



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

INSTITUTO DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

TESIS

**Propiedades Ópticas de Películas Delgadas de ZnO
Impurificadas con Zr.**

Para obtener el título de

Ingeniero en Física Aplicada

Presenta

Irving Gazga Gurrión

Director de Tesis

Dr. Salomón González Martínez

Huajuapán de León, Oaxaca, Julio 2019

A mi madre y a todos los que creyeron en mi...

Agradecimientos

Este trabajo está dedicado a mi madre María de Jesús Gurrion Ruiz, mujer inquebrantable y ejemplo para mí. Así mismo a mi padre Hipólito Gazga Ordonio. A mis hermanos con los que siempre he contado con su apoyo incondicional.

A los doctores investigadores, Julián Javier Carmona Rodríguez (UTM) y Arturo Mendoza Galván (CINVESTAV Querétaro), quienes proporcionaron parte de las muestras crecidas por Sputtering, equipos de caracterización, equipo de cómputo y software, soporte teórico y asesoramiento experimental del presente trabajo. Así mismo mis compañeras Andrea Herrera Sánchez y Jennifer Herrera, tesisistas del Dr. Carmona Rodríguez quienes proporcionaron un par de muestras.

Al equipo inicial de revisores del presente trabajo, los doctores investigadores, Iván R. Corrales Mendoza, Salomón González Martínez; a los maestros en ciencias Maxwell Gustavo Jiménez Escamilla, José Luciano Moyotl Coyomani. El grupo posterior de revisores, Dr. Ángel Sinue Cruz Félix y M. en C. Arturo Pablo Sandoval García por sus atinadas observaciones y comentarios, así como por el tiempo dedicado a este trabajo de tesis.

A la Universidad Tecnológica de la Mixteca que me abrió sus puertas y me brindó la oportunidad de conocer un poco más a fondo la rama de la Física, a todos los profesores que me impartieron clases, y me brindaron su conocimiento.

A mis amigos, compañeros y a Karen Cinthya, por estar conmigo en los momentos más difíciles, compartiendo grandes experiencias que me ayudaron a crecer como persona.

Índice General

Índice General.....	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tablas	vi
Resumen.....	1
Capítulo 1. Introducción	3
1.1. Planteamiento del Problema.....	4
1.2. Justificación	5
1.3. Hipótesis.....	5
1.4. Objetivos.....	6
1.4.1. Objetivo General	6
1.4.2. Objetivos Particulares.....	6
1.5. Metas	6
Capítulo 2. Marco Teórico.....	7
2.1. Óxido de Zinc.....	7
2.2. Reflectancia y Transmitancia	8
2.3. Constantes Ópticas n y k	14
2.4. Técnica de Crecimiento.....	16
2.4.1. Erosión Catódica (<i>Sputtering</i>).....	16
2.4.2. Microscopia de Fuerza Atómica.	19
2.4.3. Espectroscopia UV-Vis.....	20
2.4.4. Índice de refracción (Oscilador de Lorentz).....	23
2.4.5. Índice de refracción (Método de Swanepoel).....	25

Capítulo 3. Detalles Experimentales	31
3.1. Crecimiento de Películas Delgadas.....	31
3.2. UV-Vis.....	32
Capítulo 4. Resultados	35
4.1. Microscopia de Fuerza Atómica.....	35
4.2. UV-Vis.....	39
4.3. Constantes Ópticas.....	44
4.3.1. Método de Oscilador de Lorentz.....	44
4.3.2. Método de Swanepoel	46
Capítulo 5. Conclusiones y Perspectivas	53
Anexo I.....	55
Anexo II	59
Anexo III.....	63
Referencias y Bibliografía	65

Índice de Figuras

Figura 2.1 Estructuras del ZnO; (a) cubica sal de roca, cubica zinc- <i>blenda</i> (b) y Hexagonal wurzita (c)	7
Figura 2.2 Una onda electromagnética incidente sobre una interfaz entre un medio 1 y un medio 2 genera una onda reflejada y una onda transmitida. Los vectores de onda \vec{q} son perpendiculares respecto al frente de onda y en dirección de la propagación. Los ángulos $\theta I, \theta R$ y θT , son, respectivamente, los ángulos de incidencia, reflexión y refracción	8
Figura 2.3 Polarización tipo s	9
Figura 2.4 Polarización tipo p	10
Figura 2.5 Esquema de onda incidente, reflejada y transmitida en una placa de espesor d de índice de refracción n_2 , limitada por los medios n_1 y n_3	12
Figura 2.6 Esquema de ondas múltiples; reflejadas y transmitidas en una placa de espesor	12
Figura 2.7 Espectros de índice de refracción n y coeficiente de extinción k para el ZnO	14
Figura 2.8 Capas presentes en el proceso de <i>Sputtering</i>	17
Figura 2.9 Esquema de un sistema <i>Sputtering</i> de radio frecuencia con magnetrones	18
Figura 2.10 Vista ampliada de cantilever y punta de un AFM (izquierda). Esquema del funcionamiento de AFM (derecha)	19
Figura 2.11 Esquema óptico de los componentes principales de un espectrofotómetro	21
Figura 2.12 Atenuación de la radiación en una material	21
Figura 2.13 Representación de una transición directa en un semiconductor como el ZnO.	22

Figura 2.14 Grafica $(\alpha hv)^2$ vs hv y ajuste lineal de la zona de absorción .	22
Figura 2.15 Espectro de transmitancia espectral típico de una película delgada semiconductor, donde se muestran las curvas envolventes TM y Tm	27
Figura 3.1 Imagen del espectrómetro <i>Film Tek-3000</i> .	32
Figura 3.2 Oblea de silicio.	33
Figura 3.3 Esquema de la división del sustrato en nueve zonas.	33
Figura 4.1 Imagen original $2 \mu m$ (<i>izquierda</i>), imagen generada en el software (<i>derecha</i>).	35
Figura 4.2 Micrografía e imagen 3-D de rugosidad (10 micras) correspondiente a la muestra A.	36
Figura 4.3 Micrografías e imágenes 3-D de rugosidad (10 micras) de las muestras B, C, D y F.	37
Figura 4.4 Tamaño de rugosidad en función de la cantidad de impurificante en películas de ZnO y ZnO:Zr.	38
Figura 4.5 Espectros de transmitancia de las nueve zonas medidas en la muestra A.	39
Figura 4.6 Espectros de transmitancia (arriba) y reflectancia (abajo) de las muestras A – F en la zona central de cada una de ellas.	40
Figura 4.7 Ancho de banda prohibida y ajuste lineal de la zona de absorción en la muestra A.	43
Figura 4.8 Valores de E_g obtenidos para cada muestra.	43
Figura 4.9 Espectros de transmitancia y reflectancia con un buen ajuste (<i>izquierda</i>) y mal ajuste (<i>derecha</i>).	45
Figura 4.10 Espectros de n y k obtenidos por el método del Oscilador de Lorentz.	45

Figura 4.11 Espectro muestra A (izquierda) y espectro muestra F (derecha) y sus respectivas envolventes.....	46
Figura 4.12 Primera aproximación del índice de refracción.	47
Figura 4.13 Gráfica n vs eV correspondiente al cálculo de la segunda aproximación del índice de refracción.....	49
Figura 4.14 Gráfica n vs eV correspondiente al cálculo de la tercera aproximación del índice de refracción.....	51
Figura 4.15 Gráfica k vs eV correspondiente al coeficiente de extinción.....	51
Figura 4.16 Comparación de los valores de índice de refracción n obtenidos por ambos metodos.	52
Figura 5.1 Espectro de transmitancia de la muestra de ZnO (con tratamiento a 500°C), con su respectivo ajuste hecho en Fil Wizard.	63
Figura 5.2 Espectro de índice de refracción n (izquierda) y coeficiente de extinción k (derecha) para la muestra A0 correspondiente al ZnO crecida por la técnica de <i>Sputtering</i> y que presenta un tratamiento térmico a 500°C posterior a su crecimiento.....	64

Índice de Tablas

Tabla I. Parametros de crecimiento.....	31
Tabla II. Etiquetas de las muestras y cantidad de impurificante.....	31
Tabla III. Espesores obtenidos mediante perfilometría.....	42
Tabla IV. Valores de Δd obtenidos de la 2da aproximación del índice de refracción.....	50

Resumen

En este trabajo se analizaron las propiedades ópticas de películas delgadas de ZnO y ZnO:Zr. Las muestras fueron crecidas en sustratos de vidrio, usando polvos con purezas del 99%, mediante la técnica de erosión catódica por radio frecuencia (*rf-Sputtering*) y posteriormente se obtuvieron los espectros de transmitancia (%*T*) y reflectancia (%*R*) a través de espectroscopia Uv-Vis, por medio de un espectrómetro *Film Tek-3000*..

Empleando los datos obtenidos de %*T* y %*R* se obtuvieron parámetros relacionados con las propiedades ópticas del material, tales como; índice de refracción (*n*), coeficiente de extinción (*k*) y coeficiente de absorción (*a*). En primera aproximación se utilizó el software *Film Wizard* para determinar las constantes ópticas *n* y *k* empleando el método del Oscilador de Lorentz. Como segunda y mejor aproximación, se utilizó el método de Swanepoel para determinar también *n* y *k*, el cual considera las oscilaciones presentes en los espectros de transmitancia debidas a interferencia, producida por la variación en los espesores de las películas. En este trabajo se hace un tratamiento escalar para el estudio de los parámetros involucrados.

Para obtener información sobre la morfología superficial de las muestras se realizó una caracterización mediante microscopia de fuerza atómica (AFM), las micrografías obtenidas fueron analizadas con ayuda del software *Gwyddion* para determinar la rugosidad de las muestras.

Se observaron cambios en las constantes ópticas *n* y *k* de las películas de ZnO al ser impurificada con Zr. Estos cambios varían de acuerdo a la cantidad de impurificante utilizado diferentes porcentajes en peso. También se observaron cambios debido a la no homogeneidad en los espesores de las muestras.

Capítulo 1. Introducción

Los óxidos conductores transparentes (TCO) son semiconductores que se caracterizan por tener altos valores de transmisión óptica ($\sim 80\%$) en el intervalo visible y bajas resistividades ($\sim 10^{-3} \Omega\text{cm}$) [1]. Estos materiales son un componente importante de una serie de dispositivos electrónicos, incluyendo pantallas de cristal líquido, pantallas táctiles o *touch* [2].

En años recientes el óxido de zinc (ZnO), un material del grupo II-VI, ha despertado gran interés debido su gran potencial para ser aplicado en diferentes tipos de dispositivos como material anti reflejante o como electrodo transparente, presenta un ancho de banda de 3.37 eV, valores de transmitancia $\sim 80\%$ y reflectancia $\sim 20\%$ en el intervalo visible [3].

Entre los principales procesos para obtener películas delgadas de ZnO se encuentra la técnica de erosión catódica, la cual utiliza sistemas de vacío complejos para llevar a cabo el depósito de las muestras con buenas propiedades estructurales.

La calidad cristalina de los materiales se encuentra fuertemente ligada con sus diferentes propiedades. Por ejemplo: el fenómeno de refringencia, en donde el valor del índice de refracción depende de la dirección de la luz relativa a los ejes cristalográficos [4].

Otro de los aspectos importantes en consideración y que puede ser modificado por cambios estructurales o de la incorporación de impurificantes en la estructura del material es la reflexión de la radiación incidente, la cual está ligada a la interacción de la radiación en la interface de dos medios con diferentes índices de refracción [5].

La transmitancia y coeficiente de absorción pueden brindar información importante respecto a los diferentes efectos que se llevan a cabo en el material; por ejemplo: absorción por portadores libres, absorción de la red [6].

Por tal motivo, en este trabajo se determinaron algunos parámetros ópticos, tales como índice de refracción y coeficiente de extinción a través de los espectros de transmitancia y reflectancia para muestras de ZnO impurificadas con circonio (Zr) obtenidas por la técnica de erosión catódica. Así mismo, proponemos una correlación respecto a los cambios de estos parámetros y los porcentajes de impurificante de Zr incorporados en el ZnO.

1.1. Planteamiento del Problema

Los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos juegan un papel importante en el desarrollo de nuevas tecnologías, debido a que su demanda es cada vez mayor en la industria, es necesario buscar nuevas formas de llevar a cabo la realización de los dispositivos. Uno de los materiales más empleados en el desarrollo de este tipo de dispositivos es el óxido de indio impurificado con estaño (ITO), el cual es utilizado como electrodo transparente. Debido a la gran demanda de indio (In) que existe en el mercado, se requieren grandes cantidades de dicho elemento para la fabricación de estos dispositivos, de modo que eventualmente disminuirán las reservas de este elemento.

De esta manera es primordial buscar nuevas alternativas que brinden buenos resultados a bajo costo. Una alternativa viable es el ZnO impurificado, ya que presenta una alta conductividad eléctrica, altos valores de transmitancia en la región visible del espectro electromagnético [6], un bajo costo, amplia disponibilidad y no toxicidad. En algunos casos, la estabilidad de ciertos materiales no es la adecuada; tal es el caso de la incorporación de aluminio (Al) como impurificante en el ZnO, pues se ha detectado que con el tiempo se puede llegar a formar óxidos de aluminio, los cuales deterioran la eficiencia de los dispositivos [7].

1.2. Justificación

Existen estudios sobre la incorporación de diversos elementos que se utilizan como un impurificante para el ZnO, principalmente (Al) [2] y estaño (Sn) [8], los cuales han mostrado que pueden ser utilizados como sustituto del ITO. Desafortunadamente, la mayoría de los trabajos utilizan técnicas de crecimiento un tanto costosas para su fabricación. Un método atractivo de crecimiento es la técnica de erosión catódica (*Sputtering*), con la cual se ha logrado llevar a cabo el crecimiento de películas delgadas de ZnO con características similares a las obtenidas por otras técnicas como CVD o laser pulsado que requieren mayores costos.

Por otra parte, hasta donde se tiene conocimiento existen pocos trabajos sobre la impurificación del ZnO con Zr, por tal motivo, en este trabajo se propone realizar un análisis de los efectos producidos por la incorporación de Zr en las constantes ópticas de películas delgadas de ZnO. Estos estudios permitirán realizar una caracterización ZnO:Zr, además de determinar los parámetros óptimos de crecimiento de películas delgadas y llevar a cabo una evaluación del mismo para su posible aplicación como sustituto del ITO.

1.3. Hipótesis

El ZnO como tal posee altos valores de transmisión óptica. Al realizar la incorporación de algún dopante, se modifica su estructura y de este modo en particular las propiedades ópticas de dicho material. Trabajos previos reportan que algunos elementos del grupo III pueden ser incorporados de manera sustitucional en la estructura del ZnO, reemplazando a los iones de Zn^{2+} .

Dentro de los elementos del grupo IV se encuentra el Zr^{4+} con un radio iónico de 0.80 Årmstrong (Å) [4] cuyo radio iónico es más cercano al del Zn^{2+} (0.74 Å) [9] con respecto al del Al^{3+} (0.54 Å) [9], siendo este último el elemento que produce una mejora en las propiedades eléctricas al ser incorporado como impurificante en el ZnO.

Considerando la incorporación de Zr como impurificante en la estructura del ZnO se esperan una menor distorsión en la estructura del ZnO y en consecuencia menores cambios en las propiedades ópticas. Además, al impurificar con Zr^{4+} se podría incrementar la densidad de portadores del material en comparación a los obtenidos con la incorporación de Al^{3+} [5].

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

- Analizar las propiedades ópticas de películas delgadas de ZnO y ZnO:Zr obtenidas mediante la técnica de crecimiento de erosión catódica.

1.4.2. Objetivos Particulares

- Determinar el índice de refracción, coeficiente de extinción y coeficiente de absorción de películas delgadas de ZnO y ZnO:Zr a partir de los espectros de transmitancia y reflectancia.

- Calcular el ancho de banda prohibida (E_g) de las muestras obtenidas.

- Estudiar el efecto de la incorporación de Zr en las propiedades ópticas.

1.5. Metas

- Buscar una relación entre las constantes ópticas de las películas y el contenido de impurificante.

- Determinar los parámetros para la elaboración de películas delgadas de ZnO:Zr con buenas propiedades ópticas, las cuales eventualmente serán caracterizadas eléctricamente.

- Divulgación de resultados.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1. Óxido de Zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor de tipo “n” de gran interés tecnológico debido a sus diversas aplicaciones. En la actualidad es uno de los semiconductores más estudiados, tanto en el desarrollo de nuevas técnicas de crecimiento que aporten nuevas propiedades físicas, como en el estudio de posibles aplicaciones tecnológicas que puedan llevarse a cabo.

Es además uno de los compuestos semiconductores de la familia II–VI que debido a sus propiedades presenta gran potencial para aplicaciones tecnológicas en diferentes dispositivos como son: celdas solares, piezoeléctricos, sensores químicos, resonadores acústicos, etc. [6]. Este compuesto puede crecer en tres diferentes estructuras: cúbica zinc-blenda, sal de roca cúbica y la hexagonal wurzita (Figura 2.1). En forma de película delgada y a temperatura ambiente, la fase estable es la hexagonal [6]

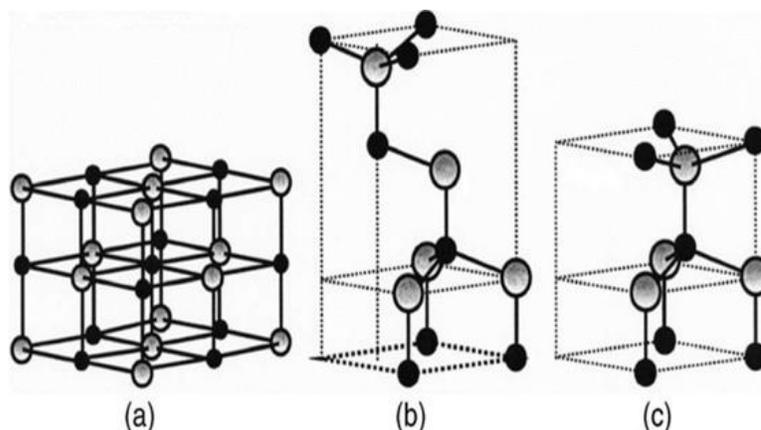


Figura 2.1 Estructuras del ZnO; (a) cubica sal de roca, cubica zinc-blenda (b) y Hexagonal wurzita (c) [6] .

El ZnO es uno de los materiales más prometedores en cuanto al campo de la optoelectrónica, por poseer excelentes propiedades ópticas [2]. Además, el ZnO puede actuar como sustrato en crecimientos epitaxiales (de GaN por ejemplo).

Entre las características que han llevado al ZnO a ser utilizado en optoelectrónica cabe destacar que es un semiconductor de ancho de banda de transición directa de 3.37 eV a temperatura ambiente, alta conductividad eléctrica, transmisión óptica mayor al 80% en el espectro visible y alta reflectancia en el infrarrojo, además de buena estabilidad térmica y química [6].

2.2. Reflectancia y Transmitancia

Al incidir una onda (I) entre dos medios, existe una onda reflejada (R) y una transmitida (T) (Figura 2.2), las tres deben ser tomadas en cuenta para satisfacer las siguientes condiciones de frontera [10]:

- Los vectores de onda $\vec{q}_I, \vec{q}_R, \vec{q}_T$ y la normal \vec{n} a la interfaz definen el plano de incidencia.
- Ley de reflexión $\theta_I = \theta_R$
- Ley de refracción $n_1 \text{sen } \theta_I = n_2 \text{sen } \theta_T$

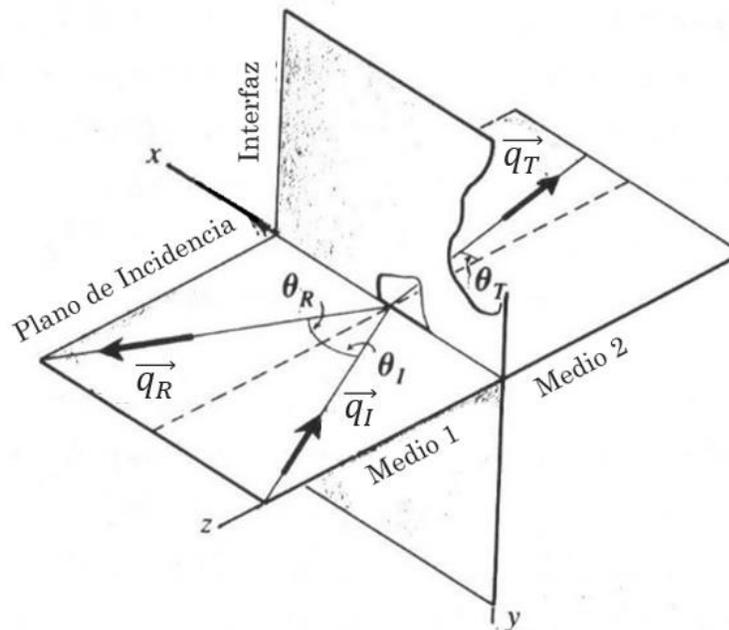


Figura 2.2 Una onda electromagnética incidente sobre una interfaz entre un medio 1 y un medio 2 genera una onda reflejada y una onda transmitida. Los vectores de onda q , son perpendiculares respecto al frente de onda y en dirección de la propagación. Los ángulos θ_I, θ_R y θ_T , son, respectivamente, los ángulos de incidencia, reflexión y refracción [11]

Las condiciones de frontera entre dos medios con constantes dieléctricas complejas ϵ_1 y ϵ_2 se obtienen de las ecuaciones de Maxwell, y son:

- Continuidad en las componentes tangenciales de E y H

$$E_{1t} = E_{2t}, H_{1t} = H_{2t} \quad (2.1)$$

- Continuidad en la componente normal de D

$$D_{1n} = D_{2n} \rightarrow \hat{\epsilon}_1 E_{1n} = \hat{\epsilon}_2 E_{2n} \quad (2.2)$$

- Continuidad de la componente normal de B

$$B_{1n} = B_{2n} \quad (2.3)$$

Al aplicar las condiciones de frontera es posible establecer relaciones entre las amplitudes de los campos incidente (E_i), reflejado (E_r) y transmitido (E_t). Dichas relaciones se llaman coeficientes de Fresnel para reflexión r y transmisión t, del cual se desprenden 2 casos.

Caso 1. Campo eléctrico perpendicular al plano de incidencia (polarización tipo - s). (Figura 2.3).

$$r_s = \frac{\text{Campo eléctrico reflejado (tipo s)}}{\text{Campo eléctrico incidente (tipo s)}} = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_1 \cos \theta_I - n_2 \cos \theta_T}{n_1 \cos \theta_I + n_2 \cos \theta_T} \quad (2.4)$$

$$t_s = \frac{\text{Campo eléctrico transmitido (tipo s)}}{\text{Campo eléctrico incidente (tipo s)}} = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_1 \cos \theta_I}{n_1 \cos \theta_T + n_2 \cos \theta_T} \quad (2.5)$$

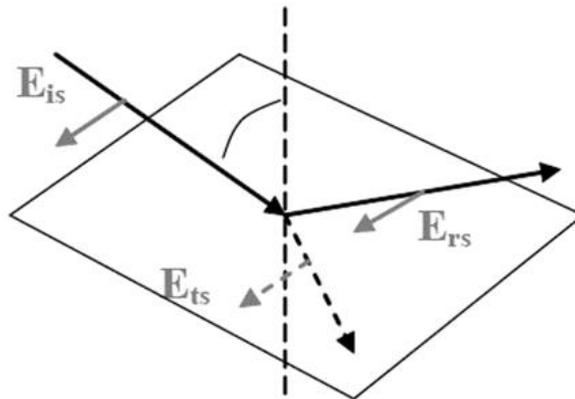


Figura 2.3 Polarización tipo s [10].

Caso 2. Campo eléctrico paralelo al plano de incidencia (polarización p).

(Figura 2.4).

$$r_p = \frac{\text{Campo eléctrico reflejado (tipo p)}}{\text{Campo eléctrico incidente (tipo p)}} = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_2 \cos \theta_I - n_1 \cos \theta_T}{n_2 \cos \theta_I + n_1 \cos \theta_T} \quad (2.6)$$

$$t_p = \frac{\text{Campo eléctrico transmitido (tipo p)}}{\text{Campo eléctrico incidente (tipo p)}} = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_1 \cos \theta_I}{n_2 \cos \theta_I + n_1 \cos \theta_T} \quad (2.7)$$

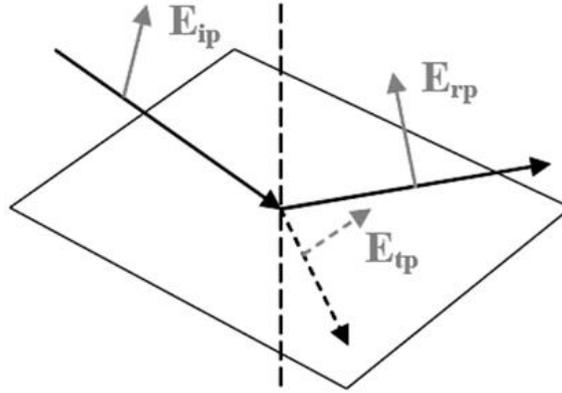


Figura 2.4 Polarización tipo p [10].

Las reflectancia R y transmitancia T se definen como las componentes de los promedios temporales de los vectores de Poynting que son perpendiculares a la frontera, respecto a la componente normal del vector de Poynting incidente.

Las cantidades R y T se obtienen por separado para cada polarización en términos de los coeficientes de Fresnel [10], matemáticamente se expresan como:

$$R_p = r_p^2, \quad T_p = \frac{n_2 \cos \theta_T}{n_1 \cos \theta_I} t_p^2 \quad (2.8)$$

$$R_s = r_s^2, \quad T_s = \frac{n_2 \cos \theta_T}{n_1 \cos \theta_I} t_s^2 \quad (2.9)$$

De las cuales se pueden hallar las siguientes identidades:

$$R_p + T_p = 1 \quad (2.10)$$

$$R_s + T_s = 1 \quad (2.11)$$

A incidencia normal, es decir, $\theta_i = \theta_t = 0$ se tiene que:

$$r_p = -r_s = \frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2} \quad (2.12)$$

$$t_p = t_s = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad (2.13)$$

De modo que:

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2} \right)^2 = \left(\frac{n_2/n_1 - 1}{n_2/n_1 + 1} \right)^2 \quad (2.14)$$

Se observa, que entre mayor sea la razón $n_2/n_1 (> 1)$, mayor será la reflectancia. De modo que un material con índice de refracción alto tiene alta reflexión [10]. Considérese el caso de una placa de espesor d situada entre dos medios infinitos (Figura 2.5). Sean n_1, n_2 y n_3 los índices de refracción de los medios, suponiendo que el medio 2 es el único que puede ser absorbente.

El problema consiste en determinar las amplitudes de la onda reflejada y transmitida en términos de la onda incidente. Puesto que los coeficientes de Fresnel son formalmente los mismos para materiales aislantes como absorbentes, las expresiones que se obtengan son aplicables en ambos casos.

La figura 2.5 muestra un par de rayos en el medio n_1 , que inciden y chocan en la interface 1-2 en el plano X. El rayo O' es reflejado. El rayo que incide en O es transmitido en el medio n_2 , es refractado en la interfaz 2-3 y reflejado en Z. Incide en el plano X y emerge en el medio 1 combinándose así con el primer rayo.

Debido a que la fase es la misma en los dos puntos del frente de onda O y O', debemos calcular la diferencia de fases entre las dos trayectorias O'X y OZX.

La diferencia de fase viene dada por $\beta = \frac{4\pi d}{\lambda} n_2 \cos\theta_2$, λ es la longitud de onda en el medio 2.

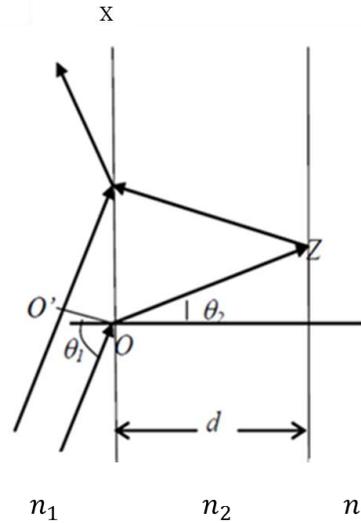


Figura 2.5 Esquema de onda incidente, reflejada y transmitida en una placa de espesor d de índice de refracción n_2 , limitada por los medios n_1 y n_3 [10].

Para sumar todas las contribuciones a la amplitud total del coeficiente de reflexión r , se utilizan los coeficientes de Fresnel en cada una de las fronteras, tanto para reflexión r_{ij} como para transmisión t_{ij} , así como la diferencia de fase β . Lo anterior es aplicable a cada una de las polarizaciones s y p , por separado.

La onda incidente se refleja parcialmente en la interfaz 1-2, y parcialmente se transmite al medio 2 donde ejerce múltiples reflexiones en las interfaces 2-3 y 2-1, para regresar como onda reflejada al medio 1 y transmitirse al medio 2. Auxiliándose de la figura 2.6 puede demostrarse que $r = r_{12} + t_{12}r_{23}t_{21}e^{i\beta} + t_{12}r_{23}r_{21}r_{23}t_{21}e^{i2\beta} + \dots$ [10].

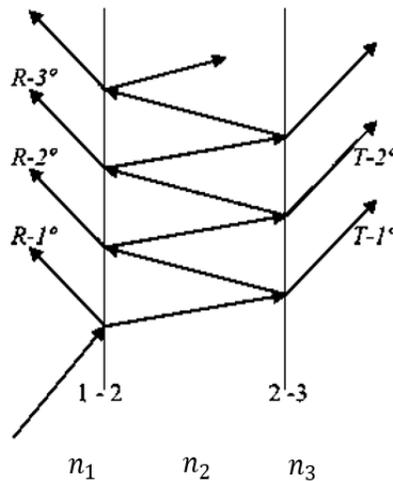


Figura 2.6 Esquema de ondas múltiples; reflejadas y transmitidas en una placa de espesor [10]

Al utilizar las identidades $r_{12} = -r_{21}$ y $r_{12}^2 + t_{21}t_{21} = 1$, la razón de amplitudes entre la onda transmitida del medio 3 y la onda incidente del medio 1 para r y t es:

$$r = \frac{r_{12} + r_{23}e^{i\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i\beta}} \quad (2.15)$$

$$t = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta/2}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i\beta}} \quad (2.16)$$

En las expresiones 2.15 y 2.16 para los coeficientes de reflexión y transmisión respectivamente, se debe resaltar que los numeradores dan el efecto múltiple de las superficies 1-2 y 2-3. El denominador considera todas las reflexiones múltiples que puedan ocurrir en todo el proceso. Considerando como medio 1 aire, la intensidad neta de reflectancia R y transmitancia T vienen dadas por:

$$R = |r|^2 \quad (2.17)$$

$$T = \frac{Re(N_3 \cos\theta_2)}{n_1 \cos\theta_1} |t|^2 \quad (2.18)$$

Éstas son diferentes tanto para polarización s , como polarización p . Considerando una placa no absorbente, $R+T=1$. Para una placa absorbente $R+T+A=1$, donde A representa la energía absorbida [10]. Cuando todos los medios son transparentes, la expresión para la reflectancia en términos de los coeficientes de Fresnel viene dada por:

$$R = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23}\cos\beta}{1 + r_{12}^2r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23}\cos\beta} \quad (2.19)$$

Por otro parte, la reflectividad, que mide la relación entre la amplitud del campo electromagnético reflejado respecto a la amplitud del campo incidente, puede expresarse como:

$$\mathbb{R} = \frac{I_R}{I_0} \quad (2.20)$$

Cuando la reflexión se produce por la intervención de películas delgadas de un material, los efectos de reflexiones internas pueden ocasionar que la reflectancia varíe con el espesor del material. La reflectividad R es el valor límite de reflectancia a medida que el espesor de la superficie aumenta, por lo que su valor no depende de otros parámetros tales como la reflectancia de las capas profundas del material. Del mismo modo, la transmitancia es una magnitud que expresa la cantidad de energía que atraviesa un cuerpo en la unidad de tiempo. Se define como la fracción de luz transmitida entre luz incidente, a una longitud de onda específica, que pasa a través de un medio.

2.3. Constantes Ópticas n y k

Es posible una completa caracterización óptica de un semiconductor en forma de película delgada con índice de refracción complejo $N = n - ik$. La parte real del índice de refracción n está relacionado con importantes propiedades físicas del semiconductor como son: permitividad y permeabilidad del material, mientras que el coeficiente de extinción k se relaciona con la absorción α y el espesor de la película d . Para el ZnO, en la Figura 2.7 se muestran curvas de índice de refracción y de coeficiente de extinción, ambas en función de la energía. Se observa que las absorciones ocurren alrededor de 3.37 eV.

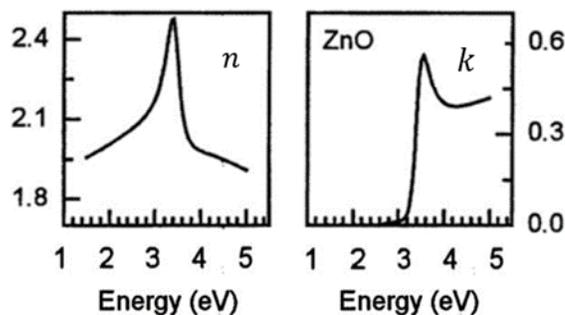


Figura 2.7 Espectros de índice de refracción n y coeficiente de extinción k para el ZnO [12].

El conocimiento de las constantes ópticas, tales como n, k, α , es muy importante para aplicaciones prácticas de una película delgada semiconductor. Experimentalmente se tiene que para un aislante la reflectividad solo depende del índice de refracción.

En general, este índice puede ser representado por una cantidad compleja, por definición tenemos que $N = n - ik$, de modo que la reflectancia puede ser expresada como:

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 \quad (2.21)$$

La ecuación anterior puede ser reducida a:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (2.22)$$

Si el medio absorbente es semi-infinito, es decir el espesor de la película es despreciable en comparación con el espesor del sustrato, toda la energía transmitida hacia él será finalmente absorbida, definiéndose entonces la absorbancia A por:

$$A = \frac{4n}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (2.23)$$

Por otro lado, otra constante óptica de interés es el coeficiente de absorción o de atenuación α . Se define como el cociente entre la energía absorbida y la energía incidente por una superficie o sustancia [8]. Se expresa en cm^{-1} dentro de una escala de 0 a 1 y cuya expresión es:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.24)$$

Los principales métodos que utilizan la longitud de onda para la determinación de n y k se basan en datos fotométricos, elipsométricos, o mediciones interferométricas. Frecuentemente, el espesor d de la película delgada se determina simultáneamente, de este modo, el número de mediciones independientes es igual al número de incógnitas [2]. Las mediciones pueden realizarse a ángulos normales u oblicuos para la radiación polarizada paralela o perpendicular al plano de incidencia. Se han encontrado combinaciones entre óxidos e impurificantes que producen las mejores valores de n , k y α [12].

La determinación de una longitud de onda es, por lo tanto, capaz de obtener resultados precisos, pero sólo para mediciones cuidadosas (equipo calibrado adecuadamente, colocación lo más fijamente posible de las muestras, realizar muchas pruebas, de tal manera que se obtengan resultados con mínimas variaciones). Otro problema surge del hecho de que las expresiones para n y k a determinar implican un proceso laborioso de cálculo matemático, dado que se requiere de un proceso matemático indirecto mediante el uso de un software para determinar estos valores. Explícitamente las expresiones de n y k deben determinarse del perfeccionamiento sucesivo de valores iniciales.

Las constantes ópticas como índice de refracción n , coeficiente de extinción k , y ancho de banda prohibido para las películas de ZnO presentan espectros cuyos valores más precisos se encuentran reportados alrededor de 2.54 eV para n , y 0.69 eV para k [12].

2.4. Técnica de Crecimiento

Existen diferentes tipos de técnicas de crecimiento de películas delgadas, tales como: depósito de vapores químicos (CVD) [13], erosión catódica [14], depósito por láser pulsado [15] o sol-gel [16].

2.4.1. Erosión Catódica (*Sputtering*)

La erosión catódica (*Sputtering*) es un proceso simple en el cual una partícula energética bombardea la superficie del material con suficiente energía como para expulsar uno o más átomos del blanco. Durante el *Sputtering* intervienen una variedad de especies incidentes, las más comunes son iones generados con gases inertes como el argón, aunque también intervienen otras partículas energéticas tales como iones, neutrones, electrones y hasta fotones [17]. Se puede conseguir *Sputtering* empleando configuraciones tipo diodo c.c (corriente continua) y r.f (radio frecuencia). El más común es el *Sputtering* cc pero tiene la desventaja de que el material a erosionar debe ser conductor.

En el *Sputtering* es necesario enfriar el blanco, ya que la superficie fría minimiza la cantidad de calor radiado. Esto es una ventaja sobre la evaporación térmica en vacío donde la carga de calor radiado es importante. El enfriamiento también previene la difusión en el blanco lo cual puede llevar a cambios locales en la composición química de la superficie, especialmente cuando, como en este trabajo, se emplea una aleación como blanco.

La eficiencia de *Sputtering* se puede medir mediante la relación de las partículas expulsadas y las partículas incidentes y ésta depende de los enlaces químicos de los átomos del blanco y la energía transferida por la colisión.

El *Sputtering* es energéticamente mucho menos eficiente que la vaporización térmica y las tasas de depósito son mucho más bajas que las que se pueden obtener por evaporación térmica.

En condiciones ideales, si no hay difusión, durante el proceso de *Sputtering* cada capa de átomos debe ser removida de la superficie antes que la siguiente capa de átomos sea bombardeada (Figura 2.8). Esto significa que el flujo de los átomos expulsados tiene la misma composición química que el material bulto utilizado como blanco.

Sin embargo en los procesos reales, en cualquier instante, la capa superficial del blanco se verá enriquecida en el material con menor rendimiento de *Sputtering* [18].

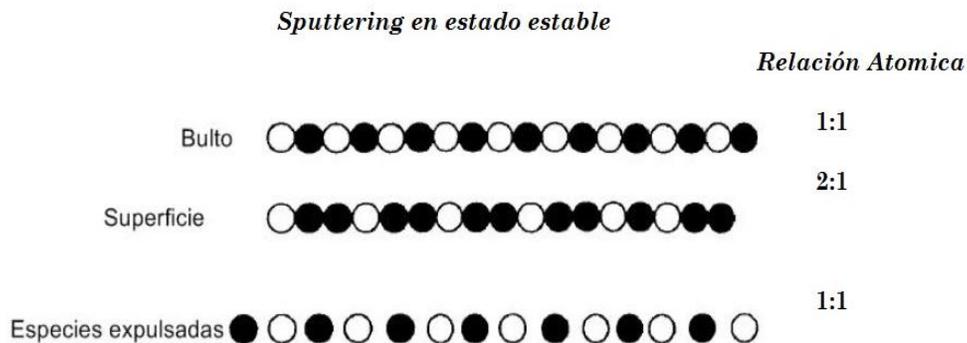


Figura 2.8 Capas presentes en el proceso de *Sputtering* [17]

Otro factor que afecta la eficiencia del *Sputtering* es la presión. A presiones altas, los iones sufren colisiones e intercambio de carga por lo que los iones que bombardean la superficie del blanco presentan un gran espectro de energías.

Como se mencionó anteriormente, si se sustituye el blanco conductor por un aislante en un *Sputtering* cc no se podrá mantener la descarga en los electrodos, debido a la acumulación de carga en la superficie del aislante. Para poder mantener dicha descarga se sustituye la fuente por una que opere en radio frecuencia (*rf*). Las frecuencias utilizadas están en un rango de 0.5 a 30 MHz, siendo la más usada comercialmente una frecuencia de 13.56 MHz [19].

Esta modalidad de *Sputtering* puede llevarse a cabo a presiones bajas de gas (menores a 1 mTorr).

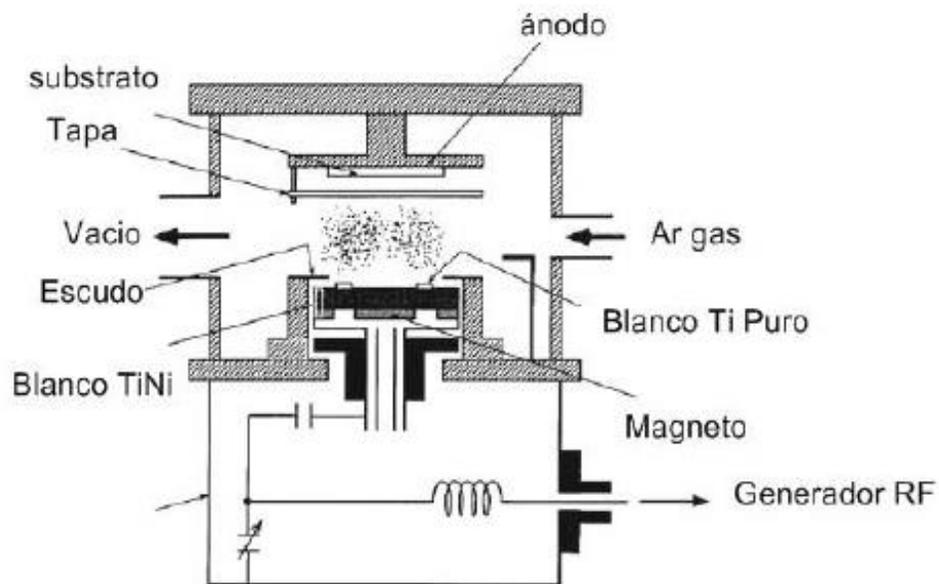


Figura 2.9 Esquema de un sistema *Sputtering* de radio frecuencia con magnetrones [17].

El *Sputtering* de radio frecuencia con magnetrones, como el mostrado en la figura 2.9 es el más usado para la elaboración de películas delgadas de aleaciones debido a que ayuda a aumentar las razones de erosión [16].

2.4.2. Microscopia de Fuerza Atómica.

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), ha sido de gran importancia para la elucidación de la microestructura de materiales. El principio está basado en la interacción local entre la punta de un soporte (cantilever) y la superficie de una muestra, proporcionando imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real.

Los microscopios de fuerza atómica (AFM—por sus siglas en inglés *Atomic Force Microscope*) tienen una punta de sonda montada en el extremo de un soporte como se muestra en la figura 2.10.

Cuando el cantilever está cerca de la superficie de la muestra, el soporte es desviado, o movido, por una fuerza [20].

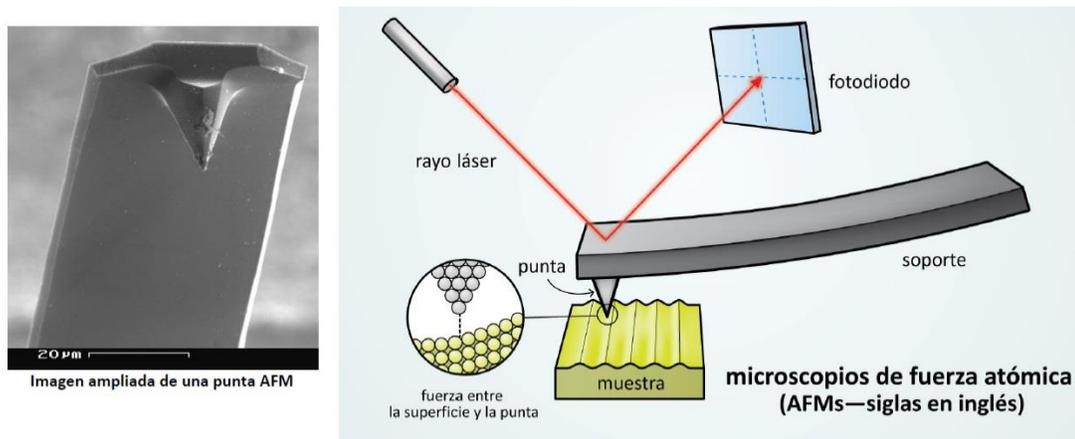


Figura 2.10 Vista ampliada de cantilever y punta de un AFM (izquierda). Esquema del funcionamiento de AFM (derecha) [20].

Los AFM pueden detectar muchos tipos de fuerzas, incluyendo el contacto físico, fuerzas electrostáticas y fuerzas magnéticas. La deflexión del soporte se mide con láser que es reflejada en su parte superior y enviada a una matriz de fotodiodos que registran la señal.

Normalmente los equipos de AFM constan de un cantiléver es 100-200 mm de largo, con una punta que es sólo unos pocos micrómetros de largo y aproximadamente 10 nm de diámetro en su ápice.

Las fuerzas que se ejercen entre la punta y la superficie de la muestra hacen que el cantiléver se doble y la deflexión se utiliza para generar un mapa de la superficie topográfica.

Un microscopio de AFM puede realizar mediciones en dos tipos de configuraciones, de contacto y no contacto. En el modo de contacto, la punta se mantiene a menos de un nanómetro de la superficie, dentro de la región repulsiva de la curva de fuerza interatómica, y la fuerza dominante es la repulsión. En el modo sin contacto la punta se mantiene varios nanómetros de la superficie y la fuerza interatómica entre la punta y la superficie está dominada por una gama de interacciones de Van Der Waals [21].

2.4.3. Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis utiliza radiación electromagnética de las regiones ultravioleta, la región visible, e infrarrojo cercano del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 200nm y 800nm. La radiación que se incide sobre la muestra es parcialmente absorbida, generando una transición entre los niveles energéticos de la muestra. Para medir la parte de radiación que finalmente es transmitida y reflejada se hace uso de un espectrofotómetro, el cual es un sistema óptico cuyos principales componentes son mostrados en la figura 2.11 y se explican a continuación, de izquierda a derecha.

- Fuente generadora de radiación electromagnética de banda ancha.
- Monocromador que selecciona un rango de ondas de radiación de la fuente.
- Un chóper que hace que al detector llegue intermitentemente la luz de referencia y la luz que atraviesa la muestra. Este dispositivo gira a una velocidad tal que las medidas de la muestra ocurren varias veces por segundo.
- Área de muestra y área de referencia.
- Uno o más detectores para medir la cantidad de radiación.

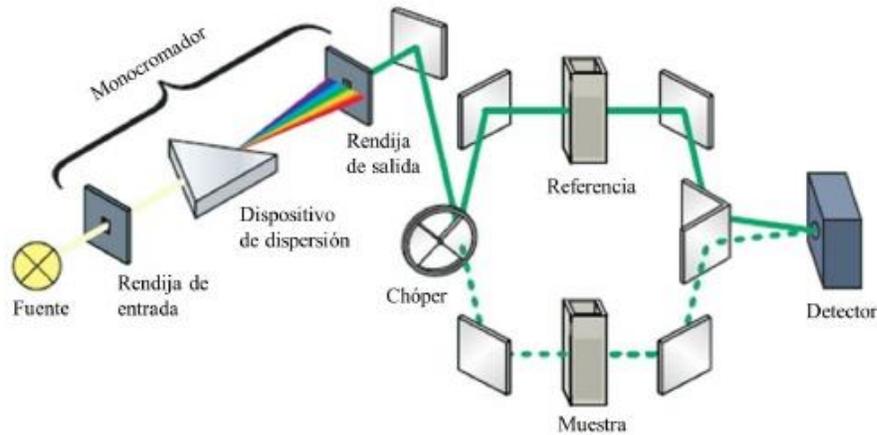


Figura 2.11 Esquema óptico de los componentes principales de un espectrofotómetro [22].

Por otra parte, cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa un material, la intensidad del haz incidente I_0 es atenuada hasta I_1 como se describe en la figura 2.12. La fracción de radiación que ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia ($T = I_1/I_0$).

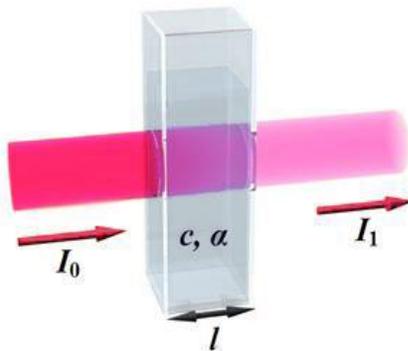


Figura 2.12 Atenuación de la radiación en una material [22].

La radiación transmitida se ve atenuada debido a que la radiación incidente es absorbida, decreciendo con la distancia l recorrida por el haz. Matemáticamente se expresa mediante la ley de Lambert Beer como:

$$I_1 = I_0 e^{-\alpha l} \tag{2.25}$$

En semiconductores, la absorción UV-Visible pueden observarse de las distintas transiciones electrónicas. Las transiciones directas como se ilustra en la Figura 2.13 ocurren cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se dan para el mismo valor en los niveles de energía [10].

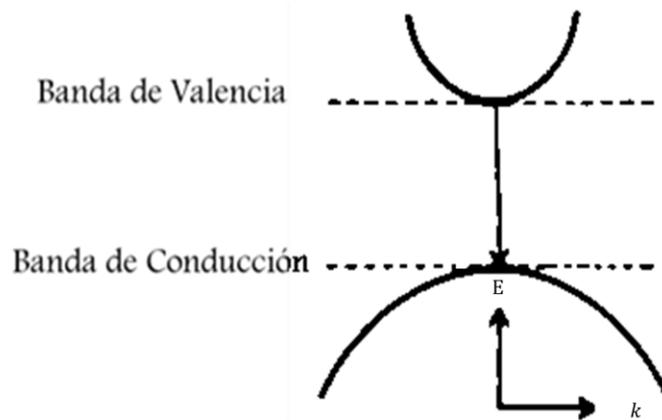


Figura 2.13 Representación de una transición directa en un semiconductor como el ZnO.

De este modo un fotón con la energía necesaria que incide en un cristal provoca que un electrón se excite, conservando así la energía y el momento. En transiciones directas se presentan incrementos rápidos en la absorción, dando lugar al borde de absorción el cual se utiliza para calcular el ancho de banda prohibida E_g ; dada por

$$(\alpha h\nu) = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.26)$$

donde el valor de E_g es obtenido mediante un ajuste lineal, en la región de absorción, como se muestra en la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de la figura 2.14.

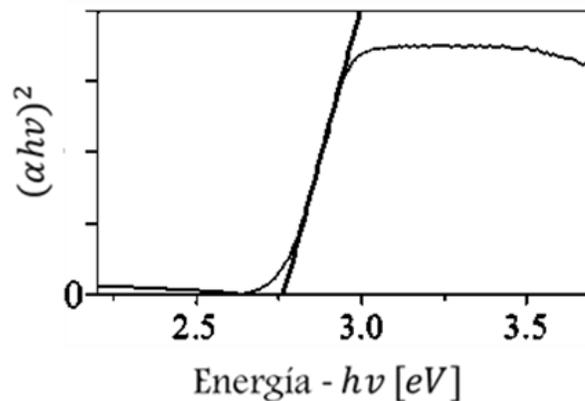


Figura 2.14 Grafica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ y ajuste lineal de la zona de absorción [12].

Se procura que la línea recta que se genera del ajuste lineal pase por la mayor cantidad de puntos ubicados en la región de absorción.

2.4.4. Índice de refracción (Oscilador de Lorentz).

Existen diversos métodos que son utilizados para el cálculo de constantes ópticas, los cuales usan diferentes tipos de modelos que describen el comportamiento de los sistemas a analizar.

El modelo de Lorentz es "estándar" pues describe correctamente las transiciones electrónicas de un oscilador que se asemejan mucho a las transiciones entre bandas de valencia y conducción.

Este modelo considera que cerca del equilibrio, la energía potencial de los electrones se puede aproximar como una función cuadrática de su desplazamiento relativo, conduciendo a la representación de electrones ligados al átomo por medio de un resorte

$$m_0 \frac{d^2x}{dt^2} + m_0\gamma \frac{dx}{dt} + m_0\omega_0^2x = -eE \quad (2.27)$$

donde:

- γ es la constante de amortiguamiento.
- ω_0 es la frecuencia característica (de resonancia) del oscilador.
- E es la intensidad de campo eléctrico local sobre los electrones.

El campo eléctrico de la onda electromagnética viene dado por una onda plana de la forma:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t + \varphi) = E_0 e^{(-j\omega t)} e^{(j\varphi)} \quad (2.28)$$

Al sustituir la ecuación 2.28 en 2.27 se obtiene una solución de la forma:

$$x = \frac{eE/m_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.29)$$

La ecuación 2.29 describe el comportamiento de los electrones desde su posición de equilibrio.

Por otro lado, la polarización del medio P , viene dada por el número de átomos por unidad de volumen N y el momento dipolar p , por la siguiente relación:

$$P = Np = -Nex = \frac{Ne^2}{\omega_0} \frac{E}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \quad (2.30)$$

El vector desplazamiento eléctrico D , relaciona la ecuación 2.30 con la permitividad del material mediante la ecuación:

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E \quad (2.31)$$

donde ε_0 es la permitividad del medio en el espacio libre y ε_r es la constante dieléctrica del material.

De esta manera, se reescribe la función dieléctrica en función de las frecuencias presentes en el oscilador como:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + X + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = N^2 = (n - ik)^2 \quad (2.32)$$

Debido a que la constante dieléctrica puede ser relacionada con el índice de refracción del material, que es una función dieléctrica compleja, puede brindar información sobre las constantes ópticas del material [10].

Dependiendo de los valores relativos entre n y k , se distinguen los siguientes comportamientos:

- Para n grande y k pequeño ocurre transmisión.
- Para n grande y k máximo ocurre absorción.
- Para n pequeño y k grande ocurre reflexión.
- Para n bajo y k pequeño ocurre transmisión.

De este modo las diferentes combinaciones de las constantes n y k correspondientes al número complejo del material, nos brindan información importante sobre qué tan transparente puede llegar a ser. Es de observar que esta es una de las características principales de este tipo de películas.

Las partes real e imaginaria de la función dieléctrica no son independientes, ya que se encuentran relacionadas por las transformaciones de Kramers-Kronig (KK), que a su vez son resultado del principio de causalidad (causa-efecto), esto es, la respuesta de un sistema a una fuerza siempre está retrasada respecto a la aplicación de la fuerza (Anexo I).

2.4.5. Índice de refracción (Método de Swanepoel).

Como segundo método, donde las in-homogeneidades en las películas delgadas tienen una gran influencia en el cálculo de las constantes ópticas, es el método Swanepoel. La mayoría de los modelos supone que las películas son homogéneas, lo cual no sucede en todos los casos, y si no es corregido, puede llevar a valores erróneos en la determinación del índice de refracción.

Swanepoel [23] desarrolló un procedimiento para calcular las constantes ópticas de películas delgadas de materiales semiconductores amorfos a partir de datos obtenidos de medidas experimentales del espectro de transmitancia.

Este procedimiento asume, en primera aproximación, un tratamiento para un sistema compuesto por una película delgada homogénea en espesor y con índice de refracción complejo ($N = n - ik$) depositada sobre un sustrato transparente de índice de refracción (S , para distinguir de la polarización tipo s) y espesor mucho mayor que el de la película.

La parte real n del índice de refracción determina la velocidad con que la radiación se propaga en el material, mientras que el coeficiente de extinción k está relacionado directamente coeficiente de absorción (α) y la longitud de onda λ , mediante la ecuación:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.33)$$

Swanepoel hace un análisis de los efectos de interferencia que se observan en los espectros de transmitancia como consecuencia de la superposición de los haces reflejados y transmitidos en las interfaces película/aire y sustrato/película.

Una expresión general para el valor de la transmitancia T en función de la longitud de onda, de los parámetros de índice de refracción de los medios ($S=1.51$ vidrio) y del espesor d viene dada:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} \quad (2.34)$$

Donde:

$$A = 16n^2S \quad (2.35a)$$

$$B = (n + 1)^3(n + S^2) \quad (2.35b)$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - S^2) \quad (2.35c)$$

$$D = (n - 1)^3(n - S^2) \quad (2.35d)$$

$$\varphi = 4\pi nd/\lambda \quad (2.35e)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (2.35f)$$

$$k = \alpha\lambda/4\pi \quad (2.35g)$$

Las envolventes de interferencia máxima T_M y mínima T_m son consideradas funciones continuas dependientes de λ :

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (2.36)$$

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (2.37)$$

El procedimiento consiste en que una vez obtenido el espectro de transmitancia, se ubican las coordenadas de los puntos máximos y mínimos de interferencia.

Se realiza un proceso de interpolación mediante un ajuste no lineal para de este modo determinar diferentes puntos de la envolvente (Figura 2.15).

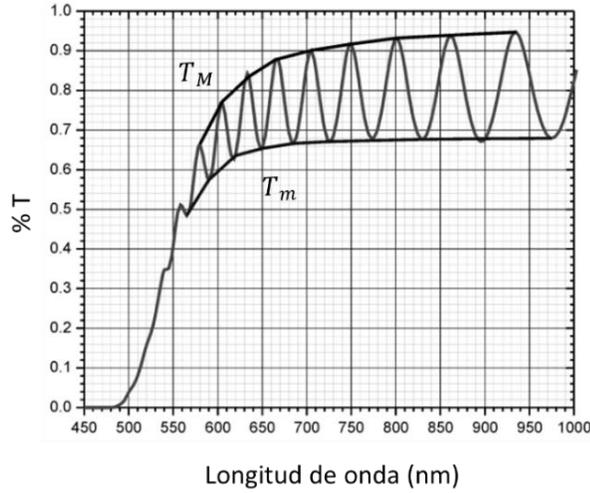


Figura 2.15 Espectro de transmitancia espectral típico de una película delgada semiconductor, donde se muestran las curvas envolventes T_M y T_m [23].

Posteriormente, en el espectro de transmitancia se ubica la longitud de onda en la cual se encuentra el primer máximo o mínimo, que corresponde a un valor de transmitancia de las curvas T_M y T_m . El proceso anterior se repite para cada uno de los máximos y mínimos de interferencia que aparezcan en el espectro medido.

Utilizando la diferencia de los recíprocos de las medidas de transmitancia máxima y mínima, da como resultado una expresión de la que se puede obtener el índice de refracción como una función de la longitud de onda, es decir,

$$\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_m} = \frac{2C}{A} \quad (2.38)$$

$$N = 2S \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_m} \right) + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (2.39)$$

$$n = (N + (N^2 - S^2)^{1/2})^{1/2} \quad (2.40)$$

Si la película no tiene un espesor homogéneo es necesario realizar una segunda aproximación del índice de refracción y también obtener las variaciones Δd en el espesor de la película. Esta segunda aproximación solo se emplea para determinar Δd y no n .

Para determinar Δd es necesario resolver el siguiente sistema de ecuaciones

$$T_M = \frac{\lambda}{2\pi n \Delta d} \frac{a}{(1-b^2)^{\frac{1}{2}}} \tan^{-1} \left(\frac{1+b}{(1-b^2)^{\frac{1}{2}}} \tan \left(\frac{2\pi n \Delta d}{\lambda} \right) \right) \quad (2.41)$$

$$T_m = \frac{\lambda}{2\pi n \Delta d} \frac{a}{(1-b^2)^{\frac{1}{2}}} \tan^{-1} \left(\frac{1-b}{(1-b^2)^{\frac{1}{2}}} \tan \left(\frac{2\pi n \Delta d}{\lambda} \right) \right) \quad (2.42)$$

donde

$$a = \frac{A}{B+D} \quad (2.43)$$

$$b = \frac{C}{B+D} \quad (2.44)$$

Las ecuaciones 2.41 y 2.42 se resuelven simultáneamente utilizando el software *Mathematica* mediante un método numérico de búsqueda de raíces, y colocando como valor de prueba para n el obtenido en la ecuación 2.40, mientras que para Δd el dato que se genera a partir de la siguiente consideración:

$$0 < \Delta d < \frac{4\lambda}{n} \quad (2.45)$$

Después de obtener todos los valores, se estima un valor para Δd el cual se utiliza como dato para realizar una tercera aproximación ajustada.

De este modo los valores de índice de refracción obtenidos tras resolver las ecuaciones 2.41 y 2.42 aún pueden recibir otro tratamiento para disminuir los errores presentes en cálculo de las constantes ópticas.

Para el cálculo de la tercera aproximación del índice de refracción, es necesario utilizar los resultados obtenidos en la segunda aproximación para resolver el siguiente sistema de ecuaciones:

$$T_M = \frac{\lambda}{2\pi n \Delta d} \frac{a_x'}{(1-b_x'^2)^{\frac{1}{2}}} \tan^{-1} \left(\frac{1+b_x'}{(1-b_x'^2)^{\frac{1}{2}}} \tan \left(\frac{2\pi n \Delta d}{\lambda} \right) \right) \quad (2.46)$$

$$T_m = \frac{\lambda}{2\pi n \Delta d} \frac{a_{x'}}{(1 - b_x'^2)^{\frac{1}{2}}} \tan^{-1} \left(\frac{1 - b_x'}{(1 - b_x'^2)^{\frac{1}{2}}} \tan \left(\frac{2\pi n \Delta d}{\lambda} \right) \right) \quad (2.47)$$

donde

$$a_{x'} = \frac{A_{x'}}{B + D_{x'}} \quad (2.48)$$

$$b_{x'} = \frac{C_{x'}}{B + D_{x'}} \quad (2.49)$$

$$x' = \frac{A - (A^2 - T_o^2 B D)^{1/2}}{2 T_o D} \quad (2.50)$$

$$T_o = \frac{2(T_M)(T_m)}{T_M + T_m} \quad (2.51)$$

Una vez resuelto el sistema para cada uno de los puntos de interferencia de los espectros de transmitancia, se obtiene un nuevo valor índice de refracción. Por otro lado, la absorbancia para un sistema aire-película-sustrato se da en términos de transmisión x libre de interferencias, la cual viene dada por:

$$x = \frac{P + (P^2 + 2QT_a(1 - R_2R_3))^{1/2}}{Q} \quad (2.50)$$

donde los parámetros involucrados vienen dados por

$$Q = 2T_a(R_1R_2 + R_1R_3 - 2R_2R_2R_3) \quad (2.50a)$$

$$P = 2T_a(R_1 - 1)(R_3 - 1)(R_3 - 1) \quad (2.50b)$$

$$R_1 = (1 - n/1 + n)^2 \quad (2.50c)$$

$$R_2 = (n - S/n + S)^2 \quad (2.50d)$$

$$R_3 = (S - 1/S + 1)^2 \quad (2.50e)$$

$$T_a = \sqrt{(T_M)(T_m)} \quad (2.50f)$$

Posteriormente, de la ecuación 2.50, se obtienen valores para x , el cual es usado en las expresiones 2.35f y 2.35g para determinar los valores del coeficiente de extinción en la región medida.

Capítulo 3. Detalles Experimentales

3.1. Crecimiento de Películas Delgadas.

Se crecieron películas delgadas de ZnO: Zr sobre sustratos de vidrio a temperatura ambiente mediante la técnica de erosión catódica por radio frecuencia. Los blancos se prepararon a partir de polvos de ZnO y ZrO₂ (Sigma Aldrich) con purezas de 99% respectivamente.

Los polvos son colocados cuidadosamente y de manera uniforme dentro de un cilindro, el cual es introducido en una prensa hidráulica y que tras el proceso de compactación genera las pastillas correspondientes a los blancos que serán utilizados en el *Sputtering*.

Los parámetros de crecimiento utilizados se muestran en la tabla I. Por otro lado, se crecieron seis películas que fueron etiquetadas de acuerdo a la cantidad de impurificante utilizado, definido por el porcentaje en peso, respecto a la cantidad de ZnO utilizado (18 gramos), lo anterior se muestra en la tabla II:

Tabla I. Parámetros de crecimiento

Parámetro	Valor
Presión de trabajo	10 ⁻³ Torr
Distancia blanco - sustrato	5cm
Tiempo de deposito	1hr
Potencia RF	100W
Flujo de Argón	11cm ³ /min
Tiempo de pre-erosión	5min

Tabla II Etiquetas de las muestras respecto a la cantidad de impurificante.

Muestra	% en peso de Zr	Peso de ZrO ₂ utilizado [g]
A	0	0
B	0.1	0.024313
C	0.5	0.121568
D	1	0.243137
E	2	0.486274
F	2.5	0.607843

Lo porcentajes utilizados fueron propuestos con la finalidad de estudiar la influencia que el impurificante (Zr) tiene sobre las propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO.

3.2. UV-Vis

La medición óptica de transmitancia (T) y reflectancia (R) a una incidencia normal fue determinada por el equipo *Film Tek-3000* cuya imagen se muestra en figura 3.1. Los componentes principales se describen a continuación:

- (1) Cable de fibra del haz incidente y recolección de haz reflejado.
- (2) Plataforma de muestra.
- (3) Cable de fibra para la recolección del haz transmitido.
- (4) Espectrómetro. Resolución espectral: 1.5 nm.
- (5) Fuente de halógeno-Deuterio, rango espectral de 240 a 840 nm.
- (6) Cables de fibra óptica.

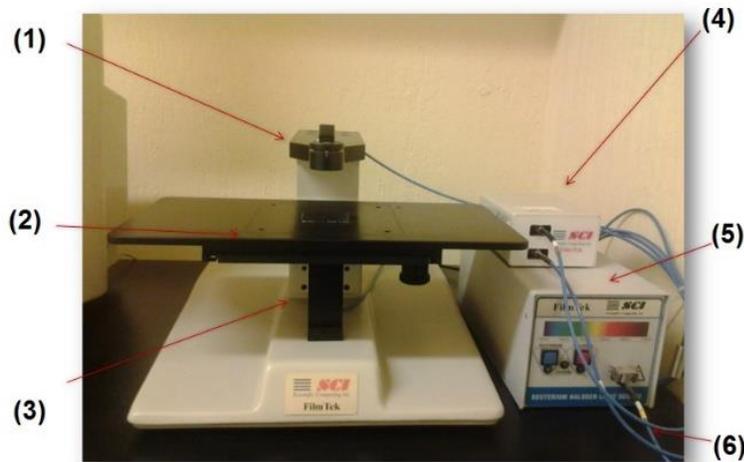


Figura 3.1 Imagen del espectrómetro *Film Tek-3000*

Antes de cada medición, es necesario calibrar el equipo de medición, para ello se hace uso de una oblea de silicio (Figura 3.2) la cual es colocada en el centro de la plataforma de muestra asegurándose que la cara más opaca de la oblea se encuentre boca abajo.



Figura 3.2 Oblea de silicio.

Posteriormente se hace incidir un haz de prueba durante pocos segundos sobre la oblea y la información obtenida es registrada por los detectores que se encuentran en la parte superior e inferior del equipo para la colección del haz transmitido y reflejado respectivamente.

A continuación, la oblea es retirada, y se selecciona una herramienta en la interfaz de la computadora, llamada “*Background*”, la cual es empleada para indicarle al software que no hay ningún elemento sobre la plataforma de muestra. Enseguida se incide nuevamente un haz de prueba y se registra la información. Las muestras a analizar son colocadas sobre la plataforma para llevar a cabo la obtención de los espectros de transmitancia y reflectancia.

Con la intención de obtener un análisis más detallado, las mediciones se realizaron en diversas zonas (9, indicadas como n_i), como se muestra en la figura 3.3 en cada una de las muestras, considerando las dimensiones del sustrato utilizado. La primera medición fue realizada en el centro de la película, zona etiquetada como n_0 .

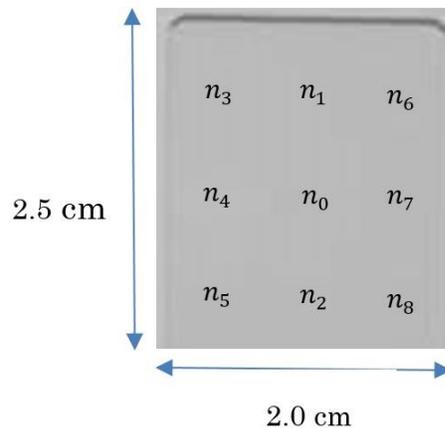


Figura 3.3 Esquema de la división del sustrato en nueve zonas.

Capítulo 4. Resultados

4.1. Microscopia de Fuerza Atómica.

Los resultados de morfología superficial de la muestra de ZnO y las impurificadas con Zr, fueron obtenidas por medio de un microscopio de fuerza atómica (AFM) modelo *JEOL-1-JSPM-5200*, llevando a cabo mediciones para 2, 5 y 10 micras. Las micrografías obtenidas fueron analizadas con la ayuda del software *Gwyddion*, el cual permite obtener información sobre la rugosidad (RMS) de las muestras (Figura 4.1).

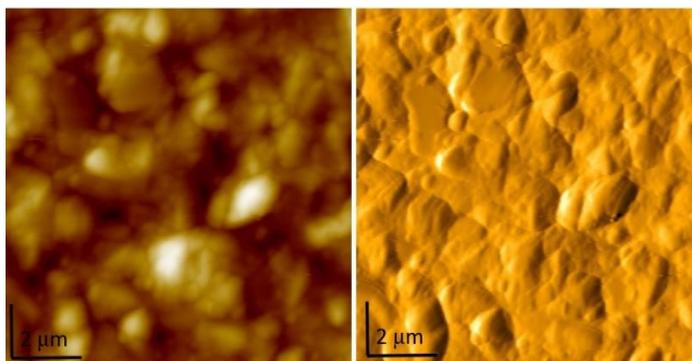


Figura 4.1 Imagen original 2 μm (izquierda), imagen generada en el software (derecha).

Es posible obtener un valor de RMS generado en el análisis de las muestras. Los parámetros estandarizados de rugosidad unidimensional se pueden evaluar con la herramienta *Roughness*. La textura unidimensional se divide en ondulado (los componentes de baja frecuencia que definen la forma general) y la rugosidad (los componentes de alta frecuencia) en la frecuencia de corte. En las siguientes fórmulas, se asume que el valor medio de r_j (variaciones entre las diferentes alturas de los granos de la rugosidad) es cero, es decir, se exige que:

$$r_j = z_j - z \quad (4.1)$$

La desviación promedio del perfil de rugosidad de todos los puntos de una línea media sobre la longitud de la evaluación viene dada como:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j| \quad (4.2)$$

El promedio de las desviaciones de altura medidas tomadas dentro de la longitud de evaluación y medidas a partir de la línea media genera el dato requerido:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j^2|} \quad (4.3)$$

El comportamiento de la morfología en las mediciones generadas para la medición de 10 micras correspondiente al ZnO sin impurificar se muestra en la figura 4.2, en cuya micrografía puede observarse un comportamiento granular en la superficie de la muestra. La barra de color mostrada en el extremo derecho de esta imagen indica los tamaños de los granos medidos en nanómetros. La tonalidad indica el tamaño de los granos que están presentes en la micrografía, en este caso alrededor de 100nm. La figura de la derecha, representa una ampliación en 3D de esta micrografía. Puede observarse una zona descolorida que representa una acumulación de material.

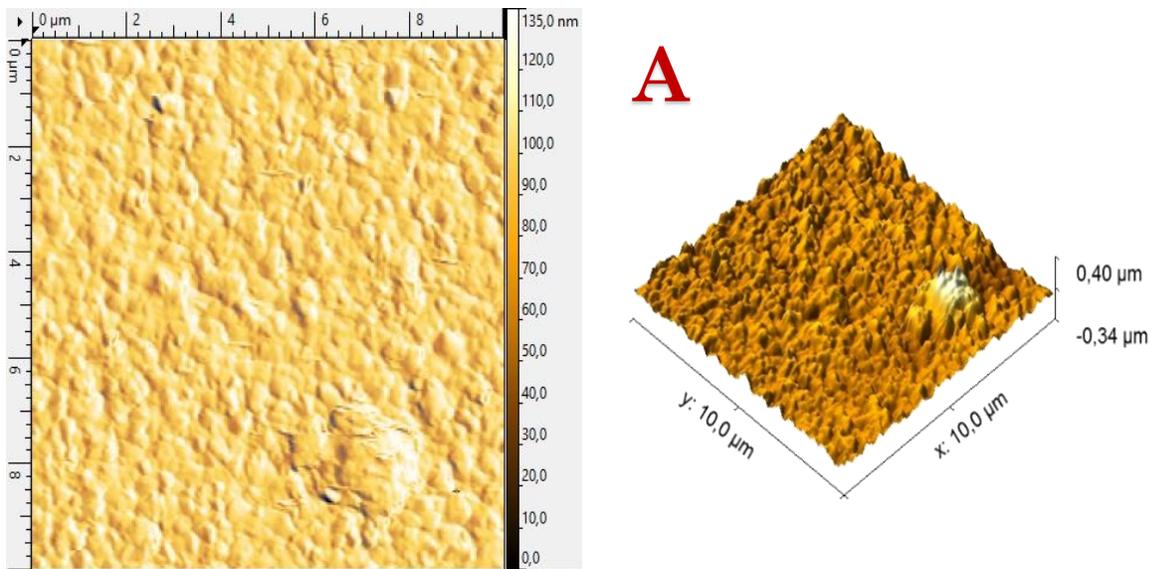


Figura 4.2 Micrografía e imagen 3-D de rugosidad (10 micras) correspondiente a la muestra A.

Las micrografías correspondientes a las muestras impurificadas, excepto la E, se muestran a continuación.

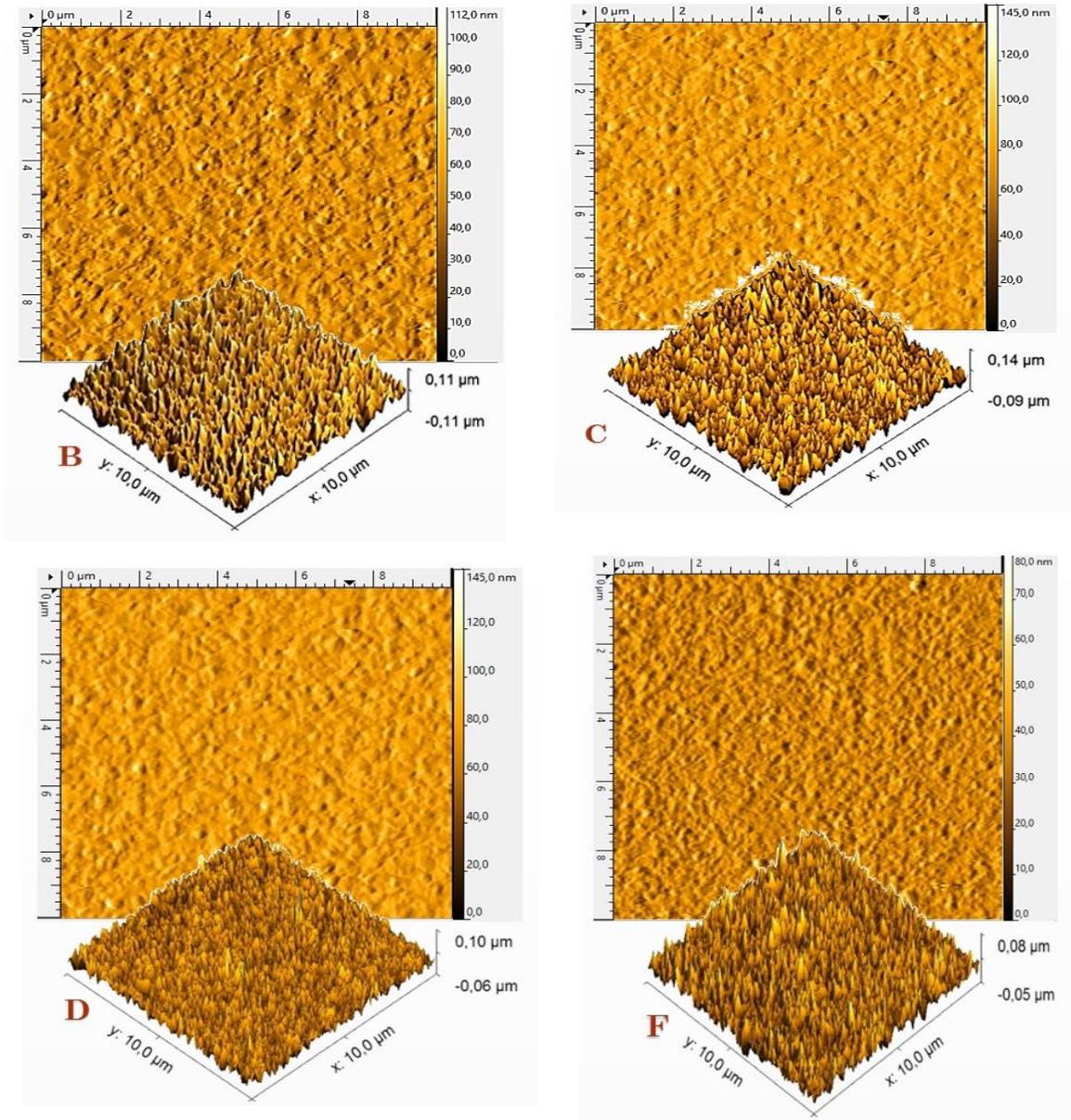


Figura 4.3 Micrografías e imágenes 3-D de rugosidad (10 micras) de las muestras B, C, D y F.

Con respecto a las muestras impurificadas, se puede observar un cambio en la morfología superficial de las películas conforme se incrementa el contenido de Zr.

Las imágenes en 3D muestran la topografía de las muestras, en donde se puede observar de manera más clara los cambios inducidos en el tamaño y altura de los granos, así como su distribución al incorporar el Zr en la estructura del ZnO. Los valores de rugosidad obtenidos para la muestra de ZnO y las cuatro impurificadas con Zr se muestran en la figura 4.3. Se puede apreciar que al incrementar la cantidad de impurificante, existe una disminución parcial en la rugosidad de la película. Este comportamiento ha sido observado previamente por Chien-Yie Tsaya et al. al impurificar ZnO con Sn [24] y es atribuido a una disminución en el tamaño de grano debido a la incorporación Sn en la estructura del ZnO. Comportamiento congruente con lo observado en nuestras muestras.

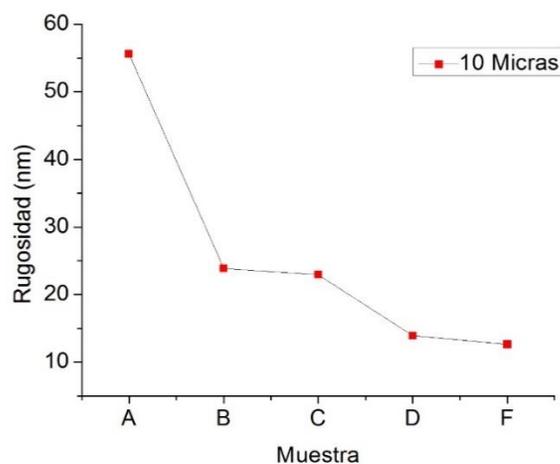


Figura 4.4 Tamaño de rugosidad en función de la cantidad de impurificante en películas de ZnO y ZnO:Zr.

Los valores obtenidos para la rugosidad en todas nuestras muestras son bastante altos en comparación a los que reportan Chien-Yie Tsaya, cuyos incrementos son menores a 10nm. Se puede observar, por ejemplo, entre la muestra A y B un incremento de alrededor de 30 nm. La rugosidad de las películas delgadas depende de diferentes factores tales como: desviaciones en la composición, procesos de crecimiento, diferencias entre el coeficiente de expansión térmica entre sustrato y película, etc [25]. En nuestro caso, podemos considerar que las muestras pueden presentar una desviación en la composición debida a la técnica de crecimiento empleada, lo cual ya ha sido observado previamente [25].

4.2. UV-Vis.

Se obtuvieron un conjunto de espectros de transmitancia para cada una de las seis muestras, correspondientes a las zonas mostradas en la figura 3.3 de cada sustrato, en el intervalo de 280 a 840 nm.

En la figura 4.5 se muestran los espectros de las zonas A0-A8 para la muestra A (ZnO sin impurificar). Se puede observar que las películas comienzan a transmitir a partir de 400nm; además, como se mencionó anteriormente, el número de oscilaciones y su amplitud se modifican en función de la incorporación de Zr, lo cual indica que el impurificante produce cambios en el espesor de las películas.

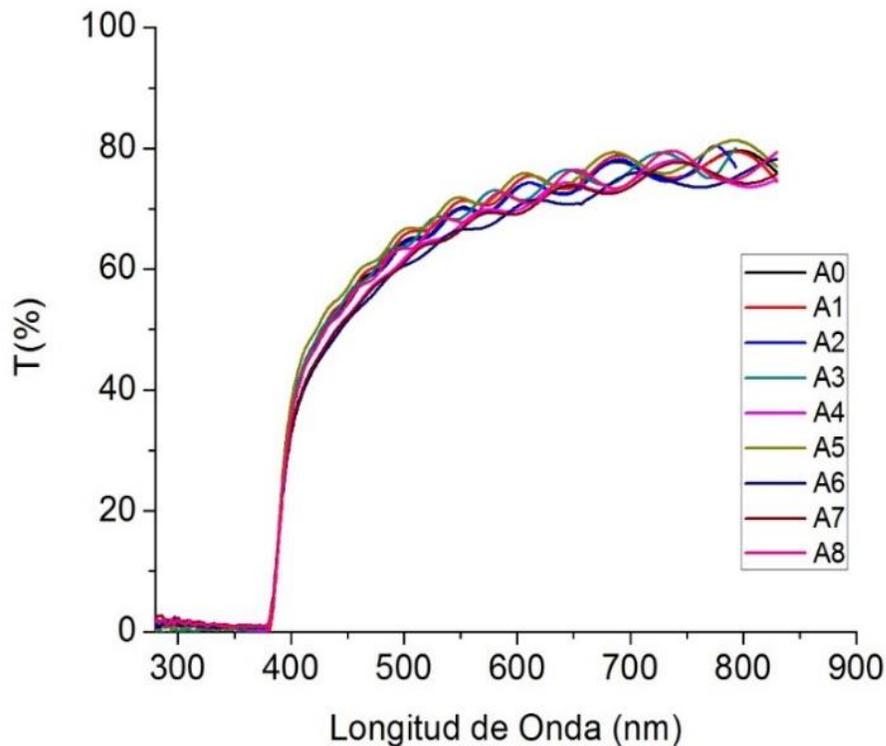


Figura 4.5 Espectros de transmitancia de las nueve zonas medidas en la muestra A.

Las oscilaciones son un indicativo de que el espesor de la muestra no es uniforme, lo cual fue corroborado por los resultados obtenidos por perfilometría mostrados en la tabla III de la página [39].

En la figura 4.6 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia respectivamente, correspondientes a las seis muestras obtenidas en la zona central (n_0) de cada una de estas.

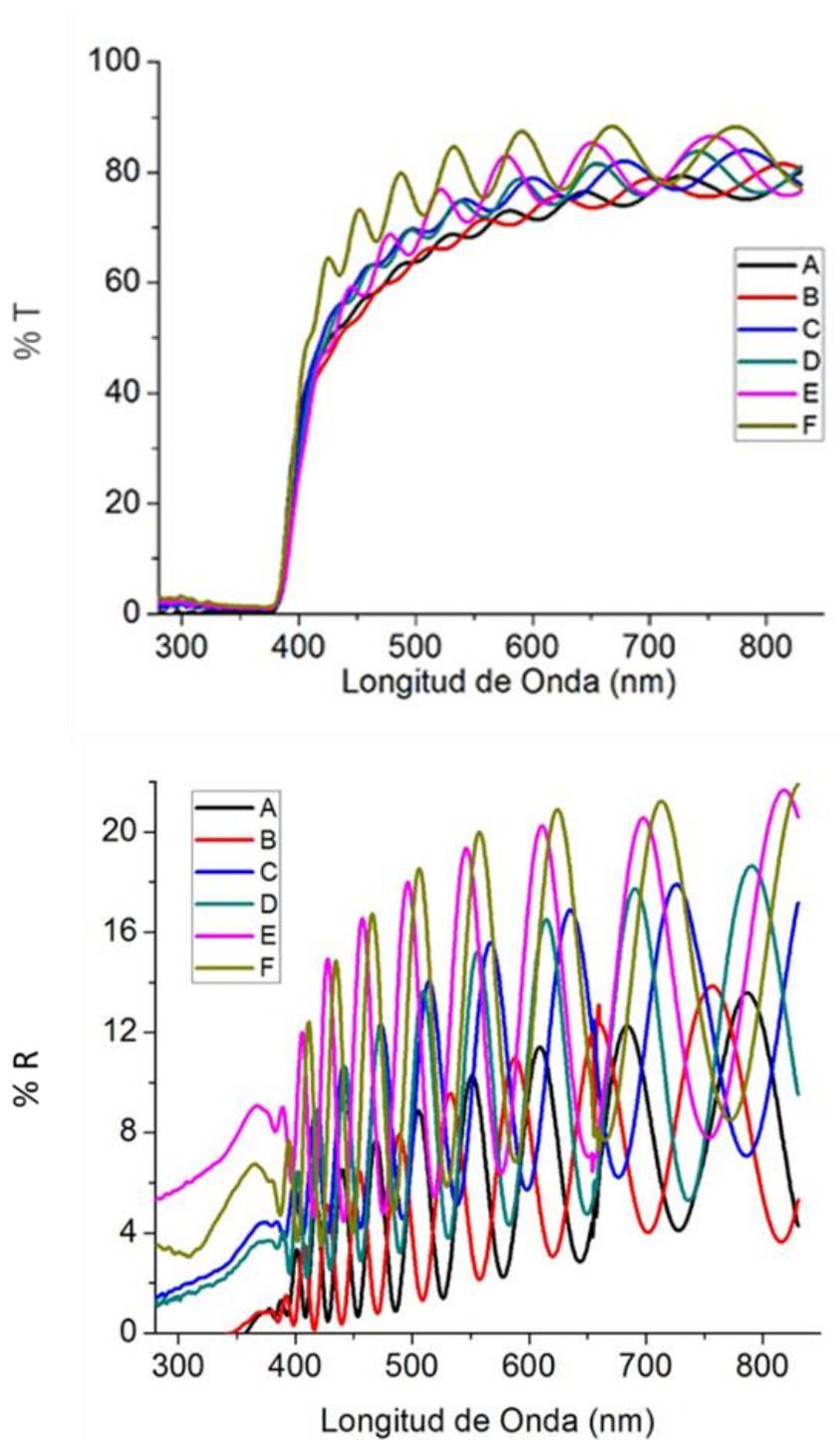


Figura 4.6 Espectros de transmitancia (arriba) y reflectancia (abajo) de las muestras A – F en la zona central de cada una de ellas.

Se puede observar que las muestras con mayor contenido de Zr presentan ligeros incrementos en transmitancia en con respecto a la muestra de ZnO, obteniéndose valores de aproximadamente de 80% para la muestra A y 85% para la muestra F para longitud de onda mayores a 600nm.

Estos cambios observados en la transmitancia pueden ser atribuidos a la dispersión por fronteras de grano [25] y/o rugosidad [26] de las muestras. En nuestro caso, el aumento en el porcentaje de transmitancia se puede atribuir a una disminución en la rugosidad de las muestras al aumentar el contenido de Zr, resultado que concuerda con lo observado por AFM en este trabajo.

En relación a los espectros de reflectancia (Figura 4.6), se puede observar que las oscilaciones comienzan a partir de 390 nm. Estas variaciones son presentadas en las muestras B y C, con un aumento en la reflectancia respecto de la muestra A. Así mismo, en los espectros correspondientes a las muestras D, E y F, los valores de la reflectancia incrementan.

Sobre las bases de los resultados de transmitancia, se determina el coeficiente de absorción (α) de las muestras utilizando la ecuación 2.32, y resolviendo para α se obtiene:

$$\alpha = \frac{1}{l} \log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (4.4)$$

donde:

l = Espesor.

I/I_0 = Transmitancia.

Posteriormente se calculan los valores de ancho de banda prohibido (E_g) para cada muestra mediante un ajuste lineal en la zona de absorción. Por otra parte, para determinar el espesor de las muestras se utilizó un perfilómetro modelo *Alpha-Step 200*. Consta de una aguja la cual va realizando mediciones sobre la superficie.

La aguja es colocada en una sección (escalón) la cual corresponde a una zona del sustrato ubicada cerca de donde comienza a crecer la película, la aguja registra las variaciones del espesor en una interfaz conforme recorre la muestra. Es decir, las mediciones consisten en seleccionar una zona de la muestra la cual corresponde a un valor final, y que es comparado con el escalón para determinar los espesores.

De este modo se obtuvieron mediciones de espesores en tres zonas diferentes (n_0, n_1 y n_2) de cada una de las muestras. El promedio de las tres mediciones se presenta en la tabla III.

Tabla III. Espesores obtenidos mediante perfilometría.

Muestra	Espesor promedio [nm]
A	650
B	1142
C	833
D	428
E	1051
F	884

El ZnO es un semiconductor de banda directa, por lo cual para calcular el ancho de banda prohibida se utiliza el modelo de Tauc representado por la ecuación:

$$(\alpha h\nu) = (h\nu - E_g)^n \quad (4.5)$$

El exponente n puede ser 1/2 para semiconductores de transición directa y 2 para semiconductores de transición indirecta. De este modo el ancho de banda prohibida es obtenido mediante un ajuste lineal en la región de absorción de la gráfica $(\alpha h\nu)$. vs $h\nu$ como se muestra en la Figura 4.7.

Para la muestra A (ZnO sin impurificar), el valor de E_g es obtenido a partir de la ecuación de la recta generada en el ajuste, y corresponde a la intersección de la recta con el eje $h\nu$.

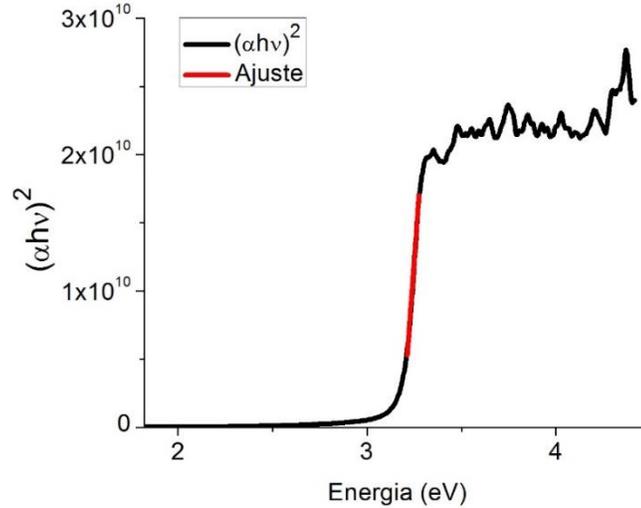


Figura 4.7 Ancho de banda prohibida y ajuste lineal de la zona de absorción en la muestra A.

Los valores del ancho de banda prohibida correspondientes a las muestras impurificadas se presentan en la figura 4.8. Se puede observar que al incrementar la cantidad de Zr, los valores de E_g para las muestras A a E decrecen, mientras que la muestra F presenta un ligero incremento.

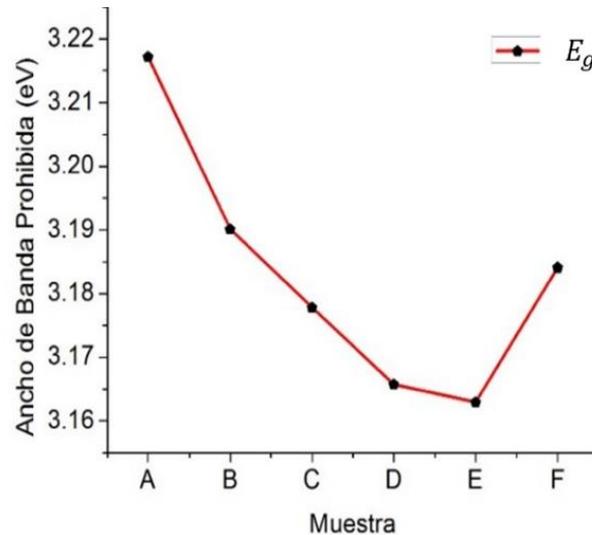


Figura 4.8 Valores de E_g obtenidos para cada muestra.

La disminución en E_g podría ser atribuido a la formación de defectos debido a la incorporación del Zr, tal como lo ha reportado G.K. Paul et al. [26]

4.3. Constantes Ópticas

4.3.1. Método de Oscilador de Lorentz

Con los espectros de T y R , se hizo uso del software “*Film Wizard*” para obtener los espectros de índice de refracción n y coeficiente de extinción k . El software hace un análisis de los datos considerando una interfaz del tipo *aire-película-sustrato*, para ello hace uso de un espectro de referencia ubicado en la base de datos del equipo correspondiente al tipo de sustrato en el cual fueron crecidas las muestras (vidrio), así como de los espectros de T y R obtenidos mediante la medición del espectrómetro.

Se genera un nuevo espectro de transmitancia y reflectancia en base a un ajuste de los valores experimentales, haciendo uso del modelo del Oscilador de Lorentz, de manera que se tienen dos espectros en donde el primero representa los datos medidos experimentalmente, mientras que el segundo hace referencia a los datos calculados por el ajuste.

Se procura que los espectros T y R sean analizados en repetidas ocasiones variando el número de iteraciones, rango de análisis (de 280nm a 840nm), o cantidad de osciladores utilizados (2). Lo anterior se realiza posterior a cada ajuste hasta encontrar los parámetros adecuados para que los espectros de transmitancia T experimentales y calculados sean lo más parecido posible, así como con los espectros de reflectancia R . Tal como se muestra en la parte izquierda de la figura 4.10 [27].

Este comportamiento no es presentado por nuestras muestras, como puede observarse en la parte derecha de la figura 4.10. En el citado artículo, estas muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos en el secado.

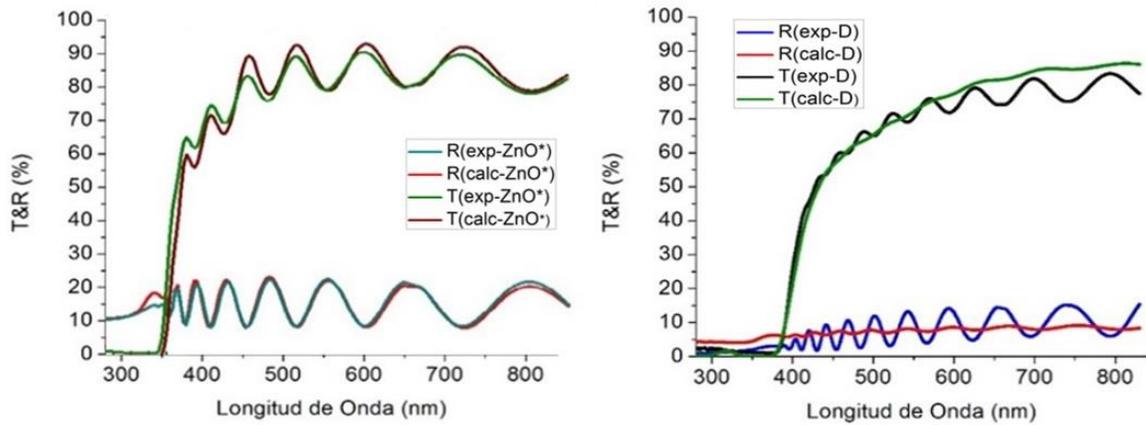


Figura 4.9 Espectros de transmitancia y reflectancia con un buen ajuste (izquierda) y mal ajuste (derecha).

Lo anterior puede deberse a la alta rugosidad que presento la muestra sin impurificar, así como las impurificadas. La alta rugosidad es condicionante de una mayor dispersión de la onda electromagnética incidente; lo cual no hace posible realizar un ajuste adecuado a los espectros de T y R de las películas de ZnO y $ZnO:Zr$.

Aun bajo estas condiciones, con los ajustes obtenidos, se determinaron los valores de n y k para todas las muestras, cuyas gráficas se presentan en la figura 4.10. En esta figura se puede observar un aumento en los valores máximos de n al aumentar la cantidad de Zr . Un comportamiento similar se observa para el coeficiente de extinción k .

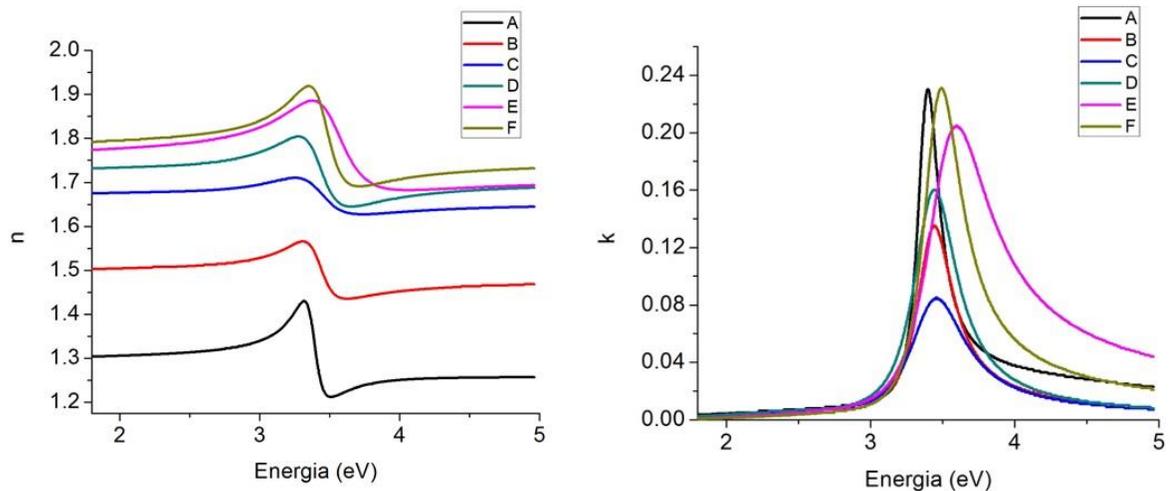


Figura 4.10 Espectros de n y k obtenidos por el método del Oscilador de Lorentz.

Como puede observarse de las gráficas de la figura 4.10, los valores obtenidos de n para el ZnO (~ 1.4) son menores que los valores esperados (2.5) para este material (ver figura 5.4 en el Anexo III) y menores a los correspondientes al valor de n para el vidrio (1.51). Estas variaciones de n probablemente sean debidas a la alta dispersión que presentaron las muestras

4.3.2. Método de Swanepoel

Como los valores de n y k presentaron desviaciones muy grandes al utilizar el método del oscilador de Lorentz, se optó por utilizar el método de Swanepoel. Para ello se obtuvieron las envolventes en cada uno de los espectros de transmitancia con ayuda del software *Origin Pro-8*. Para determinar la envolvente superior (T_M) se encontraron los máximos de las oscilaciones, mientras que para la envolvente inferior (T_m) se consideraron los mínimos de las oscilaciones y se realizó una interpolación en cada uno de los casos. La Figura 4.11 muestra las envolventes obtenidas para las muestras A y F, que corresponden a la sin impurificar y a la de mayor concentración de Zr.

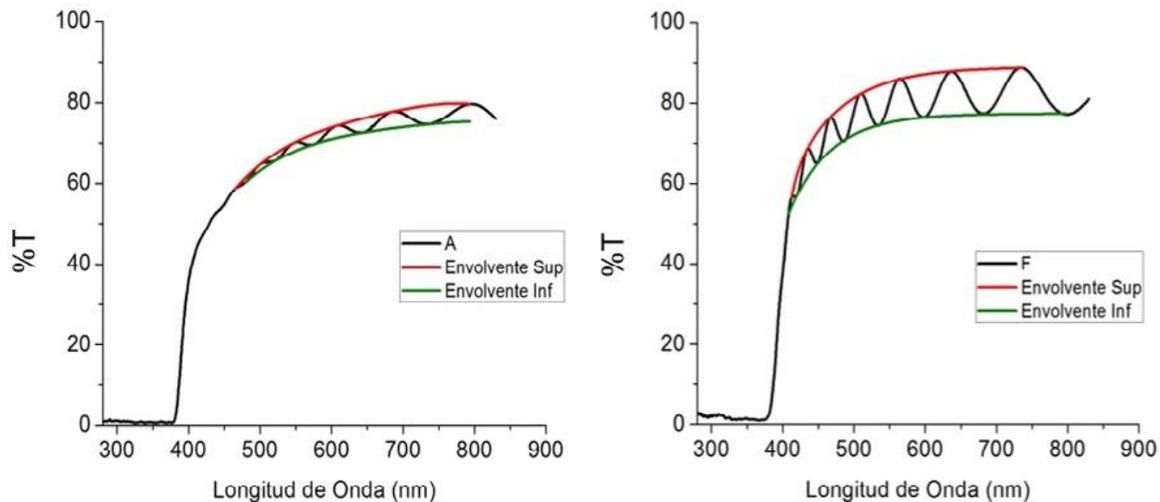


Figura 4.11 Espectro muestra A (izquierda) y espectro muestra F (derecha) y sus respectivas envolventes.

Se puede observar que la amplitud de las oscilaciones y el número de ellas es menor en la muestra A que en la muestra F en el intervalo de 400 a 800 nm.

Así mismo, conforme aumenta la longitud de onda, la transmitancia tiende a ser estable a partir de los 600 nm en la muestra F. Como se mencionó en la parte teórica de este método, la amplitud de las oscilaciones se encuentra relacionada con los cambios en los espesores.

Por otra parte, los espectros correspondientes a las muestras E y F muestran un comportamiento en donde los valores de $%T$ para los máximos y mínimos presentan una menor variación en amplitudes. Estos cambios observados indican que las muestras presentan diferencias en el espesor, las cuales se deben a la técnica de crecimiento usada [25].

Una vez halladas las envolventes, se procedió a realizar la primera aproximación del índice de refracción. Los cálculos se llevaron a cabo mediante el software *Origin-Pro 8*, de este modo se obtuvo el índice de refracción utilizando la ecuación 2.40. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.12. En esta se puede apreciar que el índice de refracción para la muestra A correspondiente al ZnO, que oscila entre 1.6 y 1.7 es inferior al valor reportado para este material, es decir, entre 1.9 y 2.1 (línea color naranja de la figura 4.12).

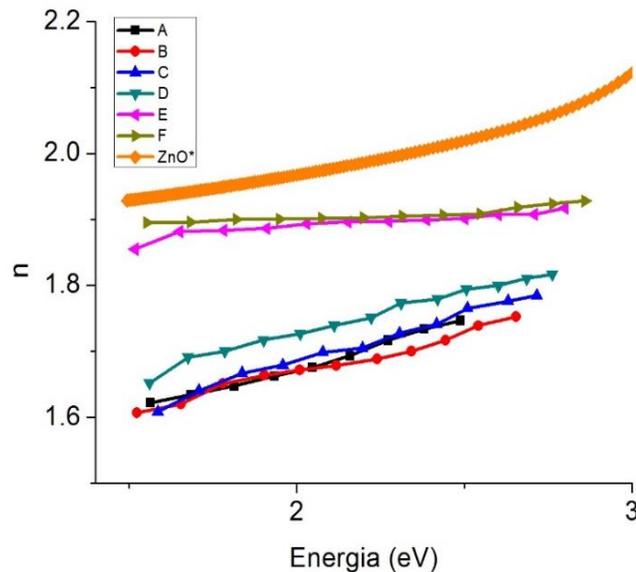


Figura 4.12 Primera aproximación del índice de refracción.

El mismo patrón de comportamiento presenta las otras muestras impurificadas.

Este comportamiento no es el esperado, por la incorporación de Zr en la estructura de ZnO genera aumentos en el índices de refracción, de acuerdo a los datos reportados [27].

La discrepancia entre los resultados obtenidos para n se puede atribuir a que esta primera aproximación considera que los espectros de transmitancia y reflectancia corresponden a una película con espesor homogéneo y, como se mencionó anteriormente, nuestros espectros de transmitancia indican que las películas presentan variaciones en su espesor.

Para situaciones como esta, es decir, películas con espesor variable, Swanepoel sugiere obtener, numéricamente soluciones de los valores del índice de refracción n , así como la variación del espesor (Δd) resolviendo el sistema de ecuaciones generados por 2.41 y 2.42 de la sección 2. El sistema se resolvió para los valores de los máximos y mínimos obtenidos de nuestros espectros de transmitancia, utilizando el programa “*Mathematica*®”.

Empleando la función “*FindRoot*” se resuelve un sistema de ecuaciones considerando los valores obtenidos de la primera aproximación. Para corroborar que nuestros resultados del cálculo con *Mathematica*® fueran los correspondientes, se introdujo en el programa, los valores que Swanepoel usa en su artículo. Las soluciones, fueron correspondientes, verificando de esta manera que nuestro cálculo fue acertado. La figura 4.13 presenta los resultados de n vs eV de la segunda aproximación.

Además, se incluye el valor reportado, para fines de comparación. Se observa que los valores del índice de refracción disminuyen con forme se incrementa la cantidad de impurificante. Un resultado no esperado de acuerdo a lo reportado.

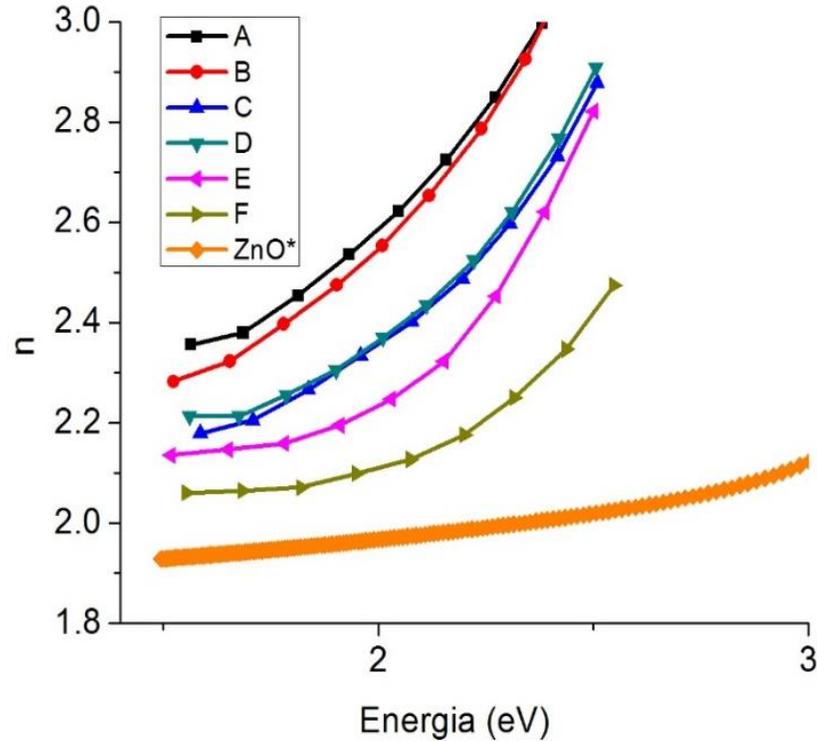


Figura 4.13 Gráfica n vs eV correspondiente al cálculo de la segunda aproximación del índice de refracción.

Para realizar la tercera aproximación, es necesario definir un espesor específico de Δd , por este hecho, se busca un valor que resuelva el sistema descrito por las ecuaciones 2.46 y 2.47 que no presente error de compilación en el cálculo numérico para cada uno de los puntos.

Lo anterior se logra verificando cada una de las posibles soluciones que se generan para el intervalo de Δd que se describe en la ecuación 2.45. La tabla IV presenta el valor máximo de Δd para cada muestra, así como el utilizado en el cálculo de la tercera aproximación. Se puede observar que hay una tendencia en los valores de Δd que tienden a disminuir al incrementar la cantidad de impurificante.

Tabla IV. Valores de Δd obtenidos de la 2da aproximación del índice de refracción.

Muestra	$\Delta d(\text{máximo})[\text{nm}]$	$\Delta d \text{ (utilizado)}[\text{nm}]$
A	71	54
B	68	51
C	67	48
D	64	45
E	53	37
F	42	36

Los resultados de Δd obtenidos por Swanepoel sugieren que los valores convergen. Sin embargo, este comportamiento no ocurre en nuestros resultados.

La discrepancia puede ser atribuida a que el método considera únicamente la variación en el espesor, y nuestras muestras presentaron altos valores de rugosidad (es decir las variaciones superficiales de la película).

Los datos de la tercera aproximación de n vs eV se presentan en la figura 4.14. En ella se puede observar que los índices de refracción obtenidos para la muestra A se aproximan más a los valores esperados para el ZnO. Además, conforme aumenta el contenido de Zr, n tiende a aumentar. Este resultado tiene un mejor comportamiento en comparación con el obtenido de la primera aproximación.

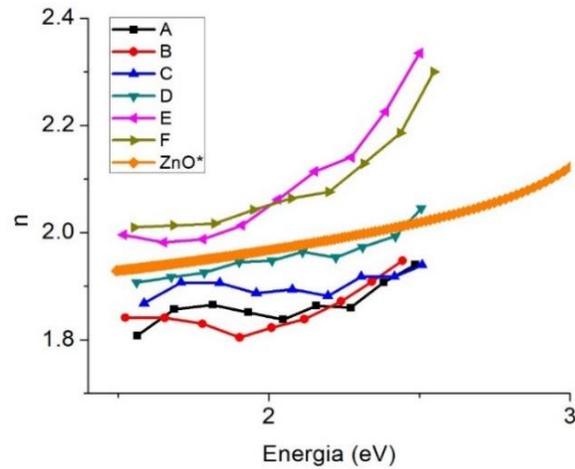


Figura 4.14 Gráfica n vs eV correspondiente al cálculo de la tercera aproximación del índice de refracción.

De acuerdo a la ecuación 2.14, un material con índice de refracción alto presenta una mayor reflexión en comparación a un material con índice de refracción menor, por lo cual el incremento de n observado en las muestras al aumentar el contenido de impurificante concuerda con el aumento en los espectros de reflectancia. Estos cambios en el índice de refracción podrían ser atribuidos a modificaciones en la estructura del ZnO con la incorporación del Zr. Por otra parte, los resultados del cálculo del coeficiente de extinción se presentan en la figura 4.15. Se puede apreciar una disminución en los valores de k cuando se incrementa la cantidad de impurificante. Este comportamiento de k puede asociarse a los bajos valores de la rugosidad obtenidos con la incorporación de Zr [27].

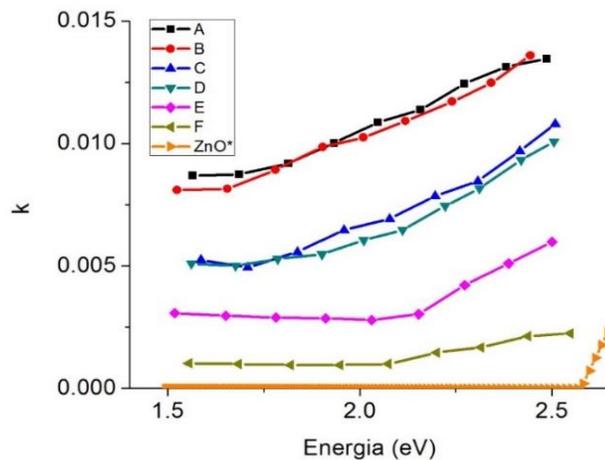


Figura 4.15 Gráfica k vs eV correspondiente al coeficiente de extinción.

La figura 4.16 muestra los valores de índice de refracción n obtenidos por el método de Swanepoel (A - F) y el método del oscilador de Lorentz (identificados con OL), así como también el espectro del ZnO* reportado. Se puede observar que los resultados obtenidos por el método de Swanepoel, el cual considera un rango entre 1.5 a 2.5 eV, tienen un comportamiento más aproximado al reportado. La curva del extremo inferior corresponde al ZnO y la curva siguiente corresponde al ZnO con 2.5% de Zr, ambas obtenidas por el método de Lorentz, cuyos máximos ocurren alrededor de 3.3 eV. Comparando estas dos curvas con el reportado, se observa poca coincidencia. De esta manera, podemos concluir que el método de Swanepoel arroja mejores resultados.

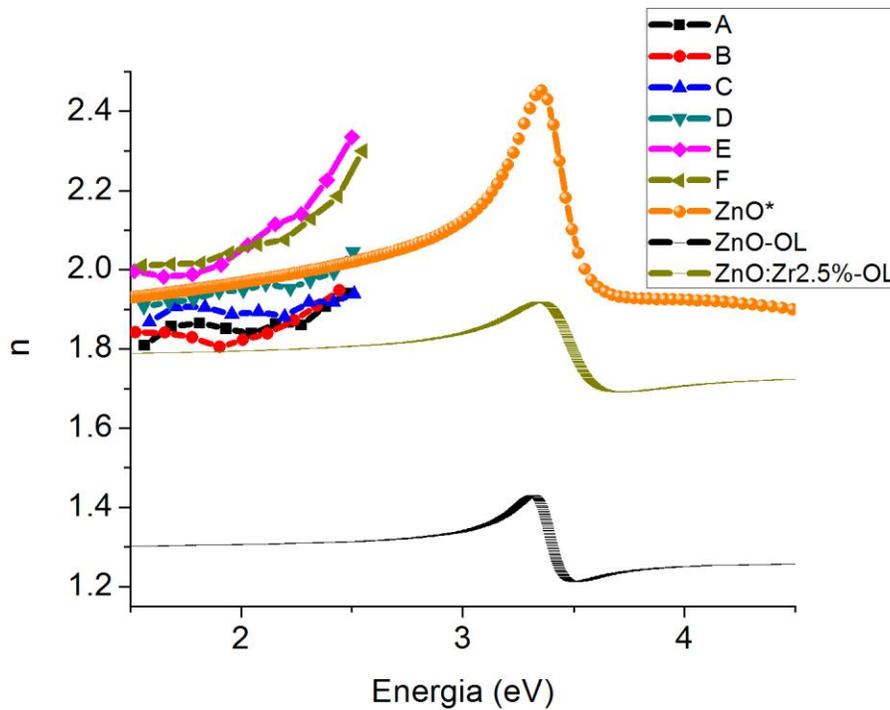


Figura 4.16 Gráficas de n vs eV obtenidas por los métodos de Swanepoel y del oscilador de Lorentz, así mismo el espectro reportado para el ZnO. Las curvas inferiores corresponden al ZnO y al ZnO:Zr (2.5%).

Capítulo 5. Conclusiones y Perspectivas

- Por microscopia de fuerza atómica se analizaron muestras de ZnO y ZnO:Zr a distintas concentraciones de Zr. Todas las muestras presentan altos valores de rugosidad, en comparación a los valores esperados (entre $2\text{nm} < \text{RMS} < 10\text{nm}$).
- La incorporación de Zr induce una disminución en los valores RMS de rugosidad. Esta disminución podría deberse a la reducción del tamaño de grano, debido al desorden generado por la incorporación de Zr en la estructura del ZnO.
- Por espectroscopia UV-vis se observó que las muestras no son homogéneas, ya que presentan cambios en las oscilaciones en los espectros de transmitancia, dependiendo la zona medida en la muestra, y estas oscilaciones son atribuidas a variaciones de espesor.
- También se identificó que al aumentar el contenido de impurificante en el ZnO, presentaba mayores valores de T para longitudes de onda mayores a 600nm .
- El comportamiento de n y k obtenidos por los métodos del oscilador de Lorentz y Swanepoel son similares, en el sentido en que ambos muestran un incremento de n y disminución de k conforme se incrementa la energía.
- El incremento de n puede atribuirse a la incorporación del Zr en la matriz del ZnO.
- La disminución de k se encuentra relacionada con la disminución de la rugosidad de las muestras y coincide con los resultados obtenidos por AFM.
- Los valores de n y k obtenidos por el ajuste se desvían de los valores esperados, esto puede deberse a la alta dispersión en las muestras debido a los altos valores de RMS y a que son muestras no homogéneas.
- Por el método de Swanepoel se obtuvo una mejor aproximación de n y k en el rango de 1.5 a 2.5 eV; sin embargo debido a los altos valores de rugosidad de

las muestras y, en consecuencia alta dispersión de luz, los ajustes de las curvas presentan desviaciones en los resultados esperados.

- Es conveniente realizar tratamientos térmicos a las muestras estudiadas, para reducir el grado de rugosidad y obtener muestras más homogéneas. De esta manera las propiedades ópticas serán de valores más confiables.
- Es posible utilizar otro método diferente para el cálculo del coeficiente de absorción, que involucre el análisis de regiones de absorción débil y fuerte a determinadas longitudes de onda (Anexo II).
- Como trabajo a futuro, se propone realizar mediciones para obtener información de la composición química de las películas con la finalidad de determinar cantidad de elementos presentes en cada muestra, tales como análisis elemental (AE) o espectroscopia óptica atómica (EOA).

Anexo I

La susceptibilidad X y la función dieléctrica $\varepsilon = X + 1$ son funciones de respuesta del medio que describen la interacción (en este caso, al campo eléctrico incidente) para el caso especial de una onda monocromática incidente con frecuencia ω . Relacionando los parámetros tiempo t y espacio real r , es posible escribir una expresión general para una función de respuesta lineal dada por: [28]

$$\frac{1}{\varepsilon_0}P(r, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} X(r, r', t, t')E(r', t')dt' dr' \quad (6.1)$$

Esto significa que la polarización P en el punto r y al tiempo t depende del campo eléctrico en todos los otros lugares y en todo momento. De modo que es posible simplificar la ecuación (6.1) en los siguientes pasos.

Primero, se asume que la muestra es homogénea en el tiempo, es decir, sus propiedades no dependen de t explícitamente. Entonces X depende solo de la diferencia de tiempo $t - t'$. Como el medio está formado por átomos, no es homogéneo en el espacio, pero si asumimos que todas las longitudes de onda presentes en $E(r', t')$ son mucho más largas que la constante de red, entonces un enfoque análogo se mantiene para $r - r'$. La ecuación anterior se transforma en:

$$\frac{1}{\varepsilon_0}P(r, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} X(r - r', t - t')E(r', t')dt' dr' \quad (6.2)$$

Se dice que la función X de respuesta no es local, es decir, la polarización en r también depende del campo eléctrico en otros lugares r' . En otras palabras, una polarización creada en un lugar r' por el campo eléctrico en este lugar contribuye en un momento posterior a la polarización en otro lugar r .

La integral (6.1) y (6.2) es una convolución tanto en el espacio como en el tiempo. Se simplifica a un producto bajo transformación de Fourier que es unidimensional en el tiempo y tridimensional en el espacio, con lo que se obtiene:

$$\frac{1}{\varepsilon_0} P(k, \omega) = X(k, \omega) E(k, \omega) \quad (6.3)$$

Ahora, se simplifica la expresión (6.3) en varios pasos, primero se desprecia la dispersión espacial. En este caso, la función de respuesta es local, es decir, $P(r)$ depende solo de $E(r)$, reduciendo la dependencia de $r - r'$ en donde $X(k, \omega) \rightarrow X(\omega)$ y simplificando se obtiene:

$$\frac{1}{\varepsilon_0} P(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} X(t - t') E(t') dt' \quad (6.4)$$

Un argumento físico muy importante es conocido como causalidad. Este argumento es válido tanto en la física clásica como en la mecánica cuántica y significa que la respuesta P no puede venir antes del estímulo, es decir se satisface que $X(t - t') = 0$ para $t' > t$, de este modo:

$$\frac{1}{\varepsilon_0} P(t) = \int_{-\infty}^t X(t - t') E(t') dt' \quad (6.5)$$

Aplicando la transformación de Fourier con respecto al tiempo, se obtienen las siguientes expresiones:

$$P(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(t) e^{i\omega t} dt \quad (6.6a)$$

$$E(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) e^{i\omega t} dt \quad (6.6b)$$

$$X(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} X(t - t') e^{i\omega(t-t')} dt \quad (6.6c)$$

Aquí se observa que $X(\omega)$ es complejo, lo cual resulta de la parte real $X(t - t')$. Al insertar (6.5) en (6.6a) se obtiene:

$$\frac{1}{\varepsilon_0}P(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \left[\int_{-\infty}^t X(t-t')E(t')dt' \right] dt \quad (6.7)$$

Introduciendo el hecho de que $e^{-i\omega t'}e^{i\omega t'} = 1$ en la integral interna y reordenando los términos da como resultado:

$$\frac{1}{\varepsilon_0}P(\omega) = \int E(t')e^{i\omega t'} \left[\int X(t-t')e^{i\omega(t-t')}dt \right] dt' = X(\omega)E(\omega) \quad (6.8)$$

Aplicando el teorema de Cauchy, que conecta las partes reales e imaginarias de las transformadas de Fourier de las funciones analíticas. El teorema conduce a las siguientes expresiones:

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi}P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (6.9a)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi}P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (6.9b)$$

Donde P delante de la integral significa el valor principal. Las ecuaciones (6.9) se pueden reescribir como:

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \text{Re}\{X(\omega)\} = \frac{2}{\pi}P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (6.10a)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \text{Im}\{X(\omega)\} = -\frac{2\omega}{\pi}P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (6.10b)$$

Las relaciones de $n(\omega)$ y $k(\omega)$ entre las partes reales e imaginarias del índice de refracción complejo pueden ser obtenidas mediante:

$$\text{Im}\{X(\omega)\} = \varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \quad (6.11a)$$

$$\text{Re}\{X(\omega)\} = \varepsilon_1(\omega) - 1 = n^2(\omega) - k^2(\omega) - 1 \quad (6.11b)$$

Para los sistemas, donde $X(\omega)$ es pequeño en comparación con la unidad, se mantienen las siguientes relaciones aproximadas

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (6.12a)$$

$$k(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{n(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (6.12a)$$

Las frecuencias propias transversales y longitudinales pueden deducirse de los máximos de $\varepsilon_2(\omega)$ y de la llamada función de pérdida $\text{Im}\left\{-\frac{1}{\varepsilon(\omega)}\right\}$ respectivamente.

Las relaciones (6.9), (6.10), y (6.12) se conocen como relaciones de Kramers – Kronig. Son de naturaleza muy general y se basan únicamente en la causalidad y la localidad de la respuesta. Las dos consecuencias más importantes consisten en que si $\varepsilon_1(\omega)$ o $n(\omega)$ se desvían en algún rango de frecuencia de 1, entonces necesariamente debe haber absorción en las estructuras, es decir, las regiones espectrales deben existir con $\varepsilon_2(\omega) \neq 0$ o $k(\omega) \neq 0$ y viceversa. Segundo, que si es la parte real o imaginaria de $\varepsilon(\omega), N(\omega), r(\omega)$ se conoce en todo el rango espectral, entonces se puede calcular la otra parte.

El conocimiento del denominador en las relaciones Kramers-Kronig, es en la práctica suficiente para determinar la parte real o imaginaria. Sobre solo una región finita pero no demasiado pequeña alrededor ω , es posible calcular la otra parte.

Si se incluye la dispersión espacial, es decir, una respuesta no local, las relaciones Kramers – Kronig se vuelven más complicadas.

Anexo II

El coeficiente de extinción de una película de absorción débil se puede extraer de la absorción especial mediante una fórmula simple, siempre que el sustrato sea un tipo de vidrio de índice de refracción dentro del rango de 1.5-1.7.

Para una película de absorción fuerte el coeficiente de extinción k se puede calcular a partir de la absorción especial $(1 - R) / T$, usando la siguiente fórmula:

$$\frac{1 - R}{T} = e^{\left(\frac{4\pi kd}{\lambda}\right)} \quad (6.13)$$

Donde R y T son la reflectancia y la transmitancia de la película, d es el espesor de la película y λ es la longitud de onda. Sin embargo, para una película delgada de absorción débil no hay tal expresión directa y única, por lo que se han desarrollado ecuaciones más complejas [29]. Las expresiones exactas de Abele de la reflectancia y la transmitancia de una película absorbente son las siguientes [30]:

$$R = \frac{abe^{2k\eta} + cde^{-2k\eta} + 2r\cos(2n\eta) + 2s\sin(2n\eta)}{bde^{2k\eta} + ace^{-2k\eta} + 2r\cos(2n\eta) + 2u\sin(2n\eta)}$$

$$T = \frac{16n_0n_s(n^2 + k^2)}{bde^{2k\eta} + ace^{-2k\eta} + 2r\cos(2n\eta) + 2u\sin(2n\eta)}$$

Donde:

$$a = (n - n_0)^2 + k^2 ; \quad b = (n + n_s)^2 + k^2 ; \quad c = (n - n_s)^2 + k^2 ; \quad d = (n + n_0)^2 + k^2$$

$$r = (n_0^2 + n_s^2)(n^2 + k^2) - (n^2 + k^2)^2 - n_0^2n_s^2 - 4n_0n_s k^2$$

$$t = (n_0^2 + n_s^2)(n^2 + k^2) - (n^2 + k^2)^2 - n_0^2n_s^2 + 4n_0n_s k^2$$

$$s = 2k(n_0 - n_s)(n^2 + k^2 + n_0n_s) ;$$

$$u = 2k(n_0 + n_s)(n^2 + k^2 - n_0n_s)$$

$$\eta = 2\pi d/\lambda$$

En este caso n_0 representa el índice de refracción del aire, mientras que n_s corresponde al índice de refracción del sustrato.

De las ecuaciones anteriores la absorción especial viene dada por:

$$\frac{1 - R}{T} = \frac{[n(be^{2k\eta} - ce^{-2k\eta}) + 4n_s k^2 \cos(2n\eta) + 2k(n^2 + k^2 - n_s^2) \operatorname{sen}(2n\eta)]}{4n_s(n^2 - k^2)} \quad (6.14)$$

Para coeficientes de extinción k muy débiles ($k \ll 1$), es posible no solo despreciar los términos k^2 , sino también los términos siguientes. Entonces de la ecuación (6.14) se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{1 - R}{T} = \frac{be^{2k\eta} - ce^{-2k\eta}}{4n_s n} \quad (6.15)$$

Hay dos métodos para simplificar la ecuación (6.15). Uno es establecer un límite en el rango de índices de refracción de la película y del sustrato. El otro consiste en establecer un límite en el tamaño del término $2k\eta$, que se relaciona con el espesor de la película. Con base en la primera limitación, la ecuación (6.15) puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$\frac{1 - R}{T} = e^{(2k\eta)} \left(\frac{(n + n_s)^2 - (n - n_s)^2 e^{(-4k\eta)}}{4n_s n} \right) \quad (6.16)$$

Cuando el valor de $2\pi kd/\lambda$ aumenta de 0 a ∞ , el valor del término $e^{(-4k\eta)}$ cambia correspondientemente de 1.0 a 0. Debido a que los índices de refracción de la mayoría de los materiales se ubican en el rango de 1.3 a 2.5, y los índices de los sustratos de vidrio en el rango de 1.5 a 1.7, los valores dentro del paréntesis de la ecuación. (6.16) cambiarán de 1.000 a 1.063, así se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{1 - R}{T} = e^{(2k\eta)} = e^{\left(\frac{4\pi kd}{\lambda}\right)} \quad (6.17)$$

Usando esta expresión, se puede estimar el coeficiente de extinción de una película de absorción débil de la reflectancia R y la transmitancia T .

Basado en la segunda limitación, la ecuación (6.15) puede reescribirse usando la identidad $e^x = \cosh(x) + \sinh(x)$.

$$\frac{1-R}{T} = \cosh(2n\eta) + \frac{1}{2}\sinh(2n\eta) \left(\frac{n}{n_s} + \frac{n_s}{n} \right) \quad (6.18)$$

Suponiendo $2k\eta < 0.05$, entonces el $\sinh(2k\eta) = 2k\eta$, mientras que $\cosh(2k\eta) = 1$, de modo que la ecuación anterior se simplifica a:

$$\frac{1-R}{T} = 1 + k\eta \left(\frac{n}{n_s} + \frac{n_s}{n} \right) \quad (6.19)$$

Como no hay una función hiperbólica en la ecuación (6.19), la ecuación es verdadera no solo en los extremos de longitud de onda de la reflectancia o transmitancia, sino también en cualquier longitud de onda [31]. Se encuentra que el rango de errores siempre es pequeño a estas longitudes de onda, sin embargo, los errores obviamente aumentan si $4\pi kd/\lambda < 0.05$. Además, se deben aplicar las restricciones del índice de refracción del material ($1.35 < n < 2.5$) y del sustrato ($1.5 < n < 1.7$).

Con respecto a los resultados obtenidos en el presente trabajo, el método mencionado no puede ser utilizado para todas las muestras, debido a que los índices de refracción de algunas muestras no satisfacen la condición correspondiente a los rangos permitidos en el material absorbente.

Anexo III

En un trabajo realizado previamente, donde se realizaron mediciones de los espectros de T y R usando el mismo espectrómetro *Film Tek-3000*, así como el ajuste mediante el software *Film Wizard* para un conjunto de muestras de ZnO, se obtuvieron los espectros de T y R mostrados en la figura 6.1 [27].

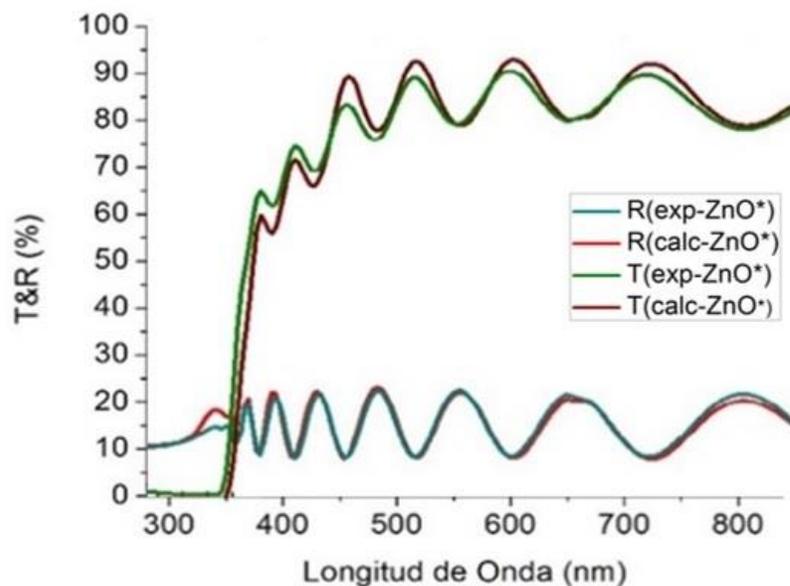


Figura 6.1 Espectro de transmitancia de la muestra de ZnO (con tratamiento a 500°C), con su respectivo ajuste hecho en Fil Wizard.

La figura 6.1 corresponde al espectro de transmitancia de una muestra de ZnO crecida por *Sputtering*, en este caso, la muestra recibió un tratamiento térmico de 450°C durante 1 hora después de su crecimiento.

Se puede apreciar como este tratamiento provoca un cambio en la forma de los espectros, ya que se presenta un mayor número de oscilaciones y las amplitudes de los máximos y mínimos de transmitancia y reflectancia se encuentran prácticamente a la misma altura, y presentan valores más altos en porcentaje en comparación con la figura 4.9 que muestra los espectros del ZnO pero sin tratamiento térmico.

Cabe mencionar que los espectros calculados mediante el software se asemejan a los espectros T y R que fueron obtenidos experimentalmente por UV-Vis. En consecuencia las constantes ópticas n y k para la muestra de ZnO con tratamiento térmico se muestran en las gráficas de la figura 5.2.

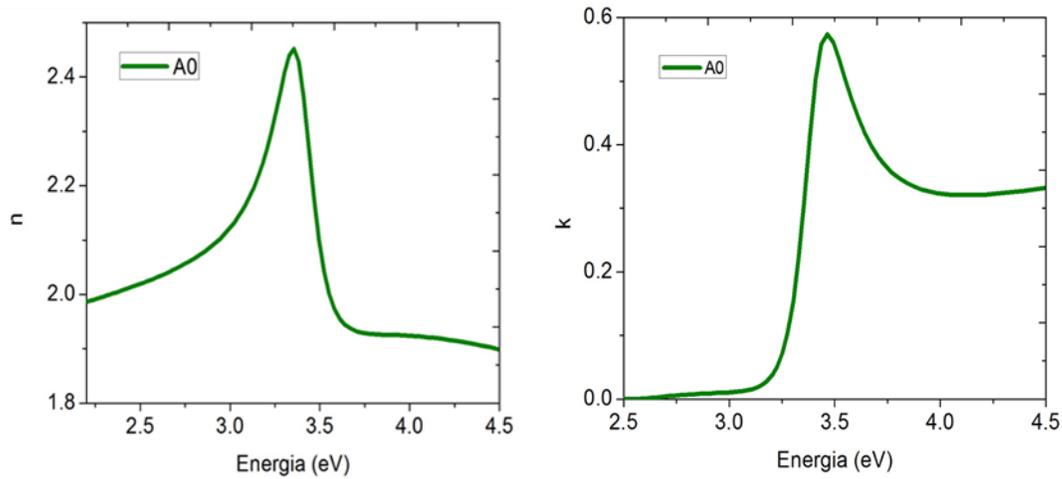


Figura 5.2 Espectro de índice de refracción n (izquierda) y coeficiente de extinción k (derecha) en función de la energía para la muestra A0, correspondiente al ZnO crecida por la técnica de *Sputtering* y con un tratamiento térmico a 450°C posterior a su crecimiento [27].

Se observa un cambio en los valores máximos y mínimos en cada uno de los espectros cuando la muestra ha recibido un tratamiento térmico, incluso el ajuste del software presenta menos dificultades para llevar a cabo el cálculo y los datos generados se asemejan mucho a los valores medidos.

Lo anterior puede deberse un cambio en la morfología y estructura del material, haciéndolo más homogéneo que cuando no recibe dicho tratamiento, pues la interfaz del software supone una película homogénea de caras paralelas la cual a incidencia normal dispersa menos luz que cuando la muestra es no homogénea.

Referencias y Bibliografía

- [1] C. Vera, S. Maioco, N. Rajchenberg y R. Aragon, «Influencia de la granulometría en la síntesis de cerámicos AZO,» *Inversor*, vol. Octubre, pp. 16-19, 2012.
- [2] S. Hegedus y A. Luque, «Hand book of Photovoltaic Science and Engineering,» *John Wiley and sons Ltd*, 2003.
- [3] C. Trejo Cruz, J. Lee, A. Mendoza Galvan, D. Bhattachayra, J. Metson y P. Evan, «Effect of metal-ion doping on the optical properties of nanocrystalline ZnO thin films,» *Journal of Applied Physics*, 2006.
- [4] D. R. Lide, «Handbook of Chemistry and Physics,» *CRC Press*, nº 84, 2003.
- [5] R. E. Hummel, «Electronic Properties of Materials,» *Springer Science + Business*, vol. 4th edition, 2011.
- [6] H. Özgür y U. Morkoç, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, John Wiley and Sons, 2009.
- [7] F. Khan, «Sol-gel derived hydrogen annealed ZnO:Al films for silicon solar cells,» *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, p. 04.024, 2011.
- [8] S. Brinkman y A. Alamri, «The effect of the transparent conductive oxide on the performance of thin film CdS/CdTe solar cells,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, p. 33, 2000.

- [9] K. Cheong, N. Muti y S. Ramanan, «Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via the sol-gel technique,» *Thin Solid Films*, pp. 142, 410, 2002.
- [10] A. Mendoza, «Handbook of Electromagnetism,» 2006.
- [11] P. Lorrain y D. R. Corson, *Electromagnetic Fields and Waves*, Nueva York: W.H. Freeman and Company, 1988.
- [12] A. Mendoza Galvan, J. Lee, D. Bhattacharyya, J. Metson y P. Evans, «Effect of metal-ion doping on the optical properties of nanocrystalline ZnO thin films,» *Journal of Applied Physics*, pp. 2-6, 2006.
- [13] K. Choy, *Chemical Vapor Deposition of Coating, Progress in Materials Science*,, 2003, pp. pp. 57-170.
- [14] V. Assuncao, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, I. Ferreira y R. Martins, «Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature,» *Thin Solid Films*, pp. 401-405, 20.
- [15] G. Hirata, J. McKittrick, T. Cheeks, J. Siqueiros, J. Diaz, O. Contreras y O. Lopez, «Synthesis and optoelectronic characterization of gallium doped zinc oxide transparent electrodes,» *Thin Solid Films*, p. 29, 1986.
- [16] O. Tari, A. Aronne, M. Addonizio, S. Daliento, E. Fanelli y P. Pernice, «Sol-Gel synthesis of ZnO transparent and conductive films: a critical approach, *Sol. Energy Mater, Sol. Cells*,» vol. 105, pp. 179-186, 2012.

- [17] C. Bunshah, J. Vossen y W. Kern, «"Evaporation Processes" in thin films processes,» *Academic Press*, 1991.
- [18] G. Betz y G. Wehner, «"Sputtering of Multicomponent Materials",» *Springer-Verlag*, vol. II, 1983.
- [19] K. Bahedi, M. Addou , M. El Jouad , Z. Sofiani, M. Alaoui Lamrani, T. El Habbani, N. Fellahi, S. Bayoud, L. Dghoughi, B. Sahraoui y Z. Essaidi, «Diagnostic study of the roughness surface effect of zirconium on the third-order nonlinear-optical properties of thin films based on zinc oxide nanomaterials,» *Applied Surface Science*, vol. 255, n° M. Alaoui Lamrani, T. El Habbani, N. Fellahi, S. Bayoud, L. Dghoughi, B. Sahraoui, Z. Essaidi, p. 4693–4695, 2009.
- [20] M. González y J. Castrellón-Uribe, «Microscopio de Fuerza Atomica,» *Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica*.
- [21] Ehrlich, Moore y Payne, «Microscopia de Fuerza de Atomica,» *Batnagar*, 2014.
- [22] T. Owen, *Fundamentos de la espectroscopia UV-visible moderna: conceptos básicos*, Agilent Technologies, 2000.
- [23] R. Swanepoel, «Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon.,» *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1983.
- [24] C. Yie Tsaya, H. Chi Chengb, Y. Ting Tunga, W. Hsing Tuanc y C. Kwei Lin, «Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thinfilms deposited by sol–gel method *Thin Solid Films*,» 2008.

- [25] K. Wasa, M. Kitabatake y H. Adachi, «Thin Film Materials Technology Sputtering of Compound Materials,» *William Andrew, Inc.*, 2004.
- [26] G. Paul, S. Bandyopadhyay, S. Sen y S. Sen, «Structural, optical and electrical studies on sol–gel deposited Zr doped ZnO films,» *Materials Chemistry and Physics.*, vol. 79, pp. 71-75, 2003.
- [27] J. Carmona, M. Hernandez y S. Jimenez, «Study Of ZnO:Zr Thin Films Annealed In Nitrogen Atmosphere,» de *Sociedad Mexicana de Superficies y Vacío.*
- [28] V. Senthilkumar , P. Vickraman, M. Jayachandran y C. Sanjeeviraja, «Structural and optical properties of indium tin oxide (ITO) thin films with different compositions prepared by electron beam evaporation,» *Vacuum* 84, p. 864–869., 2010.
- [29] F. K. Claus, *Semiconductor Optics*, Alemania: Springer, 2001.
- [30] R. E. Denton, «J. Phys,» *Appl. Phys*, n° 852, p. 5, 1972.
- [31] F. Abele, «Prog. Opt.,» *Amsterdam: North-Holland*, p. p 251, 1963.
- [32] H. A. Macleod, *Thin-Films Optical Filters*, Londres, 1969.
- [33] S. Lehnert y J. Mater, «Transformation properties and microstructure of sputter-deposited Ni-Ti shape memory alloy thin films,» pp. 1523-1533, 2002.