



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

---

---

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y  
TECNOLOGÍA AVANZADA**

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE  
ÓXIDOS METÁLICOS DE Al Y Zn:  
PROPIEDADES ÓPTICAS, ESTRUCTURALES Y  
ELÉCTRICAS**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN TECNOLOGIA AVANZADA

PRESENTA

**ING. MARIA TERESA ALEJOS PALOMARES**

DIRECTOR DE TESIS

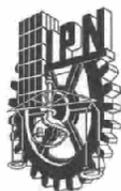
**DR. ORLANDO ZELAYA ANGEL**

CO-DIRECTOR DE TESIS

**DR. MIGUEL ANGEL AGUILAR FRUTIS**

MÉXICO, DF. SEPTIEMBRE DE 2007





SIP-14

**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**  
**SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO**

*ACTA DE REVISION DE TESIS*

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 11:00 horas del día 23 del mes de Enero del 2007 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de grado titulada:  
"FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS METÁLICOS DE Al Y Zn:  
PROPIEDADES ÓPTICAS, ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS"

Presentada por el alumno:

ALEJOS                      PALOMARES                      MARÍA TERESA  
Apellido paterno                      materno                      nombre(s)

Con registro: 

B	0	0	1	5	7	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de:

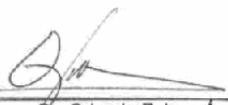
MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

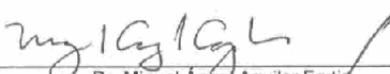
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

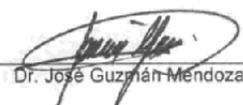
LA COMISION REVISORA

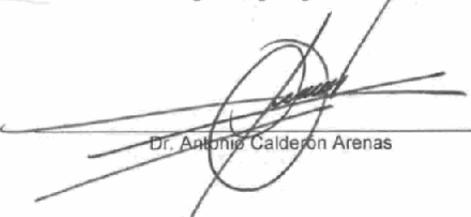
**Director de tesis**

**Co-director de tesis**

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Orlando Zelaya Ángel

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

  
\_\_\_\_\_  
Dr. José Guzmán-Mendoza

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Antonio Calderon Arenas

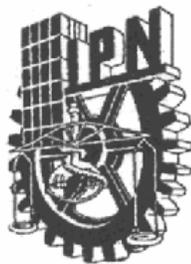
  
\_\_\_\_\_  
Dr. José Luis Fernández Muñoz

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

  
\_\_\_\_\_  
Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora



CENTRO DE INVESTIGACION  
EN CIENCIA APLICADA Y  
TECNOLOGIA AVANZADA



## *CARTA CESION DE DERECHOS*

En la Ciudad de México, D.F. el día 23 del mes Enero del año 2007, la que suscribe María Teresa Alejos Palomares alumna del Programa de Maestría con número de registro B001753, adscrita a CICATA-IPN, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Orlando Zelaya Ángel y el Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis y cede los derechos del trabajo intitulado "Fabricación y caracterización de óxidos metálicos de Al y Zn: Propiedades ópticas, estructurales y eléctricas", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección [talejasmx@hotmail.com](mailto:talejasmx@hotmail.com). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. María Teresa Alejos Palomares

***A mis papás: María Guadalupe y Rubén***

***A mi gran amor: José de Jesús***

***A mis hermanos: Julia Jerónima, María Guadalupe, Rubén, Rosa Icela, Norma Patricia, Araceli y Laura Cristina***

***A la alegría de todo este tiempo: Aris, Diana, Lupita, Jorge, Lupis, Rubén, July, Esther, Marifer, Erick, Miguel, Daniel, David, Natalia y Bernardo***

***A Manuel, Rodolfo, Juan y Edmundo***

***Y a todos los que alguna vez confiaron que lo lograría***

***Pero en particular, a la luz que ilumina mi vida:  
María Teresa Araiza Alejos***

## *Agradecimientos*

- Al Dr. Orlando Zelaya Ángel por su dirección en la realización de la presente tesis, comentarios, consejos y sugerencias. Sobre todo por su apoyo incondicional
- Al Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis, por su dirección en el desarrollo de este trabajo, por sus enseñanzas, por su amistad y apoyo ilimitado.
- A los integrantes del jurado: Dr. José Guzmán Mendoza, Dr. Antonio Calderón Arenas y Dr. José Luis Fernández Muñoz por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.
- Al Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora, director y presidente del colegio de profesores del CICATA-IPN.
- Al Instituto Politécnico Nacional y a su Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada CICATA-IPN, por el apoyo que me brindaron durante mi estancia en la institución.
- Al Programa Institucional para Formación de Investigadores PIFI, por el apoyo económico que me otorgo durante mis estudios.
- Al Dr. Ciro Falcony Guajardo, por las facilidades que me otorgó en los laboratorios a su cargo en el departamento de física del CINVESTAV-IPN.
- Al Ing. Juan García Coronel, por todo el apoyo técnico que me brindó en los laboratorios de física del CINVESTAV-IPN.
- A la Ing. Marcela Guerrero por su asistencia técnica en las mediciones realizadas en los equipos de espectroscopía infrarroja y XRD.
- A la Ing. Ana Berta Soto, por su asistencia técnica en las mediciones de EDS y SEM.
- Al M.C. Rogelio Frago, por su asistencia técnica en las mediciones de microscopía.
- Nuevamente, al Dr. José Guzmán, por su consejos en la preparación de las muestras y las mediciones que se realizaron en el TEM

- A mis compañeros y amigos: M.C. Cristina Ponce, M.C. Leticia Pérez, M.C. Roberto Tito, Dr. Manuel García, Dra. Aneida Esparza (Q.E.P.D), Dra. Lilia Martínez, Dr. Narciso Muñoz por las discusiones, comentarios y sugerencias que enriquecieron este trabajo.
- Al Dr. Miguel Meléndez, al Dr. Máximo López López y demás profesores-investigadores de la sección de física de estado sólido del departamento de física del CINVESTAV, por el apoyo otorgado, las sugerencias y comentarios durante el desarrollo de este trabajo.
- A la señorita Leticia Cardona, asistente en la coordinación académica de PTA, CICATA-IPN, por su eficiencia en toda la parte administrativa.
- A las secretarías del departamento de física del CINVESTAV-IPN: Diana García Sotelo, Mariana del Castillo, Rosemary Ovando, Ma. de la Luz Rodríguez, Isabel Negrete, Patricia del Villar, Rosario Campa, por todo el apoyo que incondicionalmente me brindaron, no sólo como secretarías sino como grandes amigas.
- A la Dra. Magali Estrada y al Dr. Gabriel Romero, de la Sección de electrónica de estado sólido SEES-CINVESTAV, por las facilidades que me brindaron para hacer uso del equipo de Elipsometría en sus instalaciones.
- Al Ing. Erasmo Gómez por la asistencia en lo relacionado con el sistema de cómputo y cuenta de correo electrónico.
- A Florencia Avendaño, Filiberto Bautista y Arturo Buendía, por su colaboración en la fabricación de algunos componentes mecánicos del equipo de depósito.
- A mis amigos: Ariadna Barrera González, María del Carmen Torres Alcántara, Luis Velasco Herrejón, Verónica Aranda, Juan Antonio Jaramillo Gómez, Alejandra García Sotelo, Fernanda y Ricky García, Víctor Hugo Méndez García, Sonia Azucena Saucedo, Said Aranda Espinoza, Leonardo Villegas Lelovski, Sergio López, Mario Cervantes, Ángel Guillén, Fernando García, Lucely Baeza, Alberto Rubio Ponce, Marisol, Sergio Miguel Durón, Felipe Puch, Claudia Villalpando, Juan Ortiz, Francisco Javier Solís, Fabiola Ortega, por estar siempre en el momento justo.

## Resumen

El presente trabajo de tesis ha sido fundamentado en la generación de dos materiales en capa delgada con muy variadas aplicaciones: el óxido de zinc (ZnO) y el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). El ZnO se usa como capa protectora en celdas solares, en pantallas de cristal líquido, en capas reflejantes de calor, en pantallas fotoluminiscentes y como sensor de gases. Del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se puede decir que es un material apto para utilizarse como dieléctrico en estructuras MOS y que al ser dopado con otros elementos es un material fotoluminiscente.

Estos materiales se lograron depositar en su forma de película delgada con una técnica de relativa fácil implementación y bajo costo de montaje y mantenimiento: el rocío pirolítico asistido por ultrasonido. Otro aspecto importante en el presente trabajo de investigación es que se usaron como fuente de zinc y aluminio soluciones que han sido poco investigadas: acetilacetonato de zinc y nitrato de aluminio, respectivamente. En ambos casos se utilizó como solvente la dimetilformamida, que es un compuesto orgánico, lo cual también hace muy interesante este trabajo, ya que en el caso del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no se ha reportado el uso de materiales inorgánicos como fuente de aluminio en combinación con un compuesto orgánico.

Una vez depositadas las películas se determinaron las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de ellas. Las películas de ZnO resultaron con índices de refracción cercanos a 1.84. La razón de depósito de las películas resulta proporcional a la concentración de las soluciones, obteniéndose razones del orden de 6 Å/s con energías de activación en promedio de 13.9 y  $8.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ , para las depositadas con y sin la adición de agua respectivamente. Las películas resultaron policristalinas y con una transparencia mayor al 80 % en la región visible del espectro electromagnético para la mayoría de las películas. Las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  resultaron ser amorfas, transparentes y estequiométricas con índices de refracción cercanos a 1.66. Se determinó que las películas pueden soportar campos eléctricos cercanos a 2.0 MV/cm con constantes dieléctricas del orden de 7.95.

## *Abstract*

This thesis work has been based on the generation of two thin film materials that shown different applications: Zinc oxide (ZnO), and Aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). ZnO is used as protective layer in solar cells, it is also used in liquid crystal screens, as well as heat reflecting layers, photoluminiscent layers, and as gas sensor. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is studied to be used in MOS structures and when doped with other elements it becomes a luminiscent material.

These materials were got with an easy and low cost deposition technique: pyrolytic spray enhanced by ultrasound. The zinc and aluminum sources used in this work haven't been used much previously: Zinc acetyl-acetonate and aluminum nitrate. In both cases N,N-dimethylformamide was used as organic solvent. This solvent in combination with aluminum nitrate had never been used before.

The optical, structural and electrical properties of the films were studied. The ZnO films showed an index of refraction close to 1.84. The deposition rate of the films resulted proportional to the solution concentration in most cases. A deposition rate as high as 6 Å/s were got with average activation energies of 13.9 and  $8.1 \frac{kJ}{mol}$  for the films deposited with and without the addition of vapour water, respectively. Polycrystalline films with a transparency higher than 80 % in the visible region of the electromagnetic spectrum were got for most films. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films resulted amorphous, transparent and stoichiometric with an index of refraction close to 1.66. These films were able to stand an electric field close to 2.0 MV/cm with a dielectric constant in the range of 7.95

## *Índice de figuras*

<b>Figura 1.1</b> Ley de Moore, representa el número de transistores por chip respecto al año en que éste apareció .....	18
<b>Figura 2.1</b> Sistema de rocío pirolítico ultrasónico .....	26
<b>Figura 2.2</b> Descomposición de una solución en relación con la temperatura .....	28
<b>Figura 2.3</b> Estructura hexagonal tipo wurzita del ZnO.....	29
<b>Figura 2.4</b> a) Espectro de transmisión para películas de ZnO y b) Patrón de difracción de rayos x de las mismas películas .....	31
<b>Figura 2.5</b> Estructura tipo corindón .....	33
<b>Figura 2.6</b> Espectro de absorción en el infrarrojo para tres películas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> puro obtenido por evaporación reactiva .....	36
<b>Figura 2.7</b> Se visualiza la atenuación de un haz de radiación por un material absorbente .....	38
<b>Figura 2.8</b> Espectro electromagnético .....	40
<b>Figura 2.9</b> Esquema de difracción de rayos x .....	41
<b>Figura 2.10</b> Diagrama a bloques de un microscopio electrónico de barrido .....	42
<b>Figura 2.11</b> Espectro de emisión de rayos x del molibdeno, donde se muestran las líneas características K y L .....	43
<b>Figura 2.12</b> Espectro de emisión del Molibdeno, como una función del voltaje aplicado .....	44
<b>Figura 2.13</b> Representación esquemática de un microscopio electrónico de transmisión .....	46
<b>Figura 2.14</b> Estructura MOS ideal (Metal-Oxido-Semiconductor) .....	48
<b>Figura 2.15</b> Diagrama de bandas para una estructura Metal-Oxido-Semiconductor tipo P, bajo diferentes voltajes aplicados .....	49
<b>Figura 2.16</b> Curvas características de C-V en alta y baja frecuencia .....	50
<b>Figura 3.1</b> Esquema simplificado del sistema de rocío pirolítico asistido por ultrasonido .....	51
<b>Figura 3.2</b> Representación esquemática del acetilacetonato de zinc .....	52
<b>Figura 3.3</b> Preparación de muestras en estructuras MOS .....	57
<b>Figura 3.4</b> Preparación de las muestras para TEM .....	57
<b>Figura 3.5</b> Preparación de las muestras para TEM (continuación) .....	58
<b>Figura 3.6</b> Elipsómetro marca Gaertner modelo L117 .....	59
<b>Figura 3.7</b> Espectrofotómetro marca UNICAM modelo FALCON 8710 utilizado en las mediciones de ultravioleta-visible .....	60
<b>Figura 3.8</b> Espectrofotómetro de transformada de fourier en el infrarrojo marca NICOLET modelo Magna-IR750 .....	60
<b>Figura 3.9</b> Difractómetro de rayos x utilizado en el presente trabajo .....	61
<b>Figura 3.10</b> Microscopio electrónico de barrido con detector de dispersión de rayos x marca JEOL modelo JSM6300 .....	62
<b>Figura 3.11</b> Equipo de punta de prueba para mediciones de C-V e I-V .....	63
<b>Figura 3.12</b> Arreglo experimental para mediciones de I-V .....	63
<b>Figura 3.13</b> Arreglo experimental para mediciones de C-V .....	64

<b>Figura 4.1</b> Índice de refracción en películas de ZnO depositadas con 0.25 g de Zn(AcAc) con y sin la adición de agua .....	66
<b>Figura 4.2</b> Índice de refracción en películas de ZnO depositadas con 0.5 g de Zn(AcAc) con y sin la adición de agua .....	67
<b>Figura 4.3</b> Índice de refracción en películas de ZnO depositadas con 1.0 g de Zn(AcAc) con y sin la adición de agua .....	67
<b>Figura 4.4</b> Índice de refracción en películas de ZnO depositadas con 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) con la adición de agua en función de la temperatura .....	68
<b>Figura 4.5</b> Índice de refracción en películas de ZnO depositadas con 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) sin la adición de agua en función de la temperatura .....	68
<b>Figura 4.6</b> Razón de depósito de las películas de ZnO depositadas con 0.25, 0.5 y 1.0 g Zn(AcAc) con y sin la adición de agua .....	71
<b>Figura 4.7</b> Gráfica tipo Arrhenius de películas de ZnO depositadas con 0.25 g Zn(AcAc), con y sin agua .....	72
<b>Figura 4.8</b> Gráfica tipo Arrhenius de películas de ZnO depositadas con 0.5 g Zn(AcAc), con y sin agua .....	72
<b>Figura 4.9</b> Gráfica tipo Arrhenius de películas de ZnO depositadas con 1.0 g de Zn(AcAc), con y sin agua .....	73
<b>Figura 4.10</b> Espectros de transmisión de Uv-vis de películas de ZnO sobre cuarzo a partir de 0.5 g de Zn(AcAc) a una temperatura de 500 °C .....	76
<b>Figura 4.11</b> Espectro de transmisión para películas con molaridades de 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) a 300 °C sin tratamiento térmico .....	78
<b>Figura 4.12</b> Espectro de transmisión para películas con molaridades de 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) a 300 °C con tratamiento térmico .....	78
<b>Figura 4.13</b> Espectro de transmisión para películas con molaridades de 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) a 400 °C sin tratamiento térmico .....	79
<b>Figura 4.14</b> Espectro de transmisión para películas con molaridades de 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) a 400 °C con tratamiento térmico .....	79
<b>Figura 4.15</b> Espectro de transmisión para películas con molaridades de 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) a 500 °C sin tratamiento térmico .....	80
<b>Figura 4.16</b> Espectro de transmisión para películas con molaridades de 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) a 500 °C con tratamiento térmico .....	80
<b>Figura 4.17</b> Patrón de difracción de rayos x obtenidos para películas de ZnO con 0.25 g de Zn(AcAc) sin tratamiento térmico.....	82
<b>Figura 4.18</b> Patrón de difracción de rayos x obtenidos para películas de ZnO con 0.25 g de Zn(AcAc) con tratamiento térmico.....	82
<b>Figura 4.19</b> Patrón de difracción de rayos x obtenidos para películas de ZnO con 0.5 g de Zn(AcAc) sin tratamiento térmico.....	83
<b>Figura 4.20</b> Patrón de difracción de rayos x obtenidos para películas de ZnO con 0.5 g de Zn(AcAc) con tratamiento térmico.....	83
<b>Figura 4.21</b> Patrón de difracción de rayos x obtenidos para películas de ZnO con 1 g de Zn(AcAc) sin tratamiento térmico.....	84
<b>Figura 4.22</b> Patrón de difracción de rayos x obtenidos para películas de ZnO con 1 g de Zn(AcAc) con tratamiento térmico.....	84
<b>Figura 4.23</b> Morfología superficial de las películas de ZnO depositadas con 0.25 g de Zn(AcAc) a temperaturas de 300, 400, 500 y 600 °C con agua .....	86
<b>Figura 4.24</b> Morfología superficial de las películas de ZnO depositadas con 0.25 g de Zn(AcAc) a 300, 400, 500 y 600 °C sin agua .....	86

<b>Figura 4.25</b> Morfología superficial de las películas de ZnO depositadas con 0.5 g de Zn(AcAc) a 300, 400, 500 y 600 °C con agua .....	87
<b>Figura 4.26</b> Morfología superficial de las películas de ZnO depositadas con 0.5 g de Zn(AcAc) a 300, 400, 500 y 600 °C sin agua .....	87
<b>Figura 4.27</b> Morfología superficial de las películas de ZnO depositadas con 1.0 g de Zn(AcAc) a 300, 400, 500 y 600 °C con agua .....	88
<b>Figura 4.28</b> Morfología superficial de las películas de ZnO depositadas con 1.0 g de Zn(AcAc) a 300, 400, 500 y 600 °C y sin agua .....	88
<b>Figura 4.29</b> Relación oxígeno/zinc en películas con molaridad de 0.25 g (Zn(AcAc))/100ml(N,N-DMF) .....	90
<b>Figura 4.30</b> Relación oxígeno/zinc en películas con molaridad de 0.5 g (Zn(AcAc))/100ml(N,N-DMF) .....	91
<b>Figura 4.31</b> Relación oxígeno/zinc en películas con molaridad de 1.0 g (Zn(AcAc))/100ml(N,N-DMF) .....	92
<b>Figura 4.32</b> Micrografía de una película de ZnO depositada a 500 °C con la adición de agua y con una molaridad de 0.5 g Zn(AcAc) .....	93
<b>Figura 4.33</b> Micrografía de una película de ZnO depositada a 500 °C sin la adición de agua y con una molaridad de 0.5 g Zn(AcAc) .....	94
<b>Figura 4.34</b> Patrón de difracción de electrones de las películas de ZnO depositadas a 500°C con la adición de agua (J2M5) y sin la adición de agua (J2M6) utilizando una molaridad 0.5 g Zn(AcAc) .....	94
<b>Figura 4.35</b> Índice de refracción en películas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositadas con molaridades de 0.1, 0.2 y 0.4M .....	95
<b>Figura 4.36</b> Razón de depósito de las películas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositadas con molaridades de 0.1, 0.2 y 0.4M .....	97
<b>Figura 4.37</b> Espectros de infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas con 0.1M .....	98
<b>Figura 4.38</b> Espectros de infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas con 0.2M .....	99
<b>Figura 4.39</b> Espectros de infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas con 0.4M .....	99
<b>Figura 4.40</b> Espectros de infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas a 500 °C .....	100
<b>Figura 4.41</b> Espectros de infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas a 600 °C .....	100
<b>Figura 4.42</b> Espectros de infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas a 650 °C .....	101
<b>Figura 4.43</b> Porcentaje de transmisión óptica de una película de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositada a 550 °C y con una molaridad de 0.2M .....	102
<b>Figura 4.44</b> Difractograma de rayos x de las películas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> que fueron depositadas a 500, 550 y 650 °C con una molaridad 0.2M .....	103
<b>Figura 4.45</b> Morfología superficial de las películas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositadas con una concentración 0.2M de Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> a temp de 500° C y 650° C .....	104
<b>Figura 4.46</b> Altura promedio de islas en función de la temperatura para las películas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositadas con Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> con una concentración 0.2M .....	105
<b>Figura 4.47</b> Razón atómica de oxígeno a aluminio en las películas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> que fueron depositadas con una molaridad 0.2M .....	106

<b>Figura 4.48</b> Rampas de I-V de películas depositada a 500 °C y con una molaridad de 0.2M .....	108
<b>Figura 4.49</b> Curvas de Capacitancia-Voltaje de películas Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositadas a 500 °C con una concentración 0.2M .....	109

## *Índice de tablas*

<b>Tabla 1.1</b>	Ley de Moore .....	<b>18</b>
<b>Tabla 4.1</b>	Índice de refracción de las películas de ZnO depositadas sobre silicio y con 0.25 g de Zn(AcAc) con y sin la adición de agua .....	<b>65</b>
<b>Tabla 4.2</b>	Índice de refracción de películas de ZnO depositadas sobre silicio con 0.5 g de Zn(AcAc) con y sin la adición de agua .....	<b>65</b>
<b>Tabla 4.3</b>	Índice de refracción de películas de ZnO depositadas sobre silicio con 1.0 g de Zn(AcAc) con y sin la adición de agua .....	<b>66</b>
<b>Tabla 4.4</b>	Razón de depósito para las películas de ZnO depositadas con 0.25 g de Zn(AcAc) .....	<b>70</b>
<b>Tabla 4.5</b>	Razón de depósito para las películas de ZnO depositadas con 0.5 g de Zn(AcAc) .....	<b>71</b>
<b>Tabla 4.6</b>	Razón de depósito para las películas de ZnO depositadas con 1 g de Zn(AcAc) .....	<b>71</b>
<b>Tabla 4.7</b>	Energías de activación de las películas de ZnO depositadas a partir de Zn(AcAc) .....	<b>75</b>
<b>Tabla 4.8</b>	Estimación del ancho de la banda prohibida en las películas de ZnO que fueron depositadas sin la adición de agua con las diferentes concentraciones y a las diferentes temperaturas .....	<b>77</b>
<b>Tabla 4.9</b>	Razón O/Zn de las películas de ZnO depositadas con 0.25 g de Zn(AcAc) .....	<b>90</b>
<b>Tabla 4.10</b>	Relación O/Zn con desviación estándar de películas con 0.5 g (Zn(AcAc))/100ml(N,N-DMF) .....	<b>91</b>
<b>Tabla 4.11</b>	Relación O/Zn con desviación estándar de películas con 1.0 g (Zn(AcAc))/100ml(N,N-DMF) .....	<b>92</b>
<b>Tabla 4.12</b>	Composición química de las películas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositadas con una molaridad de 0.2M .....	<b>106</b>

## *Índice*

<b>Acta de revisión de tesis .....</b>	<b>2</b>
<b>Carta sesión de derechos .....</b>	<b>3</b>
<b>Agradecimientos .....</b>	<b>5</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>7</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>8</b>
<b>Índice de figuras .....</b>	<b>9</b>
<b>Índice de tablas .....</b>	<b>13</b>
<b>Capítulo 1. Introducción.....</b>	<b>17</b>
1.1 Antecedentes de las películas de óxido de zinc y óxido de aluminio.....	19
1.2 Objetivos y contribuciones del presente trabajo.....	22
1.3 Organización del trabajo.....	23
<b>Capítulo 2. Antecedentes.....</b>	<b>25</b>
2.1 La técnica de rocío pirolítico ultrasónico.....	25
2.2 Familiarización con el óxido de zinc.....	29
2.2.1 Propiedades ópticas, estructurales y eléctricas.....	29
2.2.2 Usos y aplicaciones.....	32
2.3 Familiarización con el óxido de aluminio.....	33
2.3.1 Propiedades ópticas, estructurales y eléctricas.....	33
2.3.2 Usos y aplicaciones .....	36
2.4 Técnicas de caracterización .....	37
2.4.1 Caracterización óptica .....	38
2.4.1.1 Elipsometría .....	38
2.4.1.2 Transmisión en el ultravioleta-visible (Uv-Vis) .....	38
2.4.1.3 Espectroscopía en el infrarrojo (IR) .....	39
2.4.2 Caracterización estructural .....	39
2.4.2.1 Difracción de rayos x (XRD) .....	39
2.4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	42
2.4.2.3 Espectroscopía por dispersión de energía (EDS).....	43
2.4.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	45
2.4.3 Caracterización eléctrica .....	46
2.4.3.1 Mediciones de corriente-voltaje (I-V) .....	47
2.4.3.2 Mediciones de capacitancia-voltaje (C-V) .....	48

<b>Capítulo 3. Detalles Experimentales .....</b>	<b>51</b>
3.1 Descripción del sistema de rocío pirolítico utilizado para el depósito de películas delgadas de óxidos de zinc y aluminio .....	51
3.2 Materiales fuente y condiciones adicionales .....	52
3.2.1 Solutos .....	52
3.2.2 Solventes .....	53
3.2.3 Temperaturas de depósito .....	53
3.2.4 Molaridades .....	53
3.2.5 Gases de arrastre .....	53
3.2.6 Asistencia de un aerosol de agua .....	53
3.3 Sustratos utilizados, limpieza y preparación .....	54
3.3.1 ZnO .....	54
3.3.2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	54
3.3.3 Limpieza y preparación .....	54
3.4 Operación del sistema de depósito .....	55
3.5 Preparación de estructuras MOS .....	56
3.6 Preparación de muestras para TEM .....	57
3.7 Equipos utilizados para la caracterización óptica, estructural y eléctrica de las películas .....	59
3.7.1 Caracterización óptica .....	59
3.7.1.1 Elipsometría .....	59
3.7.1.2 Uv-Vis .....	59
3.7.1.3 IR .....	60
3.7.2 Caracterización estructural .....	61
3.7.2.1 XRD .....	61
3.7.2.2 SEM .....	61
3.7.2.3 EDS .....	62
3.7.2.4 TEM .....	62
3.7.3 Caracterización eléctrica .....	62
3.7.3.1 I-V .....	62
3.7.3.2 C-V .....	64
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión .....</b>	<b>65</b>
4.1 Oxido de zinc .....	65
4.1.1 Caracterización óptica .....	65
4.1.1.1 Elipsometría .....	65
4.1.1.2 Uv-Vis .....	75
4.1.2 Caracterización estructural .....	81
4.1.2.1 XRD .....	81
4.1.2.2 SEM.....	85

4.1.2.3 EDS .....	89
4.1.2.4 TEM .....	93
4.2 Oxido de aluminio ....	95
4.2.1 Caracterización óptica .....	95
4.2.1.1 Elipsometría .....	95
4.2.1.2 IR .....	97
4.2.1.3 Uv-Vis .....	101
4.2.2 Caracterización estructural .....	102
4.2.2.1 XRD.....	102
4.2.2.2 SEM.....	103
4.2.2.3 EDS .....	105
4.2.3 Caracterización eléctrica .....	107
4.2.3.1 I-V .....	107
4.2.3.2 C-V .....	108
<b>Capítulo 5. Conclusiones .....</b>	<b>110</b>
5.1 Oxido de Zinc (ZnO) .....	110
5.2 Oxido de aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	111
5.3 Sugerencias y trabajo a futuro .....	112
5.4 Productos de este trabajo .....	112
5.4.1 Presentaciones en congresos .....	112
5.4.2 Artículos publicados .....	113
<b>Bibliografía .....</b>	<b>114</b>

## *Capítulo 1. Introducción*

Cuando en 1947 el transistor fue inventado por J. Bardeen, W. H. Brattain y W. Shockley, apenas se vislumbraba el enorme impacto que este iba a tener en el ámbito científico y tecnológico desarrollado por el hombre [1]. En un principio el transistor de unión llegó a sustituir a los tubos de vacío utilizados en los circuitos electrónicos, con ello las dimensiones de los equipos disminuyeron considerablemente, pero éste descubrimiento ha llegado mas allá. La investigación en las áreas de la física de estado sólido, física de dispositivos semiconductores y ciencia de materiales que se ha desarrollado después de este importante evento, se puede ver en nuestros días.

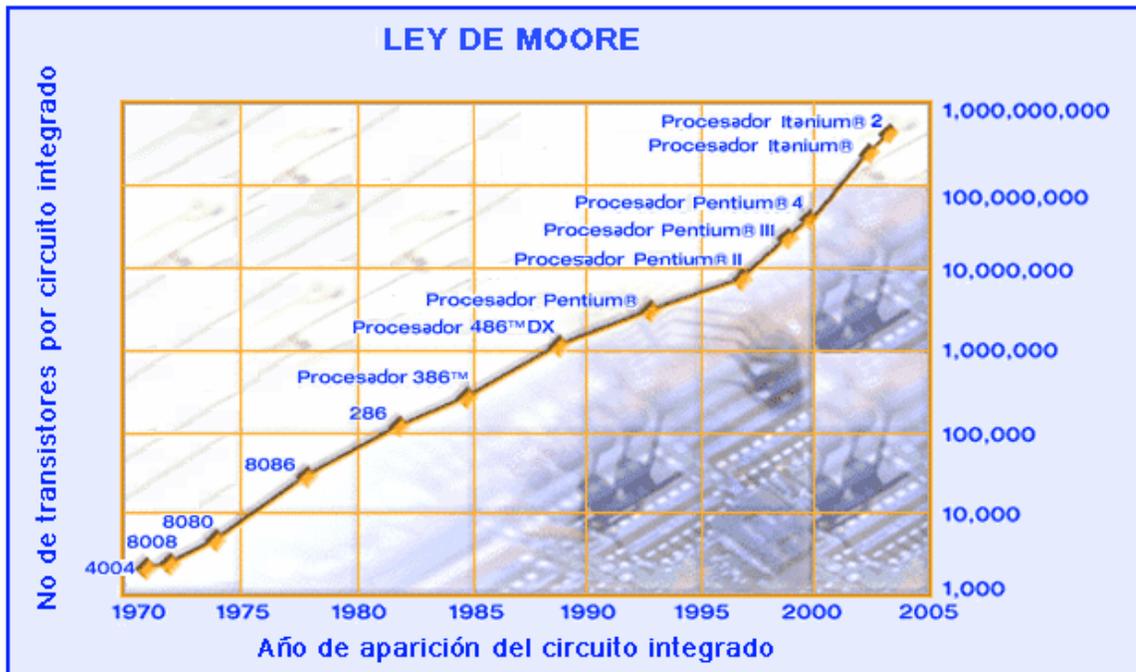
El conocer las propiedades físicas y mecánicas de los materiales obtenidos por diferentes procesos de crecimiento e incluso de los que se encuentran de manera nativa en la naturaleza nos sirve para saber que aplicación pueden tener. Es ciertamente evidente que las propiedades por las cuales el material es seleccionado para una aplicación dependen de su nanoestructura, así este conocimiento se extiende hasta el nivel atómico [2].

Es ahí donde surge la curiosidad de investigar para qué sirven algunos materiales en su forma de película delgada, ya que su importancia se ha incrementado durante los últimos 50 años y ésta seguirá en aumento al encontrarse para ellas nuevas aplicaciones y se requiera más velocidad y versatilidad en el proceso de las señales electrónicas, disminuyendo las dimensiones del dispositivo semiconductor básico: el transistor.

Los semiconductores en su forma de películas delgadas son muy importantes en el campo de la micro y nanoelectrónica, sobre todo en el desarrollo de circuitos integrados (CI's) o chips. Actualmente los circuitos integrados forman una parte tan importante de nuestra vida cotidiana que es casi imposible enumerar las comodidades y usos prácticos que ellos nos proporcionan. Podemos encontrarlos en celulares, televisores, reproductores digitales de audio y video, videograbadoras, teléfonos, fax, copiadoras, computadoras, automóviles, equipos de medición, armamento, equipo médico; con ellos se ha logrado llegar a la etapa de reconocimiento de patrón de voz, de la inteligencia artificial y la robótica; las

comunicaciones han sido aceleradas, gracias al uso de los satélites artificiales, en fin, los encontramos en casi todas de las actividades que realizamos en nuestra vida.

Para darnos una idea, la figura 1.1 y la tabla 1.1 nos muestra la tendencia del incremento del número de transistores por microprocesador respecto al año en el que éste apareció, ésta regla es mas conocida con el nombre de la Ley de Moore [3].



**Figura 1.1. Ley de Moore, representa el número de transistores por circuito integrado respecto al año en que éste apareció [3].**

Número de circuito integrado o procesador*	Año de introducción	Número de transistores	Tecnología (micras)
4004	1971	2,250	10
8008	1972	3,500	10
8080	1974	6,000	6
8086	1978	29,000	3
286	1982	134,000	1.5
386	1985	275,000	1
486DX*	1989	1'200,000	0.8
PENTIUM*	1993	3'100,000	0.8
PENTIUM II*	1997	7'500,000	0.35
PENTIUM III*	1999	28'000,000	0.18
PENTIUM 4*	2002	55'000,000	0.13

**Tabla 1.1. Ley de Moore, representa el número de transistores por circuito integrado respecto al año en que éste apareció [3].**

Otro ejemplo más del uso de las películas delgadas se tiene en los sistemas no convencionales de conversión de energía: las celdas solares [4-6]. A su vez, las celdas solares requieren de un recubrimiento que las proteja de la corrosión provocada por el medio ambiente, pero que a la vez permita el paso de la mayor parte del espectro visible, esto se logra aplicando una película delgada de un óxido semiconductor sobre ellas [7-9].

Para obtener películas delgadas existen diferentes tipos de procesos: los que utilizan métodos físicos, los que utilizan métodos químicos y los híbridos (los que combinan métodos físicos y químicos). Dentro de los procesos de depósito que utilizan métodos físicos, podemos citar los que utilizan una descarga incandescente de plasma, evaporación, haces moleculares y erosión catódica. El depósito por vapor químico, la epitaxia en fase de vapor de compuestos metal-orgánicos, sol-gel, el baño químico, el rocío químico y el rocío pirolítico, se consideran métodos químicos para el depósito de películas. Un ejemplo de los procesos que utilizan métodos híbridos es el depósito por vapor químico favorecido con plasma [10].

## **1.1 Antecedentes de las películas de óxido de zinc y óxido de aluminio**

Se ha reportado que el óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor tipo n; posee un ancho de banda directo de  $\sim 3.3$  eV; presenta una alta transparencia en la mayor parte del espectro visible, por arriba del 85%, y una resistividad del orden de  $10^{-3} \Omega\text{-cm}$  [5-9,11-13]. Estas propiedades lo hacen un material aplicable en algunos dispositivos optoelectrónicos, celdas solares y como electrodos transparentes en pantallas de cristal líquido [5,6]. En áreas grandes también se utiliza como capa reflejante de calor [13,14]. Asimismo, se ha reportado que la densidad de portadores libres que presenta  $n_e < 1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  se relaciona muy estrechamente con la densidad de vacancias de oxígeno aisladas paramagnéticamente y con la intensidad de emisión en el verde (510 nm), lo cual lo hace apto para utilizarse como material fotoluminiscente [15-17]. El ZnO es un material policristalino [5,8,11-14,18-26], se ha observado que la orientación preferencial a lo largo de la dirección (002) es afectada más por las condiciones de depósito que por el tipo de sustrato sobre el cual es depositado y que esta propiedad lo hace apropiado para usarse como sensor de gases [23-27].

La obtención de películas delgadas de ZnO se ha logrado utilizando diversas técnicas de depósito: rocío químico [28,29]; láser pulsado [30]; baño químico [23-25,31]; erosión catódica [8,31,32]; depósito por vapor químico [11]; depósito por vapor químico de compuestos metal-orgánicos [33,34]; evaporación al vacío [27]; evaporación reactiva [35]; epitaxia de capas atómicas [36]; sol-gel [37] y rocío pirolítico [5,6,12-15,18-22,26,38-42].

Los materiales reportados como fuente para obtener óxido de zinc, son: cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) [5,6,12,20]; acetato de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) [5,12-14,18,19,21,22,26,29,34]; zincato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ ) [23-25]; acetylacetonato de zinc ( $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ) [11]; nitrato de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) [15] y dimetil-zinc (DMZn) [33]. Cuando la técnica lo amerita, se utiliza un blanco de zinc puro (al 99.99%) [8,27,30-32].

Dentro de los materiales en película delgada el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) ha sido estudiado muy ampliamente debido a sus aplicaciones tecnológicas. El  $\text{SiO}_2$  es utilizado como dieléctrico en las compuertas de los transistores de efecto de campo metal-óxido-semiconductor (utilizando las siglas en inglés se les llama MOSFET, Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) y en memorias DRAM [1,3,43], que son las estructuras básicas de muchos dispositivos electrónicos, principalmente en microelectrónica. La estructura MOS (Metal-Oxido-Semiconductor) es la base de este tipo de dispositivos, por lo que el estudio de la misma con diferentes materiales ha sido motivo de una extensa investigación. El  $\text{SiO}_2$  en película delgada es uno de los materiales más estudiados en estructuras MOS [43], por que es un material de fácil preparación y es un aislante eléctrico de excelente calidad. El  $\text{SiO}_2$  posee excelentes propiedades físicas, tales como un alto campo de rompimiento dieléctrico, cuando se crece sobre silicio presenta una baja densidad de estados de interfaz, es también una excelente barrera contra la difusión de muchas impurezas [1,43].

Sin embargo, muchos de los sistemas que utilizan circuitos integrados deben operar dentro de entornos que reciben algún tipo de radiación. Los efectos que presentan las estructuras MOS que utilizan el  $\text{SiO}_2$  al ser radiadas ya sea por rayos x, radiación ultravioleta, haces electrónicos o plasmas, básicamente se dividen en dos: i) los efectos que se presentan entre el semiconductor y el aislador debido a desplazamientos permanentes de carga entre ellos y

ii) los efectos después de una intensa radiación de ionización que permanece por unos cuantos microsegundos en el aislador. Los efectos permanentes son inherentes al material aislante, mientras que los efectos transitorios son propiciados por otros factores, siendo uno de ellos la geometría del dispositivo [44].

El óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es un material que se caracteriza por tener una buena estabilidad química y una alta resistencia a la radiación [45], además su conductividad térmica es alta y presenta baja permeabilidad a iones alcalinos y otras impurezas [46]. Se ha reportado a partir de patrones de difracción de rayos x, que básicamente se trata de un material amorfo [47], aunque se ha encontrado que dependiendo de las condiciones de depósito (específicamente de la temperatura de depósito), puede ser policristalino [48]. Las ventajas principales que presenta el óxido de aluminio son que tiene un índice de refracción aproximadamente de 1.71 [49,50] (considerándose éste un valor alto, por lo que se puede obtener una película más antirreflejante al depositarse sobre silicio), además que su constante dieléctrica es de casi el doble que la que presenta el dióxido de silicio [46] (lo que permitiría reducir las dimensiones de los dispositivos electrónicos, conservando la misma capacidad por unidad de área). Puede ser utilizado también como material fotoluminiscente al ser dopado con terbio [51] o con cerio [52]. Básicamente, la investigación más extensa del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ha sido como aislante en estructuras MOS (CMOS, MOSFET e IGFET's) [1,44,45,50,53-65].

El óxido de aluminio puede obtenerse utilizando diferentes métodos, de los cuales se pueden citar: proceso de oxidación asistido por plasma [44], evaporación reactiva [45,50,66,67], depósito por vapor químico asistido por plasma [46,54,68], depósito por vapor químico de capas atómicas [55,56], depósito por vapor químico térmico [57-60,69-73], depósito por vapor químico en baja presión [61,62,74-81], depósito por vapor químico asistido por láser excímero [82,83], depósito por vapor químico de compuestos metal-orgánico [84,85], láser pulsado [48], epitaxia de haces moleculares [49,86], erosión catódica reactiva [47,87], erosión catódica reactiva asistida por radio frecuencia [53,88-90], rocío pirolítico [51,52,63-65,91], sol-gel [92] y oxidación anódica [93].

Algunos de los compuestos que se han reportado para obtener  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son: trimetil-aluminio ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) [46,54,56,62,70,83,86], aluminio sólido o en polvo 99.99% puro [47,48,50,66,67,87-90,93], cloruro de aluminio ( $\text{AlCl}_3$ ) [49,51,52,58-60,68,75], triisopropóxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ) [57,61,69,75,76,81,82,85], acetilacetonato de aluminio ( $\text{Al}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$ ) [63-65,71-73,80,84,91], dietil-hexanato de aluminio ( $\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_3$ ) [78], isopropóxido de dimetilaluminio ( $((\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7))$ ) [79], butóxido de dimetilaluminio ( $((\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{O}-t\text{C}_4\text{H}_9))$ ) [79] e isopropóxido de dietilaluminio ( $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7))$ ) [79]. Por otro lado, son escasos los trabajos que se han realizado para la fabricación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en película delgada a partir de reactivos inorgánicos [94].

## 1.2 Objetivos y contribuciones del presente trabajo.

Como se puede ver en la bibliografía consultada, los óxidos de zinc y aluminio son materiales en los que se ha hecho una amplia investigación y aplicación, debido a sus propiedades físicas y químicas. La forma de obtenerlos es muy variada, en cuanto a técnicas de depósito se refiere, pero la técnica de rocío pirolítico asistido por ultrasonido, que es la que se utiliza en el desarrollo de este trabajo, ofrece ciertas ventajas sobre las demás: i) su implementación es sencilla y de bajo costo, ya que no requiere sistemas de vacío, ni circuitos electrónicos sofisticados para mantener las condiciones apropiadas de depósito; ii) el manejo del equipo es sencillo; iii) los materiales fuente son de fácil manejo y la adición de impurificantes (cuando es el caso) es simple.

La motivación que conduce a realizar la presente investigación es que existe poca literatura relacionada con la fabricación y caracterización de óxidos de zinc y aluminio empleando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. En particular, es escasa la literatura relacionada con la fabricación y caracterización de óxido de aluminio utilizando un compuesto inorgánico como es el nitrato de aluminio.

Partiendo de ello, puede desprenderse que los objetivos planteados para el desarrollo de este trabajo son:

- i) la fabricación (estableciendo cuales son las condiciones experimentales apropiadas) de películas delgadas de óxido de zinc, utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico

sobre sustratos de silicio (100), vidrio porta objetos y cuarzo, empleando como material fuente acetilacetonato de zinc ( $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ), y usando como solvente dimetilformamida (N,N-DMF), así como su caracterización de propiedades ópticas y estructurales, utilizando elipsometría, transmisión óptica (Uv-Vis), difracción de rayos x (XRD), espectroscopia por dispersión de energía (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

- ii) la fabricación (estableciendo cuales son las condiciones experimentales apropiadas) de películas delgadas de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico sobre sustratos de silicio (100) de alta y baja resistividad, empleando como material fuente nitrato de aluminio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ), y usando como solvente dimetilformamida (NN-DMF), su caracterización de propiedades ópticas y estructurales, utilizando elipsometría, espectroscopia en el infrarrojo (IR), difracción de rayos x (XRD), espectroscopia por dispersión de energía (EDS), así como la caracterización de sus propiedades eléctricas por medio de medidas de corriente y capacitancia contra voltaje (I-V y C-V), a través de la fabricación de estructuras Metal-Oxido-Semiconductor (MOS).

### **1.3 Organización del trabajo.**

En el Capítulo 1 se da una *Introducción* a lo que son las películas delgadas y sus aplicaciones, cuales son los antecedentes bibliográficos que motivaron el presente trabajo, incluyendo las aplicaciones de los óxidos de zinc y aluminio, las técnicas y los materiales a partir de los cuales pueden ser obtenidos.

En el Capítulo 2 se exponen algunos *Antecedentes* acerca de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico que fue la que se usó para la fabricación de óxidos de zinc y aluminio en el presente trabajo de tesis. Se exponen algunas de las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales reportadas para ellos. Se da también una introducción a algunas de las técnicas utilizadas en la caracterización de materiales en película delgada.

En el Capítulo 3 se presentan los *Detalles Experimentales* involucrados en la obtención de las películas delgadas de óxidos de zinc y de aluminio.

En el Capítulo 4 se presentan los *Resultados y Discusión* de los óxidos de zinc y aluminio.

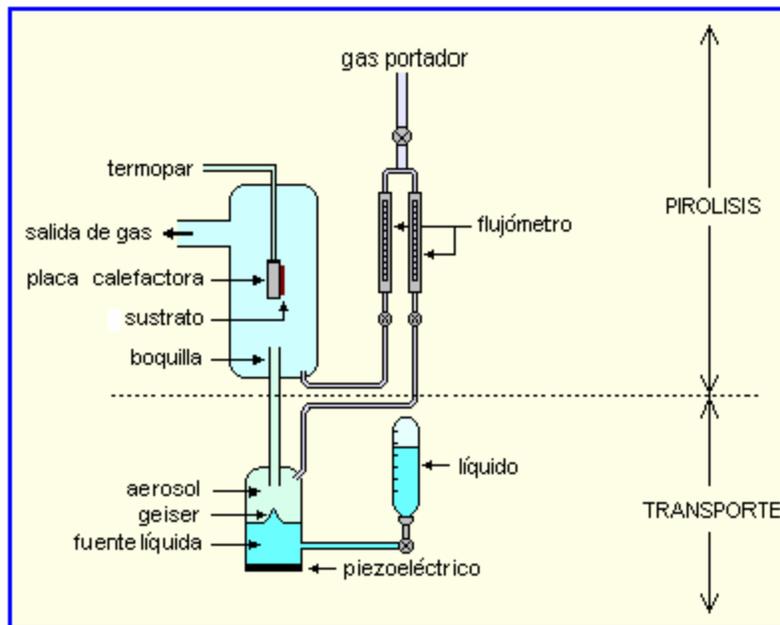
Finalmente, en el Capítulo 5 se dan las *Conclusiones* del presente trabajo, así como algunas sugerencias para trabajo a futuro.

## *Capítulo 2. Antecedentes*

### **2.1 La técnica de rocío pirolítico ultrasónico**

La creciente necesidad de nuevos materiales ha dado lugar a la aparición de nuevas técnicas para su obtención, éstas se han desarrollado en función de las propiedades específicas que debe tener el material de interés. El método del rocío pirolítico, y específicamente el rocío pirolítico asistido por ultrasonido, se ha desarrollado en los últimos tiempos, siendo una técnica relativamente económica y fácil de montar, ya que no requiere sistemas de vacío complicados (como por ejemplo los procesos de evaporación, plasma, erosión catódica, epitaxia, CVD). Además, en el método de rocío pirolítico los periféricos eléctricos y electrónicos para mantener las condiciones óptimas durante el depósito pueden implementarse también de manera muy sencilla. Este método permite la fabricación simple y a bajo costo de películas delgadas, adherentes, homogéneas y de muy buena calidad.

La técnica de rocío pirolítico consiste en depositar películas delgadas sobre un sustrato caliente (generalmente entre 300 y 600 °C), a partir de la pirólisis (descomposición por efecto del calor), del aerosol de una solución química. La solución química es preparada con reactivos en apropiadas proporciones, que contiene los elementos constituyentes del material a depositar [1,95]. Generalmente los reactivos se manejan en soluciones como cloruros, nitratos, acetatos, etc. El empleo de aire o bien nitrógeno, son usados como gases de arrastre del aerosol que es transportado hacia una superficie caliente (el sustrato). Algunas implementaciones involucran la rotación del sustrato para dar uniformidad a las películas a ser depositadas. En la figura 2.1 se muestra un diagrama esquemático típico de un sistema de rocío pirolítico ultrasónico. Este sistema ha sido usado para la obtención de películas delgadas de óxidos metálicos, óxidos semiconductores, películas metálicas, entre otros tipos más de materiales en forma de película delgada [95].



**Figura 2.1. Sistema de rocío pirolítico ultrasónico.**

Dentro de los mecanismos que pueden generar un aerosol se encuentra el uso de las vibraciones ultrasónicas generadas por un piezoeléctrico [1,96]. Cuando se emplea ultrasonido en la técnica de rocío pirolítico el método se denomina como rocío pirolítico ultrasónico. En específico, si se enfoca un haz ultrasónico en la superficie libre de un líquido se producen en éste vibraciones de tensión superficial cuya longitud de onda esta

dada por la ecuación  $\lambda = \left( \frac{2\pi T}{\rho v^2} \right)^{\frac{1}{3}}$ , en donde  $T$  es la tensión superficial del líquido,  $\rho$  es la

densidad del líquido y  $v$  es la frecuencia del generador de ultrasonido. Debido a las vibraciones generadas en la superficie del líquido y a los efectos de cavitación, se genera el aerosol de la solución química. El diámetro de las gotas en el aerosol resulta ser proporcional a la longitud de onda de las vibraciones en la superficie del líquido. De este modo, el tamaño de las gotas en el aerosol, así como la cantidad de éste, depende de la naturaleza del líquido, de la frecuencia del haz ultrasónico y de la potencia empleada.

Una vez generado el aerosol es transportado a un sustrato caliente. Para este propósito se introduce en el recipiente que contiene la solución y el aerosol un flujo de gas

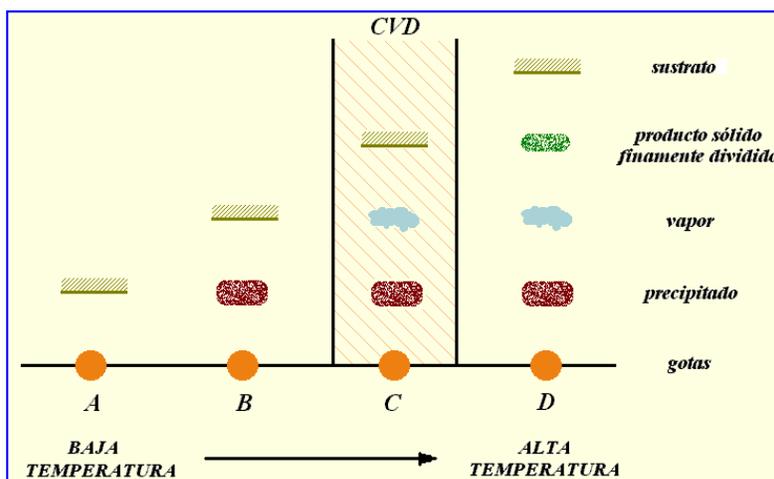
(comúnmente se emplea aire, debido a la fuente de oxígeno) para arrastrar el aerosol a través de los conductos y dirigirlo hacia la superficie del sustrato caliente.

La reacción pirolítica es favorecida por la temperatura a la cual se encuentra el sustrato. La temperatura en la superficie del sustrato debe ser lo más homogénea posible, ya que éste es uno de los factores determinantes en el crecimiento de las películas. Al entrar en contacto el aerosol con el sustrato caliente, los solventes se evaporan y los materiales resultantes se depositan sobre el sustrato. La cinética de la reacción depende de la naturaleza de los componentes de la solución y de la temperatura superficial del sustrato.

En la figura 2.2 se pueden apreciar las posibles rutas de descomposición de las gotas del aerosol en función de la temperatura. La explicación de cada una de ellas es como sigue: En el caso A se puede apreciar que la temperatura del sistema no es suficientemente alta como para permitir que el solvente de las gotas del aerosol se evapore, entonces la gota alcanza el sustrato en estado líquido, el solvente en el cual el compuesto fuente se halla disuelto se evapora lentamente, dejando un precipitado finamente dividido en la superficie del sustrato. En el caso B, la temperatura es mas alta y permite que el solvente se evapore antes de llegar al sustrato, entonces el precipitado llega al sustrato en estado sólido y ocurre sobre el la reacción. En el caso C, en donde la temperatura es más alta, el solvente se evapora y el precipitado se funde y eventualmente se evapora, el vapor llega a la superficie del sustrato y ocurre una reacción heterogénea, que es la característica fundamental del proceso CVD. Se tiene en este caso la formación de una película delgada parecida a las obtenidas en los procesos CVD convencionales. En el caso D, cuando las temperaturas son muy altas, la reacción química ocurre antes de llegar a la superficie del sustrato, depositándose en forma de polvo fino [97,98].

La importancia de las técnicas CVD es que presentan una gran versatilidad para depositar una gran variedad de elementos y compuestos a temperaturas relativamente bajas, en forma de capas policristalinas así como amorfas, además de que éstas pueden obtenerse con un alto grado de perfección y pureza. Un proceso CVD se puede definir como un método de síntesis de un material en el que los componentes de la fase de vapor reaccionan para

formar una película sólida sobre alguna superficie, la aparición de una reacción química es una característica esencial en un proceso CVD.



**Figura 2.2. Descomposición de una solución en relación con la temperatura [97,98].**

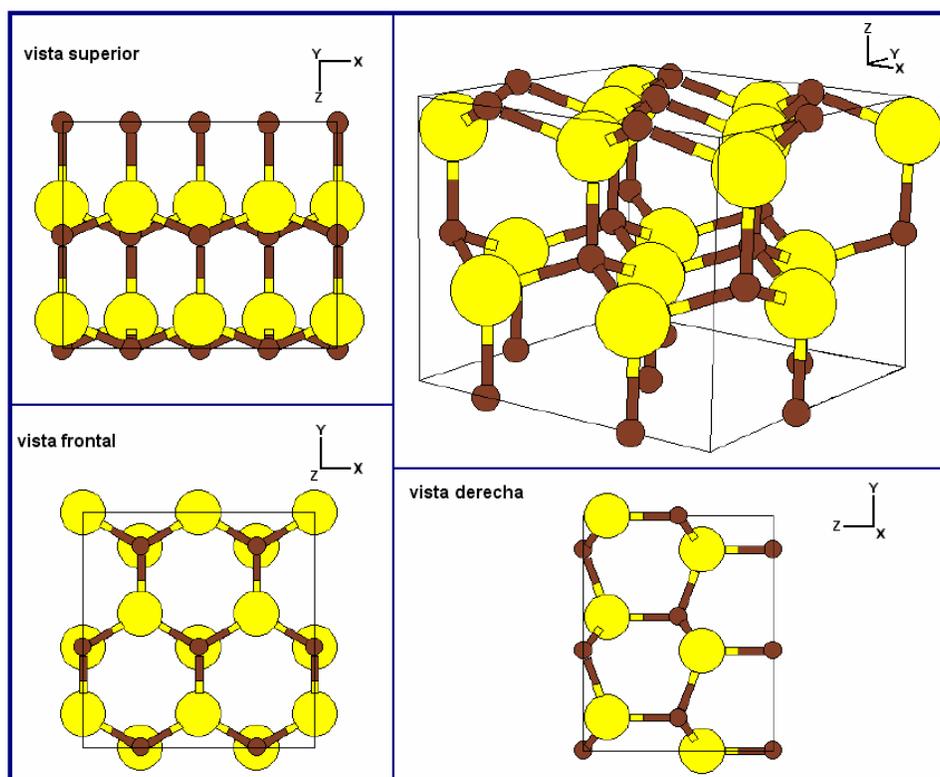
En el depósito por rocío pirolítico la rapidez de depósito depende entonces de los siguientes parámetros: a) temperatura del sustrato; b) velocidad del flujo del gas portador y del aerosol; c) distancia entre la boquilla que transporta el aerosol y el sustrato; d) concentración de la solución de partida; y e) solvente utilizado.

El material fuente debe cumplir los siguientes requerimientos: ser estable a temperatura ambiente, no oxidarse en el medio ambiente o en presencia de vapor de agua y que su temperatura de descomposición esté por debajo de los 500 °C [97]. Los materiales fuente más utilizados son los compuestos metal-orgánicos, destacándose el uso de los alcoxidos, los acetatos [5,12-14,18-22,26,38,39,41,42,95,99] y los acetilacetatos [63-65,91], pero también se utilizan las sales minerales, como los cloruros y nitratos [5,6,12,15,20,42,51,52,95]. El solvente se elige en relación con el compuesto fuente, de modo que se obtenga una concentración apropiada, generalmente mayor a  $2 \times 10^{-2} \frac{mg}{lt}$ , esto debido a que la concentración de las moléculas reaccionantes es uno de los factores importantes que influyen en la rapidez de una reacción, de acuerdo a la ley de acción de masas: “la velocidad de una reacción, a una temperatura específica, es proporcional al producto de las concentraciones de las sustancias reaccionantes” [1].

## 2.2 Familiarización con el óxido de zinc

### 2.2.1 Propiedades ópticas, estructurales y eléctricas.

Se ha reportado que el óxido de zinc cristaliza en forma hexagonal tipo wurzita [31], figura 2.3. Los iones de oxígeno forman un empaquetamiento hexagonal, mientras los iones de zinc ocupan las posiciones intersticiales tetraedrales. Los valores de la constante de red son:  $a = 3.2499\text{Å}$ ,  $c = 5.2060\text{Å}$  y su razón es  $\frac{c}{a} = 1.6019\text{Å}$  [100].



**Figura 2.3. Estructura hexagonal tipo wurzita del ZnO [31,101].**

En esta estructura, cada átomo de zinc se encuentra rodeado de cuatro átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno se encuentra rodeado de cuatro átomos de zinc, siendo entonces el número de coordinación 4:4 (Zn:O).

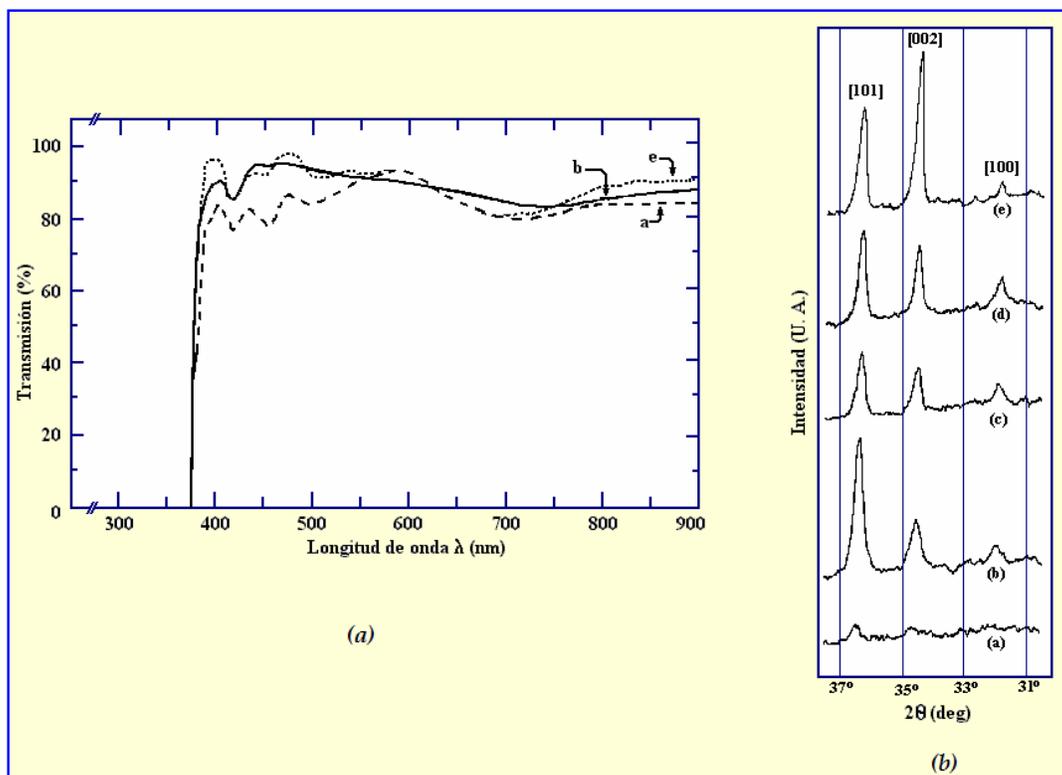
El ZnO es un semiconductor tipo n, en principio debido a un exceso de estados donadores, aunque existe la discusión de si estos estados donadores son debidos a vacancias de oxígeno o zinc intersticial [100].

En películas obtenidas por rocío pirolítico de ZnO dopado con indio y sin dopar (usando cloruro de zinc y tricloruro de indio, respectivamente) Sreedhara y colaboradores calcularon el índice de refracción a partir de las mediciones de reflectancia especular. La longitud de onda se varió desde 400 y hasta 900 nm y se obtuvo que el índice varía desde 2.0 y hasta 1.85 [6]. Demian [13], usando el mismo método, encontró variaciones desde 2.0 y hasta 1.625 de 400 a 600 nm y un incremento hasta 1.875 a partir de ahí a los 900 nm.

Nanto y colaboradores utilizaron erosión catódica asistida por radio frecuencia [8], encontraron que dependiendo de la potencia de la radiofrecuencia (que se varió desde 40 y hasta 100 W), la resistividad varía desde el orden de  $10^{-3}$  y hasta  $10^0 \Omega\text{-cm}$ . Otros autores encontraron valores similares [5,6,11-13], aún cuando se utilizaron diferentes técnicas para la obtención de ZnO.

Afify y colaboradores [21] obtuvieron películas de ZnO utilizando rocío pirolítico. La solución de partida fue preparada a partir de acetato de zinc al 0.2M sobre sustratos de silicio y mantuvieron el tiempo de crecimiento en 25 min. Reportaron que cuando la temperatura de depósito fue de 420 y 490°C, las películas obtenidas presentaron una alta transparencia en el rango visible (entre 250 y 900 nm), con un porcentaje de transmisión entre 90 y 95 %, los espectros de transmisión se pueden apreciar en la figura 2.4(a). Asimismo, utilizando difracción de rayos x, los cuales se aprecian en la figura 2.4(b), se observa que las líneas (101), (002) y (100) del ZnO hexagonal son las más pronunciadas en todo el espectro [21], observándose también que existe una orientación preferencial en la dirección (002) con el eje *c* perpendicular a la superficie del sustrato. Resultados similares han sido reportados en otros trabajos [5,8,11-14,18-26].

Otro trabajo muy importante que se ha reportado en ZnO es el realizado por Aranovich y colaboradores [5]. Ellos obtuvieron películas delgadas de ZnO depositadas por rocío pirolítico, usando cloruro y acetato de zinc como materiales precursores. Las películas que se obtuvieron a partir de acetato de zinc son las más uniformes en apariencia. El espectro de difracción de rayos x que obtuvieron es el típico de películas de ZnO obtenidas por rocío pirolítico, con picos en (100), (002), (101), (102), (103), (004) y (104), reportados también por otros autores [12,14,22-25,31] lo cual demuestra la policristalinidad de las películas.



**Figura 2.4. (a) Espectro de transmisión para películas de ZnO obtenidas por rocío pirolítico con temperaturas del sustrato: a) 380 °C, b) 420 °C, e) 490 °C. (b) Patrón de difracción de rayos x de las mismas películas, donde se puede apreciar los picos característicos del ZnO: (101), (002) y (100). Temperaturas del sustrato: a) 380 °C, b) 420 °C, c) 450 °C, d) 470 °C y e) 490 °C [21].**

El espectro de transmisión óptica es mejor para aquellas películas depositadas a más altas temperaturas, pero coinciden con la teoría que esto es debido principalmente a efectos de espesor de las películas. Sin embargo, aquellas que se obtuvieron a partir de acetato de zinc muestran un mejor porcentaje de transmisión, por arriba del 80%.

Vanheusden y colaboradores [15,16] sugirieron que la intensidad de emisión en el verde (510 nm) en el ZnO está muy relacionada con la concentración de portadores libres o electrones de conducción,  $n_e < 1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  y con la densidad de vacancias de oxígeno aisladas paramagnéticamente. Estos autores utilizaron rocío pirolítico y como material fuente usaron nitrato de zinc.

Los estudios sobre el mecanismo de respuesta de los óxidos semiconductores, indican que algunos gases contaminantes (entre ellos el monóxido de carbono CO) son detectados

debido a la influencia que tienen sobre la estequiometría del oxígeno superficial adsorbido en el material. Un análisis estadístico de los patrones de respuesta de un gran número de óxidos semiconductores (entre ellos el óxido de zinc) a gases reductores, concluye que la reacción clave involucra una modulación en la concentración de especies superficiales y los candidatos lógicos son los iones de oxígeno superficiales [102,103].

Mitra y colaboradores obtuvieron ZnO por baño químico, a partir de zincato de sodio [23,24], sobre vidrio portaobjetos. Encontraron que el ZnO sensibilizado con paladio, presenta una sensibilidad al H<sub>2</sub>, de más del 99%, cuando las películas son calentadas a 200 °C y entre 75 y 80 % de gas LP, cuando son calentadas entre 250 y 300 °C . La sensibilidad se midió a partir de la siguiente ecuación:  $S = R_{\text{gas}}/R_{\text{aire}}$ , siendo  $R_{\text{gas}}$  la resistencia del sensor en la presencia del gas y  $R_{\text{aire}}$  la resistencia correspondiente en presencia de aire. Chatterjee y colaboradores realizaron estudios similares [25]. Paraguay y colaboradores [26] crecieron ZnO dopado con In, Al, Sn, Fe y Cu, por rocío pirolítico y encontraron que con Sn y Al se obtiene una mejor sensibilidad al etanol.

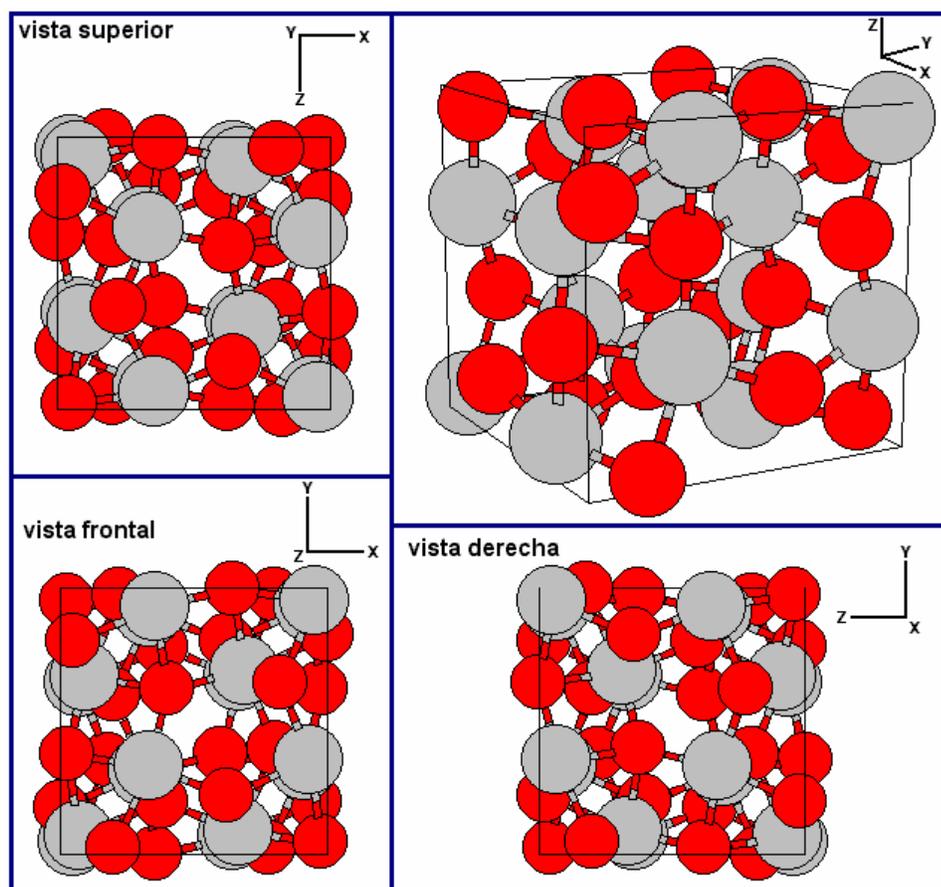
### **2.2.2 Usos y aplicaciones**

El ZnO encuentra aplicaciones en algunos dispositivos optoelectrónicos, celdas solares y electrodos transparentes en pantallas de cristal líquido, como capa reflejante de calor, en pantallas fotoluminiscentes. Al ser un material policristalino encuentra aplicación como sensor de gases [23-27].

## 2.3 Familiarización con el óxido de aluminio

### 2.3.1 Propiedades ópticas, estructurales y eléctricas

El óxido de aluminio puede cristalizar en distintas formas, una de ellas es el corindón, conocido también como alfa alúmina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Los valores de la constante de red son:  $a = 4.759\text{\AA}$  y  $c = 12.991\text{\AA}$ . Los radios atómicos son:  $1.46\text{\AA}$  para el  $\text{O}^{2-}$  y  $0.45\text{\AA}$  para el  $\text{Al}^{+3}$  [1]. Esta estructura se presenta en la figura 2.5 [104].



**Figura 2.5. Estructura tipo corindón [1,104].**

El corindón presenta un enlace iónico, cada uno de los átomos de aluminio pierde tres electrones, mientras que cada átomo de oxígeno adquiere dos. De esta manera cada átomo tiene una capa exterior con ocho electrones, siendo así muy difícil de remover cualquiera de ellos y no muy fácil absorben la luz, lo cual hace al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  un material muy transparente.

La estructura cristalina del corindón es de tipo trigonal (que es aproximado a un arreglo hexagonal de empaquetamiento compacto (hcp) de átomos de oxígeno, donde los iones

$\text{Al}^{3+}$  ocupan dos terceras partes de los huecos octahédricos [1]). En esta estructura, los iones de  $\text{Al}^{3+}$  se encuentran desplazado de los huecos octahédricos, de modo que cada ión de  $\text{Al}^{3+}$  tiene como vecinos: un ión de  $\text{Al}^{3+}$  a una distancia de 2.735 Å, tres de  $\text{O}^{2-}$  a 1.85 Å y otros tres de  $\text{O}^{2-}$  a 1.99 Å. Cada ión de  $\text{O}^{2-}$  tiene cuatro iones de  $\text{Al}^{3+}$  como vecinos [1]. Este arreglo se aproxima a un tetraedro regular.

Como se mencionó anteriormente, el óxido de aluminio se caracteriza por tener una buena estabilidad química y una alta resistencia a la radiación [45], además su conductividad térmica es alta y presenta baja permeabilidad a iones alcalinos y otras impurezas [46].

Se ha reportado del óxido de aluminio que presenta un índice de refracción que varía de 1.55 hasta 1.71 [1,49,50,57]. Aboaf [57] que obtuvo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por CVD térmico a partir de triisopropóxido de aluminio, reportó que cuando se utiliza una temperatura de crecimiento de 420 °C y una razón de depósito de 67 Å/min, con un gas de flujo compuesto 90 % de  $\text{N}_2$  y 10 % de  $\text{O}_2$ , el índice de refracción se mantuvo alrededor de 1.61, con  $\text{N}_2$  el índice fue de 1.60 y con  $\text{O}_2$  el índice fue de 1.594. En aquellas en las que se utilizó un flujo de  $\text{N}_2$ , después de un tratamiento térmico en Ar, durante 30 min a 600 °C, el índice aumentó a 1.62 (primer caso). Cuando el tratamiento se hizo a 800 °C durante 210 min en Ar, el índice llegó a 1.64 (segundo caso). En el tercer caso el tratamiento térmico fue a 1000 °C durante 30 min en Ar y el índice de refracción sobrepasó el valor de 1.70. La morfología de las películas cambió de ser amorfas en el primer caso a parcialmente cristalinas en el segundo y cristalinas en el tercero.

El índice de refracción del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  también depende de la molaridad de la solución a partir de la cual se obtiene este. Aguilar-Frutis y colaboradores utilizaron de 1 hasta 12 g de acetilacetato de aluminio diluido en N,N-DMF [63]. Encontraron que el índice es más alto (entre 1.60 y 1.66) cuando se agrega vapor de agua durante el crecimiento y es mas bajo (entre 1.58 y 1.60) sin vapor de agua. Otros autores, como Ortiz y colaboradores que usaron rocío pirolítico ultrasónico y acetilacetato de aluminio también, concuerdan en que el índice de refracción aumenta al incrementar la temperatura del sustrato, de 1.595 a 330 °C hasta 1.645 a 600 °C [64]. Asimismo, reportan que otra variable que afecta al índice de refracción es la razón de flujo del gas portador.

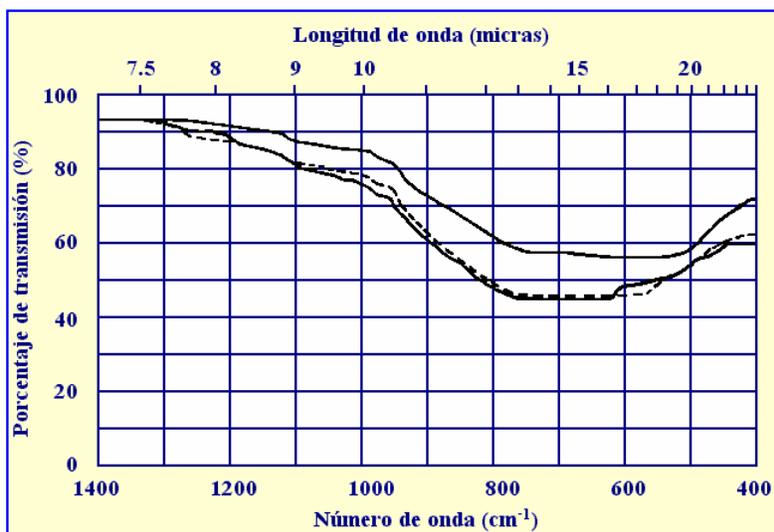
A partir de patrones de difracción de rayos x, se puede observar que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  un material amorfo [47], aunque dependiendo de las condiciones de depósito (específicamente de la temperatura de depósito) o a un tratamiento térmico posterior al depósito, puede ser policristalino [48] o cristalino [57].

Aguilar-Frutis y colaboradores [63] que obtuvieron  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usando rocío pirolítico ultrasónico y como material fuente acetilacetato de aluminio ( $\text{Al}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$ ) reportan que estas películas son transparentes en el rango del espectro de luz visible y que son comparables a otras películas de este material con una excelente calidad óptica obtenidas por otras técnicas. A partir de ahí y calculando el coeficiente de absorción  $\alpha$ , se puede obtener el ancho de banda prohibido para este material, al graficar  $\alpha^2$  en función de la energía (eV), al extrapolar la parte más lineal de la curva. Este valor se determinó en 5.63 eV.

En la figura 2.6 se muestran algunos espectros de absorción en el infrarrojo del óxido de aluminio amorfo. Estas películas se obtuvieron por evaporación reactiva y se crecieron sobre sustratos de silicio tipo **n**, con resistividad 0.5  $\Omega\text{-cm}$  [50]. Como se puede observar en dicha figura, se ve un pico bastante amplio desde los 11 y hasta 20  $\mu\text{m}$ , alcanzando un máximo en 14  $\mu\text{m}$  ó  $700\text{ cm}^{-1}$ . Este espectro concuerda perfectamente con los reportados para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro, obtenido por otras técnicas.

La emisión fotoluminiscente del óxido de aluminio dopado con terbio (Tb) depositado por rocío pirolítico presenta dos picos bien definidos a 490 y 550 nm y una amplia banda de emisión alrededor de los 430 nm. Falcony y colaboradores encontraron que esta emisión presenta una relación directa con el contenido de terbio y la temperatura de crecimiento, esto es, a mayor contenido de Tb (de 1, 5 o 10 %) o mayor temperatura del sustrato (270, 360 o 450°C), los picos de emisión en 490 y 550 nm son mas pronunciados [51,52]. Para la emisión en estas longitudes de onda en particular concluyen que la emisión luminiscente es causada por transiciones radiativas dentro de los niveles de energía de los iones de terbio,

incrustado en el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , siendo las predominantes entre los niveles de energía  $^5\text{D}_4$  con  $^7\text{F}_6$  y  $^7\text{F}_5$ , respectivamente.



**Figura 2.6. Espectro de absorción en el infrarrojo para tres películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro obtenido por evaporación reactiva [50].**

Buenas características eléctricas del óxido de aluminio han sido reportadas por Aguilar-Frutis y colaboradores [63] cuando adicionan un aerosol de agua en paralelo con la solución del  $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ . Las películas pueden soportar campos eléctricos cercanos a los 5 MV/cm, sin ocurrir rompimiento dieléctrico con constantes dieléctricas del orden de 9. Bajo esta condición de depósito obtienen una densidad de estados de interfaz sobre el silicio del orden de  $10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .

### 2.3.2 Usos y aplicaciones

Los resultados que ha presentado el óxido de aluminio como material dieléctrico demuestran que es un material apto para utilizarse como material dieléctrico en estructuras MOS [1,44,45,50,53-65]. También se ha encontrado que puede ser utilizado como material fotoluminiscente al ser dopado con terbio [51] y con cerio [52].

A continuación se exponen algunas nociones relacionadas con las técnicas de caracterización de materiales en película delgada.

## 2.4 Técnicas de caracterización

### 2.4.1 Caracterización óptica

#### 2.4.1.1 Elipsometría

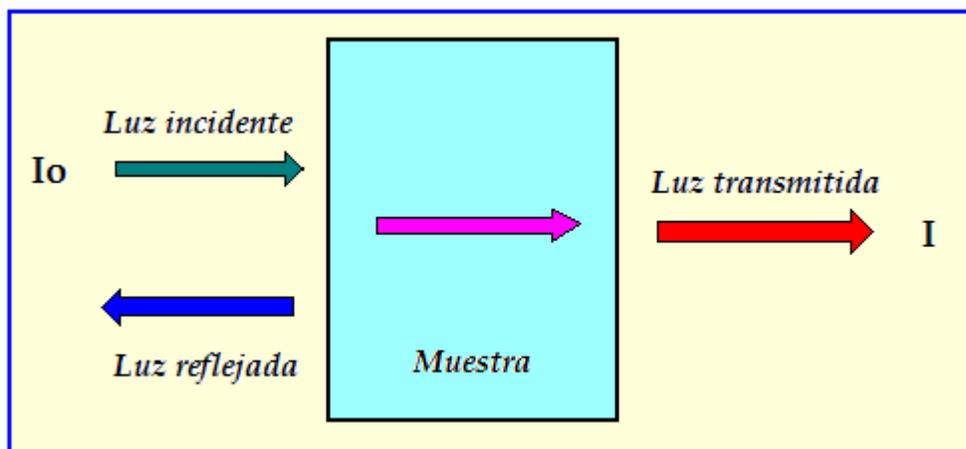
La elipsometría es una rama de la espectroscopia por reflexión a incidencia oblicua que utiliza luz polarizada. La elipsometría proporciona información acerca de las constantes ópticas de los materiales, el espesor de capas externas, la existencia de disturbios superficiales y la rugosidad del material con el que se está tratando. Se pueden conocer los parámetros ópticos del substrato tales como el índice de refracción y el coeficiente de extinción. Por otro lado, cuando el substrato está recubierto por una película, se pueden conocer los parámetros ópticos de la película (el índice de refracción y espesor), si son conocidos los parámetros ópticos del substrato. La señal elipsométrica que se genera es debida a la interferencia de las componentes del haz de luz incidente que son reflejadas de manera múltiple en la interfase substrato-película, [1,3,105].

#### 2.4.1.2 Transmisión en el ultravioleta-visible (Uv-Vis)

La absorción óptica en el rango del Ultravioleta-Visible (denominado en adelante como Uv-Vis) es un método no destructivo ampliamente utilizado que da también información de las propiedades ópticas de los materiales. La espectroscopia de absorción es una técnica que mide e interpreta los cambios de la radiación electromagnética cuando esta interactúa con el material. Es conocido que en la región visible y ultravioleta existen cambios que involucran a las energías electrónicas de los átomos o moléculas.

Cuando una onda electromagnética de longitud de onda definida incide sobre un sólido o sustancia sufrirá una absorción. La fracción de radiación absorbida depende de la naturaleza del material y del espesor de la muestra. En la figura 2.7 se visualiza la atenuación de un haz de radiación por un material absorbente. La intensidad del haz incidente está representada por  $I_0$ , la intensidad del haz transmitido por  $I$  y el espesor de la muestra por  $t$ . La absorción o densidad óptica (*D.O.*) de un material se define

como  $A = D.O. = \log \frac{I_0}{I}$ . La intensidad del haz transmitido depende del espesor y las características del material y está relacionada con la intensidad del haz incidente por la expresión  $I = I_0 \exp(-\alpha t)$ , donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $t$  el espesor del material. De la expresión anterior se puede despejar el coeficiente de absorción, obteniendo  $\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{I_0}{I}$ , la cual se puede expresar como  $\alpha = \frac{2.302}{t} \log \frac{I_0}{I}$  y finalmente como  $\alpha = \frac{2.302}{t} A$ . Donde la absorción  $A$  es una función de  $\lambda$ . Cuando el espesor  $t$  se expresa en cm,  $\alpha$  tiene unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 2.7. Se visualiza la atenuación de un haz de radiación por un material absorbente.**

Un espectrómetro de Uv-Vis grafica la absorbancia o densidad óptica de la muestra en función de la longitud de onda del haz incidente. Las relaciones entre  $\alpha$  y la energía del fotón incidente  $h\nu$  para las transiciones permitidas esta dada por la expresión siguiente:

$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g^d)^{1/2}$  para transiciones directas. Aquí  $C$  es una constante y  $E_g^d$  es el ancho de banda prohibida directa. De esta forma, para determinar gráficamente el ancho de banda prohibida directa es necesario graficar  $(\alpha h\nu)^2$  contra la energía del fotón [106].

### 2.4.1.3 Espectroscopia infrarroja (IR)

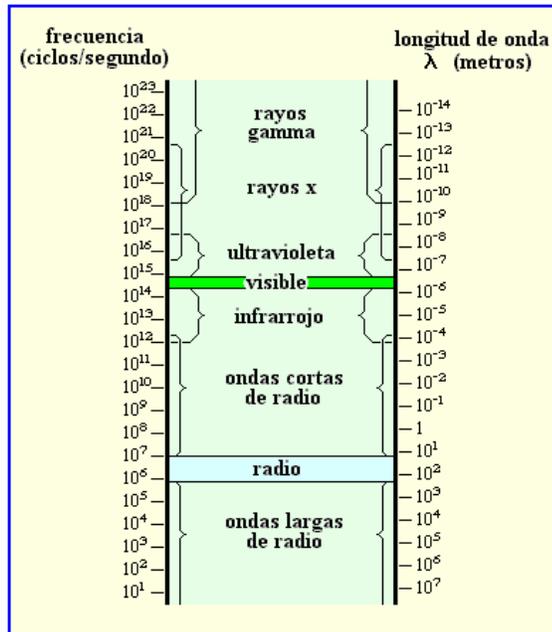
La espectroscopia infrarroja (denominado en adelante como IR, por sus siglas en inglés: Infrared Radiation spectroscopy) es una técnica de análisis estructural de sustancias orgánicas e inorgánicas. La información que proporciona sobre un compuesto cualquiera se obtiene mediante espectros de absorción, transmisión o reflexión que arroja una muestra irradiada con radiación infrarroja. Las subdivisiones comunes de la región infrarroja son el infrarrojo cercano, con longitudes de onda en el intervalo de 0.75 a 2  $\mu\text{m}$ , el infrarrojo medio que se ubica en la región de 2 a 25  $\mu\text{m}$  y lejano infrarrojo ubicado entre 25 y 500  $\mu\text{m}$ . Siendo la región del infrarrojo medio la más empleada en relación al análisis estructural y de composición de materiales, cuyo rango expresado en números de onda  $\kappa = \frac{1}{\lambda}$ , es de 5000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Como se mencionó en el apartado anterior, cuando un haz de radiación monocromática de intensidad  $I_0$  incide sobre una sustancia, una fracción de esta radiación es transmitida, otra fracción es absorbida y otra más es reflejada. Cuando la frecuencia de la radiación electromagnética coincide con una de las frecuencias características de vibración del material ocurre el fenómeno de resonancia, con la consecuente absorción de energía. Ya que la red de un sólido puede absorber la energía del campo electromagnético sólo para determinadas frecuencias, que dependen de la composición y estructura del material, su espectro de transmisión IR se caracteriza por una serie de bandas de absorción o valles en la transmisión. Esto permite conocer el tipo y características de los enlaces que forman al sólido.

## 2.4.2 Caracterización estructural

### 2.4.2.1 Difracción de rayos x (XRD)

En 1895 los rayos x fueron descubiertos por el físico alemán Roentgen, y nombrados así, por que hasta entonces su naturaleza era desconocida. Actualmente se sabe que los rayos x son una radiación electromagnética, de la misma naturaleza que la luz, pero con una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible. Esto se puede ver en la figura 2.8, que nos muestra el espectro electromagnético [107].



**Figura 2.8. Espectro electromagnético**

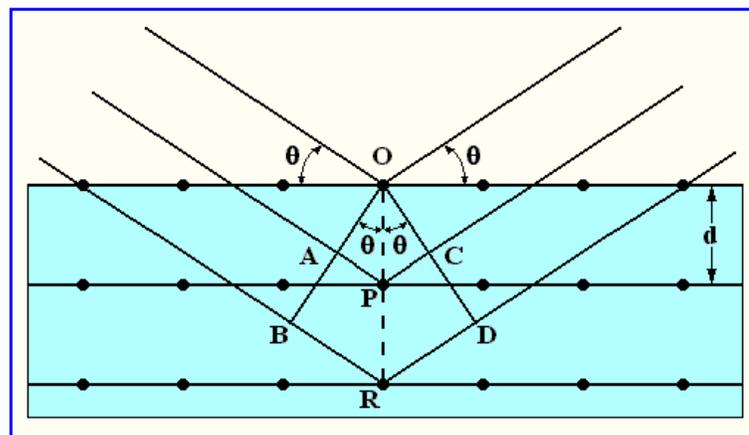
Los rayos x son producidos cuando cualquier partícula eléctricamente cargada con suficiente energía cinética es desacelerada drásticamente. La partícula utilizada para este fin usualmente es el electrón y la radiación se produce en un tubo de rayos x, el cual contiene un electrodo que actúa como fuente de electrones, un electrodo metálico utilizado como blanco llamado ánodo y una diferencia de potencial entre ambos. El alto voltaje mantenido entre estos electrodos (de 30 a 50 kV) lleva los electrones aceleradamente hacia el ánodo o blanco, este es golpeado por ellos a una alta velocidad. Los rayos x son producidos en el punto del impacto y se propaga en todas direcciones.

Cuando los rayos x interactúan con los átomos de cualquier material dispuesto en su entorno, ocurre el fenómeno denominado dispersión. Cuando son dispersados por un cristal ordenado, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. A este fenómeno se le conoce como difracción.

La difracción de rayos x (denominada XRD por sus siglas en inglés: X-Ray Diffraction) es una técnica muy importante que se utiliza para determinar la estructura cristalina de los sólidos, incluyendo su geometría y constantes de red. Para que ocurra difracción de rayos x, es necesario que el espaciamiento de las capas atómicas sea aproximadamente del mismo

orden que la longitud de onda de la radiación ( $0.1-1 \text{ \AA}$ ) y que los centros de dispersión estén distribuidos de manera regular.

La formulación básica para difracción de rayos x es la que realizó en su estudio W. L. Bragg en su modelo de planos cristalinos. En la figura 2.9 se muestra la incidencia de un haz muy estrecho sobre la superficie de un cristal, con un ángulo de incidencia  $\theta$ . Podemos ver que la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en  $O$ ,  $P$  y  $R$ .



**Figura 2.9.** Esquema de difracción de rayos x.

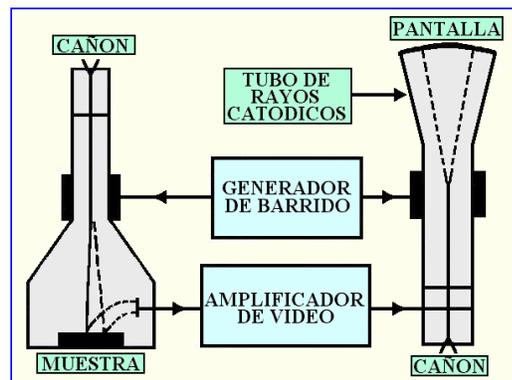
Si la distancia  $AP+PC$  es igual a  $m\lambda$  (donde  $m$  es un número entero y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación) entonces la radiación dispersada estará en fase con  $OCD$  y el cristal parecerá reflejar la radiación x. Entonces  $AP=PC=d\sin\theta$ , donde  $d$  es la distancia entre los planos del cristal. La condición para interferencia constructiva del haz con el ángulo  $\theta$  es  $m\lambda=2d\sin\theta$ , siendo ésta la ecuación de Bragg.

En un difractograma de rayos x para un sólido cristalino, se grafica la intensidad dispersada en función del ángulo  $2\theta$ . En estos difractogramas la intensidad es casi cero en la mayor parte del espectro, excepto a ciertos ángulos, donde la intensidad presenta picos altos y agudos: estos son los haces difractados. Para materiales amorfos, los difractogramas se caracterizan por presentar uno o dos picos muy anchos.

Cuando se trata de películas muy delgadas, se presenta un problema debido al poder de penetración de los rayos x, lo cual implica que con los ángulos de incidencia típicos, la longitud de trayectoria a través de toda la película es tan corta que no se producen haces difractados de suficiente intensidad. Entonces, el substrato, en lugar de la película, es el que domina la señal dispersada de rayos x; de este modo, los picos de difracción de películas requieren de tiempos largos de conteo. Para solucionar este problema se recurre a un método llamado *de ángulo rasante*, de modo que la película parece mucho más gruesa al haz de incidencia.

#### 2.4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscopy), se utiliza para estudiar la superficie de sólidos con una alta amplificación. Al enfocar un haz muy fino de electrones de alta energía sobre la muestra ocasiona la emisión de electrones con una amplia dispersión de energía. Esta emisión es colectada y amplificada, lo que genera entonces una señal eléctrica, la cual se usa para modular la intensidad de un haz de electrones proyectados dentro de un tubo de rayos catódicos (TRC), de esta forma se genera un punto en la pantalla, figura 2.10 [108].



**Figura 2.10. Diagrama a bloques de un microscopio electrónico de barrido [108].**

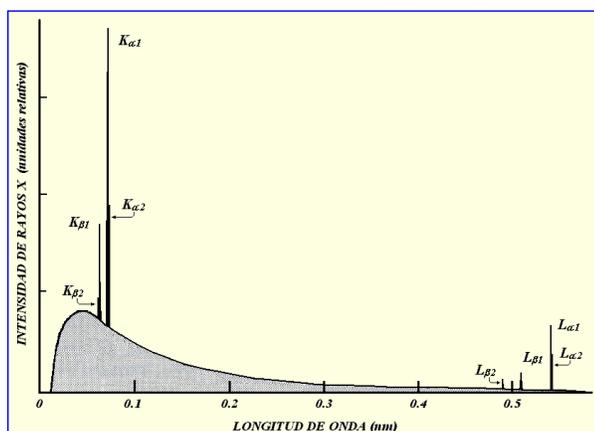
Para obtener una imagen completa se realiza un barrido sobre un área de la superficie de la muestra, al mismo tiempo que el haz de la pantalla del TRC se barre sobre un patrón geométrico similar. Lo que se observa en la pantalla del TRC es un mapa de las

intensidades de las emisiones electrónicas provenientes de la superficie de la muestra. La resolución para este tipo de instrumentos es limitada por el diámetro del haz electrónico incidente sobre la superficie de la muestra (aunque depende también del tipo de muestra).

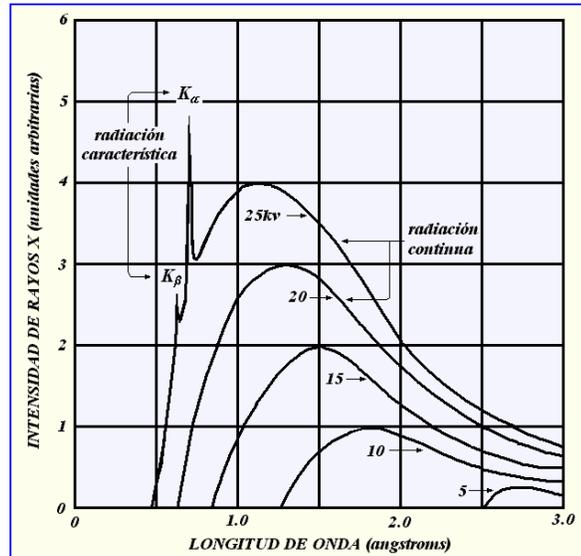
La resolución en este tipo de microscopios depende de la naturaleza de la muestra y del modo de operación del instrumento, típicamente este parámetro es de 15 nm. La amplificación está dada por la relación de las longitudes de los lados de la pantalla con los del patrón geométrico del barrido, estos varían desde 20X hasta más de 100,000X.

### 2.4.2.3 Espectroscopía por dispersión de energía (EDS)

Los rayos x pueden ser utilizados también para determinar la composición química de un material. Cuando se utiliza el SEM, las emisiones características  $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\alpha$ , etc. son producidas cuando el haz primario de electrones expulsa electrones de los niveles  $K$ ,  $L$ , etc. de los elementos que componen la muestra y esos niveles son llenados por electrones de una capa atómica con mayor energía. A manera de ejemplo, la emisión característica del molibdeno se muestra en las figuras 2.11 y 2.12.



**FIGURA 2.11. Espectro de emisión de rayos x del molibdeno, donde se muestran las líneas características K y L [108].**



**FIGURA 2.12** Espectro de emisión del Molibdeno, como una función del voltaje aplicado [107].

La diferencia de energía del electrón que cae de un nivel energético más alto hacia un nivel energético más bajo es compensada con la emisión de un fotón, el cual posee una frecuencia  $\nu$  característica. Esta frecuencia depende del elemento en cuestión y esta dada por la ley de Moseley;  $(\nu)^{1/2} \propto Z - C$ , donde  $Z$  es el número atómico del elemento y  $C$  es una constante para cada tipo de línea característica.

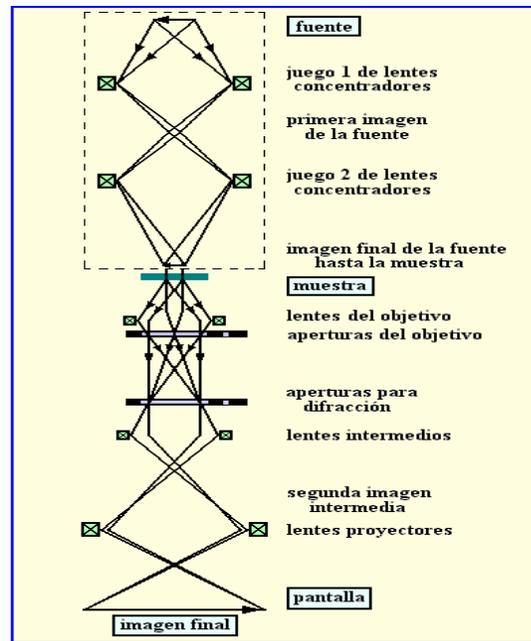
En el método de espectroscopía por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés: Energy Dispersive x-ray Spectroscopy), el rango completo de longitudes de onda es medido y desplegado simultáneamente como un espectro de la intensidad contra la longitud de onda o energía. Esto se consigue con un detector de estado sólido que produce por cada fotón incidente un pulso de voltaje proporcional a su energía. Estos pulsos son clasificados, medidos y contados por una electrónica complicada, cuya salida es desplegada como el espectro final. Este método posee una gran rapidez de análisis y funciona adecuadamente para algunas aplicaciones. Son estas razones las que hacen que el espectrómetro de energía dispersiva se utilice muy comúnmente con el SEM.

#### 2.4.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Una de las técnicas de caracterización más interesantes que permite hacer un estudio de la microestructura de los materiales es el microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés: Transmission Electron Microscopy). Para poder realizar estudios de microestructura con este dispositivo las muestras deben ser lo suficientemente delgadas como para facilitar la transmisión de un haz de electrones, sin que estos tengan una gran pérdida de intensidad al pasar. El espesor máximo que permita la transmisión depende del número atómico del material, típicamente este espesor se encuentra en el rango de 250 a 500 nm [2]. De cualquier manera, a mayor energía del electrón, mayor transmisión se tendrá a través del espécimen en cuestión. Esto implica una instrumentación capaz de manejar voltajes de aceleración entre 100 keV y 3 MeV, aunque los valores típicos son entre 120 y 400 keV.

A medida que los electrones pasan a través de un espécimen delgado, las ondas que representan a estos electrones interactúan con la estructura interior y pueden sufrir cambios en su amplitud y fase. La operación correcta del TEM permite que estos cambios sean visibles como contraste en las imágenes resultantes. Al conocer cómo las diferentes estructuras modifican las ondas de los electrones transmitidos, entonces se pueden conocer detalles de la microestructura.

La figura 2.13 muestra los componentes principales de un TEM. El eje óptico del microscopio es vertical usualmente. El cañón electrónico que produce el haz de electrones, se encuentra en la parte superior, el cual está a bajo vacío. El haz se enfoca sobre la muestra. Las lentes que se encuentran por debajo de la muestra amplifican la imagen formada por los electrones transmitidos a través de ella. La imagen final es enfocada en una pantalla fluorescente ubicada en la parte baja de la columna. La imagen puede ser fotografiada, ya que debajo de la pantalla se encuentra una cámara fotográfica y un portaplacas.



**Figura 2.13. Representación esquemática de un microscopio electrónico de transmisión [2].**

### 2.4.3 Caracterización eléctrica

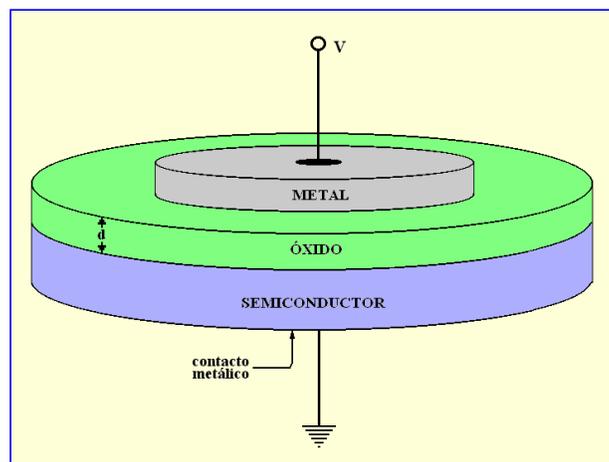
Las propiedades eléctricas de películas delgadas son de gran importancia práctica y de mucho interés teórico. Las películas delgadas aislantes han sido estudiadas para aplicaciones tanto de tipo pasivo como activo. En el primer tipo de aplicación están aquellas para aislar eléctricamente componentes o dispositivos conductores. El concepto tradicional de un aislante es el de un material que posee muy pocos portadores de carga o está libre de ellos a temperatura ambiente y esto es una consecuencia del ancho de su banda prohibida. Ejemplos de estos materiales incluyen a óxidos tales como al dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), al óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), al óxido de tantalio ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), o bien a algunos nitruros, tales como el nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) y el nitruro de aluminio ( $\text{AlN}$ ), entre otros más.

La caracterización de tipo eléctrico en películas delgadas se realiza comúnmente a través de estructuras Metal-Oxido-Semiconductor (MOS). La caracterización eléctrica se obtiene generalmente por medio de las características de Capacitancia-Voltaje, (C-V) y Corriente-Voltaje, (I-V). Por medio de la estructura MOS es posible conocer parámetros eléctricos tales como el campo de rompimiento dieléctrico, el tipo de conducción eléctrica en el

óxido, la capacitancia y constante dieléctrica del óxido, entre otras cuestiones de interés más tanto del la película delgada de óxido así como del semiconductor.

El capacitor MOS se conforma por un electrodo metálico, comúnmente aluminio, el óxido o película delgada aislante de algún tipo y el semiconductor, por ejemplo silicio, sobre el cual la película es crecida o bien depositada, figura 2.14. El capacitor o estructura MOS tiene las ventajas de simplicidad de fabricación y análisis. La fabricación del capacitor MOS requiere del mismo proceso usado en la fabricación de circuitos integrados y por lo tanto los capacitores MOS son utilizados para monitorear los procesos de fabricación de circuitos integrados.

A continuación se describe con más detalle la caracterización de tipo eléctrico I-V y C-V de estructuras MOS.



**Figura 2.14. Estructura MOS (Metal-Oxido-Semiconductor).**

#### 2.4.3.1 Mediciones de corriente-voltaje (I-V)

Esta medición consiste en aplicar un voltaje en forma de rampa a la estructura MOS y medir la corriente que pasa a través del óxido. Dentro del transporte eléctrico en películas delgadas se puede hablar de dos clasificaciones; aquella cuya característica de conducción depende de la barrera, es decir de la interfaz entre el contacto metálico o semiconductor y el aislante y aquella otra cuya característica de conducción depende del bulbo, es decir, de la película misma.

La aplicación de campos eléctricos a través de películas aislantes puede algunas veces provocar la destrucción del material. Este es el fenómeno conocido como rompimiento dieléctrico. El campo de rompimiento dieléctrico se define como el campo eléctrico al cual el aislante pierde sus propiedades dieléctricas y se vuelve conductor. El rango típico del campo de rompimiento dieléctrico en algunas películas es del orden de  $10^5$  a  $10^7$  V/cm.

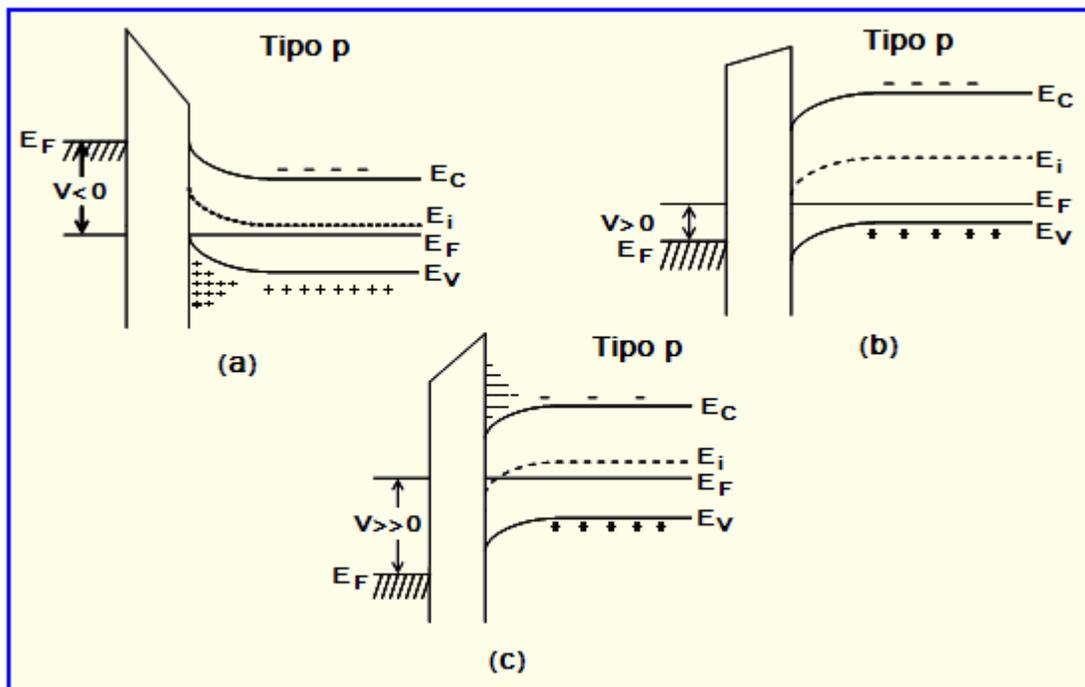
#### 2.4.3.2 Mediciones de capacitancia-voltaje (C-V)

La característica capacitancia-voltaje de la estructura MOS se obtiene también mediante la aplicación de un voltaje  $V_g$  aplicado al plato metálico. La respuesta del capacitor MOS va depender de la polarización que se aplique. Así cuando al capacitor MOS ideal se le polariza con voltajes positivos o negativos, básicamente pueden existir tres casos en la superficie del semiconductor.

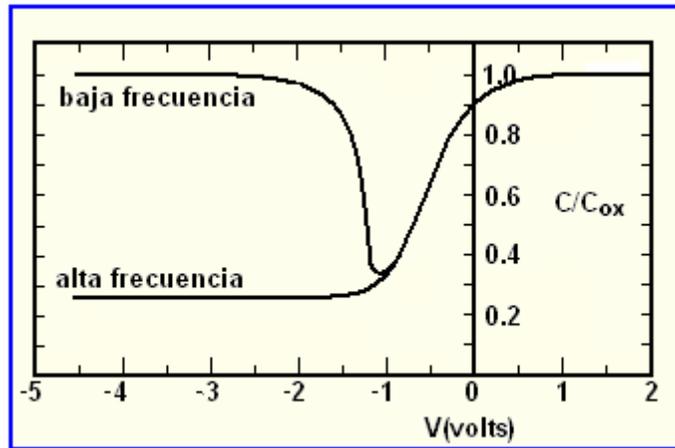
Considerando como semiconductor al silicio de tipo p y si se aplica un voltaje negativo ( $V_g < 0$ ) a la placa metálica, el tope de la banda de valencia se dobla hacia arriba y está más cercano al nivel de Fermi  $E_F$ , figura 2.15(a). Para un capacitor MOS ideal, no hay flujo de corriente en la estructura, tal que el nivel de Fermi permanece constante en el semiconductor. Dado que la densidad de portadores depende exponencialmente de la diferencia de energía ( $E_F - E_V$ ), este doblamiento de bandas origina una acumulación de portadores mayoritarios (hoyos) cerca de la superficie del semiconductor. Este es el conocido caso de “acumulación”. En este caso la capacitancia de la estructura MOS se debe únicamente a la presencia del óxido y ésta alcanza un valor máximo dado por  $C_{ox} = \frac{\kappa \epsilon_0 A}{d}$ , en donde  $\kappa$  es la constante dieléctrica del óxido,  $A$  es el área del capacitor y  $d$  es el espesor de la película u óxido y  $\epsilon_0$  es la permitividad del espacio vacío cuyo valor es de  $8.85 \times 10^{-12}$  C<sup>2</sup>/N m<sup>2</sup>.

Cuando se aplica un pequeño voltaje positivo ( $V_g > 0$ ), las bandas se doblan hacia abajo y los portadores mayoritarios se agotan. Este es el caso de “agotamiento”. Aquí la capacitancia total disminuye debido a que los huecos son repelidos de la interfaz Si-O

quedando una región o espacio libre de carga conocida como región agotada, figura 2.15(b). Por lo que al existir un desplazamiento de la carga el semiconductor actúa como un dieléctrico provocando que se tengan dos capacitores; uno debido al óxido y el otro debido a la región agotada del semiconductor. En esta situación el valor de la capacitancia resultante es menor, figura 2.16. Cuando se aplica un voltaje positivo grande, las bandas se mueven aún más hacia abajo tal que el nivel intrínseco  $E_i$  en la superficie cruza el nivel de Fermi  $E_F$ , figura 2.15(c). En este punto, el número de electrones (portadores minoritarios) en la superficie es mayor que el de hoyos, así pues la superficie se invierte y este es el caso de “inversión”. Las características ideales de capacitancia-voltaje se muestran en la figura 2.16 para una señal de prueba de alta frecuencia (curva continua). En este caso todo el incremento de la carga aparece en el borde de la región de agotamiento. Sin embargo, a bajas frecuencias (cuasiestática) los portadores minoritarios (electrones) pueden seguir la variación del voltaje en CA e intercambiar carga con la capa de inversión. En este caso la capacitancia se eleva, ya que sólo  $C_{ox}$  (capacitancia del óxido) es la involucrada. Para el semiconductor tipo n, se obtienen resultados similares, sin embargo, la polaridad del voltaje debe invertirse [109].



**Figura 2.15. Diagrama de bandas para una estructura ideal Metal-Oxido Semiconductor tipo P, bajo diferentes voltajes aplicados**  
 (a)  $V < 0$  acumulación; (b)  $V > 0$  agotamiento; (c)  $V > 0$  inversión.

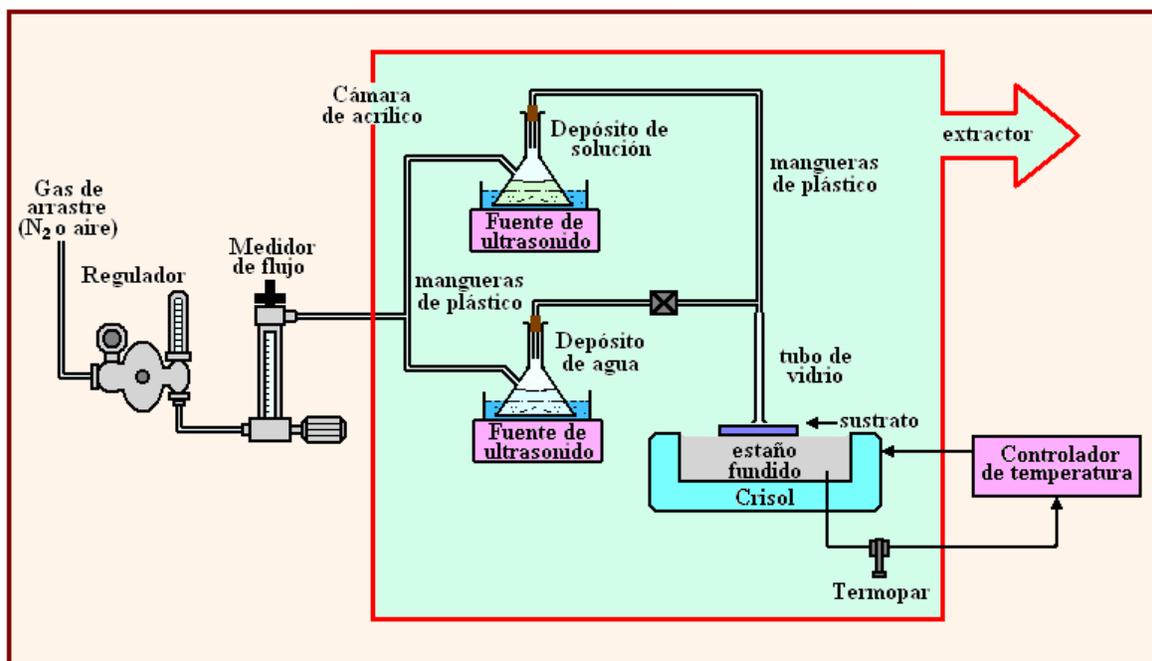


**Figura 2.16. Curvas características de C-V en alta y baja frecuencia.**

## Capítulo 3. Detalles Experimentales

### 3.1 Descripción del sistema de rocío pirolítico utilizado para el depósito de películas delgadas de óxidos de zinc y aluminio

La figura 3.1 muestra un esquema del sistema de rocío pirolítico utilizado en el presente trabajo:



**Figura 3.1. Esquema simplificado del sistema de rocío pirolítico asistido por ultrasonido utilizado en el presente trabajo.**

Básicamente el sistema consiste de las siguientes partes:

- i) un compresor de aire o tanque de aire comprimido que provee el gas de arrastre;
- ii) medidores de flujo;
- iii) generadores de ultrasonido comerciales que operan a 800 kHz;
- iv) recipientes contenedores de las soluciones.
- v) una boquilla de vidrio que dirige el aerosol a la superficie del sustrato;
- vi) sustratos sobre los cuales se depositan las películas;
- vii) un crisol que contiene el estaño fundido y que sirve para elevar la temperatura de los sustratos;

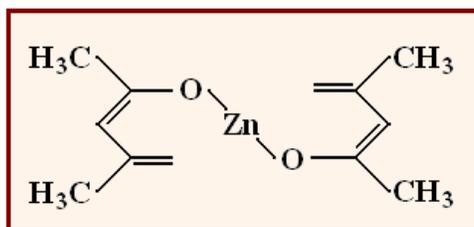
- viii) un controlador de temperatura para mantener la temperatura del sustrato a la deseada con una incertidumbre de  $\pm 3$  °C;
- ix) un termopar que mide constantemente la temperatura del baño de estaño, es el dispositivo de retroalimentación de temperatura;
- x) una cámara de acrílico (dimensiones 60cm×60cm×80cm), en donde se encuentran ubicados la mayoría de los elementos anteriores;
- xi) un sistema de extracción de gases exhaustivos;

## 3.2 Materiales fuente y condiciones adicionales

Los materiales fuente son los compuestos químicos a partir de los cuales se obtiene la solución química de la que se obtiene el aerosol que se rocía sobre el sustrato caliente.

### 3.2.1 Solutos

a) Para el óxido de zinc (ZnO), se usó acetilacetonato de zinc (Zn(AcAc)), de la marca ALDRICH. El Zn(AcAc) es un compuesto metal-orgánico cuya fórmula química es  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ , con peso molecular 263.59g/mol y punto de ebullición de 130 °C. Su representación esquemática se muestra en la figura 3.2.



**Figura 3.2. Representación esquemática del acetilacetonato de zinc.**

b) Para el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se utilizó nitrato de aluminio noahidratado, de la marca ALDRICH. El nitrato de aluminio es un compuesto inorgánico cuya fórmula química es  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , con peso molecular 375.13g/mol, punto de fusión de 73 °C y punto de ebullición 135 °C.

Los compuestos utilizados fueron puros químicamente.

### 3.2.2 Solventes

Tanto para el óxido de zinc como para el óxido de aluminio se utilizó como solvente la dimetilformamida (N,N-DMF), cuya fórmula química es  $C_3H_7NO$ , su punto de ebullición es de  $153\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tiene una viscosidad de  $0.80\text{ mPas}$  y tiene una densidad de  $0.95\text{ g/cm}^3$ . Este compuesto fue utilizado como solvente [1] ya que se obtiene una muy buena disolución de los solutos empleados.

### 3.2.3 Temperaturas de depósito

- a) Para la obtención del óxido de zinc se trabajaron temperaturas de  $300, 400, 500$  y  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- b) Para la obtención de las películas de óxido de aluminio se trabajaron temperaturas de  $500, 550, 600$  y  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.4 Molaridades

- a) Para el caso del ZnO se prepararon soluciones de  $0.25, 0.5$  y  $1.0\text{ g}$  de Zn(AcAc) en  $100\text{ml}$  de N,N-DMF.
- b) Para el caso del  $Al_2O_3$  se prepararon molaridades de  $0.1, 0.2$  y  $0.4\text{M}$ ;

Se usaron estas concentraciones y molaridades en las soluciones de partida, ya que a partir de depósitos previos se observó que se lograba el depósito de películas de dichos óxidos en tiempos razonables. Además se observó una buena solubilidad de las sales en el solvente y que las soluciones de partida no eran turbias ni opacas.

### 3.2.5 Gases de arrastre

Como gas de arrastre se utilizó aire seco para el ZnO, así como aire seco y nitrógeno para el  $Al_2O_3$  a velocidades de flujo del orden de  $14$  litros por minuto.

### 3.2.6 Asistencia de un aerosol de agua

En trabajos anteriores se reportó que la adición de un flujo de aerosol de agua puede dar lugar a una mejora en las propiedades de las películas, se utilizó un generador de ultrasonido alterno para adicionar un aerosol de agua en algunos de los depósitos.

### 3.3 Sustratos utilizados, limpieza y preparación

Se utilizaron diferentes sustratos para el depósito del ZnO y del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 3.3.1 ZnO

Para realizar mediciones en el ultravioleta-visible (Uv-Vis) se utilizaron sustratos de vidrio portaobjetos (para microscopio) y de cuarzo de 1cm×2cm y de 1cm×1cm, respectivamente. Para las mediciones de elipsometría, difracción de rayos x, espectroscopia por dispersión de energía, microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión se utilizaron sustratos de silicio *tipo n*, con orientación (100) y resistividad de 200 Ω-cm, con un tamaño de 1cm×1cm, aproximadamente.

#### 3.3.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para las mediciones de elipsometría, difracción de rayos x, espectroscopia por dispersión de energía, microscopia electrónica de barrido se utilizaron sustratos de silicio *tipo n*, con orientación (100) y resistividad de 200 Ω-cm, con un tamaño de 1cm×1cm, aproximadamente.

Para las medidas de tipo eléctrico se emplearon sustratos de silicio de tipo n con orientación (100) y baja resistividad 0.1-10 Ω-cm con un tamaño de 1cm×1cm, aproximadamente.

#### 3.3.3 Limpieza y preparación

Después de ser cortados los sustratos en las dimensiones requeridas y para evitar la presencia de sales iónicas y grasa en ellos, éstos fueron sometidos al siguiente procedimiento de limpieza, excepto para las medidas de tipo eléctrico:

- i) inmersión en acetona en un periodo de tiempo de 3 a 5 min
- ii) inmersión en etanol por un lapso similar de tiempo
- iii) enjuague con agua deionizada circulante
- iv) secado con pistola de nitrógeno seco
- v) inmersión en baño de HF:H<sub>2</sub>O (en partes iguales) por 30 s.
- vi) secado con pistola de nitrógeno previo al depósito

Los pasos v) y vi) se realizaron para evitar la presencia de óxido nativo en la superficie de los sustratos (a excepción de los de vidrio y cuarzo), justo antes del depósito.

Para realizar las mediciones eléctricas de capacitancia contra voltaje y corriente contra voltaje (CV e IV), el procedimiento de limpieza de los sustratos utilizados en las estructuras MOS es más exhaustivo. Este consistió de los siguientes pasos:

- i) primero se desengrasaron en tricloroetileno ( $\text{ClCH}_2\text{CCl}_2$ ) al 100%, a  $70^\circ\text{C}$
- ii) inmersión durante 5 min a  $65^\circ\text{C}$  en peróxido básico  $[\text{NH}_4\text{OH}(1):\text{H}_2\text{O}_2(1):\text{H}_2\text{O}(5)]$
- iii) inmersión durante otros 5 min a  $65^\circ\text{C}$  en peróxido ácido  $[\text{HCl}(1):\text{H}_2\text{O}_2(1):\text{H}_2\text{O}(5)]$
- iv) enjuague con agua deionizada y secado con pistola de nitrógeno seco
- v) inmersión en baño de  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  (en partes iguales) por 30 s.
- vi) secado con pistola de nitrógeno previo al depósito

los pasos v) y vi) se realizaron previo al depósito, para evitar la presencia de óxido nativo sobre la superficie del sustrato.

### **3.4 Operación del sistema de depósito**

La secuencia para la operación del sistema de depósito y la obtención de las películas de  $\text{ZnO}$  o de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue la siguiente;

- Colocar la solución de partida y el agua en sus respectivos depósitos, sellarlos con su tapa y ajustar el conjunto de mangueras;
- Seleccionar la temperatura del sustrato en el controlador de temperatura;
- Cuando la temperatura del baño haya alcanzado la temperatura esperada y se haya estabilizado, colocar el sustrato sobre el baño de estaño fundido;
- Encender el(los) generador(es) de ultrasonido (depende si se va a utilizar agua en el crecimiento);
- Permitir el paso del gas portador y regular el flujo al valor deseado;
- Cuando se obtiene la neblina en el tubo de vidrio, colocarlo sobre el sustrato e iniciar el conteo del tiempo de depósito. (Es importante que la distancia entre la boquilla del tubo de vidrio y la superficie del sustrato se mantenga constante, para evitar tener una variable adicional en las condiciones de depósito, asimismo debe

procurarse un crecimiento uniforme sobre la superficie del sustrato, por lo que es necesario implementar movimiento del tubo de vidrio);

- Al alcanzar el espesor de la película (por observación, cuando el sustrato cambia de color) retirar el tubo de vidrio y finalizar el conteo de tiempo de crecimiento;
- Suspender el flujo del gas portador.
- Apagar el(los) generador(es) de ultrasonido;
- Retirar la **muestra** del baño de estaño (en adelante se denominará muestra a la película que debido a este proceso fue depositada sobre determinado sustrato).

### 3.5 Preparación de estructuras MOS

Para realizar las mediciones de I-V y C-V, las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se prepararon en estructura MOS. Para ello, se colocaron contactos metálicos sobre la película de óxido de aluminio, obteniéndose un capacitor de placas paralelas, en donde el metal y el sustrato de silicio funcionan como las placas del capacitor y el óxido de aluminio actúa como el dieléctrico entre ellas.

Primero se depositó la película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre un sustrato de silicio de baja resistividad. Posterior al depósito se sometió a un proceso de evaporación del metal, en este caso se utilizó aluminio como contacto metálico, debido a la facilidad con la que puede evaporarse y a que presenta una buena adhesión sobre el óxido de aluminio.

La evaporación se realizó en una cámara de evaporación, cuya presión oscila entre  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  torrs. El crisol en donde se evaporó el aluminio (con un grado de pureza de 99.999%) es de tungsteno libre de sodio. Se utilizó una mascarilla de acero inoxidable con perforaciones circulares, de esta manera se asegura que el aluminio se adhiera en esas regiones. El área de estas regiones circulares corresponde a un valor de 0.011-0.012  $\text{cm}^2$ , aproximadamente. La figura 3.3 muestra como queda una muestra lista para las mediciones de C-V e I-V.

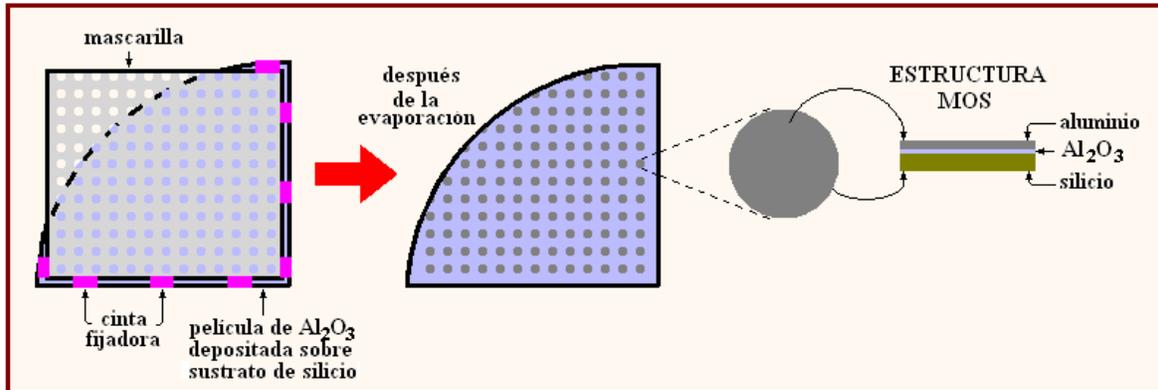


Figura 3.3. Preparación de muestras en estructuras MOS.

### 3.6 Preparación de muestras para TEM

Para poder realizar la caracterización estructural de las películas de óxido de zinc utilizando el microscopio electrónico de transmisión, se necesitaba que las muestras tuvieran características adecuadas para su observación, por lo que fue necesario someterlas a un procedimiento especial:

- i) Las muestras se cortan en pequeños trozos cuadrados de  $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ , aproximadamente y se limpian con acetona y etanol.
- ii) Uno de estos trozos se pega con brea en un cilindro de vidrio (el uso de este cilindro es muy importante, ya que permite monitorear el proceso de adelgazamiento por medio de luz transmitida), con la cara de la película adherida a dicho cilindro.
- iii) Se inicia el desbaste mecánico, colocando el cilindro de vidrio en un disco para pulido mecánico (marca GATAN modelo 623), que fija la muestra y permite lijar el sustrato de silicio en intervalos ajustables de  $50\mu\text{m}$  en  $50\mu\text{m}$ , hasta que el espesor de éste fue de aproximadamente  $100\mu\text{m}$  (ver figura 3.4).

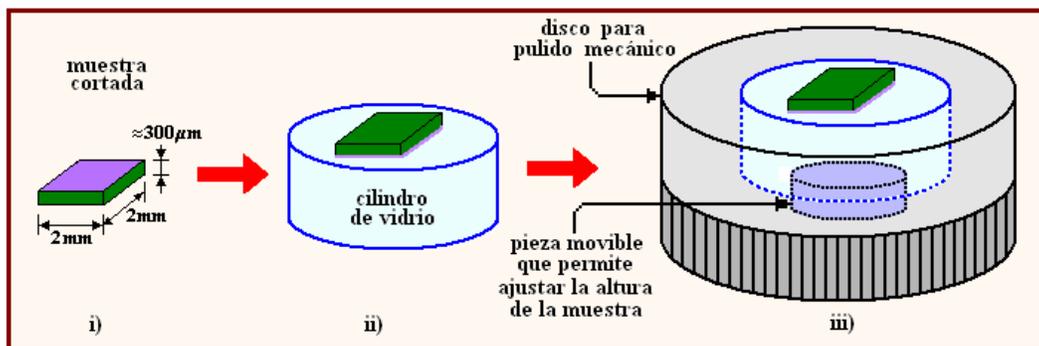
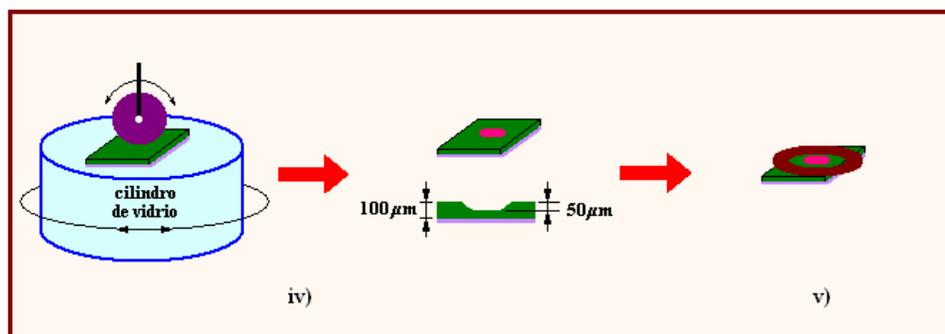


Figura 3.4. Preparación de las muestras para TEM

- iv) Después de hacerse el desbaste mecánico hasta aproximadamente  $100\ \mu\text{m}$ , se pasa al desbaste fino, este se hace con una pulidora cóncavo-convexo, en este caso se utilizó uno marca GATAN modelo 656, el cual tiene un esmeril mecánico para formar una concavidad semiesférica en el substrato de silicio (se utiliza un abrasivo de alúmina de  $0.5\ \mu\text{m}$ ) hasta obtener un espesor de  $50\ \mu\text{m}$  en la parte central de la concavidad. Ya que el espesor que se maneja es de valor muy pequeño, debe monitorearse el espesor del substrato utilizando un microscopio óptico con luz transmitida, la cual pasa a través del cilindro de vidrio. En el momento que el substrato sea lo suficientemente delgado, la luz se puede transmitir a través del conjunto película-substrato y su color en el microscopio se ve rojizo.
- v) Al llegar a la condición de transmisión de luz en la muestra, se retira del cilindro de vidrio (calentando el cilindro, hasta que se funde el pegamento) y se limpia con acetona;
- vi) La muestra se pega a una rejilla de cobre con un orificio oval en el centro, para proporcionarle más rigidez para el siguiente proceso (ver figura 5.5).



**Figura 3.5. Preparación de las muestras para TEM (continuación).**

- vii) por ultimo, se realiza un desbaste aún más fino con un sistema de ataque iónico de precisión marca GATAN modelo 691 sobre la misma cavidad, para obtener muestras con amplias áreas delgadas para el análisis por microscopio electrónico de transmisión.

## 3.7 Equipos utilizados para la caracterización óptica, estructural y eléctrica de las películas

### 3.7.1 Caracterización óptica

#### 3.7.1.1 Elipsometría

Como parte de la caracterización óptica, se utilizó un elipsómetro marca Gaertner modelo L117, cuya fuente de luz proviene de un láser de He-Ne de 632.8 nm con una potencia de 4mW y diámetro aproximado del haz de 1mm. Para obtener valores de índice de refracción y espesor de las películas. El ángulo de incidencia para todas las mediciones fue de 70°. Las propiedades ópticas del sustrato utilizado (silicio *tipo n*) son de 3.85 para el índice de refracción y de 0.02 para el coeficiente de extinción. En la figura 3.6 se muestra un equipo semejante al utilizado.



**Figura 3.6. Elipsómetro marca Gaertner modelo L117.**

#### 3.7.1.2 Uv-Vis

Para obtener el porcentaje de transmisión en el rango de ultravioleta-visible (uv-vis), se utilizó un espectrofotómetro marca UNICAM modelo FALCON 8710 que utiliza una lámpara de deuterio que genera luz ultravioleta dentro del rango 200-900 nm. Se muestra en la figura 3.8 un equipo semejante al empleado.



**Figura 3.7. Espectrofotómetro marca UNICAM modelo FALCON 8710 utilizado en las mediciones de ultravioleta-visible.**

### 3.7.1.3 IR

Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier marca NICOLET modelo Magna-IR750, en un rango de números de onda de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Se utilizó como referencia una muestra limpia de silicio. La figura 3.9 muestra un espectrofotómetro de este tipo.



**Figura 3.8. Espectrofotómetro de transformada de fourier en el infrarrojo marca NICOLET modelo Magna-IR750.**

## 3.7.2 Caracterización estructural

### 3.7.2.1 XRD

Para determinar la estructura cristalina de las muestras se utilizó un difractómetro marca SIEMENS, modelo D-500 que opera con un voltaje de 60 kV, corriente de 50 mA y utiliza radiación Cu-K $\alpha$  de 1.541 Å. La figura 3.10 muestra este modelo, para obtener patrones de difracción.



**Figura 3.9. Difractómetro de rayos x utilizado en el presente trabajo.**

### 3.7.2.2 SEM

Se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL modelo JSM6300, que opera con un voltaje máximo de 30kV y proporciona ampliificaciones de hasta 300,000X, la figura 3.10 nos muestra un microscopio semejante al que se utilizó:



**Figura 3.10 Microscopio electrónico de barrido con detector de dispersión de rayos x marca JEOL modelo JSM6300.**

### 3.7.2.3 EDS

El microscopio electrónico de barrido utilizado en este trabajo, posee un detector de estado sólido de dispersión de energía de rayos x, por lo que con este mismo instrumento, puede realizarse el análisis composicional (cualitativo y cuantitativo) de las muestras analizadas en el microscopio. Este accesorio es de la marca NORAN controlado a través de una interfaz con una computadora que emplea el paquete de cómputo Voyager II.

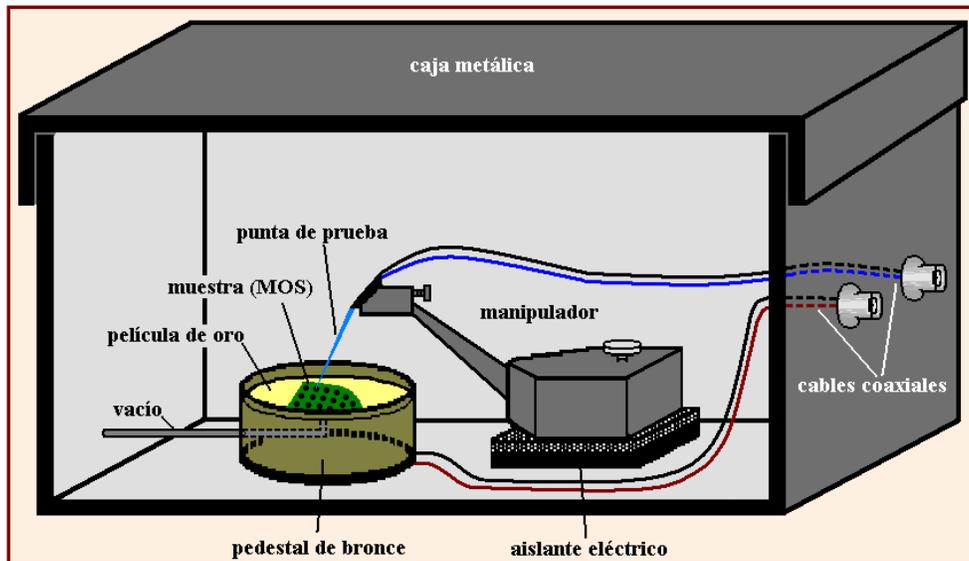
### 3.7.2.4 TEM

Para la preparación de las muestras, se utilizaron equipos de la marca GATAN modelos 623 (disco para pulido mecánico), 656 (pulidora cóncavo-convexo) y 691 (sistema de ataque iónico). Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo 2010 EM, que opera con un voltaje máximo de 200 kV.

## 3.7.3 Caracterización eléctrica

### 3.7.3.1 I-V

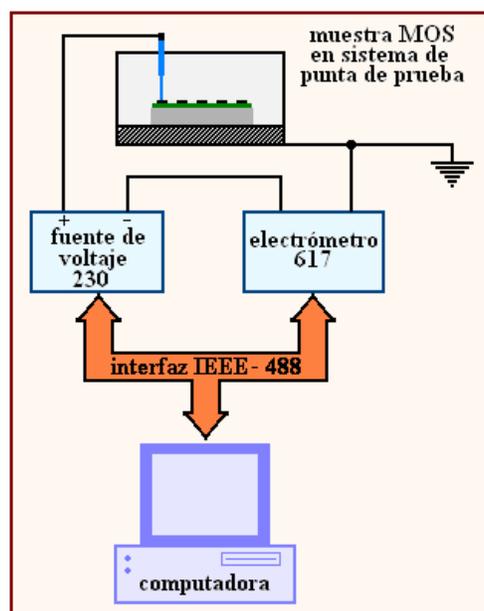
Las mediciones eléctricas se hicieron usando un equipo de punta de prueba común para los dos tipos de caracterización (I-V y C-V), como el que se muestra en la figura 3.11.



**Figura 3.11. Equipo de punta de prueba para mediciones de I-V y C-V.**

Para las mediciones de I-V se utilizó un arreglo experimental que se muestra en la figuras 3.11 y 3.12. Este equipo ofrece la opción para realizar mediciones simultáneas de C-V. Los componentes usados para las mediciones I-V se puede apreciar más a detalle en la figura 3.12, éstos son:

- i) Fuente de voltaje KEITHLEY modelo 230 que proporciona voltajes entre 10 mV y 100 V
- ii) Un electrómetro KEITHLEY modelo 617



**Figura 3.12. Arreglo experimental para mediciones de I-V.**

### 3.7.3.2 C-V

Para realizar las mediciones de C-V se utilizó el mismo arreglo experimental mostrado en la figura 3.11, además de un programa MODEL82 CV simultáneo de la marca KEITHLEY. El arreglo se puede apreciar más a detalle en la figura 3.13. Las componentes son:

- i) Fuente de voltaje KEITHLEY modelo 230-1 que proporciona voltaje hasta  $\pm 100V$  y controla la frecuencia de operación del acoplador de entrada.
- ii) Acoplador de entrada remoto modelo 5951 que conecta las entradas de los modelos 590 y 595 con el dispositivo MOS que se estudia. Este dispositivo contiene filtros para evitar interacciones entre las mediciones de alta y baja frecuencia.
- iii) Analizador de C-V modelo 590 el cual proporciona una señal de prueba de 100kHz o 1MHz y mide la capacitancia y la conductancia cuando se hacen mediciones de alta frecuencia o de C-V simultáneas.
- iv) Medidor de capacitancia cuasiestática contra voltaje ( $C_Q-V$ ) modelo 595, el cual mide la capacitancia en baja frecuencia y además proporciona un voltaje de  $\pm 20 V$  (como máximo para medidas simultáneas de C-V en alta y baja frecuencia).
- v) Una computadora que controla los instrumentos a través de una interfaz IEEE-488, procesa los datos obtenidos y grafica los resultados. En las medidas de C-V se utilizaron rampas de 100 mV/s aproximadamente.

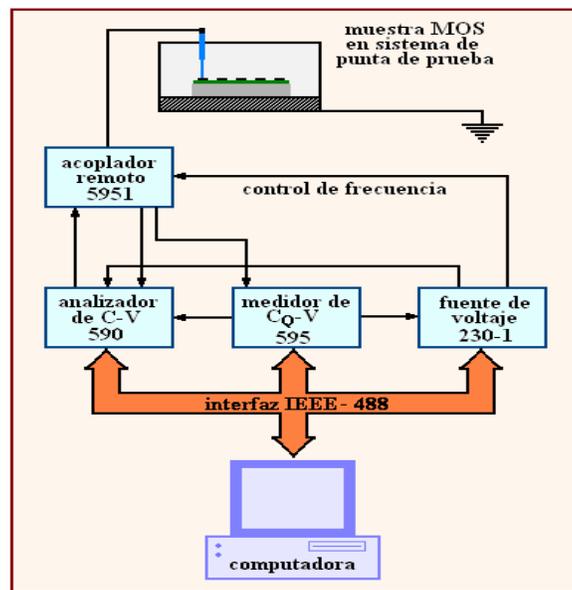


Figura 3.13. Arreglo experimental para mediciones de C-V.

## Capítulo 4. Resultados y discusión

### 4.1 OXIDO DE ZINC (ZnO)

#### 4.1.1 Caracterización óptica

##### 4.1.1.1 Elipsometría

Las tablas 4.1 a 4.3 muestran los valores del índice de refracción medidos en las películas de ZnO que fueron depositadas sobre silicio con soluciones conteniendo 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) en 100ml de N,N-DMF, respectivamente. Los depósitos se realizaron con y sin la variante de adicionar agua en paralelo y de manera simultánea durante el depósito. Las temperaturas de depósito fueron de 300, 400, 500 y 600 °C. Por otro lado, las figuras 4.1 a 4.5 ilustran gráficamente estos resultados.

Muestra	Agua	T <sub>d</sub> (°C)	n <sub>f</sub>
J5M1	Si	300	1.792 ± 0.002
J5M5	No	300	1.807 ± 0.001
J5M2	Si	400	1.794 ± 0.002
J5M6	No	400	1.812 ± 0.005
J5M3	Si	500	1.876 ± 0.007
J5M7	No	500	1.878 ± 0.006
J5M4	Si	600	1.804 ± 0.018
J5M8	No	600	1.672 ± 0.014

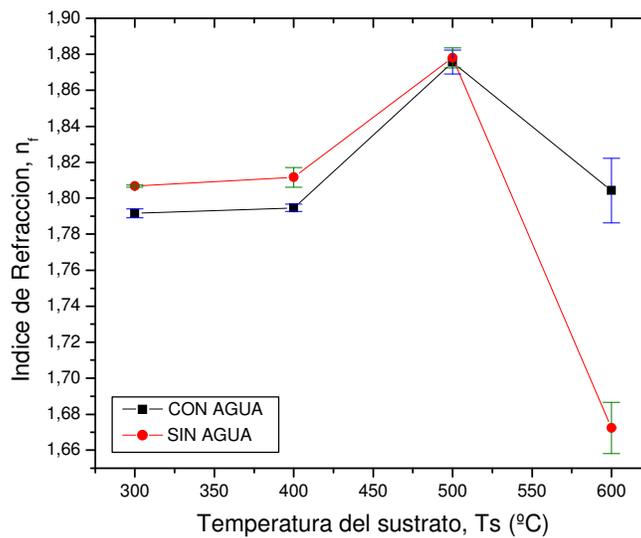
**Tabla 4.1. Índice de refracción de las películas de ZnO depositadas sobre silicio con 0.25 g de Zn(AcAc) con y sin la adición de agua.**

Muestra	Agua	T <sub>d</sub> (°C)	n <sub>f</sub>
J2M1	Si	300	1.662 ± 0.007
J2M2	No	300	1.785 ± 0.005
J2M3	Si	400	1.768 ± 0.003
J2M4	No	400	1.800 ± 0.001
J2M5	Si	500	1.818 ± 0.007
J2M6	No	500	1.839 ± 0.004
J2M7	Si	600	1.785 ± 0.013
J2M8	No	600	1.797 ± 0.017

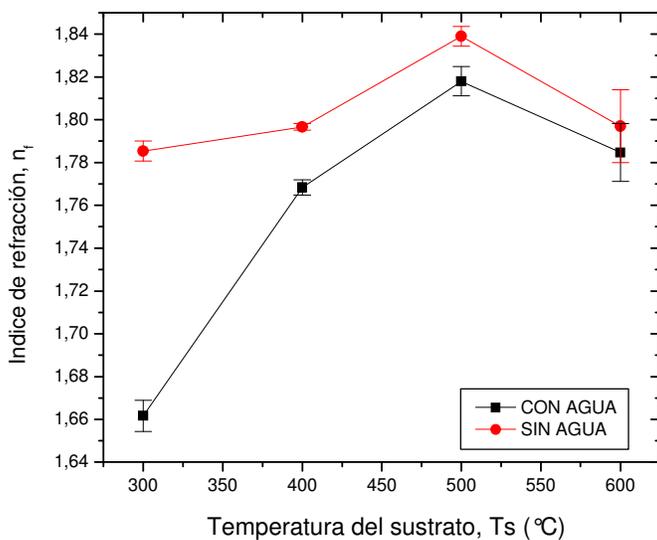
**Tabla 4.2. Índice de refracción de películas de ZnO depositadas sobre silicio con 0.5 g de Zn(AcAc) con y sin la adición de agua.**

Muestra	Agua	$T_d$ (°C)	$n_f$
J3M1	Si	300	$1.677 \pm 0.010$
J3M2	No	300	$1.797 \pm 0.005$
J3M3	Si	400	$1.774 \pm 0.005$
J3M4	No	400	$1.795 \pm 0.008$
J3M5	Si	500	$1.798 \pm 0.003$
J3M6	No	500	$1.808 \pm 0.005$
J3M7	Si	600	$1.801 \pm 0.005$
J3M8	No	600	$1.771 \pm 0.003$

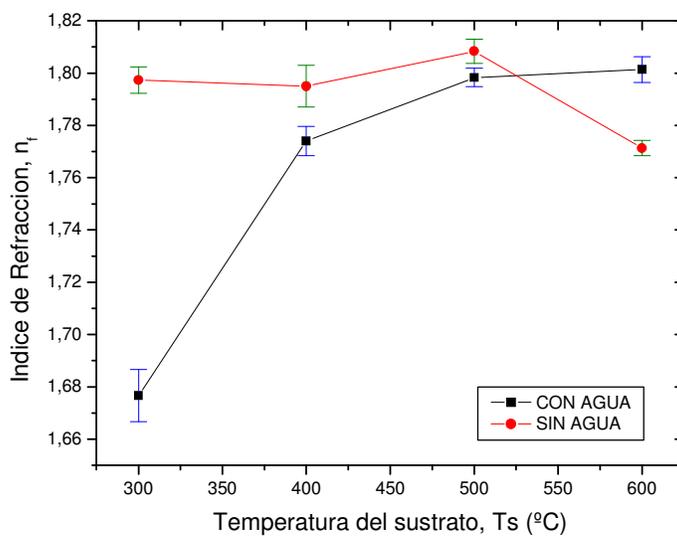
**Tabla 4.3. Índice de refracción de películas de ZnO depositadas sobre silicio con 1.0 g de Zn(AcAc) con y sin la adición de agua.**



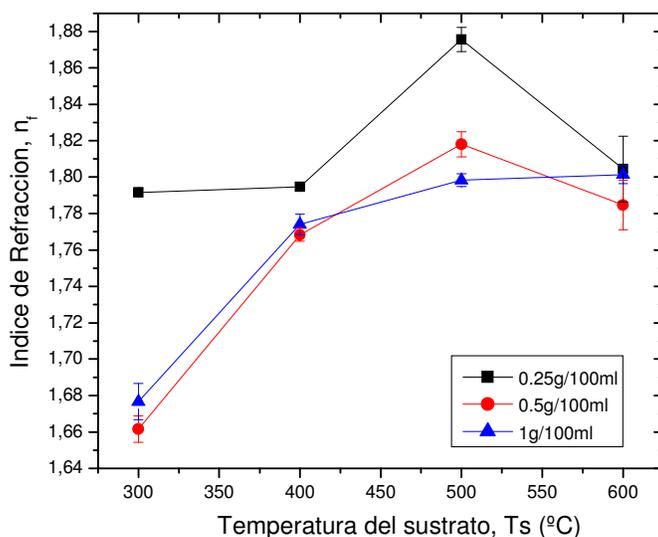
**Figura 4.1. Índice de refracción en películas de ZnO depositadas con 0.25 g de Zn(AcAc) con y sin la adición de agua.**



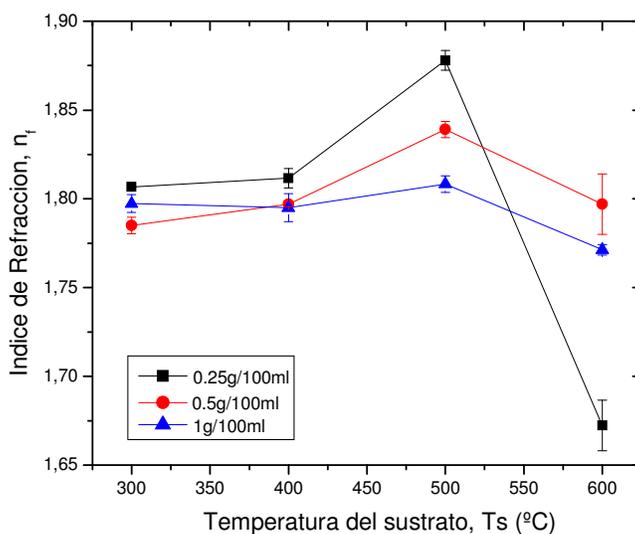
**Figura 4.2.** Índice de refracción en películas de ZnO depositadas con 0.5 g de Zn(AcAc) con y sin la adición de agua.



**Figura 4.3.** Índice de refracción en películas de ZnO depositadas con 1.0 g de Zn(AcAc) con y sin la adición de agua.



**Figura 4.4. Índice de refracción en películas de ZnO depositadas con 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) con la adición de agua en función de la temperatura.**



**Figura 4.5. Índice de refracción en películas de ZnO depositadas con 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) sin la adición de agua en función de la temperatura.**

Las películas depositadas con 0.25 g de Zn(AcAc) con y sin la adición de agua presentan un índice de refracción que aumenta con el incremento de la temperatura, figura 4.1. El índice alcanza un valor máximo del orden de 1.87 a la temperatura de 500 °C y después tiende a reducirse a la temperatura de 600 °C para ambos tipos de películas. El índice de refracción es un poco más alto en las películas depositadas sin la adición de agua, que en

aquéllas depositadas con la adición de agua hasta la temperatura de 500 °C. Para una temperatura de depósito de 600 °C la situación se invierte. Para las películas depositadas con 0.5 g de Zn(AcAc) con y sin la adición de agua presentan un índice de refracción que aumenta también con el incremento de la temperatura, figura 4.2. El índice alcanza también un máximo cercano a 1.82 ó 1.84 a la temperatura de 500 °C para películas depositadas con o sin la adición de agua, respectivamente. Al igual que en las películas depositadas con 0.25 g el índice tiende a reducirse a la temperatura de 600 °C. Además, el índice es más alto para todas las temperaturas de depósito en las películas depositadas sin la adición de agua que en las que llevan agua.

El índice de refracción para las películas depositadas con la adición de agua y con 1 g de Zn(AcAc) tiende a aumentar con la temperatura de depósito, figura 4.3. Sin embargo, en contraste con las películas depositadas con 0.25 y 0.5 g, no se aprecia que se alcanza un máximo al menos hasta la temperatura de 600 °C. Por otro lado, el índice de refracción en las películas depositadas sin la adición de agua es aproximadamente constante a temperaturas de hasta 500 °C, para después reducirse a la temperatura de 600 °C. También en este caso el índice es más alto en las películas depositadas sin la adición de agua al menos hasta la temperatura de 500 °C.

La figura 4.4 compara el índice de refracción en las películas depositadas con la adición de agua para las tres concentraciones. Se observa que con esta variante el índice de refracción resulta ser en general más alto a la concentración de 0.25 g de Zn(AcAc). Por otro lado, un comportamiento parecido es observado entre las películas depositadas con 0.5 y 1 g de Zn(AcAc). Ya que el índice tiende a aumentar con el incremento de la temperatura parece indicar que las películas resultan más densas conforme se va incrementando la temperatura.

La figura 4.5 compara el valor del índice de refracción en las películas depositadas sin la adición de agua para las tres concentraciones también. Se aprecia también que el índice es más alto en las películas depositadas con la menor concentración, 0.25 g de Zn(AcAc) al

menos hasta los 500 °C. Al parecer el índice tiende a ser más bajo, casi en general, con el incremento de la concentración de Zn(AcAc).

Los índices de refracción obtenidos en las películas son comparables con los valores que han sido reportados en la literatura para el ZnO depositado por otras técnicas. Por ejemplo Sreedhara y colaboradores obtienen valores entre 1.85 y 2.0 [6].

La adición de agua en las películas de ZnO no produce en este caso películas con índices de refracción superiores como se observa en otros trabajos en donde la adición de agua produce un cambio dramático en las películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas por la misma técnica de rocío pirolítico, empleando reactivos y solventes similares, probablemente porque la naturaleza de síntesis química del ZnO es diferente de la del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [63].

Mediante elipsometría se determinó también la razón de depósito de las películas. Esta se calculó mediante la razón del espesor que alcanza la película entre el tiempo empleado en depositarla, asumiendo un depósito lineal. Los resultados de la razón de depósito se muestran en las tablas 4.4 a 4.6 y en las figuras 4.6 a 4.9.

<b>Muestra</b>	<b>Agua</b>	<b>T<sub>d</sub> (°C)</b>	<b>R<sub>d</sub> (Å/s)</b>
J5M1	Si	300	0.45 ± 0.01
J5M5	No	300	1.02 ± 0.01
J5M2	Si	400	0.82 ± 0.01
J5M6	No	400	0.93 ± 0.01
J5M3	Si	500	1.05 ± 0.04
J5M7	No	500	0.91 ± 0.02
J5M4	Si	600	0.52 ± 0.02
J5M8	No	600	0.25 ± 0.01

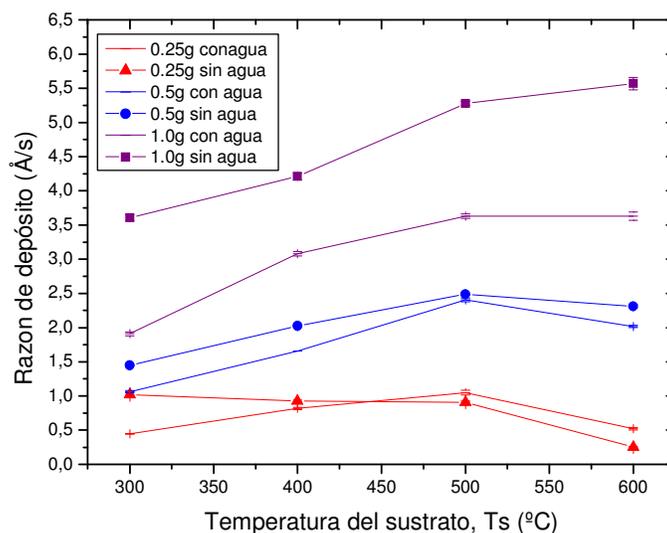
**Tabla 4.4. Razón de depósito para las películas de ZnO depositadas con 0.25 g de Zn(AcAc)**

Muestra	Flujo de agua	T <sub>d</sub> (°C)	R <sub>d</sub> (Å/s)
J2M1	Si	300	1.06 ± 0.02
J2M2	No	300	1.45 ± 0.01
J2M3	Si	400	1.66 ± 0.02
J2M4	No	400	2.02 ± 0.02
J2M5	Si	500	2.41 ± 0.03
J2M6	No	500	2.49 ± 0.01
J2M7	Si	600	2.02 ± 0.02
J2M8	No	600	2.31 ± 0.03

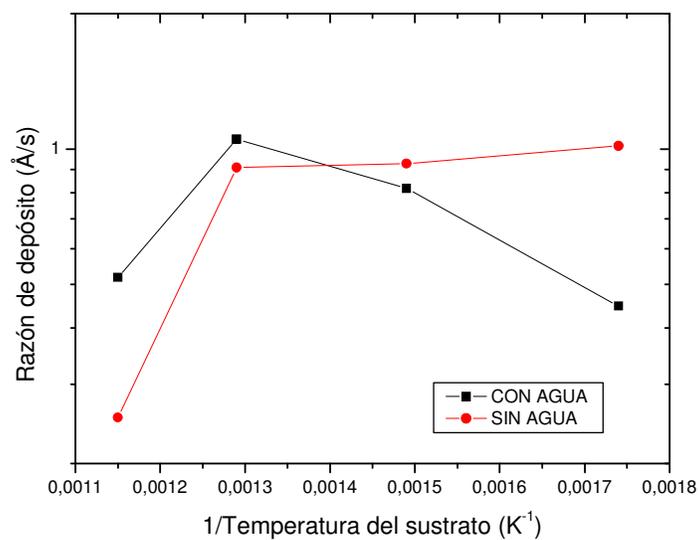
**Tabla 4.5. Razón de depósito para las películas de ZnO depositadas con 0.5 g de Zn(AcAc)**

Muestra	Flujo de agua	T <sub>d</sub> (°C)	R <sub>d</sub> (Å/s)
J3M1	Con agua	300	1.91±0.027
J3M2	Sin agua	300	3.61±0.045
J3M3	Con agua	400	3.08±0.035
J3M4	Sin agua	400	4.21±0.052
J3M5	Con agua	500	3.63±0.032
J3M6	Sin agua	500	5.28±0.03
J3M7	Con agua	600	3.63±0.06
J3M8	Sin agua	600	5.57±0.091

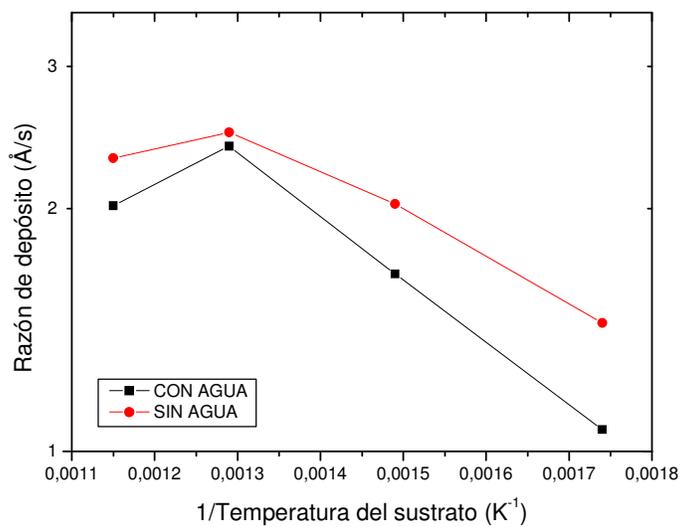
**Tabla 4.6. Razón de depósito para las películas de ZnO depositadas con 1 g de Zn(AcAc)**



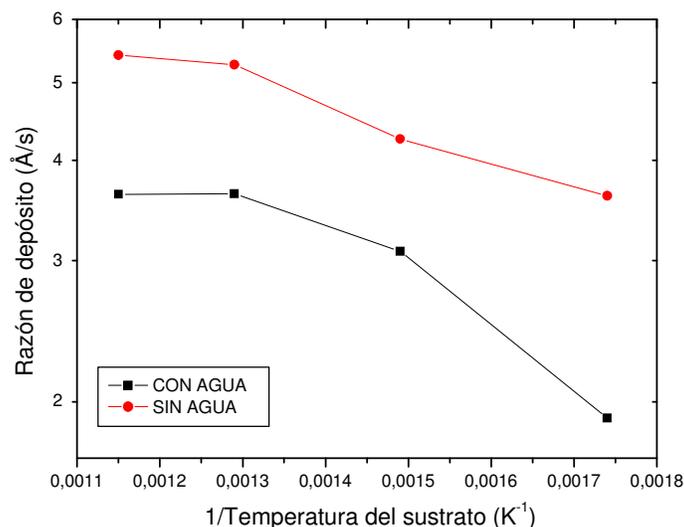
**Figura 4.6. Razón de depósito de las películas de ZnO depositadas con 0.25, 0.5 y 1.0 g Zn(AcAc) con y sin la adición de agua.**



**Figura 4.7.** Gráfica tipo Arrhenius de películas de ZnO depositadas con 0.25 g Zn(AcAc), con y sin agua.



**Figura 4.8.** Gráfica tipo Arrhenius de películas de ZnO depositadas con 0.5 g Zn(AcAc), con y sin agua.



**Figura 4.9. Gráfica tipo Arrhenius de películas de ZnO depositadas con 1.0 g de Zn(AcAc), con y sin agua.**

Se puede observar en la figura 4.6 que las razones de depósito se incrementan con la concentración del Zn(AcAc). Esto probablemente es debido a la ley de acción de masas que establece que la concentración de las moléculas reaccionantes influyen fuertemente en la rapidez de una reacción [1]. Se observa casi en general que las razones de depósito de las películas que son asistidas con la adición de agua son poco más lentas respecto de las razones de las películas que no son asistidas con agua. Este hecho es debido probablemente a que de manera global la concentración del reaccionante, el Zn(AcAc), es menor cuando se tiene la presencia del aerosol del agua durante el depósito.

Las figuras 4.7 a 4.9 muestran la razón de depósito en gráficos de tipo Arrhenius;

$K = Ae^{-\left(\frac{E}{RT}\right)}$ . La ecuación de Arrhenius relaciona la constante de velocidad de una reacción  $K$ , como puede ser la razón o rapidez de depósito para la formación de la película, con el inverso de la temperatura absoluta  $T$ . A partir de estos gráficos se puede determinar la energía de activación  $E$  para la formación de la película, la cual tiene que ver con la diferencia de las energías internas entre los reactantes o reaccionantes y los productos en una reacción química. En la expresión de Arrhenius  $A$  es una constante y  $R$  es la constante

de los gases  $\left(1.98 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ \text{K}}\right)$ . La gráfica de Arrhenius se construye usando los valores de la razón de depósito en función del inverso de la temperatura absoluta en una gráfica semilogarítmica.

La figura 4.7 muestra las gráficas de Arrhenius de las películas que fueron depositadas con 0.25 g de Zn(AcAc). En la gráfica se observa que el depósito asistido con agua aumenta con la temperatura en la región baja (de 300 a 500 °C). Sin embargo, en el rango de temperatura alta (500-600 °C) presenta de manera curiosa una disminución en la razón de depósito. En la región de 300 a 500 °C donde la razón es exponencialmente dependiente de la temperatura indica probablemente que la adsorción o consumo de los reaccionantes sobre la superficie del sustrato es débil [10]. Probablemente toda la materia que llega a la superficie es consumida de manera lenta. El valor calculado de la energía de activación, estimado a partir de la pendiente de una recta que se ajusta a la región lineal de la curva es del orden de  $15.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Por otro lado, una razón prácticamente independiente de la temperatura, desde 300 a 500 °C, se presenta en las películas que son depositadas sin la adición de agua a la misma molaridad, disminuyendo la razón para la región de 500 a 600 °C.

Un crecimiento exponencial con la temperatura es observado también en las películas de ZnO que son depositadas con 0.5 g de Zn(AcAc), con y sin la adición de agua hasta temperaturas de 500 °C, figura 4.8. Probablemente en este caso la adsorción o consumo de los reaccionantes sobre la superficie es también débil. Un crecimiento no tan pronunciado, tendiendo más bien a mantenerse constante o a disminuir se observa en el rango de temperaturas de 500 a 600 °C. En este rango de temperatura probablemente toda la materia ha sido ya consumida y por lo tanto la razón viene limitada ya por la difusión de materia hacia la superficie del sustrato. Para estas concentraciones las energías de activación calculadas fueron de  $14.7$  y  $9.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  para las películas que fueron depositadas con y sin agua, respectivamente.

Finalmente en las películas de ZnO que fueron depositadas con 1 g de Zn(AcAc), figura 4.9, se aprecia también un crecimiento exponencial con la temperatura en la región baja (de 300 a 500 °C), y un crecimiento menos pronunciado a alta temperatura (500 a 600 °C). De igual manera, una baja adsorción o bajo consumo de los reactantes ocurre a baja temperatura, mientras que a alta temperatura la razón viene regulada más bien por la cantidad de materia que es suministrada durante el depósito a la superficie del sustrato.

Las energías de activación son en este caso de 11.7 y  $6.5 \frac{kJ}{mol}$ , para las películas de ZnO depositadas con y sin la adición de agua respectivamente. La tabla 4.7 resume las energías de activación calculadas en las gráficas 4.7 a 4.9. La energía de activación promedio para las películas depositadas con y sin la adición de agua resulta del orden de 13.9 y  $8.1 \frac{kJ}{mol}$ , respectivamente.

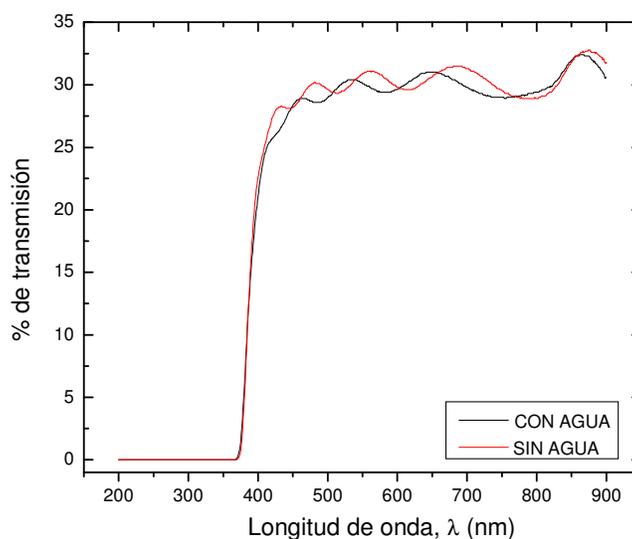
Concentración de Zn(AcAc)	Energía de activación $E(\frac{kJ}{mol})$ Películas depositadas c/H <sub>2</sub> O	Energía de activación $E(\frac{kJ}{mol})$ Películas depositadas s/H <sub>2</sub> O
0.25 g	15.4	--
0.5 g	14.7	9.8
1.0 g	11.7	6.5
<b>promedio</b>	<b>13.9</b>	<b>8.1</b>

**Tabla 4.7. Energías de activación de las películas de ZnO depositadas a partir de Zn(AcAc)**

#### 4.1.1.2 Uv-vis

Se muestran a continuación los espectros de Uv-vis de las muestras de ZnO que fueron depositadas. La figura 4.10 muestra a manera de comparación dos espectros de transmisión para dos películas que fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo a 500 °C, con y sin la adición de agua, y empleando 0.5 g de Zn(AcAc). Los espectros muestran oscilaciones de interferencia y ambos tipos de muestras presentan el corte en el eje de las abscisas en  $\sim 3.32$  eV, aproximadamente. De aquí se desprende que no existe al parecer una diferencia apreciable entre adicionar o no agua en cuanto al valor del ancho de banda prohibida del ZnO.

Dado este resultado, en lo que sigue se comparan los espectros de Uv-vis en las películas que fueron depositadas a temperaturas de 300, 400 y 500 °C únicamente sobre vidrio sin la adición de agua y con concentraciones de 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) en la N,N-DMF y con la variante de realizar un tratamiento térmico en estas películas. Es decir, el espectro de Uv-vis se mide en las películas tal y como son depositadas, así como en aquéllas que han recibido un tratamiento térmico en una atmósfera de aire a una temperatura de 450 °C por un espacio de dos horas, con el propósito de ver si existe una diferencia en la respuesta óptica de las películas.



**Figura 4.10. Espectros de transmisión de Uv-vis de películas de ZnO depositadas sobre cuarzo a partir de 0.5 g de Zn(AcAc) a una temperatura de 500 °C.**

Se muestran los espectros en las figuras 4.11 a 4.16 para películas tal y como son depositadas, así como en aquéllas que recibieron el tratamiento térmico posterior al depósito.

El corte para la estimación del ancho de banda prohibido fue estimado en las curvas del % de transmisión para las muestras tal y como son depositadas, así como en aquéllas que recibieron el tratamiento térmico. El valor estimado se tabula en la tabla 4.8. En promedio el ancho de banda resulta del orden de 3.4 eV en las películas tal y como son depositadas.

Tras de recibir el tratamiento térmico el ancho de banda prohibido se reduce ligeramente a un valor en promedio de 3.37 eV.

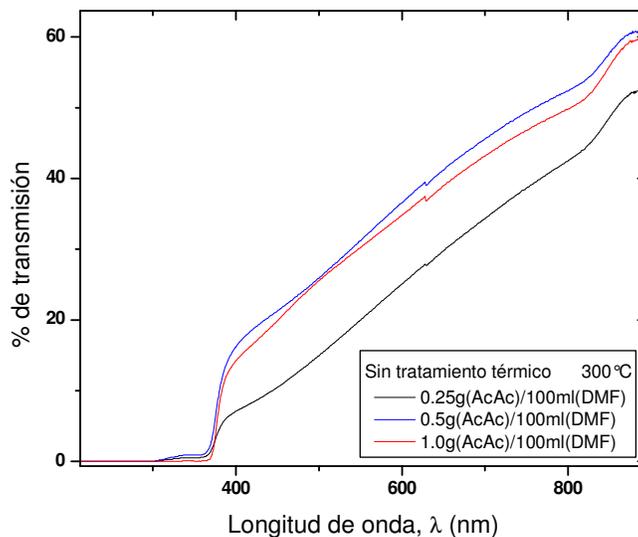
La literatura reporta que el ZnO posee un ancho de banda directo del orden de 3.3 eV [5-9,11-13]. En este caso, las películas de ZnO depositadas y que recibieron el tratamiento térmico presentaron un ancho de banda prohibido más semejante al reportado.

$T_d$ (°C)	Concentración de Zn(AcAc)	$E_g$ (eV) s/T.T.	$E_g$ (eV) c/T.T.	$\Delta E_g = E_{s.t.t}^g - E_{c.t.t}^g$
300	0.25	~ 3.47 eV	~ 3.41 eV	0.06
400	0.25	~ 3.39 eV	~ 3.38 eV	0.01
500	0.25	~ 3.44 eV	~ 3.35 eV	0.09
300	0.5	~ 3.38 eV	~ 3.35 eV	0.03
400	0.5	~ 3.42 eV	~ 3.42 eV	0
500	0.5	~ 3.45 eV	~ 3.43 eV	0.02
300	1.0	~ 3.33 eV	~ 3.29 eV	0.04
400	1.0	~ 3.37 eV	~ 3.36 eV	0.01
500	1.0	~ 3.42 eV	~ 3.37 eV	0.05
<b>promedio</b>		<b>~ 3.40 ± 0.04</b>	<b>~ 3.37 ± 0.03</b>	

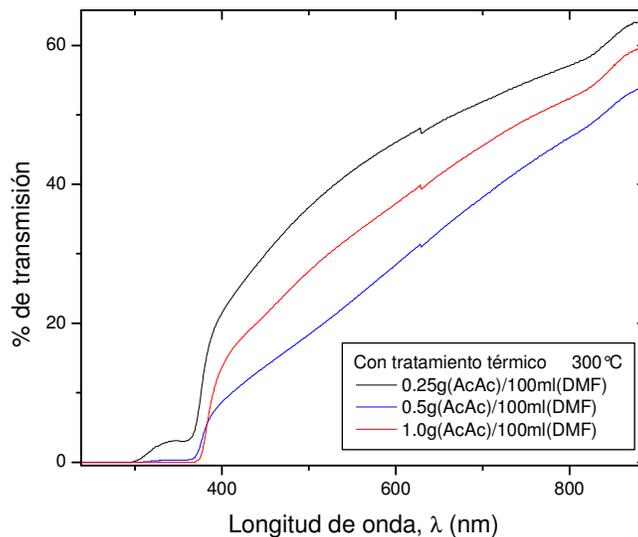
**Tabla 4.8. Estimación del ancho de la banda prohibida en las películas de ZnO que fueron depositadas sin la adición de agua con las diferentes concentraciones y a las diferentes temperaturas.**

Como se puede observar en la figura 4.11, los espectros de transmisión para las películas obtenidas a 300 °C usando las tres molaridades presentan un valor por debajo del 60 % de transmisión casi en todo el rango del espectro visible. Sin embargo, cuando las películas se depositan a 400 °C el % de transmisión se mejora hasta alcanzar valores cercanos al 80 % de transmisión casi a partir de los 400 nm. Por otro lado, cuando las películas se depositan a 500 °C, la transmisión de las películas es muy cercana también al 80 % de transmisión a partir de los 400 nm, aproximadamente. Se observa también que el tratamiento térmico realizado en las películas de ZnO tiende a reducir ligeramente el % de transmisión casi en todos los casos.

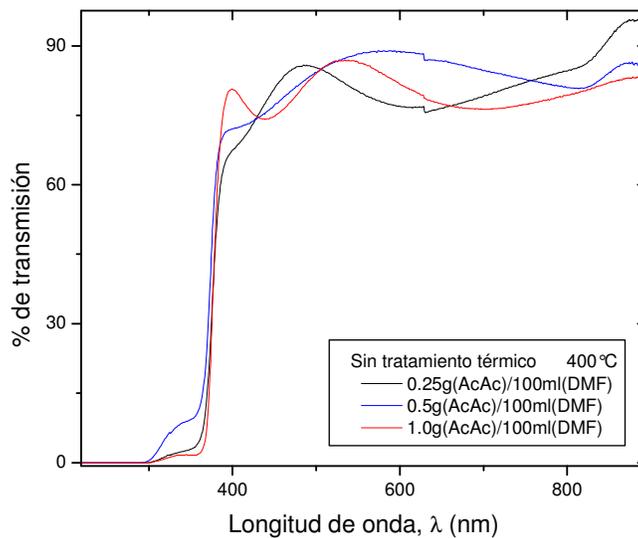
La transparencia observada en las películas depositadas se asemeja a los valores que han sido reportados en la literatura, en donde la transparencia en el ZnO se encuentra por arriba del 85 % [5-9,11-13].



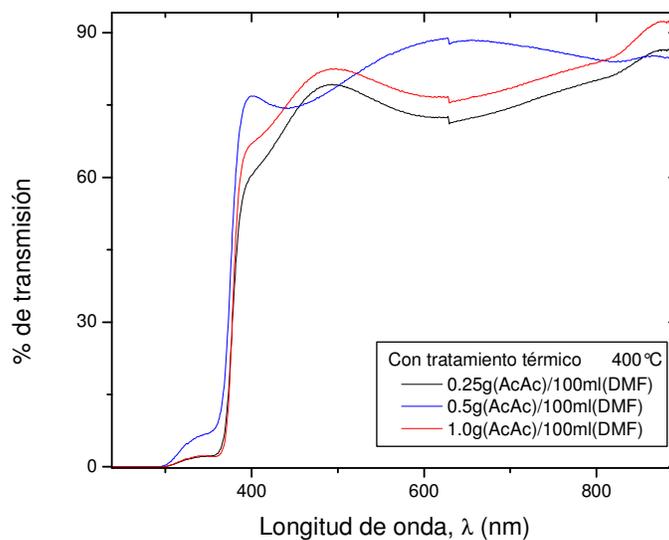
**Figura 4.11. Espectro de transmisión para películas con molaridades de 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) depositadas a 300 °C sin tratamiento térmico.**



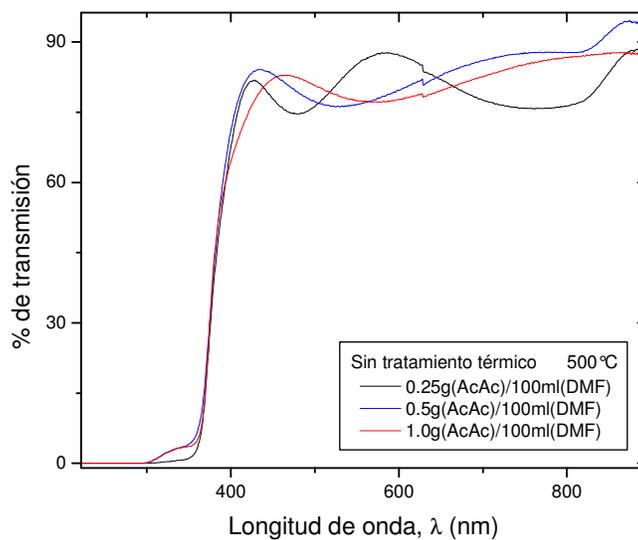
**Figura 4.12. Espectro de transmisión para películas con molaridades de 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) depositadas a 300 °C con tratamiento térmico.**



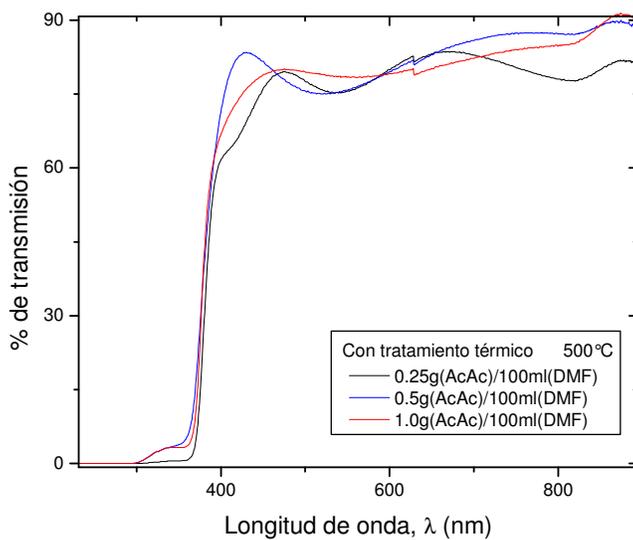
**Figura 4.13. Espectro de transmisión para películas con molaridades de 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) depositadas a 400 °C sin tratamiento térmico.**



**Figura 4.14. Espectro de transmisión para películas con molaridades de 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) depositadas a 400 °C con tratamiento térmico.**



**Figura 4.15. Espectro de transmisión para películas con molaridades de 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) depositadas a 500 °C sin tratamiento térmico.**

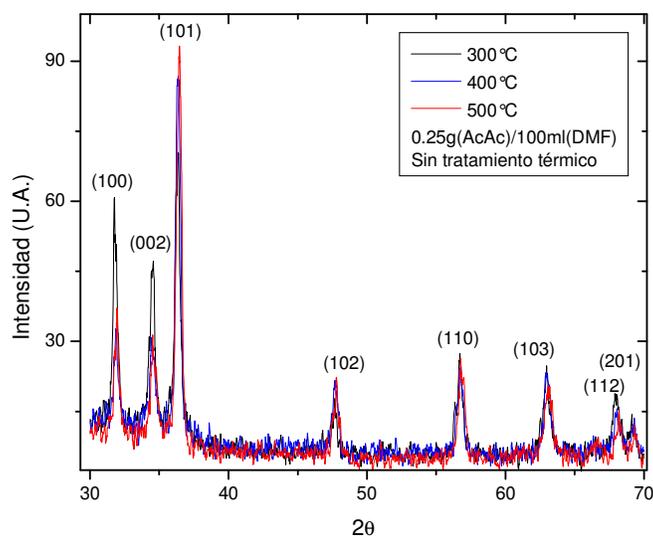


**Figura 4.16. Espectro de transmisión para películas con molaridades de 0.25, 0.5 y 1.0 g de Zn(AcAc) depositadas a 500 °C con tratamiento térmico.**

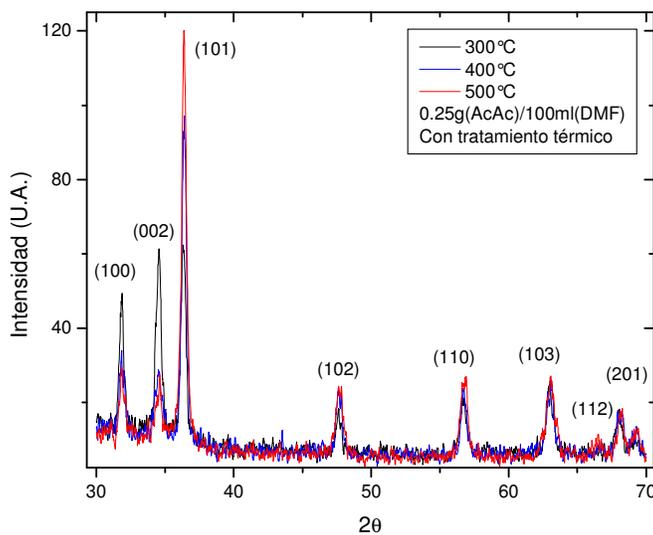
## 4.1.2 Caracterización estructural

### 4.1.2.1 XRD

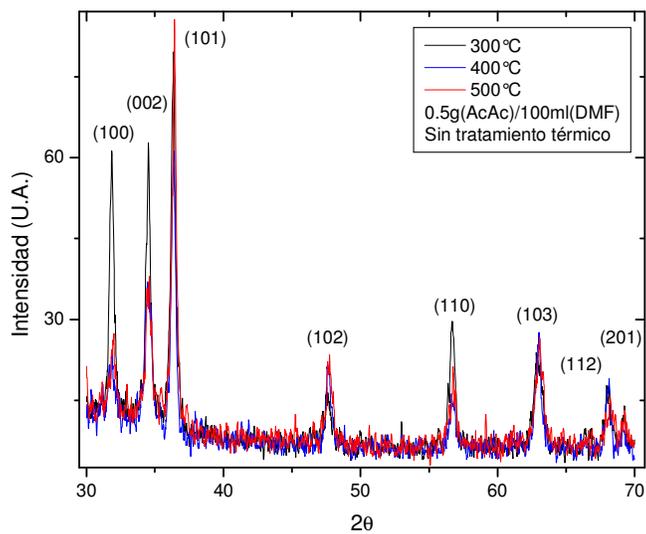
Las películas de ZnO depositadas sin la adición de agua y con las diferentes concentraciones de Zn(AcAc) fueron evaluadas por difracción de rayos-x. Primeramente se evaluaron aquellas películas tal y como son depositadas. Una vez que ellas fueron tratadas térmicamente se evaluó nuevamente la difracción de rayos x. Las figuras 4.17 a 4.22 muestran los patrones de difracción de las películas de ZnO. Las figuras muestran los patrones de las películas crecidas con la molaridad de 0.25, 0.5 1 g de Zn(AcAc) sin tratamiento térmico y una vez que son tratadas térmicamente. Las películas resultan ser policristalinas casi en todos los casos y para las diferentes temperaturas de depósito. Se observa en los difractogramas que la orientación (002) se pronuncia más tras el tratamiento térmico de las películas cuando las concentraciones de las soluciones son de 0.25 y 0.50 g de Zn(AcAc). En los patrones se aprecian los picos característicos del ZnO en estructura hexagonal (wurzita): (100), (002), (101), (102) y (103). La característica policristalina del ZnO ha sido también reportada por otros autores cuando sintetiza al ZnO por diferentes técnicas, [5,12,14,21-25,31].



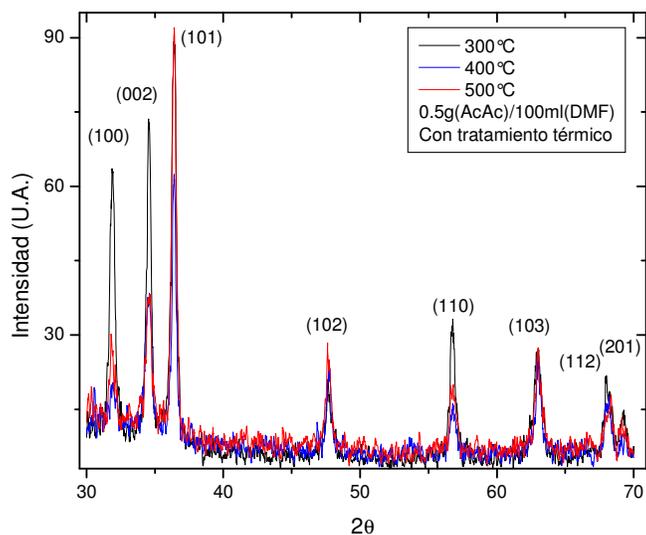
**Figura 4.17. Patrón de difracción de rayos x obtenidos para películas de ZnO con 0.25 g de Zn(AcAc) sin tratamiento térmico.**



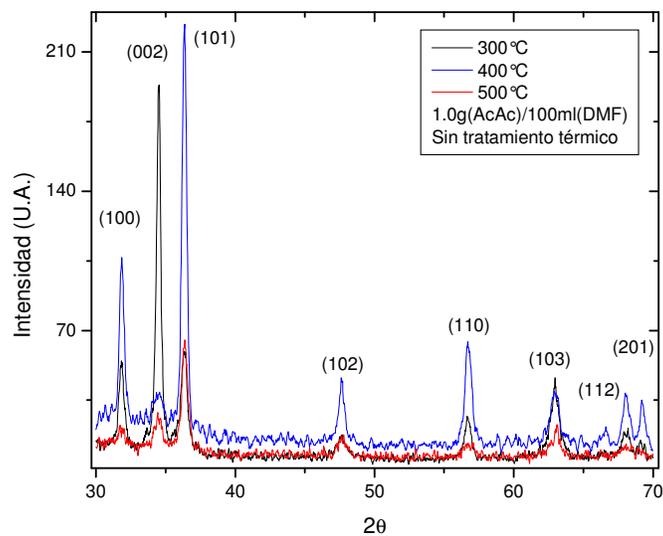
**Figura 4.18. Patrón de difracción de rayos x obtenidos para películas de ZnO con 0.25 g de Zn(AcAc) con tratamiento térmico.**



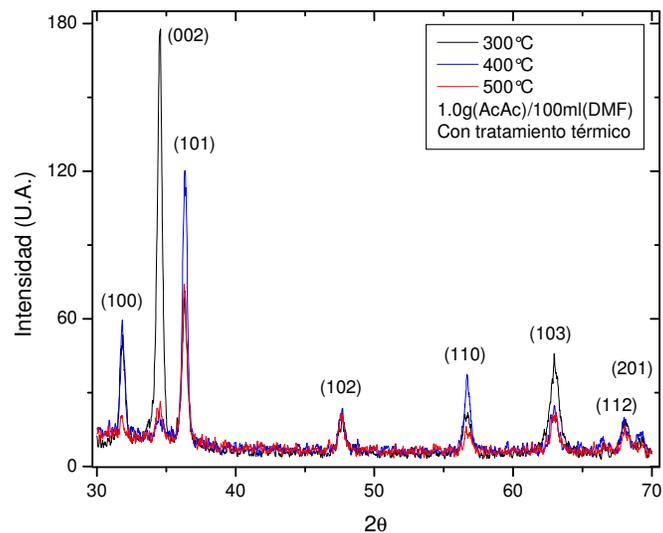
**Figura 4.19.** Patrón de difracción de rayos x obtenidos para películas de ZnO con 0.5 g de Zn(AcAc) sin tratamiento térmico.



**Figura 4.20.** Patrón de difracción de rayos x obtenidos para películas de ZnO con 0.25 g de Zn(AcAc) con tratamiento térmico.



**Figura 4.21. Patrón de difracción de rayos x obtenidos para películas de ZnO con 1 g de Zn(AcAc) sin tratamiento térmico.**



**Figura 4.22. Patrón de difracción de rayos x obtenidos para películas de ZnO con 1 g de Zn(AcAc) con tratamiento térmico.**

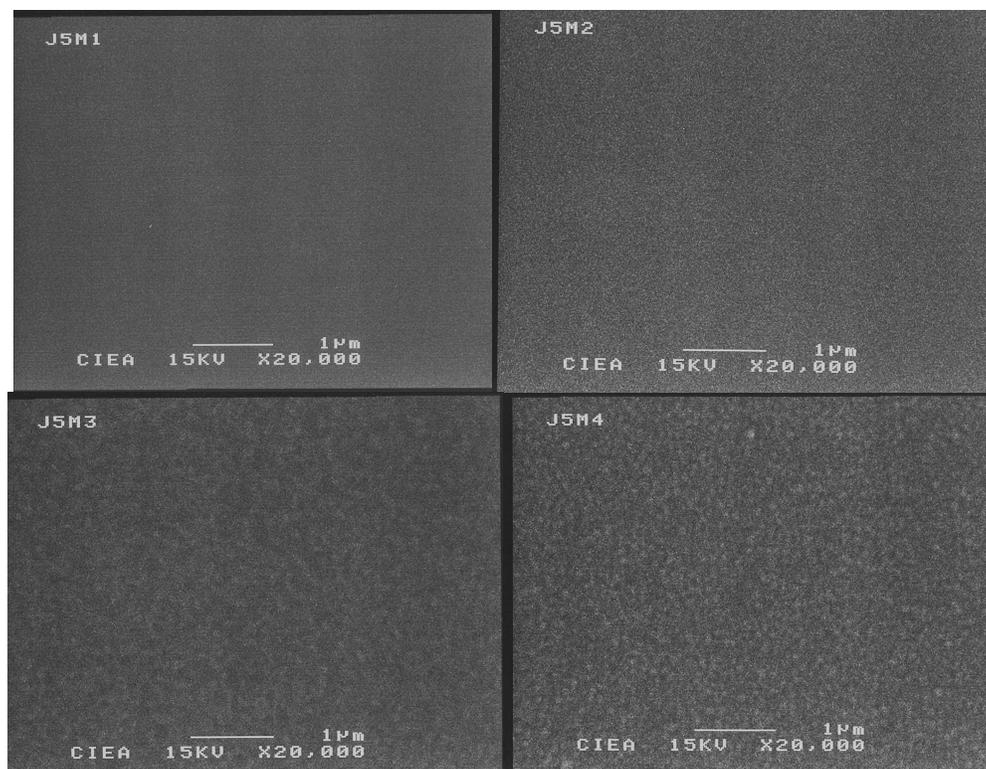
#### 4.1.2.2 SEM

A continuación en las figuras 4.23 a 4.28 se muestran micrografías de la morfología superficial de las películas de ZnO que fueron depositadas con las diferentes concentraciones de Zn(AcAc) con y sin la adición de agua.

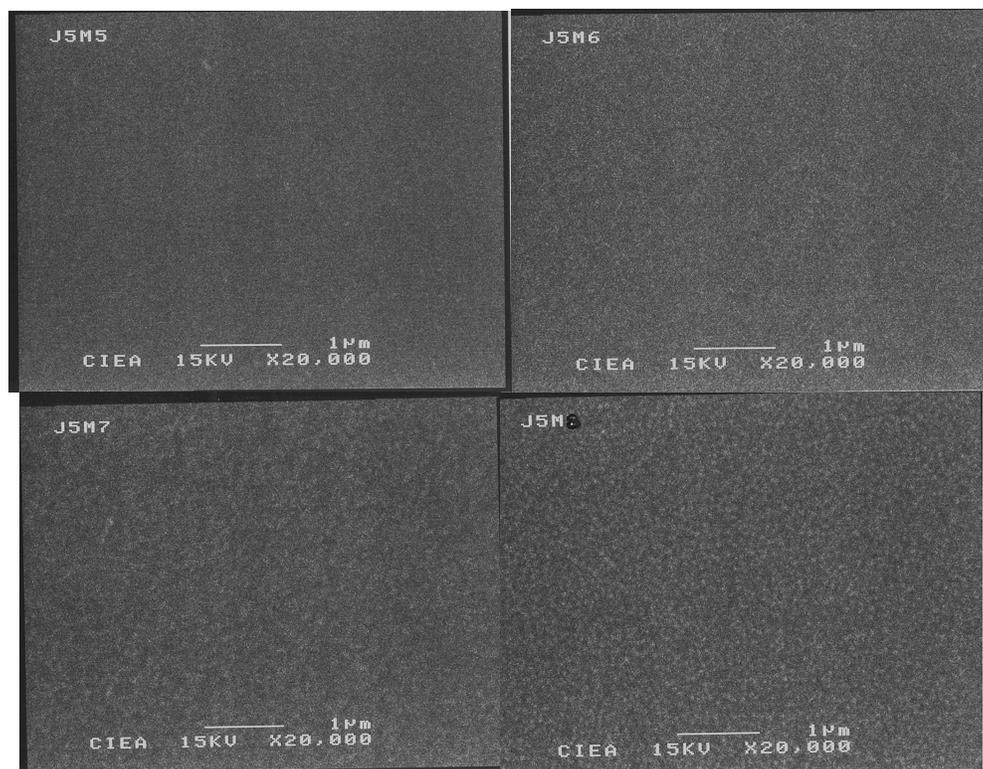
Al usar una concentración de 0.25 g de Zn(AcAc) se puede apreciar que la superficie de las películas presenta una superficie mas granulosa que aumenta conforme se incrementa la temperatura de depósito. El hecho de agregar un flujo de agua no ocasiona al parecer un efecto significativo en el cambio de la rugosidad de la superficie. Se observa que la rugosidad también aumenta conforme se incrementa la temperatura de depósito.

Cuando la concentración de la solución es de 0.5 g de Zn(AcAc), el comportamiento de la morfología es ligeramente diferente al de la concentración de 0.25 g. En este caso se presenta una superficie todavía más granulosa a una temperatura de depósito de 500 °C. Este hecho se aprecia fundamentalmente en las películas depositadas sin la adición de agua.

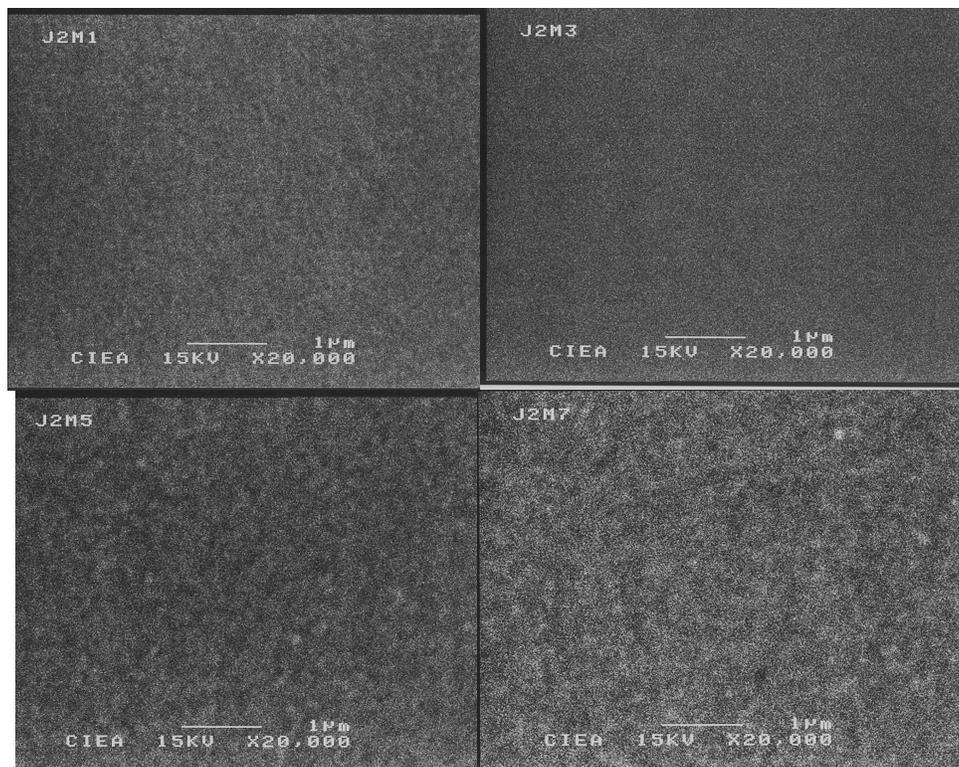
Para una concentración de 1.0 g de Zn(AcAc) se observa que la morfología superficial de las películas se observa mas homogénea a las diferentes temperaturas de depósito, a excepción de la que se obtuvo a 300 °C con la adición de agua, en donde se presentan pequeños clusters adheridos a la superficie. Este efecto en particular no se presenta en ninguno otro de los depósitos realizados.



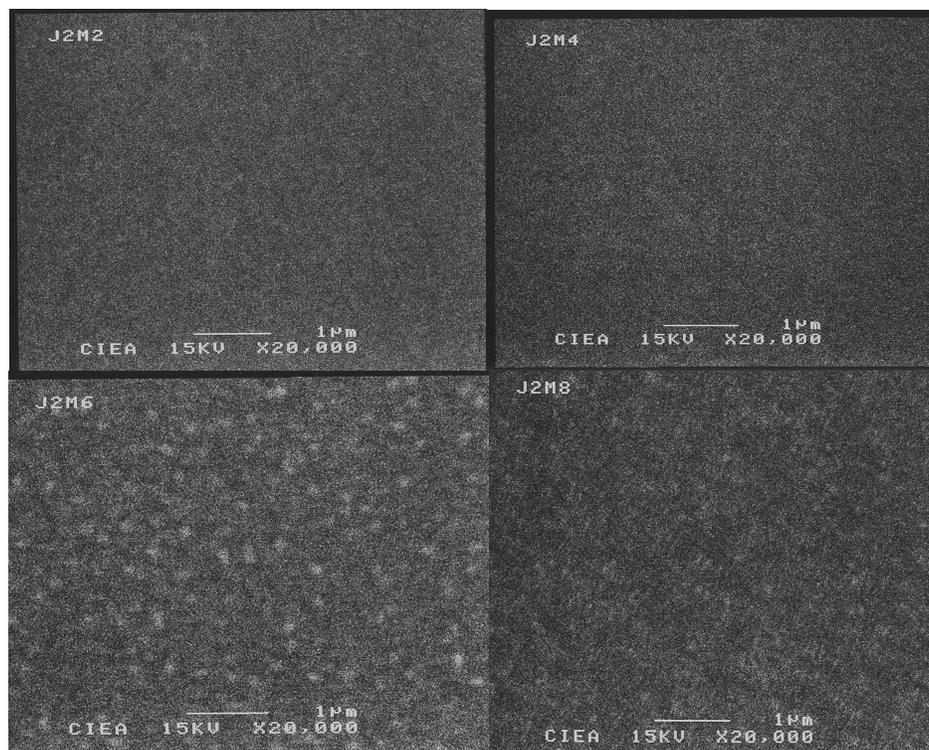
**Figura 4.23.** Morfología superficial de las películas de ZnO depositadas con 0.25 g de Zn(AcAc) a temperaturas de 300, 400, 500 y 600 °C con agua.



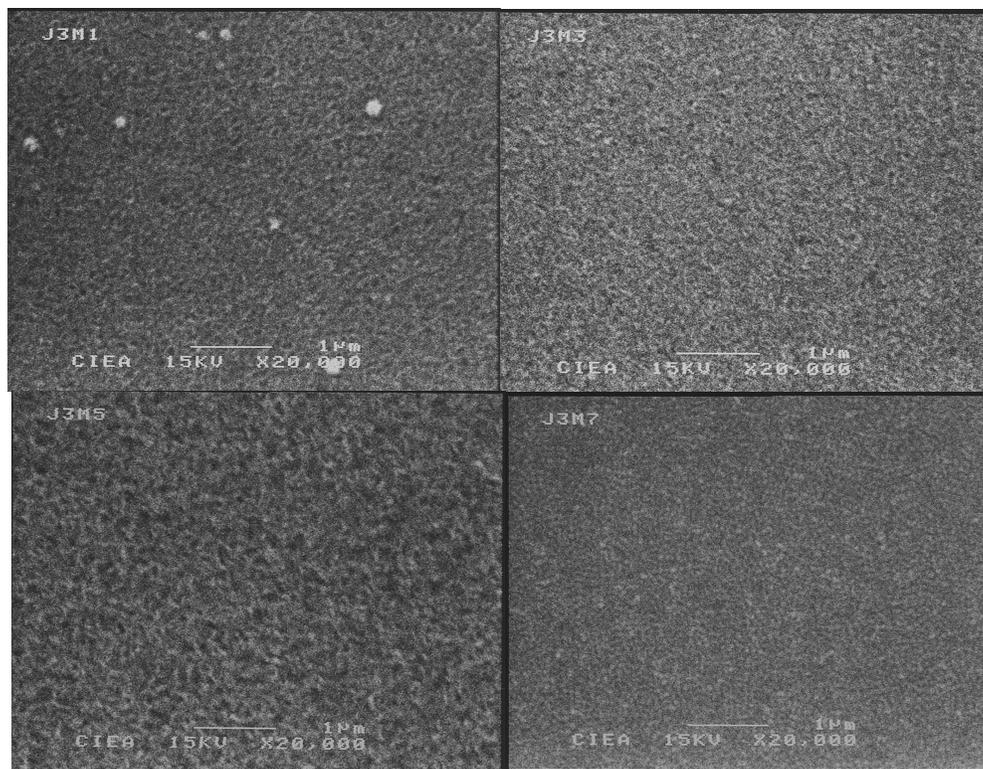
**Figura 4.24.** Morfología superficial de las películas de ZnO depositadas con 0.25 g de Zn(AcAc) a 300, 400, 500 y 600 °C sin agua.



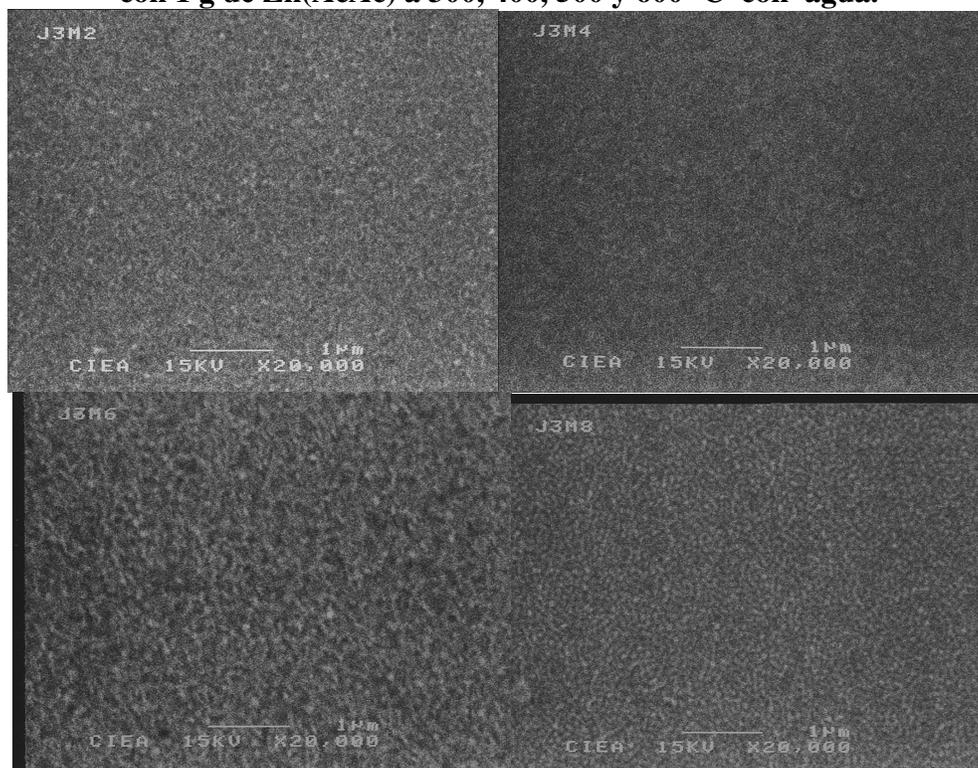
**Figura 4.25.** Morfología superficial de las películas de ZnO depositadas con 0.5 g de Zn(AcAc) a 300, 400, 500 y 600 °C con agua.



**Figura 4.26.** Morfología superficial de las películas de ZnO depositadas con 0.5 g de Zn(AcAc) a 300, 400, 500 y 600 °C sin agua.



**Figura 4.27. Morfología superficial de las películas de ZnO depositadas con 1 g de Zn(AcAc) a 300, 400, 500 y 600 °C con agua.**



**Figura 4.28. Morfología superficial de las películas de ZnO depositadas con 1.0 g de Zn(AcAc) a 300, 400, 500 y 600 °C y sin agua.**

#### 4.1.2.3 EDS

Las tablas 4.9, 4.10 y 4.11 muestran la composición de las películas de ZnO, tal y como son depositadas con y sin la adición de agua. Esta estimación se realizó dentro del Microscopio Electrónico de Barrido. En todos los casos se llevó a cabo el promedio de la composición del % atómico de oxígeno y zinc para cada película. La medida se realizó en a lo más tres puntos sobre cada una de las películas. La razón de oxígeno a zinc es tabulado para las molaridades de 0.25, 0.5 y 1.0 g Zn(AcAc), respectivamente. Las figuras 4.29 a 4.31 muestran el comportamiento gráfico en función de la temperatura para todas las películas y se comparan respecto a la variante de emplear o no agua durante el depósito.

La tabla 4.9 y figura 4.29 muestra que en promedio para la concentración de 0.25 g la razón de oxígeno a zinc es aproximadamente la unidad (la estequiometría ideal es tal que se tiene un átomo de zinc por un átomo de oxígeno) para las películas que son depositadas con la adición de agua. Por otro lado, para esta misma molaridad pero con la variante de no adicionar agua se muestra en promedio que la razón de oxígeno a zinc es del orden de 1.04. Es decir, en promedio las películas se hayan poco más oxidadas.

Para las películas que son depositadas con 0.5, éstas muestran en promedio una estequiometría casi idéntica pero con un valor por debajo de la unidad (tabla 4.10 y figura 4.30). Es decir, se tiene una presencia en promedio mayor de zinc que de oxígeno para la estequiometría ideal. Se encuentra en promedio un valor de 0.87 para las depositadas con la adición de agua y un valor de 0.88 para las depositadas sin la adición de agua. De una manera mucho más ligera se observa una mayor oxidación en las películas depositadas sin la adición de agua con respecto a aquéllas que llevan agua.

Un comportamiento parecido al que se observa para 0.5 g es observado en las películas de ZnO depositadas con 1 g de Zn(AcAc), en la tabla 4.11 y figura 4.31.

Muestra	Agua	T <sub>s</sub> (°C)	Razón O/Zn
J5M1	Si	300	0.96 ± 0.02
J5M2	Si	400	1.02 ± 0.02
J5M3	Si	500	0.98 ± 0.01
J5M4	Si	600	1.04 ± 0.01
<b>Promedio</b>			<b>1.00 ± 0.03</b>
J5M5	No	300	1.02 ± 0.01
J5M6	No	400	1.03 ± 0.02
J5M7	No	500	1.00 ± 0.04
J5M8	No	600	1.10 ± 0.02
<b>Promedio</b>			<b>1.04 ± 0.03</b>

Tabla 4.9. Razón O/Zn de las películas de ZnO depositadas con 0.25 g de Zn(AcAc).

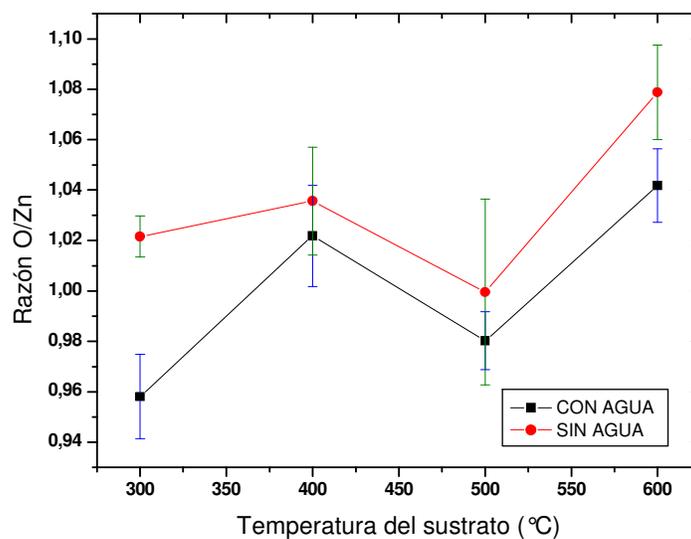
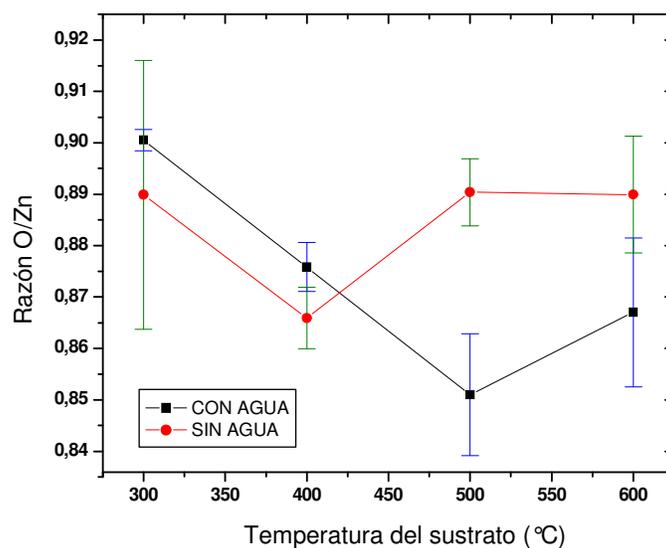


Figura 4.29. Relación oxígeno/zinc en películas con molaridad de 0.25 g (Zn(AcAc))/100ml(N,N-DMF).

Muestra	Agua	T <sub>s</sub> (°C)	Razón O/Zn
J2M1	Si	300	0.90 ± 0.01
J2M3	Si	400	0.87 ± 0.01
J2M5	Si	500	0.85 ± 0.01
J2M7	Si	600	0.87 ± 0.01
<b>Promedio</b>			<b>0.87 ± 0.01</b>
J2M2	No	300	0.89 ± 0.03
J2M4	No	400	0.86 ± 0.01
J2M7	No	500	0.89 ± 0.01
J2M8	No	600	0.89 ± 0.01
<b>Promedio</b>			<b>0.88 ± 0.01</b>

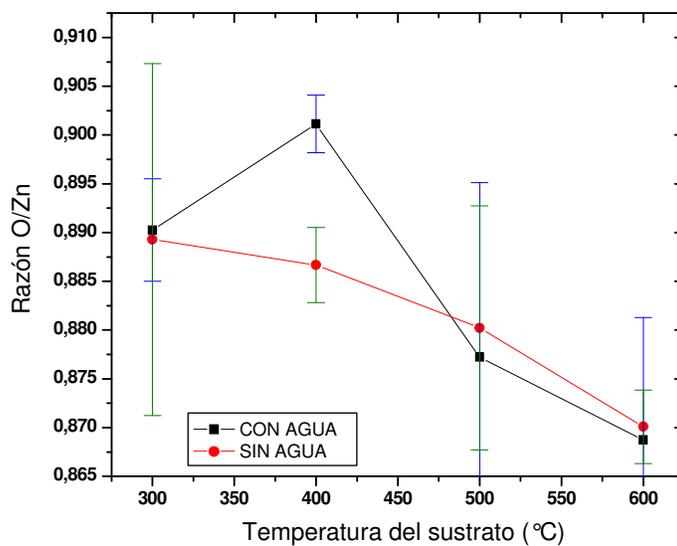
**Tabla 4.10. Relación O/Zn con desviación estándar de películas con 0.5 g (Zn(AcAc))/100ml(N,N-DMF).**



**Figura 4.30. Relación oxígeno/zinc en películas con molaridad de 0.5 g (Zn(AcAc))/100ml(N,N-DMF).**

Muestra	Agua	T <sub>s</sub> (°C)	Razón O/Zn
J3M1	Si	300	0.89 ± 0.01
J3M3	Si	400	0.90 ± 0.01
J3M5	Si	500	0.88 ± 0.02
J3M7	Si	600	0.87 ± 0.01
<b>Promedio</b>			<b>0.88 ± 0.01</b>
J3M2	No	300	0.89 ± 0.02
J3M4	No	400	0.89 ± 0.01
J3M7	No	500	0.88 ± 0.01
J3M8	No	600	0.87 ± 0.01
<b>Promedio</b>			<b>0.88 ± 0.01</b>

**Tabla 4.11. Relación O/Zn con desviación estándar de películas con 1.0 g (Zn(AcAc))/100ml(N,N-DMF).**

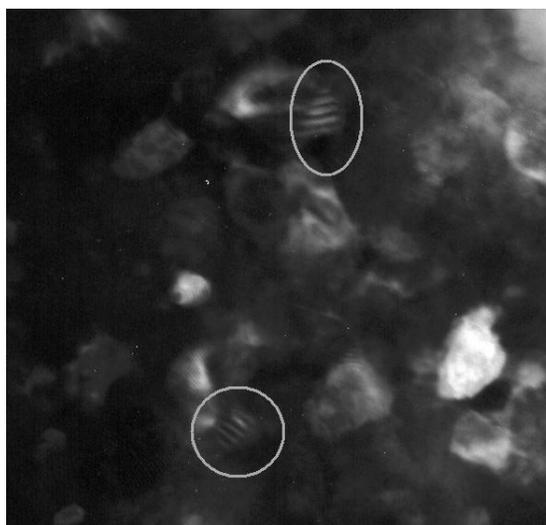


**Figura 4.31. Relación oxígeno/zinc en películas con molaridad de 1.0 g (Zn(AcAc))/100ml(N,N-DMF).**

#### 4.1.2.4 TEM

Se eligieron un par de películas de ZnO para ser preparadas para microscopía electrónica de transmisión. Se eligieron como conjunto representativo aquéllas que fueron depositadas a 500 °C con una molaridad de 0.5 g de Zn(AcAc), con y sin la adición de agua. Las figuras 4.32 y 4.33 se muestran dos micrografías representativas. Las micrografías muestran la presencia de cristales pequeños y ordenados dentro de las películas de ZnO. Para tener una estimación del tamaño de los cristales y la ampliación de las micrografías, la región contenida dentro de los círculos blancos es del orden de 20 nm. La presencia de los pequeños cristales muestra la característica policristalina de las películas de ZnO.

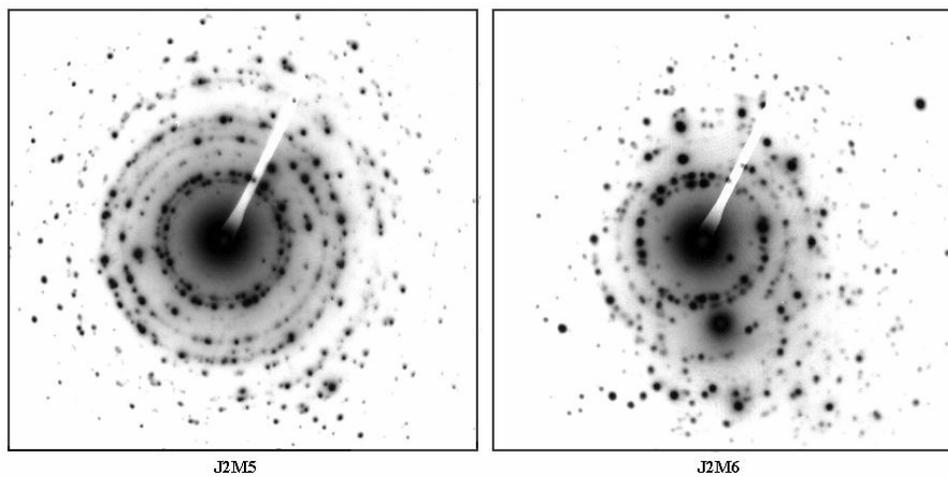
La figura 4.34 muestra el patrón de difracción de electrones obtenido en el mismo microscopio en el cual se aprecia claramente la naturaleza policristalina de las mismas películas.



**Figura 4.32. Micrografía de una película de ZnO depositada a 500 °C con la adición de agua y con una molaridad de 0.5 g Zn(AcAc).**



**Figura 4.33.** Micrografía de una película de ZnO depositada a 500 °C sin la adición de agua y con una molaridad de 0.5 g Zn(AcAc).



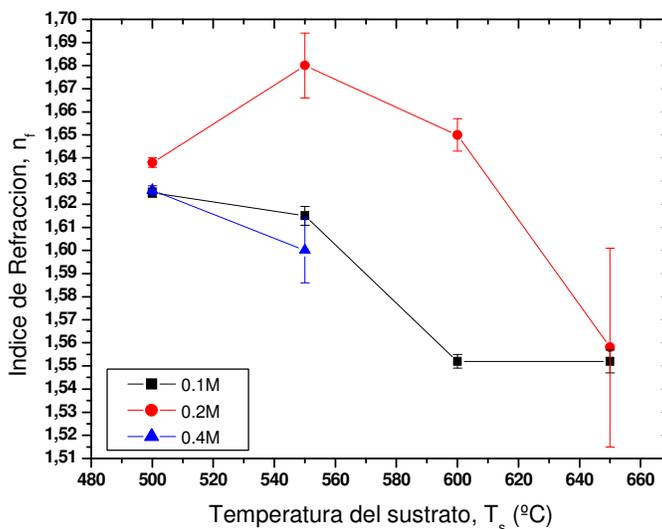
**Figura 4.34.** Patrón de difracción de electrones de las películas de ZnO depositadas a 500°C con la adición de agua (J2M5) y sin la adición de agua (J2M6) utilizando una molaridad 0.5 g Zn(AcAc).

## 4.2 OXIDO DE ALUMINIO ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

### 4.2.1 Caracterización óptica

#### 4.2.1.1 Elipsometría

La figura 4.35 muestra el comportamiento del índice de refracción en función de la temperatura de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas con las molaridades de 0.1, 0.2 y 0.4M. El índice de refracción alcanza valores altos en las películas que son depositadas con la molaridad 0.2M. Para este tipo de películas el índice aumenta con la temperatura hasta alcanzar un valor máximo del orden de 1.66 a la temperatura de 550 °C. Tras alcanzar este valor el índice tiende a disminuir hasta que a la temperatura de 650 °C, se alcanza un valor de 1.55. El valor máximo que se alcanza (~ 1.66), es similar al reportado en películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de buena calidad [110]. Las películas que se depositaron con una mayor molaridad (0.4M), o menor molaridad (0.1M), resultaron con un valor del índice de refracción más bajo con el incremento de la temperatura.



**Figura 4.35. Índice de refracción en películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con molaridades de 0.1, 0.2 y 0.4M.**

La razón de depósito fue también determinada por elipsometría en este tipo de películas, figura 4.36. Las razones de depósito resultan como máximo de hasta 5 Å/s en las películas depositadas con la molaridad de 0.2M.

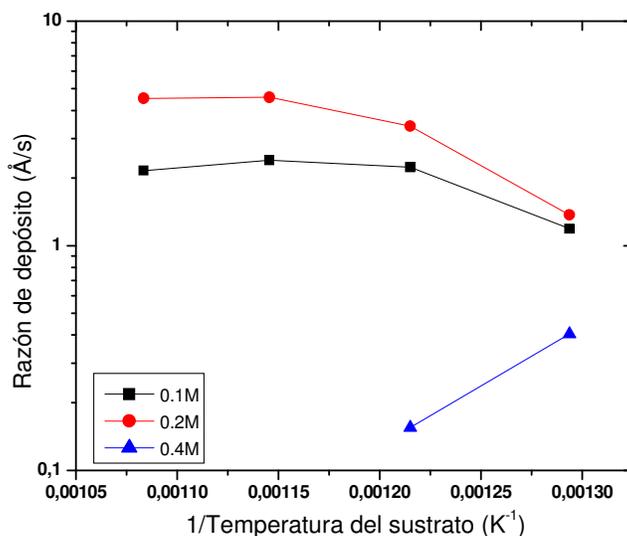
Las razones de depósito para las películas que fueron depositadas con la molaridad de 0.1 ó 0.4M resultaron más bajas. En algunos casos las razones resultaron extremadamente bajas por ejemplo en las películas depositadas con 0.4M a temperaturas de 600 ó 650 °C, en las que prácticamente no hubo depósito.

La figura 4.36 muestra la razón de depósito en gráficos de tipo Arrhenius. Las películas depositadas con 0.2M de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  en la N,N-DMF presentan un comportamiento exponencialmente dependiente con la temperatura. Esto indica probablemente que la adsorción o consumo de los reaccionantes sobre la superficie del sustrato es débil [10]. Probablemente toda la materia que llega a la superficie es consumida de manera lenta. La energía de activación calculada en el rango de temperatura de 500 a 650 °C presenta un valor de  $45.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ .

En el caso de las películas que son depositadas con la molaridad de 0.1M presentan un comportamiento que depende también exponencialmente con la temperatura en la región baja (de 500 a 600 °C). En esta región el crecimiento de las películas puede ser también regulado por la adsorción de los reaccionantes hacia la superficie del sustrato. La energía de activación que es calculada en esta región de temperatura es de  $30.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ .

Para esta molaridad (0.1M), y a la más alta temperatura de depósito (600-650 °C), la razón o crecimiento de la película disminuye. Es decir, un crecimiento no tan pronunciado, tendiendo más bien a mantenerse constante o a disminuir se observa en el rango de temperaturas de 600 a 650 °C. En este rango de temperatura probablemente toda la materia ha sido ya consumida y por lo tanto la razón viene limitada ya por la difusión de materia hacia la superficie del sustrato.

Las películas depositadas con la molaridad de 0.4M presentan una razón mucho más baja que con la molaridad 0.2 y 0.1M. Para esta molaridad y a partir de 600 °C no hubo depósito de las películas. Este efecto no es comprendido hasta el momento.



**Figura 4.36. Razón de depósito de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas con molaridades de 0.1, 0.2 y 0.4M.**

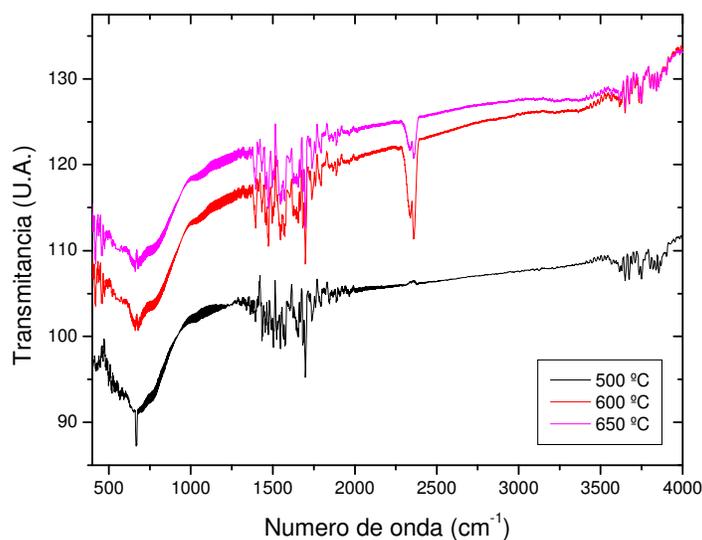
#### 4.2.1.2 IR

Las figuras 4.37 a 4.42 muestran los espectros de infrarrojo de las películas de óxido de aluminio depositadas a las diferentes temperaturas y con molaridades de 0.1, 0.2 y 0.4M. Las figuras 4.37 a 4.39 muestran los espectros de las películas depositadas con 0.1, 0.2 y 0.4M a las diferentes temperaturas, respectivamente. Las figuras 4.40 a 4.42 muestran los espectros depositados a 500, 600 y 650 °C con las diferentes molaridades.

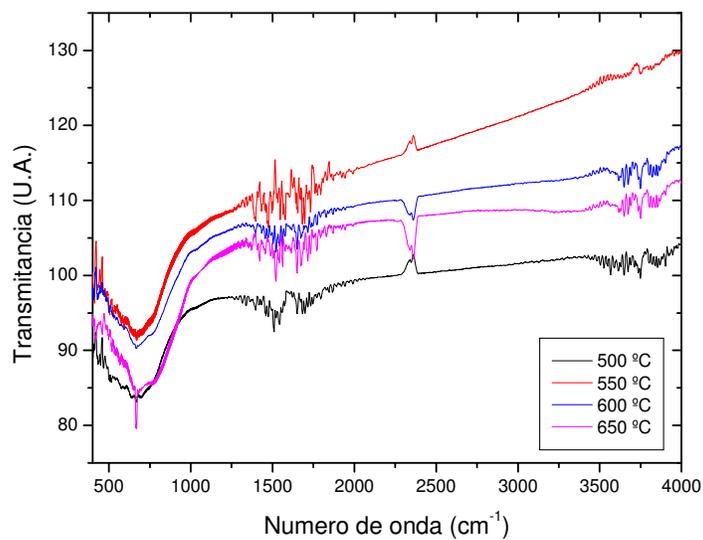
La banda característica del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  centrada entre 500 y 900  $\text{cm}^{-1}$  es observada en todos los espectros. Esta banda corresponde al traslape del modo de doblamiento del O-Al-O que aparece en 650-700  $\text{cm}^{-1}$  y al modo de alargamiento del Al-O en 750-850  $\text{cm}^{-1}$  [111]. La presencia de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) se aprecia en la región comprendida entre 1020 y 1050  $\text{cm}^{-1}$ , debido probablemente a la oxidación de la oblea de silicio durante el crecimiento de las películas. Las bandas que se observan alrededor de 1500  $\text{cm}^{-1}$  son debidas muy probablemente a grupos -OH, sin descartar la posibilidad de residuos asociados con carbono, debido probablemente a la influencia del solvente. Otras bandas debidas a grupos

-OH (que se extiende de  $3250-3300\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente), se encuentra apenas perceptible en los espectros de las películas depositadas a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , figura 4.40. Esto permite decir que con mucha probabilidad las películas depositadas a esta temperatura son más compactas y/o densas. Esta banda de grupos -OH sí se encuentra presente a la misma molaridad (0.2), así como a las molaridades de 0.1 y 0.4M, pero a temperaturas de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , figuras 4.41 y 4.42. Este comportamiento parece estar de acuerdo con los resultados del índice de refracción, ya que las películas en donde no se observan este tipo de enlaces presentan altos valores del índice de refracción (mayores a 1.625), indicando con esto que las películas son más compactas o densas.

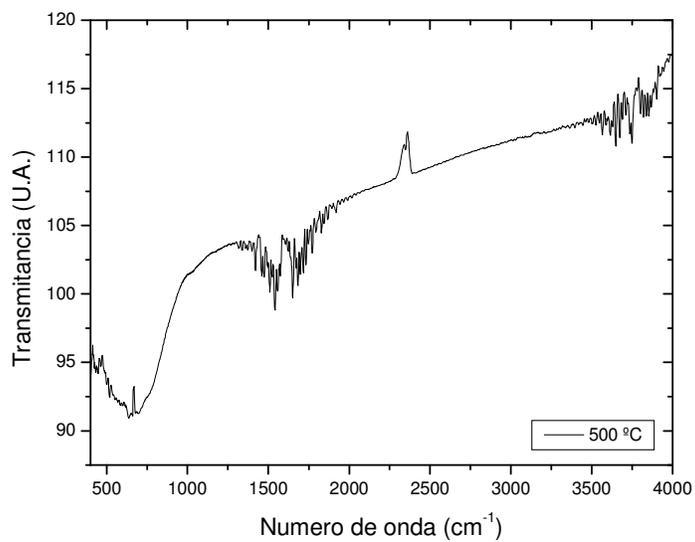
De los resultados de elipsometría e infrarrojo se puede ver que las películas depositadas con una concentración de 0.2M presentan al parecer una mejor calidad que las depositadas con una molaridad de 0.1 ó de 0.4M.



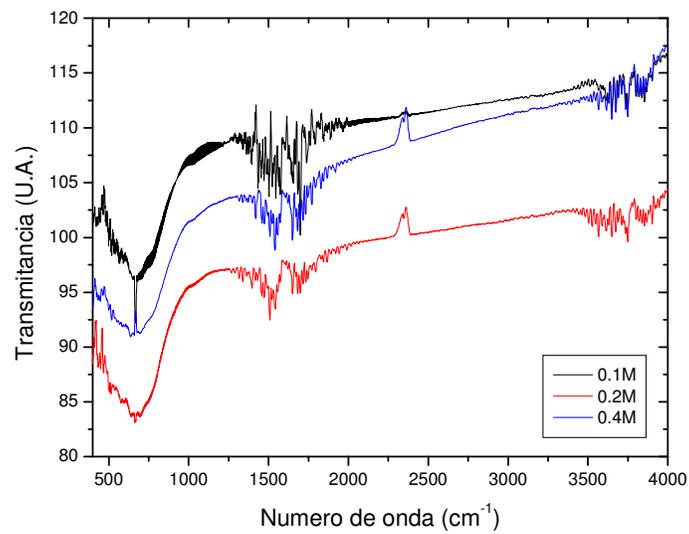
**Figura 4.37. Espectros de infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas con 0.1M.**



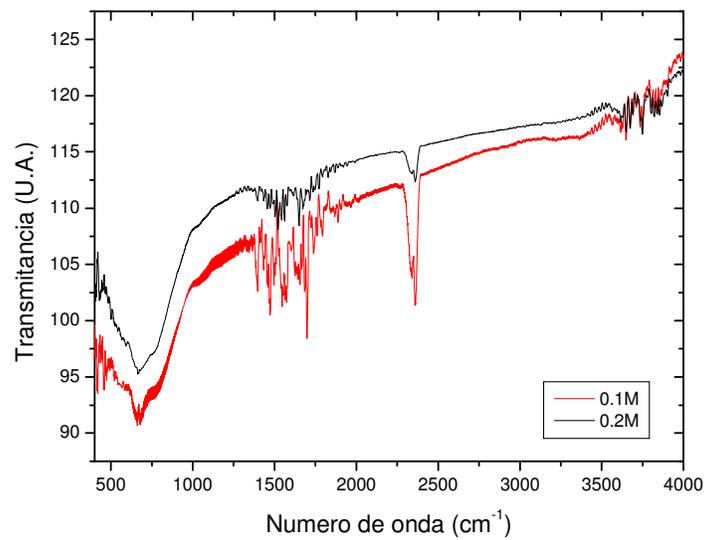
**Figura 4.38. Espectros de infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas con 0.2M**



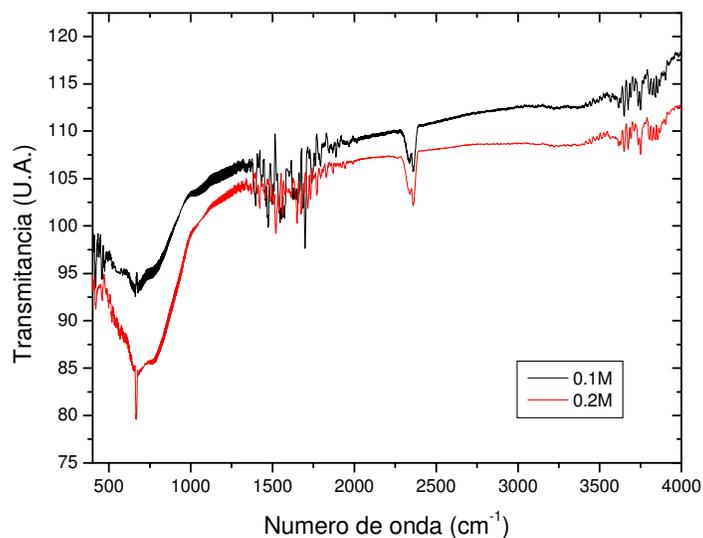
**Figura 4.39. Espectros de infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas con 0.4M**



**Figura 4.40. Espectros de infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas a 500 °C.**



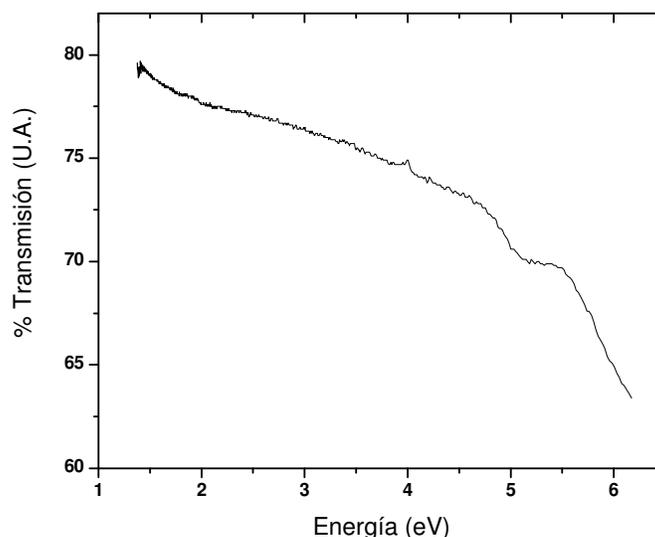
**Figura 4.41. Espectros de infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas a 600 °C.**



**Figura 4.42. Espectros de infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas a 650 °C.**

#### 4.2.1.3 Uv-Vis

La transmisión óptica en el Uv-Vis fue también determinada en un conjunto selecto de películas. Se eligió la molaridad 0.2M para realizar esta medida. La figura 4.43 muestra un gráfico representativo del % de transmisión óptica de una película depositada a 550 °C y con la molaridad de 0.2M. En general el porcentaje de transmisión para las películas depositadas con esta molaridad se encuentra por arriba del 70% en la región de 1.5 a 4 eV, aproximadamente.



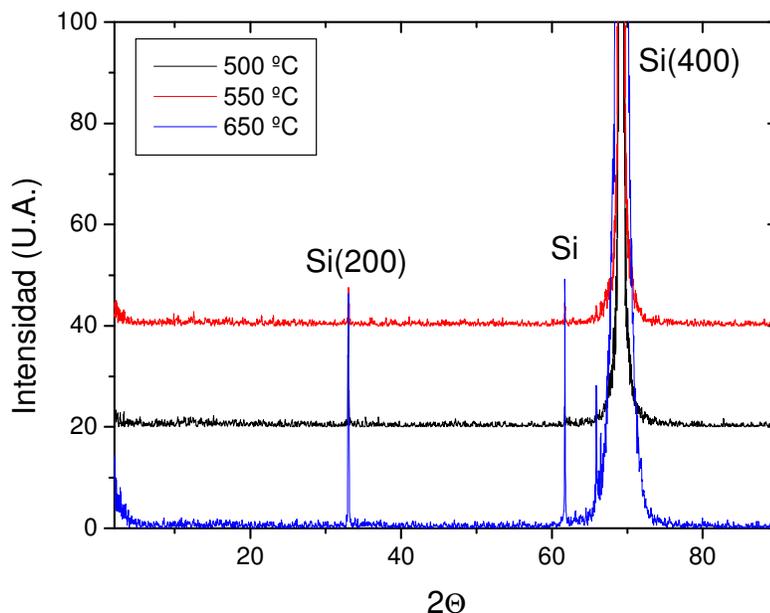
**Figura 4.43. Porcentaje de transmisión óptica de una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  y con una molaridad de  $0.2\text{M}$ .**

## 4.2.2 Caracterización estructural

### 4.2.2.1 XRD

La figura 4.44 muestra un difractograma de rayos x de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que fueron depositadas a  $500$ ,  $550$  y  $650\text{ }^\circ\text{C}$  con una molaridad  $0.2\text{M}$ . Al igual que para las demás molaridades, no se aprecian picos de difracción provenientes de la película en los difractogramas, salvo los debidos al substrato de silicio. Es decir, las únicas reflexiones que se observan son las debidas al substrato de silicio. Este resultado indica que las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que son depositadas con  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  con las diferentes molaridades y temperaturas son prácticamente amorfas.

De la literatura se sabe que generalmente las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son amorfas [47]. Sin embargo, se ha mencionado también que dependiendo de las condiciones de depósito (específicamente una alta temperatura de depósito) o después de un tratamiento térmico posterior al depósito a alta temperatura, la película puede adquirir características policristalinas [48] o cristalinas [57].

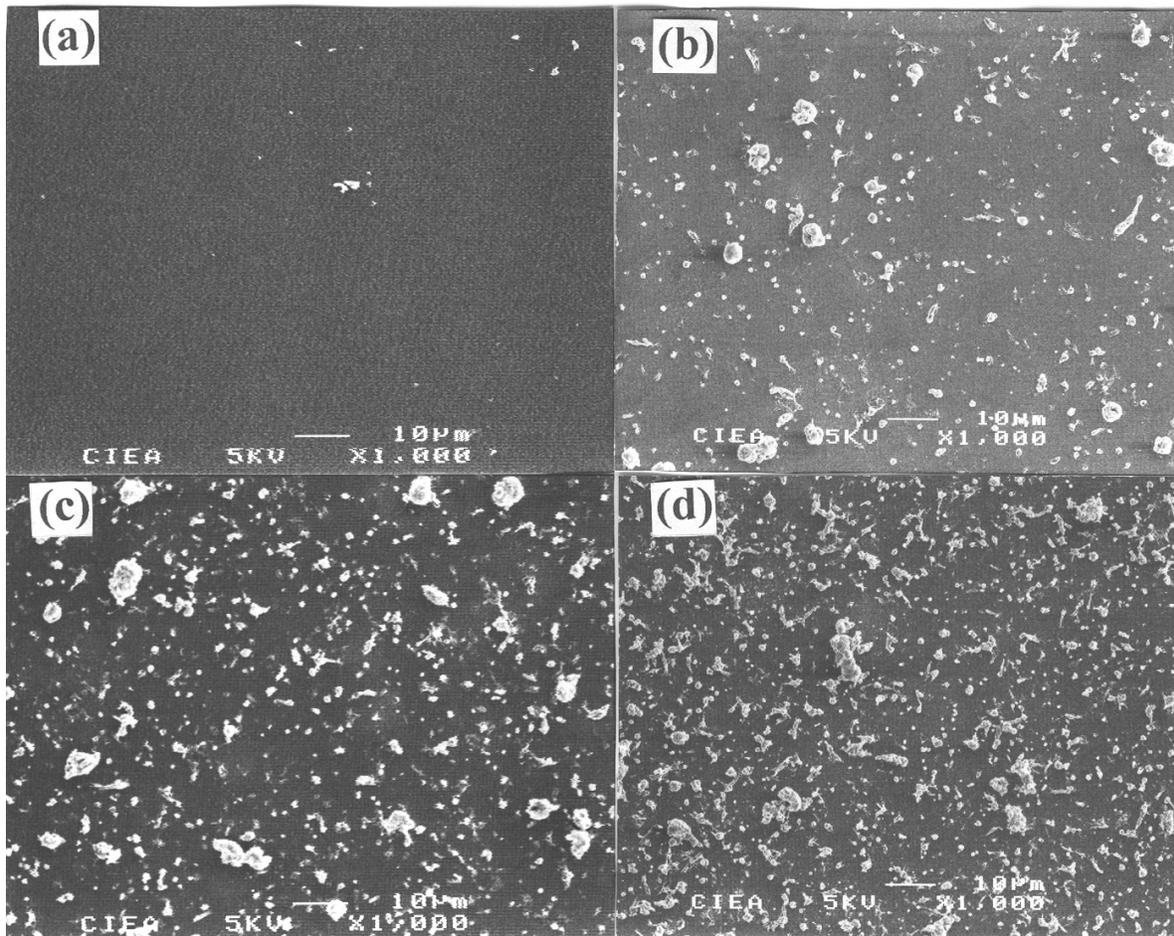


**Figura 4.44. Difractograma de rayos x de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que fueron depositadas a 500, 550 y 650 °C con una molaridad 0.2M.**

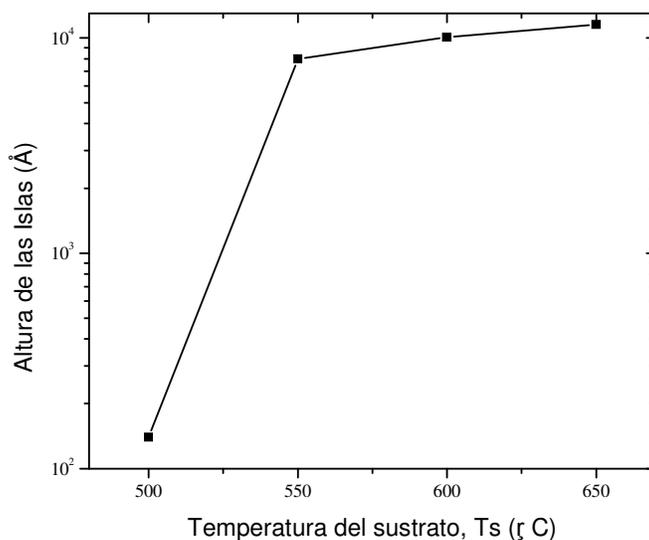
#### 4.2.2.2 SEM

La morfología superficial de las películas fue analizada en el microscopio electrónico de barrido. La morfología para las películas depositadas con la molaridad 0.2M se muestra en la figura 4.45 para las películas que fueron depositadas de 500 a 650 °C. En la figura se observa que las películas son continuas, pero con algunos detalles superficiales en forma de islas que tienden a incrementar en tamaño y densidad conforme la temperatura de depósito se incrementa. La figura 4.46 muestra el comportamiento de la altura promedio de las islas en función de la temperatura de depósito para las películas depositadas con la molaridad de 0.2M. La altura de las islas fue estimada mediante el perfilómetro de superficie.

Las películas se muestran con muchos detalles superficiales debido probablemente al tipo de reactivos que se están empleando. En general se ha mostrado que el empleo de un reactivo de tipo inorgánico da lugar a películas muy rugosas cuando se depositan sobre diversos sustratos; tales como vidrio principalmente.



**Figura 4.45.** Morfología superficial de las películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas con una concentración 0.2M de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a temperaturas de (a) 500 °C, (b) 550 °C, (c) 600 °C y (d) 650 °C.



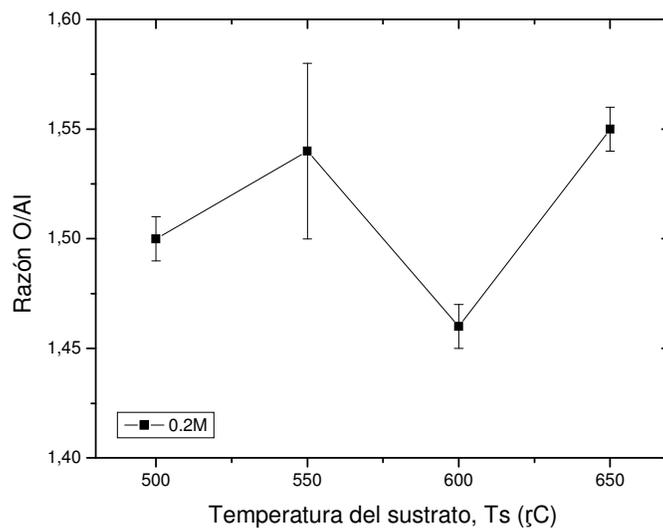
**Figura 4.46. Altura promedio de islas en función de la temperatura para las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas con  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  con una concentración 0.2M.**

#### 4.2.2.3 EDS

La composición química relativa de las películas depositadas con 0.2M fue determinada por espectroscopia por dispersión de energía (EDS). La composición fue determinada tomando al menos 3 puntos diferentes sobre la superficie de cada una de las películas y considerando el promedio. La razón de oxígeno a aluminio fue determinada y se grafica en la figura 4.47. Las películas muestran que la composición es cercana a la del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  teniéndose en promedio un valor de  $1.51 \pm 0.03$ . Esto indica que las películas depositadas con esta molaridad resultan estequiométricas. La tabla 4.12 resume los resultados de la composición química de las películas.

Temperatura (°C)	Razón O/Al
500	1.50 ± 0.01
550	1.54 ± 0.04
600	1.46 ± 0.01
650	1.55 ± 0.01
<b>Promedio</b>	<b>1.51 ± 0.03</b>

**Tabla 4.12.** Composición química de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas con una molaridad de 0.2M.



**Figura 4.47.** Razón atómica de oxígeno a aluminio en las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que fueron depositadas con una molaridad 0.2M.

## 4.2.3 Caracterización eléctrica

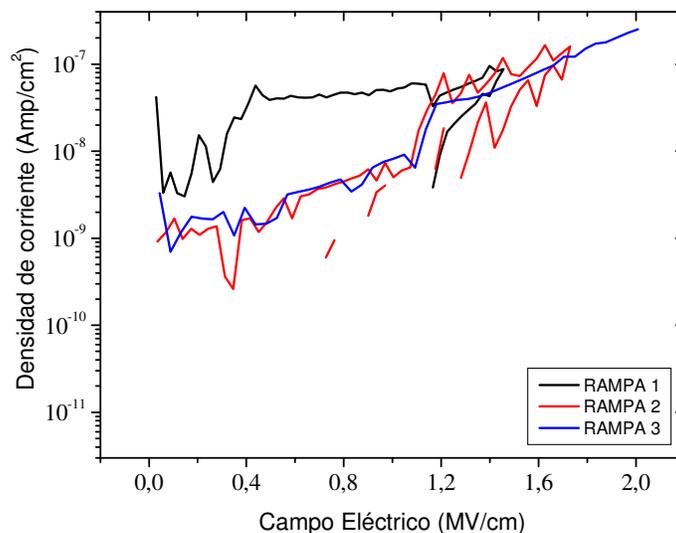
### 4.2.3.1 I-V

Las películas con las mejores características (aquéllas depositadas a 500 °C y con 0.2M) fueron incorporadas en estructuras MOS (Metal-Oxido-Semiconductor). La figura 4.48 muestra tres rampas de I-V realizadas a un capacitor de una película preparada con las mejores condiciones. Se observa que estas películas pueden soportar campos eléctricos de hasta 2 MV/cm.

Este valor de campo eléctrico resulta en general bajo cuando se compara con el campo de rompimiento dieléctrico que presentan el mismo tipo de películas pero sintetizadas con reactivos de tipo orgánico como por ejemplo el acetilacetato de aluminio ( $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ ), en donde se tienen valores del campo eléctrico mayores a los 5 MV/cm, [1].

Las características eléctricas de las películas depositadas a temperaturas más altas (550-650 °C), para la misma concentración molar (0.2M), mostraron en general una resistencia dieléctrica más baja. Por otro lado, esta característica no fue posible medir en las películas depositadas con las molaridades de 0.1 y 0.4M. La gran cantidad de defectos superficiales que presentan las películas, observadas en microscopia de barrido, puede ser la causa de tener valores bajos en la resistencia dieléctrica de las películas.

Sin embargo, hasta donde se sabe, no había habido trabajos enfocados a medir este tipo de característica en películas que son sintetizadas a partir de reactivos inorgánicos, como lo es el nitrato de aluminio. En este sentido, el trabajo realizado en esta tesis es considerada como una contribución original.



**Figura 4.48. Rampas de I-V de una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y con una molaridad de  $0.2\text{M}$ .**

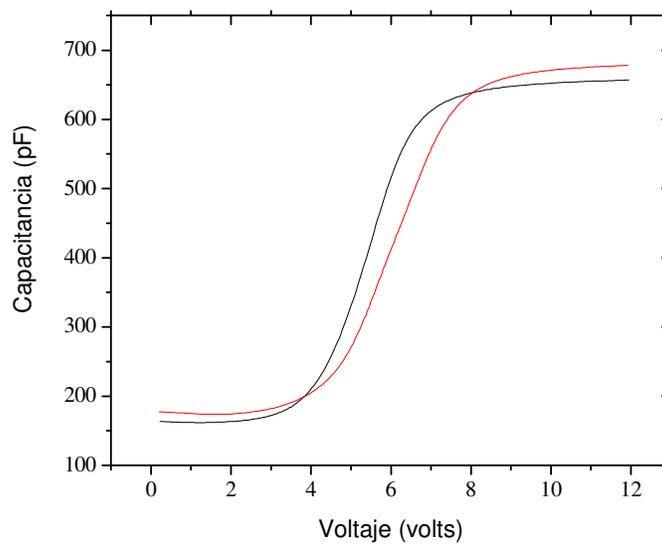
#### 4.2.3.2 C-V

Las medidas de capacitancia contra voltaje fueron también realizadas al mismo tipo de muestras, es decir, en las películas depositadas con la molaridad  $0.2\text{ M}$  y a las diferentes temperaturas, figura 4.49. La constante dieléctrica fue calculada con la ayuda de la expresión para la capacitancia de un capacitor de placas paralelas;  $C = \frac{\kappa\epsilon_0 A}{d}$ , donde  $\kappa$  es la constante dieléctrica del óxido,  $\epsilon_0$  es la permitividad del espacio vacío,  $A$  es el área del capacitor y  $d$  es el espesor de la película.

Para el cálculo de  $\kappa$  se consideró la región de acumulación en las curvas C-V. Para las películas depositadas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y con una molaridad de  $0.2\text{M}$ , el valor de la constante dieléctrica resultó del orden de  $7.95 \pm 0.66$ . Este valor corresponde a una película de óxido de aluminio de buena calidad, [1,112].

En resumen, las buenas propiedades dieléctricas de las películas depositadas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  con  $0.2\text{M}$ , es debido probablemente a que del conjunto de películas depositadas, son estas las

que presentan una más baja densidad, así como una distribución más baja en el tamaño de las islas o defectos de superficie, así como a mejores propiedades ópticas y estructurales.



**Figura 4.49. Curvas de Capacitancia-Voltaje de una película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositada a 500 °C con una concentración de 0.2M.**

## Capítulo 5. Conclusiones

De los resultados y discusión antes expuestos se pueden dar las siguientes conclusiones con respecto al trabajo realizado en Oxido de Zinc (ZnO) y en Oxido de Aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### 5.1 Oxido de Zinc (ZnO)

- a) Películas de óxido de zinc de buena calidad óptica y estructural fueron depositadas con la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, usando como fuente de zinc acetilacetonato de zinc (Zn(AcAc)) y dimetilformamida (N,N-DMF) como solvente.
  
- b) Películas de ZnO con altos índices de refracción fueron obtenidas para las concentraciones de 0.25, 0.5 y 1 g de Zn(AcAc). Las películas depositadas sin la adición de agua y con 0.5 g de Zn(AcAc) resultaron con índices de refracción cercanos a 1.84. Se observó además que la adición de agua tiende a reducir casi en general el índice de refracción de las películas para todas las concentraciones trabajadas.
  
- c) La razón de depósito de las películas resultó proporcional a la concentración de las soluciones. Sin embargo, casi en todos los casos resultó menor con la variante de adicionar agua durante el depósito. Razones de depósito cercanas a los 6 Å/s son obtenidas para aquellas depositadas con 1 g de Zn(AcAc) y sin la adición de agua. Valores en el rango de 0.5 a 1 Å/s se obtuvieron en las películas depositadas con 0.25 g de Zn(AcAc). Las energías de activación resultaron en promedio en el orden de 13.9 y  $8.1 \frac{kJ}{mol}$ , para aquellas depositadas con y sin la adición de agua.
  
- d) Las películas resultaron con un ancho de banda prohibida del orden de 3.37 y 3.40 eV para las que fueron depositadas sin la adición de agua, con y sin tratamiento térmico respectivamente, con porcentajes de transmisión en el Uv-vis mayores al 80% en los mejores casos.

e) Por difracción de rayos x y difracción de electrones en el microscopio electrónico de transmisión se determinó que las películas son policristalinas. Por XRD se observó que las películas se orientaron en la dirección (002) tras ser tratadas térmicamente a 450 °C en una atmósfera de aire.

f) Las películas resultaron casi en general con una morfología rugosa y con composición química muy cercanas a la ideal.

## **5.2 Oxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

a) Películas estequiométricas de óxido de aluminio, depositadas sobre silicio fueron obtenidas, hasta donde se sabe por primera vez a partir de una fuente inorgánica de aluminio usando nitrato de aluminio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) disuelto en un solvente orgánico, la N,N-DMF.

b) El solvente empleado hizo posible el depósito de las películas sobre sustratos de silicio con buenas propiedades ópticas, estructurales y eléctricas.

c) Las películas resultaron ser amorfas, transparentes y estequiométricas con índices de refracción cercanos a 1.66, para las que fueron depositadas con una concentración 0.2M.

d) las películas resultaron casi libres de enlaces –OH para temperaturas de hasta 550 °C cuando son depositadas con la molaridad 0.2M.

e) Las películas depositadas pueden soportar campos eléctricos cercanos a 2.0 MV/cm y muestran una constante dieléctrica cercana a 7.95.

### 5.3 Sugerencias y trabajo a futuro

- En base a la literatura consultada se sugiere dar continuidad a la caracterización eléctrica del ZnO en alguna aplicación específica como lo es el sensado de gases contaminantes y alcoholes.
- Para el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede hacerse una investigación de las características dieléctricas del óxido, con espesores reducidos, sin que exista un menoscabo en la capacidad de sostener voltaje.

### 5.4 Productos de este trabajo

#### 5.4.1 Presentaciones en congresos

Presentación del trabajo: *Structural and optical properties of sprayed ZnO thin Films* en el XXI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vacío, Mazatlán, Sin. del 1 de Octubre al 5 de Octubre de 2001.

Presentación del trabajo: *Películas delgadas de ZnO obtenidas por spray pirólisis utilizadas como sensores de monóxido de carbono* en el XXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vacío en Veracruz, Ver. del 30 de Septiembre al 4 de Octubre de 2002.

Presentación del trabajo: *Obtención y caracterización de películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas sobre c-Si a partir de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y N,N-DMF por spray pirólisis* en el XXIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vacío en Huatulco, Oax. del 29 de Septiembre al 2 de Octubre de 2003.

#### 5.4.2 Artículos publicados

*Aluminum oxide thin films deposited on silicon substrates from  $Al(NO_3)_3$  and an organic solvent by spray pyrolysis.* PHYSICA STATUS SOLIDI (A) VOL.199 issue 2. pp. 227-232 (2003).

*Películas delgadas de óxido de aluminio con constante dieléctrica alta depositadas por rocío pirolítico a partir de precursores orgánicos e inorgánicos.* REVISTA MEXICANA DE FÍSICA 51, suplemento 2. 79-82 (2005).

## *Bibliografía*

- [1] **Miguel Angel Aguilar Frutis.**  
Tesis de doctorado. Depto. de Física. CINVESTAV-IPN, México, D.F. 1999.
- [2] **P.E.J. Flewitt, R.K. Wild.**  
PHYSICAL METHODS FOR MATERIALS CHARACTERISATION.  
Institute of physics publishing (1994).
- [3] **José de Jesús Araiza Ibarra.**  
Tesis de doctorado. Depto. de Física. CINVESTAV-IPN, México, D.F. 2001.
- [4] **O. Saadane, C. Longead, S. Lebib, P. Roca I Cabarrocas.**  
Thin Solid Films **427** (2003) 241.
- [5] **J. Aranovich, A. Ortiz, R.H. Bube.**  
J. Vac. Sci. Technol. **16**, No. 4 (1979) 994.
- [6] **P. Sredhara R., G. Raghupathi C., S. Uthanna, B. Srinivasulu N., P. Jayarama R.**  
Solid State Communications, **77**, No.12 (1991) 899.
- [7] **G. Frank, E. Kauer, H. Köstlin.**  
Thin Solid Films **77**, Metallurgical and protective coatings (1981) 107.
- [8] **H. Nanto, T. Minami, S. Shooji, S. Takata.**  
J. Appl. Phys. **55** No. 4 (1984) 1029.
- [9] **G. Haacke.**  
Ann. Rev. Mater. Sci. **7** (1977) 73.
- [10] **J.L. Vossen, W. Kern.**  
THIN FILM PROCESSES. Academic Press (1978).
- [11] **H. Sato, T. Minami, T. Miyata, S. Takata, M. Ishii.**  
Thin Solid Films **246** (1994) 65.
- [12] **C. Messaoudi, D. Sayah, M. Abd-Lefdil.**  
Phys. Stat. Sol. (a) **151** (1995) 93
- [13] **S. E. Demian.**  
J. Mat. Sci.: Materials in Electronics **5** (1994) 360.
- [14] **S. Major, A. Banerjee, K. L. Chopra, K. C. Nagpal.**  
Thin Solid Films **143** (1986) 19.
- [15] **K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt.**  
Appl. Phys. Lett. **68**, No.3 (1996) 403.
- [16] **K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. Caruso, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas.**  
Journal of Luminescence **75** (1997) 11.
- [17] **A. Pfahnl.**  
J. Electrochemical Society **109**, No. 6 (1962) 502.

- [18] **D. J. Goyal, C. M. Agashe, B. R. Marathe, M. G. Takwale, V. G. Bhide.**  
J. Mat. Sci. Lett. **11** (1992) 708.
- [19] **M. Krunk, E. Mellikov.**  
Thin Solid Films **270** (1995) 33.
- [20] **P. Pushparajah, A. Kariem A., S. Radhakrishna.**  
J. Phys. D Appl. Phys. **27** (1994) 1518.
- [21] **H. H. Afify, S. A. Nasser, S. E. Demian.**  
J. Mat. Sci. Materials in electronics **2** no.3 (1991) 152.
- [22] **B. J. Lokhande, P. S. Patil, M. D. Uplane.**  
Physics B **302-303** (2001) 59.
- [23] **P. Mitra, A. P. Chatterjee, H. S. Maiti.**  
J. Mat. Sci. Materials in electronics **9** (1998) 441.F.
- [24] **P. Mitra, A. P. Chatterjee, H. S. Maiti.**  
Materials Letters **35** (1998) 33.
- [25] **A. P. Chatterjee, P. Mitra, A. K. Mukhopadhyay.**  
J. Mat. Sci. **34** (1999) 4225.
- [26] **Paraguay D., M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis, W. Estrada L.**  
Thin Solid Films **373** (2000) 137.
- [27] **T. Seiyama, A. Kato, K. Fujushi, M. Nagatoni.**  
Analytical Chemistry, **34** no.11 (1962) 1502.
- [28] **M. Janda, A. Kubovy.**  
Kristal und Technik **11**, no. 10 (1976) 53.
- [29] **J. McK Nobbs, F. C. Gillespie.**  
J. Phys. Chem. Solids **31** (1970) 2353.
- [30] **V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, I. W. Boyd.**  
Appl. Phys. Lett. **65** no.23 (1994) 2963.
- [31] **G. Exarhos, S. K. Sharma.**  
Thin Solid Films **270** (1995) 27.
- [32] **S. Giancaterina, S. Ben Amor, E. M. Bachari, G. Baud, M. Jacquet, C. Perrin.**  
Surface and Coatings Technology **138** (2001) 84.
- [33] **B. Hahn, M. Wörz, G. Heindel, E. Pschorr-Schoberer, W. Gebhardt.**  
Mat. Sci. Forum **287-288** (1998) 339.
- [34] **J. S. Kim, H. A. Marzouk, P. J. Reucroft, C. E. Hamrin, Jr.**  
Thin Solid Films **217** (1992) 133.
- [35] **Y. Sato, S. Sato.**  
Thin Solid Films **281-282** (1996) 445.
- [36] **M. Tammenmaa, T. Koskinen, L. Hiltunen, L. Niinistö, M. Leskelä.**  
Thin Solid Films **124** (1985) 125.

- [37] **L. Znaidi, G. J. A. A. Soler Illia, S. Benyahia, C. Sanchez, A. V. Kanaev.**  
Thin Solid Films **428** (2003) 257.
- [38] **P. Wu, Y-M. Gao, J. Baglio, R. Kershaw, R. Dwight, A. Wold.**  
Mat. Res. Bull. **24** (1989) 905.
- [39] **M. G. Ambia, M. N. Islam, M. Obaidul Hakim.**  
Solar Energy Materials and Solar Cells **28** (1992) 103.
- [40] **S. Major, A. Banerjee, K. L. Chopra.**  
Thin Solid Films **122** (1984) 31.
- [41] **B. Joseph, K. G. Gopchandran, P. V. Thomas, P. Koshy, V. K. Vaidyan.**  
Materials Chemistry and Physics **58** (1999) 71.
- [42] **C. Eberspacher, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube.**  
Thin Solid Films **136** (1986) 1.
- [43] **Juan Carlos Alonso Huitrón.**  
Tesis de doctorado. Facultad de ciencias, UNAM. México, D.F. 1991.
- [44] **K. H. Zaininger, A. S. Waxman.**  
IEEE Transactions on Electron Devices **16** No. 4 (1969) 333.
- [45] **R. A. Abbott, T. I. Kamins.**  
Solid State Electronics, **13** (1970) 565.
- [46] **Y. C. Kim, H. H. Park, J. S. Chun, W. J. Lee.**  
Thin Solid Films **237** (1994) 57.
- [47] **Y. Zhao, Y. Qian, W. Yu, Z. Chen.**  
Thin Solid Films **286** (1996) 45.
- [48] **B. Hirschauer, S. Söderholm, G. Chiaia, U. O. Karlsson.**  
Thin Solid Films **305** (1997) 243.
- [49] **M. Ritala, H. Salomiemi, M. Leskelä, T. Prohaska, G. Friedbacher, M. Grasserbauer.**  
Thin Solid Films **286** (1996) 54.
- [50] **E. Ferrieu, B. Pruniaux.**  
J. Electrochemical Society: Solid State Science **116**, No. 7 (1969) 1008.
- [51] **C. Falcony, A. Ortiz, J. M. Domínguez, M. H. Farías, L. Cota-Araiza, G. Soto.**  
J. Electrochemical Society **139** No. 1 (1992) 267.
- [52] **C. Falcony, M. García, A. Ortiz, O. Miranda, I. Gradilla, G. Soto, L. Cota-Araiza, M. Farías, J. C. Alonso.**  
J. Electrochemical Society **141**, No. 10 (1994) 2860.
- [53] **J. Kolodzey, E. A. Chowdhury, T. N. Adam, G. Q. I. Rau, J. O. Olowolafe, J. S. Suehle, Y. Chen.**  
IEEE Transactions on Electron Devices **47** No. 1 (2000) 121.

- [54] **K. P. Pande, V. K. R. Nair, D. Gutiérrez.**  
J. Appl. Phys. **54**, No. 9 (1983) 5436.
- [55] **R. Ludeke, M. T. Cuberes, E. Cartier.**  
Applied Physics Letters **76**, No. 20 (2000) 2886.
- [56] **A. Paranjpe, S. Gopinath, T. Omstead, R. Bubber.**  
J. Electrochemical Society **148**, No. 9 (2001) G465.
- [57] **J. A. Aboaf.**  
J. Electrochemical Society **114**, No. 9 (1967) 948.
- [58] **K. M. Schlesier, J. M. Shaw, C. W. Benyon Jr.**  
RCA Review **37** (1976) 358.
- [59] **E. Harari, B. S. H. Royce.**  
Applied Physics Letters **22**, No. 3 (1973) 106.
- [60] **E. Atanasova, P. Kamadjiev, K. Kirov, S. Simeonov.**  
Thin Solid Films **32** (1976) 77.
- [61] **S. S. Yom, W. N. Kang, Y. S. Yoon, J. I. Lee, D. J. Choi, T. W. Kim, K. Y. Seo, P. H. Hur, C. Y. Kim.**  
Thin Solid Films **213** (1992) 72.
- [62] **M. Ishida, I. Katakabe, T. Nakamura, N. Ohtake.**  
Applied Physics Letters **52** No. 16 (1988) 1326.
- [63] **M. Aguilar-Frutis, M. García, C. Falcony.**  
Applied Physics Letters **72** No. 14 (1998) 1700.
- [64] **A. Ortiz, J. C. Alonso.**  
J. Mat. Sci.: Materials in Electronics **12** (2002) 7.
- [65] **A. Ortiz, J. C. Alonso, V. Pankov, A. Huanosta, E. Andrade.**  
Thin Solid Films **368** (2000) 74.
- [66] **R. Kapsa, I. Stará, D. Zeze, B. Gruzza, V. Matolín.**  
Thin Solid Films **317** (1998) 77.
- [67] **V. Matolín, V. Nehasil, L. Bideux, C. Robert, B. Gruzza.**  
Thin Solid Films **289** (1996) 295.
- [68] **C. Hsien L., H. Lei W., M. Hsiung H.**  
Thin Solid Films **283** (1996) 171.
- [69] **T. Kobayashi, M. Okamura, E. Yamaguchi, Y. Shinoda Y. Hirota.**  
J. Appl. Phys. **52**, No. 10 (1981) 6434.
- [70] **A. W. Ott, J. W. Klaus, J. M. Johnson, S. M. George.**  
Thin Solid Films **292** (1997) 135.
- [71] **V. F. Korzo, V. N. Chernyaev.**  
Thin Solid Films **34** (1976) 381.
- [72] **O. B. Ajayi, M. S. Akanni, J. N. Lambi, C. Jeynes, J. F. Watts.**  
Thin Solid Films **185** (1990) 123.

- [73] **O. B. Ajayi, M. S. Akanni, J. N. Lambi, H. D. Burrows, O. Osasona, B. Podor.**  
Thin Solid Films **138** (1986) 91.
- [74] **T. M. Klein, D. Niu, W. S. Epling, W. Li, D. M. Maher, C. C. Hobbs, R. I. Hegde, I. J. R. Baumvol, G. N. Parsons.**  
Applied Physics Letters **75**, No. 25 (1999) 4001.
- [75] **R. B. Comizzoli.**  
RCA Review **37** (1976) 473.
- [76] **J. Saraie, K. Ono, S. Takeuchi.**  
J. Electrochemical Society **136**, No. 10 (1989) 3139.
- [77] **V. A. C. Haanappel, D. v.d. Vendel, H. D. van Corbach, T. Fransen, P. J. Gellings.**  
Thin Solid Films **256** (1995) 8.
- [78] **T. Murayama, T. Nakai.**  
Applied Physics Letters **58**, No. 19 (1991) 2079.
- [79] **W. Koh, S. J. Ku, Y. Kim.**  
Thin Solid Films **304** (1997) 222.
- [80] **T. Murayama, S. Arai.**  
Applied Physics Letters **60**, No. 3 (1992) 322.
- [81] **J. Saraie, J. Kwon, Y. Yodogawa.**  
J. Electrochemical Society: Solid State Science and Technology **132**, No. 4 (1985) 890.
- [82] **J. Saraie, S. F. Ngan.**  
Japanese Journal of Applied Physics **29**, No. 10 (1990) L1877.
- [83] **R. Solanki, W. H. Ritchie, G. J. Collins.**  
Applied Physics Letters **43**, No. 5 (1983) 454.
- [84] **M. P. Singh, S. A. Shivashankar, T. Shripathi.**  
International Journal of Modern Physics B **16**, No. 8 (2002) 1261.
- [85] **C. Dhanavantri, R. N. Karekar, V. J. Rao.**  
Thin Solid Films **127** (1985) 85.
- [86] **K. Sawada, M. Ishida, T. Nakamura, N. Ohtake.**  
Applied Physics Letters **52**, No. 20 (1988) 1672.
- [87] **K. Koski, J. Hölsa, P. Juliet.**  
Thin Solid Films **326** (1998) 189.
- [88] **T. C. Chou, T. G. Nieh.**  
Thin Solid Films **221** (1992) 89.
- [89] **W. H. Ha, M. H. Choo, S. Im.**  
Journal of Non-Crystalline Solids **303**, No. 1 (2002) 78.
- [90] **K. Hayama, H. Oyama, T. Okuhara, M. Ishida.**  
Applied Surface Science **117/118** (1997) 503.

- [91] **W. J. DeSisto, Y. T. Qian, C. Hannigan, J. O. Edwards, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold.**  
Mat. Res. Bull. **25** (1990) 183.
- [92] **T. N. Vasilevskaya, R. I. Zakharchenya.**  
Phys. Solid State **38**, No. 10 (1996) 1711.
- [93] **A. J. Maeland, R. Rittenhouse, W. Lahar, P. V. Romano.**  
Thin Solid Films **21** (1974) 67.
- [94] **M. Nyman et al.**  
J. Am. Ceram. Soc., **80** (5), (1997) 1231-1238.
- [95] **M. S. Tomar, F. J. García.**  
Prog. Crystal Growth Charact. **4** (1981) 221.
- [96] **A. Tiburcio S.**  
Superficies y Vacío **1** (1989) 102.
- [97] **G. Blandenet, M. Court, Y. Lagarde.**  
Thin Solid Films (Metallurgical and protective coatings) **77** (1981) 81.
- [98] **J.C. Viguié, J. Spitz.**  
J. Electrochemical Society: Solid State Science and Technology **122**, No. 4 (1975) 585.
- [99] **M. N. Islam, T. B. Gosh, K. L. Chopra, H. N. Acharya.**  
Thin Solid Films **280** (1996) 20.
- [100] **Arturo Maldonado Alvarez.**  
Tesis de doctorado. Depto. Ing. Eléctrica. CINVESTAV-IPN, México, D.F. 1997.
- [101] **The wurzite structure.url**  
<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/b4.html>
- [102] **P. T. Moseley, J. O. Norris and D. E. Williams.**  
Techniques and Mechanisms in Gas Sensing. Ed. Adam Hilger. Bristol, Philadelphia and New York. 1991.
- [103] **P.T. Moseley and B. C. Tofield.**  
Solid State Gas Sensors. Ed. Adam Hilger. Bristol, Philadelphia and New York. 1987.
- [104] **The Corundum structure**  
[http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/d5\\_1.html](http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/d5_1.html)
- [105] **R. Greef.**  
“Ellipsometry, a versatile tool in surface analysis” in SURFACE ANALYSIS TECHNIQUES AND APPLICATIONS. Eds. D.R.Randell and W.Neagle. Royal society of chemistry (1990).
- [106] **Ing. Delfino Cornejo Monroy**  
Tesis de maestria: “Efectos de los parámetros de deposición y sustrato sobre las propiedades estructurales y ópticas de películas delgadas de ZnO”. CICATA-IPN, México, D.F. 2006.

[107] **B. D. Cullity.**

Elements of x-ray diffraction. Adison Wesley, 3ra. ed. 1956

[108] **E. D. Olsen.**

Modern Optical Methods of Analysis. McGraw-Hill, 1975.

[109] **M. Ohring.**

The materials science of Thin Films. Academic Press, Inc. 1992.

[110] **W.A. Pliskin.**

J. Vac. Sci. Technol. **14** (1977) 1064.

[111] **Y. Catherine.**

J. Electrón. Mater. 17 (1988) 127.

[112] **R. Solanki, et al.**

Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 454.