



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS  
DE ZnO IMPURIFICADAS CON Zr, OBTENIDAS POR EROSIÓN  
CATÓDICA

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO EN FÍSICA APLICADA

PRESENTA  
ANDREA HERRERA SÁNCHEZ

DIRECTOR DE TESIS:  
DR. JULIÁN JAVIER CARMONA RODRÍGUEZ

CO-DIRECTOR DE TESIS  
DR. SERGIO JOAQUÍN JIMÉNEZ SANDOVAL

HUAJUAPAN DE LEÓN, OAXACA. DICIEMBRE 2021.



# Dedicatoria

*Con amor y respeto para mis padres,  
que me han dado todo en esta vida.*



# Agradecimientos

A la Universidad Tecnológica de la Mixteca, en la cual obtuve durante los cinco años de estudio los conocimientos necesarios para el desarrollo de ese trabajo de tesis.

A mi director de tesis el Dr. Julián J. Carmona Rodríguez por la asesoría y apoyo brindado durante el desarrollo de ese trabajo.

A mi co-director de tesis el Dr. Sergio J. Jiménez Sandoval por su contribución y apoyo para llevar a cabo este trabajo de tesis.

A la Dra. Laura Márquez De Santis, el Dr. Rafael Martínez Martínez y al Dr. Iván René Corrales Mendoza por haber aceptado ser mis sinodales, por el tiempo que dedicaron en la revisión de ese trabajo y sus contribuciones al mismo.

Al Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo (CINVESTAV, Unidad Querétaro), por el apoyo brindado para el manejo del equipo de sputtering, por su colaboración para las mediciones de propiedades eléctricas por efecto Hall.

Al Q.A Martin A. Hernández Landaverde (CINVESTAV, Unidad Querétaro), por la medición de los patrones de difracción de rayos X de las muestras.

A la Q.A Cyntia I. Zúñiga Romero (CINVESTAV, Unidad Querétaro), por el apoyo brindado con las mediciones de transmitancia con el equipo de espectroscopia Uv-vis y mediciones de los espesores de las muestras por perfilometría.

Al Dr. J. Alfredo Beristain Bautista (CINVESTAV, Unidad Querétaro), por su apoyo durante los depósitos de las películas de ZnO.

Al el Dr. Olexander Bondarchuck y al Dr. Iván René Corrales Mendoza, por el apoyo brindado para obtener las mediciones de composición elemental de las muestras con el equipo de EDS.

A los profesores que compartieron sus conocimientos, experiencias profesionales y que me brindaron su apoyo durante mi paso por la universidad.

Al M. T. A. M. Jorge C. Flores Juan, por toda su ayuda y quien siempre compartió conmigo sus conocimientos.

A mis compañeros y amigos que estuvieron a mi lado durante mis años de universidad, con especial cariño a la Ing. Yesenia Ramos Martínez, quien siempre me ha motivado y brindado su apoyo y a Rogelio Cruz Márquez por su sincera amistad y apoyo.

A Moisés, por su amor y lealtad. Agradezco su paciencia, comprensión y apoyo desde el principio de este camino.

A mis tíos, Ana Laura y Gerardo por todo su cariño y apoyo.

A mis abuelos, quienes han sido parte importante en mi formación como persona y de los cuales he recibido tanto.

A mis tres hermanos, Jesús, Alejandro y Emanuel por todo su cariño y apoyo.

A mi madre la Sra. Alejandra Sánchez Ramírez y a mi padre el Sr. Jesús Herrera Delgado, por el esfuerzo, dedicación, sacrificio y amor que han puesto a lo largo de mi vida para que yo pudiera cumplir mis metas y ser una mujer plena.

A las personas que nunca dudaron en ofrecerme su apoyo.

A Dios, porque me ha permitido estar aquí.



# Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de un análisis de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de ZnO y ZnO impurificado con Zr a diferentes %at., las cuales fueron crecidas sobre sustratos de vidrio y silicio por la técnica de erosión catódica por radiofrecuencia a temperatura ambiente. Las películas fueron analizadas por diferentes técnicas de caracterización, entre ellas espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), difracción de rayos X, espectroscopía UV-vis y efecto Hall. Se determinó que las películas son policristalinas y tienen una estructura hexagonal wurtzita con orientación preferencial de crecimiento de grano de las muestras en la dirección de los planos (0 0 2). Así mismo se encontró que el porcentaje de transmitancia aumenta en las muestras impurificadas con Zr respecto a la muestra sin impurificar y que el valor de la banda prohibida  $E_g$  tiene un comportamiento similar al aumentar el %at de Zr en las muestras. Además, la densidad de portadores también aumentó provocando que la resistividad de las películas disminuyera hasta alcanzar un valor mínimo de  $4.21 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  para la muestra con mayor contenido de Zr y sin afectar de manera negativa a la movilidad.

# Abstract

This work presents the results of an analysis of structural, optical and electrical properties ZnO thin films and ZnO doped with Zr at different % at. The films were grown at room temperature on glass and silicon substrates by the radio-frequency sputtering technique. The films were analyzed by different characterization techniques, including X-ray energy dispersion spectroscopy (EDS), X-ray diffraction, UV-vis spectroscopy and Hall Effect. The films were found to be polycrystalline with wurtzite-hexagonal structure and preferential orientation of the crystallites in the (0 0 2) direction. It was also found that the percentage of transmittance increases in samples doped with Zr with respect to the sample undoped and that the band gap  $E_g$  had a similar behavior as at % of Zr increases in the samples. In addition, the carrier density increased causing the resistivity of the films to reduce to a minimum value of  $4.21 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  for the sample with the highest Zr content, without decreasing the free-carrier.





# Índice general

<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>II. Marco Teórico</b>	<b>7</b>
II.1. Cristales . . . . .	8
II.2. Propiedades de ZnO . . . . .	8
II.3. Crecimiento de ZnO . . . . .	10
II.4. Sistema de erosión catódica . . . . .	12
II.5. Técnicas de caracterización . . . . .	14
II.5.1. Difracción de rayos X . . . . .	14
II.5.2. Medición de propiedades ópticas . . . . .	15
II.5.3. Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) . . . . .	16
II.5.4. Efecto Hall . . . . .	17
II.5.5. Método de Van der Pauw para la medición de la resistividad . . . . .	19
<b>III. Hipótesis, objetivos y metas</b>	<b>21</b>
III.1. Hipótesis . . . . .	22
III.2. Objetivo general . . . . .	22
III.3. Objetivos particulares . . . . .	22
III.4. Metas . . . . .	22
<b>IV. Detalles experimentales</b>	<b>23</b>
IV.1. Limpieza de sustratos de vidrio . . . . .	24
IV.2. Limpieza de sustratos de silicio . . . . .	25
IV.3. Fabricación de blancos . . . . .	26
IV.4. Crecimiento de las películas . . . . .	28
IV.5. Caracterización de las películas . . . . .	29
<b>V. Análisis de resultados</b>	<b>32</b>
V.1. Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) . . . . .	33
V.2. Propiedades estructurales . . . . .	34
V.3. Propiedades ópticas . . . . .	40
V.4. Propiedades eléctricas . . . . .	43
<b>VI. Conclusiones</b>	<b>47</b>

<b>VII.Perspectivas a futuro</b>	<b>50</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>52</b>

# Índice de figuras

II.1.	<i>Representación de estructura cristalina de ZnO. a) sal de roca (cúbica). b) zinc blenda (cúbica) c) wurtzita (hexagonal) [6]. . . . .</i>	9
II.2.	<i>Representación esquemática de una estructura tipo wurtzita del ZnO [6]. . . . .</i>	9
II.3.	<i>Diagrama esquemático que ilustra un sistema de erosión catódica de RF con magnetrón combinado con una fuente de alimentación de DC y con calefactor [6]. . . . .</i>	10
II.4.	<i>Iones incidentes y partículas erosionadas [10]. . . . .</i>	12
II.5.	<i>Configuraciones básicas del sistema erosión catódica[10]. . . . .</i>	12
II.6.	<i>Sistema de erosión catódica de radio frecuencia (RF) tipo diodo[10].</i>	13
II.7.	<i>Difractómetro Bragg-Brentano. El punto F es el punto focal de un tubo de rayos X o el punto focal de un monocromador de enfoque [26].</i>	15
II.8.	<i>En la figura se muestra una cinta plana de cobre inmersa en un campo magnético B por donde fluye una corriente i. . . . .</i>	18
II.9.	<i>Muestra con cuatro electrodos conectados en sus bordes. . . . .</i>	19
IV.1.	<i>Lavado de substratos de vidrio con agua común y jabón líquido. . . . .</i>	24
IV.2.	<i>Proceso de desengrasado de substratos. . . . .</i>	25
IV.3.	<i>Ebullición de substratos en mezcla de agua con HNO<sub>3</sub>. . . . .</i>	25
IV.4.	<i>Forma y dimensiones de blanco fabricado para el equipo de erosión catódica. . . . .</i>	26
IV.5.	<i>a) Accesorios para hacer blancos. b) Configuración de los accesorios colocados en la prensa hidráulica. . . . .</i>	27
IV.6.	<i>a) Forma en que se colocó el blanco. b) configuración de accesorios dentro de la cámara de erosión catódica. . . . .</i>	28
IV.7.	<i>Equipo de difracción de rayos X, RIGAKU (D/MAX-2100). . . . .</i>	30
IV.8.	<i>Espectrómetro benchtop Cary 6000i. . . . .</i>	31
IV.9.	<i>Sistema de medición de efecto Hall de temperatura variable Van der Pauw HMS-5000 ECOPIA. . . . .</i>	31
V.1.	<i>Porcentajes de composición de Zn, O y Zr de las películas obtenidas.</i>	34
V.2.	<i>a) Patrones de difracción de las muestras. b) Picos de difracción de las muestras entre los 33 y 35 grados. La línea vertical señala la posición del pico de difracción correspondiente al plano (0 0 2) de la muestra M1. . . . .</i>	35
V.3.	<i>Picos de difracción entre los 20° y 55°. La línea vertical roja señala la posición del pico de difracción correspondiente a planos de la estructura ortorrómbica de ZrO<sub>2</sub>. . . . .</i>	36

V.4.	<i>Distancia interplanar (<math>\text{\AA}</math>) de las películas delgadas de ZnO impurificadas con Zr a diferentes porcentajes. . . . .</i>	38
V.5.	<i>Deconvolución de difractograma de muestra M1. a) Difractograma observado experimentalmente y difractograma ajustado. b) Funciones utilizadas para hacer la deconvolución. . . . .</i>	39
V.6.	<i>Tamaño de grano para cada una de las muestra. . . . .</i>	40
V.7.	<i>Espectro de transmitancia de las muestras. . . . .</i>	41
V.8.	<i>Extrapolación lineal en la región de absorción en la gráfica de <math>(\alpha(h\nu))^2</math> vs <math>h\nu</math>. . . . .</i>	42
V.9.	<i>Valores de ancho de banda prohibida de las muestras. . . . .</i>	42
V.10.	<i>Curvas <math>I</math> vs <math>V</math> en los cuatro pares de contactos AB, BC, CD y DA de la muestra 6. . . . .</i>	44
V.11.	<i>Densidad de portadores de carga (<math>n</math>), resistividad (<math>\rho</math>) y movilidad de Hall (<math>\mu</math>) de las muestras. . . . .</i>	45

# Índice de tablas

I.1.	<i>Propiedades de películas delgadas de ZnO impurificadas con elementos del grupo III y IV.</i> . . . . .	4
I.2.	<i>Elementos impurificantes del ZnO y sus radios iónicos[21].</i> . . . . .	5
I.3.	<i>Propiedades de películas delgadas de ZnO impurificado con Zr.</i> . . . . .	5
IV.1.	<i>Cantidades de reactivos para los blancos fabricados.</i> . . . . .	27
IV.2.	<i>Parámetros utilizados para el crecimiento de las películas.</i> . . . . .	29
V.1.	<i>Porcentajes atómicos de elementos que están presentes en las muestras.</i> . . . . .	33
V.2.	<i>Coefficiente de textura de las muestras.</i> . . . . .	37



# Capítulo I

## INTRODUCCIÓN

Las películas delgadas de óxidos conductores son ampliamente usadas en aplicaciones de dispositivos optoelectrónicos, tales como: electrodos en pantallas planas, celdas solares, escudos electromagnéticos, transistores, fotodetectores y diodos emisores de luz, debido a su combinación de altos valores de transparencia óptica y conductividad eléctrica[1, 2]. La demanda de dispositivos optoelectrónicos de bajo costo y alto rendimiento, ha llevado a la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales que puedan ser empleados como óxidos conductores transparentes (TCO)[3].

Uno de los materiales más estudiados en años recientes en materia de TCO's son las películas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  impurificado con Sn (por sus siglas en inglés ITO)[1]. Sin embargo, el incremento en los avances de la tecnología aumenta la demanda de dispositivos que emplean a los TCO's, dando como resultado una sobreexplotación del In, por lo que en un futuro utilizar ITO podría encarecer la fabricación de tales dispositivos[4]. Debido a esto, es importante el desarrollo de nuevas alternativas que reemplacen a este material.

El óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) ha surgido como un material alternativo debido a que es un material no tóxico, de bajo costo y abundante en la naturaleza[4], el cual presenta un ancho de banda de 3.3 eV[5], normalmente presenta alta resistividad (en el caso de películas obtenidas por erosión catódica, esta es del orden de  $10^{10} \Omega \text{ cm}$ [6]), es químicamente estable bajo procesos de plasma de hidrógeno [7] y puede crecerse en forma de películas delgadas, facilitando el desarrollo de aplicaciones optoelectrónicas[5]. Algunas aplicaciones del  $\text{ZnO}$  debido a las propiedades que posee son:

- Ancho de banda prohibida directa: a temperatura ambiente el ancho de banda prohibida del  $\text{ZnO}$  es de 3,37 eV, esto permite aplicaciones optoelectrónicas en la región UV-azul, incluyendo emisión de luz en diodos, diodos laser y fotodetectores.
- Constante piezoeléctrica grande: la poca simetría de la geometría wurtzita combinada con un gran acoplamiento electromecánico en el  $\text{ZnO}$  da lugar a propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas buenas, generalmente usadas en sensores, transductores y actuadores.
- Alta luminiscencia: debido a la alta luminiscencia en la región verde del espectro,  $\text{ZnO}$  también es un material adecuado para aplicaciones luminiscentes y apropiadas para aplicaciones en pantallas fluorescentes.
- Alta sensibilidad de la superficie en presencia de especies adsorbidas: debido a que el  $\text{ZnO}$  es muy sensible a la exposición de la superficie a varios gases, se puede usar como sensor de olor de bajo costo, capaz de detectar la frescura de los alimentos y las bebidas, ya que tiene alta sensibilidad a la trimetilamina presente en el olor.
- Gran resistencia eléctrica no lineal de  $\text{ZnO}$  policristalino: los varistores de  $\text{ZnO}$  disponibles en el mercado están hechos de cerámicas semiconductoras policristalinas con características de voltaje-corrientes altamente no óhmicas.



- Resistencia alta a la radiación: el ZnO muestra una alta resistencia a la radiación, lo que es importante para aplicaciones de dispositivos utilizados a grandes alturas o en el espacio [2].
- Valores altos de transmitancia, entre 75 y 85 %, en el intervalo visible lo cual es ideal para poder utilizarlo como TCO[8].

Por otro lado, las películas delgadas de ZnO se han obtenido por varias técnicas, entre ellas tenemos la erosión catódica, rocío pirolítico, depósito por vapor químico, laser pulsado, sol-gel y depósito por baño químico[1, 3]. En estos trabajos se han observado cambios en las propiedades físicas del ZnO, las cuales varían dependiendo de la técnica de crecimiento utilizada.

Hablando un poco acerca de estas técnicas de crecimiento, en el caso de sol-gel, técnica donde se tiene posibilidad de impurificar de manera controlada y homogénea y se trabaja a bajas temperaturas, presenta desventajas como largos procesos de síntesis, poros finos residuales, presencia de grupos hidrófilo residuales, carbón residual, limitada escala de producción y si no existen precursores en forma de sal no se puede sintetizar el material[9]. Referente a la técnica de depósito por láser pulsado, aunque presenta un diseño simple, el proceso tiene limitada el área donde el depósito es uniforme y partículas de tamaño micro se expulsan del blanco[10], mientras que esto no se presenta en la erosión catódica. Por otro lado, el depósito por vapor químico tiene tasa de crecimiento alta, se pueden obtener recubrimientos delgados y se puede adaptar a producciones a gran escala. Sin embargo, es más versátil a temperaturas por arriba de los 600 °C, donde muchos substratos no son térmicamente estables a estas temperaturas, requiere precursores con alta presión de vapor, los cuales son a menudo peligrosos y a veces extremadamente tóxicos. Los subproductos de estos precursores son también tóxicos y deben ser neutralizados, lo cual supone un incremento del costo de operación[11, 12].

Por otra parte, la técnica de erosión catódica es un método preferente porque es posible erosionar casi cualquier material y tiene la versatilidad de operar a baja o alta temperatura. Además, debido a que los crecimientos por erosión catódica son realizados en cámaras de vacío, con presiones en el intervalo de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  Torr [6], las películas obtenidas también presentan alta pureza y en consecuencia la calidad de las películas resultantes es razonablemente buena. Por lo tanto, tomando en cuenta algunas de las ventajas que tiene la técnica de erosión catódica, se eligió como técnica de crecimiento en el presente trabajo.

Una forma de modificar las propiedades físicas de un material es a través de la impurificación. En el caso del ZnO, este se ha impurificado con elementos del grupo III y IV como B, Al, Ga, In, Zr, Sn y Hf [8], los cuales actúan como impurificantes donadores. La eficiencia de estos elementos impurificantes depende de su electronegatividad y de la diferencia entre los radios iónicos del elemento impurificante y del Zn. En la Tabla I.1 se presentan valores de propiedades de películas delgadas de ZnO impurificadas con algunos de los elementos mencionados anteriormente.

Tabla I.1. *Propiedades de películas delgadas de ZnO impurificadas con elementos del grupo III y IV.*

Elemento impurificante	Técnica de deposito	Resistividad eléctrica [ $\Omega\text{cm}$ ]	% Transmitancia	Ancho de banda prohibida [eV]
In	Rocío pirolítico ultrasónico [13]	$10^{-2}$ a 1	85	3.27- 3.35
	Rocío químico [14]	$10^{-3}$ a $2 \times 10^5$	84.3	3.21- 3.44
Sn	Evaporación térmica [15]	$10^{-5}$ - $10^1$	80- 85	3.21 – 3.24
	Sol- gel [16]	$3.4 \times 10^2$ – $9.0 \times 10^2$	81.8	3.23 – 3.27
Al	Rocío pirolítico ultrasónico [17]	0.09 – 0.14	87	3.23 – 3.32
	Erosión catódica de radiofrecuencia con magnetrón [18]	$1.99 \times 10^{-3}$	88	3.48 – 3.59

A pesar de que las propiedades del ZnO presentadas en los anteriores estudios son buenas, el ITO aún tiene mejores valores en cuanto a: resistividad de alrededor de  $5 \times 10^{-4}$  y  $7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  [19, 20], transmitancia óptica mayor al 90% y ancho de banda entre 3.37 y 3.46 eV [20]. Así pues, como se observa en la Tabla I.1, el elemento impurificante con el que se obtiene mejores valores en las propiedades ópticas y eléctricas es el  $\text{Al}^{3+}$ , sin embargo, el Al tiene una alta reactividad con el oxígeno lo que provoca la formación de óxidos de aluminio en las películas.

Al mismo tiempo, la diferencia entre los radios iónicos del Zn y del elemento impurificante es de suma importancia, pues de esto depende que al incorporarse el elemento impurificante de forma sustitucional o intersticial en la estructura del ZnO, y que ésta sufra una mínima deformación estructural. En la Tabla I.2 se muestran los elementos más usados para impurificar el ZnO y sus radios iónicos, así como la diferencia entre los radios de Zn y el elemento impurificante. Cabe mencionar que los radios iónicos elegidos para cada elemento, fue tomando en consideración con número de coordinación 4, para todos ellos, suponiendo un enlace tetravalente si el elemento impurificante se incorpora de manera sustitucional en la estructura de ZnO.

Tabla I.2. *Elementos impurificantes del ZnO y sus radios iónicos[21].*

Elemento	Radio iónico [Å]	Diferencia entre radios de Zn <sup>+2</sup> (0.60 Å) y el elemento [Å]
Ga <sup>3+</sup>	0.47	0.13
In <sup>3+</sup>	0.62	0.02
Sn <sup>4+</sup>	0.55	0.05
Al <sup>3+</sup>	0.39	0.21
Zr <sup>4+</sup>	0.59	0.01

Entonces, debido a que la diferencia de radio iónico entre Zr<sup>4+</sup> y Zn<sup>+2</sup> es menor que la diferencia de radio iónico con otros impurificantes utilizados y que también proporciona dos electrones libres al incorporarse de manera sustitucional a la estructura del ZnO, este elemento ha sido elegido como impurificante de las películas delgadas de ZnO en diversos estudios recientes [8].

De esta manera, el crecimiento y caracterización de películas delgadas de ZnO, usando como elemento impurificante el Zr<sup>4+</sup>, es un problema actual, que requiere ser abordado, pues en algunos trabajos han obtenido películas de este material con baja resistividad eléctrica y alta transmitancia óptica en la región visible, además de reportar una buena estabilidad a altas temperaturas[8]. La Tabla I.3 muestra algunos resultados obtenidos a partir de estudios realizados a películas delgadas de ZnO impurificadas con Zr depositadas por diferentes técnicas.

Tabla I.3. *Propiedades de películas delgadas de ZnO impurificado con Zr.*

Técnica de depósito	Rango de resistividad eléctrica [ $\Omega\text{cm}$ ]	% Transmitancia en la región visible	Ancho de banda prohibida [eV]
Rocío pirolítico [3]	$2.0 \times 10^{-3}$	~92%	3.41- 3.20
Erosión catódica DC con magnetrón[7]	$9.8 \times 10^{-4}$	~92%	3.85
Erosión catódica DC con magnetrón [4]	$1.8 \times 10^{-2}$	~88%	---
Sol- gel[8]	$1.41 \times 10^2$	87%	3.27

Como se puede observar, en el estudio de H. Zhang et al., [7] presentado en la Tabla I.3 se obtuvieron los mejores resultados en las propiedades eléctricas y ópticas en las películas que fueron crecidas por la técnica de erosión catódica. En el caso de la resistividad de las películas se presentan valores bastantes bajos, del mismo orden de las películas de ITO. Así mismo el porcentaje de transmitancia de las películas depositadas por esta técnica es similar a las reportadas para el ITO. Al contrario de los dos valores anteriores el ancho de banda prohibida es mayor que los resultados presentados en otros estudios como los de V. Gokulakrishnan et al., [3], C.Tsay et al., [8] y para el ITO [19, 20]. Las películas del trabajo de H. Zhang et al., [7] fueron crecidas sobre sustratos de cuarzo y utilizando un blanco de ZnO con 5% en peso de ZrO<sub>2</sub> y con un tiempo de depósito de 30 minutos a 75 W de potencia. A estas películas se les dio un tratamiento térmico a diferentes temperaturas en el rango de 473-873° K durante 60 minutos, lo que favoreció la recristalización de las películas y a lo que se le podría atribuir la mejora de sus propiedades.

Por otro lado, en el estudio de H. Zhang et al., [4] las películas fueron crecidas sobre sustratos de PET usando el sistema de erosión catódica en DC. El contenido de ZrO<sub>2</sub> en el blanco utilizado fue de 5% en peso, el depósito se realizó a 70 W de potencia y variando la presión de 1 a 3.5 Pa. Como se puede observar en la Tabla I.3 la resistividad de estas películas es dos órdenes más alta que en el estudio de H. Zhang et al., [7]. Similarmente, la transmitancia es 4% más baja. Sin embargo son mejores valores comparados con algunos valores de la Tabla I.2.

De manera que, en este trabajo se busca producir películas delgadas de ZnO impurificadas con Zr con calidad y propiedades similares a las de los estudios realizados anteriormente pero con el menor costo posible, haciéndolo sobre sustratos de vidrio, y sin tratamientos térmicos.

# Capítulo II

## Marco Teórico

## II.1. Cristales

La existencia de los cristales en todo lo que nos rodea es basta. Debido a esto, es de suma importancia estudiar el estado cristalino de los materiales sólidos, es decir, la disposición de los átomos en los cristales, sus propiedades físicas y químicas, su síntesis y su crecimiento [22]. Un cristal consiste en átomos dispuestos en un patrón que se repite periódicamente en tres dimensiones. La característica importante de un cristal es la periodicidad o regularidad de la disposición de estos patrones [23]. Así, un cristal se forma mediante la adición de átomos en un entorno constante. Más aún el cristal formado es una matriz periódica tridimensional de bloques de construcción, aparte de cualquier impureza e imperfección que pueda incorporarse accidentalmente en la estructura [24]. Algunas de las propiedades de los cristales son:

- Muchos de los cristales aparte de tener caras lisas, tienen formas geométricas regulares.
- Si algunos cristales se dividen, los fragmentos resultantes tienen formas similares con caras lisas, este fenómeno se conoce como clivado, y es típico solo de los cristales.
- Los colores que un observador ve en un cristal desde direcciones dadas, dependen de la absorción óptica del cristal en esa dirección particular.
- La dureza de los cristales puede ser diferente en distintas direcciones [22].

## II.2. Propiedades de ZnO

La mayoría de los compuestos semiconductores cristalinos formados por dos elementos de los grupos II-VI tienen estructura cúbica (zinc blenda) o estructura hexagonal (wurtzita) en la cual cada anión está alrededor de cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro y viceversa. El ZnO forma parte de estos compuestos semiconductores y su ionicidad reside en el límite de los semiconductores covalentes e iónicos. El grupo espacial al que pertenece el ZnO es  $p63mc$  [25] y está relacionado con las diferentes operaciones de simetría que posee la celda unitaria. Las estructuras cristalinas presentadas por el ZnO son: wurtzita, zinc blenda y sal de roca [9]; en la Figura II.1 se muestran estas tres estructuras.

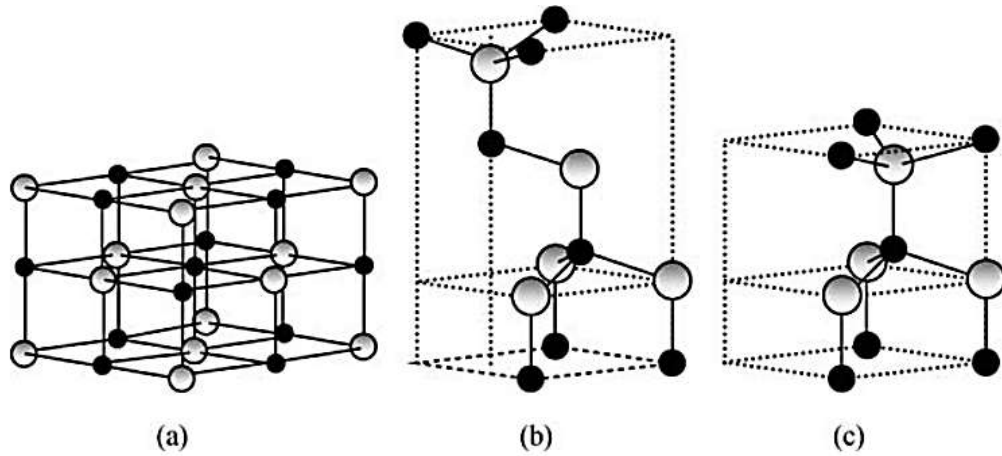


Figura II.1. Representación de estructura cristalina de ZnO. a) sal de roca (cúbica). b) zinc blenda (cúbica) c) wurtzita (hexagonal) [6].

Bajo condiciones ambientales la fase termodinámicamente estable es la de simetría wurtzita. Esta estructura tiene una celda unitaria hexagonal con dos parámetros  $a$  y  $c$  en proporción  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$ . La estructura está compuesta por dos sub-redes hexagonales compactas interpenetradas, cada una de las cuales consiste en un tipo de átomo desplazado uno con respecto al otro a lo largo del eje  $c$  por  $u=0.375$  en coordenadas fraccionales [6], donde el parámetro interno  $u$  es definido como la distancia  $b$  al vecino más próximo dividido por el parámetro de red  $c$  como se muestra en la Figura II.2.

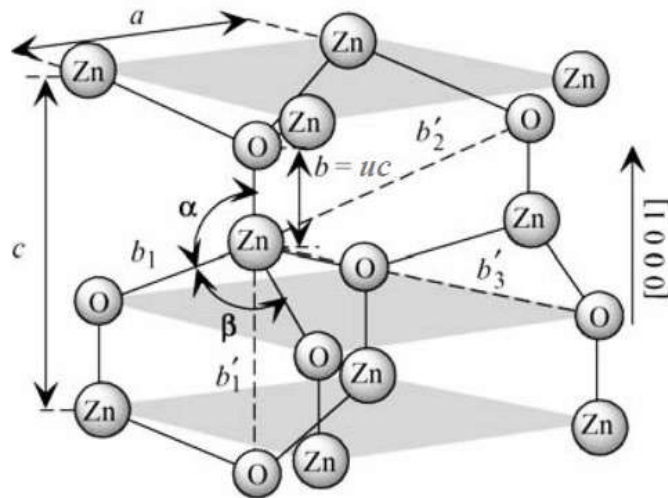


Figura II.2. Representación esquemática de una estructura tipo wurtzita del ZnO [6].

Como se observa en la Figura II.2, cada sub-red tiene cuatro átomos por celda unitaria y cada átomo de un tipo es rodeado por cuatro átomos de otro tipo, los cuales están coordinados en los ejes de un tetraedro. Los vectores cristalográficos de wurtzita son:  $\mathbf{a}=a(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$ ,  $\mathbf{b}=a(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$  y  $\mathbf{c}=a(0,0,\frac{c}{a})$  [6].

Además, el intervalo para los parámetros de red del ZnO wurtzita para  $a$  es de 3.2475 a 3.2501 Å y para el parámetro  $c$  es de 5.2042 a 5.2075 Å [6]. La razón  $\frac{c}{a}$  y el parámetro  $u$  varían en un rango de 1.593 a 1.6035 y 0.383 a 0.3856, respectivamente [6].

### II.3. Crecimiento de ZnO

En cuanto a las técnicas de crecimiento de películas de ZnO, una de las técnicas más usada es el depósito por erosión catódica por radio frecuencia (RF Magnetron Sputtering), esta técnica tiene como ventajas sobre otras técnicas PVD la simplicidad y baja temperatura de funcionamiento, así como la calidad razonable de las películas resultantes. En el sistema de erosión catódica con magnetron, el crecimiento se lleva a cabo en un ambiente de gas inerte o mezcla de gas inerte con gas reactivo a una presión de  $10^{-3} - 10^{-2}$  Torr [6]. En la Figura II.3 se presenta un diagrama esquemático de un sistema de erosión catódica.

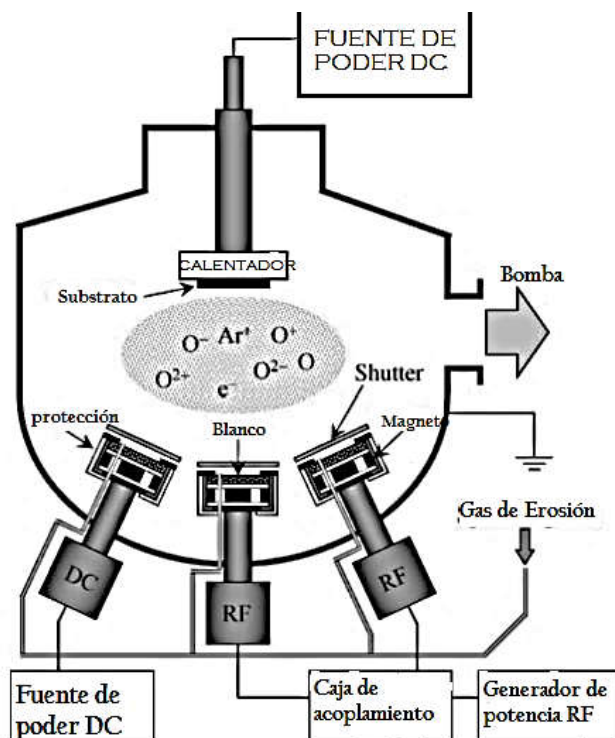


Figura II.3. Diagrama esquemático que ilustra un sistema de erosión catódica de RF con magnetron combinado con una fuente de alimentación de DC y con calefactor [6].



Acerca de esta técnica, W. R. Grove observó por primera vez, en 1852, la erosión catódica en un tubo de descarga de gas de corriente continua. Descubrió que los materiales del que estaba formado el cátodo se depositaban en la pared interna del tubo de descarga de gas. En ese momento, la erosión catódica se consideró un fenómeno no deseado, sin embargo, actualmente ésta se usa ampliamente para la limpieza y grabado de superficies, depósito de película delgada, análisis de capas superficiales, entre otras [10]. El rendimiento de erosión,  $S$ , que es la tasa de eliminación de átomos en la superficie debido al bombardeo de iones se define como la cantidad media de átomos eliminados de la superficie de un sólido por ión incidente y está dado por la ecuación II.1:

$$S = \frac{\text{átomos removidos}}{\text{átomos incidentes}} \quad (\text{II.1})$$

Cabe señalar que la erosión catódica es causada por las interacciones de las partículas incidentes con los átomos de la superficie del blanco, así el rendimiento de erosión está influenciado por:

- Energía de las partículas incidentes.
- Material del que está conformado el blanco.
- Ángulos de incidencia de partículas.
- Estructura cristalina de la superficie del blanco [10].

Dos modelos teóricos se propusieron originalmente para explicar el proceso de erosión catódica:

- La teoría de la vaporización térmica: la superficie del blanco se calienta lo suficiente como para vaporizarse debido al bombardeo de iones energéticos.
- La teoría de la transferencia de momento: los átomos superficiales del blanco se emiten cuando los momentos cinéticos de las partículas incidentes se transfieren a los átomos de la superficie del blanco.

Sobre el proceso de erosión catódica, la teoría más aceptada para explicarlo es la de la transferencia de momento, la cual se inicia por la primera colisión entre iones incidentes y los átomos de la superficie del blanco, seguido de la segunda y tercera colisión entre los átomos de la superficie del blanco. El desplazamiento de los átomos de la superficie del blanco eventualmente será más isotrópico debido a colisiones sucesivas, y los átomos finalmente pueden escapar de la superficie. La Figura II.4 muestra las características de la colisión de erosión catódica en la superficie del blanco [10].

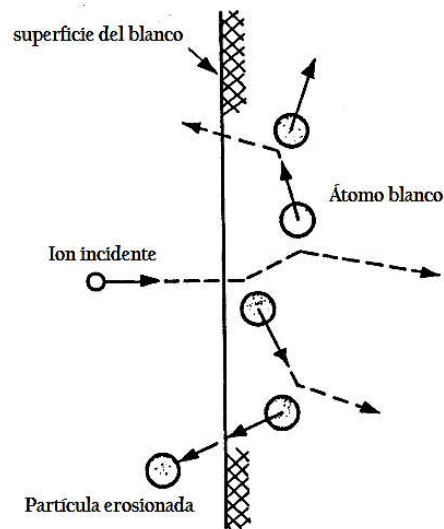


Figura II.4. Iones incidentes y partículas erosionadas [10].

## II.4. Sistema de erosión catódica

Entre los sistemas de bombardeo iónico, el modelo básico es el sistema de configuración tipo diodo de corriente directa o DC. Los otros sistemas de erosión catódica son mejoras en el sistema de configuración del modelo básico. En la Figura II.5 se muestran los diseños de estos sistemas.

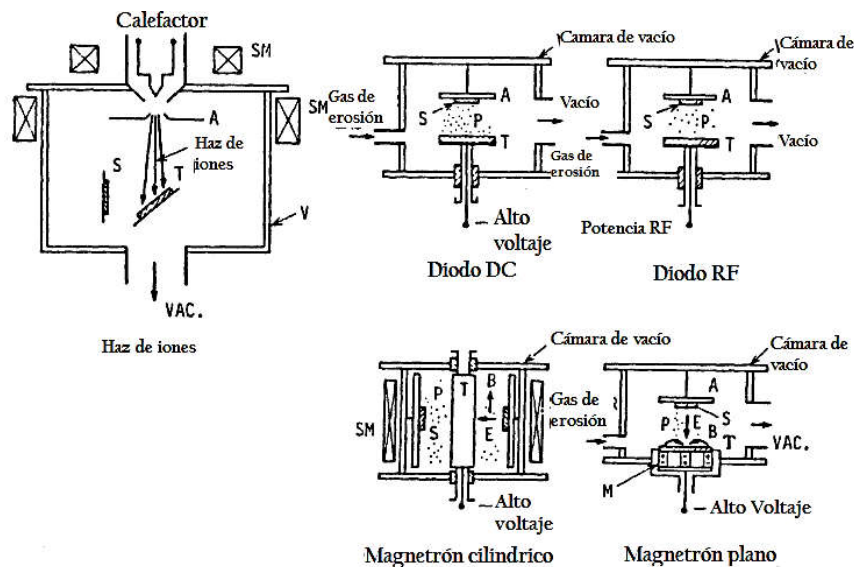


Figura II.5. Configuraciones básicas del sistema erosión catódica[10].

El sistema de erosión catódica tipo DC está compuesto por un par de electrodos planos. Uno de los electrodos es un cátodo y el otro es un ánodo. La superficie superior del cátodo orientada al plasma está cubierta con un blanco y el reverso está refrigerado por agua. Los substratos se colocan en el ánodo. Cuando la cámara de erosión catódica se mantiene en gas argón a 0.1 torr y se aplican varios kilovoltios de tensión continua con una resistencia en serie de 1 a 10 Kohms entre los electrodos, se inicia la descarga luminiscente. Los iones de argón en la descarga luminiscente se aceleran en la caída del cátodo y bombardean el blanco, dando como resultado el depósito de una película delgada sobre los substratos. En el sistema de DC, las partículas erosionadas colisionan con las moléculas de gas y luego se depositan en el substrato ya que la presión del gas es tan alta y la trayectoria libre media de las partículas erosionadas es menor que el espacio de los electrodos [10].

Cuando se sustituye el blanco metálico por un blanco aislante en el sistema de erosión catódica de DC, la descarga luminiscente no puede mantenerse debido a la acumulación de una carga superficial de iones positivos en el lado frontal del blanco, por lo que, para mantener la descarga luminiscente con un blanco de material aislante, la fuente de alimentación de voltaje DC se reemplaza por una fuente de alimentación de Radio Frecuencia (RF) [10]. El sistema de erosión catódica RF ocupa una posición importante en el depósito de películas delgadas, la Figura II.6 muestra un sistema de erosión catódica de radio frecuencia tipo diodo.

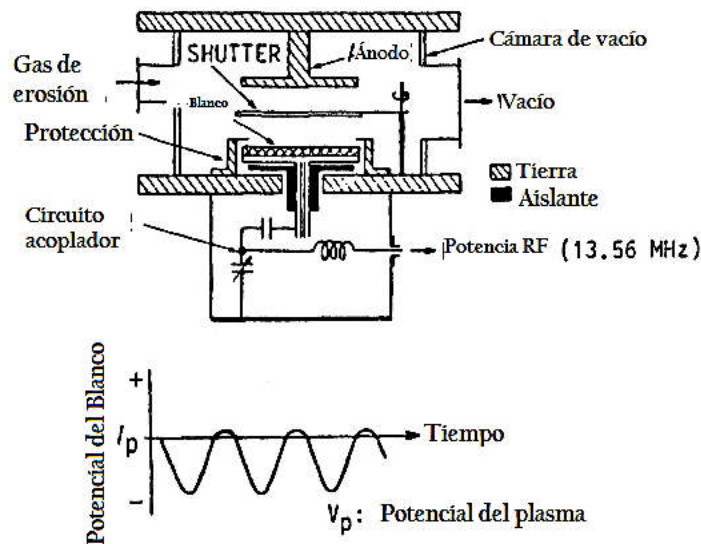


Figura II.6. Sistema de erosión catódica de radio frecuencia (RF) tipo diodo[10].

## II.5. Técnicas de caracterización

### II.5.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es una poderosa técnica usada para identificar singularmente las fases cristalinas presentes en un material y para medir las propiedades estructurales de estas fases como: estado de tensión, tamaño de grano, orientación preferencial, composición de fase y defectos estructurales. XRD también se usa para determinar el grosor de películas delgadas y multicapas, así como arreglos atómicos en materiales amorfos y en interfaces [26].

En relación a los rayos X, estos fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Röntgen y fueron llamados así porque su naturaleza era desconocida en ese momento. A diferencia de la luz ordinaria, estos rayos eran invisibles, pero viajaban en línea recta y afectaban la película fotográfica de la misma manera que la luz, pero eran más penetrantes que la luz y podían atravesar fácilmente el cuerpo humano, la madera, piezas de metal bastante gruesas y otros objetos opacos [27]. En 1912 se descubrió el fenómeno de difracción de rayos X por cristales, y este descubrimiento demostró simultáneamente la naturaleza ondulatoria de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura fina de la materia.

Por otra parte, la difracción se debe esencialmente a la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas. Un haz difractado, se define como un haz compuesto por una gran cantidad de rayos dispersos que se refuerzan mutuamente. La difracción es entonces un fenómeno de dispersión donde, en un ángulo particular, la radiación dispersa forma una interferencia constructiva que surge cuando las ondas electromagnéticas interactúan con la estructura periódica [27].

Como se mencionó anteriormente, la difracción ocurre solo cuando la longitud de onda de la onda en movimiento es del mismo orden de magnitud que la distancia de repetición entre los centros de dispersión. Este requisito se deriva de la ley de Bragg, que se escribe de la siguiente forma [27]:

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (\text{II.2})$$

Así, las películas delgadas pueden consistir en muchos granos o cristalitos que tienen una distribución de orientaciones, si esta distribución es completamente aleatoria, entonces la difracción ocurre desde cualquier cristal que tenga la orientación adecuada para satisfacer las condiciones de difracción. Los rayos X difractados emergen como conos alrededor del haz incidente con un ángulo de apertura  $2\theta$ . Las películas pueden poseer una orientación preferencial, donde la mayoría de los cristales tienen los mismos planos atómicos paralelos al sustrato [26].

El progreso de computadoras y generadores de rayos X de alta potencia ha llevado al uso de difractómetros, donde los rayos X se detectan con contadores de fotones. Estos contadores proporcionan datos cuantitativos más precisos y tienen mejores relaciones señal/ruido. Estos difractómetros se automatizan fácilmente y proporcionan una mejor resolución angular. La geometría de Bragg-Brentano se utiliza ampliamente para películas policristalinas orientadas de forma preferencial y aleatoria. Esta

geometría se muestra en la Figura II.7 [26].

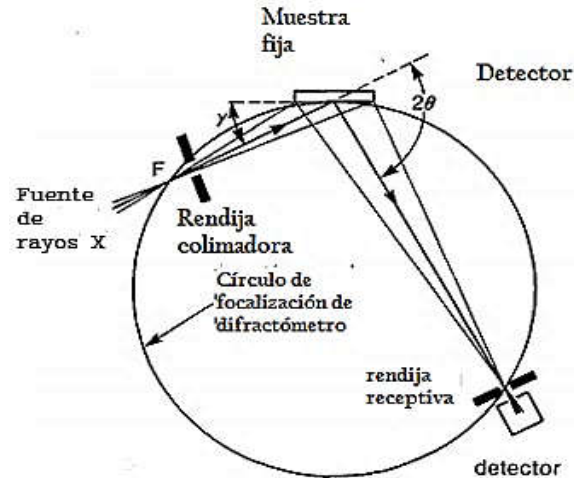


Figura II.7. *Difractómetro Bragg-Brentano. El punto F es el punto focal de un tubo de rayos X o el punto focal de un monocromador de enfoque [26].*

En esta geometría, las rendijas coliman los rayos X que inciden en la muestra a un ángulo  $\theta$ . Después de pasar a través de rendijas de recepción, se detectan los rayos X difractados. Dado que los rayos X incidentes y difractados forman el mismo ángulo que la superficie de la muestra, la información estructural se obtiene solo sobre planos (hkl) paralelos a esta superficie. Cuando las rendijas receptoras, la muestra y el punto focal F se encuentran sobre un círculo, los rayos X difractados se enfocan aproximadamente en las rendijas receptoras, esto mejora considerablemente la sensibilidad [26].

### II.5.2. Medición de propiedades ópticas

Los fenómenos con los que se pueden observar las propiedades ópticas de los materiales de estado sólido son reflexión, propagación y transmisión. Si se hace incidir un haz de luz en un medio óptico, parte de la luz es reflejada por la superficie frontal de medio, mientras que el resto entra en el medio y se propaga a través de él. Parte de la luz propagada puede alcanzar la superficie posterior y esta luz puede reflejarse nuevamente o transmitirse al otro lado. Los fenómenos que pueden ocurrir mientras la luz se propaga a través de un medio óptico son [28]:

- Refracción, hace que las ondas de luz se propaguen con una velocidad menor que en el espacio libre. Esta reducción de la velocidad conduce a la refracción de los rayos de luz en las interfaces descritas por la ley de Snell.
- Absorción, ocurre durante la propagación si la frecuencia de la luz está en resonancia con la frecuencia de transición de los átomos en el medio. En este caso, el haz se irá atenuando conforme este avance en el material.

- Luminiscencia, es la emisión espontanea de luz por la excitación de átomos en un material en estado sólido. La luz es emitida en todas direcciones y usualmente tiene una frecuencia diferente a la del haz incidente.
- Dispersión, es el fenómeno en el cual la luz cambia de dirección y posiblemente también de frecuencia, después de interactuar con el medio. En este fenómeno, el número de fotones no cambia, pero el número que va avanzando en el material si disminuye, esto debido a que la luz se está redirigiendo en otras direcciones [28].

Estos fenómenos ópticos pueden ser cuantificados por parámetros que determinan las propiedades del medio.

Por otra parte, dado que la absorción de luz por un medio óptico es cuantificado por el coeficiente de absorción  $\alpha$ , y se define como la fracción de la potencia absorbida en una unidad de longitud del medio, supongamos que el haz incidente se está propagando en la dirección  $z$  y la intensidad en posición  $z$  es  $I(z)$ , que es la potencia óptica por unidad de área, entonces la disminución de la intensidad en un diferencial de espesor  $dz$  está dada por la ley de Beer:

$$dI = -\alpha dz \cdot I(z) \quad (\text{II.3})$$

Reacomodando términos e integrando la expresión anterior se llega a:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (\text{II.4})$$

donde  $I_0$  es la intensidad óptica en  $z=0$  [28].

### II.5.3. Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Los sistemas de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) pueden detectar señales de todos los elementos en la tabla periódica más arriba del berilio, si están presentes en cantidad suficiente. Con EDS se puede obtener un espectro de casi cualquier muestra, la elección del voltaje de aceleración debe ser determinada por el tipo de muestra que se estudia, ya que el volumen de generación de rayos X depende del material. Las principales ventajas de EDS son su velocidad de recolección de datos, la eficiencia del detector, la facilidad de uso y su portabilidad [26].

Por otra parte, los rayos X se producen como resultado de la ionización de un átomo por radiación de alta energía en la que se elimina un electrón de una capa interna. Para devolver el átomo ionizado a su estado fundamental, un electrón de una capa externa de mayor energía, llena la capa interna vacante y en el proceso libera una cantidad energía igual a la diferencia de energía potencial entre las dos capas. Este exceso de energía será emitido por el átomo como un fotón de rayos X característicos [26].

Así, el objetivo final en el uso de un sistema analítico EDS es poder medir las concentraciones de todos los elementos en la muestra. Por ello, se realizan una

serie de mediciones en las que la intensidad de pico de cada elemento en la muestra se compara con la intensidad de pico obtenida de un estándar de referencia utilizando las mismas condiciones de operación. La relación entre estas dos intensidades es el factor  $k$ . Para convertir los factores  $k$  medidos a la composición, generalmente es necesario hacer correcciones que tengan en cuenta las desviaciones de una relación lineal entre el factor  $k$  y la composición. Estos incluyen correcciones de número atómico que tiene en cuenta la fracción de electrones retro dispersados por la muestra y el volumen de generación de rayos X, una corrección para la absorción de rayos X y una corrección para la fluorescencia de rayos X secundaria en la muestra [26].

#### II.5.4. Efecto Hall

Edwin H. Hall llevó a cabo en 1879, un experimento que permitió la medición directa del signo y la densidad del número por unidad de volumen de los portadores de carga en un conductor. Para explicar el fenómeno que gobierna el efecto Hall, consideremos una cinta plana del material de anchura  $w$  por la cual fluye una corriente  $i$ , como se muestra en la Figura 8 [29].

La dirección de la corriente  $i$  es la convencional, opuesta al movimiento de los electrones. Se crea un campo magnético uniforme  $\mathbf{B}$  perpendicular al plano de la cinta, como al situar la cinta entre los polos de un electroimán. Los portadores de carga experimentan una fuerza magnética de desviación  $\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$  y se mueven hacia la derecha de la cinta. La acumulación de carga a lo largo del lado derecho de la cinta y una correspondiente deficiencia de carga de ese signo en el lado opuesto de la cinta produce un campo eléctrico  $\mathbf{E}_H$  en la cinta. Así mismo, existe a lo largo de la cinta una diferencia de potencial  $V_H = \mathbf{E}_H \cdot \mathbf{w}$ , llamada la diferencia de potencial Hall. Si se conectan las puntas de un voltímetro a los puntos  $x$  y  $y$  que se muestran en la Figura II.8, se puede medir esa diferencia de potencial. El signo del potencial de Hall da el signo de los portadores de carga y la magnitud de  $V_H$  se relaciona con la densidad de portadores [29].

Ahora, supongamos que la conducción en el material sea debida a los portadores de carga de un signo en particular que se mueven a una velocidad de arrastre  $v_d$ . Cuando los portadores de carga se mueven, la fuerza magnética los desvía hacia la derecha. Conforme las cargas se van concentrando en el lado derecho, crean un campo eléctrico que actúa dentro del conductor para oponerse al movimiento lateral de los portadores de carga adicionales. Finalmente, se llega a un equilibrio, y el voltaje Hall alcanza su máximo; la fuerza magnética lateral  $qv_d \times \mathbf{B}$ , es balanceada por la fuerza eléctrica lateral  $q\mathbf{E}$  [29]. En términos vectoriales, la fuerza de Lorentz sobre los portadores de carga en estas circunstancias es cero, es decir,

$$q\mathbf{E} + qv_d \times \mathbf{B} = 0 \quad (\text{II.5})$$

Y de aquí se deriva la siguiente igualdad:

$$\mathbf{E}_H = -\mathbf{v}_d \times \mathbf{B} \quad (\text{II.6})$$

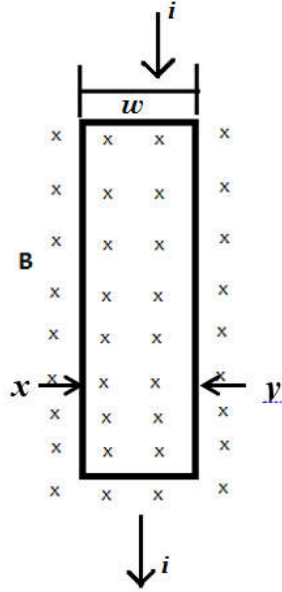


Figura II.8. En la figura se muestra una cinta plana de cobre inmersa en un campo magnético  $B$  por donde fluye una corriente  $i$ .

Puesto que  $v_d$  y  $\mathbf{B}$  forman un ángulo recto, la ecuación anterior se puede escribir en términos de las magnitudes como:

$$E_H = v_d B \quad (\text{II.7})$$

La velocidad de arrastre se puede escribir en términos de la densidad de corriente en la cinta,  $j$ , y la densidad de los portadores de carga,  $n$ , es decir  $v_d = \frac{j}{ne}$ . La densidad de corriente  $j$  es la corriente  $i$  por unidad de área  $A$  de sección transversal de la cinta. Si  $t$  es el espesor de la cinta, entonces su área  $A$  de sección transversal puede escribirse como  $wt$ . Al sustituir el campo eléctrico  $E$  por  $\frac{V_H}{w}$ , se obtiene la siguiente expresión,

$$\frac{V_H}{w} = v_d B = \frac{i}{wtneB} \quad (\text{II.8})$$

Resolviendo de esta ecuación para  $\eta$ , se tiene que,

$$\eta = \frac{iB}{etV_H} \quad (\text{II.9})$$

A partir de una medición de la magnitud de la diferencia de potencial  $V_H$  de potencial Hall se puede hallar la densidad del número de los portadores de carga [29].



### II.5.5. Método de Van der Pauw para la medición de la resistividad

El método de Van der Pauw determina la resistividad eléctrica de muestras planas de un material conductor o semiconductor de geometría arbitraria, en el cual, para llevar a cabo las mediciones se requiere de cuatro electrodos conectados en los bordes de la muestra. Para que este método sea eficaz se deben satisfacer las siguientes condiciones:

- Las muestras deben ser aproximadamente bidimensionales, es decir, que el espesor debe ser mucho menor que el largo y el ancho de la muestra.
- La muestra debe ser preferiblemente homogénea y simétrica.
- La muestra debe estar libre de huecos.
- Los contactos deben estar ubicados en la periferia de la muestra, deben ser lo más pequeños posible y deben presentar un comportamiento óhmico, es decir que la curva característica del comportamiento de V frente a I es una recta.

En la Figura II.9 se presentan cuatro electrodos A, B, C y D conectados en los bordes de la muestra. Si se aplica una corriente que entre a través del contacto A y salga por el B, llamada  $i_{AB}$ , y se mide la diferencia de potencial entre los contactos C y D,  $V_{CD}$ , entonces se define la resistencia  $R_{AB,CD}$  encontrada a partir de la ley de ohm. De manera similar se define la resistencia  $R_{BC,DA}$ .

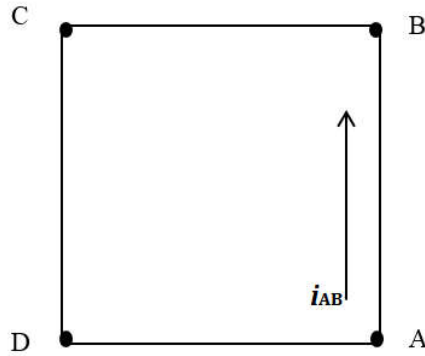


Figura II.9. Muestra con cuatro electrodos conectados en sus bordes.

Por otra parte, Van der Pauw demostró que existe una relación entre  $R_{AB,CD}$  y  $R_{BC,DA}$ , que permite hacer las mediciones sin conocer el patrón de corriente de las muestras. La relación se describe en la ecuación II.10.

$$e^{-\frac{\pi d}{\rho} R_{AB,CD}} + e^{-\frac{\pi d}{\rho} R_{BC,DA}} = 1 \quad (\text{II.10})$$

Donde  $d$  es el espesor de la muestra y  $\rho$  la resistividad del material. Si el espesor y las resistencias son conocidos la solución a esta ecuación puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f \left( \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (\text{II.11})$$

con  $f$  como un factor de corrección, debido al grosor y a la asimetría de la muestra [30].

## Capítulo III

### Hipótesis, objetivos y metas

### III.1. Hipótesis

- Considerando que el  $Zr^{4+}$  tiene un radio iónico más cercano al de  $Zn^{2+}$ , y que además este se puede incorporar de manera sustitucional se espera que la distorsión en la estructura del ZnO sea menor en comparación a la impurificación con los otros elementos. Además, si se logra incorporar de manera sustitucional, el Zr proporcionaría un par de electrones extras en comparación a la impurificación con Al, el cual proporciona sólo un electrón que participa en el proceso de conducción, dando como resultado un incremento en la densidad de portadores del material con una menor cantidad de impurificante.

### III.2. Objetivo general

Estudiar las propiedades físicas de películas delgadas de ZnO impurificadas con Zr obtenidas a través de la técnica de erosión catódica.

### III.3. Objetivos particulares

- Crear películas delgadas de ZnO y ZnO impurificado con Zr en porcentaje atómico de 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 2.5 %.
- Realizar análisis estructural a través de difracción de rayos X del material obtenido.
- Obtener análisis elemental a través de EDS de los compuestos depositados.
- Determinar el ancho de banda prohibido por espectroscopía UV-Vís del material obtenido.
- Medir propiedades eléctricas de las películas delgadas por efecto Hall, utilizando el método de Van der Pauw.

### III.4. Metas

- Aprender a trabajar en laboratorio de películas delgadas.
- Aprender la técnica de erosión catódica para sintetizar películas delgadas de ZnO.
- Obtener los parámetros adecuados para el crecimiento de películas delgadas de ZnO y ZnO impurificadas con Zr.
- Conocer técnicas para la caracterización estructural, óptica y eléctrica de películas delgadas.

## Capítulo IV

### Detalles experimentales

Para alcanzar los objetivos que se plantean en el presente trabajo, el desarrollo experimental se divide en dos partes, la primera es el crecimiento de las películas delgadas de ZnO y ZnO impurificadas con Zr por erosión catódica, que a su vez se divide en tres procesos: limpieza de sustratos, producción de blancos y crecimientos de las películas delgadas. La segunda parte es la caracterización de las películas obtenidas por medio de las técnicas de caracterización EDS, difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis y efecto Hall. A continuación, se presentan los detalles de cada uno de los procesos que se llevaron a cabo.

## IV.1. Limpieza de sustratos de vidrio

### ■ Desengrasado

Los sustratos utilizados para el crecimiento de las películas son de vidrio Corning 1737. Lo primero que se realizó fue verificar que los vidrios no estuvieran dañados, es decir que no tuvieran rayaduras, grietas o manchas. Luego se lavó cada sustrato individualmente con agua común y jabón líquido, utilizando una esponja suave como se muestra en la Figura IV.1. Posteriormente se enjuagaron con agua destilada tomando cada sustrato con unas pinzas.



Figura IV.1. Lavado de sustratos de vidrio con agua común y jabón líquido.

Después de esto los sustratos se colocaron en una caja coplin como lo muestra la Figura IV.2 y se cubrieron con mezcla crómica (dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) y ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ )), dejándolos reposar por 24 horas. Ya que pasó este tiempo, cada vidrio se enjuagó con agua destilada hasta comprobar que no quedaran residuos de mezcla crómica en ellos y así continuar con el siguiente proceso.

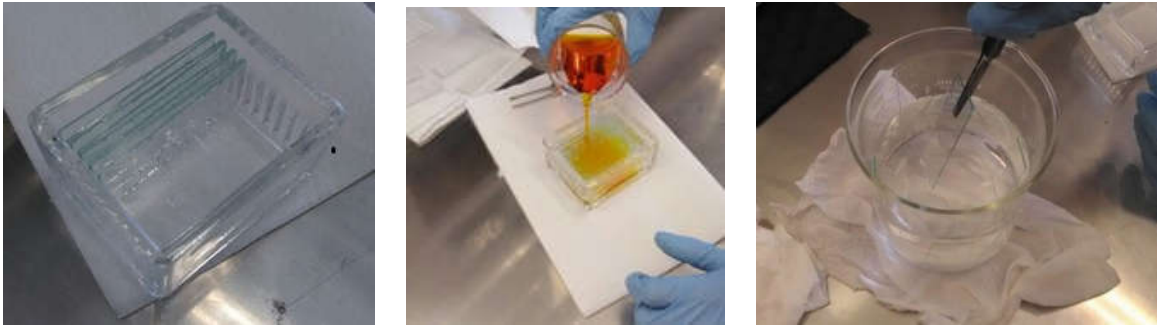


Figura IV.2. *Proceso de desengrasado de substratos.*

- Ataque químico

Se colocaron los substratos en un vaso de precipitados de 600 ml, se agregó a este una mezcla de agua y  $\text{HNO}_3$  a razón 3:1, cubriendo totalmente los substratos. Se colocó el vaso con los substratos sobre una parrilla eléctrica, como muestra la Figura IV.3, para calentar la mezcla y llevarlo a ebullición durante 3 horas. Pasando las tres horas se dejó enfriar la mezcla, para posteriormente enjuagar los vidrios con agua destilada y después con etanol. Finalmente, los substratos se depositaron en un frasco con etanol para su uso.



Figura IV.3. *Ebullición de substratos en mezcla de agua con  $\text{HNO}_3$ .*

## IV.2. Limpieza de substratos de silicio

Se crecieron también películas delgadas sobre substratos de silicio, esto debido a que para algunas caracterizaciones es conveniente utilizar este material. De la misma

manera que con los substratos de vidrio se llevó a cabo un proceso de limpieza, para ello se cortaron rectángulos de las obleas de silicio de  $1.5 \times 1$  cm, cuidando de no rayar la superficie pulida de éstas, donde se depositaría la película.

- Desengrasado

Los substratos fueron lavados con jabón líquido y agua destilada, utilizando una esponja suave y posteriormente se colocaron en un vaso de precipitados con mezcla de xilenos, acetona y etanol a razón 1:1:1, suficiente como para cubrir a todos los substratos. Este vaso de precipitados se colocó en un baño ultrasónico durante 10 minutos. Pasados los 10 minutos, los substratos se colocaron en otro vaso de precipitados con acetona y se puso en baño ultrasónico por 10 minutos. Se repitió este proceso, pero con etanol y finalmente los substratos se colocaron en un frasco con etanol para su posterior uso.

### IV.3. Fabricación de blancos

Para realizar los depósitos por medio de la técnica de erosión catódica, es necesario utilizar un blanco del material que se desea erosionar durante este proceso. Las dimensiones de los blancos a utilizar depender del equipo de erosión catódica que se utilice, en este caso los blancos deben ser una pastilla de 2 pulgadas de diámetro y  $\frac{1}{8}$  de pulgada de espesor como se muestra en la Figura IV.4.

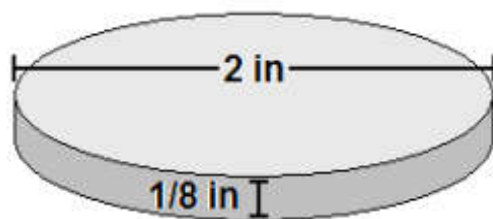


Figura IV.4. Forma y dimensiones de blanco fabricado para el equipo de erosión catódica.

Se crearon blancos de ZnO y ZnO:Zr con diferentes concentraciones de Zr a partir de mezclas de polvos de ZnO y ZrO<sub>2</sub> de la marca Sigma Aldrich con 99.99 % de pureza. En la Tabla IV.1 se reportan las cantidades correspondientes a cada óxido para las concentraciones nominales requeridas.



Tabla IV.1. *Cantidades de reactivos para los blancos fabricados.*

%at de concentración de Zr en el blanco de ZnO	Gramos de ZnO	Gramos de ZrO <sub>2</sub>
0.0	18.0000	0.0000
0.1	17.9757	0.0243
0.5	17.8785	0.1215
1.0	17.7569	0.2431
2.0	17.5138	0.4862
2.5	17.3922	0.6078

Para obtener los blancos con las características deseadas, se utilizaron los accesorios para hacer blancos que consta de juego de dados, que son los dos cilindros sólidos, juego de platinas, juego de bases y una prensa hidráulica que se muestran en la Figura IV.5, teniendo siempre cuidado de mantenerlas limpias para evitar la contaminación de los blancos.



Figura IV.5. a) *Accesorios para hacer blancos.* b) *Configuración de los accesorios colocados en la prensa hidráulica.*

Se ejerció una fuerza de 12 toneladas durante 10 minutos a los polvos para obtener los blancos. Una vez que se finalizó este proceso los blancos se colocaron en cajas Petri y se reservaron para su utilización.

## IV.4. Crecimiento de las películas

Se realizó el crecimiento de ZnO y ZnO impurificado con Zr sobre los sustratos de vidrio y silicio simultáneamente. Los crecimientos se hicieron en un sistema de erosión catódica de radiofrecuencia con los parámetros que se muestran en la Tabla IV.2. Antes de cada crecimiento se colocó el blanco correspondiente para obtener los diferentes porcentajes de impurificación de ZnO con Zr, haciéndolo cuidadosamente para no dejar residuos del blanco que se retiró. También se colocaron los sustratos de vidrio y silicio en el porta sustratos, el cual se colocó de modo que los sustratos quedaran arriba del blanco para mejorar el depósito de la película. Se colocó el obturador entre el blanco y el sustrato para el momento de hacer pre-erosión. La configuración de la cámara antes de ser cerrada se muestra en la Figura IV.6.

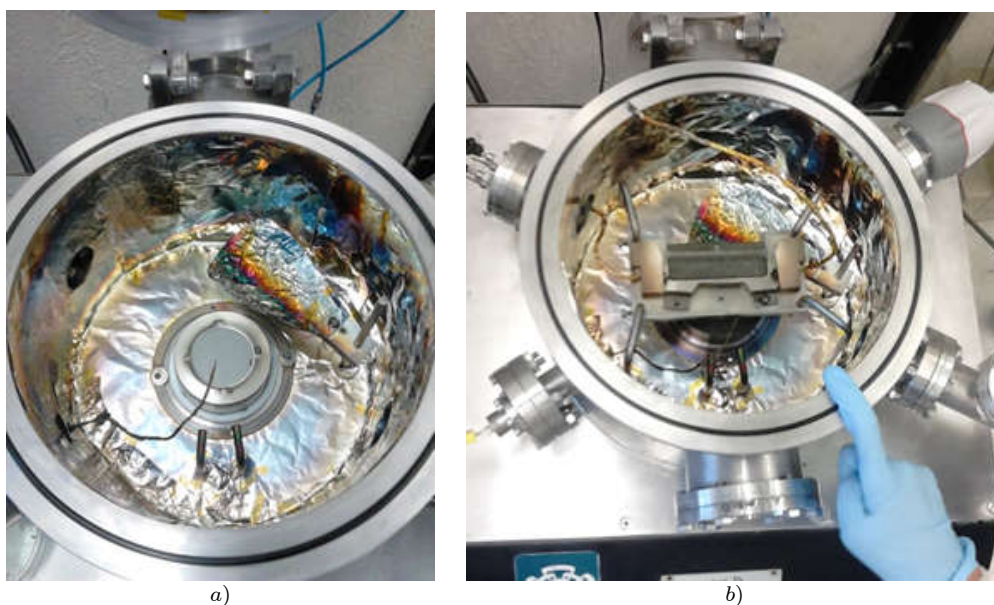


Figura IV.6. a) Forma en que se colocó el blanco. b) configuración de accesorios dentro de la cámara de erosión catódica.

Después la cámara se cerró de forma que quedara bien sellada y para cada uno de los crecimientos se realizó un vacío para quitar impurezas o residuos no deseados, alcanzando una presión dentro de la cámara del orden de  $10^{-5}$  Torr a través del trabajo de una bomba mecánica durante 15 minutos y una bomba turbo molecular por 25 minutos a alta velocidad. Después de este tiempo se deja trabajando ambas bombas, mecánica y turbo molecular durante todo el proceso a baja velocidad. A continuación, se accionó el flujo de argón a 11 sccm y se encendió la fuente de RF, aumentando poco a poco la potencia hasta llegar a los 100 W y garantizar que se estaba produciendo plasma. Se esperaron 5 minutos antes de quitar el obturador (shutter), que es una pieza móvil que cubre al blanco para realizar la etapa de pre-erosión, realizada para eliminar impurezas que se encuentren en la superficie del blanco y evitar contaminación en la película. Pasado este tiempo se giró el obturador y se

contaron 60 minutos de depósito. Después de este tiempo se apagó la fuente RF, el flujo de argón y la bomba turbo molecular. Se esperó un tiempo a que la bomba turbo molecular se apagara (alrededor de una hora) para apagar la bomba mecánica y abrir la cámara haciendo fluir gas nitrógeno dentro de esta. Las películas obtenidas se guardaron en cajas Petri para evitar su contaminación o deterioro y para su posterior estudio.

Tabla IV.2. *Parámetros utilizados para el crecimiento de las películas.*

Muestra	Características					
	%at de Zr	Tiempo de crecimiento [min]	Potencia RF [W]	Distancia de blanco a sustrato [cm]	Flujo de Argón [sccm]	Tiempo de pre-erosión [min]
M1	0.0	60	100	5	11	5
M2	0.1					
M3	0.5					
M4	1.0					
M5	2.0					
M6	2.5					

## IV.5. Caracterización de las películas

- Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X

Se realizaron mediciones en el equipo TESCAN Vega 3 con analizador Bruker EDS con 129 eV de resolución para conocer la composición química de las películas crecidas sobre sustratos de silicio. Los análisis se realizaron sobre este sustrato con la intención de eliminar la señal del oxígeno proveniente del sustrato de vidrio. Para poder realizar las mediciones se cortaron muestras de 1cm<sup>2</sup> y se fijaron a los portamuestras utilizando cinta adhesiva de grafito y posteriormente se colocaron en el microscopio. Los parámetros utilizados para realizar las mediciones fueron: voltaje de 20 kV y magnificación a 5000 X.

- Difracción de rayos X

Las mediciones de difracción de rayos X se llevaron a cabo en el equipo D/Max-2100 RIGAKU, que se muestra en la Figura IV.7, con radiación con radiación K $\alpha$  de Cu ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) y el mapeo de  $2\theta$  fue de 20 a 70°. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en las muestras crecidas sobre sustratos de vidrio con ángulo

de incidencia de  $3^\circ$  a 30 keV y 20 mA, con tamaños de paso de  $0.02^\circ$  y tiempo de integración de 0.2 s. Para realizar estas mediciones no fue necesaria ninguna preparación de las muestras.

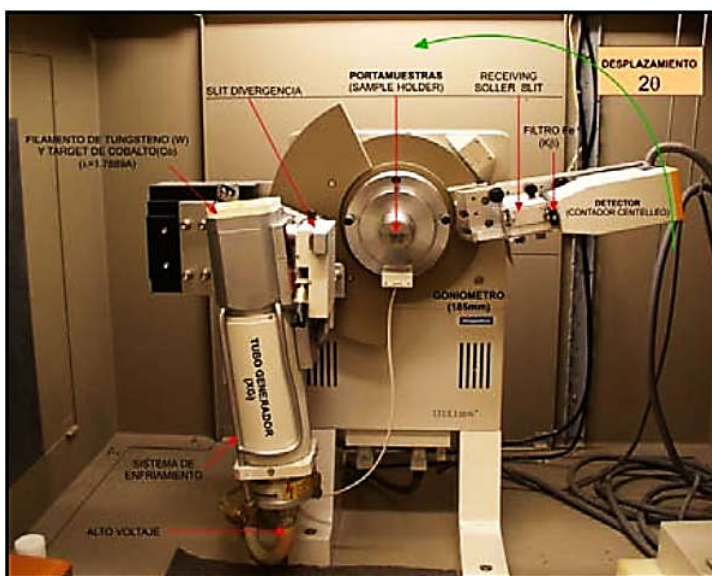


Figura IV.7. *Equipo de difracción de rayos X, RIGAKU (D/MAX-2100).*

- Mediciones de propiedades ópticas

Las mediciones de transmitancia se hicieron en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR benchtop Cary 6000i que se muestra en la Figura IV.8, el cual es de haz simple. Las mediciones se hicieron a temperatura ambiente sobre las películas crecidas en sustratos de vidrio, estas muestras fueron cortadas con medidas de 2.5 cm. Lo primero que se realizó fue tomar una línea de base, esto se hizo usando un sustrato de vidrio ya que las muestras que se midieron fueron depositadas sobre este material. Se colocó esta muestra en el porta muestras que se encuentra dentro de la cabina del equipo. Después en el software controlador se indicó el intervalo de longitud de onda que fue de 200 a 2000 nm y se inició la medición, teniendo especial cuidado de que la cabina estuviera completamente cerrada, pues de no ser así la señal captada por el equipo pudiera ser errónea por el paso de luz externa. Realizada esta medición se extrajo el sustrato de vidrio y se colocó en su lugar la primera muestra de las películas depositadas y se hizo la medición de transmitancia en el intervalo ya mencionado, obteniendo así el espectro de transmitancia correspondiente a esta primera muestra. Se repitió este procedimiento para el resto de las muestras.



Figura IV.8. *Espectrómetro benchtop Cary 6000i.*

- Mediciones de propiedades eléctricas

Las mediciones de efecto Hall se realizaron en las muestras crecidas sobre vidrio para conocer los valores de resistividad, movilidad y densidad de portadores de carga. Las muestras fueron cortadas con dimensiones de  $1 \times 1$  cm y se colocaron contactos con pintura de plata en los bordes de las muestras, se eligió este material ya que en el estudio realizado por Ikhmayies et al., la plata mostró ser un buen contacto para las películas delgadas de ZnO [31]. Posteriormente las muestras fueron calentadas en una mufla a  $70^\circ\text{C}$  por 20 minutos para que la pintura secase. Para llevar a cabo las mediciones se utilizó el sistema de medición de efecto Hall de temperatura variable Van der Pauw HMS-5000 ECOPIA, que se presenta en la Figura IV.9.



Figura IV.9. *Sistema de medición de efecto Hall de temperatura variable Van der Pauw HMS-5000 ECOPIA.*

Lo primero que se realizó fue verificar que los contactos de las muestras fueran óhmicos. Para ello, se utilizó una corriente y se midió la diferencia de potencial en los contactos AB, BC, CD y DA. Con los valores medidos se realizó una gráfica de  $I$  contra  $V$  para cada par de contactos de cada una de las muestras. Después de esto se prosiguió con las mediciones de resistividad, movilidad y densidad de portadores de carga.

# Capítulo V

## Análisis de resultados

## V.1. Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

La técnica de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) es una técnica de caracterización que nos proporciona información de la composición elemental de las muestras. En este trabajo se realizaron mediciones de las muestras crecidas sobre sustratos de silicio, esto con la intención de eliminar la señal del oxígeno proveniente del sustrato de vidrio. Estas mediciones se hicieron en tres regiones diferentes de cada una de las muestras, con el propósito de observar la distribución de los elementos en las muestras. Los valores del porcentaje atómico de cada uno de los elementos, en las tres regiones, fueron similares; como se puede observar en la Tabla V.1, en donde también se muestra el promedio del %at. de cada elemento.

Tabla V.1. *Porcentajes atómicos de elementos que están presentes en las muestras.*

Elemento	Porcentaje de cada elemento presente en las muestras					
	M1	M2	M3	M4	M5	M6
%at O	55.29	54.50	55.70	55.80	54.52	55.71
	55.13	55.22	56.11	55.33	54.94	56.03
	54.78	53.98	55.23	56.28	53.94	55.41
<b>Promedio</b>	55.07	54.57	55.68	55.80	54.47	55.72
%at Zn	44.71	45.50	44.27	43.75	44.97	43.29
	44.87	44.78	43.84	44.23	44.49	42.93
	45.22	46.01	44.74	43.19	45.60	43.61
<b>Promedio</b>	44.93	45.43	44.28	43.72	45.02	43.28
%at Zr	0.00	0.00	0.03	0.46	0.51	0.99
	0.00	0.00	0.04	0.42	0.57	1.04
	0.00	0.00	0.04	0.53	0.45	0.97
<b>Promedio</b>	0.00	0.00	0.037	0.47	0.51	1

En la Figura V.1 se muestra la variación de los %at. de cada elemento presente en cada muestra. En estos resultados se puede observar que las todas las muestras crecieron con un exceso de oxígeno y este se mantiene casi constante en todas las muestras. Es importante mencionar que en la muestra M2 no se detectó presencia de Zr, sin embargo, esto no significa que éste no se incorporara en la estructura del ZnO, más bien podemos considerar que la cantidad de Zr presente es muy pequeña y se encuentra por debajo de los límites de detección del equipo utilizado para llevar a cabo la medición. En las muestras M3 a M6 se observa un incremento de 0.037 a

0.490 en los %at. de Zr y una disminución en el %at. de Zn, lo que sugiere que el Zr podría estar desplazando al Zn en la estructura del ZnO.

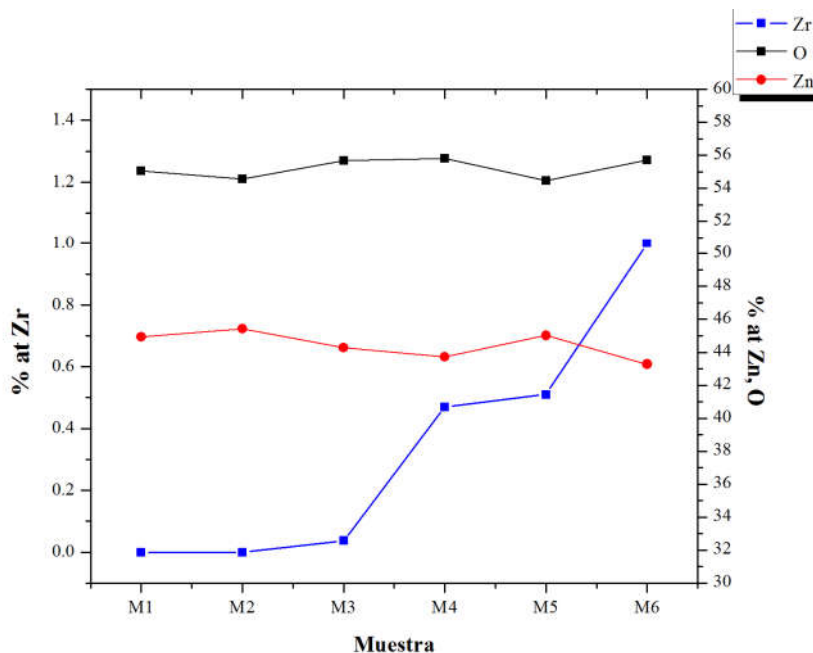


Figura V.1. Porcentajes de composición de Zn, O y Zr de las películas obtenidas.

## V.2. Propiedades estructurales

En principio, para obtener las propiedades estructurales se analizaron los patrones de difracción resultantes para cada una de las 6 muestras. De los difractogramas se obtuvo la distancia interplanar, tamaño de grano de éstas y dirección preferencial, la cual se discute en esta sección.

La Figura V.2a muestra los patrones de XRD de cada una de las muestras, en donde se observa que todas las muestras resultaron ser policristalinas. Estos patrones fueron comparados con la base de datos de ICDD utilizando el programa MDI Jade 5.0 y se identificó que las muestras presentan una estructura hexagonal wurtzita, tabla PDF 79-0208. Para la película de ZnO (M1) sin impurificar se observan picos de difracción en los valores de  $2\theta$ :  $31.71^\circ$ ,  $34.23^\circ$ ,  $36.05^\circ$ ,  $47.35^\circ$ ,  $47.35^\circ$ ,  $56.48^\circ$ ,  $62.60^\circ$  y  $67.83^\circ$ , los cuales corresponden a los planos de difracción (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (1 1 2) de la estructura wurtzita.



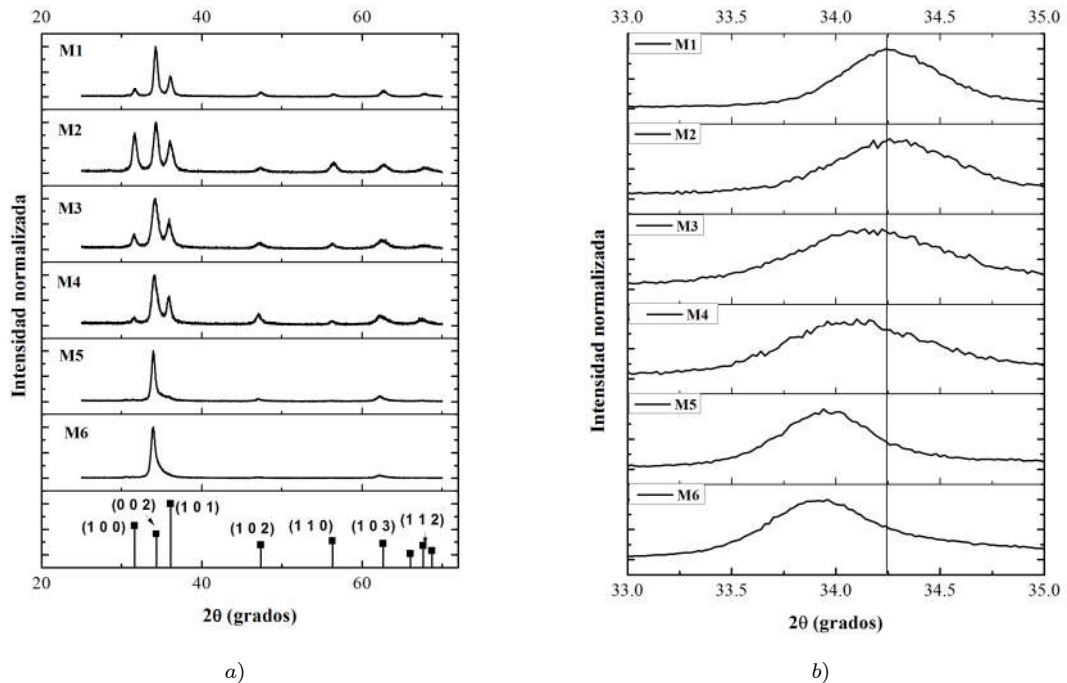


Figura V.2. a) Patrones de difracción de las muestras. b) Picos de difracción de las muestras entre los 33 y 35 grados. La línea vertical señala la posición del pico de difracción correspondiente al plano (0 0 2) de la muestra M1.

En las muestras impurificadas con Zr a 0.1 a 1.0% se presentan los mismos siete picos de difracción, sin embargo, estos presentan un pequeño desplazamiento hacia la izquierda (menores ángulos) con respecto a la muestra de ZnO, como se puede ver en la Figura V.2b. Además, en estas tres muestras no se observan picos característicos de  $ZrO_2$ , esto sugiere que el Zr podría estar incorporándose de manera sustitucional y/o intersticial en la estructura de red y en consecuencia no reaccionar con el oxígeno para observarse la presencia de alguna fase de  $ZrO_2$ . Sin embargo, la ausencia de picos correspondientes a óxidos o subóxidos de Zr en estas tres muestras no implica que estos no se encuentren presentes, más bien podemos decir que a través de esta técnica de XRD no es posible detectar la presencia de estas entidades.

Esto ya ha sido observado previamente en un estudio realizado a muestras de CdTe impurificado con oxígeno, en donde por XRD no se observaron señales de algún óxido de Cd o Te, sin embargo, a través de espectroscopia Raman se logró observar la presencia de unidades estructurales  $TeO_4$  y  $TeO_3$  asociadas a óxidos de Te [32].

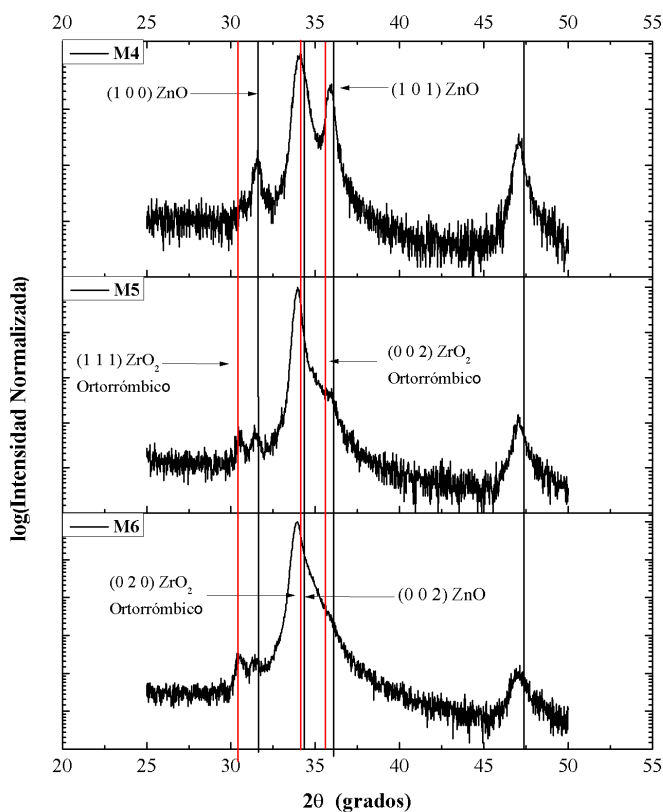


Figura V.3. Picos de difracción entre los  $20^\circ$  y  $55^\circ$ . La línea vertical roja señala la posición del pico de difracción correspondiente a planos de la estructura ortorrómbica de  $ZrO_2$ .

Así mismo, los patrones de difracción correspondientes a las películas de ZnO impurificadas con Zr a 2.0 y 2.5 %, Figura V.2a, solo se observan los picos de difracción correspondientes a los planos (0 0 2), (1 0 2) y (1 0 3) correspondientes al ZnO, los cuales también están desplazados hacia la izquierda con respecto a la muestra de ZnO puro (M1). En estas muestras el pico asociado a la difracción del plano (0 0 2) muestra cierta asimetría y además se puede observar un pequeño pico alrededor de  $2\theta \sim 30.46^\circ$  (Figura V.3), el cual corresponde a la difracción del plano (1 1 1) con estructura ortorrómbica del  $ZrO_2$ . La asimetría del pico asociado a la difracción del plano (0 0 2) se puede deber a que la señal observada puede estar formada por la convolución de los picos de difracción de ZnO (1 0 0), (0 0 2) y los picos de difracción de  $ZrO_2$  (0 0 2) y (0 2 0).

Como se puede observar en la Figura V.2a, las intensidades de los picos varían conforme se introduce el impurificante. Por tal motivo, para conocer la orientación preferencial de los granos en las muestras, se realizó el cálculo del coeficiente de textura

a partir de la ecuación V.1.

$$T_c = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{(1/N) \left[ \sum_N I_{(hkl)}/I_{0(hkl)} \right]} \quad (\text{V.1})$$

Donde  $T_{c(hkl)}$  es el coeficiente de textura del plano  $hkl$ ,  $I_{(hkl)}$  es la intensidad medida experimentalmente,  $I_{0(hkl)}$  es la intensidad relativa del plano correspondiente dado en la tabla PDF 79-0208 y  $N$  es el número de picos que presenta el difractograma de cada muestra. En la Tabla V.2 se muestran los valores de los coeficientes de textura para cada plano en cada una de las muestras.

Tabla V.2. *Coficiente de textura de las muestras.*

Muestra	Coficiente de Textura						
	$T_{c(101)}$	$T_{c(002)}$	$T_{c(101)}$	$T_{c(102)}$	$T_{c(110)}$	$T_{c(103)}$	$T_{c(112)}$
<b>M1</b>	0.3953	3.9065	0.6331	0.6112	1.2236	0.7774	0.4221
<b>M2</b>	1.4125	2.5591	0.6094	0.4148	0.7478	0.7140	0.5420
<b>M3</b>	0.5585	3.2693	0.6464	0.6728	0.4039	0.9958	0.4529
<b>M4</b>	0.2176	3.0356	0.6518	2.6061	0.2981	0.9707	0.6738
<b>M5</b>	0.00	3.1063	0.1395	0.2609	0.00	0.5287	0.00
<b>M6</b>	0.00	2.0587	0.00	0.7487	0.00	0.1924	0.00

En la Tabla V.2 se observa que para todas las muestras el valor del coeficiente de textura para el plano (0 0 2) es el más alto, lo que indica que para estas muestras la orientación preferencial de crecimiento de granos es en la dirección de dicho plano, es decir con el eje c perpendicular al sustrato.

Por otra parte, para calcular la distancia interplanar en cada una de las muestras se utilizó la ley de Bragg [27] que se expresa en la ecuación V.2.

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (\text{V.2})$$

Así pues, se tomó el valor del orden de difracción  $n=1$ ,  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$  que es el valor de radiación  $K\alpha$  del Cu,  $\theta$  es el valor del ángulo donde se encuentra el pico de difracción con mayor intensidad en el difractograma correspondiente a cada una de las películas obtenidas, en este caso utilizamos la posición del pico de difracción correspondiente al plano (0 0 2). Con esto la distancia interplanar calculada para las películas de ZnO impurificadas con Zr se presenta en la Figura V.4.

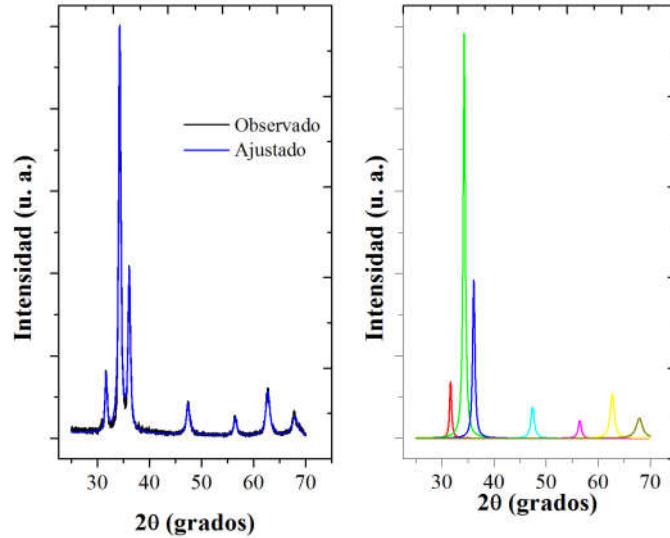


Figura V.4. *Distancia interplanar (Å) de las películas delgadas de ZnO impurificadas con Zr a diferentes porcentajes.*

Cabe señalar que la distancia interplanar para el plano (002) del cristal de ZnO es de 2.604 Å [6] y en la Figura V.4 se observa que todas las muestras presentan valores por encima de este valor. Para la muestra M1 tenemos que la distancia obtenida es de 2.614Å, la cual presenta un incremento  $\Delta d$  de 0.010Å. Este incremento puede ser atribuido a la tensión residual en las muestras, generada por la diferencia de estructuras en la interface sustrato/película, ya que para el sustrato tenemos que su naturaleza es amorfa (vidrio), mientras que las películas son policristalinas. Por otra parte, ambos materiales presentan diferentes valores del coeficiente de dilatación térmica, lo cual también podría generar tensiones en las películas [33].

En la gráfica también es evidente que el incremento del %at. de Zr provoca un aumento de la distancia interplanar en la estructura del ZnO. Esto sugiere que está sucediendo una elongación en la celda unitaria a lo largo del eje  $c$  [15]. Este aumento en  $d$  podemos asociarlo a la incorporación del Zr. Aunque en principio esperaríamos que al incorporarse el Zr de manera sustitucional en la red del ZnO, y debido a que la diferencia de radios iónicos del Zn ( $r_{Zn} = 0.60$  Å) y Zr ( $r_{Zr} = 0.59$  Å) es muy pequeña, la distorsión fuese mínima, sin embargo no ocurrió así. Una revisión en la literatura nos indica que el incremento en  $d$  ya fue observado y estudiado previamente por F. Wang et al., los cuales proponen que el Zr podría incorporarse de manera intersticial y que la distorsión en la red se estaría producida debido a la interacción entre Zr con los iones de Zn (repulsión) [33].

El cálculo de tamaño de grano  $D$  se realizó usando la ecuación de Scherrer, que se presenta a continuación,

$$D = \frac{0,9\lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (V.3)$$

donde  $FWHM$  es el ancho medio del pico correspondiente al plano  $(0\ 0\ 2)$ ,  $\theta$  es el ángulo de Bragg en radianes y  $\lambda=1.5418\ \text{Å}$  que es el valor de radiación  $K\alpha$  del Cu. El valor de  $FWHM$  se obtuvo realizando deconvoluciones a los difractogramas obtenidos, a través de curvas Lorentzianas, ya que fueron las que mejor se ajustaron a los picos de difracción obtenidos para cada muestra, con el programa PeakFit v4. En la Figura V.5 se muestran la deconvolución del difractograma de la muestra M1.

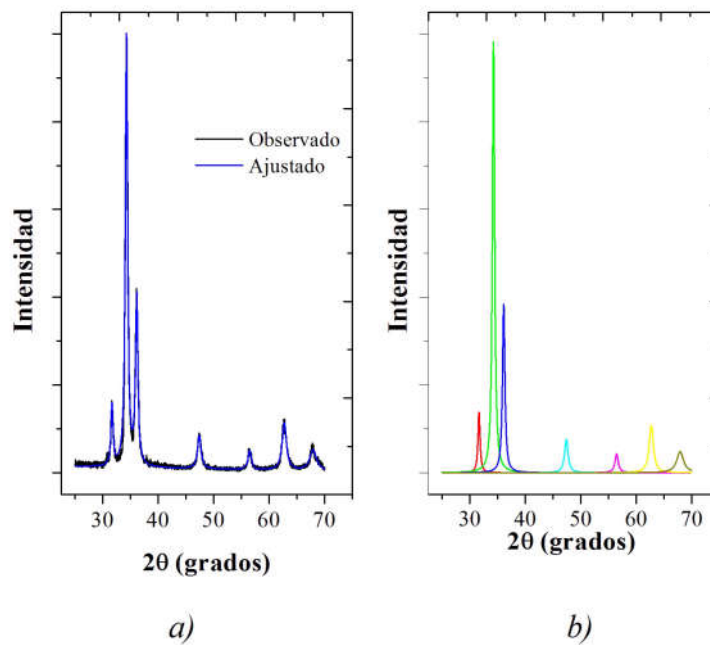


Figura V.5. Deconvolución de difractograma de muestra M1. a) Difractograma observado experimentalmente y difractograma ajustado. b) Funciones utilizadas para hacer la deconvolución.

En la Figura V.6 se presenta el tamaño de grano obtenido para cada una de las muestras.

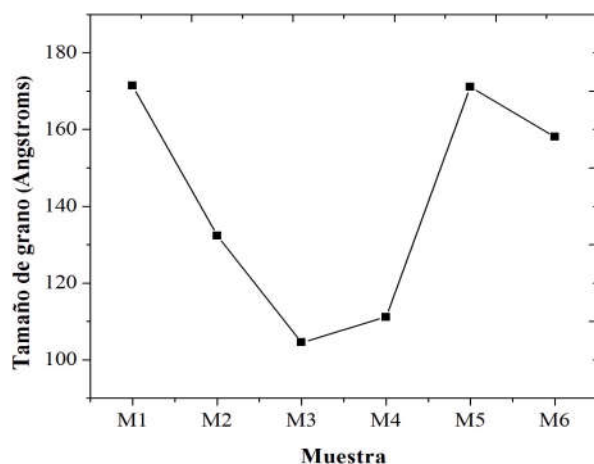


Figura V.6. *Tamaño de grano para cada una de las muestra.*

De acuerdo a lo observado en la Figura V.6, el tamaño de grano en las muestras M2 y M3 decrece con respecto a el tamaño de grano de M1, después hay un incremento del tamaño de grano en las muestras M4 y M5, para después volver a disminuir en la muestra M6. El tamaño de grano obtenido a partir del pico correspondiente a la difracción del plano (0 0 2) alcanza un valor de mínimo de 104.49Å para la muestra M3 y un valor máximo de 171.12Å para la muestra M5. La disminución en el tamaño de grano se puede asociar a que la incorporación de Zr produce distorsiones en la red y suprime el crecimiento de granos.

### V.3. Propiedades ópticas

Con respecto a los espectros de transmitancia de las muestras, que se presenta en la Figura V.7, fueron medidos en el intervalo de 200 - 2000 nm. En ellos se puede observar la presencia de oscilaciones en el intervalo de 410 a 2000 nm las cuales se encuentran relacionadas con la interferencia de la onda electromagnética incidente sobre la muestra debido al espesor de la película.

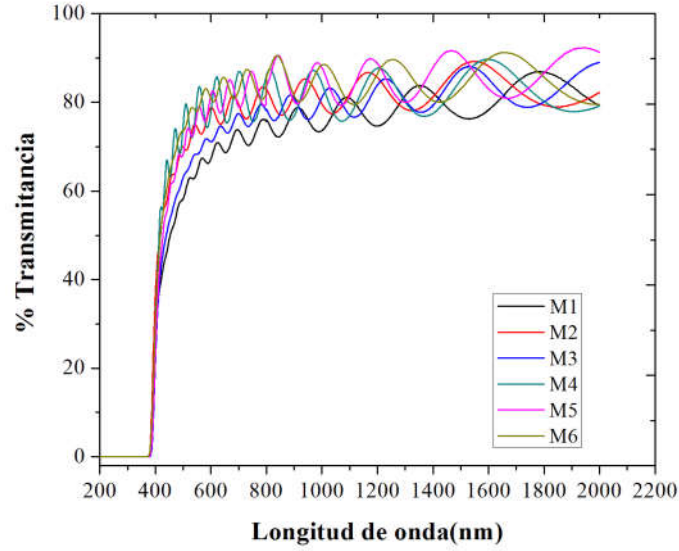


Figura V.7. Espectro de transmitancia de las muestras.

En la Figura V.7 se aprecia que el porcentaje de transmitancia aumenta en las muestras impurificadas con Zr respecto a la muestra sin impurificar. C. Y. Tsai et al. realizaron un estudio del efecto en la microestructura del ZnO con la impurificación con Sn y observaron un aumento en %T, la cual asociaron con cambios en el tamaño de grano y en consecuencia también de la rugosidad de sus muestras debido a la incorporación de Sn [16]. De tal manera, los cambios en %T de las muestras podrían ser atribuidos a modificaciones en la rugosidad del material con la impurificación de Zr.

Para determinar el ancho de banda prohibida se utilizaron los espectros de transmitancia y se obtuvieron los espectros del coeficiente de absorción óptica utilizando la ecuación V.4.

$$\alpha = \frac{-\log_{10} \frac{1}{T}}{d \log_{10} e} \quad (\text{V.4})$$

Donde  $T$  es el porcentaje de transmitancia,  $d$  es el espesor de las muestras y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción. Una vez obtenido el coeficiente de absorción se graficó  $(\alpha(h\nu))^2$  vs  $h\nu$ , donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente. Esto debido a que el ZnO es un material de banda prohibida directa y la relación de  $\alpha$  en función de la energía se encuentra dada por [7]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V.5})$$

La obtención del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) se realizó haciendo una extrapolación lineal en la región de absorción en la gráfica de  $(\alpha(h\nu))^2$  vs  $h\nu$ , como se muestra en la Figura V.8.

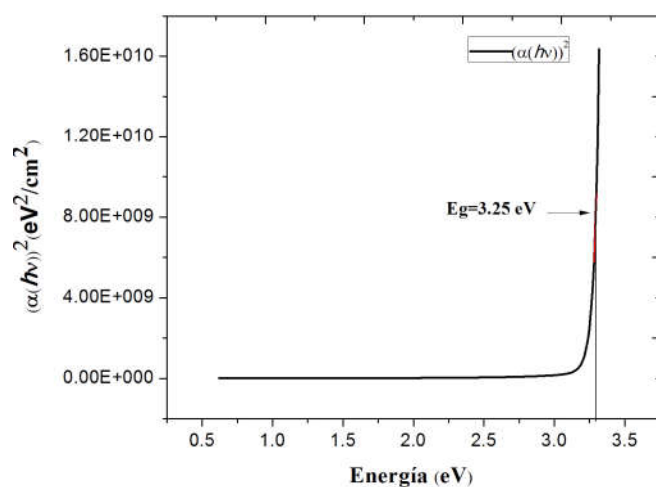


Figura V.8. Extrapolación lineal en la región de absorción en la gráfica de  $(\alpha(h\nu))^2$  vs  $h\nu$ .

Los valores de  $E_g$  para las muestras se presentan en la Figura V.9.

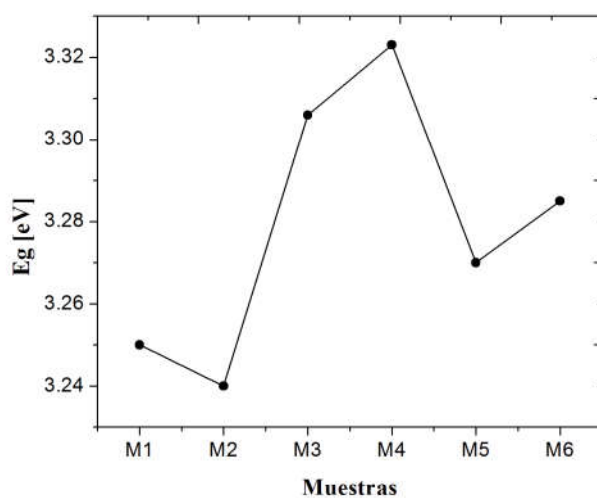


Figura V.9. Valores de ancho de banda prohibida de las muestras.

El valor del ancho de banda prohibida a temperatura ambiente reportado para el cristal de ZnO es de 3.3eV, mientras que en forma de película delgada puede variar alrededor de 3.20 a 3.85 eV como se muestra en la Tabla I.3. Estas variaciones del ancho de banda prohibida dependen de la técnica empleada y pueden ser atribuidos a los diferentes tipos de defectos como los son vacancias, intersticiales, etc., así como



también esfuerzos generados durante el proceso de nucleación, debido a la variación de los parámetros y los substratos utilizados en el crecimiento de la película.

Así pues, en la Figura V.9 tenemos que el valor de  $E_g$  correspondiente a la muestra sin impurificar tiene un valor de 3.25eV, el cual concuerda con el valor reportado para películas de ZnO obtenidas por erosión catódica [16]. Al aumentar el contenido de Zr en las muestras el ancho de banda es mayor que el correspondiente al obtenido para el ZnO, excepto en la muestra M2.

En las películas, los cambios observados en los valores de  $E_g$  pudieran, en principio, asociarse a la contribución de los esfuerzos generados por la incorporación de  $Zn^{2+}$  y/o  $Zr^{4+}$  en posiciones intersticiales, así como también esfuerzos producidos en la interface substrato/película [3], de acuerdo a los resultados obtenidos por XRD al observar variaciones en la distancia interplanar. Por otra parte, al realizar las mediciones eléctricas también observamos que existe un incremento en la densidad de portadores al aumentar el %at. de Zr. Cuando existe una alta densidad de portadores en las muestras (semiconductores degenerados) normalmente el nivel de Fermi se desplaza dentro de la banda de conducción, debido a que los niveles ubicados en la banda de conducción se encuentran llenos [34]. Este desplazamiento dentro de la banda de conducción produce un incremento en el valor de  $E_g$ , y se le conoce como efecto Burstein–Moss. De tal manera podemos suponer que las modificaciones observadas en los valores de  $E_g$  en las muestras es contribución de ambos efectos.

## V.4. Propiedades eléctricas

Como se mencionó en la parte de la metodología de este trabajo, para realizar las mediciones de las propiedades eléctricas se obtuvieron las gráficas  $I$  vs  $V$  para comprobar que el comportamiento fuera óhmico y de esta manera verificar que los contactos funcionaran de manera adecuada. En la Figura V.10 se presenta la gráfica de  $I$  vs  $V$  de la muestra M6, en donde se puede observar que los cuatro contactos AB, BC, CD y DA presentan un comportamiento lineal con pequeños cambios en las pendientes, estos cambios en las pendientes se relacionan con variaciones en la resistencia medida entre cada par de electrodos. Las gráficas de las muestras M3, M4 y M5 no se muestran pero presentan comportamientos muy similares. Las mediciones de  $I$  vs  $V$  de las muestras M1 y M2 no presentaron un comportamiento lineal, por lo cual los resultados fueron descartados.

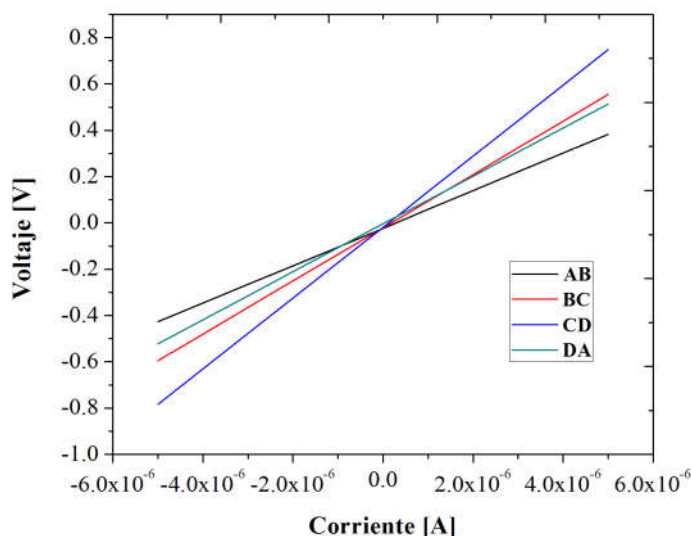


Figura V.10. Curvas  $I$  vs  $V$  en los cuatro pares de contactos  $AB$ ,  $BC$ ,  $CD$  y  $DA$  de la muestra 6.

Acerca de los valores de la resistividad eléctrica ( $\rho$ ), densidad de portadores de carga ( $\eta$ ) y la movilidad de Hall ( $\mu$ ) de las muestras M3 a M6 se presentan en la Figura V.11. En esta Figura se observa que la resistividad eléctrica para la muestra M3 es de  $4.54 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$  y conforme la presencia de Zr aumenta en las muestras la resistividad eléctrica disminuye alcanzando el valor más bajo de  $4.21 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  para la muestra M6. Los resultados obtenidos para determinar la densidad de portadores nos indican que las muestras son semiconductoras tipo n, esto quiere decir que la mayoría de los portadores que participan en el proceso de conducción son electrones. Por otra parte, en la gráfica también es evidente que al aumentar el contenido de impurificante la densidad de portadores aumenta de  $5.09 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  para la muestra M3 hasta  $3.13 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  para la muestra M6. Resultados similares han sido reportados por S. Herodotou et al., para películas de ZnO impurificadas con Zr obtenidas por depósito por capa atómica [35], en donde la mejor muestra, que corresponde a la impurificada con 4.8 %at. presenta resistividades de  $1.44 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  y densidades de portadores de  $3.81 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ .

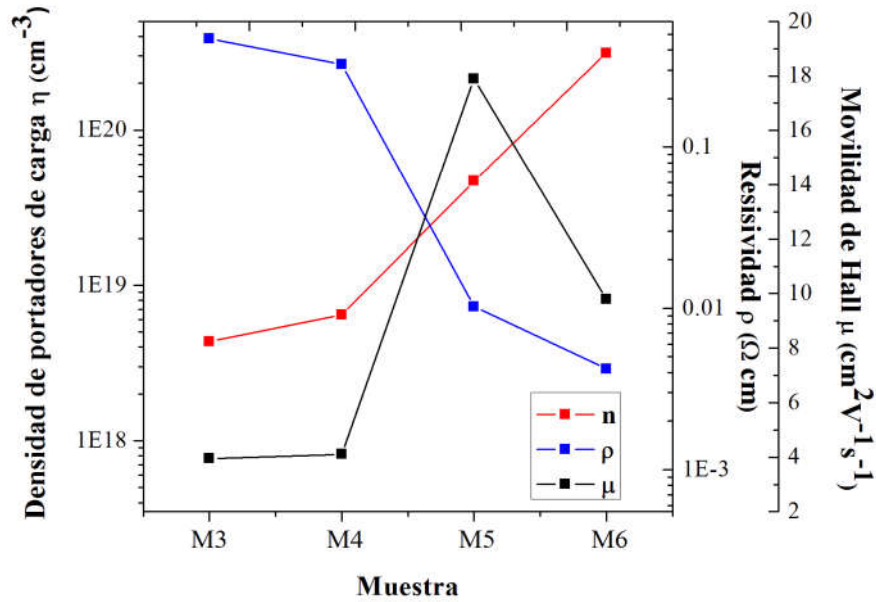


Figura V.11. Densidad de portadores de carga ( $n$ ), resistividad ( $\rho$ ) y movilidad de Hall ( $\mu$ ) de las muestras.

Por otro lado, la movilidad Hall obtenida en las muestras presenta un incremento a partir de  $3.9 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  para la muestra M3 y hasta un valor máximo de  $17.9 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  para la muestra M5 y disminuyendo a  $9.7 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  en la muestra M6. Estos dos últimos valores de movilidad son superiores a los reportados por S. Herodotou et al., ya que ellos obtuvieron valores menores a  $10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  para las muestras obtenidas en el intervalo de 0 a 5at %.

De los resultados anteriores podemos decir que la disminución de la resistividad en las películas podría ser atribuida al incremento de la densidad de portadores de carga debido principalmente a la ocupación sustitucional del Zr como impureza ionizada en la estructura del ZnO tal como lo sugiere S. Herodotou, con lo cual el  $\text{Zr}^{4+}$  estaría proporcionando dos portadores de carga extra al sustituir al  $\text{Zn}^{2+}$ . Los resultados de XRD indican un incremento en la distancia interplanar, por lo que también deben de existir átomos de Zr colocados en posiciones intersticiales de la red. F. Wang et al., realizaron un estudio teórico de la incorporación de Zr en la estructura del ZnO y sugieren que la incorporación de Zr en posiciones intersticiales de la estructura del ZnO es estable y que probablemente estos átomos en posiciones intersticiales pudieran contribuir ligeramente en la conductividad del material [36].

En el caso de la movilidad observamos un incremento de esta en las muestras con mayor contenido de Zr así como también un incremento en la densidad de portadores. Es conocido que la relación entre la movilidad y la densidad de portadores es inversamente proporcional, por lo cual esperaríamos que al aumentar la densidad de portadores la movilidad en las muestras disminuyera, como en el trabajo realizado por

S. Herodotou [35]. En nuestro caso estos cambios en la movilidad se relacionan con las variaciones del tamaño de grano de las muestras, por lo que como se puede observar en la Figura V.6 en las muestras M3 a M5 existe un incremento en TG y posteriormente disminuye para M6, de igual manera que la movilidad en esas muestras.

Finalmente, S. Herodotou sugiere que en las muestras con impurificaciones mayores al 5%at. puede existir la formación de  $ZrO_2$  y que su presencia es la causante del aumento de la resistividad debido al deterioro de la cristalinidad del ZnO, sin embargo, en nuestros resultados hemos encontrado picos asociados al  $ZrO_2$  en las muestras M5 y M6 y presentan buenos valores de resistividad.

# Capítulo VI

## Conclusiones

- Se obtuvieron películas delgadas semiconductoras de ZnO y ZnO impurificadas con Zr a través de la técnica de erosión catódica.
- Utilizando la técnica EDS se realizó un análisis elemental, en el cual se encontró que el porcentaje atómico de Zr presente en las películas para las muestras M1 y M2 no hay señales de Zr, mientras que para las muestras M3 a M6 el %at de Zr se encuentra en el intervalo de 0.037 a 1. Mientras que en el %at. de Zn se observan variaciones, en la muestra M2 hay un incremento, para las muestras M3 y M4 hay disminución, en la muestra M5 hay incremento y para la muestra M6 se tiene una disminución. Por otro lado, el %at. de O se mantiene casi constante en todas las muestras.
- Por XRD se observó que las películas son policristalinas con estructura hexagonal wurtzita. Por otro lado, al calcular el coeficiente de textura de cada plano se encontró que la orientación preferencial de crecimiento de grano de las muestras es en la dirección del plano (0 0 2).
- En las muestras M5 y M6 se observó por XRD la presencia de dos picos asociados a la difracción del plano (1 1 1) de la estructura ortorrómbica del  $ZrO_2$ .
- Los valores de la distancia interplanar calculada para cada una de las muestras para el plano (0 0 2) aumentan con el incremento del %at del Zr en estas, lo que sugiere que está sucediendo una elongación en la celda unitaria a lo largo del eje c, que puede estar asociado a la incorporación del Zr de manera intersticial y que la distorsión en la red se estaría produciendo debido a la interacción entre Zr con los iones de Zn.
- Al calcular el tamaño de grano obtenido a partir del pico correspondiente a la difracción del plano (0 0 2) se observa que los valores para las muestras M2 y M3 hay una disminución con respecto de la muestra M1, un aumento para las muestras M4 y M5 y disminuye en la muestra M6, alcanzando así un valor de mínimo de 104.49 nm para la muestra M3 y un valor máximo de 171.12 nm para la muestra M5. Por lo tanto, el aumento de %at. de Zr en las muestras no favorece en todas ellas el crecimiento de tamaño de grano.
- A partir de la medición de transmitancia por espectroscopía Uv-vis, se encontró que el porcentaje de transmitancia aumenta en las muestras impurificadas con Zr respecto a la muestra sin impurificar. Los cambios en %T de las muestras podrían ser atribuidos a modificaciones en la rugosidad del material con la impurificación de Zr.
- Al calcular el  $E_g$  tenemos que el valor correspondiente a la muestra sin impurificar tiene un valor de 3.25 eV, el cual concuerda con el valor reportado para películas de ZnO obtenidas por erosión catódica. Al aumentar el contenido de Zr en las muestras el ancho de banda es mayor que el correspondiente al obtenido para el ZnO, excepto en la muestra M2. Los cambios observados en los valores de

Eg pudieran asociarse a la contribución de los esfuerzos generados por la incorporación de  $\text{Zn}^{2+}$  y/o  $\text{Zr}^{4+}$  en posiciones intersticiales, así como también esfuerzos producidos en la interface substrato/película y al efecto Burstein–Moss.

- Los resultados obtenidos a partir de efecto Hall para determinar la densidad de portadores nos indican que las muestras son semiconductoras tipo n, esto quiere decir que la mayoría de los portadores que participan en el proceso de conducción son electrones.
- Los valores de densidad de portadores mostraron que al aumentar el contenido de impurificante la densidad de portadores aumenta de  $5.09 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  para la muestra M3 hasta  $3.13 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  para la muestra M6.
- En cuanto a la resistividad eléctrica medidas de la muestra M3 a M6 disminuyen conforme la presencia de Zr aumenta, lo cual podría ser atribuido al incremento de la densidad de portadores de carga debido principalmente a la ocupación sustitucional del Zr como impureza ionizada en la estructura del ZnO, alcanzando un valor mínimo de  $4.21 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  para la muestra M6.
- La movilidad Hall obtenida presenta cambios que se relacionan con las variaciones del tamaño de grano de las muestras, pues en las muestras M3 a M5 existe un incremento en TG y posteriormente disminuye para M6, de igual manera que la movilidad en esas muestras.
- Finalmente podemos concluir que la película que presenta los mejores valores en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas es la muestra M6, siendo la película con mejores características para ser utilizada como TCO.

# Capítulo VII

## Perspectivas a futuro



- Repetir los crecimientos optimizando la mezcla de polvos para fabricación de blancos.
- Preparar las muestras alrededor de los %at de Zr alrededor 2.0 y 2.5 con incrementos de este porcentaje en ese intervalo mas pequeños , con la intención de estudiar la formación de  $\text{ZrO}_2$ .
- Análisis de las muestras por XPS para identificar la energía de enlace de los elementos que constituyen la película y realizar una cuantificación elemental.

# REFERENCIAS

- [1] F. Cao, Y. Wang, L. Li, B. Guo y Y. An. «Influence of O<sub>2</sub>/Ar on the structural, electrical, and optical properties of transparent conductive Zirconium- doped ZnO films prepared by radiofrecuency sputtering». Scripta MATERILIA, vol. 61, pp. 231-233, 2009.
- [2] A. Janotti y c. van de Walle, «Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor», Reports on progress in physics, vol. 72, 29 pp. 2009.
- [3] V. Gokulakrishnan, S. Parthiban, K. Jeganathan, K Ramamurthi, «Investigation on the effect of Zr doping in ZnO thin films by spray pyrolysis», Applied Surface science. Vol. 257, pp. 9068—9072, 2011.
- [4] H. Zhang, C. Lei, H. Liu, C. Yuan, «Low temperature deposition of transparent conducting ZnO:Zr films on Pet substrates by Dc magnetron sputtering», Applied Surface Science, Vol. 55, pp. 6054.6056, 2009.
- [5] S. Kunj, K. Sreenivas, «Residual stress and defect content in magnetron sputtered ZnO films grown on unheated glass substrates», Current Applied Physics, vol. 16, pp.748-756, 2016.
- [6] H. Morkoc, Ü. Özgür, Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology. Ed. Wiley- VCH. Alemania. 2009.
- [7] H. Zhang, H. Liu, L. Feng, «Influence of annealing temperature on the properties of ZnO:Zr films deposited by direct current magnetron sputtering», Vacuum, vol. 84, pp. 833-836, 2010.
- [8] C.Tsay, W. Lee, «Effect of dopants on the structural, optical and electrical properties of sol-gel derived ZnO semiconductor thin films», Current Applied Physics, vol. 13, pp. 60-65, 2013.
- [9] D. García, Desarrollo de cerámicos nanoestructurados de TiO<sub>2</sub> dopados con Pd y Pt por sol gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol, Instituto politécnico nacional, Mexico, 2009.
- [10] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, Thin Film Materials Technology, Sputtering of compound Materials, United States of America, Ed. William Andrew, Inc., 2004.

- [11] F. J. Solís, Síntesis de nanoestructuras en 1D de ZnO para uso en aplicaciones de energía y ambientales, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2012.
- [12] F. I. Espinosa, Estudio comparativo de Al por medio de las técnicas en fase vapor (CVD, PVD e IVD) como alternativas de sustitución para depósitos de cadmio, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, México, 2018.
- [13] N. Zebbar, L. Chabane, N. Gabouze, M. Kechouane, M. Trari, M.S. Aida, S. Belhousse, F. Hadj Larbi, «UV and visible photoluminescence emission intensity of undoped and In-doped ZnO thin films and photoresponsivity of ZnO:In/Si», *Thin Solid Films*, vol. 605, pp. 89-94, 2016.
- [14] M.A. Lucio-López, A. Maldonado, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, M. de la L. Olvera, «Thickness dependence of ZnO:In thin films doped with different indium compounds and deposited by chemical spray», *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 90, pp. 2362–2376, 2006.
- [15] N.H Sheeba, S. Vattappalam, J. Naduvath, P. Sreenivasan, «Effect of Sn doping on properties of transparent ZnO thin films repared by thermal evaporation technique», *Chemical Physics Letters*, vol. 635, pp. 290-294, 2015.
- [16] C. Tsay, H. Cheng, Y. Tung, W.Tuan, C.Lin, «Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method », *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 1032–1036, 2008.
- [17] S. Marouf, A. Beniaiche, K. Kardarian, M. Mendes, O. Sanchez-Sobrado, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, «Low-temperature spray-coating of high-performing ZnO:Al films for transparent electronics», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol 127, pp. 299-308, 2017.
- [18] P. Tang, B. Li, L. Feng, «The optical and electrical properties of ZnO:Al thin films deposited at low temperatures by RF magnetron sputtering», *Ceramics International*, vol. 44, pp. 4154-4157, 2018.
- [19] L. Voisin, M. Ohtsuka, S. Petrovska, R. Sergiienko, T. Nakamura, «Structural, optical and electrical properties of DC sputtered indium saving indium-tin oxide (ITO) thin films», *Optik*, vol. 156, pp. 728-737, 2018.
- [20] K. Chan, Y: Sohn, J. Seog, « Effects of an additional magnetic field in magnetic field in ITO thin film deposition by magnetron sputtering », *Ceramics International*, vol. 41, pp. 617-621, 2015.
- [21] D. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, edición 84, Ed. CRC Press, 2004.
- [22] W. Borchardt-Ott, *Crystallography, An Introduction*, Tercera edición, United States of America, Ed. Springer, 1993.

- [23] D. Sands, Introduction to Crystallography, University of Kentucky, United States of America, Ed. Dover Publications, Inc., 1993.
- [24] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Octava edición, United States of America, ed. John Wiley & Sons, 2005.
- [25] R. López, et al. «Propiedades fotoluminiscentes de películas ZnO: A-SiOx obtenidas por la técnica CVD asistido por filamento caliente», Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, vol. 31, p. 59-63, 2011.
- [26] C. Richar, C. Evans, S. Wilson, Encyclopedia of materials characterization, United States of America, Ed Butterworth- Heinemann, 1992.
- [27] B.D. Cullity, Elements of X-Ray diffraction, United States of America, Ed. Addison-Wesley. 1956.
- [28] M. Fox, Optical properties of Solids, segunda edición, United States of America, Ed. Clarendon Press, 2010.
- [29] D. Halliday, R. Resnick, K. Krane, Fisica Vol. 2, cuarta edición, John Wiley & Sons, Inc, 1992.
- [30] L. J., Van der Pauw, « A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape», Philips Technical Review, Vol. 20, pp. 1-9, 1958.
- [31] S. J. Ikhmayies, N. M. Abu El-Haija, R. N. Ahmad-Bitar, «A comparison between different ohmic contacts for ZnO thin films», Journal of Semiconductors, Vol. 36, No. 3, 2015.
- [32] J. Carmona-Rodríguez, R. Lozada-Morales, O. Jiménez-Sandoval, F. Rodríguez Melgarejo, M. Meléndez-Lira, and S. J. Jiménez-Sandoval, «CdTeOx to CdTeO3 structural phase transition in as-grown polycrystalline films by reactive sputtering», Journal of Applied Physics, vol. 103, pp. 123516, 2008.
- [33] F. Wang, M. Lv, Z. Pang, T. Yang, Y. Dai, S. Han, «Theoretical study of structural, optical and electrical properties of zirconium-doped zinc oxide», Applied Surface Science, vol. 254, pp. 6983–6986, 2008.
- [34] M. S. Kim, K. G. Yim, J. Leem, «Thickness Dependence of Properties of ZnO Thin Films on Porous Silicon», Journal of the Korean Physical Society, Vol. 59, No. 3, pp. 2354-2361, 2011.
- [35] S. Herodotou, R. E. Treharne, K. Durose, G. J. Tatlock, R. J. Potter, «The effects of Zr doping on the optical, electrical and microstructural properties of thin ZnO films deposited by atomic layer deposition», Materials, Vol. 8, pp. 7230–7240, 2015.

- [36] F. Wang, M. Lv, Z. Pang, T. Yang, Y. Dai, S. Han, «Theoretical study of structural, optical and electrical properties of zirconium-doped zinc oxide», *Applied Surface Science*, Vol. 254, pp. 6983–6986, 2008.