76.6%	421 nm
W8		8 mTorr	79.9%	403 nm
W10		10 mTorr	89.9%	489 nm
W12		12 mTorr	80.7%	483 nm
W16		16 mTorr	82.7%	488 nm
W20		20 mTorr	83.1%	480 nm

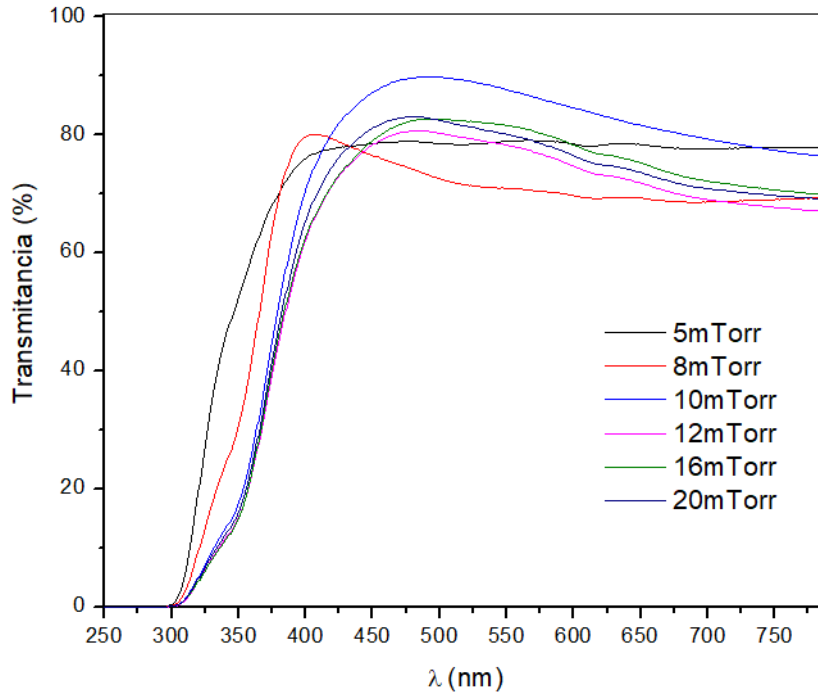


Figura 48. Espectro de transmitancia de las películas AZO depositadas a diferentes presiones: 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, aplicando una rampa de potencia de “W”.

Se puede observar en la figura 49, que la energía del band-gap de las películas a una presión de depósito de 5 y 8 mTorr con una rampa de potencia de “W” se desplazan hacia menores longitudes de onda, en cambio las películas depositadas a mayores presiones 10, 12, 16 y 20 mTorr se ven desplazadas hacia longitudes de onda mayores. La variación observada de la energía de banda prohibida con la presión de depósito puede atribuirse al efecto BM, la tensión y los defectos en las películas. El valor del band-gap oscila entre 4 y 4.1.

El band-gap ampliado puede resultar del aumento en la concentración de portadores. Esto puede explicarse por el efecto Burstein-Moss, que especifica que el intervalo de banda aumenta con el aumento de la concentración de portadores [9]. El tamaño promedio de cristal para las películas que fueron depositadas a una rampa de potencia en forma de “W” es de 9 nm, y el band-gap teórico esperado es de 3.60. Sin embargo, se tiene un valor de 4.0 y 4.1 eV, este rango de energía

prohibida es el mismo que se encontró en las películas depositadas con una rampa de potencia de “V” anteriormente mencionadas.

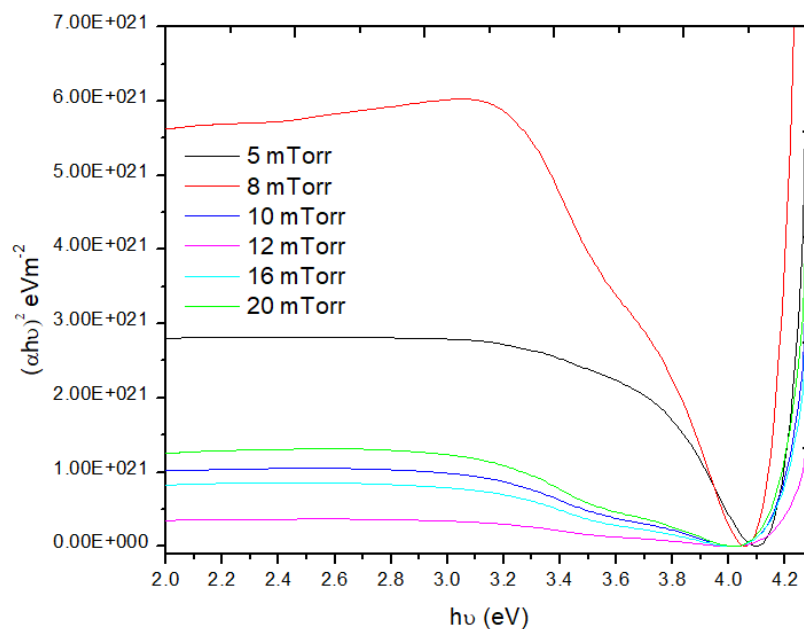


Figura 49. Band-gap de las películas AZO depositadas a diferentes presiones: 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, aplicando una rampa de potencia de “W”.

La figura 50 muestra el índice de refracción (n) para las películas de AZO depositadas con una rampa de potencia de “W” a distintas presiones (5,8,10,12,16 y 20 mTorr). Se puede observar que a 5, 8,12 y 20 mTorr, el índice de refracción se reduce a medida que aumenta la longitud de onda, mientras que para las películas depositadas a 10 y 16 mTorr se puede observar un ligero incremento en el índice de refracción a medida que aumenta la longitud de onda. La variación en el índice de refracción puede atribuirse a la absorción óptica y a una variedad de impurezas y defectos en las películas. Por lo tanto, es razonable esperar que los defectos estructurales en las películas sean causados por la presión de trabajo y la rampa utilizada.

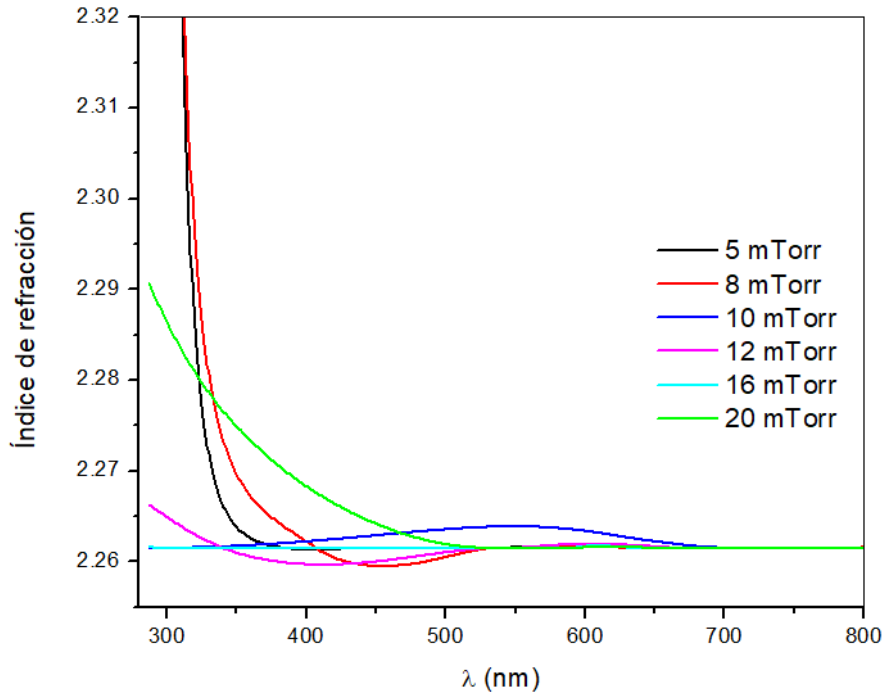


Figura 50. Índice de refracción de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, aplicando una rampa de potencia de “W”.

De igual forma se observa en la figura 51, que el espesor de la película incrementa al aumentar la presión de depósito y la energía de Urbach disminuye, en consecuencia, se tiene una menor cantidad de defectos estructurales a una presión de depósito de 16 y 20 mTorr.

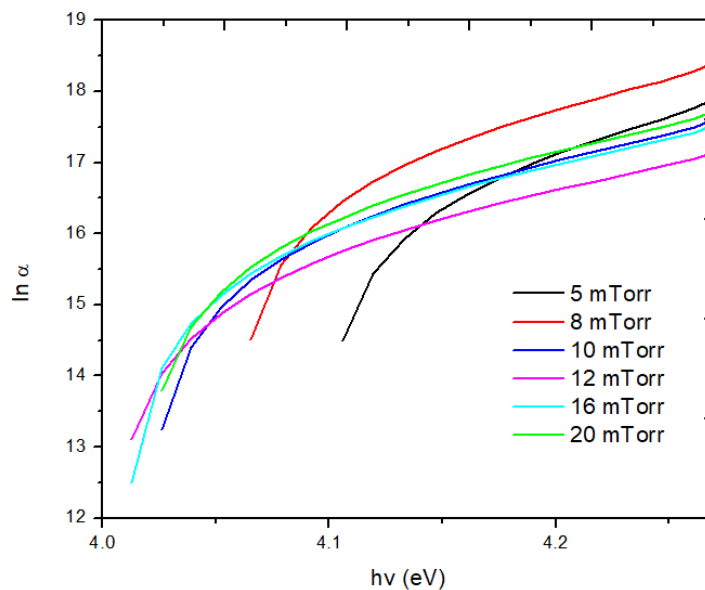


Figura 51. Energía de Urbach de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, aplicando una rampa de potencia de “W”.

3.4.3. Rampa WW

La transmitancia óptica promedio (T) de las películas depositadas con una rampa de potencia en forma de “WW” en un rango de longitud de onda visible (400-700 nm) fue superior al 78%, mientras que la transmitancia más alta se obtuvo a 12 mTorr, como se muestra en la Tabla 19. En el rango ultravioleta (figura 52), todas las películas exhibieron un borde de absorción agudo que se debió al inicio de la absorción fundamental de ZnO. El borde de absorción se desplazó ligeramente hacia el lado de menor longitud de onda a 10 y 12 mTorr.

Tabla 19. Transmitancia de las películas AZO depositadas con una rampa de “WW”.

Identificación	Potencia aplicada	Presión de trabajo	%Transmitancia			
WW5	125-105 W	5 mTorr	78.3%	929 nm	78%	571 nm
WW8		8 mTorr	78.5%	848 nm	79%	577 nm
WW10		10 mTorr	85.4%	857 nm	78%	569 nm
WW12		12 mTorr	79.9%	620 nm	80.3%	530 nm

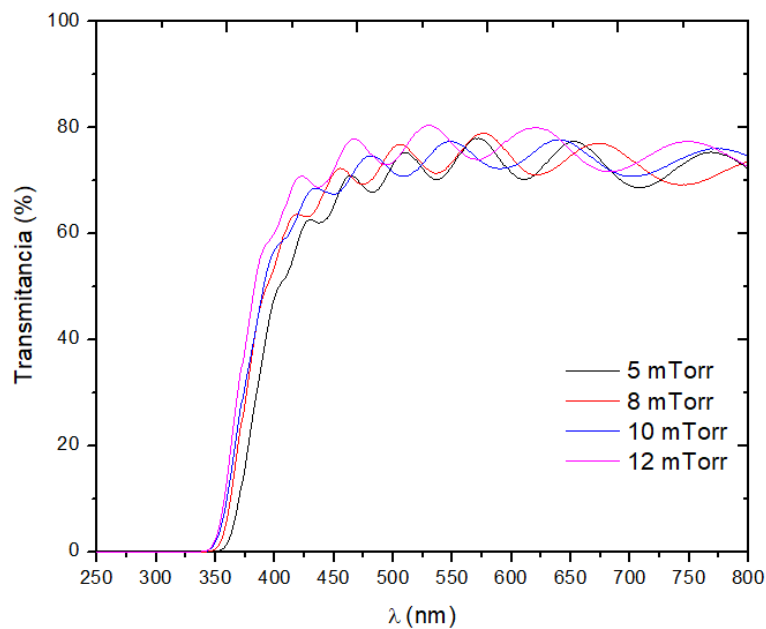


Figura 52. Espectro de transmitancia de las películas AZO depositadas a diferentes presiones: 5, 8, 10 y 12 mTorr, aplicando una rampa de potencia de “WW”.

En la figura 53 se puede observar que el band-gap de las películas con una rampa de potencia de “WW” se encuentra entre 3.4 y 3.5 eV. Las películas con una presión de depósito menor 5, 8 mTorr se desplazan hacia menores longitudes de onda, en cambio las películas depositadas a 10 y 12 mTorr se ven desplazadas hacia longitudes de onda mayores. Se puede notar que la variación de energía de banda prohibida cambia respecto a las rampas de potencia de “V” y “W”, donde se tiene un band-gap de 4.0 y 4.1 eV debido a los defectos en la película. Sin embargo, utilizando una rampa de “WW” se tiene una menor energía de Urbach, lo que puede ser atribuido a una disminución en la densidad de vacancias de oxígeno en el material que implica menor cantidad de defectos.

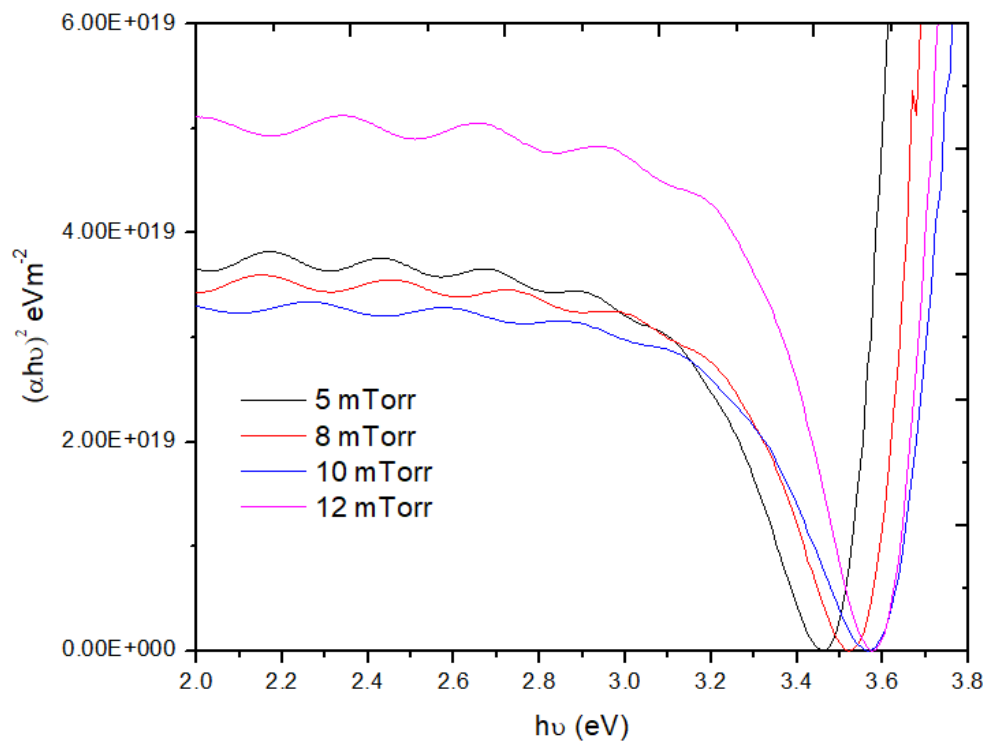


Figura 53. Band-gap de las películas AZO depositadas a diferentes presiones: 5, 8, 10 y 12 mTorr, aplicando una rampa de potencia de “WW”.

La figura 54 muestra el índice de refracción (n) para las películas de AZO depositadas a diversas presiones. Podemos observar que, a una presión de 8, 10 y 12 mTorr hay una ligera disminución en el índice de refracción a medida que aumenta la longitud de onda. Por otra parte, se puede observar que la película depositada a 5 mTorr tiene un mínimo a ~ 450 nm y el índice de refracción aumenta a medida que incrementa la longitud de onda. La variación en el índice de refracción puede ser atribuida a la absorción óptica y a una variedad de impurezas y defectos en las películas. Por lo tanto, es razonable esperar que los defectos estructurales en las películas sean causados por la presión de trabajo y la rampa utilizada.

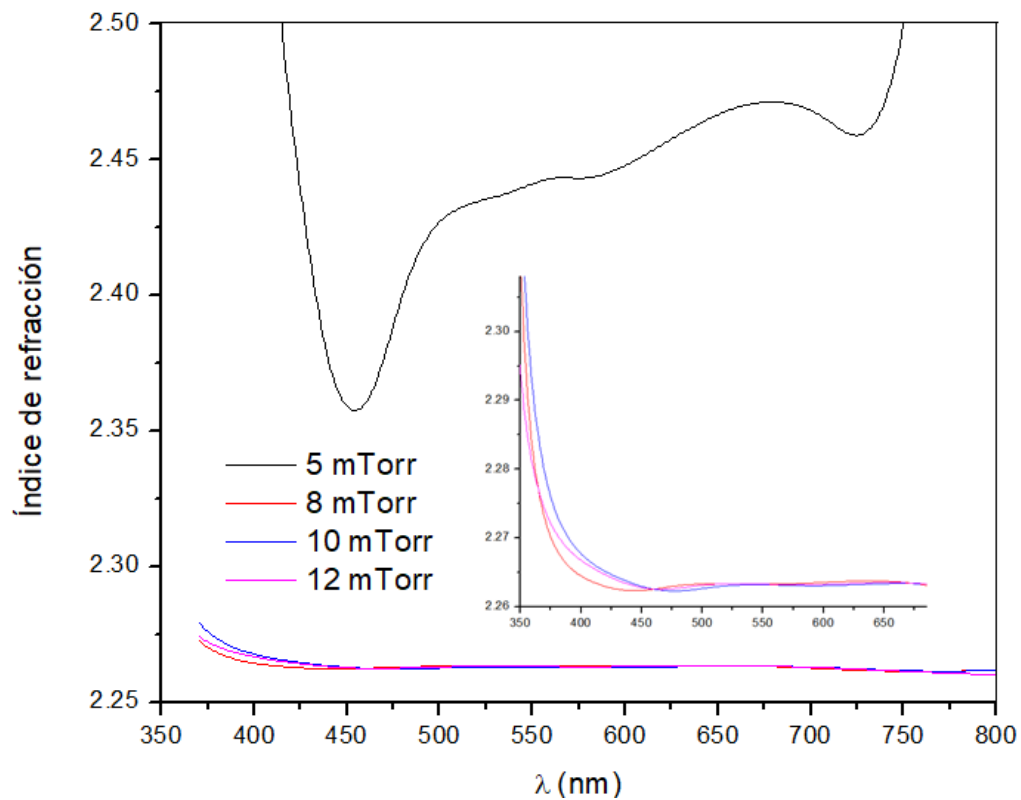


Figura 54. Índice de refracción de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, aplicando una rampa de potencia de “WW”.

De igual forma se observa en la figura 55, que el espesor de la película incrementa al aumentar la presión de depósito y la energía de Urbach disminuye, se tiene una menor cantidad de defectos a una presión de depósito menor (5, 10 mTorr).

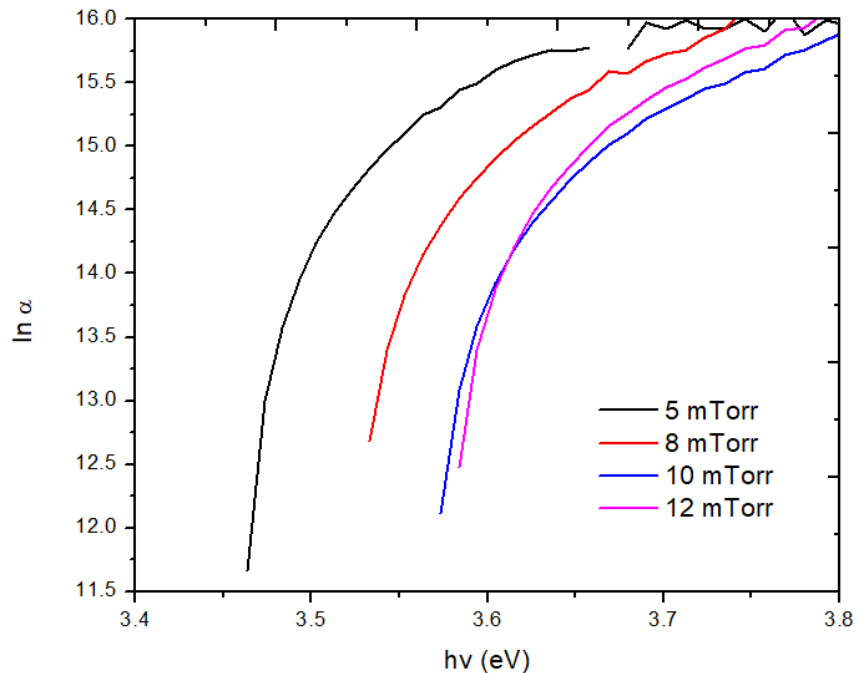


Figura 55. Energía de Urbach de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, aplicando una rampa de potencia de “WW”.

3.4.4 Rampa WWWW

La figura 56 muestra los espectros de transmisión óptica de las películas de AZO en función de la longitud de onda a diversas presiones de trabajo. La transmitancia óptica promedio en la región visible es superior al 80% para todas las películas y disminuye con un aumento de la presión de trabajo. El espesor de las películas delgadas de AZO con una presión de trabajo de 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr es 433, 410, 588, 488, 701 y 576 nm, respectivamente. En la tabla 20 se

puede observar el porcentaje de transmitancia de las películas AZO depositadas con una rampa de “WWWW”.

Shr-Nan Bai y col. encontraron que, a presiones de trabajo altas, la composición del AZO se vuelve no estequiométrica y sus tamaños de grano disminuyen. Como consecuencia de esto, hay una pérdida de dispersión de la luz y una destrucción de la coherencia entre la luz incidente y la luz reflejada y, por lo tanto, conduce a la desaparición de las franjas de interferencia, así como a la disminución de la transmitancia [10]. Este fenómeno no fue observado en las películas de AZO depositadas utilizando rampas en forma de “V”, “W”, “WW”, “WWWW” debido a que la presión de argón utilizada en la referencia anterior fue de 40 mTorr, el doble que la que se utilizó en este trabajo.

Se sabe que la película AZO con una concentración de portadores de electrones superior a 10^{20} cm^{-3} se degenera y la energía de Fermi penetra en la banda de conducción [11]. Las películas también exhiben bordes de absorción óptica fundamentales cerca de $\sim 385 \text{ nm}$, donde la energía de la luz se absorbe debido a la excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción.

Tabla 20. Transmitancia de las películas AZO depositadas con una rampa de “WWWW”.

Identificación	Potencia aplicada	Presión de trabajo	%Transmitancia			
WWWW5	125-105 W	5 mTorr	81.5%	834 nm	83.2%	523 nm
WWWW8		8 mTorr	86.1%	842 nm	83.7%	558 nm
WWWW10		10 mTorr	85.2%	877 nm	81.9%	616 nm
WWWW12		12 mTorr	85%	842 nm	82.6%	556 nm
WWWW16		16 mTorr	81.3%	1107 nm	81.8%	587 nm
WWWW20		20 mTorr	81.4%	1022 nm	80.2%	560 nm

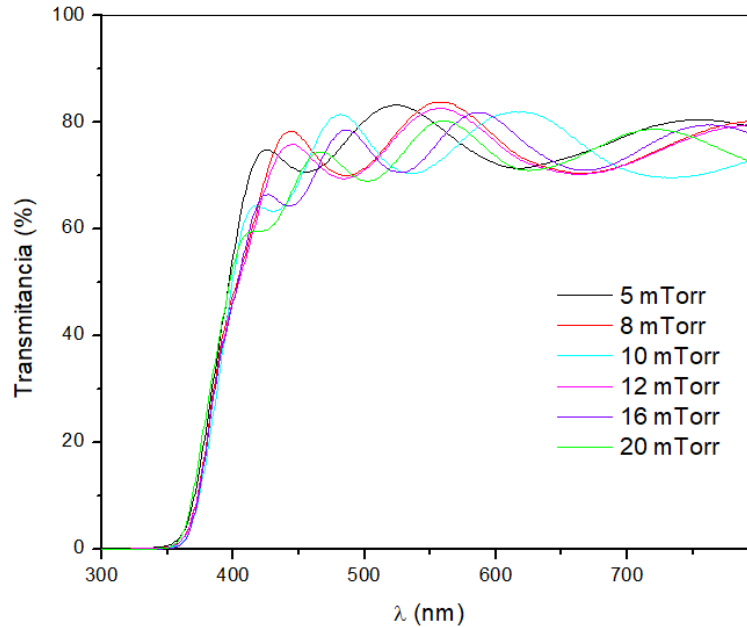


Figura 56. Espectro de transmittancia de las películas AZO depositadas a diferentes presiones: 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, aplicando una rampa de potencia de “WWWW”.

El band-gap de las películas AZO (figura 57), con un espesor entre 400 y 700 nm varió entre 3.4–3.5 eV. Las películas con una presión de depósito de 16 y 10 mTorr se desplazan hacia menores longitudes de onda, en cambio las películas depositadas a 8, 12 y 20 mTorr se ven desplazadas hacia longitudes de onda mayores. La película depositada a 5 mTorr es la que presenta la mayor energía de band-gap 3.53 eV. Se puede notar que la variación de energía de banda prohibida cambia respecto a las rampas de potencia de “V” y “W”, las cuales presentaron un band-gap de 4.0 y 4.1 eV, posiblemente debido a los defectos en la película. Sin embargo, el comportamiento de este tipo de rampa es muy similar a la rampa de “WW” donde de igual forma se tiene una menor energía de Urbach, lo que se traduce en una mejora en la cristalinidad con menores defectos lo que mejoró notablemente la conductividad en estas películas.

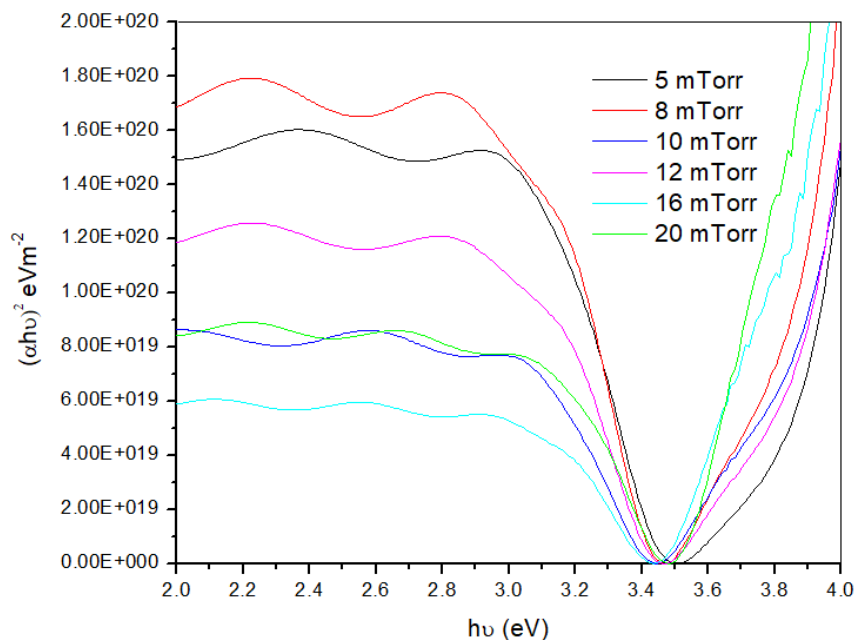


Figura 57. Band-gap de las películas AZO depositadas a diferentes presiones: 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, aplicando una rampa de potencia de “WWWW”.

La figura 58 muestra el índice de refracción (n) para las películas de AZO depositadas a diversas presiones. Podemos observar que, a una presión de 5, 8, 10, 12 y 16 mTorr hay una ligera disminución en el índice de refracción a medida que aumenta la longitud de onda. Por otra parte, también se puede observar que el índice de refracción de la película depositada a 20 mTorr aumenta a medida que incrementa la longitud de onda. La variación en el índice de refracción puede atribuirse a la absorción óptica y a una variedad de impurezas y defectos en las películas. Por lo tanto, es razonable esperar que los defectos estructurales en las películas sean causados por la presión de trabajo y la rampa utilizada.

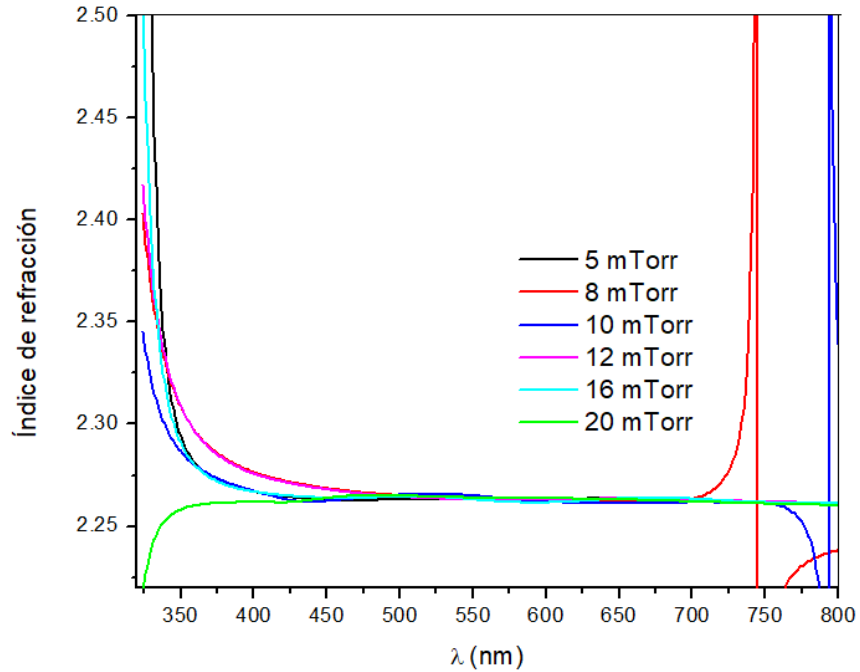


Figura 58. Índice de refracción de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, aplicando una rampa de potencia de “WWWW”.

En la figura 59 se observa la energía de Urbach para las películas depositadas con una rampa de potencia de “WWWW”, la cual incrementa a medida que existe una mayor cantidad de defectos. Encontramos que a 20 mTorr se tiene la menor energía de Urbach, la cual podría interpretarse como una mayor cristalinidad y mejora en la conductividad de la película.

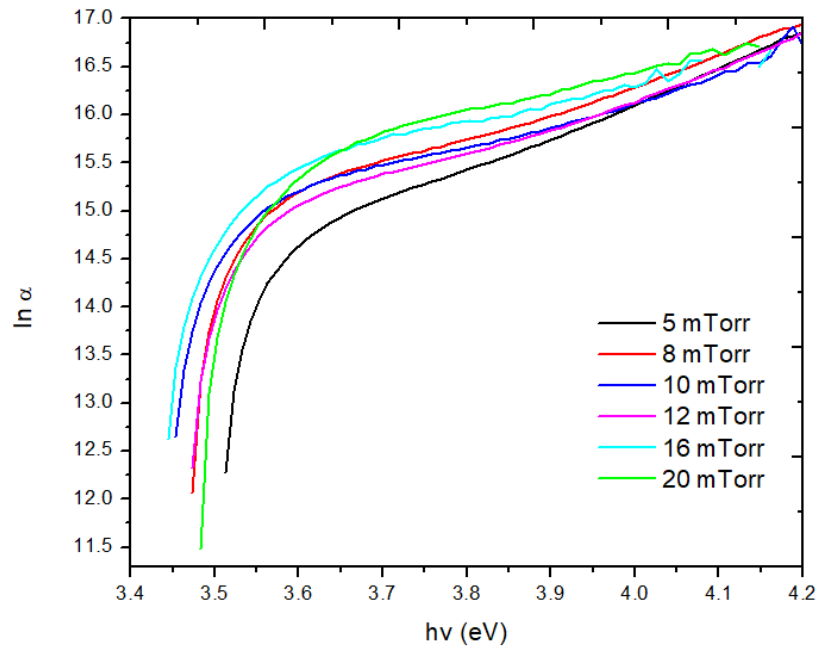


Figura 59. Energía de Urbach de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, aplicando una rampa de potencia de “WWWW”.

3.5 Microscopía de Fuerza atómica (AFM)

Los efectos microestructurales observados en tratamientos térmicos en películas de AZO concuerdan con investigaciones previamente reportadas, donde se ha demostrado que el aumento de la temperatura de tratamiento térmico se relaciona directamente con el aumento de la rugosidad y la cristalinidad de la película [12, 32, 33].

Los hallazgos experimentales observados pueden atribuirse a la dinámica de crecimiento de las películas. Se sabe que el crecimiento de grano en una película delgada se rige por la difusión de la superficie. De hecho, una mayor difusión de la superficie conduce a un mayor tamaño de grano. Generalmente, la difusión de la superficie aumenta debido a un aumento en la temperatura del sustrato. En este caso, la presencia de una gran cantidad de fronteras de grano en la película dará lugar a una gran cantidad de defectos producidos debido a la unión atómica incompleta, resultando en un aumento en los centros de dispersión lo cual promueve la recombinación de portadores par electrón hueco generando de esta manera un aumento de la resistividad eléctrica de las películas [13].

3.5.1 Rampa V

Mediante el análisis AFM en modo contacto, se pudo observar que la rugosidad media cuadrática (RMS) de las películas AZO está influenciada por la rampa utilizada y la presión de depósito. La figura 60 a) y b) muestra las imágenes AFM de las películas depositadas a 16 mTorr y 20 mTorr respectivamente, utilizando una rampa de potencia en forma de "V". Estas películas se sometieron a un tratamiento térmico de 200°C durante 2 horas. Los valores de rugosidad obtenidos (Tabla 21) fueron de 3.7 nm (16 mTorr) y de 6.0 nm (20 mTorr). Las superficies de las muestras aparentemente permanecen lisas durante todo el proceso del tratamiento térmico, presentando únicamente una pequeña cantidad de granos superficiales. Estas películas depositadas a 16 y 20 mTorr, presentan formas hexagonales conglomeradas de un tamaño similar en promedio, en toda el área. Las imágenes AFM también confirman que las dimensiones del grano aumentan al aumentar la presión de depósito, por lo que se tiene una mayor

rugosidad a una presión de trabajo de 20 mTorr. Por otra parte, se puede tener en cuenta que un aumento sustancial en la rugosidad, podría atribuirse a una mayor cristalinidad y a un fuerte aumento en el tamaño/grosor del grano [14].

La alta rugosidad de la superficie de las películas es responsable de la dispersión de la luz. Una dispersión eficiente de la luz obtenida a través de una textura de superficie adecuada es un requisito previo, además de la transparencia, para lograr la captura de luz necesaria en las celdas solares. De hecho, la captura de luz se logra combinando películas de óxido conductoras transparentes con textura como contactos frontales y parte posterior altamente reflectante [14].

Tabla 21. Muestras aplicando una rampa de V y un tratamiento térmico a 200°C.

Muestra	Área (µm ²)	Rugosidad (nm)
V16	217.8	3.7
V20	217.8	6.0

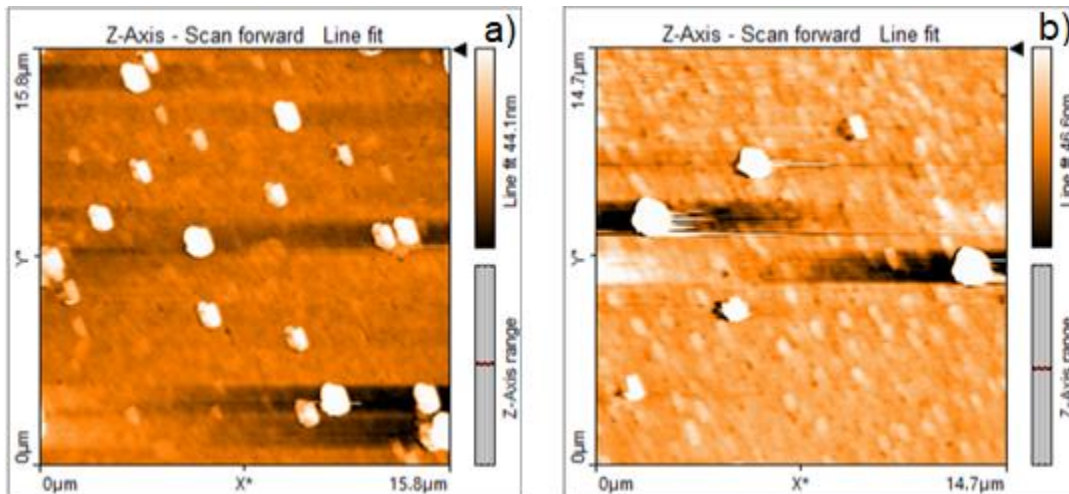


Figura 60. Imagen del microscopio de fuerza atómica y los valores de rugosidad RMS de la película AZO aplicando una rampa de potencia de “V” y un tratamiento térmico a 200°C por 2h: a) 16 mTorr y b) 20 mTorr.

3.5.2 Rampa W

Se observó un cambio significativo en la estructura de las películas delgadas de AZO en función de la presión de depósito y el tratamiento térmico. En la tabla 22 se presentan los valores de rugosidad de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12 y 20 mTorr, aplicando una rampa en forma de “W” y un tratamiento térmico a 200°C durante 2 horas. La rugosidad de las películas AZO a 8 y 10 mTorr de un área de 242 pm² es de 14nm, pero para la película a 20 mTorr se tiene una rugosidad menor, la cual es de 12 nm. También se puede observar que se obtuvo la menor rugosidad para la película depositada a 5mTorr, cuyo valor es de 6 nm. Para este tipo de rampa aplicada se encontró una variación en el diámetro promedio de grano de $\langle d \rangle = 6$ a 14 nm. Es interesante observar que los valores de los tamaños de grano obtenidos en AFM están más cerca de los tamaños promedio de cristal obtenidos por XRD de los planos (002) y (103), 9 nm para las películas depositadas a 8, 12 y 20 mTorr y 10 nm para la película depositada a 10 mTorr. Esto significa que los granos de las películas delgadas de AZO en la superficie están determinados en su mayoría por grupos pequeños cristales orientados en los planos (002) y (103).

Tabla 22. Muestras aplicando una rampa de W y un tratamiento térmico a 200°C.

Muestra	Área (pm ²)	Rugosidad (nm)
W5	217.8	6
W8	242.2	14
W10	242.2	14
W12	225.8	9
W20	242.2	12

La figura 62 muestra la morfología de la superficie de la película AZO sobre vidrio. La raíz cuadrática media (RMS) de la rugosidad de la superficie de AZO depositada con una rampa de potencia en forma de W fue de 6 nm. En la imagen se puede apreciar que para W5, existe una alta densidad de granos hexagonales superficiales. Esta película fue la que presentó una alta transmitancia y baja

resistividad. Y. Yang y col. concluyen que una superficie más rugosa generalmente genera más dispersión de los haces incidentes y reflejados [15].

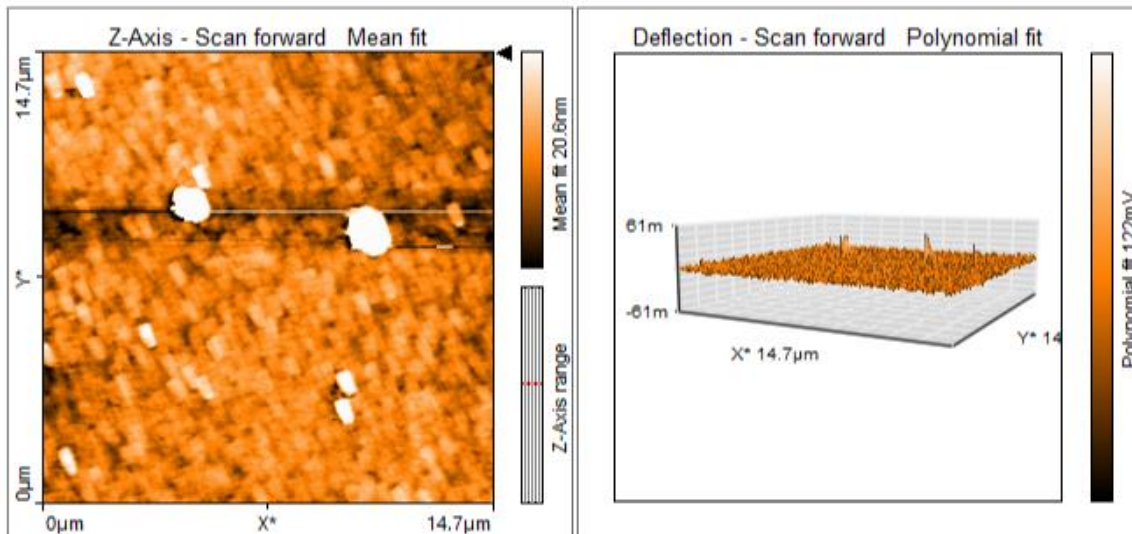


Figura 62. Imagen del microscopio de fuerza atómica y los valores de rugosidad RMS de la película AZO depositada a 5 mTorr, aplicando una rampa de potencia de “W” y un tratamiento térmico a 200°C por 2h.

La figura 63 muestra la morfología de las películas AZO depositadas a 8, 10, 12 y 20 mTorr, sometidas a un tratamiento térmico de 200°C durante 2 horas. En la figura 63 a), se puede observar que la muestra a 8 mTorr, presenta una rugosidad de 14 nm. Para W8, hay una menor densidad de granos hexagonales superficiales respecto a W5, y también estos granos se encuentran a mayor profundidad. La figura 63 b) muestra que la película obtenida a 10 mTorr, su rugosidad es de 14 nm, la misma que para W8. Sin embargo, en W10 se observa que la distribución de granos hexagonales tiene una mayor profundidad que en W5 y W8. La morfología de la película a 12 mTorr, se muestra en la figura 63 c). La rugosidad para W12 es de 9 nm. Para esta película se observa un escalamiento de granos hexagonales de mayor a menor profundidad (imagen de izquierda a derecha). La morfología de la película AZO depositada a 20 mTorr, se muestra en la figura 63 d). La rugosidad para W20 es de 12 nm. Se puede

observar que esta muestra presenta una alta población de granos hexagonales con mayor profundidad respecto a W5, donde también se observa una alta población de estos granos.

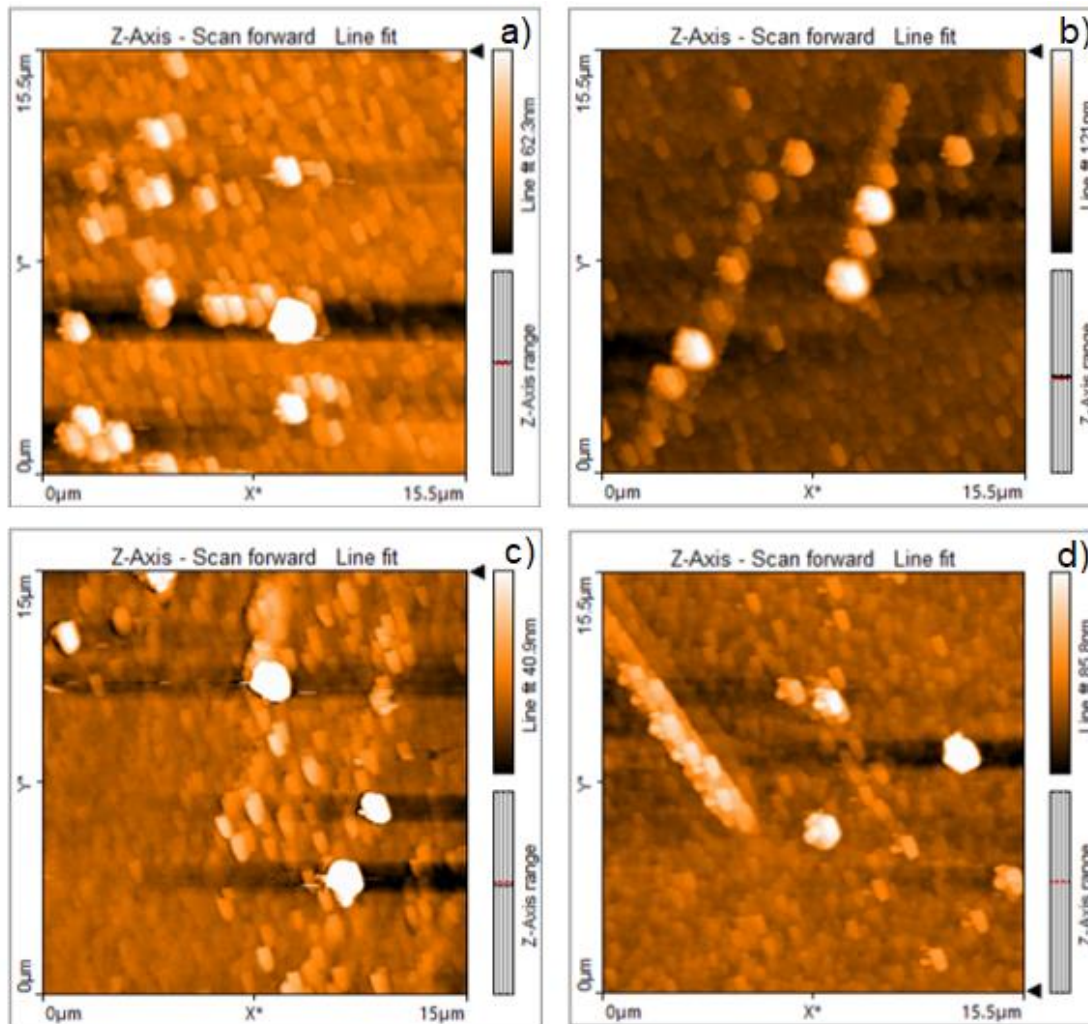


Figura 63. Imagen del microscopio de fuerza atómica y los valores de rugosidad RMS de la película AZO, aplicando una rampa de potencia de “W” y un tratamiento térmico a 200°C por 2h; a) 8 mTorr, b) 10 mTorr, c) 12 mTorr y d) 20 mTorr.

3.5.3 Rampa WW

Las imágenes AFM de las películas AZO depositadas con una rampa de potencia en forma de “WW”, sin tratamiento térmico depositadas a 5, 8 y 10 mTorr se muestran en las figuras 64 y 65. Estas imágenes revelan los parámetros de

superficie como la rugosidad cuadrática media (R_q) a diferentes presiones de depósito como se muestra en la Tabla 23.

Las imágenes topográficas de la superficie de las películas de AZO, se tomaron con un tamaño de escaneo de 10 a 22 μm , como se muestra en los recuadros de las figuras 64 y 65. La rugosidad de la superficie cuadrática media fue de 37.5 nm para WW5; al aumentar la presión de depósito, primero se redujo hasta 5.1 nm para WW8 y luego aumentó a 15.4 nm para WW10. La disminución de la rugosidad con la presión de depósito y rampa de potencia aplicada se debe a la posible sustitución de iones de Zn^{2+} por iones de Al^{+3} , esto altera el crecimiento de los cristales de ZnO como en el trabajo reportado por Yang Geng y col. [18]. Además, se puede observar un cambio en la morfología respecto a las películas que se depositaron con una rampa en forma de “V” y “W”. La película WW5 presenta formas triangulares de un mayor tamaño respecto a WW8 y WW10, además se puede notar que estas formas presentan poros. Sin embargo, es importante mencionar que este tipo de morfología favorece las propiedades eléctricas, para WW5 se obtuvo una resistividad de $4.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

Tabla 23. Muestras aplicando una rampa de WW.

Muestra	Área (μm^2)	Rugosidad (nm)
WW5	118.7	37.9
WW8	327.6	5.1
WW10	460.8	15.4

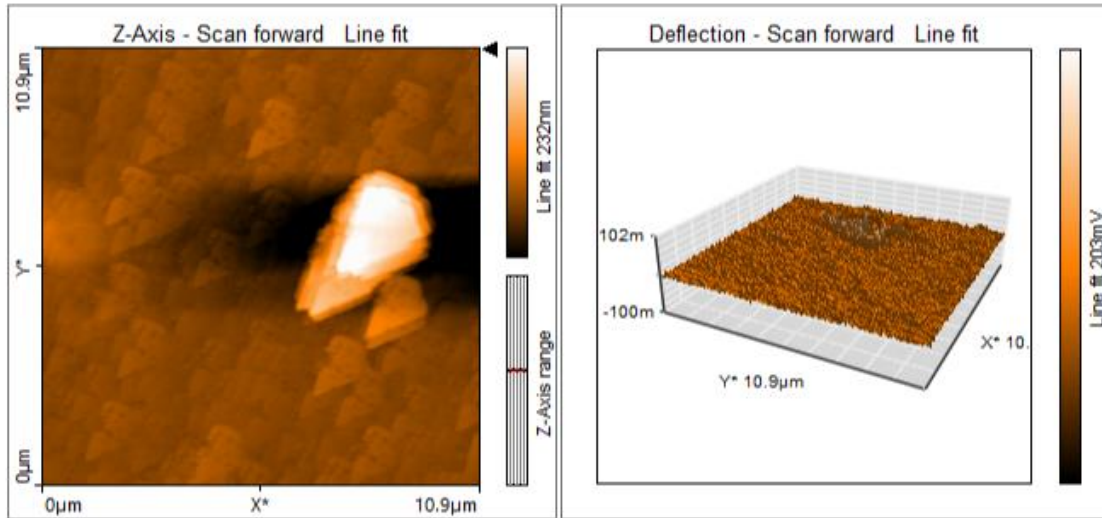


Figura 64. Imagen del microscopio de fuerza atómica y los valores de rugosidad RMS de la película AZO depositada a 5 mTorr, aplicando una rampa de potencia de “WW”.

En la figura 65 se puede observar la morfología de las películas depositadas a 8 y 10 mTorr sin tratamiento térmico, utilizando una rampa de “WW”. De la misma forma que en WW5 se pueden observar granos triangulares para WW8 (figura 65 a), con cierta porosidad. Así mismo, estos granos triangulares se presentan en WW10 (figura 65 b) notándose de igual forma porosidad en los granos. También se observó que, para estas películas la morfología mejoró las propiedades eléctricas, obteniendo una resistividad de $6.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ para la película depositada a 8 mTorr y $2.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ para la película depositada a 10 mTorr.

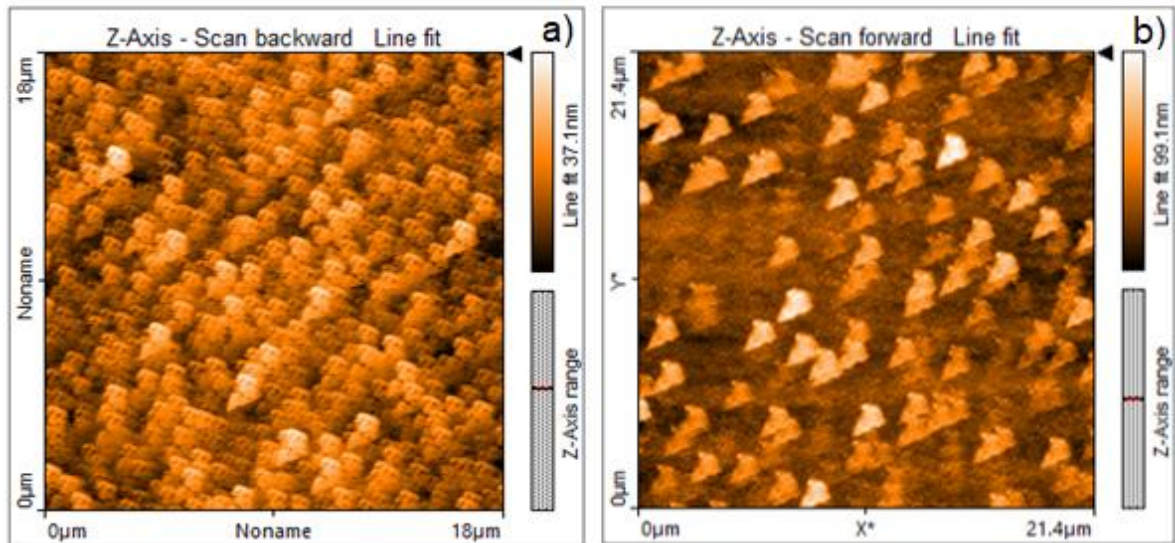


Figura 65. Imagen del microscopio de fuerza atómica y valores de rugosidad RMS de la película AZO, aplicando una rampa de potencia de “WW”: a) 8 mTorr y b) 10 mTorr.

En la figura 66 se presenta la morfología de las películas depositadas a diferentes presiones (5, 8, 10 y 12 mTorr), aplicando una rampa de potencia de “WW” y un tratamiento térmico de 200°C durante 2 horas. Las superficies son aparentemente lisas con una rugosidad (RMS) de 10.1, 10.8, 10.0 y 7.1 nm para WW5, WW8, WW10 y WW12 respectivamente, estos valores se reportan en la tabla 24. Se puede observar de esta figura que aplicando este tipo de rampa de potencia y un tratamiento térmico, alrededor de estos granos se presentan microcristales.

El dopaje con Al puede inducir poros en los límites de los granos y en las uniones de granos triples, lo que reduce la rugosidad de la superficie. La energía de activación para la difusión del ion Zn^{2+} a través de la estructura de ZnO aumenta con el aumento de la concentración de dopaje de Al, lo que puede dar como resultado un tamaño de grano reducido en el proceso de crecimiento del grano. Para el límite de baja solubilidad de los átomos de Al en la película de ZnO, la segunda fase de las partículas podría segregarse en los límites de los granos, dentro de los granos y en las uniones de granos triples a alta concentración de

dopaje. La segregación evita el crecimiento del tamaño del grano a través de la impureza que fija o arrastra el movimiento de los límites del grano [16].

Tabla 24. Muestras aplicando una rampa de WW y un tratamiento térmico a 200°C.

Muestra	Área (pm ²)	Rugosidad (nm)
WW5	285.8	10.1
WW8	242.2	10.8
WW10	217.8	10.0
WW12	217.8	7.1

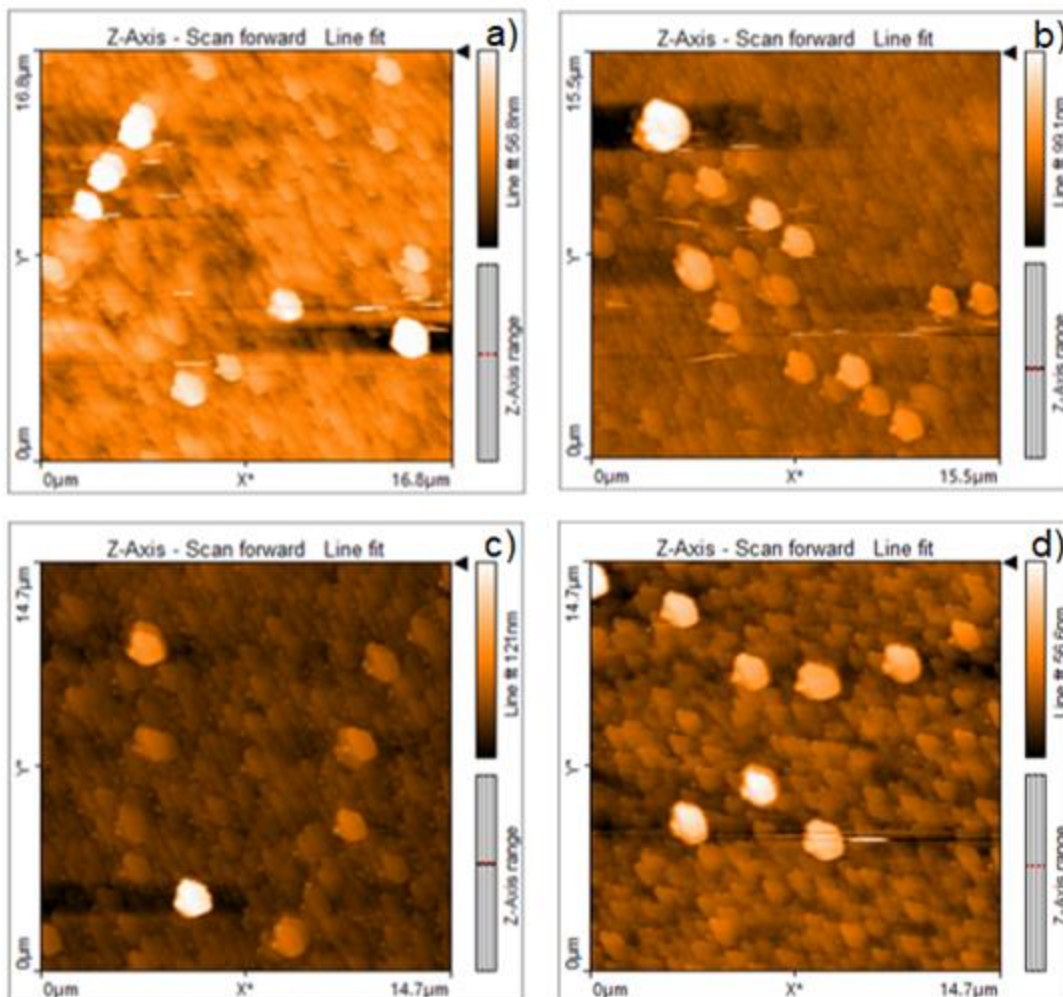


Figura 66. Imagen del microscopio de fuerza atómica y los valores de rugosidad RMS de las películas AZO, depositadas aplicando una rampa de potencia de “WW” y un tratamiento térmico de 200°C y 2h: a) 5 mTorr, b) 8 mTorr, c) 10 mTorr y d) 12 mTorr.

3.5.4 Rampa WWWW

Se encontró que las películas presentan granos hexagonales con estructuras microcristalinas. La rugosidad de la raíz cuadrada media (RMS) y el tamaño de grano de las películas delgadas de AZO depositadas con una rampa de “WWWW”, sin tratamiento térmico se encuentra entre 6 y 20 nm (tabla 25).

De acuerdo con los resultados de Thompson; cuanto mayor es la presión inicial, mayor es la concentración de impurezas, lo que resulta en tamaños de grano más pequeños [17].

Bajo esta suposición, la topografía de las películas AZO depositadas a bajas presiones (5, 8, 10 y 12 mTorr) tendrían tamaños de grano más grande lo que implicaría una menor concentración de impurezas. Y a presiones mayores (16 y 20 mTorr), se tendría una mayor concentración de impurezas y tamaño de grano más pequeños. Estas películas presentan resistividades del orden de $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$, Sin embargo, se esperarían tamaños de grano más pequeños para las películas depositadas a 16 y 20 mTorr, y solo se presentó en la película WWWW16 con una rugosidad de 6 nm ya que para WWWW20 se tuvo la máxima rugosidad de 20 nm, para este tipo de rampa aplicada.

La figura 67 a) muestra la topografía para WWWW5, la cual presenta una morfología lisa con una disposición regular de agregados triangulares, con una rugosidad de 15 nm. La película WWWW8 (figura 67 b), está formada por una mayor población de agregados triangulares y tiene una rugosidad de 17 nm. En general las películas dopadas representan una naturaleza policristalina, con una distribución de granos con poros pequeños uniforme.

Tabla 25. Muestras aplicando una rampa de WWWW.

Muestra	Área (μm^2)	Rugosidad (nm)
WWWW5	871.2	15
WWWW8	383.7	17
WWWW10	259.2	12

WWWW12	919.5	17
WWWW16	496	6
WWWW20	2080	20

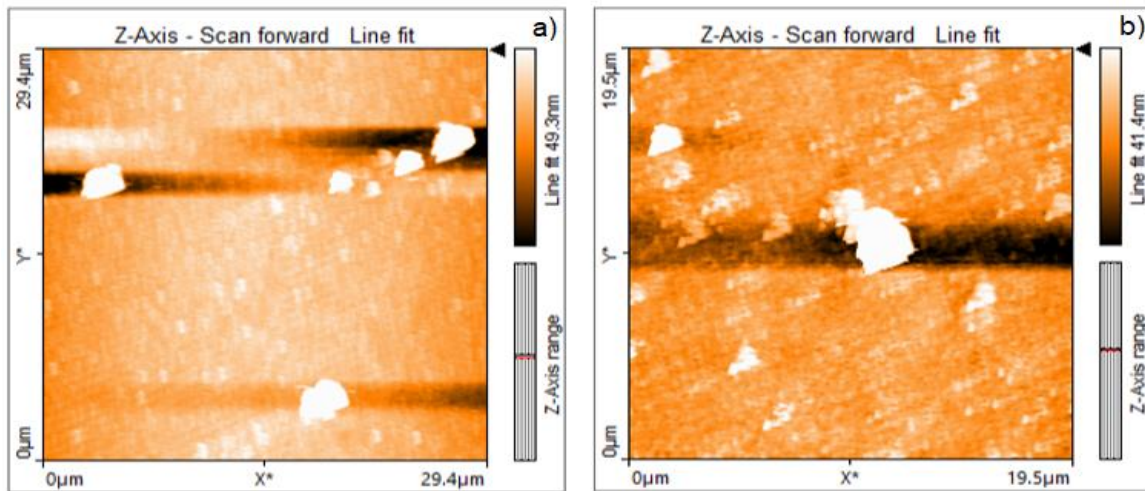


Figura 67. Imagen del microscopio de fuerza atómica y los valores de rugosidad RMS de las películas AZO depositadas, aplicando una rampa de potencia de “WWWW”: a) 5 mTorr y b) 8 mTorr.

En la figura 68, se puede observar la morfología para las películas depositadas a 10, 12, 16 y 20 mTorr, aplicando una rampa de “WWWW” sin tratamiento térmico. La rugosidad RMS fue de 12 nm para una presión de depósito de 10 mTorr, para esta película se observan formas triangulares porosas (figura 68 a). La película de AZO a una rampa de potencia de WWWW12 presentó una topografía porosa combinada con la presencia de algunos cristales triangulares, (figura 68 b), y una rugosidad de 17 nm. La película delgada AZO WWWW16 (figura 68 c), con una rugosidad de la superficie de 6 nm, presenta cristales triangulares con cierta porosidad, está película podría cumplir con los requisitos para la aplicación de un dispositivo óptico. La morfología de la superficie de la película WWWW20 se muestra en la figura 68 d), la rugosidad de la superficie obtenida fue de 20 nm, en la imagen se puede observar una morfología porosa, pero de poca resolución debido a que esta película presenta una conductividad del orden de $10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

Para las películas de AZO con baja presión, la superficie de la película se vuelve más lisa con granos distribuidos homogéneamente. Este fenómeno resulta de la sustitución de iones Al^{3+} de los iones Zn^{2+} superficiales, suprimiendo así el crecimiento de cristales de ZnO [18].

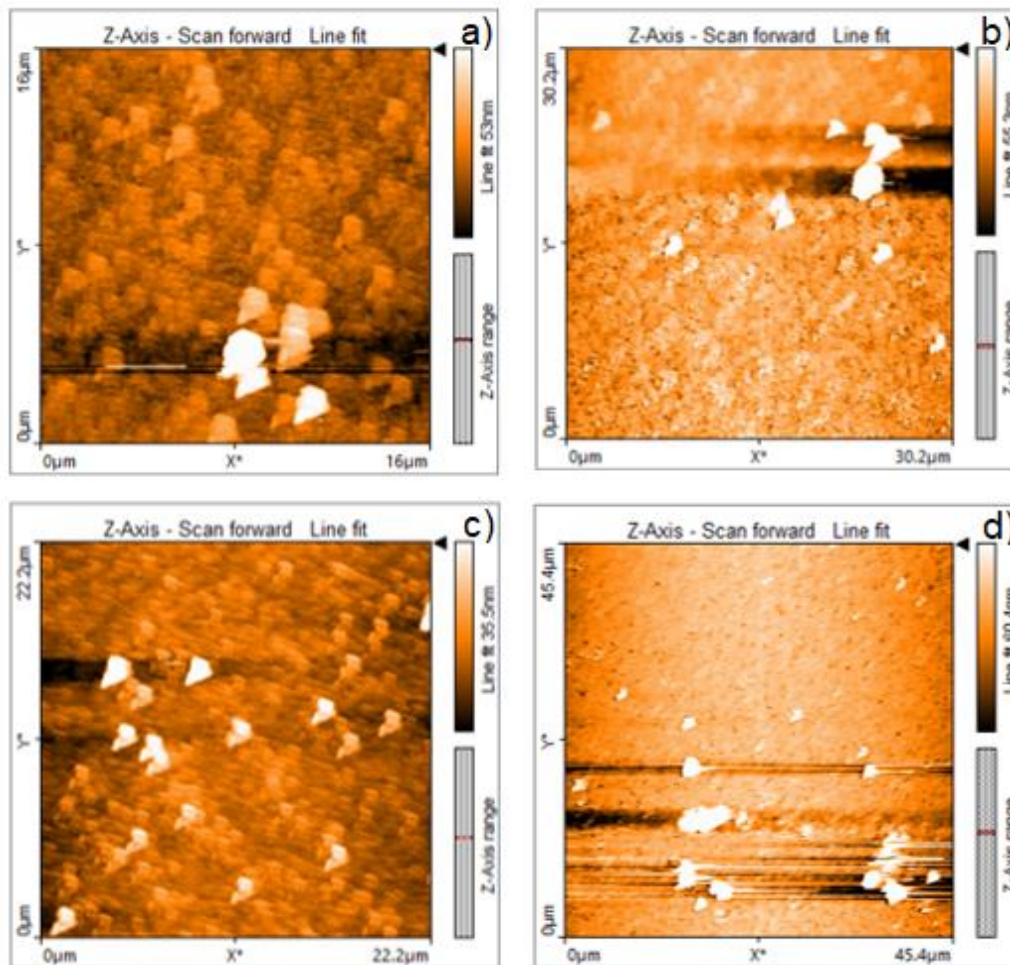


Figura 68. Imagen del microscopio de fuerza atómica y los valores de rugosidad RMS de la película AZO depositadas aplicando una rampa de potencia de “WWW”; a) 10 mTorr, b) 12 mTorr, c) 16 mTorr y d) 20 mTorr.

3.6. Perfilometría

Las películas se depositaron durante un período de tiempo de 180 minutos y la razón de depósito se calculó a partir de la medición del espesor. La variación de la razón de depósito promedio de las películas de AZO con rampa “V”, “W”, “WW” y “WWWW” en función de la presión de depósito fue de 0.7, 0.9, 4.8, 2.9 nm/min respectivamente. Con el aumento en el número de rampas de potencia las moléculas de ZnO erosionadas en la superficie del blanco podría deberse a la mejora del bombardeo por iones de argón [34]. Como resultado, la razón de depósito aumenta con el aumento de las rampas de potencia aplicadas.

La figura 66 muestra la razón de crecimiento de las películas de AZO en función de la presión de gas argón y la rampa de depósito aplicada. Se puede observar que la rampa de “WW” tiene la razón de depósito mayor seguida de la rampa de “WWWW” y la razón de depósito de la rampa “W”, mientras que la rampa “V” es la que presenta la menor razón de depósito. También se puede observar que a 20 mTorr se tiene la mayor razón de depósito para la rampa “V”; a 12 mTorr para la rampa “W”, a 16 mTorr para la rampa “WWWW” y la máxima razón de depósito es a 5 mTorr para la rampa “WW”.

La presión del gas podría cambiar la razón de crecimiento a través de la influencia en la energía de los iones de Ar. La trayectoria libre media de los iones Ar disminuye y las especies erosionadas experimentan más colisiones, lo que conduce a una termalización de las partículas formadoras de película bajo una condición de P_{Ar} alta. Además, la razón de crecimiento también disminuye porque la movilidad superficial de estas especies disminuye [18].

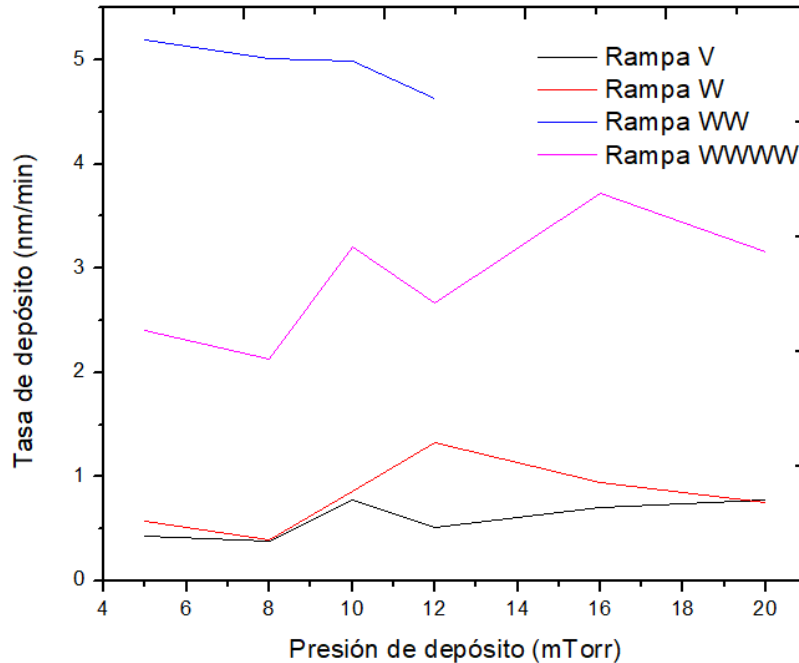


Figura 80. Variación de la razón de depósito de las películas AZO depositadas a diferentes presiones (5, 8, 10, 12, 16, y 20 mTorr) y rampas de potencia (V, W, WW, WWWW).

3.6.1 Presión constante

A continuación, se presenta el espesor de las películas de AZO, depositadas a diferentes presiones (5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr) con potencia constante y diferentes rampas de potencia (105W cte, 125 W cte, “V”, “W”, “WW”, “WWWW”) medidos por perfilometría. El espesor de las películas con rampas de potencia de “WW” y “WWWW” se confirmaron a través del método de Swanepoel.

En la tabla 26 se puede observar el espesor de las películas AZO depositadas a una presión constante de 105 y 125 W respectivamente. En la tabla 27 se muestra una comparación del efecto que tiene realizar un depósito a una potencia constante y la variación de rampas de potencia a una presión constante. En este caso podemos observar que a 12 mTorr se obtienen diferentes espesores de la película, teniendo un grosor menor aplicando una rampa en forma de “V” (92 nm), seguido de un mayor grosor para las películas que se depositaron a una potencia constante a 105W y 125W (164nm, 193 nm), así como la que se depositó con una rampa de potencia en forma de “W” (238 nm). La película depositada con una

rampa en forma de “WWWW” presentó un grosor de 480 nm, mientras que el máximo grosor de la película se obtuvo aplicando una rampa en forma de “WW” (833 nm).

Realizando una evaluación de los resultados de Efecto Hall de estas películas se observó que las mejores propiedades eléctricas se tienen para las películas depositadas con una rampa de potencia en forma de “WW” y “WWWW”. Haciendo una correlación de los datos de Perfilometría y Efecto Hall se concluyó que la rampa de potencia más eficiente para la aplicación del óxido transparente conductor es la de la rampa de “WWWW” ya que con este tipo de rampa obtuvimos las mejores propiedades eléctricas y se obtiene un menor espesor de las películas, lo que es favorable para la mejora en las propiedades ópticas y eléctricas.

Tabla 26. Mediciones de perfilometría de las películas AZO, con una presión constante de 105W.

Identificación	Potencia aplicada (W)	Rampa de potencia	Presión de trabajo (mTorr)	Espesor (nm)
AZO12	105	Ninguna	12	164
AZO12	125	Ninguna	12	193

Tabla 27. Comparación de espesores de las películas AZO a una presión de 12 mTorr, aplicando diferentes rampas de potencia.

Identificación	Potencia aplicada (W)	Rampa de potencia		Presión de trabajo (mTorr)	Espesor (nm)
AZO12	105	Ninguna		12	164
AZO12	125	Ninguna			193
V12	125-105	4W/15 Min	V		92

W12	125-105W	4W/7.5 min	W		238
WW12	125-105W	4W/3.75 min	WW		833
WWWW12	125-105W	4W/1.87 5min	WWWW		480

3.6.2. Rampas de potencia

Las películas AZO que se depositaron con una rampa de potencia en forma de “V” y “W” mostraron los menores espesores con un rango entre 68 y 238 nm, estas películas presentaron en promedio una transmitancia de 81.9% pero una alta resistividad en un rango de 1×10^3 a $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$, respecto a las películas depositadas con una rampa de “WW” y “WWWW”, que presentan una transmitancia en promedio de 82.8% pero una menor resistividad 1×10^{-1} a $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$). Los valores del espesor de las películas AZO aplicando una rampa de potencia de “V” y “W” se pueden observar en la tabla 28 y 29 respectivamente.

Tabla 28. Mediciones de perfilometría de las películas AZO, con una rampa de potencia de V.

Identificación	Rampa de potencia		Presión de trabajo (mTorr)	Espesor (nm)
V5	4W/15min	V	5	76
V8			8	68
V10			10	139
V12			12	92
V16			16	127
V20			20	140

Tabla 29. Mediciones de perfilometría de las películas AZO, con una rampa de potencia de W.

Identificación	Rampa de potencia		Presión de trabajo (mTorr)	Espesor (nm)
W5	4W/7.5min	W	5	102
W8			8	70
W10			10	154
W12			12	238
W16			16	170
W20			20	135

En la siguiente tabla se muestran los espesores de las películas depositadas con una rampa de potencia de “WW”, aplicando este tipo de rampa se obtuvieron los valores máximos de espesor que se encuentran entre los 833 a 935 nm. En la tabla también se puede observar los valores calculados con el método de Swanepoel los cuales son muy cercanos a los valores medidos por perfilometría.

Tabla 30. Mediciones de perfilometría de las películas AZO, con una rampa de potencia de WW.

Identificación	Rampa de potencia		Presión de trabajo (mTorr)	Espesor (nm)	Espesor Swanepoel (nm)
WW5	4W/3.75 min	WW	5	935	1187
WW8			8	903	933
WW10			10	897	857
WW12			12	833	836

En la tabla 31 se muestran los espesores de las películas depositadas con una rampa de potencia de “WWWW”, aplicando este tipo de rampa se obtuvieron en su mayoría las mejores propiedades ópticas y eléctricas los valores de espesor

oscilan entre los 383 y 670 nm. En la tabla también se puede observar los valores de espesor calculados con el método de Swanepoel los cuales son muy cercanos a los valores medidos por perfilometría y tienen un error de máximo de + 31 nm para la película depositada a 16 mTorr y un mínimo de error entre +1 a 10 nm para las películas depositadas a 5, 8, 10, 12 y 20 mTorr.

Tabla 31. Mediciones de perfilometría de las películas AZO, con una rampa de potencia de WWWW.

Identificación	Rampa de potencia		Presión de trabajo (mTorr)	Espesor (nm)	Espesor Swanepoel (nm)
WWWW5	4W/1.87 5min	WWWW	5	432	433
WWWW8			8	383	385
WWWW10			10	578	588
WWWW12			12	480	488
WWWW16			16	670	701
WWWW20			20	568	576

3.7 Efecto Hall

Las películas que presentaron una menor resistividad fueron las depositadas con una rampa de potencia en forma de “WW” y “WWWW” es probable que este tipo de rampas disminuya las vacantes de oxígeno. Liu Chaoying y col. reportaron que las mediciones de función de trabajo, escaneos elementales XPS y efecto Hall apoyan la discusión de que el mecanismo de dopaje basado en vacantes de oxígeno gobierna el cambio en la densidad de portadores de AZO [19]. Por otra parte, Janne-Petteri Niemelaa y col. indicaron que un aumento en el nivel de dopaje de Al conduce a un aumento en los valores de densidad de portadores y a una disminución en los valores de movilidad, lo último debido a un aumento en dispersión de impurezas ionizadas [20].

La resistividad de las películas de AZO se midió mediante una técnica estándar de cuatro sondas con contactos de indio para las películas con menores espesores (Rampa “V” y “W”) y sin contactos para las películas de mayor espesor (Rampa “WW” y “WWWW”), debido a que estas presentan una mayor conductividad, ambas mediciones fueron hechas a temperatura ambiente. La resistividad se calculó de la siguiente manera:

$$\rho = R \frac{A}{h} (\Omega.cm) \quad \text{Ecuación 3.4}$$

donde ρ es la resistividad del volumen, A es el área efectiva del electrodo de medición, h es el espesor de la película y R es la resistencia.

3.7.1. Películas a potencia constante

En la figura 80 se muestran los resultados de resistividad de las películas de AZO depositadas a una potencia constante de 125 y 105 W con una presión de 12 mTorr, a temperatura ambiente (T.A.) y aplicando un tratamiento térmico a 200°C por 2h y 400°C por 30 min. En esta figura se puede observar que se tiene una menor resistividad en las películas con tratamiento térmico a 400°C a una potencia constante de 105 W, ($1.24 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$). Esta disminución de la resistividad puede ser atribuido a que el Al^{3+} proporciona electrones libres adicionales a la red de ZnO. El aumento de los niveles de dopaje promueve el aumento de la resistividad eléctrica de las películas dopadas debido a que podría estarse favoreciendo la formación Al_2O_3 [20].

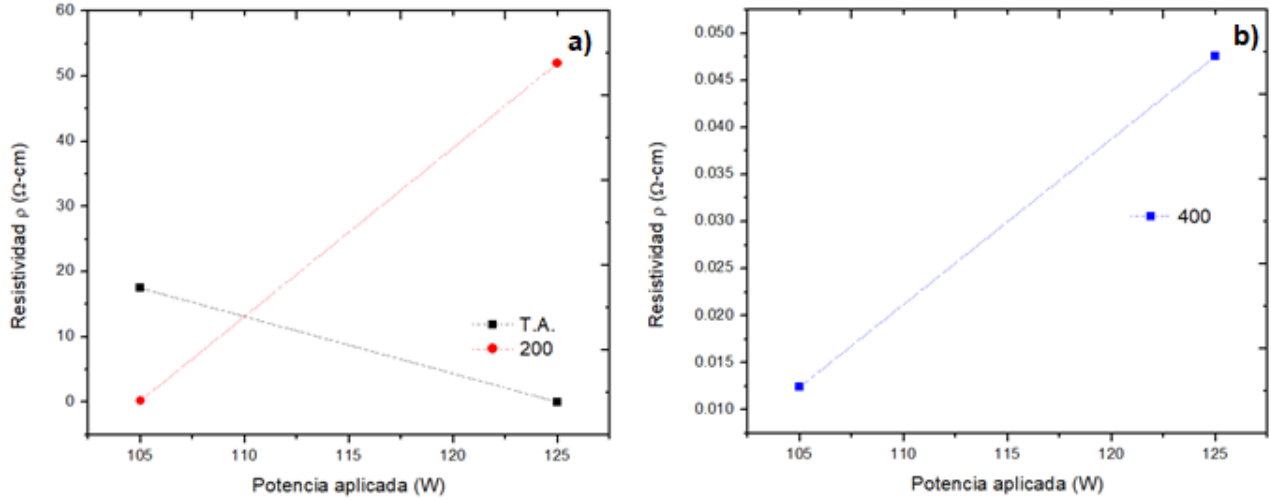


Figura 80. Resistividad de las películas AZO aplicando una potencia de 105W y 125W, a una presión de 12 mTorr a) película sin tratamiento térmico y película con tratamiento térmico a 200°C b) película con tratamiento térmico a 400°C.

En las tablas 32, 33 y 34 se muestran las propiedades de las películas AZO que fueron depositadas utilizando una potencia constante de 125 W y 105 W a una presión de 12 mTorr. Las películas depositadas a temperatura ambiente (tabla 38) presentaron una mayor resistividad (AZO105), en el caso de la muestra AZO125 no se obtuvo una medición (NM) probablemente debido a su baja conductividad. En cambio, las películas sometidas a un tratamiento térmico a 200°C durante 2 horas, presentaron una resistividad del orden de 10^{-1} y $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$, de igual forma las películas sometidas a un tratamiento térmico a 400°C durante 30 minutos presentaron una baja resistividad del orden de $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$, esto podría ser atribuido a una recristalización de las películas.

Tabla 32. Parámetros eléctricos de las películas depositadas a 12 mTorr durante 3 horas a una potencia de 125 y 105 W.

Identificación	Potencia aplicada (W)	Concentración de portadores (cm^{-3})	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Conductividad ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
125	125	NM	NM	NM	NM
AZO105	105	5.68×10^{16}	1.75×10^1	5.73×10^{-2}	4.9

Tabla 33. Parámetros eléctricos de las películas depositadas a 12 mTorr durante 3 horas a una potencia de 125 y 105 W, con tratamiento térmico a 200°C durante 2h.

Identificación	Potencia aplicada (W)	Concentración de portadores (cm^{-3})	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Conductividad ($\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
125R200	125	6.9×10^{20}	1.9×10^{-2}	5.2×10^1	4.72×10^{-1}
105R200	105	2.2×10^{19}	2.0×10^{-1}	5.05	5.42×10^{-1}

Tabla 34. Parámetros eléctricos de las películas depositadas a 12 mTorr durante 3 horas a una potencia de 125 y 105 W, con tratamiento térmico a 400°C durante 30 min.

Identificación	Potencia aplicada (W)	Concentración de portadores (cm^{-3})	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Conductividad ($\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
125R400	125	4.50×10^{20}	4.76×10^{-2}	2.10×10^1	1.67×10^{-1}
105R400	105	1.78×10^{21}	1.24×10^{-2}	8.10×10^1	2.84×10^{-1}

En la figura 81 se muestra la movilidad de las películas AZO aplicando una potencia constante de 105W y 125W, a una presión de 12 mTorr. En esta figura se puede observar que se tiene una mayor movilidad de portadores en las películas obtenidas a temperatura ambiente, en comparación con las películas que fueron sometidas a un tratamiento térmico a 200°C y 400°C. La movilidad de estas películas fue de $4.92 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, las películas AZO obtenidas corresponden a semiconductores de tipo n.

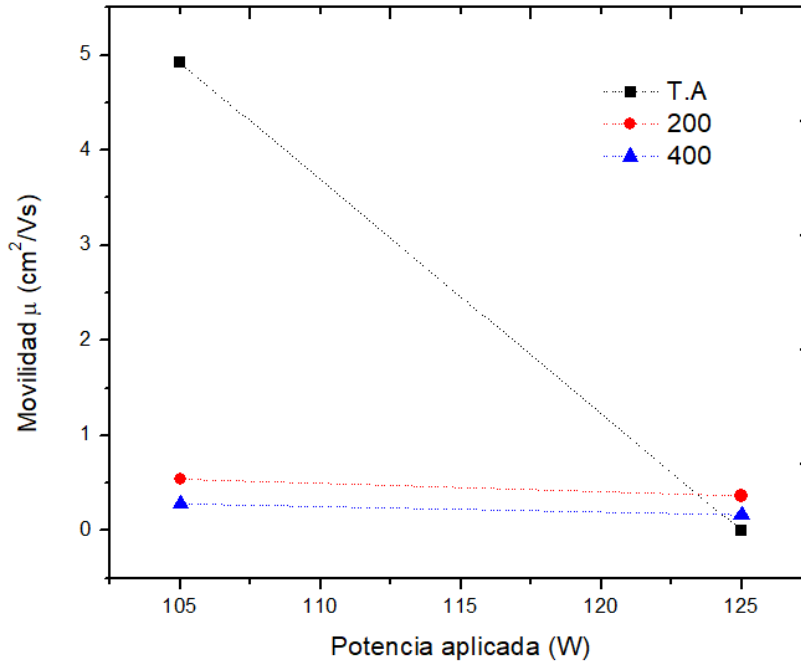


Figura 81. Movilidad de las películas AZO aplicando una potencia de 105W y 125W, a una presión de 12 mTorr.

3.7.2. Rampa V

En la figura 82 se muestran las resistividades de las películas que fueron depositadas a 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, aplicando una rampa de potencia en forma de “V”. La película obtenida a 10 mTorr después de ser sometida a un tratamiento térmico de 400°C por 30 min, muestra las mejores propiedades eléctricas como: resistividad $5.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, concentración de portadores $1.02 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ y movilidad de $5.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Se puede apreciar que las películas sometidas a un tratamiento térmico a 400°C (tabla 37), son las que presentaron un aumento en la concentración de portadores, valores entre 10^{19} y 10^{21} cm^{-3} .

Tabla 35. Parámetros eléctricos de películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16, 20 mTorr durante 3 horas a una potencia de 125-105 W, aplicando una rampa de potencia en forma de “V”.

Identificación	Presión de trabajo (mTorr)	Concentración de portadores (cm ⁻³)	Resistividad (Ω·cm)	Conductividad (Ω·cm) ⁻¹	Movilidad (cm ² /V·s)
V5	5	NM	NM	NM	NM
V8	8	1.2x10 ¹⁶	1.9x10 ³	5.1x10 ⁻⁴	2.6x10 ⁻¹
V10	10	1.6x10 ¹⁷	2.0x10 ¹	5.0x10 ⁻²	2.1
V12	12	2.7x10 ¹⁶	3.5x10 ²	2.8x10 ⁻³	6.5x10 ⁻¹
V16	16	1.5x10 ¹⁷	2.7x10 ²	3.7x10 ⁻³	1.5x10 ⁻¹
V20	20	2.9x10 ¹⁶	3.7x10 ¹	2.7x10 ⁻²	1.1

Tabla 36. Parámetros eléctricos de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16, 20 mTorr durante 3 horas a una potencia de 125-105 W, aplicando una rampa de potencia en forma de “V” y un tratamiento térmico a 200°C por 2 h.

Identificación	Presión de trabajo (mTorr)	Concentración de portadores (cm ⁻³)	Resistividad (Ω·cm)	Conductividad (Ω·cm) ⁻¹	Movilidad (cm ² /V·s)
V5R200	5	9.9x10 ¹⁶	3.8x10 ²	2.7x10 ⁻³	1.7x10 ⁻¹
V8R200	8	1.1x10 ¹⁹	2.1	4.6x10 ⁻¹	2.5x10 ⁻¹
V10R200	10	1.2x10 ¹⁹	10.0	9.3x10 ⁻²	3.9x10 ⁻²
V12R200	12	2.8x10 ¹⁹	1.0	2.8x10 ⁻³	6.5x10 ⁻¹
V16R200	16	6.0x10 ¹⁸	1.3	7.6x10 ⁻¹	7.9x10 ⁻¹
V20R200	20	1.0x10 ¹⁷	1.2	7.7x10 ⁻¹	6.2x10 ⁻¹

Tabla 37. Parámetros eléctricos de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16, 20 mTorr durante 3 horas a una potencia de 125-105 W, aplicando una rampa de potencia en forma de “V” y tratamiento térmico a 400°C por 30 min.

Identificación	Presión de trabajo (mTorr)	Concentración de portadores (cm ⁻³)	Resistividad (Ω·cm)	Conductividad (Ω·cm) ⁻¹	Movilidad (cm ² /V·s)
V5R400	5	7.0x10 ¹⁹	8.9x10 ⁻¹	1.1	9.9x10 ⁻²
V8R400	8	1.7x10 ²⁰	1.1x10 ⁻¹	8.7	3.5x10 ⁻¹
V10R400	10	1.0x10 ²¹	5.1x10 ⁻²	1.9x10 ¹	5.7x10 ⁻²
V12R400	12	3.0x10 ²⁰	3.0x10 ⁻²	3.4x10 ¹	7.0x10 ⁻¹
V16R400	16	NM	NM	NM	NM
V20R400	20	7.0x10 ²¹	4.9x10 ⁻²	2.0x10 ¹	1.1

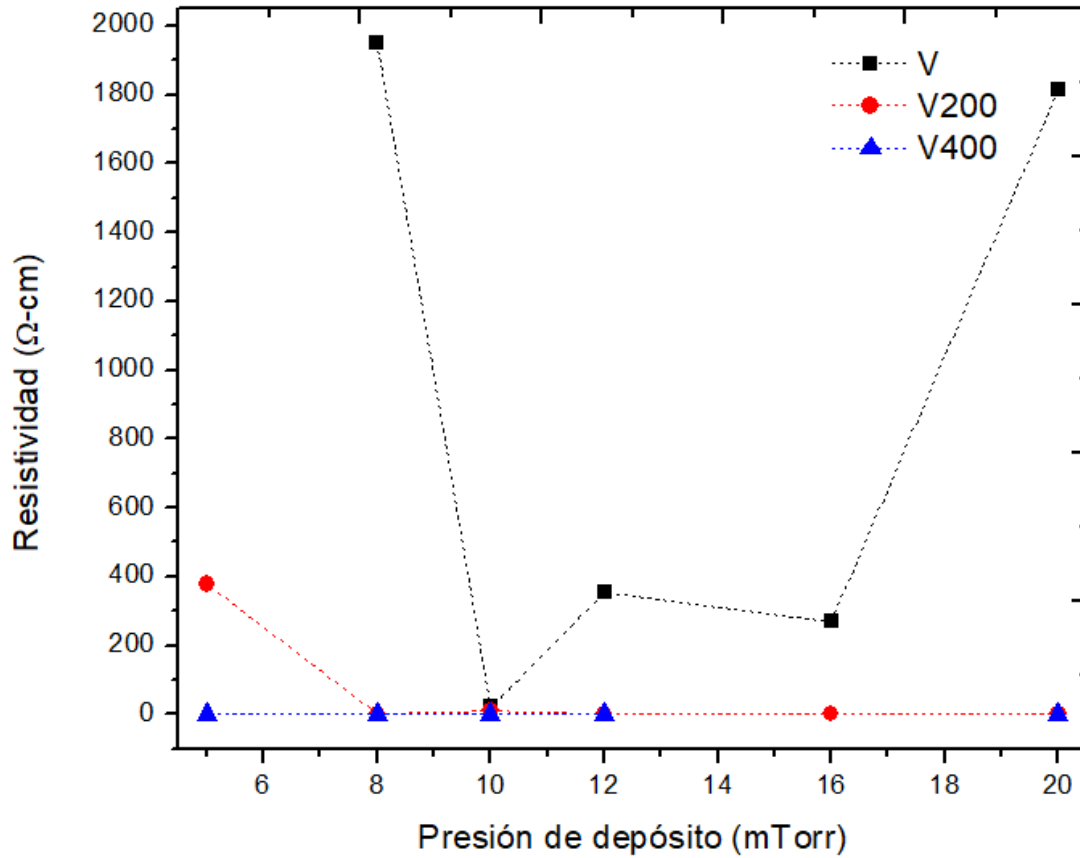


Figura 82. Resistividad de las películas AZO aplicando una rampa de potencia de "V", a una presión de 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, y un tratamiento térmico a 200°C por 2h y 400°C por 30 min.

La mayor movilidad de las películas de AZO se presentó en la película depositada a temperatura ambiente a 10 mTorr ($2.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), seguida de la película depositada 20 mTorr ($1.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) bajo las mismas condiciones. Se puede observar una baja movilidad de las películas aplicando un tratamiento térmico a 200° C durante 2h y a 400°C durante 30 minutos posiblemente debido a los defectos estructurales. Cabe mencionar que para realizar las mediciones de efecto hall de estas películas se colocaron contactos de indio.

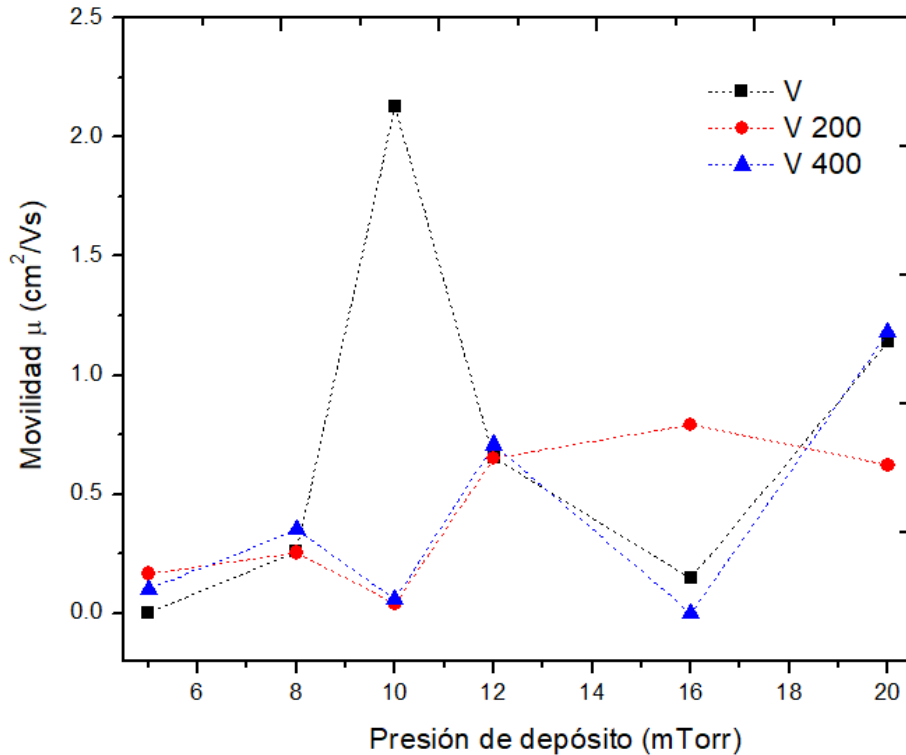


Figura 83. Movilidad de las películas AZO aplicando una rampa de potencia de “V”, a una presión de 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, y un tratamiento térmico a 200°C por 2h y 400°C por 30 min.

3.7.3. Rampa W

La mayor resistividad se obtuvo para las películas depositadas a temperatura ambiente aplicando una rampa en forma de “W”, presentando una concentración de portadores entre 10^{17} y 10^{19} cm^{-3} (tabla 38). Mientras que las películas depositadas a las presiones de 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr y sometidas a un tratamiento térmico de 200°C presentaron una menor resistividad (tabla 39 y figura 84). La muestra depositada a 12 mTorr tuvo una resistividad de 3.7×10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm}$, una concentración de portadores de 1.0×10^{20} cm^{-3} y una movilidad de 4.4×10^{-1} $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Sin embargo, las películas con tratamiento térmico a 400°C mostraron menor resistividad y mayor movilidad (tabla 40). La resistividad para la muestra depositada a 10 mTorr fue de $4.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, para la muestra depositada a 12 mTorr fue de $3.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, mientras que para las muestras depositadas a 16 mTorr y 20 mTorr las resistividades fueron de 3.6×10^{-3} y 4.8×10^{-3} $\Omega \cdot \text{cm}$, respectivamente.

Tabla 38. Parámetros eléctricos de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16, 20 mTorr durante un tiempo de 3 horas a una potencia de 125-105 W, aplicando una rampa en forma de “W”.

Identificación	Presión de trabajo (mTorr)	Concentración de portadores (cm^{-3})	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Conductividad ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
W5	5	NM	NM	NM	NM
W8	8	2.0×10^{17}	3.2×10^1	3.1×10^{-2}	9.9×10^{-1}
W10	10	NM	NM	NM	NM
W12	12	3.7×10^{19}	4.6	2.1×10^{-1}	3.7×10^{-2}
W16	16	8.2×10^{17}	1.3×10^1	7.5×10^{-2}	1.0
W20	20	3.7×10^{19}	9.4	1.0×10^{-1}	1.8×10^{-2}

Tabla 39. Parámetros eléctricos de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16, 20 mTorr durante 3 horas a una potencia de 125-105 W, aplicando una rampa en forma de “W” y un tratamiento térmico a 200°C por 2h.

Identificación	Presión de trabajo (mTorr)	Concentración de portadores (cm^{-3})	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Conductividad ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
W5R200	5	2.0×10^{20}	1.8	5.4×10^{-1}	3.7×10^{-1}
W8R200	8	NM	NM	NM	NM
W10R200	10	1.0×10^{20}	2.8×10^{-1}	3.6	1.4
W12R200	12	1.0×10^{20}	3.7×10^{-2}	2.7×10^1	4.4×10^{-1}
W16R200	16	2.0×10^{20}	1.4×10^{-1}	6.9	1.5×10^{-1}
W20R200	20	1.4×10^{20}	7.7×10^{-1}	1.2	5.8×10^{-2}

Tabla 40. Parámetros eléctricos de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16, 20 mTorr durante 3 horas a una potencia de 125-105 W, aplicando una rampa en forma de “W” y un tratamiento térmico 400°C por 30 min.

Identificación	Presión de trabajo (mTorr)	Concentración de portadores (cm ⁻³)	Resistividad (Ω·cm)	Conductividad (Ω·cm) ⁻¹	Movilidad (cm ² /V·s)
W5R400	5	7.9x10 ¹⁸	1.0x10 ¹	9.9x10 ⁻²	1.0x10 ⁻¹
W8R400	8	5.6x10 ²⁰	1.1x10 ⁻¹	9.0	1.9x10 ⁻¹
W10R400	10	6.5x10 ²⁰	4.4x10 ⁻³	2.3x10 ²	2.1
W12R400	12	2.4x10 ²⁰	3.3x10 ⁻³	3.0x10 ²	7.4
W16R400	16	3.7x10 ²⁰	3.6x10 ⁻³	2.8x10 ²	4.7
W20R400	20	3.5x10 ²⁰	4.8x10 ⁻³	2.0x10 ²	3.7

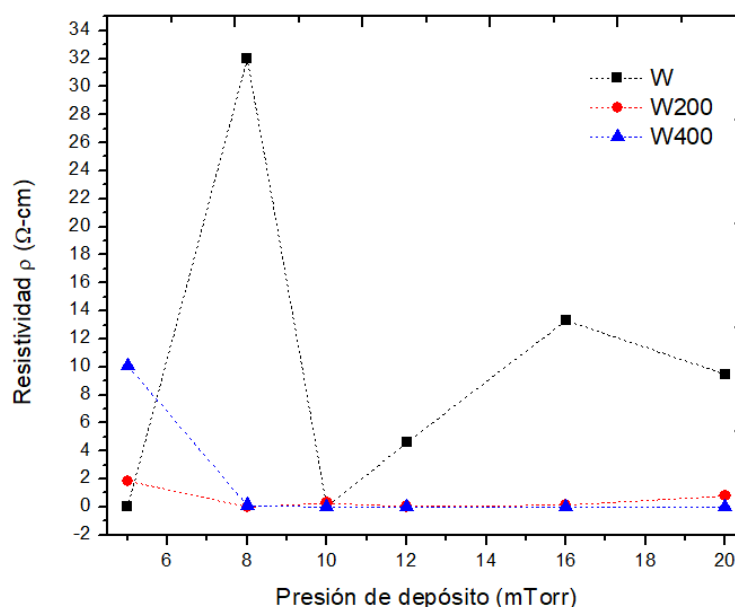


Figura 84. Resistividad de las películas AZO aplicando una rampa de potencia de “W”, a una presión de 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, y un tratamiento térmico a 200°C por 2h y 400°C por 30 min.

Las mayores movilidades que se obtuvieron fueron para las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr con un tratamiento térmico de 400°C durante un tiempo de 30 min (figura 85). La muestra obtenida a 12 mTorr fue la que tuvo la mayor movilidad con un valor de 7.37 cm²/V·s. Se puede observar de

la figura 85 que a mayores presiones de depósito hay una mejora de la movilidad a 10, 16 y 20 mTorr la movilidad obteniendo valores de $2.18 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para la muestra obtenida a 10 mTorr, $4.68 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para la muestra obtenida a 16 mTorr y $3.68 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para una presión de depósito de 20 mTorr. Aplicando una rampa de potencia en forma de “W” se observa una mejora de la conducción eléctrica y un incremento de los portadores de carga, obteniéndose un valor de hasta 10^{20} cm^{-3} . Cabe mencionar que para realizar las mediciones de efecto hall de estas películas se colocó en las puntas una capa de indio.

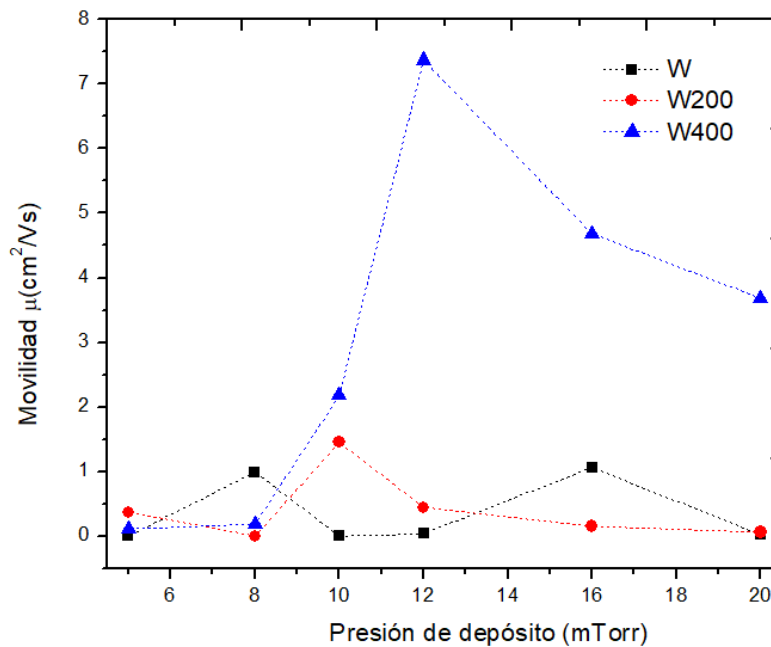


Figura 85. Movilidad de las películas AZO aplicando una rampa de potencia de “W”, a una presión de 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, y un tratamiento térmico a 200°C por 2h y 400°C por 30 min.

3.7.4. Rampa WW

Los valores de resistividad (ρ), movilidad (μ) y concentración de portador (n) de las películas con una rampa de potencia en forma de “WW”, obtenidas a temperatura ambiente, con tratamiento térmico de a 200°C y 400°C se muestran en las tablas 41, 42 y 43 respectivamente. Se puede observar que el tratamiento térmico a mayor temperatura mejoró la resistividad, a una presión de depósito de

10 mTorr se obtuvo una resistividad de $6.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Sin embargo, la concentración de los portadores fue en su mayoría de 10^{20} cm^{-3} .

Este fenómeno se entiende como un efecto de aumentar la cantidad de portadores libres mediante la incorporación de una impureza sustitucional o intersticial de Al^{3+} en la estructura de ZnO. Durante un tratamiento térmico convencional más largo, hay una mayor posibilidad de formar oxígeno intersticial, mediante la difusión de especies de O_2 atrapadas (que generalmente se encuentran en la superficie de los límites del grano) en la red cristalina, lo que puede afectar desfavorablemente la densidad del portador. Al mismo tiempo, el mayor tamaño del cristal formado por el mayor tiempo de calentamiento conduce a una disminución en la dispersión del límite de grano y una mejora en los valores de movilidad del portador de carga. El dopaje efectivo de iones metálicos en ZnO juega un papel clave en la mejora de las propiedades eléctricas de materiales de ZnO dopados [21].

La sustitución de dopantes en la estructura de ZnO puede verse afectada por los radios iónicos de los dopantes $r(\text{Zn}^{2+}) = 0.74 \text{ \AA}$, $r(\text{Al}^{3+}) = 0.54 \text{ \AA}$, así como de la energía de Madelung. Como el radio iónico de Al^{3+} es más pequeño que el de Zn^{2+} , los enlaces covalentes Al-O (1.81 \AA) son más cortos que los enlaces covalentes Zn-O (2.00 \AA). Por lo tanto, aumentar la sustitución del dopante puede producir más tensión cristalina dentro de la red de ZnO, lo que aumenta la energía de Madelung y hace que la estructura sea inestable. Por lo tanto, existe un punto de "saturación", más allá del cual la adición de más dopantes, a través del aumento de la concentración de dopantes, podría tener un efecto perjudicial sobre la cristalinidad [21].

Este efecto de saturación se puede observar en la figura 86, donde se muestra la resistividad eléctrica (ρ), la movilidad Hall (μ_H) y la concentración de portador (n_e) de las películas AZO dependiendo del contenido de Al_2O_3 del blanco. A medida que aumenta la fracción de peso de Al_2O_3 en el blanco de la mezcla, la resistividad de la película de AZO alcanza un valor mínimo ($4.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) para

el objetivo de 2% en peso de Al_2O_3 y luego sube a $0.311\Omega\text{cm}$. Sin embargo, la tendencia de la curva de concentración de portadores es totalmente opuesta [22].

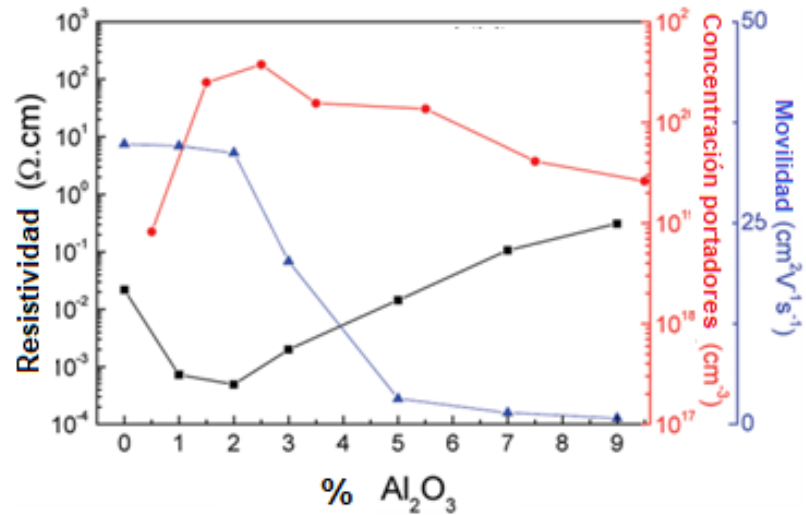


Figura 86. Gráfica de resistividad, concentración de portadores y movilidad de películas AZO en función del contenido de Al_2O_3 del blanco [22].

Tabla 41. Parámetros eléctricos de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16, 20 mTorr durante 3 horas a una potencia de 125-105 W, aplicando una rampa en forma de “WW”, sin contactos.

Identificación	Presión de trabajo (mTorr)	Concentración de portadores (cm^{-3})	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Conductividad ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
WW5	5	1.9×10^{20}	4.7×10^{-3}	2.1×10^2	7.0
WW8	8	1.9×10^{20}	6.3×10^{-3}	1.6×10^2	5.3
WW10	10	1.9×10^{20}	2.2×10^{-2}	4.5×10^1	1.5
WW12	12	2.2×10^{20}	1.4×10^{-2}	7.0×10^1	2.0

Tabla 42. Parámetros eléctricos de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16, 20 mTorr durante 3 horas a una potencia de 125-105 W, aplicando una rampa en forma de “WW” y un tratamiento térmico a 200°C por 2h.

Identificación	Presión de trabajo (mTorr)	Concentración de portadores (cm ⁻³)	Resistividad (Ω·cm)	Conductividad (Ω·cm) ⁻¹	Movilidad (cm ² /V·s)
WW5R200	5	3.2x10 ²⁰	4.7x10 ⁻³	2.2x10 ²	4.2
WW8R200	8	2.7x10 ²⁰	6.8x10 ⁻³	1.5x10 ²	3.4
WW10R200	10	5.0x10 ²⁰	6.7x10 ⁻²	1.5x10 ¹	1.8x10 ⁻¹
WW12R200	12	2.8x10 ²⁰	1.8x10 ⁻²	5.6x10 ¹	1.3

Tabla 43. Parámetros eléctricos de las películas depositadas a 5, 8, 10, 12, 16, 20 mTorr durante 3 horas a una potencia de 125-105 W, aplicando una rampa en forma de “WW” y un tratamiento térmico a 400°C por 30 min.

Identificación	Presión de trabajo (mTorr)	Concentración de portadores (cm ⁻³)	Resistividad (Ω·cm)	Conductividad (Ω·cm) ⁻¹	Movilidad (cm ² /V·s)
WW5R400	5	3.6x10 ²⁰	1.8x10 ⁻³	5.7x10 ²	9.9
WW8R400	8	1.6x10 ²⁰	3.0x10 ⁻³	3.3x10 ²	12.7
WW10R400	10	1.4x10 ²⁰	6.2x10 ⁻³	1.6x10 ²	7.0
WW12R400	12	8.0x10 ¹⁶	2.5x10 ⁻¹	4.0	3.1x10 ²

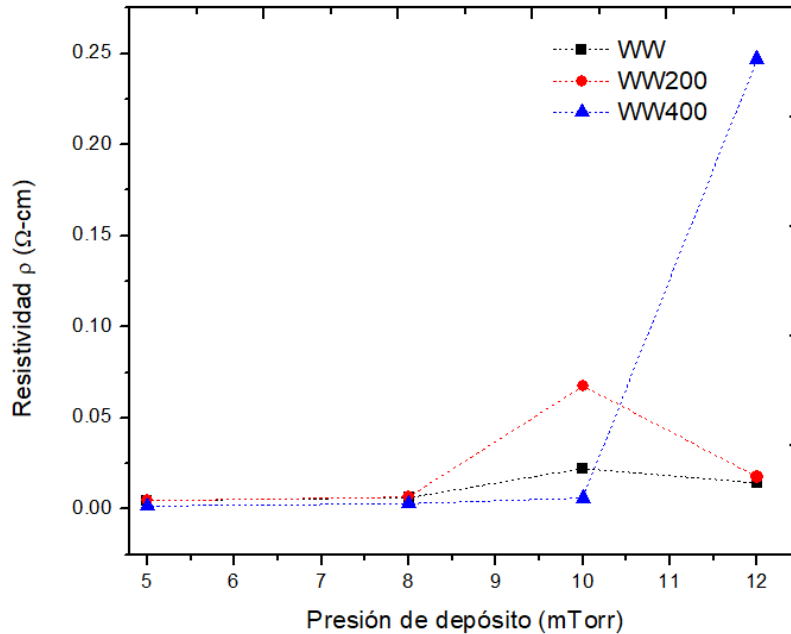


Figura 87. Resistividad de las películas AZO aplicando una rampa de potencia de “WW”, a una presión de 5, 8, 10 y 12 mTorr, y un tratamiento térmico a 200°C por 2h y 400°C por 30 min.

La variación de la movilidad del portador de carga se muestra en la figura 88, para las películas AZO depositadas con una rampa de potencia de “WW” a temperatura ambiente y un tratamiento térmico a 200°C durante 2 h. De esta figura se puede observar que la movilidad para estas películas varía desde 0.1 a 7 cm²/V·s presentando una concentración de portadores de hasta 10²⁰ cm⁻³.

Al aplicar un tratamiento térmico a 400°C durante 30 min, se obtuvo un incremento significativo de la movilidad para la muestra depositada a 12 mTorr hasta de 318 cm²/V·s. Estas variaciones con respecto a las películas depositadas a temperatura ambiente y con un tratamiento térmico a 200°C pueden ser a causa de una mejora en la cristalinidad y una mejor sustitución del Al dentro del ZnO. También puede notarse que, aunque la concentración de portadores es mucho menor (7.9x10¹⁶ cm⁻³) se reduce la dispersión de los portadores de carga y la movilidad aumenta.

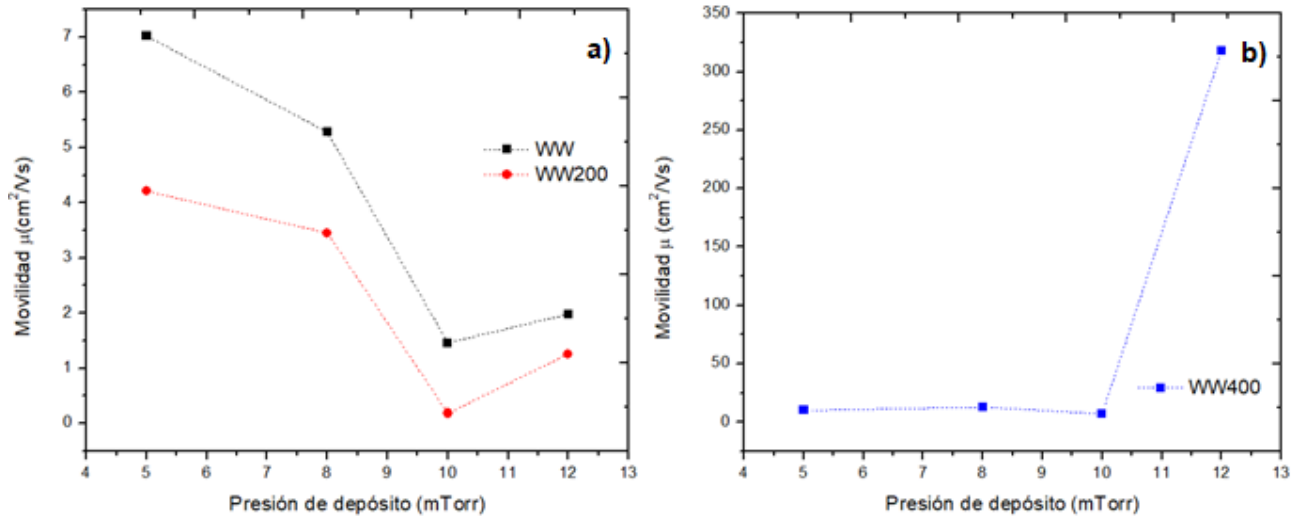


Figura 88. Movilidad de las películas AZO aplicando una rampa de potencia de “WW”, a una presión de 5, 8, 10 y 12 mTorr; a) película sin tratamiento térmico y con un tratamiento térmico a 200° por 2h, b) película con tratamiento 400°C por 30 min.

3.7.5. Rampa WWWW

La figura 89 muestra la variación en la resistividad eléctrica (ρ), la concentración de portadores (n) y la movilidad (μ) en función de la presión de depósito. La resistividad más baja de $3.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ se obtuvo a la presión de depósito de 10 mTorr. La resistividad aumenta en las películas depositadas a temperatura ambiente al igual que las que se sometieron a un tratamiento térmico a 200°C. Sin embargo, para las películas obtenidas a temperatura ambiente se obtuvo una menor concentración de portadores (10^{16} - 10^{19} cm^{-3}), en comparación de las películas con tratamiento térmico a 200°C y 400°C, cuya concentración de portadores fue de 10^{18} - 10^{20} cm^{-3} .

En general, la variación de la resistividad de la película está relacionada con la concentración del portador, la cristalinidad, las morfologías de la superficie y la dispersión del límite de grano [19].

Tabla 44. Parámetros eléctricos de las películas depositadas a 20, 16, 12, 10, 8, 5 m Torr durante 3 horas a una potencia de 125-105 W, aplicando una rampa en forma de “WWWW” y usando contactos de indio.

Identificación	Presión de trabajo (mTorr)	Concentración de portadores (cm ⁻³)	Resistividad (Ω·cm)	Conductividad (Ω·cm) ⁻¹	Movilidad (cm ² /V·s)
WWWW5	5	NM	NM	NM	NM
WWWW8	8	6.6x10 ¹⁶	1.2x10 ¹	8.3x10 ⁻²	8.3
WWWW10	10	1.7x10 ¹⁹	2.3x10 ⁻¹	4.3	8.9x10 ⁻¹
WWWW12	12	5.5x10 ¹⁹	1.7	5.8x10 ⁻¹	6.6x10 ⁻²
WWWW16	16	2.8x10 ¹⁷	1.6x10 ¹	6.1x10 ⁻²	1.4
WWWW20	20	3.3x10 ¹⁶	8.8	1.1x10 ⁻¹	2.1x10 ¹

Tabla 45. Parámetros eléctricos de las películas depositadas a 20, 16, 12, 10, 8, 5 m Torr durante 3 horas a una potencia de 125-105 W, aplicando una rampa en forma de “WWWW” y un tratamiento térmico a 200°C por 2h.

Identificación	Presión de trabajo (mTorr)	Concentración de portadores (cm ⁻³)	Resistividad (Ω·cm)	Conductividad (Ω·cm) ⁻¹	Movilidad (cm ² /V·s)
4W5R200	5	NM	NM	NM	NM
4W8R200	8	7.3x10 ¹⁸	1.0	9.5x10 ⁻¹	1.5
4W10R200	10	2.7x10 ²⁰	5.2	1.9x10 ⁻¹	8.5x10 ⁻³
4W12R200	12	6.0x10 ²⁰	5.5x10 ⁻²	1.8x10 ¹	1.0
4W16R200	16	4.6x10 ¹⁹	3.9	2.6x10 ⁻¹	3.5x10 ⁻²
4W20R200	20	1.8x10 ²⁰	2.3x10 ⁻²	4.3x10 ¹	1.5

Tabla 46. Parámetros eléctricos de las películas depositadas a 20, 16, 12, 10, 8, 5 m Torr durante 3 horas a una potencia de 125-105 W, aplicando una rampa en forma de “WWWW” y un tratamiento térmico a 400°C por 30 min.

Identificación	Presión de trabajo (mTorr)	Concentración de portadores (cm ⁻³)	Resistividad (Ω·cm)	Conductividad (Ω·cm) ⁻¹	Movilidad (cm ² /V·s)
4W5R400	5	1.3x10 ²⁰	2.0x10 ⁻²	5.0x10 ¹	2.4
4W8R400	8	2.3x10 ²⁰	1.7x10 ⁻³	6.0x10 ²	1.6x10 ¹
4W10R400	10	4.9x10 ²⁰	3.6x10 ⁻⁴	2.8x10 ³	3.6x10 ¹
4W12R400	12	1.9x10 ²⁰	2.0x10 ⁻³	4.9x10 ²	1.6x10 ¹
4W16R400	16	1.5x10 ²⁰	3.5x10 ⁻³	2.8x10 ²	1.1x10 ¹
4W20R400	20	1.4x10 ²⁰	6.2x10 ⁻³	1.6x10 ²	7.2

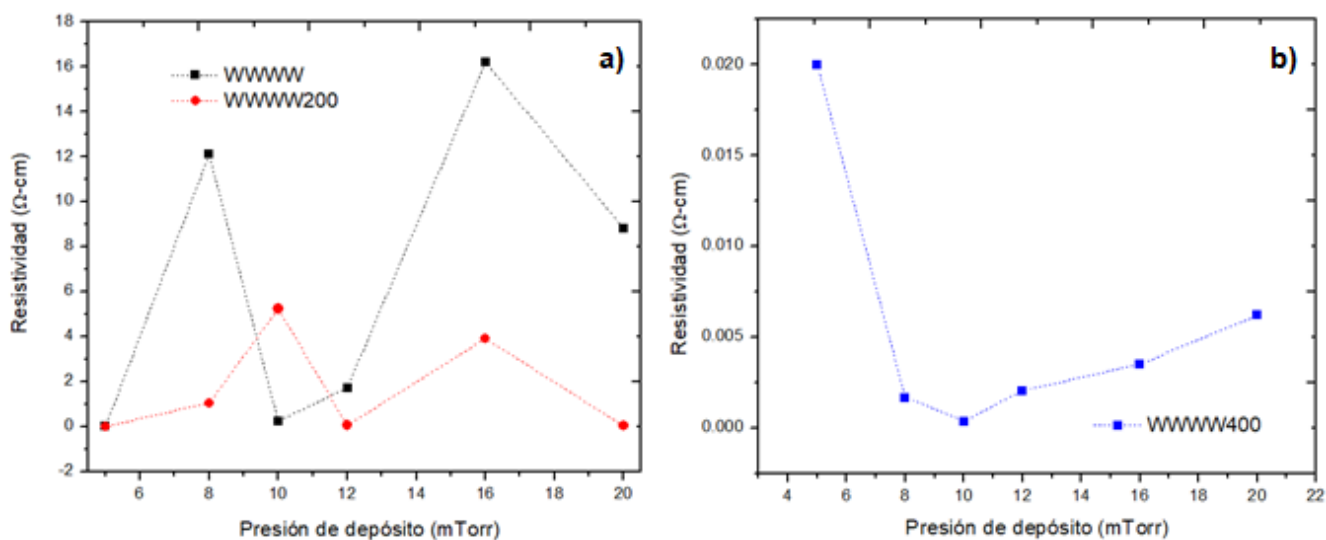


Figura 89. Resistividad de las películas AZO aplicando una rampa de potencia de “WWWW”, a una presión de 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, y un tratamiento térmico: a) 200°C por 2h y b) 400°C por 30 min.

La movilidad en la película se ve afectada principalmente por la dispersión, posiblemente debido al cambio de la cristalinidad, lo que respalda el análisis de los resultados de XRD discutidos previamente, donde se pudo apreciar que la

película tuvo el valor del pico más alto de XRD y el valor más estrecho de FWHM, es decir, tuvo la mejor calidad de cristal. La mejora de la cristalinidad hace que los granos sean más grandes en tamaño y que los defectos sean menos numerosos [19].

Minami informó que la dispersión de impurezas mostró una influencia dominante en la movilidad de los portadores de carga. También observó que, a una presión más baja, las partículas del blanco de erosión catódica tenían energías muy grandes como para colisionar con el sustrato, estas tenían suficiente energía para difundirse y como resultado se obtuvo un aumento de la movilidad del portador [23].

En la figura 90 se muestra la movilidad de las películas obtenidas a temperatura ambiente, y con un tratamiento térmico a 200°C y 400°C. La mayor movilidad fue para la película depositada a 10 mTorr de presión ($35.7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). La concentración de portadores para esta muestra fue de $4.86 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Sin embargo, la mayor concentración de portadores generalmente conduce a una fuerte dispersión del portador provocando una reducción de la movilidad, lo que resulta en una alta resistividad. Este fenómeno fue observado en las películas sometidas a un tratamiento térmico a 400°C durante 30 minutos, donde la resistividad de las películas disminuyó significativamente.

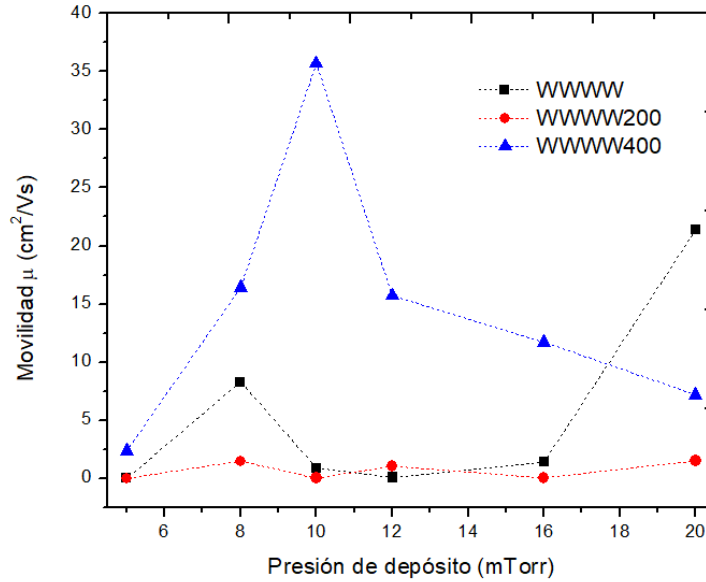


Figura 90. Movilidad de las películas AZO aplicando una rampa de potencia de “WWWW”, a una presión de 5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr, y un tratamiento térmico a 200°C por 2h y 400°C por 30 min.

La resistividad de las películas depositadas con una rampa de potencia de “WWWW”, pero sin utilizar contactos de In se muestra en la Tabla 53. Las propiedades eléctricas dependen en gran medida de los parámetros de depósito y el grosor de la película. Para estas películas se tienen espesores entre 400-600 nm, una resistividad de $10^{-1} \Omega\text{-cm}$ y una concentración de portadores de 10^{19}cm^{-3} . La movilidad de las películas obtenidas se redujo al incrementarse la concentración de portadores. Para la muestra depositada a 10 mTorr, por ejemplo, se obtuvo una movilidad de $4.68 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, y una concentración de portadores de $3.77 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Como podemos observar una menor concentración favorece la movilidad y la resistividad al tener una menor dispersión de los mismos portadores.

La sustitución de Al^{3+} en el sitio Zn^{2+} crea portadores libres y a medida que aumenta el nivel de dopaje, más átomos dopantes ocupan sitios reticulares de átomos de zinc, lo que resulta en más portadores de carga. Esto conduce a una mayor polarización del electrón mediante la adición de Al y, por lo tanto, aumenta

el acoplamiento de fonones electrónicos. Una fuerte dispersión implica una corta vida útil de los portadores y, por lo tanto, una menor movilidad [24].

De acuerdo con la teoría de Conwell-Weisskopf, cuando los portadores de carga degenerados son dispersados por iones de impurezas, la dependencia energética de la movilidad de dispersión de impurezas ionizadas debido a una alta concentración de dopaje conducirá a una mayor cantidad de impurezas ionizadas, lo que resulta en una disminución de las movilidades de las películas de AZO [25].

Conclusiones

De acuerdo al presente trabajo se depositaron películas delgadas de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) por la técnica de erosión catódica con magnetrón, durante el proceso se mantuvieron constantes los parámetros de depósito: tiempo, presión base, temperatura, distancia y potencia, sin embargo, se modificó la presión de trabajo y la forma de las rampas de potencia. De los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- Se encontraron las condiciones óptimas para llevar a cabo el depósito de las películas delgadas de AZO, modulando la potencia de plasma, particularmente aplicando una rampa de potencia en forma de “WWW”, presentó las mejores propiedades ópticas y eléctricas para su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos.
- De acuerdo con los resultados de XRD las películas de AZO depositadas con una rampa de potencia en forma de “V”, “W”, “WW”, “WWW”, durante un tiempo de 3 horas presentaron un tamaño del cristal entre 7-18 nm y una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita, con orientación preferencial a lo largo de la dirección (002).
- Se observó a través de XRD, que el corte de las películas AZO afecta la cristalinidad generando defectos de frontera y superficiales, esto influyó directamente en las propiedades ópticas y eléctricas, disminuyendo la transmitancia y aumentando la resistividad de las películas.
- Se demostró que el tratamiento térmico promueve el aumento de la conductividad eléctrica de las películas depositadas, posiblemente debido a

la re-cristalización de la red de ZnO, así como la posible eliminación de vacantes de oxígeno.

- Se observó que aplicando las rampas de potencia en forma de “V, W, WW, WWWW” y la presión del gas de depósito (5, 8, 10, 12, 16 y 20 mTorr), se tiene una fuerte influencia en la transmitancia óptica que oscila entre el 77% - 90 %. Obteniendo la mayor transmitancia, aplicando una rampa de “W” a una presión de 10 mTorr.
- Finalmente se demostró que la modulación de la potencia de plasma durante el crecimiento de películas delgadas de AZO, mejora las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, dando paso a su posible aplicación como TCO.

Trabajo Futuro

Se propone el depósito del óxido conductor transparente AZO obtenido con la menor resistividad ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) en colaboración con investigadores en el desarrollo de celdas solares.

Se ha demostrado que las películas delgadas de AZO son una alternativa adecuada para su uso en procesos de fabricación a baja temperatura ($<200^\circ \text{C}$) y son compatibles con sustratos flexibles [35,36,37]. Por ello se propone realizar los depósitos de las películas AZO en sustratos flexibles como: tereftalato de polietileno (PET) [2].

Se propone cambiar la atmosfera del tratamiento térmico debido a que se ha encontrado que bajo atmósferas reductoras (H_2) [21, 24, 38] se aumenta la conductividad de tipo n de ZnO al pasivar las vacantes de Zn. En esta condición, el hidrógeno también puede sustituirse en un sitio de oxígeno y formar un enlace multicéntrico con los cuatro átomos vecinos más cercanos de Zn. El hidrógeno sustitucional tiene una baja energía de formación y actúa como un donante superficial [8].

Recientemente, una estrategia efectiva de fabricación que se ha propuesto es una estructura de sándwich de óxido/metal/óxido (O/M/O), donde no solo muestra una buena estabilidad química y resistividad uniforme, si no también se puede fabricar en gran escala con bajo costo de producción y es compatible con la tecnología de producción ITO [40]. Las películas de metal tienen buena conductividad, pero su transmitancia es relativamente baja. Ha sido reportado que incrustar una capa de metal dentro de una película delgada dieléctrica disminuye reflexión del metal en el rango visible y produce una selectiva transparencia [43].

Por ello se propone depositar películas AZO, Al, AZO, utilizando rampas de potencia de “WW” y “WWWW”.

Para la fabricación industrial, se prefieren capas del orden de 100 nm para garantizar una cobertura completa del sustrato y evitar el riesgo de defectos. Ya que la conductancia de una capa más gruesa de ZnO no sería suficiente para garantizar un buen rendimiento fotovoltaico de los dispositivos relativos. Por ello se propone aumentar la potencia de trabajo para obtener espesores de 100 nm en un menor tiempo. [39] Tomando en cuenta que el aumento de la potencia de RF en la erosión catódica puede tener dos efectos principales en la película en crecimiento [3]. En primer lugar, el aumento de potencia de RF, aumenta la energía cinética de las partículas erosionadas. (moléculas, átomos, iones y sus grupos). En segundo lugar, con el aumento de la potencia de RF, aumenta el bombardeo de partículas erosionadas en la superficie de crecimiento lo que causa daño a la superficie de crecimiento [41] y puede conducir a la formación de película no estequiométrica [42]. Por ello se propone aumentar la potencia de depósito a 150-170 W.

Se pretende realizar el depósito de las películas AZO utilizando sustratos con un área de 1.25x1.75 cm, con rampas de potencia de “WW” y “WWWW”, y un rango de potencia de 150 a 170 W.

Referencias

- [1] Yunlan Wang, Xinyi Li, Guoshun Jiang, *J Mater Sci: Mater Electron*, (2013).
- [2] I. Cosme, S. Vázquez-y-Parraguirrea, O. Malika, *Surface & Coatings Technology*, 372 (2019) 442–450.
- [3] Ravindra G. Waykar, Amit S. Pawbake, Rupali R. Kulkarni, *J Mater Sci: Mater Electron*, (2016) 27:1134–1143.
- [4] R. Sreeja Sreedharan, R. Vinodkumar, I. Navas; *The Minerals, Metals & Materials Society*, (2015).
- [5] Grant Drewelowb, Austin Reedb, Chandon Stoneb, *Applied Surface Science*, 484 (2019) 990–998.
- [6] Amrit Kaphle, Parameswar Hari, *Journal of applied physics*, 122, 165304 (2017).
- [7] Hua Wang, Jiwen Xu, Mingfang Ren, Ling Yang, *J Mater Sci: Mater Electron* (2008) 19:1135–1139.
- [8] Fei Qu, Teng Zhang, Hong-Wei Gu, *Rare Met.* (2015) 34(3):173–177.
- [9] Fang-Hsing Wang, Hung-Peng Chang, Chih-Chung Tseng, *Current Applied Physics*, 11 (2011) S12eS16.
- [10] Shr-Nan Bai, Tseung-Yuen Tseng, *J Mater Sci: Mater Electron* (2009) 20:253–256.

- [11] Weifeng Yang a, Zhuguang Liu a, Dong-Liang Peng, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 5669–5673.
- [12] Grant Drewelowb, Austin Reedb, Chandon Stone, *Applied Surface Science*, 484 (2019) 990–998.
- [13] Mohit Kumar, Ranveer Singh, Suman Nandy, *Journal of applied physics*, 120, 015302 (2016).
- [14] Graziella Malandrino, Manuela Blandino, Maria E. Fragala, *J. Phys. Chem. C*, 112, (2008), 9595–9599.
- [15] Y. Yang a, X.W. Sun, B.J. Chen, *Thin Solid Films*, 510 (2006) 95 – 101.
- [16] Yuzhu Zhang, Jianping Xu, Shaobo Shi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2016), 8, 22647–22657.
- [17] Deok Kyu Kim, Hong Bae Kim, *J Mater Sci: Mater Electron*, (2013) 24:113–117.
- [18] Yang Geng, Li Guo, Sai-Sheng Xu, Qing-Qing Sun, *J. Phys. Chem. C*, 115, (2011), 12317–12321.
- [19] Liu Chaoying, HE Feng, Yan Ningning, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* (2016).
- [20] Janne-Petteri Niemelaa, Bart Maccoa, Loris Barraudb, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200 (2019) 109953.
- [21] D. S. Y. Jayathilake, T. A. Nirmal Peiris, Jagdeep S. Sagu, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5, (2017), 4820–4829.

- [23] T. Minami, H. Sato, K. Ohashi, *Journal of Crystal Growth*, 117(1992) 370—374.
- [24] Mugwang'a, Karimi, Njoroge and Omayio, Mugwang, *J Fundam Renewable Energy Appl*, (2015), 5:4.
- [25] Jin Ma, Feng Ji, Hong-lei Ma and Shu-ying Li., *Solar energy materials & Solar Cells*, 60: 341-348.
- [26] B. D. Cullity S.R. Stock “*Elements of X-Ray Diffraction*” 3rd Ed. Prentice Hall (2001).
- [27] J. Wang, Z. Wang, B. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012).
- [28] H.P. He, F. Zhuge, Z.Z. Ye, L.P. Zhu, *J. Appl. Phys.*, 99 (2006).
- [29] F. Wang, M.Z. Wu, Y.Y. Wang, Y.M. Yu, *Vacuum*, 89 (2013) 127–131.
- [30] C. Manoharan, G. Pavithra, *Appl Nanosci*, (2015).
- [31] X.D. Li, T. P. Chen, P. Liu, Y. Liu, *Optics Express*, Vol. 21, No. 12. (2013)
- [32] Shou-Yi Kuo, Wei-Chun Chen, *Journal of Crystal Growth*, 287 (2006) 78–84.
- [33] Joydip Sengupta, R.K. Sahoo, C.D. Mukherjee, *Materials Letters*, 83 (2012) 84–87.
- [34] N. Evcimen Duygulu, A.O. Kodolbas, A. Ekerim, *Journal of Crystal Growth*, 394 (2014) 116–125.

- [35] R. Yang, C.-H. Lee, B. Cui, A. Sazonov, *Mater. Sci. Eng. B*, 229 (2018) 1–5.
- [36] S. Fernández, F.B. Naranjo, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94 (2010) 157–163.
- [37] V. Zardetto, T.M. Brown, A. Reale, A. Di Carlo, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 49 (2011) 638–648.
- [38] Rajesh Das. Himadri Sekhar Das, *J. Inst. Eng. India Ser. D*, (2017) 98(1):85–90.
- [39] Mario Prosa, Marta Tessarolo, Margherita Bolognesi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2016), 8, 1635 – 1643.
- [40] Hua Zhou, Jing Xie, Manfang Mai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2018), 10, 16160–16168.
- [41] Y. Shigesato, D.C. Paine, *Thin Solid Films*, 238, 44 (1994).
- [42] S.S. Lin, J.L. Huang, D.F. Lii, *Surf. Coat. Technol.* 176, 173 (2004).
- [43] Yen-Sheng Lin, Yung-Hao Huang, Wei-Che Huang, *Vacuum*, 122 (2015) 143, 146.

Anexos

Métodos de evaluación de película delgada

Propiedades de la película	Métodos de evaluación	Observaciones
Espesor	Óptico Comparación del color	Películas transparentes en sustrato, simple: rango 500 ~15000Å, precisión 100 ~ 200Å.
	Interferómetro	Paso y reflexivo revestimiento: rango 10 ~ 20000Å, precisión 2 ~ 30Å.
	Elipsometría	Películas transparentes en sustrato rango pocos Å ~ micras, precisión ~ Å.
	Propiedades mecánicas	Paso requerido, simple: rango 20Å sin límite, precisión ~10 Å.
	Microscopio óptico o mecánico	Simple

Rugosidad de la superficie	Microscopio electrónico de barrido	Recubrimiento conductivo necesario para películas dieléctricas: resolución ~ 10Å.
	Microscopio de efecto túnel	Películas conductoras: alta resolución ~ 1Å. Escala atómica
Composición química	Espectroscopía de emisión óptica de plasma inductivamente acoplada (ICP), espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS), espectroscopía electrónica Auger (AES), microanálisis de sonda electrónica (EPMA), fotoelectrón de rayos X, espectroscopía (XPS) y / o espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS).	Alta sensibilidad obtenida por ICP y SIMS; límite de detección ~0.1 ppm. Análisis cuantitativo no distractor; por RBS y/o EPMA. Perfil de profundidad; por RBS, SIMS y AES. Análisis simple; por ICP y/o EPMA.

<p>Estructura</p>	<p>Análisis de difracción de electrones y/o rayos X. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS). Absorción óptica.</p>	<p>Análisis microestructural por TEM (microscopio electrónico de transmisión)</p> <p>Películas amorfas, por absorción IR (infrarroja) y / o EXAFS (estructura fina de absorción de rayos X extendida). Estados electrónicos y estados de valencia, por EELS y XPS, respectivamente. Índice de refracción, por elipsometría.</p>
<p>Adhesión</p>	<p>Método de pelado, método de raspado y método de extracción.</p>	<p>Para una adhesión débil, la película se despega con un adhesivo. Para una adhesión fuerte (> 1 kg/cm²), métodos de raspado y/o extracción.</p>

<p>Estrés</p>	<p>Método de disco, método de haz de flexión y método de difracción de rayos X.</p>	<p>En el método de disco, la tensión de la película se mide observando la desviación del centro de una placa circular; en el método de la viga de flexión, observando la desviación de una viga.</p>
<p>Dureza</p>	<p>Medición de dureza Micro-Vickers.</p>	<p>Medido a carga ligera de indentor. La dureza del sustrato afecta la dureza de la película para películas delgadas. Los valores extrapolados a una carga de indentador cero dan la verdadera dureza para la película delgada.</p>
<p>Desgaste y fricción</p>	<p>Prueba de desgaste entre bola recubierta con película y placa de hierro. Método de chorro de arena.</p>	<p>Es necesaria una fuerte adhesión sobre el sustrato para la prueba de desgaste.</p>