



FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA, ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS TRANSPARENTES DE ÓXIDOS DE ESTAÑO, CIRCONIO Y ZINC

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

Doctor en Tecnología Avanzada

PRESENTA

M. en C. Lilia Martínez Pérez

Directores de Tesis: Dr. Orlando Zelaya Ángel Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

MÉXICO D. F., JULIO DE 2005



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad deMéxico, D.F.siendo las11:00horas del día27del mes deMayodel2005se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designadapor el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación deCICATA-IPNpara examinar la tesis de grado titulada: Fabricación y Caracterización Optica, Estructural yEléctrica de Películas Delgadas Transparentes de Oxidos de Estaño, Zinc y Circonio

Presentada por el alumno:		
Martínez	Pérez	Lilia
Apellido paterno	materno	nombre(s)
		Con registro: A 0 1 0 7 2 0
aspirante al grado de: Doc	tor en Tecnología Av	vanzada
Después de intercambia APROBACION DE LA T disposiciones reglamentar	ar opiniones los ESIS , en virtud de ias vigentes.	miembros de la Comisión manifestaron Si que satisface los requisitos señalados por la
	LA COMISIO	ON REVISORA
	Directo	or de tesis
Dr. Miquel Angel A	Gui L Juillar Frutis	Dr. José Luis Herrera Pérez
Jiménez Pérez	Jose Luis	260
Dr. José Luis Jime	énez Pérez EL PRESIDEN	Dr. Narciso Muñoz Aguirre
-	Dr. José Antonio	Irán Díaz GONTRO DE INVESTIGACION EN CIÊNCIA APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA

CGPI-14



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL COORDINACION GENERAL DE POSTRADO E INVESTIGACION

CARTA CESION DE DERECHOS

	En la Ciudad de Maxico. D. F. el día 3 de	l mes de Junio del año
	2005, el (la) que suscribre M.C. Lilia Martine	alumno (a) del
	Programa de Doctorado an Temolosía Avanzada con p	número de registro A010720,
	adscrito a <u>C1CATA-Legaria</u>	, manifiesta que es autor (a)
	intelectual del presente trabajo de Tesis	bajo la dirección de
	Dr. Orlando Zelava Angel y cede lo	os derechos del trabajo intitulado
"	Fabrica ción y Caracterización Optica, Estivitural y Eléctrica de Película	as Beladas Tavienaurits al Instituto
	Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos	v 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 <u>bu ho martin Exanop.com</u>. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

LILIA MARTÍNEZ PÉREZ

Nombre y firma

DEDICATORIA

A DIOS Por permitir el cambio

A DON RAFAEL MUÑOZ Por aceptar el cambio

A MI BEBE METZTLI XANATH Por ser quien cambiara nuestra vida

A NARCIZO

Υ

A MI MAMÁ Por ser los seres más maravillosos

A MIS HERMANAS Y HERMANOS Por todo su apoyo y comprensión

> A EL POPOCHON Por que ya forma parte de mí

Agradecimientos

Mi reconocimiento y profundo agradecimiento a:

Dr. Orlando Zelaya Ángel y Dr. Miguel A. Aguilar Frutis por su enseñanza, apoyo y calidez.

Dr. Narcizo Muñoz Aguirre por ser parte importante en este proyecto de superación.

Dr. José Luis Herrera Pérez y al Dr. José Luis Jiménez Pérez por el tiempo dedicado en la revisión de este trabajo, sus valiosos comentarios y sugerencias.

Al Instituto Politécnico Nacional y al Centro de investigación en Ciencia Aplicad y Tecnología Avanzada CICATA-IPN, por todo el apoyo brindado durante la realización de mis estudios de postgrado.

A todo el personal del Programa de Tecnología Avanzada que en los momentos más difíciles me apoyaron y muy especialmente a Lety Cardona por su calidad humana y eficiencia.

Al siguiente personal técnico del Departamento de Física del CINVESTAV-IPN: Marcela Guerrero, Ana Soto, Juan García y Ángel Castillo por la asistencia en las mediciones y sugerencias técnicas.

A mis compañeros y amigos: Paola Uco, Hilda Regis, Laura Garay, Víctor Salinas, Teresa Alejo, Leticia Pérez y Gilberto Alarcón.

Al M. en C. José Alfredo Colín Ávila, Director de la UPIITA-IPN, por su apoyo y calidad humana.

TÍTULO DE TESIS

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA, ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS TRANSPARENTES DE ÓXIDOS DE ESTAÑO, CIRCONIO Y ZINC

INDICE

Tema	a	Página
Resu	men	11
Absti	ract	13
Glosa	ario	14
Capít	tulo 1: Introducción	19
1.1	Usos de las películas delgadas	20
1.2	Desarrollo de películas delgadas	21
1.3	Técnicas de desarrollo de películas delgadas de óxidos metálicos	24
Capít	tulo 2: Antecedentes	26
2.1	Sobre el Oxido de Estaño	26
2.2	Sobre el Óxido de Circonio	27
2.3	Sobre el Óxido de Zinc	28
Capít	tulo 3: Marco teórico	30
3.1	Técnicas de crecimiento de películas delgadas utilizadas en la tesi	s 30
3.1.1	Técnica de Evaporación de Materiales por Haz de Electrones	30
3.1.2	Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico	31
3.1.2.1 Pirólisis		33
3.1.2.	2 El proceso de reacción durante el depósito	33
3.1.2.3 Materiales Fuente		35
3.1.3	Un poco de cinética de crecimiento de Películas Delgadas	36
3.2	Técnicas de caracterización	37
3.2.1	Técnica de Reflexión Interna Total	37
3.2.2	Difracción de rayos X (DRX)	40
3.2.3	Espectroscopía de Energía de Rayos X Dispersados (EDS)	43
3.2.4	Microscopía de Fuerza Atómica.	45
3.2.5	Perfilometría	47
3.2.6	Elipsometría	48
3.2.7	Espectroscopía de Absorción UV-vis	51
3.2.8	Método de cuatro puntas para la caracterización eléctrica	52

Capít	tulo 4: Objetivos	55
4.1	Objetivo general:	55
4.2	Objetivos específicos:	55
Capít	tulo 5: Descripción de los experimentos	56
5.1	Desarrollo de películas delgadas de SnO ₂ y su aplicación	
	en la detección de gases	56
5.1.1	Descripción de la preparación de la parte activa en base a	
	películas delgadas de SnO ₂	56
5.1.2	Mediciones de RIT	57
5.1.3	Definición de la respuesta ante gases a partir de mediciones	
	experimentales de RIT	58
5.2	Crecimiento de películas delgadas de ZrO ₂	60
5.3	Crecimiento de películas delgadas de ZnO	61
Capít	tulo 6: Resultados y Discusión	63
6.1	Detección de un flujo de CO ₂ usando películas delgadas de SnO ₂	63
6.2	Caracterización estructural y óptica de películas delgadas ZrO ₂	67
6.2.1	Caracterización estructural	67
6.2.2	Caracterización óptica mediante RIT	68
6.2.3	Caracterización óptica mediante elipsometría espectral	70
6.3	Caracterización estructural, óptica y eléctrica	
	de películas delgadas ZnO	72
6.3.1	Caracterización estructural	72
6.3.2	Caracterización óptica mediante espectroscopia UV-Vis	78
6.3.3	Caracterización estructural mediante DRX rasantes	80
6.3.4	Caracterización eléctrica	83
Capít	tulo 7: Conclusiones	86
7.1	Trabajo a futuro	87
Refer	rencias	88

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Los paneles de vidrio que forman las paredes exteriores de este edificio tienen una película delgada metálica que refleja una fracción considerable de la luz
	exterior. El vidrio reflejante ofrece privacidad, reduce la carga de enfriamiento del edificio cuando hace calor Pag 19
Figura 1 1 1	Los lentes de estos binoculares están recubiertos con una película delgada
1 iguiu 1.1.1	cerámica que reduce los refleios y protege el vidrio más blando contra
	ravones Pag 21
Figura 1.3.1.	Esquema general de la configuración experimental de las técnicas physical
1.18414 1.10111	vapour deposition (PVD) y chemical vapour deposition (CVD)Pag. 25
Figura 3.1.1	Esquema de una cámara de depósito de una EvaporadoraPag. 31
Figura 3.1.2	Montaje experimental del sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico asistido con
	una fuente adicional de aguaPag. 32
Figura 3.1.2.2	Esquema de depósito de la solución nebulizada para el proceso de Rocío
	Pirolítico en función de la temperatura de substratoPag. 34
Figura 3.1.3.1	Esquema de los procesos atómicos que determinan el crecimiento de las
	películas delgadasPag. 36
Figura 3.1.3.2	Modos de crecimiento de las películas delgadas (a) Crecimiento capa-por-capa
	(b) Crecimiento capa- más isla y (c) Crecimiento por islasPag. 36
Figura 3.2.1.1	Reflexión y refracción en una interfaz para dos medios con tres grupos de
	campos eléctricos correspondientes a haz incidente, haz reflejado y haz
	transmitido. Los círculos representan los vectores que señalan hacia fuera del
	plano de la hoja que es el plano de incidenciaPag. 38
Figura 3.2.1.2	Reflexión Interna Total (RIT)Pag. 40
Figura 3.2.1.2	Difracción de rayos X por un objeto y Ley de BraggPag. 41
Figura 3.2.3.1	Esquema del proceso de EDS para una estructura con película delgadaPag. 44
Figura 3.2.4.1	Esquema de un microscopio de fuerza atómicaPag. 46
Figura 3.2.6.1	Reflexión de una onda mostrando sus componentes ortogonales s y pPag. 48
Figura 3.2.6.2	Esquema de un elipsómetro GaertnerPag. 50
Figura 3.2.7.1	Proceso de Absorción: Esquema general de un haz de luz de intensidad lo que
	atraviesa una película delgada perdiendo parte de su energía terminando con
	una intensidad IPag. 51
Figura 3.2.8.1	Método de dos puntas donde se muestra la resistencia de la punta Rp,
resistencia de	contacto Rc, resistencia de propagación Rsp, y resistencia del semiconductor
Rs	Pag. 53
Figura 3.2.8.2	Método de cuatro puntas colínealPag. 53
Figura 5.1.2.1	Configuración experimental para las mediciones de RITPag. 57
Figura 5.1.2.2	Esquema que muestra la configuración de de la parte activaPag. 58
Figura 5.1.3.1	Reflectividad para una interfaz cuarzo-aire (cuadrados). Para un sistema cuarzo-
	películaSnO ₂ (espesor 25.2 nm)-aire (círculos) y para un sistema con una
D	película de SnO_2 de 32.3 nm de espesor (triángulos)Pag. 59
Figura 6.1.1	Medidas de Reflectancia de una película delgada de SnO_2 de 25.5 nm, los
	cuadrados representan las medidas de reflexión cuando la superficie está en
	contacto con aire, los triángulos cuando se hace pasar sobre la superficie un

flujo de 15mL/min de CO ₂ , y los círculos cuando hay 15mL/min	de G
	g. 63
Figura 6.1.2. Selectividad a CO_2 de una película de SnO_2 de 25.5 nm de espesor (círcu	los).
La gráfica a cuadros representa la reflectividad después de suprimir el fluj	o de
CO_2 y hacer fluir N ₂ Pag	g. 64
Figura 6.1.3 Respuesta a flujos diferentes de CO_2 de una película delgada de SnO	$_2$ de
espesor de 32.3 nm, los cuadrados corresponden a un flujo de 10 mL/min	y los
círculos a un flujo de 20 mL/minPag	. 65
Figure 6.1.4 Selectividad en tiempo real de una película de SnO_2 inmediatamente despué	es de
depositarse. El espesor de la película fue de 33.8 nmPag	5. 66
Figura 6.2.1.1 Espectro de Difracción de Rayos X rasantes de una película delgada de A	$2rO_2$
depositada a una temperatura de substrato de 450 °C. Se puede aprecia	r un
plano no identificado	g. 67
Figura 6.2.1.2 Espectro de Difracción de Rayos X rasantes de una película delgada de A	ZrO_2
depositada a una temperatura de substrato de 600 °CPag	. 68
Figura 6.2.2.1 Mediciones de RTT para una película delgada de ZrO_2 de 152 nm de esp	esor
depositada sobre un substrato de cuarzo por el método de evaporación de ha	iz de
electrones. Las mediciones a cuadros corresponden cuando la superficie de	e las
películas se encuentra en contacto con aire. Los puntos y triangulos cua	ando
sobre la superficie de las películas se hace fluir CO_2 en flujos de 5, 15	y 20
mL/min, respectivamentePag	5. 69 T
Figura 6.2.2.2 Respuesta a CO_2 de la película delgada de ZrO_2 de 152 nm de espesor	La
respuesta es mayor que la que presenta el SnO_2 Pag	. 69
Figura 6.2.5.1 Valores del indice de refracción como función de la longitud de onda obien	
por elipsometria espectral de dos modulos [81]. Cuando la temperatura	
Eigure 6.2.2.2. Tago de gradimiento de los polículos delgados de ZrO	. 70
Figura 6.2.1.1 Palación Bugasidad/Tamparatura da palículas delgadas de ZiO ₂ Pag	$\frac{1}{7n0}$
riguia 0.5.1.1 Kelacion Kugosidad/ Temperatura de penculas deigadas de ZhO sin agua y	ZIIO 7 73
Figura 6.3.1.2 Pazón de denosito (nm/min) ó tasa de crecimiento de películas delgada	5.75 s.da
$\frac{7n0}{2} \sin \alpha \cos \alpha = \sqrt{2n0} \cos \alpha \cos $	5 UC
Figure 6.3.1.3 Imágenes SEM de películas de $7nO_{2}$ a T = 300 °C (a) y a T = 500	3.75
Figure 0.5.1.5 imagenes SENV de penedias de ZhO $a T_s = 500$ C (a) y a $T_s = 500$ (b)	- 74
Figure 6.3.1.4 Imágenes MEA de películas de $7nO_{2}$ a T = 300 °C (a) (escala 5 × 5 µm ×	, , , ,
Figure 0.5.1.4 imagenes WIFA de peneulas de ZhO a $T_s = 500$ C (a) (escala 5 × 5 µm × 200 nm /div)	400
Figure 6.3.1.5 Imágenes de MEA de películas de ZnO_{12} a T = 500 °C sin adición de agu	75
Tiguie 0.5.1.5 intragenes de MITA de peneuras de ZhO a $T_s = 500$ C, sin adición de agu	. 75
$(assale 1 \times 1 \text{ um} \times 40 \text{ nm} / div) \times asn adjation da agua (b) (assale 1 \times 1 \text{ um})$. 75 a (a)
(escala $1 \times 1 \ \mu\text{m} \times 40 \ \text{nm} \ /\text{div}$) y con adición de agua (b) (escala $1 \times 1 \ \mu$. 75 a (a) .m × 76
(escala $1 \times 1 \ \mu m \times 40 \ nm \ /div$) y con adición de agua (b) (escala $1 \times 1 \ \mu$ 150 nm /div)Pag.	. 75 a (a) .m × .76 .77
(escala 1 × 1 μm × 40 nm /div) y con adición de agua (b) (escala 1 × 1 μ 150 nm /div)Pag. Figura 6.3.1.6 Se muestra la estequiometría de las películas de ZnOPag. Figura 6 3 2 1 Espectros de transmitancia UV Vis de películas delgadas de ZnOPag.	. 75 a (a) .m × .76 .77 .78
 (escala 1 × 1 μm × 40 nm /div) y con adición de agua (b) (escala 1 × 1 μ 150 nm /div)Pag. Figura 6.3.1.6 Se muestra la estequiometría de las películas de ZnOPag. Figura 6.3.2.1 Espectros de transmitancia UV-Vis de películas delgadas de ZnOPag. Figura 6.3.2.2 Estimación del band gan óntico de las películas de ZnOPag. 	. 75 a (a) .m × .76 .77 .78 .80
 (escala 1 × 1 μm × 40 nm /div) y con adición de agua (b) (escala 1 × 1 μ 150 nm /div)Pag. Figura 6.3.1.6 Se muestra la estequiometría de las películas de ZnOPag. Figura 6.3.2.1 Espectros de transmitancia UV-Vis de películas delgadas de ZnOPag. Figura 6.3.2.2 Estimación del band gap óptico de las películas de ZnOPag. 794 Figura 6.3.3.1 Bayos X rasantes de películas delgadas de ZnO sin agua 	. 75 a (a) .m × 76 .77 .78 .80 .81
 (escala 1 × 1 μm × 40 nm /div) y con adición de agua (b) (escala 1 × 1 μ 150 nm /div)Pag. Figura 6.3.1.6 Se muestra la estequiometría de las películas de ZnOPag. Figura 6.3.2.1 Espectros de transmitancia UV-Vis de películas delgadas de ZnOPag. Figura 6.3.2.2 Estimación del band gap óptico de las películas de ZnOPag. 79. Figura 6.3.3.1 Rayos X rasantes de películas delgadas de ZnO asistida con region 	. 75 a (a) .m × 76 .77 .78 .80 .81
 (escala 1 × 1 μm × 40 nm /div) y con adición de agua (b) (escala 1 × 1 μ 150 nm /div)Pag. Figura 6.3.1.6 Se muestra la estequiometría de las películas de ZnOPag. Figura 6.3.2.1 Espectros de transmitancia UV-Vis de películas delgadas de ZnOPag. Figura 6.3.2.2 Estimación del band gap óptico de las películas de ZnOPag. Figura 6.3.3.1 Rayos X rasantes de películas delgadas de ZnO sin aguaPag. Figura 6.3.3.2 Rayos X rasantes de películas delgadas de ZnO asistida con rocío 	. 75 a (a) .m × 76 .77 .78 .80 .81 o de .82
 (escala 1 × 1 μm × 40 nm /div) y con adición de agua (b) (escala 1 × 1 μ 150 nm /div)Pag. Figura 6.3.1.6 Se muestra la estequiometría de las películas de ZnOPag. Figura 6.3.2.1 Espectros de transmitancia UV-Vis de películas delgadas de ZnOPag. Figura 6.3.2.2 Estimación del band gap óptico de las películas de ZnOPag. Figura 6.3.3.1 Rayos X rasantes de películas delgadas de ZnO sin aguaPag. Figura 6.3.4 1 Mediciones de resistividad eléctrica (Ω-cm) en función de la temperatur 	. 75 a (a) .m × 76 .77 .78 -80 .81 o de .82 a de

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.2.2.1	Método de Difracción de Rayos X	Pag. 42
Tabla 6.2.3.1	Espesores de las películas de ZrO ₂ ajustando modelo de Sellmeier [82]	o los datos de elipsometría con el Pag 71

Resumen

Es sumamente conocida la importancia del desarrollo de películas delgadas de nuevos materiales en base a óxidos de metales por su amplia gama de aplicaciones en las industrias: microelectrónica, de fabricación de celdas solares, dispositivos opto electrónicos, sensores, catalizadores, etc.. Sus propiedades dieléctricas, semiconductoras, ópticas y catalíticas se han optimizado exitosamente de acuerdo a la aplicación deseada. Por ejemplo, películas delgadas de óxido de aluminio se aplican como compuertas dieléctricas en transistores y como soportes de catalizadores. También películas delgadas de óxido de zinc se usan como sensor de gas y el óxido de zinc dopado con aluminio como conductor transparente en celdas solares. Así podríamos continuar la lista de aplicaciones para cada uno de los tipos de películas delgadas de óxidos metálicos a la fecha desarrollados.

Durante el trabajo de tesis se desarrollaron películas delgadas de algunos óxidos metálicos por las técnicas de evaporación y/o rocío pirolítico con propiedades idóneas para su aplicación en sensores de gases. La característica común de los tres tipos de películas delgadas desarrolladas, SnO₂, ZrO₂ y ZnO, es su alta transparencia a la luz visible, lo que además las hace candidatos importantes para diversas aplicaciones en el área de la opto electrónica. Se obtuvieron películas delgadas de dióxido de estaño (SnO₂) y se utilizaron para detectar flujos de dióxido de carbono (CO₂) aprovechando sus propiedades ópticas adecuadas. Las propiedades ópticas de películas delgadas de dióxido de circonio (ZrO₂) desarrolladas fueron adecuadas para su aplicación como sensores de gas CO₂ presentando buena selectividad y sensibilidad. Es importante mencionar que la detección de CO2, usando películas delgadas SnO2 y ZrO2 inmediatamente después de ser evaporadas, se llevó a cabo mediante el método de Reflexión Interna Total sin calentar la muestra, es decir a temperatura ambiente. Es también importante señalar que; aunque las propiedades ópticas de las películas delgadas de ZrO₂ sintetizadas por rocío pirolítico ultrasónico fueron buenas, éstas mostraron una respuesta a flujos de CO₂ muy pequeña, casi imperceptible. El resultado anterior lo atribuimos a que no se hicieron las mediciones en películas de ZrO2 frescas. Por último, se determinaron las condiciones óptimas para el crecimiento de películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico con propiedades eléctricas y ópticas ideales para ser aplicadas como sensores de gases. También, se desarrolló una nueva ruta de crecimiento de las películas de ZnO por rocío pirolítico que resultó en el mejoramiento de sus propiedades conductoras. Esta nueva ruta, que consistió en la aplicación de rocío de agua a la salida del vapor de la solución de crecimiento no se había reportado en la literatura científica. Las películas delgadas de ZnO sintetizadas tienen una estructura policristalina hexagonal wurtzite. Las películas de ZnO fueron además tratadas térmicamente en una atmósfera de Hidrógeno Molecular (H₂) y mostraron mejoría en su característica conductora, reduciendo su resistividad eléctrica hasta en cuatro ordenes de magnitud ($\rho = 2.7 \times 10^{-2} \Omega$ -cm) respecto de aquellas que se depositaron sin la adición de rocío de agua y sin el tratamiento térmico (4 x 10² Ω-cm).

Abstract

It is very important to develop metal oxide thin films because of their diverse industrial applications: In microelectronic industry, solar cells, optoelectronic devices, sensors, catalysts, so on. Their physical properties like dielectric, semiconductor, optical and catalytic have been improved in accordance with someone specific application. For example, aluminum oxide thin films have applications as dielectric gates in transistors and how catalytic supports. Zinc oxide thin films are used as active parts in gas sensors and aluminum doped zinc oxide is used as a transparent electrode in solar cells.

In this thesis work, some metal oxide thin films were got using evaporation and/or spray pyrolysis techniques for gas sensing applications. The common characteristic of the SnO₂, ZrO₂ and ZnO thin films is their high transparency in the visible range; such property could also be exploited in diverse applications of the optoelectronic area. Tin oxide (IV) (SnO₂) thin films were electron evaporated and used as carbon dioxide (CO₂) flux detectors. Zirconium dioxide (ZrO₂) thin films with good optical properties were growth by electron beam evaporation and were studied as CO₂ gas sensors presenting good selectivity and sensibility. It is important to mention that the CO₂ detection, using SnO₂ and ZrO₂ thin films immediately after their deposition, was carried out by means of the Total Internal Reflection method without sample heating which means the detection was at room temperature. Also, no fresh ultrasonic pyrolized ZrO₂ thin films were researched showing very low response to CO₂ fluxes. Finally, good zinc oxide (ZnO) thin films for gas sensing applications were obtained by means of the ultrasonic spray pyrolisis method. Also, a new route on the spray pyrolisis method was developed for ZnO thin films resulting in better conductive films. Such new route, no reported in scientific literature, consists on the addition of a water spray in a parallel flux to the chemical solution spray. ZnO thin films have a hexagonal wurtzite polycrystalline structure. The most important fact on ZnO thin films was the improvement of their electric conductivity by means of a thermal post-treatment in a H₂ molecular reducing atmosphere. The ZnO films shown a decreasing of about four orders of magnitude in their electrical resistivity ($\rho = 2.7 \times 10^{-2} \Omega$ -cm) with respect to that no water spray added and no the thermal treated (4 x $10^2 \Omega$ -cm).

13

GLOSARIO

<u>ADSORCION</u>.- Atraer y retener en la superficie de un cuerpo moléculas o iones de otro cuerpo. El adsorbente y el adsorbato tienden a formar un compuesto. En general, el proceso de adsorción física puede invertirse con facilidad; por el contrario, la quimisorción es difícil de revertir y generalmente tiene lugar con mayor lentitud que en el caso anterior. La capa adsorbida en la adsorción física puede variar en espesor, desde una molécula a muchas moléculas, debido a que las fuerzas de Van der Waals se pueden extender desde una capa de moléculas a otras. En cambio, la quimisorción no puede, por sí misma, dar lugar a una capa de más de una molécula de espesor, debido a la especificidad del enlace entre el adsorbente y el adsorbato. Sin embargo, cabe que capas subsiguientes de varias moléculas puedan estar físicamente adsorbidas sobre la primera capa.

Algunas de las reacciones industriales más importantes comprenden la catálisis heterogénea es decir, el uso de un catalizador presentado en una fase distinta a las especies reaccionantes, usualmente un catalizador sólido en contacto con una disolución gaseosa o líquida de los reactivos. Tal catálisis, superficial o heterogénea, se cree que se efectúa por adsorción química de los reactivos sobre la superficie del catalizador. Los catalizadores de superficie se emplean en los convertidores catalíticos de los automóviles para convertir substancias que pueden ser contaminantes atmosféricos, por ejemplo CO y NO en substancias inocuas, por ejemplo CO_2 y N_2 .

A temperatura constante, la cantidad adsorbida aumenta con la concentración de adsorbato y la relación entre la cantidad adsorbida (x) y la concentración (C) de la disolución en el equilibrio, se conoce como **isoterma de adsorción**. Sólo a muy bajas concentraciones x es proporcional a C. Por regla general, la cantidad adsorbida se incrementa menos de lo que indicaría la proporcionalidad a la concentración, lo que se debe a la gradual saturación de la superficie.

<u>ACETILACETONATOS</u>.- Compuestos de tipo organometálico cuya fórmula general se expresa como $M^x(C_5H_7O_2)$ donde M representa al ion metálico y x su valencia. Este tipo de compuestos se usan frecuentemente como materiales fuente para el depósito de películas delgadas por la técnica de rocío pirolítico.

DIFRACCION DE RAYOS X.- Dispersión o interferencia constructiva de fotones de rayos-X debida a la estructura cristalina de un material. es una técnica que consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

DIFRACTOGRAMA DE RAYOS "X".- Espectro (obtenido mediante un difractómetro) resultante de la difracción de rayos-X al incidir sobre un material. Con ayuda de la Ley de Bragg se obtiene la información estructural (del material bajo estudio) disponible en este fenómeno.

DIFRACTOMETRO DE RAYOS "X".- Aparato de barrido electromecánico empleado para obtener un patrón de difracción de rayos-X de un determinado material.

ELIPSOMETRIA.- Técnica de caracterización óptica que utiliza luz elípticamente polarizada para determinar el estado de polarización de una onda reflejada por una superficie. De dicha luz reflejada se obtiene información sobre constantes ópticas (índice de refracción, coeficiente de absorción), características superficiales (espesor de capas superficiales, rugosidad) y volumétricas (densidad de los materiales, contenidos de huecos, multicapas.

ESTRUCTURA CRISTALINA.- Átomos que se agrupan en el espacio en arreglos regulares, ordenados, repetitivos, periódicos. Salvo en algunos casos, las sustancias presentan un ordenamiento periódico en los átomos y moléculas. Si el ordenamiento periódico permanece en todo el espacio que ocupa la sustancia, se dice que está cristalizada.

ESTRUCTURA AMORFA.- Pero si no se observa una disposición periódica y ordenada de las entidades se dice que la sustancia no está cristalizada o que es amorfa. Entre ambos extremos hay posibilidades.

EVAPORACION DE MATERIALES POR HAZ DE ELECTRONES.- Evaporar el material a depositar calentando el contenedor por medio de un haz de electrones proveniente de un filamento o cañón, hasta lograr la temperatura de fusión del material y sublimarlo.

INDICE DE REFRACCION.- Se utiliza la letra **n** para representar el índice de refracción del material, y se calcula por la siguiente fórmula:

$$n = \frac{c}{v}$$

Donde: n : índice de refracción del medio en cuestión

c: velocidad de la luz en el vacío $(3x10^8 \text{ m/s})$

v: velocidad de la luz en el medio.

Es decir que es la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y en el medio.

LEY DE BRAGG.- Relación que representa la manera en la cual se refractan los rayos "X".

LEY DE REFRACCION.- Cuando un haz de luz que se propaga en un medio ingresa a otro distinto, este sufre una reflexión en la interfaz en una cantidad de intensidad y una refracción (cambio de dirección del haz) en el medio en el cual ingresa. A la relación que nos muestra como ocurre este fenómeno se conoce como Ley de la Refracción (Ley de Snell).

$$n_1 sen \theta_1 = n_2 sen \theta_2$$



<u>PELICULAS DELGADAS</u>.- Estructura de material con espesor de 0.1 μm hasta unos 300 μm.

PERFILOMETRIA.- Interacción de una punta de diamante muy aguda con alguna superficie en el régimen repulsivo de fuerzas escaneando la superficie a analizar en una dimensión para obtener "el perfil" transversal de la misma. A dicho dispositivo se le conoce como Perfilómetro y nos sirve para determinar espesores de películas, rugosidad promedio, tamaño de grano promedio.

<u>PIROLISIS</u>.- Reacción química asistida térmicamente.

<u>PIROSOL</u>.- La atomización de la solución se realiza mediante un generador ultrasónico.

<u>ROCIO PIROLITICO</u>.- Técnica de depósito de materiales en forma de películas. Consiste en la atomización de una solución líquida sobre un substrato caliente donde los constituyentes de la solución reaccionan químicamente para formar una película.

<u>REFLEXION INTERNA TOTAL</u>.- Se llama reflexión interna total al fenómeno que se produce cuando un rayo de luz atravesando un medio de índice de refracción "**n**" más grande que el índice de refracción en el que éste se encuentra se refracta de tal modo que no es capaz de atravesar la superficie entre ambos medios reflejándose completamente. Este fenómeno solo se produce para ángulos de incidencia superiores a un cierto valor crítico, θ_c . Para ángulos

mayores la luz deja de atravesar la superficie y es reflejada internamente de manera total. La reflexión interna total solamente ocurre en rayos viajando de un medio de alto índice refractivo hacia medios de menor índice de refracción. Para que todos los haces de luz se mantengan dentro del núcleo debe darse la reflexión total interna, y esta depende de los índices de refracción y del ángulo de incidencia:



<u>SOLUTO</u>.- Se llama soluto a la sustancia minoritaria en una disolución o, en general, a la sustancia de interés. Lo más habitual es que se trate de un sólido que es contenido en una solución líquida (sin que se forme una segunda fase).La solubilidad de un compuesto químico depende en gran medida de su polaridad.

SOLVENTE.- En química, una **disolución** (del latín *disolutio*) es una mezcla homogénea, a nivel molecular de una o más sustancias (el soluto) disuelta en un fluído (el disolvente). Se denomina **disolvente** a aquella sustancia que permite la dispersión de otra en su seno. Normalmente el disolvente establece el estado físico de la disolución, por lo que se dice que el disolvente es el componente de una disolución que está en el mismo estado físico que la disolución. el disolvente universal es el agua.

Capítulo 1: Introducción

El gran avance científico y tecnológico ha permitido la fabricación y desarrollo de materiales con propiedades físico-químicas adecuadas y/o mejoradas para las diferentes aplicaciones de interés en la industria. Actualmente se intenta obtener mejoras en los materiales, creando nuevos compuestos, sintetizándolos bajo diferentes condiciones, modificando sus propiedades utilizando diferentes tratamientos térmicos, ópticos, químicos, etc. Hoy en día es posible obtener materiales en forma de películas delgadas con propiedades bien definidas para aplicaciones específicas.

Las películas delgadas se utilizaron inicialmente con fines decorativos. En el siglo XVII, los artistas aprendieron a pintar un patrón en un objeto cerámico con una disolución de una sal de plata, calentar después el objeto para causar la descomposición de la sal y dejar una película delgada de plata. La investigación en películas delgadas se considera hoy una ciencia o rama



Figura 1.1 Los paneles de vidrio que forman las paredes exteriores de este edificio tienen una película delgada metálica que refleja una fracción considerable de la luz exterior. El vidrio reflejante ofrece privacidad, reduce la carga de enfriamiento del edificio cuando hace calor.

de la ciencia por muchos de los adelantos en cuanto a desarrollo de instrumentación. La actividad de las películas delgadas deja de ser de aplicación decorativa para convertirse en una ciencia. Esto debido al desarrollo que ha habido en la tecnología del vacío. Además de que se han desarrollado nuevas técnicas de caracterización que pueden dar información in-situ de las

propiedades físicas y químicas de ellas, desde las etapas iniciales del crecimiento de la película [1].

Las películas delgadas pueden fabricarse de diversos materiales, incluidos metales, óxidos metálicos y sustancias orgánicas.

El término película delgada no tiene una definición precisa; en general se refiere a películas cuyo espesor va de 0.1 µm hasta unos 300 µm, y normalmente no se aplica a recubrimientos como pinturas o barnices, que suelen ser mucho más gruesos. Para que una película delgada sea útil, debe poseer todas o casi todas las propiedades siguientes: (a) debe ser químicamente estable en el entorno en el que se usará; debe adherirse bien a la superficie que cubre (el sustrato); (c) debe tener un espesor uniforme; (d) debe ser químicamente puro o tener una composición controlada; y (e) debe tener una baja densidad de imperfecciones. Además de estas características generales, podrían requerirse propiedades especiales para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, la película podría tener que ser aislante o semiconductora, o poseer propiedades ópticas o magnéticas especiales.

Una película delgada se debe adherir al sustrato subyacente para poder ser útil. Dado que la película es inherentemente frágil, depende del sustrato para su apoyo estructural. Tal apoyo sólo se logra si la película queda perfectamente unida al sustrato. Dicha unión se puede establecer mediante fuerzas químicas; es decir, una reacción química en la superficie puede conectar la película con el material subyacente. Por ejemplo, cuando un óxido metálico se deposita en vidrio, las redes de óxido del óxido metálico del vidrio se combinan en la interfaz para formar una zona delgada de composición intermedia. En estos casos las energías de enlace entre la película y el sustrato tienen una magnitud del mismo orden que la de los enlaces químicos, es decir, de 250 a 400 KJ/mol. En algunos casos, empero, la unión entre la película y el sustrato se basa únicamente en fuerzas intermoleculares de Van der Waals y electrostáticas, como podría darse cuando una película al sustrato en tales casos podrían ser sólo del orden de 50 a 100 kJ/mol, así que las películas no son tan robustas.

1.1 Usos de las películas delgadas

Las películas delgadas se usan en microelectrónica como conductores, resistores, condensadores. También se usan ampliamente como recubrimientos ópticos en lentes para

reducir la cantidad de luz reflejada en la superficie del lente y para proteger la lente. Las películas delgadas metálicas se han utilizado desde hace mucho como recubrimientos protectores de metales; por lo regular, se depositan a partir de soluciones empleando corrientes eléctricas, como en el chapeado con plata y el "cromado".



Figura 1.1.1 Los lentes de estos binoculares están recubiertos con una película delgada cerámica que reduce los reflejos y protege el vidrio, más blando, contra rayones.

Las superficies de herramientas metálicas se cubren con películas delgadas cerámicas para aumentar su dureza. Aunque el consumidor no se da cuenta de ello, casi todas las botellas de vidrio que compra están recubiertas con una o más películas delgadas. Las películas se aplican al vidrio con objeto de reducir las rayaduras y la abrasión y aumentar la lubricidad, es decir, la facilidad con que las botellas pueden deslizarse unas contra otras. La película delgada más común es de óxido de estaño (IV), SnO₂.

1.2 Desarrollo de películas delgadas

Las películas delgadas se forman por diversas técnicas, que incluyen depósito al vacío, depósito iónico como "Sputtering" y depósito de vapor químico.

El depósito al vacío se usa para formar películas delgadas de sustancias que se pueden vaporizar o evaporar sin destruir su identidad química. Tales sustancias incluyen metales,

aleaciones metálicas y compuestos orgánicos simples con óxidos, sulfuros, fluoruros y cloruros.

El depósito iónico implica el empleo de un alto voltaje para eliminar material de una fuente, u objetivo. Los átomos desprendidos del objetivo viajan a través del gas ionizado dentro de la cámara y se depositan en el sustrato. La superficie del objetivo es el electrodo negativo, o cátodo, del circuito; el sustrato puede estar conectado al electrodo positivo, o ánodo. La cámara contiene un gas inerte como el argón que se ioniza en el campo de alto voltaje. Los iones, cargados positivamente, se aceleran hacia la superficie del objetivo y chocan contra ella con suficiente energía como para desprender átomos del material objetivo. Muchos de estos átomos se aceleran hacia la superficie del sustrato y, al chocar con ella forman una película delgada.

El depósito iónico se utiliza ampliamente para formar películas delgadas de elementos como silicio, titanio, niobio, tungsteno, aluminio, oro y plata. También se emplea para formar películas delgadas de materiales refractarios como carburos, boruros y nitruros en las superficies de herramientas metálicas, para modificar películas lubricantes suaves como las de disulfuro de molibdeno, y para aplicar recubrimientos ahorradores de energía a vidrio arquitectónico.

En el depósito de vapor químico, la superficie se recubre con un compuesto químico volátil y estable a una temperatura por debajo del punto de fusión de la superficie. Entonces, el compuesto sufre algún tipo de reacción química para formar un recubrimiento adherente estable.

Algunas películas delgadas como tri-óxido de aluminio (Al_2O_3) , tri-óxido de itrio (Y_2O_3) , dióxido de titanio (TiO_2) son muy estudiadas debido a sus diversas aplicaciones por ejemplo en la microelectrónica, como películas dieléctricas usadas en transistores y dispositivos de memoria, permitiendo el incremento de la capacidad de los circuitos integrados. La impurificación de estos materiales y otros similares con elementos de tierras raras da como resultado características luminiscentes con aplicaciones en pantallas planas y dosimetría.

Por otra parte algunas propiedades comúnmente modificables en las películas delgadas son las ópticas, estructurales y eléctricas, principalmente. El mejoramiento de sus propiedades se realiza desarrollándolas con diferentes técnicas en atmósferas diversas, mezclándolas o

impurificandolas con otros materiales, manteniéndolas en tratamientos térmicos durante ó después de su crecimiento, etc., dependiendo del tipo de aplicación requerida.

En este trabajo de tesis se desarrollaron tres tipos de películas delgadas. Películas delgadas de dióxido de estaño a partir de dióxido de estaño hidrato sintetizado por la compañía Sigma-Aldrich. Además, se sintetizaron películas delgadas de dióxido de circonio y óxido de zinc usando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. A continuación mencionaremos las principales características y aplicaciones de cada una de ellas.

Debido a su transparencia grande, su resistividad baja y su estabilidad química apreciable, las películas de dióxido de estaño (SnO₂) puras e impurificadas son usadas hoy en día en equipos de conversión de energía y otras muchas aplicaciones en ingeniería de materiales [2]. Entre los diversos materiales contaminantes, el flúor [3] parece ser el elemento que presenta mayor compatibilidad debido a que tiene un radio iónico parecido al del oxígeno. Una de las aplicaciones más importantes de las películas delgadas de SnO₂ puro es en el área de los sensores.

El óxido de circonio, debido a sus notables propiedades dieléctricas tales como conductividad iónica grande a temperaturas elevadas, constante dieléctrica grande, banda prohibida amplia (bandgap \approx 5-6), conductividad térmica pequeña, temperatura de fusión alta, valor del índice de refracción grande (\rangle 2), resistencia a la corrosión, dureza elevada, etc., lo hace adecuado para una amplia variedad de aplicaciones tales como, desarrollo de películas dieléctricas en dispositivos de la microelectrónica, películas "buffer" para capas superconductoras de alta temperatura de transición, electrolitos sólidos para celdas de combustible, barreras térmicas en forma de películas, materiales con aplicaciones ópticas debido a su excelente comportamiento mecánico y a su buena estabilidad química y térmica, propiedades luminiscentes, sensores de oxígeno, etc.. [4-14]. Actualmente, en algunas aplicaciones de microelectrónica se pretende sustituir al óxido de silicio por el óxido de circonio (ZrO₂), pues este último presenta una permitividad dieléctrica mayor (\geq 30), no desplazado al SiO₂ del todo debido a algunas desventajas que presenta como densidad de estados superficiales alta.

El Óxido de Zinc es un óxido metálico no tóxico con propiedades físicas y químicas excelentes que se aprovecha en una variedad grande de aplicaciones; en la rama de la optoelectrónica y en la industria manufacturera de celdas solares, principalmente. Se utiliza para desarrollar electrodos transparentes y como recubrimiento antireflejante en ventanas ópticas [15,16]. El ZnO se usa también como capa sensible selectiva en las partes activas de los sensores de gas [17]. Otras aplicaciones menos comunes se relacionan con las propiedades piezoeléctricas y fotocatalíticas del óxido de zinc.

1.3 Técnicas de desarrollo de películas delgadas de óxidos metálicos

Existen diversas técnicas de desarrollo de películas delgadas de óxidos metálicos. Las técnicas de preparación de capas, utilizadas en el laboratorio, se basan en la deposición física o química de películas delgadas a partir de la fase vapor ("physical vapour deposition" (PVD) y "chemical vapour deposition" (CVD), respectivamente). En ambos casos, las técnicas se basan en la formación de un vapor del material a depositar, con objeto de que el vapor se condense sobre la superficie del substrato formando una capa delgada. Generalmente el proceso ha de realizarse en vacío o en atmósfera controlada para evitar la interacción del vapor con la atmósfera del aire que contiene materiales contaminantes. Un esquema burdo de las técnicas se muestra en la figura 1.3.1.

En las técnicas físicas (PVD) se parte de un material sólido que se convierte en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con iones energéticos. El material en forma de vapor termina condensándose sobre la superficie del substrato en forma de capa delgada. Ejemplos de éstas técnicas son las de Sputtering y Evaporación Térmica.

En las técnicas químicas (CVD) se parte directamente de gases (a veces en forma líquida que se llevan a su estado de vapor) los cuales mediante reacción dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el substrato. Ejemplos de éstas son la de Depósito por Vapor Químico Molecular (MOCVD), las de depósito a plasma, y la más reciente y sofisticada depósito por haces moleculares epitaxiales (MBE), entre otras.

Una diferencia esencial entre las técnicas de PVD y de CVD es que en las primeras el material a depositar ya existe (en forma de sólido) mientras que en las segundas el material no existe previamente: se sintetiza mediante reacción en fase vapor.

Otras técnicas de preparación de películas delgadas de óxidos metálicos que operan en atmósferas menos controladas, incluyen la oxidación térmica a alta temperatura y la oxidación anódica. Ejemplos de éstas son la de ablación láser y las de electrodeposición, respectivamente.

Finalmente, también se usan algunas técnicas relativamente sencillas y baratas como la de solgel, baño químico y rocío pirolítico. En la parte del desarrollo experimental describiremos en detalle la técnica de evaporación térmica y la de rocío pirolítico ultrasónico las cuales fueron utilizadas en este trabajo de tesis.



Figura 1.3.1. Esquema general de la configuración experimental de las técnicas physical vapour deposition (PVD) y chemical vapour deposition (CVD).

Capítulo 2: Antecedentes

2.1 Óxido de Estaño

Las películas delgadas de dióxido de estaño (SnO_2) son muy utilizadas como partes activas en la detección de gases debido a los cambios en sus propiedades físicas como respuesta ante la adsorción de especies como el CO₂. Por ejemplo, a temperaturas altas, la adsorción de gases promueve cambios apreciables en la resistividad eléctrica de las películas delgadas de SnO₂ [18,19]. Lo cual significa que necesitamos calentar la muestra a temperaturas mayores a los 200 °C dependiendo de la muestra y la especie a detectar. Esto representa una pequeña desventaja con respecto a otro tipo de sensores, principalmente los de sitio y de respuesta rápida cuyos procesos de traducción se desarrollan a temperatura ambiente y de sitio (temperaturas no muy elevadas). Por tanto es conveniente estudiar y utilizar otros métodos de traducción alternativos sobre las partes activas, como los involucrados en los sensores de resonadores de cuarzo y los ópticos. De éstos, los métodos de traducción ópticos en base a películas delgadas como parte activa son los que presentan mejores expectativas [20]. En los últimos años se ha realizado mucha investigación sobre sensores de gas de películas delgadas de SnO₂ dopadas y no dopadas mediante métodos de traducción ópticos. Basándose en el análisis de transmisión de luz se ha definido la respuesta de éste tipo de sensores [21]. En cualquiera de los métodos de traducción, eléctrico u óptico, la adsorción de gas cambia las propiedades físicas de las películas de SnO₂. En el eléctrico, la propiedad física cambiante es la resistividad eléctrica. En el óptico, la propiedad cambiante es la función dieléctrica (índice de refracción y coeficiente de absorción, para algunos casos).

Por otro lado, es muy conocido que para determinar las propiedades ópticas (función dieléctrica) de películas delgadas altamente reflectoras se utiliza la técnica de elipsometría [22]. Para películas delgadas altamente trasparentes, isotrópicas ó anisotrópicas, es muy difícil usar dicha técnica. Para películas anisotrópicas transparentes, la elipsometría se usa particularmente en los casos cuando la orientación de los ejes ópticos es conocida. Es por ello que a la elipsometría no se le ha considerado como método de traducción en sensores. Desde hace unas décadas, se han propuesto métodos alternativos de traducción en base a reflexión de

luz [23, 24]; debido principalmente a que la investigación en los tópicos de reflexión y transmisión de luz monocromática en películas isotrópicas y anisotrópicas ha tenido avances grandes [23-27]. Se han medido cambios en la reflectividad y transmitividad en películas delgadas asociados a un cambio de anisotropía. Efectos de éste tipo se presentan en la cinética de crecimiento de películas delgadas, por ejemplo. Se ha demostrado además que los cambios en la anisotropía dependen principalmente de la rugosidad de la superfície y del espesor de las películas delgadas (Ver por ejemplo las Refs. [23, 25]). Por tanto, es muy probable que películas delgadas de SnO₂ sufran un cambio pequeño en su anisotropía después de la adsorción de moléculas de gas sobre su superfície. Dicho cambio de anisotropía se manifestará como un cambio en el índice de refracción de las películas y por ende en el mecanismo de transmisión y reflexión de luz.

Por otro lado, es importante mencionar que desde la década de los 70 se ha utilizado el método de Reflexión Interna Total (RIT) para determinar propiedades ópticas de medios, como el índice de refracción. La técnica usada se le denomina Espectroscopía de Reflexión Interna Total [28]. El método RIT generalmente se ha utilizado para determinar propiedades ópticas de líquidos. Para caracterizar gases su uso es más complicado. Sin embargo, en capítulos posteriores se presentarán evidencias experimentales de cambios en la RIT vía películas delgadas de SnO₂ cuando éstas han adsorbido flujos de gas como el CO₂ y N₂. Por tanto en este trabajo de tesis se propone a RIT como un método de traducción para sensores de gas.

2.2 Óxido de Circonio

Existen escasos trabajos acerca de estudios de procesos ópticos en películas delgadas de circonia (ZrO₂) con propósitos de aplicación a sensores. Por su estabilidad térmica grande y sus propiedades ópticas idóneas (índice de refracción del orden de 2.16 a 550 nm [29]) al ZrO₂ se les caracteriza ópticamente como parte de sistemas multicapa para aplicaciones en guías de onda de láser [30]. Otros estudios están relacionados con las propiedades luminiscentes de películas de dióxido de circonio impurificadas, principalmente con tierras raras [31]. Pero es sabido que se pueden desarrollar películas delgadas de ZrO₂ anisotrópicas de rugosidad nanométrica [32] las cuales se podrían usar como partes activas de sensores, vía

métodos de traducción ópticos como RIT. Por tanto, retomando la idea sobre lo estudiado con el dióxido de estaño, presentaremos estudios de RIT de películas delgadas desarrolladas sobre substratos de cuarzo por la técnica de evaporación de haz de electrones y de películas sintetizadas sobre vidrio Corning mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, y además de su respuesta ante la adsorción de CO₂.

Se han desarrollado películas delgadas de ZrO₂ por diversas técnicas como sol-gel [29, 33], "sputtering" de magnetrón [34], evaporación por haz de electrones [32, 35], CVD y técnicas a plasma [36-39] y muy raramente mediante rocío pirolítico [40].

2.3 Óxido de Zinc

Se han desarrollado películas delgadas de óxido de zinc usando técnicas diversas las cuales operan en condiciones de presión atmosférica y en presiones controladas (vacío). Obviamente las que operan en condiciones de presión controladas resultan mucho más caras. Películas de ZnO de calidad buena; muy trasparentes en la región visible y con bajas resistividades (ρ) pequeñas del orden de $10^{-4} \Omega$ -cm, se han desarrollado por métodos en atmósfera controlada como magnetron sputtering [41] y en ultra alto vacío como epitaxia de haces moleculares (molecular beam epitaxy) [42], éste último extremadamente caro. Con la técnica de MOCVD se han obtenido películas delgadas de ZnO con resistividades del orden 1.2 x 10^{-3} Ω -cm usando dietilzinc $(Zn(C_2H_5)_2)$ y agua como fuentes materiales [43]. Sin embargo, es difícil conseguir compuestos alquílicos como el dietilzinc y el dimetilzinc, y además resulta difícil manejarlos como fuentes de zinc en la técnica de MOCVD. Recientemente se han utilizado compuestos de sales metálicas diferentes como el acetilacetonato de cinc $(Zn(C_5H_7O_2)_2)$ y el acetato de cinc (Zn(CH₃COO)₂) [44-48] los cuales son más fácil de obtener. Se han desarrollado películas de ZnO mediante CVD usando Zn(C₅H₇O₂)₂ y algunas fuentes de oxígeno como agua y/o peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Se ha reportado en la literatura que el uso de estos materiales fuente ha mejorado en mucho las propiedades físicas de las películas delgadas de ZnO [49-58]. Por ejemplo, el uso de acetilacetonato y la adición de ozono durante el depósito por APCVD [54] de películas de ZnO han disminuido la resistividad en obscuro de 1×10^{0} a 1×10^{-2} Ω -cm. Sin embargo, no solo los materiales si no también la temperatura y la metodología de depósito influyen de manera complicada en la calidad de las películas [54]. Lo anterior significa que en toda técnica de crecimiento se requiere un control preciso de la metodología del depósito. En este trabajo, usamos la técnica de rocío pirolítico ultrasónico para desarrollar películas de ZnO sobre substratos de vidrio Corning 7059. Los materiales fuente usados son acetilacetonato de cinc en N,N-Dimetilformamida. La idea de utilizar la técnica de rocío pirolítico para fabricar nuestras películas de ZnO es debido a que resulta muy barata y, lo más importante, con dicha técnica se puede hacer depósitos de películas en áreas grandes. Desde el punto de vista de las aplicaciones industriales esta técnica resulta extremadamente barata.

Una de las modificaciones importantes sobre la metodología del depósito de rocío pirolítico que implementamos fue que se adicionó agua en forma de lluvia ó aerosol usando una fuente de agua. El aerosol de agua se suministró durante el proceso de depósito simultáneamente en un flujo paralelo al flujo de la solución química. Es importante mencionar que las películas delgadas depositadas con esta variante presentaron características eléctricas mejores en comparación a las que se depositaron normalmente. Para mejorar aún más sus propiedades conductoras, a las películas obtenidas con la adición de agua se les dio un postratamiento térmico en una atmósfera de H₂. Se encontró que la resistividad eléctrica de dichas películas es un orden de magnitud menor a la resistividad eléctrica de películas de ZnO obtenidas normalmente (sin adición de agua) y tratadas térmicamente en atmósfera de H₂ como las reportadas en la Ref. [59].

Capítulo 3: Marco teórico

3.1 Técnicas de crecimiento de películas delgadas utilizadas en la tesis

En ésta sección describiremos en detalle las técnicas de crecimiento de películas delgadas que utilizamos en este trabajo de tesis: La técnica de evaporación por haz de electrones, y la técnica de rocío pirolítico ultrasónico normal y asistida por un aerosol de agua adicional suministrado paralelamente al flujo de rocío de la solución química.

3.1.1 Técnica de Evaporación de Materiales por Haz de Electrones

El método de crecimiento de películas delgadas por evaporación en vacío es uno de los métodos físicos más antiguos y utilizados. Hay dos formas principales de evaporar el material a depositar, una es calentando el contenedor por medio del paso de una corriente eléctrica usando dos electrodos y la otra por el paso sobre el contenedor de un haz de electrones proveniente de un filamento o cañón, hasta lograr la temperatura de fusión del material y sublimarlo. La ventaja de utilizar un haz de electrones es la formación de un flujo de vapor uniforme y mejor dirigido hacia el substrato. En la figura 2 mostramos un esquema general de una campana al vacío (sin mostrar el sistema de vacío) de una evaporadora y sus componentes principales: los contenedores (crisoles), los electrodos para generar el calentamiento y el sensor resonador de cuarzo para monitorear el espesor o la cantidad del material que se está depositando en el substrato. Generalmente la temperatura de substrato es la temperatura ambiente (como en nuestro caso), pero dependiendo de la aplicación se pueden hacer depósitos a temperaturas de substrato elevadas acondicionando calentadores. La presión de vacío generada es del orden de 10^{-6} Torr dependiendo del equipo y necesidades.

El espesor, la uniformidad del espesor y la rugosidad de la película delgada de metal son afectados por la posición que tiene el substrato con respecto al crisol que contiene el material a depositar. Es recomendable colocar el substrato y el resonador de cuarzo a una misma distancia del material fuente lo más alejados posible para asegurar una razón de depósito uniforme. Esta configuración utilizada es una de las mejores [60].



Figura 3.1.1 Esquema de una cámara de depósito de una Evaporadora.

3.1.2 Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico

La técnica de Rocío Pirolítico consiste en sintetizar películas delgadas sobre un substrato caliente a partir de la pirólisis (descomposición por efecto del calor) del aerosol de una solución química. Hay mecanismos diferentes a partir de los cuales se puede generar un aerosol de una solución. Las vibraciones ultrasónicas obtenidas por un material piezoeléctrico son aprovechadas con este fin. De esta manera, cuando se emplea un haz de ultrasonido en la técnica de rocío pirolítico se tiene el método de depósito de rocío pirolítico ultrasónico [61, 62]. A consecuencia de la incidencia de un haz ultrasónico en la superficie del líquido se producen vibraciones de tensión superficial cuya longitud de onda viene dada por:

$$\lambda = \left(\frac{2\pi T}{\rho v^2}\right)^{\frac{1}{3}}, \qquad (3.1.2)$$

en donde T es la tensión superficial del líquido, ρ es la densidad y v es la frecuencia del haz ultrasónico. Debido a las vibraciones engendradas en la superficie del líquido y debido también a efectos de cavitación se genera un aerosol o rocío 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, dependen de la naturaleza del líquido, de la frecuencia del haz ultrasónico, así como de la potencia empleada.



Figura 3.1.2 Montaje experimental del sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico asistido con una fuente adicional de agua.

Una vez generado el aerosol, éste es transportado hacia el substrato caliente, como se muestra en la Figura 3.1.2, para este propósito se introduce en el recipiente que contiene la solución y el aerosol un flujo de gas (comúnmente es aire, sirviendo a la vez como fuente de oxígeno, para el depósito de películas de óxido) con el objeto de arrastrar el aerosol a través de los conductos y dirigirlo hacía la superficie del substrato caliente. En el horno de pirólisis se lleva acabo la reacción pirolítica, la cual toma lugar gracias a que el substrato se mantiene a cierta temperatura fija elevada. El sistema de calentamiento del substrato es un parámetro importante, ya que determina críticamente la homogeneidad de la temperatura de la superficie del substrato. El papel principal del horno de pirólisis es el de calentar a los substratos a la temperatura de depósito. Al entrar en contacto el aerosol con el substrato caliente, la mayoría de los solventes son evaporados y los materiales resultantes son depositados sobre el substrato, la cinética de la reacción depende de la naturaleza de los componentes de la solución y de la temperatura superficial del substrato.

Comúnmente, el método de rocío pirolítico utiliza un nebulizador con la solución fuente, en este trabajo de tesis se sintetizaron películas delgadas en forma normal, con un solo nebulizador y con dos nebulizadores; uno con la solución fuente y otro con una fuente de agua

bidestilada (ver Fig. 3.1.2). Se demostrará más adelante que las películas delgadas sintetizadas considerando la fuente adicional de agua presentan mejores propiedades físicas [63].

3.1.2.1 Pirólisis

La reacción pirolítica, la cual determina la cinética del depósito, se efectúa cuando el rocío entra en contacto con el substrato caliente. El sistema de calentamiento es un baño de estaño fundido cuya temperatura puede controlarse por medio de un controlador de temperatura usando un termopar de Chromel-Alumel introducido dentro del baño.

3.1.2.2 El proceso de reacción durante el depósito

Dependiendo de la temperatura sobre la superficie del substrato, se pueden considerar varios procesos de depósito. Estos pueden describirse en forma simplificada por alguno de los cuatro esquemas de reacción que se presentan en la fig. 3.1.2.2.

- 1 Esquema A. Para temperaturas bajas, las gotas llegan al substrato en estado líquido. El solvente se evapora lentamente dejando un precipitado finamente dividido sobre el substrato.
- 2 Esquema B. Para temperaturas mayores, a la considerada en el esquema A, el solvente tiene tiempo de evaporarse antes de llegar al substrato y los precipitados alcanzan al substrato en forma sólida.
- 3 Esquema C. Para temperaturas suficientemente altas y componentes de la solución suficientemente volátiles, la evaporación del solvente y la sublimación de los precipitados ocurren consecutivamente. Los vapores obtenidos se difunden hacia el substrato donde reaccionan químicamente en una fase gas-sólido heterogénea para producir el compuesto final. Este es un caso típico de depósito químico CVD.
- 4 Esquema D. A temperaturas excesivamente altas, la reacción química se efectúa antes de que los vapores alcancen al substrato. El producto de dicha reacción se deposita sobre el substrato en forma de polvo fino.

Aunque es posible obtener una película en cada uno de los cuatro casos descritos arriba, la adherencia es, sin embargo, muy pobre en los casos A, B y D. La adherencia posiblemente puede mejorarse mediante apropiados tratamientos térmicos aunque el material resultante, en general, tendrá propiedades ópticas muy pobres. Por otro lado, el material obtenido mediante

la reacción ilustrada por el esquema C, tiene excelente adherencia y muy alta calidad óptica sin la necesidad de subsecuentes tratamientos térmicos. Sin embargo, en algunos casos, las películas obtenidas parecen estar perfectamente cristalizados. Desde un punto de vista práctico, será siempre deseable mantenerse bajo las condiciones del esquema C. Por tanto, al proceso de rocío pirolítico se le clasifica entre las técnicas de CVD. Es obvia la ventaja de tener una región estrecha de tamaños de gotas produce un rompimiento de las gotas mayores sobre el substrato dando un depósito de acuerdo a los esquemas A o B, mientras que las gotas más finas probablemente reaccionen químicamente antes de llegar al substrato, arrojando un depósito en forma de polvo de acuerdo al esquema D. En ambos casos, la calidad del depósito (en términos de homogeneidad y aspecto óptico) se deteriora. Inversamente, las gotas de tamaño homogéneo probablemente reaccionen bajo las mismas condiciones de temperatura, produciendo un depósito homogéneo de acuerdo a la reacción del esquema C debido al control estricto de los parámetros experimentales.



Figura 3.1.2.1 Esquema de depósito de la solución nebulizada para el proceso de Rocío Pirolítico en función de la temperatura de substrato.

Las razones de la importancia de la técnica CVD son su versatilidad para depositar una gran variedad de elementos y compuestos a temperaturas relativamente bajas, en la forma de capas tanto amorfas como cristalinas, contando con un alto grado de perfección y pureza. Otra de las ventajas de la técnica (CVD) sobre otros métodos de formación de películas es su facilidad relativa para depositar materiales con una variación amplia de composición. El depósito de

vapores químicos puede ser definido como un método de síntesis de un material en el que los componentes de la fase vapor reaccionan para formar una película sólida sobre alguna superficie. La aparición de una reacción química de depósito es casi siempre una reacción heterogénea. La secuencia de eventos en los procesos heterogéneos es generalmente la siguiente:

- a) Difusión de reaccionantes hacia la superficie.
- b) Adsorción de reaccionantes sobre la superficie.
- c) Eventos superficiales, tales como; reacciones químicas, movimiento superficial, etc.
- d) Adsorción de productos de la superficie.
- e) Difusión de productos fuera de la superficie.

De los pasos anteriores generalmente el más lento de ellos es el que determina la rapidez del depósito [64].

3.1.2.3 Materiales Fuente

Entiéndase por material fuente los químicos utilizados para obtener la solución química a partir de la cual se obtiene el aerosol.

Se utilizo como soluto un compuesto metalorgánico acetilacetonato de circonio y acetilacetonato de zinc cuya formula química es $Zr(C_5H_7O_2)_3$ y $Zn(C_5H_7O_2)_3$ respectivamente. Se empleó como solvente a la dimetilformamida, cuya formula química es C_3H_7NO .

La motivación por utilizar estos materiales para el depósito de las películas delgadas de óxido de circonio y oxido de zinc es principalmente:

- La facilidad en el manejo de estos materiales fuente así como la gran solubilidad de los acetilacetonatos de circonio y zinc en la DMF.
- A que la técnica de rocío pirolítico es muy económica, el escalamiento a niveles industriales y con ello las posibles aplicaciones tecnológicas de estos materiales puede ser de forma inmediata [63].
3.1.3 Un poco de cinética de crecimiento de Películas Delgadas

Los procesos atómicos individuales que determinan el crecimiento de las películas en sus etapas iniciales se ilustran en la fig. 3.1.3.1

Una vez que la partícula se ha condensado de la fase gas a vapor, puede inmediatamente reevaporarse o difundirse sobre la superficie. Los procesos de difusión pueden conducir a la adsorción, particularmente en sitios especiales como orillas y otros defectos. O bien, la partícula puede re-evaporar.



Figura 3.1.3.1 Esquema de los procesos atómicos que determinan el crecimiento de las películas delgadas.

En todos estos procesos, energías de activación características tienen que ser superadas. Las energías de activación para la adsorción y difusión dependen de los detalles atómicos del proceso particular, además la nucleación de más de una partícula adsorbida puede ocurrir. En equilibrio termodinámico todos los procesos ocurren o proceden en dos direcciones opuestas a iguales rapideces. Como por ejemplo los procesos de condensación y re-evaporación. Por lo tanto, en el equilibrio, no hay un crecimiento neto de una partícula y por lo tanto, el crecimiento del cristal debe ser un proceso cinético de no-equilibrio.



Figura 3.1.3.2 Modos de crecimiento de las películas delgadas (a) Crecimiento capa-por-capa (b) Crecimiento capa- más isla y (c) Crecimiento por islas.

Desde un enfoque fenomenológico, tres modos marcadamente diferentes del crecimiento de películas pueden ser distinguidos (Ver Fig. 3.1.3.2):

- a) Modo de crecimiento capa-por-capa: en donde la interacción entre el substrato y los átomos de las capas es más fuerte que entre los mismos átomos de las capas.
- b) Modo de crecimiento por islas: es el caso opuesto, en el que la interacción entre los átomos que conforman las películas es mucho más fuerte.
- c) Modo de crecimiento capa-más-islas: corresponde a un caso intermedio, después de la formación de una o de muchas monocapas completas, ocurre la formación de islas; el crecimiento de islas 3D crecen sobre la primera o sobre la última monocapa [65].

3.2 Técnicas de caracterización

En esta sección se describirán brevemente las diferentes técnicas de caracterización óptica, estructural y eléctrica utilizadas. Primero trataremos la técnica de Reflexión Interna Total aplicada a películas delgadas, enseguida se describirán las de caracterización estructural, Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Energía de Rayos X Dispersados (EDS), Microscopia de Fuerza Atómica (MFA) y Perfilometría. Posteriormente se describirán la técnica óptica de Elipsometría, absorción UV-visible y por último la de caracterización eléctrica basada en el método de cuatro puntas.

3.2.1 Técnica de Reflexión Interna Total (RIT)

Como es bien conocido, los coeficientes de Fresnel representan la razón de la amplitud del campo eléctrico reflejado y transmitido, con respecto del incidente, cuando una onda de luz atraviesa una interfaz ideal entre dos medios [66].

Para hacer un análisis cuantitativo de la reflectividad y transmitividad de la luz en la interfaz se asume una onda de luz de onda plana monocromática. Podemos además considerar un sistema de referencia donde los vectores de onda de los haces incidente, reflejado y transmitido forman un plano que se denomina plano de incidencia, como se muestra en la Figura 3.2.1. Puesto que los campos eléctrico y magnético de la onda son en todo instante perpendiculares al vector de onda, y el vector de onda representa la dirección en la cual viaja la onda, entonces podemos considerar el

plano de incidencia como aquel que contiene al vector de onda, y por tanto el campo eléctrico y magnético se describirán por sus componentes paralela y perpendicular a dicho plano.



Figura 3.2.1.1 Reflexión y refracción en una interfaz para dos medios con tres grupos de campos eléctricos correspondientes a haz incidente, haz reflejado y haz transmitido. Los círculos representan los vectores que señalan hacia fuera del plano de la hoja que es el plano de incidencia.

Distinguiremos a la componente paralela del campo eléctrico como p y a la perpendicular como s. Así, los campos eléctricos p y s se escriben:

$$E_{p} = |\vec{E}| cos(\omega t + \varepsilon_{p})$$

$$E_{s} = |\vec{E}| cos(\omega t + \varepsilon_{s})$$
(3.2.1.1)

Así entonces podemos escribir los coeficientes de Fresnell para las componentes p y s de la onda reflejada como

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}}, \qquad r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}},$$
(3.2.1.2)

de la misma forma se obtienen los coeficientes de Fresnel para la onda transmitida

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}}, \qquad t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}}.$$
 (3.2.1.3)

De la **figura 3.2.1.1** se pueden ver las direcciones de las diferentes componentes de los campos, considerando que la componente paralela al plano de incidencia no varía. En el caso de materiales ópticamente isotrópicos, cuyas propiedades ópticas son las mismas en todas direcciones, y considerando una interfaz ideal los coeficientes de Fresnel serán [66]

$$r_{p} = \frac{n_{1}cos\varphi_{2} - n_{2}cos\varphi_{1}}{n_{1}cos\varphi_{2} + n_{2}cos\varphi_{1}} = \frac{tan(\varphi_{1} - \varphi_{2})}{tan(\varphi_{1} + \varphi_{2})}$$

$$r_{s} = \frac{n_{1}cos\varphi_{1} - n_{2}cos\varphi_{2}}{n_{1}cos\varphi_{1} + n_{2}cos\varphi_{2}} = -\frac{sen(\varphi_{1} - \varphi_{2})}{cos(\varphi_{1} + \varphi_{2})}$$

$$t_{p} = \frac{2n_{1}cos\varphi_{1}}{n_{1}cos\varphi_{2} + n_{2}cos\varphi_{1}} = \frac{2sen\varphi_{2}cos\varphi_{1}}{cos(\varphi_{1} + \varphi_{2})}$$

$$t_{s} = \frac{2n_{1}cos\varphi_{1}}{n_{1}cos\varphi_{1} + n_{2}cos\varphi_{2}} = \frac{2sen\varphi_{2}cos\varphi_{1}}{sen(\varphi_{1} + \varphi_{2})}$$
(3.2.1.4)
(3.2.1.4)
(3.2.1.5)

La segunda expresión del lado derecho se obtiene substituyendo la Ley de Snell [66]:

$$n_1 sen \theta_1 = n_2 sen \theta_2. \tag{3.2.1.6}$$

Sabemos además que la Reflectividad (R) y la Transmitividad (T), en términos de los coeficientes de Fresnel, para luz polarizada tipo s se escriben como [63]

$$R_s = r_s^2, \qquad R_s + T_s = 1,$$
 (3.2.1.7)

y para luz polarizada tipo p,

$$R_p = r_p^2, \qquad R_p + T_p = 1.$$
 (3.2.1.8)

La RIT se da cuando el medio donde viaja el haz de luz incidente es más denso que el medio donde se transmite el haz $(n_1 > n_2)$, en este caso $\theta_2 > \theta_1$ y r_p , serán positivas. R_p aumenta desde su valor inicial en $\theta_1 = 0$ llegando a más uno en lo que se llama el ángulo crítico θ_c . Específicamente θ_c es el valor especial del ángulo de incidencia para el cual $\theta_2 = \pi/2$, esquemáticamente esto se muestra en la Figura 3.2.1.2.



Figura 3.2.1.2 Reflexión Interna Total (RIT).

3.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización utilizada para analizar aspectos relacionados con la estructura de los materiales que van desde la constante de red, estructura cristalina, identificación de materiales, orientación de monocristales, orientaciones preferenciales de policristales, partículas cristalinas en fases amorfas hasta epitaxia de películas delgadas. Los rayos X en el espectro electromagnético se encuentran con longitudes de onda entre 0.1 y 100 Å. Cuando los rayos X interaccionan con la materia dan lugar a fenómenos tales como la dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por un cristal, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los átomos, que son los centros de dispersión, son del mismo orden de la longitud de onda de los haces dispersados. El resultado que se obtiene de este fenómeno es la difracción.

W. H. Bragg y W. L. Bragg in 1913 explicaron el fenómeno de porque los planos de corte de los cristales aparentemente reflejaban los haces de rayos X a ciertos ángulos de incidencia (theta, θ). En la figura 3.2.2.1 se muestra un diagrama del fenómeno de la difracción de los rayos X por un objeto para un haz incidente, y en forma específica su relación con la ley de Bragg. Las variables que juegan un papel importante en esta ley son la distancia entre los planos del cristal *d*, la longitud de onda λ y el ángulo θ al que se está tomando la difracción. En la forma general, *n* es un entero que toma un cierto número de capas. Asimismo, *k* es el vector de onda del haz incidente que está relacionado con la longitud de onda, y *k*' es el vector de onda resultante. Si *k* es fijo, es decir, si el haz incidente es monocromático y bien definido, entonces se observa un haz difractado en direcciones que satisfagan a los vectores de onda $\mathbf{k'}$ = $\mathbf{k+g}$, donde g es uno de los vectores de la red recíproca del cristal, pero como la longitud de onda del haz difractado es la misma que la del haz incidente, energéticamente k y k' serán iguales, por lo que los vectores de onda deben tener el mismo valor numérico. Esto va a imponer una condición sobre el ángulo de dispersión, y dado que 2θ es el ángulo entre k y k', se tendrá que

$$|g| = 2|k|sen\theta.$$
(3.2.2.1)



Figura 3.2.2.1 Difracción de rayos X por un objeto y ley de Bragg.

Si ahora, el valor del vector de red recíproca es el recíproco del espaciamiento entre los átomos de los planos a los cuales es normal, entonces se tiene que

$$\left|g\right| = \frac{2\pi n}{d} \tag{3.2.2.2}$$

donde *n* se obtiene de la forma exponencial de ondas planas $e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}$ donde $\mathbf{g}\cdot\mathbf{r} = 2\pi n$. Conociendo la longitud de onda λ del haz incidente, se obtiene finalmente

Conocida como la ley de Bragg [67]. Así que la difracción ocurre siempre y cuándo se satisfaga la ley de Bragg, por lo que no cualquier dirección arbitraria necesariamente producirá difracción.

Método	λ	θ	
Laue	Variable	Fijo	
Cristal rotante	Fijo	Variable (en parte)	
Polvos	Fijo	Variable	

Tabla 3.2.2.1 Método de Difracción de Rayos X.

Las variables que pueden ser manejadas son la longitud de onda λ o el ángulo θ , de modo que se pueden llegar a tener los tres modos de difracción principal que son

- a. El método de Laue, que es donde un haz de radiación se hace incidir sobre un cristal que se encuentra fijo, por lo que el ángulo de Bragg es fijo para cada conjunto de planos en el cristal y cada conjunto de planos difracta la longitud de onda particular que satisface la ley de Bragg para los valores de d y θ involucrados, por lo que cada haz tiene una longitud de onda diferente (variación de λ)
- b. En método del cristal rotante, un cristal se monta sobre uno de sus ejes en forma normal al haz de rayos X que en este caso es monocromático. Una película cilíndrica se coloca a su alrededor de modo que cuando el cristal rota, los conjuntos de planos tendrán en algún momento la condición del ángulo correcto para satisfacer la ley de Bragg. Los haces difractados están localizados sobre conos imaginarios cuyos ejes coinciden con el de rotación, de modo que los puntos sobre la película se encontrarán sobre líneas imaginarias horizontales.
- c. En método de polvos. El cristal que se examina se reduce a polvo muy fino y se coloca frente al haz monocromático de rayos X. Cada partícula del polvo es un cristal muy

pequeño orientado de manera aleatoria respecto del haz incidente algunos de los cristales tienen sus planos orientados correctamente para alguna dirección y estos mismos cristales pueden difractar el haz para esa dirección específica, otros cristales que también estén en la misma condición, pero con sus planos en otra dirección, también difractarán para esa otra dirección específica. De este modo, cada conjunto de planos de estos cristales producirá la difracción.

d. Ángulo rasante. El método de polvos puede ser aplicado para estudiar la estructura de películas delgadas sobre un substrato de características de difracción conocidas, pero aún la difracción para películas que son muy delgadas (con espesores menores a 100 Å) representa algunos problemas de detección, por lo que el método de polvos se utiliza en otra configuración en la cual se mantienen fijos la muestra y el haz incidente, pero este haz a un ángulo muy pequeño (menor a 5º). Así el que se mueve es el detector. Esto hace que el análisis a ángulo rasante sea más sensible a la superficie de la muestra y así conduce a mayor intensidad de el haz difractado (que es el detectado) [68].

3.2.3 Espectroscopía de Energía de Rayos X Dispersados (EDS)

En los equipos de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtiene emisión de rayos X a partir de un espécimen bombardeado por medio de un haz de electrones enfocados de una manera muy precisa. Esta emisión puede ser utilizada para analizar cuantitativamente con una aproximación y precisión del 1% la composición química que existe en la muestra que está siendo bombardeada, lo cual se hace con accesorios que se pueden adaptar a estos equipos de análisis. Normalmente la emisión de rayos X que se obtiene de un material son característicos de sus componentes químicos ($K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, etc.) dado que son producidos cuando el haz electrónico expulsa electrones de las capas atómicas K, L, etc., de los elementos que componen la muestra y esos niveles son llenados por otros electrones que son de capas con una mayor energía. La diferencia en la energía de un electrón que de una capa más energética cae a otra de menor energía, se compensa por medio de la emisión de un fotón de frecuencia v que corresponde a la diferencia de energía entre las dos capas. La frecuencia del fotón es

característica de ese proceso en ese componente químico y se puede expresar por medio de la ley de Moseley

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma). \tag{3.2.3.1}$$



Película sobre substrato.

Muestra patrón.

Fig. 3.2.3.1 Esquema del proceso de EDS para una estructura con película delgada.

Donde Z es el número atómico, σ es una constante para cada tipo de línea característica y C una constante de proporcionalidad [67]. Las mediciones de la longitud de onda, así como de intensidad del fotón emitido proporcionan un análisis químico cualitativo o al menos semicuantitativo.

Para el caso de la EDS, el rango completo de longitudes de onda se mide y se despliega simultáneamente como un espectro de intensidad contra energía o longitud de onda. Esto se realiza por medio de un detector de estado sólido, el cual por cada fotón incidente produce un pulso de voltaje proporcional a su energía. Estos pulsos se clasifican, se miden y son contados por una electrónica complicada, la cual proporciona como salida el espectro final. Para el caso de EDS, existe dificultad técnica para la detección de elementos ligeros, cuya radiación se caracteriza por tener una longitud de onda más larga y estas longitudes de rayos X son fácilmente absorbidas y difíciles de difractar por cristales ordinarios, además de encontrarse fuera del rango de detección de algunos detectores de estado sólido. Un esquema del proceso

de EDS para analizar una película delgada sobre un substrato se muestra en la **figura 3.2.3.1** [69].

Los electrones incidentes pueden generar rayos X en la película directamente o después de la retrodispersión por el substrato. La retrodispersión de los electrones también se puede dar en la película, o estos se transmiten a través de la película, de modo que al llegar a la región de la interfaz, también puede haber una serie de retrodispersiones ahí antes de que se pierda toda la energía de ellos [70].

3.2.4 Microscopía de Fuerza Atómica.

El análisis de superficies mediante Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) es muy útil pues proporciona diversa información entre la que se encuentra altura de islas, rugosidad promedio y una altura valle pico. Esta técnica utiliza un microscopio de barrido mediante el uso de una punta de prueba [69]. Los alcances de este microscopio van desde la estructura molecular hasta estructuras de orden de micras entre las que se encuentran aplicaciones biológicas como son la superficie de una célula, morfología de bacterias, etc. En particular, el microscopio de fuerza atómica se utiliza para análisis superficial de sólidos. Sus componentes básicos son:

- Una punta aguda de aproximadamente un par de micras de largo y menor a 100 Å de diámetro montada en una viga (cantilever) cuya constante de resorte es pequeña y que mide de 100 a 200 μm de largo.
- Un sistema de posicionamiento que lleve la punta a la vecindad general de la muestra (o la muestra a la punta).
- Un detector de posición vertical de la muestra respecto de la punta.
- Un sistema de retroalimentación para detectar y controlar la deflexión de la punta (y por lo tanto de la viga y de la fuerza de interacción).
- Un dispositivo de rastreo que mueva la punta sobre la muestra (o la muestra bajo la punta) en un patrón de barrido. Usualmente como dispositivo de rastreo se utilizan piezoeléctricos.
- Un sistema que maneje el dispositivo de barrido, maneje los datos y los convierta en una imagen (sistema computarizado).

Un esquema del microscopio se muestra en la siguiente figura 3.2.4.1.

El modo en que trabaja el MFA es el siguiente, se realiza un barrido sobre la superficie por medio de una punta de prueba. Las fuerzas que existen entre la punta y la muestra hacen que la viga se flexione hacia arriba o hacia abajo, o lateralmente. Un haz láser incide sobre la superficie de la viga la cual refleja el haz hacia un fotodetector conforme la muestra es barrida por medio de la punta de prueba. El fotodetector genera voltajes conforme las deflexiones los cuales se transmiten vía un control de retroalimentación ya sea al portamuestra o a la viga y se compensa dicha deflexión llevando al fotodetector a su voltaje (posición) original. La imagen topográfica se construye con los voltajes de compensación de la deflexión.



Figura 3.2.4.1 Esquema de un microscopio de fuerza atómica.

Hay principalmente tres modos de obtener imágenes MFA. El primero es el modo de contacto donde la punta de prueba hace un contacto suave con la superficie de la muestra. La magnitud de la fuerza total que se ejerce sobre la muestra es del orden de 10⁻⁸ - 10⁻⁷ N. El segundo modo es el de no contacto o intermitente (Tapping), este es un modo que conlleva una vibración de la viga (típicamente entre 100 a 400 kHz) cerca de la superficie de la muestra. El espaciamiento entre la punta y la muestra para esta técnica del MFA va del orden de decenas a centenas de ángstrom. Las ventajas que produce este procedimiento es que no hay contacto y las vigas son más suaves que las que se usan para el modo de contacto y no tienen los mismos problemas de degradación, además se pueden estudiar muestras con superficies suaves o muy elásticas.

Actualmente la técnica MFA ha evolucionado de tal manera que no solo se hacen imágenes tridimensionales, sino que se estudian interacciones eléctricas, magnéticas, térmicas y de grabados (hasta nanomanipulación de átomos) entre la punta y las muestras a estudiar. Incluso se ha extendido la técnica en ambientes controlados de fluidos para hacer investigación en procesos de electroquímica en situ. A todas las técnicas en su conjunto se les conoce como Microscopías de Barrido con Puntas de Análisis (también conocida como Microscopía de Fuerzas) o en inglés "Scanning Probe Microscopy SPM" [71].

3.2.5 Perfilometría

Una de las variantes de la Microscopía de Fuerzas ó SPM [71] es cuando consideramos la interacción de una punta de diamante muy aguda con alguna superficie en el régimen repulsivo de fuerzas escaneando la superficie a analizar en una dimensión para obtener "el perfil" transversal de la misma. A dicho dispositivo se le conoce como Perfilómetro y nos sirve para determinar espesores de películas, rugosidad promedio, tamaño de grano promedio. De hecho el perfilómetro dio al lugar al desarrollo del microscopio de fuerza atómica.

3.2.6 Elipsometría



Fig. 3.2.6.1. Reflexión de una onda mostrando sus componentes ortogonales s y p.

La elipsometría es una técnica de caracterización óptica que utiliza luz elípticamente polarizada para determinar el estado de polarización de una onda reflejada por una superficie. De dicha luz reflejada se obtiene información sobre constantes ópticas (índice de refracción, coeficiente de absorción), características superficiales (espesor de capas superficiales, rugosidad) y volumétricas (densidad de los materiales, contenidos de huecos, multicapas). La técnica se utiliza ampliamente en superficies que contienen un recubrimiento que normalmente es una película delgada.

Para el estudio teórico de la elipsometría, en principio se asume una onda electromagnética monocromática plana como la expresada en la Ec. (3.2.1.1), de la cual las cantidades que se analizan son la frecuencia, la amplitud, la fase, la dirección de propagación del vector de campo eléctrico. En la figura 3.2.6.1 se muestra la propagación en el espacio de los vectores y cómo la onda se refleja y se transmite al llegar, en principio, a una superficie limpia. El vector eléctrico varía sinusoidalmente en función del tiempo a lo largo de una dirección escogida previamente. Asimismo, si el vector de campo eléctrico se propaga en un plano a lo largo del espacio, entonces se dice que la luz es linealmente polarizada.

Después de interaccionar con la superficie limpia, normalmente existen variaciones en cuanto a la intensidad y la fase de los vectores electromagnéticos de la onda reflejada (a menos que la onda sea perfectamente reflejada puede haber sólo cambios en la fase, si no es así, una parte de la onda se transmite lo que también puede originar absorción por el material). La superposición de las componentes s y p con la misma frecuencia y desfasadas 90° por ser ortogonales y que están linealmente polarizadas, producen en general la polarización elíptica, lo que hace que el vector eléctrico describa una espiral en la dirección de propagación de la onda. Si las amplitudes de las ondas s y p son iguales, entonces la polarización es circular (caso particular de la polarización elípticas).

Conociendo las componentes E_p , E_s y las fases ε_p , ε_s (Ver Ec. 3.2.1.1), podremos caracterizar el estado de polarización. Dicho estado puede ser medido por medio de un elipsómetro. Para poder determinar los parámetros, se pueden calcular las razones de las amplitudes de los campos eléctricos s y p, lo cual nos determina la tangente de un ángulo Ψ

$$tan\Psi = \frac{\left|\vec{E}_{p}\right|}{\left|\vec{E}_{s}\right|} \tag{3.2.6.1}$$

y a partir de su diferencia de las fases que son independientes del tiempo se determina el ángulo Δ , el cual está dado como

$$\Delta = \mathcal{E}_p - \mathcal{E}_s \tag{3.2.6.2}$$

La medida del elipsómetro es la razón de los coeficientes de reflexión de Fresnel complejos para las componentes s y p

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \tag{3.2.6.3}$$

El argumento de ρ contiene la fase relativa de las componentes p y s de las ondas reflejada e incidente.

La ecuación básica de elipsometría es

$$\rho = \tan \Psi \exp i\Delta \tag{3.2.6.4}$$

El elipsómetro permite medir los ángulos elipsométricos Δ y ψ , a partir de los cuales se determinan las propiedades de las películas como espesor e índice de refracción [63]. La figura 3.2.6.2 muestra un esquema general del principio de operación de un elipsómetro Gaertner. A partir de la fuente de luz (L) se transmite el haz por un colimador, el polarizador (P) y un compensador de cuarto de onda (Q).



Figura 3.2.6.2 Esquema de un elipsómetro Gaertner.

3.2.7 Espectroscopía de Absorción UV-vis

Una de las técnicas de caracterización óptica que nos permite estudiar la transparencia ante luz visible y ultravioleta de películas delgadas es la espectroscopia de absorción UV-vis. Dicha técnica permite además medir el ancho de banda óptico de muestras semiconductoras lo cual nos suministra una idea de la conductividad eléctrica de las mismas.

En la técnica de absorción UV-vis, luz monocromática a diferentes longitudes de onda se hace incidir sobre las muestra, parte de la intensidad de la luz se refleja, parte se transmite y parte se absorbe en la muestra. De la intensidad absorbida se extraen parámetros como el índice de refracción y el coeficiente de absorción óptico.

Un esquema general se presenta en la figura 3.2.7.1



Figura 3.2.7.1 Proceso de Absorción: Esquema general de un haz de luz de intensidad Io que atraviesa una película delgada perdiendo parte de su energía terminando con una intensidad I.

El ancho de banda óptico (Eg) de las películas delgadas se calcula usando la relación [72].

$$(DOhv)^2 = A(hv - E_g).$$
 (3.2.7.1)

Donde la densidad óptica (DO):

$$DO = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \tag{3.2.7.2}$$

hv es la energía de los fotones incidentes es una constante de proporcionalidad.

3.2.8 Método de cuatro puntas para la caracterización eléctrica

Conocer la resistividad ρ de los materiales es importante para el análisis de las propiedades eléctricas y electrónicas de los dispositivos. Aunque es cuidadosamente controlada en el crecimiento de cristales, esta no es verdaderamente uniforme en el crecimiento en barras o materiales policristalinos (y amorfos). Por ejemplo en semiconductores dopados, no hay una distribución uniforme de los atómos dopantes y por ende la resisitividad no es uniforme. La resistividad en el crecimiento epitaxial (epitaxially) es generalmente uniforme pues se logra el crecimiento uniforme de macrocristales.

La resistividad depende de los electrones libres y la densidad de huecos n y p, y la movilidad de los electrones y huecos μ_n y μ_p , de acuerdo a su interacción [73].

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)}$$
(3.2.8.1)

La resistividad ρ puede ser calculada a partir de la densidad de portadores y la movilidad. La densidad y movilidad de los portadores generalmente son desconocidas, consecuentemente debemos mirar hacia técnicas de medición alternativas. Los niveles de estas técnicas son desde "sin contacto", a través de "contacto temporal" hasta "contacto permanente". Aquí se discutirá a detalle método de cuatro puntas el cual es un método de "Contacto Permanente".

El método de cuatro puntas. Es la técnica más común para la medición de la resistividad en semiconductores y en muestras donde la resistividad es irregular. El método de cuatro puntas es una extensión plenamente identificable del método de dos puntas. El método de dos puntas puede ser muy fácil de implementar, porque solo dos puntas se tienen que manipular, pero la interpretación de los datos de la medición es muy difícil. Considere el arreglo del método de dos puntas en la figura 3.2.8.1. Cada punta se sirve como punta de voltaje o corriente. La resistencia total RT entre dos puntas esta dada por

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_p + 2R_c + 2R_{sp} + R_s.$$
(3.2.8.2)

Donde R_p es la resistencia de la punta, R_c es la resistencia de contacto sobre cada punta de metal en contacto con del semiconductor, R_{sp} es a resistencia de propagación debajo de cada punta, y R_s es la resistencia del semiconductor. Nosotros asumimos que R_c y R_{sp} son idénticas para los dos contactos. La resistencia de contacto se incrementa por la punta metálica al entrar en contacto con el semiconductor. La resistencia de propagación abarca desde la resistencia encontrada por la corriente cuando fluye desde la pequeña punta de metal hacia el semiconductor y de desde el semiconductor hacia la punta. R_{sp} es la medida de la resistividad porque típicamente en el método de cuatro puntas $R_{sp} >> R_s$. Tanto para R_c y R_{sp} no se pueden separar su medición y no se puede calcular con precisión por medio del contacto mecánico de la punta, de manera que ρ no se puede extraer con precisión de la resistencia total. R_p se puede determinar de forma separada poniendo en corto circuito dos puntas y calculando la resistencia.





Figura 3.2.8.2 Método de cuatro puntas colineal.

Figura 3.2.8.1 Método de dos puntas donde se muestra la resistencia de la punta Rp, resistencia de contacto Rc, resistencia de propagación Rsp, y resistencia del semiconductor Rs.

La solución de este dilema es usar cuatro puntas. Dos puntas llevan corriente y las otras dos censan el voltaje. El método de cuatro puntas fue propuesto originalmente por Wenner in 1916 para la medición de la resistividad de la tierra. El método de cuatro puntas esta referido en geofísica como método de Wenner ("Wenner's method"). Este fue adoptado para las mediciones de resistividad de películas de semiconductores por Valdes en 1954. Las puntas generalmente son coliniales, esto es, colocadas en línea en donde la separación entre punta y punta es la misma, ilustrado en la figura 3.2.8.2, pero otra configuración de la puntas es posible.

El utilizar cuatro puntas es una importante ventaja sobre las dos puntas. Aunque las puntas de corriente sin movimiento tienen contacto y resistencia de propagación asociada a ellas, y esto no ocurre en las dos puntas de voltaje puesto que el voltaje de cualquiera de las dos puntas es

medida por medio de un potenciómetro, el cual no dibuja una corriente en todas ellas, o también por la alta impedancia del voltímetro, donde se dibuja una pequeña corriente. Las resistencias parasitarias R_c , R_p , y R_{sp} son insignificantes en cualquier caso porque la caída de voltaje que las atraviesa es insignificantemente pequeña debido a la pequeña corriente que fluye a través de ellas. Estas técnicas de medición de cuatro contactos son frecuentemente referidas en las técnicas de Kelvin ("Kelvin techniques") [73].

Capítulo 4: Objetivos

4.1 Objetivo general: Desarrollar películas delgadas de óxidos metálicos transparentes $(SnO_2, ZrO_2 y ZnO)$ sobre susbstratos de vidrio, con aplicaciones en la detección de tóxicos, e implementación de nuevas rutas durante el crecimiento de las muestras por la técnica de rocío pirolítico para optimizar sus propiedades físicas sensoras.

4.2 Objetivos específicos:

4.2.1 Detección de CO₂ usando películas delgadas de SnO₂ mediante el método de traducción de Reflexión Interna Total (RIT).

4.2.2 Detección de CO_2 usando películas delgadas de ZrO_2 mediante el método de traducción de Reflexión Interna Total (RIT).

4.2.2.1 Crecimiento y caracterización óptica de películas delgadas de ZrO₂.

4.2.3 Síntesis por rocío pirolítico ultrasónico y caracterización de películas delgadas de ZnO puro transparentes y con resistividades eléctrica bajas.

4.2.3.1 Implementar nuevas rutas en el rocío pirolítico para mejorar las propiedades físicas de las películas de ZnO: Método de rocío pirolítico ultrasónico asistido con un flujo de rocío de agua suministrado paralelamente al rocío de la solución química.

Capítulo 5: Descripción de los experimentos

En este capítulo describiremos como se crecieron y sintetizaron las películas delgadas. Además cuales técnicas de caracterización se utilizaron y que aplicaciones prometedoras tienen en base a su calidad. Iniciaremos con el SnO_2 , enseguida con el ZrO_2 y finalmente con el ZnO.

5.1 Crecimiento de películas delgadas de SnO₂ y su aplicación en la detección de gases

5.1.1 Descripción de la preparación de la parte activa en base a películas delgadas de SnO₂

Se crecieron películas delgadas de SnO_2 policristalino (Aldrich-Inc.) sobre substratos de cuarzo limpios usando un sistema de evaporación de haz de electrones. La presión de la campana del sistema de electrones a la cual se hizo el depósito fue del orden de 8 x 10⁻⁶ Torr. El espesor de las películas delgadas de SnO_2 se controló con un monitor de espesores marca Maxtek, el cual usa un cristal resonador de cuarzo como sensor y tiene una precisión del orden de 0.1 nm. Los substratos de cuarzo fueron perfectamente limpiados en soluciones de micro lavado [74] usando como solventes extran al 20%, agua destilada, acetona, etanol e isopropanol. Para cada solvente se aplicó ultrasonido durante 15 minutos.

5.1.2 Mediciones de RIT



Figura 5.1.2.1 Configuración experimental para las mediciones de RIT

Una vez preparadas las películas delgadas de SnO₂ sobre cuarzo, éstas se adhieren a la base de un prisma semicilíndrico (180°) usando un fluido óptico (Compañía Cargille) con índice de refracción igual al del cuarzo. El prisma con la parte activa adherida se colocó en una plataforma giratoria de precisión angular de 0.1 grados. El esquema experimental se presenta en la Figura 5.1.2.1. Un haz láser de He-Ne (λ =632.8 nm) polarizado tipo p se hace incidir sobre la parte activa a ángulos de incidencia entre 10-60 grados, respecto a la normal de la superficie de las películas de SnO₂ como se muestra en la Figura 5.1.2.2. Con un fotodetector de silicio se mide la intensidad de luz reflejada y se envía en forma de voltaje a una computadora para su procesamiento.

En la figura 5.1.2.1 también se muestra una pequeña celda de vidrio adherida a la parte activa con un o-ring de silicón para concentrar el flujo de gas sobre la superficie de la película delgada, además de evitar fugas del flujo. Antes de que algún flujo de gas se hiciera pasar sobre la superficie de la película SnO_2 de la parte activa, se tomaron medidas de la reflectividad. Enseguida se activó el flujo de gas desde un tanque contenedor hacia la pequeña cámara. El flujo fue controlado por medio de un indicador de flujo marca GILMONT 23631.

El circuito amplificador que se muestra en la figura 5.1.2.1, es utilizado exclusivamente para estudiar la respuesta de las películas como función del tiempo para ángulo fijo. Es importante mencionar que en todos los experimentos se efectuaron sin hacer vacío en la pequeña celda de gases (ver Fig. 5.1.2.1), lo cual significa que la técnica así utilizada es una técnica que se podría aplicar fácilmente en condiciones de sitio. Cabe mencionar que la celda ilustrada en la fig. 5.1.2.1 es un primer diseño y que no se incluye en esta tesis el diseño final por encontrarse en proceso de patente.

5.1.3 Definición de la respuesta ante gases a partir de mediciones experimentales de RIT

Si asumimos la hipótesis de que la señal ante la exposición de un gas proviene de un pequeño cambio en la anisotropía, es importante mencionar que el dióxido de estaño presenta una anisotropía óptica débil. Su constante dieléctrica en la dirección paralela a su eje óptico es igual a $\varepsilon_{\parallel} = 4.175$, y en la dirección perpendicular a su eje óptico es igual a $\varepsilon_{\perp} = 3.785$ [75].



Aire (Gas)

Figura 5.1.2.2 Esquema que muestra la configuración de de la parte activa

Como mencionamos previamente para materiales cristalinos en forma de películas delgadas, hay dos mecanismos principales por los cuales la anisotropía pueda cambiar. Uno de estos está relacionado con la rugosidad de la superficie de la película a través de la orientación de los microcristales [25]. El otro, con la adsorción de alguna especie líquida o gaseosa sobre la superficie; aunque en lo general, la relación entre el mecanismo de sensibilidad y la

microestructura del material no ha sido establecida [76]. Por ejemplo, en condiciones ambientales, M. Egashira [77] demostró que cuando la superficie del SnO₂ adsorbe moléculas de oxígeno estas capturan electrones de la banda de conducción del SnO₂ y se adhieren al material en forma de iones hasta que se desorben a temperaturas altas. En condiciones ambientales o de sitio (también a temperaturas altas) ambos mecanismos podrían contribuir a el cambio en la anisotropía de las películas de SnO₂ y por lo tanto en el perfil del espectro de reflectancia.

En la figura 5.1.3.1 se muestran las mediciones de reflectividad sobre una interfaz cuarzo-aire (símbolos cuadrados) y cuando sobre el cuarzo se deposita una película de dióxido de estaño de 25.2 nm de espesor (círculos). También se muestra la reflectividad cuando se deposita una película delgada de SnO₂ de 32.3 nm de espesor (triángulos). El error sistemático experimental fue del orden de \pm 3% en unidades de reflectividad. En la figura 5.1.3.1 se observa claramente la diferencia de perfiles de la reflectividad del sistema cuarzo-SnO₂-aire y la del sistema cuarzo-aire, inclusive se ve un ligero cambio en las posiciones del ángulo de polarización y del ángulo crítico de RIT. Realmente, para este caso, el cambio en la anisotropía de las películas de SnO₂ ocurre vía el cambio de rugosidad y espesor de las películas. Cambios similares en la reflectividad de películas anisotrópicas de SnO₂ son reportados en las referencias [24, 25, 27].



Figura 5.1.3.1 Reflectividad para una interfaz cuarzo-aire (cuadrados). Para un sistema cuarzo-película SnO_2 (espesor 25.2 nm)-aire (círculos) y para un sistema con una película de SnO_2 de 32.3 nm de espesor (triángulos).

El ángulo crítico de RIT experimental se obtiene de la figura 5.1.3.1 y es igual a 44 grados con un error de \pm 0.5 grados que corresponde a la resolución de la plataforma giratoria (ver fig. 5.1.2.1). El valor teórico de θ_c para un sistema cuarzo-aire ideal se calcula a partir de la Ley de Snell (Ec. 5.1.2.3) y se expresa como:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{1}{n_c}\right). \tag{5.1.3.1}$$

Donde n_c = índice de refracción del cuarzo para el color rojo, n_c = 1.45674 (Compañía Corning). Haciendo el cálculos θ_c es igual a 43.35 ± 0.001.

Por otro lado, como ya se mencionó, si las películas de dióxido de estaño adsorben moléculas de gas y dicho proceso cambia su anisotropía entonces el perfil de su reflectividad cambiará ligeramente; por tanto se define la respuesta al gas como la diferencia en las reflectividades:

$$Respuesta = R_{gas} - R_{aire}, \tag{5.1.3.2}$$

Donde R_{aire} es la reflectividad bajo condiciones ambientales, y R_{gas} es la reflectividad en las mismas condiciones y además cuando un flujo de gas es suministrado en la celda, dicho gas es adsorbido en la superficie de la película de la parte activa. Hipotéticamente se asocia la respuesta a un cambio en la anisotropía de las películas de SnO₂ debida a la adsorción de un gas, pero se necesitará un estudio más detallado para demostrar lo antes mencionado.

5.2 Crecimiento de películas delgadas de ZrO₂

Se crecieron películas delgadas de ZrO₂ por las técnicas de evaporación y rocío pirolítico ultrasónico.

Se crecieron películas delgadas de ZrO_2 (Aldrich-Inc.) sobre substratos de cuarzo usando un sistema de evaporación de haz de electrones. La presión de la campana del sistema de electrones a la cual se hizo el depósito fue del orden de 8 x 10⁻⁶ Torr. El espesor de las películas delgadas de circonia se controló con un monitor de espesores marca Maxtek, el cual usa un cristal resonador de cuarzo como sensor y tiene una precisión del orden de 0.1 nm. Los substratos de cuarzo fueron perfectamente limpiados en soluciones de micro lavado [74]

usando como solventes extrán al 20%, agua destilada, acetona, etanol e isopropanol. Para cada solvente se aplicó ultrasonido durante 15 minutos. Se obtuvieron películas delgadas del orden de centenas de nanómetros de espesor para comparar su respuesta a flujos de CO₂, mediante RIT, con respecto a las películas delgadas crecidas por rocío pirolítico ultrasónico cuyos espesores son del mismo orden.

Se sintetizaron películas delgadas de dióxido de circonio (ZrO₂) sobre substratos de vidrio por el método de Rocío Pirolítico Ultrasónico normal en base al trabajo previo de M. Aguilar Frutis et. al. [40].

El sistema de depósito de rocío pirolítico ultrasónico fue descrito anteriormente y en las referencias [40, 78]. Como se mencionó, se usa un generador de ultrasonido para producir un rocío de la solución fuente. Un gas de arrastre se usa para transportar el rocío sobre el substrato de vidrio Corning 7059 el cual se coloca sobre un baño de estaño a temperatura controlada, todo ello para producir la reacción pirolítica.

Es muy importante mencionar la composición química de la solución fuente, ya que es bien sabido que la calidad de las películas depende fuertemente de dicha composición. Se demostrará que la concentración del acetilacetonato de circonia y la cantidad de solvente *N*,*N*-dimetilformamida, también son importantísimos en el desarrollo y calidad de las películas.

Se prepararon soluciones fuente con concentración 0.033M y 0.066M de acetilacetonato de circonio $[Zr(acac)_3]$ (de sigma Aldrich) disuelto en 100 ml *N*,*N*-Dimetilformamida (*N*,*N*-DMF) (de Mallinckrodt). En todos los experimentos se utilizó un baño de estaño para llevar al substrato a la temperatura deseada. Las temperaturas de depósito fueron de 400°C, 450°C, 500°C, 550°C y 600°C. El gas de arrastre para las soluciones fue aire de alta pureza y se suministró a una razón del orden de 10 L/min, para todas las composiciones.

5.3 Crecimiento de películas delgadas de ZnO

Algunas películas de ZnO fueron sintetizadas por rocío pirolítico ultrasónico sobre substratos de vidrio con una solución cuya concentración es 0.038M de acetilacetonato de Zinc (de Sigma-Aldrich) en 100 ml de *N*,*N*-Dimetilformamida (*N*,*N*-DMF de Mallinckrodt). Usando las

condiciones de depósito que resultaron en las mejores películas para esta concentración de acetilacetonato de zinc; temperatura de depósito, razón de flujo del rocío, etc.

El gas de arrastre para las soluciones pirolíticas fue aire de alta pureza y se suministró a una razón del orden de 10 L/min en todos los depósitos. El mismo gas de arrastre se utilizó para dirigir el rocío de agua hacia el substrato para el caso de las películas con adición de agua, con un flujo de 5 L/min, para todas las muestras crecidas utilizando adición de agua. Los substratos de vidrio fueron perfectamente limpiados mediante el procedimiento ya mencionado [74].

El flujo del rocío pirolítico sobre los substratos se activó durante 5 minutos, tiempo en el cual se obtuvieron películas policristalinas con poca proporción amorfa. El depósito de las películas se llevó a cabo a temperaturas de substrato (Ts) de 300, 400 y 500 °C.

A todas las películas depositadas se les dio un tratamiento térmico en un ambiente de hidrógeno molecular (H_2) durante 5 minutos a una temperatura de 350 °C. La caracterización estructural, óptica y eléctrica se llevó a cabo en todas las muestras y se compararon los resultados para condiciones de crecimiento similares considerando la adición de rocío de agua y sin la adición de rocío de agua.

Capítulo 6: Resultados y Discusión

6.1 Detección de un flujo de CO₂ usando películas delgadas de SnO₂

Se ha demostrado que dióxido de estaño presenta selectividad al monóxido de carbono (CO) [79] e incluso cuando éste es impurificado con paladio o platino ocurre un proceso catalítico de oxidación de CO con la consiguiente emisión de CO_2 [80]. El proceso de traducción comúnmente usado es vía resistividad eléctrica a temperaturas del orden de 400 °C. En esta sección se demostrará que las películas de SnO₂ presentan selectividad a CO₂ vía un proceso de traducción óptico de RIT a temperatura ambiente.

En la figura 6.1.1 se muestran varios espectros de reflectividad desde una película delgada de SnO_2 evaporada sobre un substrato de cuarzo de espesor 25.5 nm en tres condiciones diferentes.



Figura 6.1.1 Medidas de Reflectancia de una película delgada de SnO_2 de 25.5 nm, los cuadrados representan las medidas de reflexión cuando la superficie está en contacto con aire, los triángulos cuando se hace pasar sobre la superficie un flujo de 15mL/min de CO₂, y los círculos cuando hay 15mL/min de N₂.

La gráfica a cuadros son las mediciones de la reflectividad antes de accionar los flujos, R_{aire} . Los triángulos corresponden cuando un flujo de CO₂ se hace incidir sobre la superficie de la película delgada. Los círculos negros cuando un flujo de N₂ se acciona después de suspender el flujo de dióxido de carbono (Ver Ec. (5.1.3.2)). La respuesta de esta película calculada según ecuación (5.1.3.2) es presentada en la figura 6.1.2, en esta figura se puede observar una respuesta máxima en la vecindad del ángulo crítico θ_c . En general se ve que la respuesta es ligeramente mayor cuando se hace fluir N₂, pero esta dentro del error experimental, lo cual significa que no hay diferencia alguna. El CO₂ no se ha desorbido aún como se demostrara más adelante.

En la figura 6.1.3 se muestra la respuesta a flujos diferentes de CO_2 de una película de SnO_2 de 32.3 nm de espesor. La respuesta a un flujo de 10 mL/min se presenta a cuadros y la respuesta a 20 mL /min de CO_2 se muestra con círculos. Se puede observar que no se obtienen diferencias apreciables de la respuesta a flujos distintos. Esto se puede atribuir a que la cantidad de CO_2 adsorbida llega a un límite de saturación, es decir el proceso de adsorción de CO_2 a temperatura ambiente es irreversible.



Figura 6.1.2. Selectividad a CO_2 de una película de SnO_2 de 25.5 nm de espesor (círculos). La gráfica a cuadros representa la reflectividad después de suprimir el flujo de CO_2 y hacer fluir N_2 .



Figura 6.1.3 Respuesta a flujos diferentes de CO_2 de una película delgada de SnO_2 de espesor de 32.3 nm, los cuadrados corresponden a un flujo de 10 mL/min y los círculos a un flujo de 20 mL/min.

Para medir el proceso de saturación y el tiempo de respuesta de las películas se hizo otro experimento. Inmediatamente después de evaporar una película de SnO₂ con 33.8 nm de espesor, se adaptó a la plataforma experimental y se analizó la reflectividad como función del tiempo a un ángulo fijo de 43°, cerca del ángulo crítico. De los resultados mostrados en la figura 6.1.3, para este ángulo de incidencia, se espera un incremento en la respuesta de aproximadamente un 5% para un flujo de CO₂ de 15 mL/min. Traducido a voltaje CD, dicho incremento corresponde a un aumento del orden de 3 mV. Como el ruido electrónico y la precisión del multímetro digital utilizado son del orden del cambio de respuesta entonces se amplificó la señal CD 10 veces aproximadamente. Así la señal amplificada será del orden de

30 mV. Las mediciones resultantes se muestran en la figura 6.1.4. Podemos observar la respuesta rápida cuando se abre el flujo de CO_2 , en menos de 2 minutos se alcanza el límite de saturación, 10 minutos después se cierra el flujo de CO_2 y la señal permanece constante. Una hora después abrimos un flujo de N_2 y no se observó cambio alguno en la señal, lo cual significa que el CO_2 aun no se ha desorbido, en otras palabras el proceso a temperatura ambiente es irreversible.



Figure 6.1.4 Selectividad en tiempo real de una película de SnO_2 inmediatamente después de depositarse. El espesor de la película fue de 33.8 nm.

6.2 Caracterización estructural y óptica de películas delgadas ZrO₂

6.2.1 Caracterización estructural

Primero presentaremos los resultados de la caracterización estructural de mediciones de difracción de rayos X rasantes con un Difractómetro marca Siemens Modelo D-5000. La estructura cristalina de la muestra de ZrO_2 crecida a 450 $^{\circ}C$ es cúbica con planos preferenciales (111), (200), (220) y (311) en un fondo amorfo apreciable, como se puede observar en la Figura 6.2.1.1, además de aparecer un pico en $2\theta = 55^{\circ}$ el cual no se ha identificado con ningún plano de alguna fase del ZrO_2 . La temperatura de crecimiento por rocío pirolítico ultrasónico para dicha película fue de 450 °C. También se muestra en al figura 6.2.1.2 un espectro de rayos X de una película de óxido de circonio crecida a una temperatura de 600 °C. Se pueden apreciar los mismos picos que en el caso anterior pero mucho más intensos lo cual significa que hay una mayor cantidad de cristales.



Figura 6.2.1.1 Espectro de Difracción de Rayos X rasantes de una película delgada de ZrO_2 depositada a una temperatura de substrato de 450 °C. Se puede apreciar un plano no identificado.

En otras palabras las películas sintetizadas a 600 °C son de mejor calidad que las obtenidas a 450 °C.



Figura 6.2.1.2 Espectro de Difracción de Rayos X rasantes de una película delgada de ZrO_2 depositada a una temperatura de substrato de 600 °C.

6.2.2 Caracterización óptica mediante RIT

En esta sección presentaremos la caracterización mediante RIT. En la figura 6.2.2.1 presentamos mediciones de RIT para diversas situaciones. Cuando la superficie de la película se encuentra en contacto con aire y cuando sobre su superficie se hace incidir flujos diferentes de CO₂. La respuesta en base a la Ec. (5.1.3.2) y se muestra en la figura 6.2.2.2. Se puede observar que la respuesta es mejor que la que se presento con el SnO₂ y entonces se puede decir que presenta mayor selectividad al CO₂. Esto hace de las películas de ZrO₂ un buen candidato para implementarse como sensores ópticos.

ESPESOR 152 nm (ZrO/Cuarzo)



Figura 6.2.2.1 Mediciones de RIT para una película delgada de ZrO_2 de 152 nm de espesor depositada sobre un substrato de cuarzo por el método de evaporación de haz de electrones. Las mediciones a cuadros corresponden cuando la superficie de las películas se encuentra en contacto con aire. Los puntos y triángulos cuando sobre la superficie de las películas se hace fluir CO2 en flujos de 5, 20 y 15 mL/min, respectivamente.



Figura 6.2.2.2 Respuesta a CO_2 de la película delgada de ZrO_2 de 152 nm de espesor. La respuesta es mejor que la que presenta el SnO_2 .

6.2.3 Caracterización óptica mediante elipsometría espectral

Se llevaron a cabo mediciones de elipsometría espectral con un elipsómetro no comercial de la sección de Estado Sólido del Laboratorio Nacional de Oak Ridge, Tennessee. Dicho elipsómetro cuenta con un detector de estado de polarización adicional para la luz transmitida, por tanto en este elipsómetro se pueden caracterizar perfectamente muestras transparentes [81]. En la figura 6.2.3.1 se muestran los valores del índice de refracción como función de la longitud de onda y como función de la temperatura de depósito. Se observa que a medida que se incrementa la temperatura de depósito, aumenta el valor del índice de refracción de las películas obteniéndose valores cercanos a los reportados para la película depositada a 600 °C, que es la de mejor calidad cristalina. De los datos de elipsomería espectral también se obtuvieron los espesores de las películas de ZrO_2 sobre vidrio Corning. Los resultados se tienen en la tabla 6.2.3.1.



Figura 6.2.3.1 Valores del índice de refracción como función de la longitud de onda obtenidos por elipsometría espectral de dos módulos [81]. Cuando la temperatura de depósito aumenta, aumentan los valores del índice de refracción.

Muestra	Temperatura de Depósito (°C)	Tiempo de depósito (min)	Espesor (nm)
1	400	3	61.26
2	450	2.30	62.28
3	500	2.15	71.6
4	550	2	87.56
5	600	1.45	136.60

Tabla 6.2.3.1 Espesores de las películas de ZrO_2 ajustando los datos de elipsometría con el modelo de Sellmeier [82].

En la siguiente figura 6.2.3.2 podemos presentar la tasa de depósito (la razón del espesor con el tiempo) de las películas de ZrO_2 a las diferentes temperaturas de substrato, dicha tasa se ve severamente afectada por la temperatura, de tal manera que el espesor de la película crece al aumentar la temperatura, reduciendo significativamente el tiempo de depósito y aumentando la calidad de las películas.



Figura 6.2.3.2 Tasa de crecimiento de las películas delgadas de ZrO₂.
6.3 Caracterización estructural, óptica y eléctrica de películas delgadas ZnO

6.3.1 Caracterización estructural

Para la caracterización estructural de las películas de óxido de zinc se midió Difracción de Rayos X (DRX) a ángulos rasante con un difractómetro marca Siemens Modelo D-5000. Se llevaron a cabo estudios cuantitativos de rugosidad de las películas mediante perfiles de la superficie obtenidos con un Perfilómetro Dektak-3 [71]. También se midieron sus espesores con este mismo instrumento. Se utilizó un microscopio de barrido de electrones (SEM, Jeol JSM-6300) con aditamentos de Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) para visualizar la morfología superficial y conocer la composición química de las películas. A algunas de las muestras se les caracterizó estructuralmente con Microscopia de Fuerza Atómica en modo Intermitente (Tapping) con un microscopio Multimodo de Digital Instruments [71]. Se tomaron imágenes tridimensionales del relieve de la superficie de las películas y se midió el tamaño de grano.

Usando mediciones de perfilometría, en la Figura 6.3.1.1 se presenta el promedio cuadrado de la rugosidad superficial (Rrms) de las películas delgadas de ZnO, con adición de agua y sin adición de agua como función de la temperatura de substrato (antes del tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno). En la figura 6.3.1.1 se observa que la Rrms disminuye a medida que la temperatura de depósito aumenta. Las películas sintetizadas a temperaturas bajas (300 °C) presentan una superficie más rugosa que las películas crecidas a temperaturas mayores (400 ó 500 °C). Además la rugosidad Rrms de las películas con adición de agua es mayor para temperaturas bajas y ligeramente menor para las altas. La razón de depósito promedio de las películas de ZnO, calculadas a partir de las mediciones del espesor usando también perfilometría, son del orden de 30 nm/min, (110 nm/min) para las asistidas con rocío de agua, y las no asistidas con el rocío de agua, respectivamente. Esta razón de depósito es mayor que la razón reportada en la literatura: 9 nm/min [49] y 5 nm/min [83], respectivamente. La figura 6.3.1.2 muestra la razón de depósito como función de la temperatura.



Figura 6.3.1.1. Relación Rugosidad/Temperatura de películas delgadas de ZnO sin agua y ZnO con agua.



Figura 6.3.1.2 Razón de deposito (nm/min) ó tasa de crecimiento de películas delgadas de ZnO sin agua y ZnO con agua

Lo mencionado anteriormente sobre la rugosidad de las películas es cualitativamente observado por imágenes de SEM y de MFA. Las Figuras 6.3.1.3(a) y 6.3.1.3(b) de SEM muestran la forma superficial de películas asistidas con un rocío de agua depositadas a 300 y 500 °C, respectivamente. Las depositadas a temperaturas altas presentan una superficie uniforme con un tamaño de grano menor. Las características superficiales que muestran las micrografías SEM de la figura 6.3.1.3 también son reportadas para películas de ZnO depositadas por otras técnicas por otros autores [84].



Figure 6.3.1.3 Imágenes SEM de películas de ZnO a T_s = 300 °C (a) y a T_s = 500 °C (b).

El mismo comportamiento del relieve de las muestras se observa en las micrografías de Fuerza Atómica. La figura 6.3.1.4 muestra micrografías de resolución 5 μ m por 5 μ m de las mismas películas mostradas por SEM. En las imágenes las formas estilo rosetas mostradas por SEM para temperatura baja son en tres dimensiones " montañas " en forma de volcanes como se nuestra en la Figura 6.3.1.4(a). En cambio, para la temperatura de 500 °C, por SEM se observan puntos brillantes que en 3 dimensiones corresponden a " rocas " como se muestra en la Figura de MFA 6.3.1.4(b).





Figure 6.3.1.4 Imágenes MFA de películas de ZnO a $T_s = 300$ °C (a) (escala 5 × 5 µm × 400 nm /div) y a $T_s = 500$ °C (b) (escala 5 × 5 µm × 300 nm /div).

De las mediciones de rugosidad promedio (ver Figura 6.3.1.1) se observó que las películas de ZnO con agua son ligeramente menos rugosas que las depositadas sin rocío de agua para una temperatura de 500 °C. Las imágenes de Fuerza Atómica de la siguiente figura 6.3.1.5 muestran lo contrario; las depositadas con agua son aparentemente más rugosas.





Figure 6.3.1.5 Imágenes de MFA de películas de ZnO a $T_s = 500$ °C, sin adición de agua (a) (escala 1 × 1 µm × 40 nm /div) y con adición de agua (b) (escala 1 × 1 µm × 150 nm /div).

En general, las películas delgadas de ZnO sintetizadas con agua a las temperaturas de substrato 300 y 400 °C, son más rugosas que las depositadas sin agua para su correspondiente temperatura. Micrografías de Fuerza Atómica, no mostradas, corroboran este comportamiento.



Figura 6.3.1.6. Se muestra la estequiometría de las películas de ZnO.

Por otro lado, de las mediciones de EDS podemos obtener la razón atómica Oxígeno-Zinc (O/Zn). Dicha razón como función de la temperatura de substrato se muestra en la figura 6.3.1.6. La razón es muy aproximada al valor ideal esperado (O/Zn = 1) para las películas con adición de agua, sin embargo se observa una desviación grande de uno para las películas sin adición de agua. Aunque las mediciones de EDS son semi-cuantitativas, la comparación relativa nos indica que la composición química de las películas de ZnO no impurificadas mejora cuando se suministra un aerosol o lluvia de agua. La afirmación anterior se sustentará analizando la caracterización óptica UV-Vis, analizando la Difracción de Rayos X y midiendo la conductividad eléctrica de las películas, como se estudiará en las siguientes secciones.

6.3.2 Caracterización óptica mediante espectroscopía UV-Vis





Figura 6.3.2.1 Espectros de transmitancia UV-Vis de películas delgadas de ZnO.

En la figura 6.3.2.1 muestra los resultados de las mediciones de la transmitancia de las películas de ZnO en el espectro UV-Vis. La Figura 6.3.2.1(a) es para las muestras sin agua y la Figura 6.3.2.1(b) es para las muestras con agua. En general se aprecia que las películas sin adición de agua son más transparentes que las adicionadas con agua en el rango visible. Para la temperatura de 500 °C las películas con agua son más transparentes que las que no tienen agua.

El valor promedio del ancho de banda E_g par las películas delgadas de ZnO con agua y sin agua crecidas en el rango de 300 °C < T_s < 500 C°, es de 3.12 eV a 3.24 eV, respectivamente. Los valores obtenidos son similares a los valores reportados para películas delgadas de ZnO desarrolladas por otras técnicas [85].



Figura 6.3.2.2 Estimación del ancho de banda óptico (E_g) de las películas de ZnO sin rocío de H₂O.



Figura 6.3.2.2 Estimación del ancho de banda óptico $(E_g)\,$ de las películas de ZnO con rocío de $H_2O.$

6.3.3 Caracterización estructural mediante DRX rasantes

En la fig. 6.3.3.1 y 6.3.3.2 se muestran los resultados del difractograma de Rayos X para las películas de ZnO sin la adición de agua y con adición de agua, respectivamente.

En la fig. 6.3.3.1(a) se observa una estructura hexagonal wurtzita, observándose el plano (002) preferencial en la película crecida a 500 °C. El tamaño de grano calculado por la fórmula de Scherrer [86] es 190 Å. En la figura 6.3.3.1(b) se tiene la difracción de rayos X para las muestras tratadas térmicamente y la estructura cristalina crecida es también hexagonal wurzita con un plano preferencial(100) para la película crecida a 500 °C, además de observarse dos picos más en $2\theta = 38.5$ y 43.5°, estas reflexiones ya han sido reportados anteriormente por

Göbel [87], aunque no han sido identificados como parte de alguna de las estructuras cristalinas conocidas. Para estas películas el tamaño de grano calculado fue de 300 Å.



Figura 6.3.3.1 Rayos X rasantes de películas delgadas de ZnO sin agua.

En la fig. 6.3.3.2(a) y (b) se muestran los difractogramas de rayos X de las películas de ZnO con la adición de agua. El espectro de la figura 6.3.3.2(a) muestra los resultados obtenidos de las películas de ZnO sin tratamiento térmico. Estas presentan, principalmente, una estructura cristalina hexagonal wurtzita con plano preferencial (101), con un tamaño de grano calculado de 400 Å. En la figura 6.3.3.2(b) se muestran películas con tratamiento térmico observándose una estructura cristalina hexagonal wurtzita con plano preferencial principalmente (101).

81

También se observan los dos picos no identificados que aparecen sin la adición de agua (en $2\theta = 38.5 \text{ y} 43.5^{\circ}$).



Figura 6.3.3.2 Rayos X rasantes de películas delgadas de ZnO asistida con rocío de agua.

6.3.4 Caracterizacción eléctrica

La resisitividad eléctrica de las películas de ZnO sin adición de agua y con adición de agua, no tratadas térmicamente y tratadas térmicamente se muestran en la figura 6.3.4.1. En el caso de las películas crecidas con temperatura de substrato $T_s = 500$ °C no tratadas térmicamente sin agua y con agua, la resistividad (ρ) medida por el método de cuatro puntas es 4 x 10² Ω -cm (gráfica (a)) y 8.7 x 10¹ Ω -cm (gráfica (b)), respectivamente. En el caso de las películas depositadas a $T_s = 300$ °C, la resistividad fue muy grande y no se pudo medir con el dispositivo de cuatro puntas. En la misma figura, las gráficas (c) y (d) corresponden a los valores de la resistividad posterior al tratamiento térmico. Las películas sintetizadas a 500 °C con y sin adición de agua, presentan resistividades de $\rho = 1.7 \times 10^{-1} \Omega$ -cm y $\rho = 2.7 \times 10^{-2} \Omega$ -cm, respectivamente. Este último dato representa el valor más bajo encontrado en este material (impurificado o no impurificado) en películas delgadas preparadas por técnicas que no implican el uso de sistemas de vacío.



Figura 6.3.4.1 Mediciones de resistividad eléctrica (Ω -cm) en función de la temperatura de substrato.

Otros autores han reportado ya la reducción de la resistividad eléctrica en películas delgadas de ZnO cuando éstas son tratadas térmicamente en atmósferas reductora o inerte. [78,88-90]. Los cambios en las propiedades eléctricas de las películas de ZnO no impurificadas y tratadas térmicamente en vacío o atmósfera de oxígeno han sido atribuidos por algunos autores a la quimisorción y desorción de oxígeno en las fronteras de grano [90,91]

En este trabajo de tesis observamos que las películas sintetizadas por rocío pirolítico ultrasónico asistido de un rocío de agua adicional, presentan mejoría en las propiedades eléctricas. Una disminución en la resistividad eléctrica adicional se mide posterior al tratamiento térmico. El proceso de mejoramiento de las propiedades eléctricas puede estar relacionado con el mecanismo propuesto por T. Y. Ma y H.Y. Moon [49]. Dichos autores asumen que durante un tratamiento térmico posterior a la síntesis de las películas en una atmósfera de vapor de agua, la molécula de agua se descompone en H, O y $^-$ OH los cuales se difunden en las películas removiendo oxígenos en las fronteras de grano. En nuestro caso suponemos que un proceso similar se lleva a cabo con más eficiencia cuando el rocío de H₂O se aplica directamente durante la pirolisis. Esta nueva ruta de agregación de rocío de agua al flujo de rocío conteniendo los precursores de ZnO se originó durante el desarrollo de esta tesis.

Capítulo 7: Conclusiones

Se crecieron películas delgadas de SnO₂ de buena calidad y con propiedades de sensor de gas, por la técnica de evaporación con cañón de electrones convencional. Podemos concluir que el método de RIT se puede utilizar como proceso de traducción para detectar CO₂ a temperatura ambiente. Suponemos que la selectividad a CO₂ es un proceso vía cambios de anisotropía en películas delgadas de dióxido de estaño, pero necesitamos diseñar otros experimentos para corroborar lo mencionado. Las películas de SnO₂ no mostraron selectividad a N₂. La respuesta máxima se obtiene en ángulos de incidencia en la vecindad del ángulo crítico del sistema con interfaz cuarzo-aire. El método de traducción puede mejorarse usando medidores con mayor resolución y podrá usarse para detectar otras especies usando películas delgadas de otro tipo de materiales.

Se desarrollaron películas delgadas de ZrO_2 de buena calidad. Las películas delgadas evaporadas por haz de electrones mostraron mejor selectividad a CO_2 que las películas de SnO_2 mediante el método de traducción RIT a temperatura ambiente. Películas delgadas de ZrO_2 también fueron sintetizadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, estas muestras presentaron una mejor estequiometría y estructura cristalina a medida que la temperatura de depósito aumenta. También, los valores del índice de refracción aumentan cuando la temperatura de substrato crece. Las películas de ZrO_2 sintetizadas por rocío pirolítico mostraron una sensibilidad a CO_2 muy pequeña, incluso que la respuesta presentada por las películas de SnO_2 .

Se sintetizaron películas delgadas de ZnO de buena calidad, mediante rocío pirolítico. Estas muestras resultaron transparentes y con resisitividades eléctricas bajas. El rocío pirolítico es del tipo ultrasónico normal y, en nuestro caso, fue asistido con un aerosol adicional de agua. Además se efectuó un tratamiento térmico en H₂ posterior a su síntesis. Se concluye que antes del tratamiento térmico, aunque el tamaño de grano es mayor para las películas a las cuales se les adicionó agua, éstas presentan resistividad eléctrica menor. Después del tratamiento térmico la resistividad eléctrica disminuye aún más. Se demostró que las películas sintetizadas con la adición de un rocío de agua y tratadas térmicamente en una atmósfera reductora de H₂

molecular disminuyeron su resisitividad eléctrica ($\rho = 2.7 \times 10^{-2} \Omega$ -cm) hasta cuatro ordenes de magnitud con respecto a las no tratadas térmicamente y sin adición de rocío de agua ($\rho = 4 \times 10^2 \Omega$ -cm). Esta resistividad representa el valor más bajo encontrado en este material (impurificado o no impurificado) en películas delgadas preparadas por técnicas que no implican el uso de sistemas de vacío.

Este trabajo cuenta con un artículo publicado y otro enviado, además de dos presentaciones en congreso.

Artículo publicado: L. Martínez Pérez, V. Altuzar, N. Muñoz Aguirre, V. Garibay-Febles, M. Lozada-Cassou, M. Aguilar-Frutis, and O. Zalaya-Angel, Rev. Mex. Fis. **50**(5), (2004) 518-521.

Artículo enviado: *Improved electrical, optical and structural properties of undoped ZnO thin films grown by water-mist assisted spray pyrolysis,* L. Martínez Pérez^{1,2}, M. Aguilar-Frutis¹, O. Zelaya-Angel³, and N. Muñoz Aguirre⁴.

Congresos: Room temperature gas response of evaporated SNO2 thin films using total internal reflection, 9th *International Meeting on Chemical Sensors*, Boston, USA, July/2002. Annealing effects on the electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *XIV International Materials Research Congress*, agosto/2005,Cancún, QR. México.

Trabajo a Futuro

Investigar la respuesta ante exposición de gases tóxicos (como CO, CO₂) de las películas delgadas de ZnO vía traducción óptica y eléctrica, a temperatura ambiente y a temperaturas mayores.

Establecer la tempera, sensibilidad y los límites de detección de películas de ZnO puro y dopadas con aluminio y su relación con sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

El objetivo principal del trabajo a futuro es desarrollar óxidos metálicos capaces de operar a temperaturas menores a las temperaturas de funcionamiento sensoras actuales.

Referencias

- [1] J. E. Greene, Transitioning from the art to the science of thin films: 1964-2003.
- [2] H. Haitjema. *Spectrally Selective Tinoxide and Indiumoxide Coatings*, PhD Thesis, Applied Physics Department, Delft University of Technology, The Netherlands, 1989.
- [3] E. Montoya, Estudio de las Propiedades Estructurales, ópticas y Eléctricas de SnO.F obtenido de Soluciones Pirolíticas con Alto Contenido de Flúor. Tesis de Maestría, UNI, Lima, 1996.
- [4] R. Di Maggio, L. Fedrizzi, S. Rosi, P. Scardi, Thin Solid Films 286 (1966) 127.
- [5] H. Tomaszewski, J. Haemers, N. De Roo, J. Denul, R. de Gryse, Thin Solid Films 293 (1997) 67.
- [6] V.F. Urbanic, in D.J. Franklin, R.B. Adamson (eds.) Sixth Int. Symp. A.S.T.M. (1984) 554.
- [7] J.W. Fairbanks. R.J. Hecht, Mater Sci. Eng. 88 (1987) 273.
- [8] S. E. Paje, J. Llopis, Appl. Phys. A55 (1992) 523.
- [9] Van der Voort, G. Blasse, Chem. Matter. **3** (1991) 1041.
- [10] H.C. Chen, E. Pfender, J. Heberlein, Thin Solid Films 293 (1997) 227.
- [11] A.S. Kao, G.L. Gorman, J. Appl. Phys. 67 (1990) 3826.
- [12] S.M. Meier and D.K. Gupta, J. Eng. Gas Turbines Power Trans. A.S.T.M. 116 (1994) 250.
- [13] A.H. Heder, L.W. Hobbs, Advances in Ceramics (Am. Ceram. Soc., Columbus), vol 3 (1981).
- [14] D.E. Harrison, N.T. Melame, E.C. Subaro, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 23.
- [15] S. Muthukumar, H. Sheng, and J. Zhong, IEEE Trans. Nanotechnol. 2 (2003) 50.
- [16] J. Hu, and R.G. Gordon, J. Appl. Phys. 71 (1992), 880.
- [17] H. Nanto, H. Sokooshi, T. Kawai, and T. Usuda, J. Mater. Sci. Lett. 11 (1992), 235.
- [18] Th. Becker, St. Muhlberger, Chr. Bosch-v, Braunmuhl, G. Muller, Th. Zie-mann, Sens. Actuators B, Chem 69 (2000) 108-119.
- [19] C. Pijolat, C. Pupier, M. Sauvan, G. Tournier, R. Lalauze, Sens. Actuators B, Chem 59 (1999) 195-202.

- [20] F. Meriaudeau, A. Wing, A. Passian, T. Downey, M. Buncick, T.L. Ferrell, Sens. Actuators B, 69 (2000) 51-57.
- [21] J.R. Yu, G.Z. Huang, Y.J. Yang, Sens. Actuators B, 66 (2000) 286-288.
- [22] R.M.A. Hzzam and N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, 1977.
- [23] G.I. Surdutovich, R.Z. Vitlina, A.V. Ghiner, S.F. Durant and V. Baranauskas, Appl. Opt. 37 (1998) 65.
- [24] L. Martínez Pérez, V. Altuzar, N. Muñoz Aguirre, V. Garibay-Febles, M. Lozada-Cassou, M. Aguilar-Frutis, and O. Zalaya-Angel, Rev. Mex. Fis. 50(5), (2004) 518-521.
- [25] H. Wang, J. Modern Opt. 42, No. 3, (1995) 497-505.
- [26] C.L. Lin and J.J. Wu, Opt. Lett. 23, No. 1 (1998) 22.
- [27] Y.J. Jen and C.C. Lee, Opt. Lett. 26, No. 4, (2001) 190.
- [28] N. J. Harrick, Internal Reflection Spectroscopy, Wiley, New York, (1967).
- [29] Z. W. Zhao, B. K. Tay, G. Q. Yu and S. P. Lau, J. Phys. : Cond. Matt. 15 (45) (2003) 7707-7715.
- [30] X.L. Zhu , L. Shi , J.L. Chan , J. Wang , C. Ye and D.N. , Opt. Comun. 251 (4-6), (2005)322 -327.
- [31] Manuel García Hipólito, Preparación mediante la técnica de rocío pirolítico, y caracterización estructural, morfológica, de composición elemental y luminiscente de óxido de circonio con impurezas de tierras raras (Tb, Eu) y elementos de transición (Mn). Tesis Doctoral, México D.F. (2002).
- [32] M. Levichkova, V. Mankov, N. Starbov, D. Karashanova, B. Mednikarov and K. Starbova, Surf. & Coat. Technology 141 (1), (2001)70-77.
- [33] W. C. Liu, D. Wu, A. D. Li, H. Q. Ling, Y. F. Tang, N. B. Ming, Appl. Surf. Sci., 191 (1-4), (2002) 181-187.
- [34] D. H. Kuo, C. H. Chien, C. H. Huang, Thin Solid Films 420, (2002) 47-53.
- [35] T. Y. Tan , D. W. Zhang , M. Q. Zhan , J. D. Shao , Z. X. Fan , Chinesse Phys. Lett. 22 (1), (2005) 227-229.
- [36] M. A. Cameron and S.M. George, Thin Solid Films 348, (1999) 90.
- [37] L. Ninistö, M. Ritala, and M. Leskelä, Mater. Sci. Eng. B 41, (1996) 23.

- [38] Y. Ma. Y. Ono, L. Stecker, D. R. Evans, and S. T. Hsu, Tech. Dig. Int., Electron Devices Meet. (1999), p.149.
- [39] R. Therrien, B. Rayner, and G. Lucovsky, in Proceedings of the Fourth International symposium on the Physics and Chemistry of SiO₂ and Si-SiO₂ Interface, (2000) p. 495
- [40] M. Aguilar-Frutis, G. Reyna-García, M. García-Hipolito, J. Guzman-Mendoza and C. Falcony, J. Vac. Sci. Technol. A 22(4) (2004).
- [41] Z. C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 149.
- [42] R. Hunger, K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niké, K. Nakahara, and H. Takasu, Proc. Mater. Res. Soc. 668 (2001) H2.8.
- [43] A. Yamada, W.W. Wenas, M. Yoshino, M. Konagai, and K. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1152.
- [44] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, R.R. Ramos-Barrado, J. Cryst. Growth 247 (2003) 497.
- [45] B. Joseph, K.G. Gopchandran, P.V. Thomas, P. Koshy, V.K. Vaidyan, Mater. Chem. Phys. 58 (1999) 71.
- [46] M. de la L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, and S. Tirado-Guerra, Thin Solid Films 411 (2002) 198.
- [47] J.L. van Heerden and R. Swanepoel, Thin Solid Films **299** (1997), 72.
- [48] E.P. Zironi, J. Cañetas-Ortega, H. Gómez, A. Maldonado, R. Asomoza, and J. Palacios, Thin Solid Films 293 (1997) 117.
- [49] T. Y. Ma, and H. Y. Moon, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 9 (1998) 435.
- [50] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, and A. Foucaran, Thin Solid Films 473 (2005) 49.
- [51] S. Roy, S. Basu, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 15 (2004) 321.
- [52] Y. Zhang, G. Du, X. Yang, B. Zhao, Y. Ma, T. Yang, H.C. Ong, D. Liu, and S. Yang, Semicond. Sci. Technol. 19 (2004), 755.
- [53] I-S Kim, S-H Jeong, S. S. Kim, and B-T Lee, Semicond. Sci. Technol. 19 (2004) L29.
- [54] H. Sato, T. Minami, T. Miyata, S. Takata, and M. Ishii, Thin Solid Films 246 (1994)65.
- [55] K. Haga, F. Katahira, and H. Watanabe, Thin Solid Films 145 (1999) 343-344.

- [56] J.S. Kim, H.A. Marzouk, P.J. Reucroft, and C.E. Harmin, Jr. Thin Solid Films 217 (1992) 133.
- [57] Malle Krunks, and Enn Mellikov, Thin Solid Films **270** (1995) 33.
- [58] Seong Keun Kim, Cheol Seong Hwang, Sang-Hee Ko Park, and Sun Jin Yun, Thin Solid Films, In Press (2004).
- [59] J.H. Lee, B. W. Yeo, and B. O. Park, Thin Solid Films 457 (2004) 333.
- [60] <u>http://www.hait.ac.il/ataff/lapsker/50082/05thinfilms.ppt</u>, Equipment configuration in an evaporation deposition system.
- [61] M. Langlet and J.C. Joubert in Chemistry of Advanced Materials, edited by C.N.R. Rao, Blackwell Science, Oxford, England, 1993, p. 55.
- [62] Blandenet, M. Court and Y. Lagarde, Thin Solid Films 77(1981) 81-90.
- [63] Miguel Ángel Aguilar Frutis, Tesis Doctoral, CINVESTAV-IPN, México, D. F., (1999).
- [64] E. L. Gershensont, Sov. Phys. Acoust, **10** (1964) 156.
- [65] Henrich, V.E. & P. A. Cox (1996), The surface Science of Metal Oxide, Cambridge University Press, Chapter 1,2.
- [66] E. Hecht and A. Zajac, *Optics*, Addison- Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, E.U.A, 1974.
- [67] B. D. Cullity, Elements of X Ray Diffraction. Addison- Wesley (1967).
- [68] Ma. Jergel, Notas del Curso Corto "X Ray Scattering, Basic Principles and Applicationes in the Characterization of Thin Film". SMCSyV-INAOE (2001).
- [69] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori and E. Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Plenum Press (1981).
- [70] D. R. Randell and W. Neagle, Eds., Surface Analysis Techniques and Applications. Royal Society of Chemistry (1990).
- [71] http://www.veeco.com.
- [72] M.S. Tokumoto, A. Smith, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, A.F. Craievich, E. Elkaim, A. Traverse, V. Briois, Thin Solid Films 416 (2002) 284.
- [73] Dieter K. Schroder, Semiconductor material and device characterization, Second Edition, Jhon Wiley & Sons, Inc.

- [74] Micro concentrated cleaning solution, International Products, Burlington, N.J.
- [75] http://www.oxmat.co.uk/Crysdata/SnO2.htm
- [76] S.W. Lee, P.P. Tsai, H. Chen, Sens. Actuators B, Chem 67 (2000) 122-127.
- [77] M. Egashira, An overview of semiconductor gas sensors, in: Proc. Symp. Chem. Sensors, 1987 Joint Congress, Electrochem. Soc. Japan and U.S. 39-48, Honolulu, October, 1987.
- [78] P. Nunes, B. Fernandes, E. Fortunato, P. Vilarinho, and R. Martins, Thin Solid Films 337 (1999) 176.
- [79] Sang Woo Lee, Ping Ping Tsai and Haydn Chen, Sens. and Actuators B 67, (2000) 122-127.
- [80] M. Gaidi, B. Chenevier and M. Labeau, Sens. and Actuators B 62, (2000) 43-48.
- [81] G.E. Jellison Jr. and F. A. Modine, Appl. Optics **36** (31), (1997) 8184-8189.
- [82] 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).
- [83] J-H Lee, B-W Yeo, and B-O Park, Thin Solid Films 457 (2004) 333.
- [84] F. Paraguay D., W. Estrada L., D.R. Acosta N., E. Andrade, M. Miki-Yoshida, Thin Solid Films 350 (1999) 192.
- [85] G. J. Exarhos, and S.K. Sharma, Thin Solid Films **270** (1995), 27.
- [86] E.F. Kaelble (Ed.), *Handbook of X-ray*, Part 2, Ch. 17, McGraw-Hill, N.Y. 1967.
- [87] The growth of patterned ceramic thin films from polymer precursor solutions, O.F. Göbel, Ph. D. thesis, University of Groningen, the Netherlands, October 2004.
- [88] J.-H. Lee, B.-W. Yeo, and B.-O. Park, Thin Solid Films 457 (2004) 333.
- [89] M.L. Addonizio, A. Antonaia, G. Cantele, and C. Privato, Thin Solid Films, **349** (1999) 93.
- [90] P. Nunes, E. Fortunato and R. Martins, Thin Solid Films **383** (2001) 277.
- [91] S. Major, A. Banerjee, and K.L. Chopra, Thin Solid Films 125 (1985) 179.