



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

**SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO IMPURIFICADAS  
CON Zr Y ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE TRATAMIENTOS  
TÉRMICOS EN SU MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES  
ÓPTICAS**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO EN FÍSICA APLICADA**

**PRESENTA  
JEENIFFER HERRERA RAMÍREZ**

**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. JULIÁN JAVIER CARMONA RODRÍGUEZ**

**CO-DIRECTOR DE TESIS  
ING. FRANCISCO RODRÍGUEZ MELGAREJO**

**HUAJUAPAN DE LEÓN, OAXACA  
DICIEMBRE, 2024**



# Dedicatoria

*A mis queridos padres, Martha y Enrique...*

*Mis raíces más profundas y mis alas más altas. Gracias por ser el suelo firme donde siempre puedo regresar y el impulso que necesito para volar cada vez más alto. Con todo mi amor y gratitud, dedico este trabajo a ustedes, mami y papi, quienes han sido mi pilar y fuente inagotable de apoyo a lo largo de este camino. Gracias por sus sacrificios, por creer en mí en cada paso del viaje y gracias por todo su amor.*

*A mis hermanos Gustavo, Armando y Eddy. Gustavo, siempre has sido una inspiración y un ejemplo a seguir; Armando y Eddy, ustedes son mi motivación diaria para seguir adelante y dar lo mejor de mí.*

*A mi tía Norma, quien ha sido mi gran amiga y siempre ha estado conmigo en todo momento, brindándome su amor y apoyo incondicional.*

*A mis amigas, Alejandra, Anita y Zaira, quienes siempre han visto en mí el potencial y me han brindado su confianza y cariño sin reservas.*

*Y, a Edgar Eduardo, cuyo apoyo constante y presencia en mi vida se ha convertido en algo invaluable y profundamente significativo.*

*Gracias a todos ustedes por creer en mí y por ser parte fundamental de mi vida. Este logro es tan suyo como mío, y se los dedico con todo mi corazón.*



# Agradecimientos

Al concluir esta etapa extraordinaria quiero extender un agradecimiento a las personas que colaboraron en la realización de este trabajo.

En primer lugar, por su dedicación, paciencia, apoyo y guía en la elaboración de este trabajo, agradezco a mi asesor de tesis, el Dr. Julián J. Carmona Rodríguez. De igual forma, a mi codirector de tesis, el Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo (CINVESTAV, Unidad Querétaro), quien me apoyó con el manejo del equipo de pulverización catódica y me compartió su conocimiento. Al Q. en A. Martín A. Hernández Landaverde (CINVESTAV, Unidad Querétaro), por la ayuda brindada en la medición de los patrones de difracción de rayos X de las muestras. Al Dr. J. Alfredo Beristain Bautista (CINVESTAV, Unidad Querétaro), por su apoyo durante el crecimiento de las películas de ZnO, a la Q. en A. Cynthia I. Zúñiga Romero (CINVESTAV, Unidad Querétaro), por el apoyo brindado con las mediciones de transmitancia con el equipo de espectroscopia Uv-vis. A mis sinodales, el Dr. Iván René Corrales Mendoza, el Dr. Maxwell Gustavo Jiménez Escamilla y el Dr. Olexander Bondarchuck, por su invaluable apoyo en la revisión y corrección de este trabajo. También agradezco el apoyo brindado por el Dr. Sergio Jiménez Sandoval (CINVESTAV, Unidad Querétaro) quien me brindó una beca durante mis estancias profesionales y a la empresaria Guillermina González García quien me brindó apoyo económico para la presentación de este trabajo en la XII Conferencia Internacional de Materiales, Superficies y Vacío.

Finalmente quiero agradecer a la Universidad Tecnológica de la Mixteca que me ha exigido tanto, pero al mismo tiempo me ha permitido llegar a cumplir esta meta en mi vida.



# Resumen

En este trabajo se estudia el efecto de los tratamientos térmicos en atmósfera de aire y de  $N_2$  en las propiedades estructurales y ópticas de películas delgadas de ZnO y ZnO impurificado con diferentes porcentajes de Zr. Las películas fueron crecidas sobre sustratos de vidrio a través de la técnica de pulverización catódica RF, con una distancia de separación entre el blanco y el sustrato de 5 cm y con una presión de trabajo de  $5 \times 10^{-5}$  torr. Los crecimientos de las películas se llevaron a cabo a temperatura ambiente durante una hora. Los patrones de difracción de rayos X muestran que todas las películas son policristalinas y tienen una estructura hexagonal wurtzita con orientación preferencial al eje c. Después de los tratamientos térmicos las muestras presentan una disminución en la distancia interplanar y parámetros de red, así como mayores valores del tamaño de grano en comparación con las películas sin tratamiento térmico. Por espectroscopia UV-Vis se encontró que la transmitancia promedio de las películas es de  $\sim 80\%$ , la impurificación de las películas incrementa el porcentaje de transmitancia, sin embargo, en algunos casos, con los tratamientos térmicos disminuye. El valor al ancho de banda de energía prohibida  $E_g$  incrementa con el aumento del porcentaje de Zr, en las muestras sin tratamiento térmico. No obstante, el valor de  $E_g$  disminuye y se mantiene casi constante  $\sim 3.22$  eV para las muestras con tratamiento térmico en atmósfera de aire y de nitrógeno.



# Abstract

In this study, the effect of annealing in different atmospheres on the structural and optical properties of thin films of ZnO and ZnO doped with Zr with different percentages of doping is reported, the films were grown on glass substrates by the radio-frequency sputtering technique at room temperature for one hour. The separation distance between the target and the substrate was 5 cm and with a working pressure of  $5 \times 10^{-5}$  torr. X-ray diffraction patterns show that all films are polycrystalline and have a hexagonal wurtzite structure with preferential orientation to the c-axis. The annealed samples have lower values of interplanar distance and lattice parameters, as well as higher values of grain size compared to the unannealed samples. Through the measurements by the UV-Vis technique, it was found that the average transmittance of the films was  $\sim 80\%$ , the doping of the films increases the transmittance percentage, however, in some cases, with the annealing it decreases. The value of the band-gap energy  $E_g$  increases with the increase in the percentage of Zr in the unannealed samples. However, the  $E_g$  value decreases and remains almost constant  $\sim 3.22$  eV for the annealed samples.



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Planteamiento del problema . . . . .	4
1.2. Justificación . . . . .	5
1.3. Hipótesis . . . . .	5
1.4. Objetivos . . . . .	6
1.4.1. Objetivo general . . . . .	6
1.4.2. Objetivos particulares . . . . .	6
1.5. Metas . . . . .	6
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>9</b>
2.1. Propiedades del ZnO . . . . .	11
2.2. Pulverización catódica . . . . .	12
2.3. Proceso de crecimiento de la película . . . . .	14
2.4. Proceso de tratamiento térmico . . . . .	15
2.5. Difracción de Rayos-X . . . . .	17
2.5.1. Cálculo del tamaño de grano de películas delgadas . . . . .	18
2.5.2. Cálculo de los parámetros de red . . . . .	19
2.6. Transmitancia y absorbancia . . . . .	20
<b>3. Metodología</b>	<b>23</b>
3.1. Crecimiento de películas delgadas . . . . .	25
3.1.1. Limpieza de substratos . . . . .	25
3.1.2. Fabricación de blancos . . . . .	25
3.1.3. Crecimiento de las películas delgadas . . . . .	27
3.2. Tratamientos térmicos . . . . .	28
3.2.1. Pruebas . . . . .	28
3.2.2. Tratamientos térmicos en atmósfera de aire y en atmósfera de nitrógeno . . . . .	29
3.3. Caracterización . . . . .	31
3.3.1. Difracción de Rayos - X (XRD) . . . . .	31
3.3.2. Espectroscopía UV-Vís . . . . .	31
3.4. Cálculo de parámetros estructurales . . . . .	32
3.4.1. Distancia interplanar y tamaño de grano . . . . .	32
3.4.2. Parámetros de red . . . . .	33
3.5. Cálculo del ancho de banda de energía prohibida . . . . .	33

<b>4. Análisis de resultados</b>	<b>35</b>
4.1. Propiedades estructurales . . . . .	37
4.2. Propiedades ópticas . . . . .	45
<b>5. Conclusiones</b>	<b>53</b>
<b>6. Perspectivas a futuro</b>	<b>57</b>

# Índice de figuras

2.1. Estructura hexagonal wurtzita del ZnO . . . . .	11
2.2. Diagrama esquemático del tubo de descarga de gas . . . . .	12
2.3. Proceso físico de pulverización catódica . . . . .	13
2.4. Diagrama ilustrativo del sistema de pulverización catódica . . . . .	14
2.5. Diagrama esquemático de los principales procesos de los tratamientos térmicos; (a) Estado deformado, (b) Recuperación, (c) Parcialmente recristalizado, (d) Totalmente recristalizado, (e) Crecimiento del grano y (f) Crecimiento anormal del grano . . . . .	16
2.6. Deducción de la ley de Bragg . . . . .	18
2.7. Pico de difracción de un a) cristal real y c) un cristal ideal . . . . .	19
2.8. Interacción de radiación electromagnética en una muestra . . . . .	20
2.9. Transición directa de un semiconductor . . . . .	22
3.1. Blanco de ZnO . . . . .	27
3.2. Equipo de pulverización catódica . . . . .	28
3.3. Esquema del sistema de prueba para tratamientos térmicos. . . . .	29
3.4. Gráficas de temperatura vs tiempo, sensadas por el termopar en a) el lado izquierdo, b) en el centro y c) en el lado derecho del área donde se colocaron las muestras . . . . .	30
3.5. Sistema para el tratamiento térmico en atmósfera de aire . . . . .	31
3.6. Captura de pantalla del software PeakFit para la deconvolución de un difractograma . . . . .	32
3.7. Modelo de Tauc. Ajuste lineal para la determinación del ancho de banda de energía prohibida . . . . .	34
4.1. Patrones de difracción de las muestras de ZnO con 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 2.5 % at. Zr a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico en atmósfera de aire y c) con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno. . . . .	37
4.2. Identificación de $ZrO_2$ . Muestras: Curva 1a) 2.0 % sin tratamiento térmico; Curva 1b) 2.5 % sin tratamiento térmico; Curva 2a) 2.0 % con tratamiento térmico en atmósfera de aire; Curva 2b) 2.5 % con tratamiento térmico en atmósfera de aire; Curva 3a) 2.0 % con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno y Curva 3b) 2.5 % con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno. . . . .	40

4.3. Distancia interplanar de las muestras de ZnO con 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 2.5 % at. Zr. Curva 1: sin tratamiento térmico, curva 2: con tratamiento térmico en atmósfera de aire y curva 3: con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno . . . . .	41
4.4. Deconvoluciones de las muestras. a) 0.0% Sin tratamiento térmico, b) 1.0% con tratamiento térmico en atmósfera de aire y c) 2.0% con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno . . . . .	42
4.5. Tamaño de grano de las muestras de ZnO con 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 2.5 % at. Zr. Curva 1: sin tratamiento térmico, curva 2: con tratamiento térmico en atmósfera de aire y curva 3: con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno . . . . .	44
4.6. Parámetros de red $a$ y $c$ de las muestras de ZnO con 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 2.5 % at. Zr. Curva 1: sin tratamiento térmico, curva 2: con tratamiento térmico en atmósfera de aire y curva 3: con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno . . . . .	45
4.7. Espectros de transmitancia de las muestras de ZnO con 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 2.5 % at. Zr a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico en atmósfera abierta y c) con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno . . . . .	46
4.8. Espectros de transmitancia de las muestras de a) 0.0%, b) 0.1%, c) 0.5%, d) 1.0%, e) 2.0% y f) 2.5% . Curva 1: sin tratamiento térmico, curva 2: con tratamiento térmico en atmósfera de aire y curva 3: con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno. . . . .	48
4.9. Identificación de máximos y mínimos de una muestras para la aplicación del método de Swanepoel . . . . .	49
4.10. Ancho de banda de energía prohibida de las muestras de ZnO con 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 2.5 % at. Zr. Curva 1: sin tratamiento térmico, curva 2: con tratamiento térmico en atmósfera de aire y curva 3: con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno. . . . .	51

# Índice de tablas

3.1. <i>Cantidades de los reactivos utilizados para la fabricación de blancos.</i>	27
3.2. <i>Parámetros programados en el controlador para dar tratamientos térmicos.</i> . . . . .	30
4.1. <i>Posiciones, intensidades y ancho medio de pico (FWHM) de las películas sin y con tratamiento térmico.</i> . . . . .	43
4.2. <i>Datos para la determinación del espesor una de las muestras.</i> . . . .	50
4.3. <i>Espesores de las películas delgadas sin y con tratamiento térmico.</i> . .	50



# Capítulo 1

## Introducción



Los Óxidos Conductores Transparentes (TCO's, por sus siglas en inglés: Transparent Conducting Oxide) se han hecho cada vez más destacados en la fabricación de diversos dispositivos, como las celdas solares, sensores de gas y dispositivos de pantalla plana. La eficiencia y el rendimiento de estos dispositivos son en gran medida dependientes de las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales TCO. El óxido de indio impurificado con estaño (ITO, por sus siglas en inglés: Indium Tin Oxide) es el TCO más usado debido a su gran transparencia en el rango de luz visible y a su baja resistividad [1]. Sin embargo, recientemente el ITO se ha vuelto más caro debido a la alta demanda de este TCO en diferentes tipos de dispositivos, por lo cual se han buscado otras alternativas que puedan sustituir al ITO [1]. Uno de los materiales que es un fuerte candidato para ser empleado como TCO es el óxido de zinc (ZnO), el cual presenta alta estabilidad química, bajo costo e insignificante toxicidad [2]. Para mejorar las propiedades ópticas y eléctricas de ZnO, se han probado distintos elementos de impurificación como Al, Ga, In, F, Ti, Zr, Pb Hf y Cu [3]. Entre estos elementos, podríamos considerar que uno de los impurificantes más adecuados para el ZnO es el Zr por tres razones: (1) El  $Zr^{4+}$  (0.59 Å) tiene un radio iónico comparable al  $Zn^{2+}$  (0.60 Å) [4], por lo que si se incorpora de manera sustitucional entonces se tendría una distorsión mínima en la red. (2) El Zr no reacciona con el Zn, por lo que esta sustitución no da lugar a la formación de fases intermetálicas secundarias. (3) El Zr dona hasta dos electrones libres adicionales por ion cuando sustituye al Zn, por lo que al impurificar con Zr debería aumentar la densidad de portadores en ZnO [3].

Entre las técnicas de depósito que se han probado, la pulverización catódica por radiofrecuencia (RF) es la técnica más adecuada debido a un mejor control sobre la estequiometría y el depósito de película uniforme [5]. El sistema de pulverización catódica RF ha sido ampliamente utilizado para el crecimiento de películas delgadas de ZnO, sin embargo, en ocasiones estas películas delgadas no satisfacen completamente las propiedades de un material TCO. Esto se debe a que la técnica de crecimiento puede llegar a generar esfuerzos en la estructura modificando algunas propiedades del material; lo cual, bajo un tratamiento térmico, pueden mejorarse debido a la disminución de defectos estructurales. Dependiendo del tipo de atmósfera en la cual se lleve a cabo el tratamiento térmico pueden o no existir reacciones químicas que favorezcan alguna de las propiedades físicas del material. Por ejemplo, cuando las películas delgadas de ZnO impurificadas con Al reciben un tratamiento térmico en atmósfera de  $H_2$  sus propiedades eléctricas mejoran significativamente [6]. Por tal motivo en este trabajo se crecen películas delgadas de ZnO impurificadas con Zr y se investiga el efecto de los tratamientos térmicos en atmósfera de aire y de  $N_2$  sobre la estructura de películas, así como en sus propiedades ópticas.

## 1.1. Planteamiento del problema

Los TCO's combinan propiedades esenciales para la optoelectrónica moderna: permiten el paso de la luz visible y, al mismo tiempo, conducen electricidad. Los materiales con estas características son muy demandados para la fabricación de diversos dispositivos electrónicos, como pantallas, celdas solares, diodos emisores de luz, sensores ópticos, entre otros [7], [8].

En la actualidad, el ITO es el material TCO más utilizado en la industria electrónica debido a su alta conductividad ( $10^4$ - $10^5$  S/cm [9]) y elevada transparencia ( $> 85\%$  [9]). No obstante, la dependencia de la industria del ITO plantea problemas de disponibilidad de este material en el futuro debido a la rápida expansión del mercado optoelectrónico [10], así como al considerable impacto ambiental asociado a la extracción y procesamiento del indio, y al alto consumo energético que estos procesos requieren [11]. Por ello, surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales que puedan emplearse como TCO, asegurando la sostenibilidad y competitividad de la industria electrónica.

Estudios recientes han demostrado que el ZnO impurificado con Al es una buena alternativa al ITO como material TCO [12], [13]. Sin embargo, M. de la L. Olvera et al. [14] llevaron a cabo un estudio sobre la estabilidad química del ZnO impurificado con diferentes elementos, demostrando que el ZnO impurificado con Al es menos estable que el ITO, y que la impurificación con Zr podría ser una opción más favorable. A partir de estos resultados, surgió la necesidad de realizar investigaciones adicionales sobre películas delgadas de ZnO impurificado con Zr, con el objetivo de desarrollar un material TCO alternativo al ITO que ofrezca buena estabilidad térmica y química.

Hasta el momento, se han reportado películas de ZnO impurificadas con Zr en varios trabajos [15],[16]; sin embargo, aún existen retos no resueltos y se requiere mayor investigación para obtener un material con las propiedades necesarias que le permitan competir con TCO's comerciales como el ITO. Por ejemplo, H. Kim et al. [17] hallaron que, al reducir la resistividad del ZnO con la impurificación de Zr, también disminuyó la transmitancia óptica. Este fenómeno se atribuye a la absorción de luz por los portadores de carga libres, cuyo número aumenta con la impurificación de ZnO con Zr. Este hallazgo subraya la importancia de encontrar una metodología para el crecimiento de películas de ZnO impurificado con Zr, que permita equilibrar la conductividad eléctrica y la transparencia óptica, ya que ambas propiedades son fundamentales para diversas aplicaciones.

La búsqueda de parámetros para el crecimiento de películas delgadas de ZnO requiere una comprensión profunda de los mecanismos de interacción entre los átomos de Zr y la red de ZnO. Para contribuir a la solución de este reto, en el presente trabajo de tesis se planea sintetizar películas delgadas de ZnO impurificadas con Zr mediante la técnica de pulverización catódica por radiofrecuencia y someterlas a un tratamiento

térmico subsecuente en atmósfera de aire o nitrógeno, con el fin de estudiar los cambios estructurales y morfológicos relacionados con la interacción entre los átomos de Zr y la red de ZnO, así como investigar su influencia en las propiedades estructurales y ópticas del material obtenido.

## 1.2. Justificación

El óxido de zinc impurificado con Zr (ZnO:Zr) ha emergido como una alternativa prometedora al ITO para su uso como TCO en diversas aplicaciones, especialmente en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Por ejemplo, A. Herrera [18] reportó haber obtenido una transmitancia mayor al 80% en el espectro visible, baja resistividad ( $4.21 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ) y alta concentración de portadores ( $3.13 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) en películas delgadas de ZnO impurificadas con Zr mediante la técnica de pulverización catódica a temperatura ambiente. Por otra parte, en el estudio realizado por Nark-Eon Sung et al. [19] en donde analizaron el efecto de la temperatura de los tratamientos térmicos en las propiedades estructurales y ópticas de películas delgadas de ZnO:Zr se encontró que al incrementar la temperatura, la resistividad disminuyó significativamente (de  $10 \Omega \text{ cm}$  a  $0.1 \Omega \text{ cm}$ ) debido al incremento en el tamaño de grano. Sin embargo, aún no se ha creado un material TCO a base de ZnO con propiedades comparables a las del ITO, y existen relativamente pocos estudios sobre el ZnO impurificado con Zr, lo que hace que las investigaciones en esta dirección sean de relevancia.

La estructura cristalina de las películas delgadas es de gran importancia para entender sus propiedades físicas, químicas y eléctricas. La modificación de esta estructura, ya sea por la presencia de impurificantes o por diferentes tipos de defectos, tiene un impacto significativo en las propiedades de los materiales. Estos cambios pueden alterar sustancialmente las propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas y químicas de las películas, lo que a su vez afecta directamente su desempeño en diversas aplicaciones tecnológicas [20]. Por tal motivo, y como continuación del trabajo desarrollado por A. Herrera [18], los estudios de la microestructura y las propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO y ZnO impurificado con Zr, que se planea obtener en este trabajo de tesis mediante la técnica de pulverización catódica por radiofrecuencia, así como el análisis de los efectos de los tratamientos térmicos en atmósfera de aire o nitrógeno, son de importancia y pueden ser útiles para la obtención de un material TCO basado en ZnO para aplicaciones prácticas.

## 1.3. Hipótesis

Al impurificar el ZnO con Zr se espera una mínima distorsión en la red ya que el radio atómico del Zr es comparable al radio atómico del Zn. Al dar los tratamientos térmicos a las películas se espera que defectos presentes disminuyan debido a un reordenamiento atómico, además de que exista un crecimiento de grano. El hecho de hacerlo en atmósfera de aire y de  $\text{N}_2$ , permitirá observar los cambios ocasionados por

estas en la estructura de las películas, se espera que los tratamientos térmicos también influyan en el porcentaje de transmitancia de las muestras, así como en el ancho de banda de energía prohibida.

## 1.4. Objetivos

### 1.4.1. Objetivo general

Sintetizar películas delgadas de ZnO impurificadas con Zr a través la técnica de pulverización catódica por radiofrecuencia (RF) y estudiar la influencia de tratamientos térmicos en atmósfera de aire y en atmósfera de N<sub>2</sub> en su estructura y en sus propiedades ópticas.

### 1.4.2. Objetivos particulares

- Sintetizar películas delgadas de ZnO y ZnO impurificadas con Zr a temperatura ambiente a través de la técnica de pulverización catódica.
- Dar tratamientos térmicos en atmósfera de aire y de N<sub>2</sub> a las películas de ZnO y ZnO impurificado con Zr a 450°C, utilizando una rampa de calentamiento de 3°C/min.
- Utilizar la difracción de rayos X (XRD) para analizar y definir la estructura cristalina de las películas sintetizadas.
- Determinar la distancia interplanar y el tamaño de grano en las muestras antes y después de los tratamientos térmicos.
- Calcular los parámetros de la celda unitaria de las muestras, con y sin la aplicación de tratamientos térmicos.
- Evaluar las propiedades ópticas de las películas mediante espectroscopía UV-Vis, tanto en muestras tratadas térmicamente como en las no tratadas.
- Estimar el valor del ancho de banda de energía prohibida de las muestras sin y con tratamientos térmicos.

## 1.5. Metas

- Desarrollar habilidades para colaborar en equipo y gestionar el uso de reactivos químicos en entornos de laboratorio.
- Dominar la técnica de pulverización catódica para la creación de películas delgadas.

- Adquirir competencia en la operación de hornos y muflas para la realización de tratamientos térmicos.
- Capacitarse en la interpretación y el análisis de patrones de difracción.
- Aprender a manejar herramientas informáticas especializadas en el análisis de datos de difracción.
- Realizar un análisis comparativo para determinar la influencia de los tratamientos térmicos en la estructura cristalina de películas delgadas de ZnO y ZnO impurificadas con Zr.



# Capítulo 2

## Marco Teórico



## 2.1. Propiedades del ZnO

El ZnO es un semiconductor del tipo n y está clasificado como un óxido cerámico perteneciente a la familia II-VI. La estructura de este material es hexagonal tipo wurtzita como la que se muestra en la figura 2.1. Cada ion Zn (pequeñas esferas negras) está rodeado por un tetraedro de iones O (grandes esferas blancas), y viceversa, de modo que los átomos se encuentran suficientemente alejados para compensar la repulsión electrostática [21, 22]. La estructura cristalina pertenece al grupo espacial  $P6_3mc$  ( $C_{3v}^4$ ) [23] y está compuesta por la combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y de planos de átomos de zinc que se apilan a lo largo del eje  $c$ , con una distancia de separación entre estos de  $0.38c$ , siendo  $c$  el parámetro de red. Los parámetros de red para el ZnO, en condiciones normales de presión y temperatura, son de:  $a = 3.253\text{Å}$  y  $c = 5.213\text{Å}$  y sus coordenadas fraccionales son:  $\vec{a} = a(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$ ,  $\vec{b} = a(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$  y  $\vec{c} = a(0, 0, \frac{c}{a})$  [22].

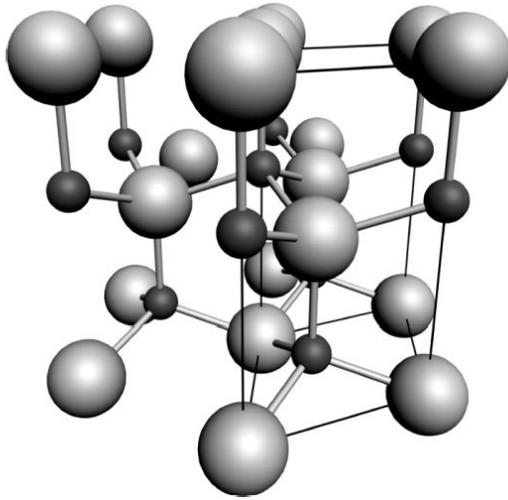


Figura 2.1. Estructura hexagonal wurtzita del ZnO [21].

Durante los años recientes se han investigado las propiedades eléctricas y ópticas de las películas de óxido de zinc. Por ejemplo, a temperatura ambiente: su ancho de banda de energía prohibida es de 3.37 eV [2], su energía de enlace del excitón (par electrón-hueco) es de 60 meV [2] y normalmente absorbe radiación por encima de 365.5 nm [24]. La impurificación de este material genera un desplazamiento en este límite a longitudes de onda más largas [24]. Impurificando al óxido de zinc, por ejemplo, con pequeñas cantidades de metales de transición (Zr, Cd, Ag, etc.), pueden producirse estructuras que emiten luz visible cuando se excitan con rayos-X o radiación UV [24]. El óxido de zinc también exhibe termoluminiscencia, catodoluminiscencia y fotoconductividad [24].

El ZnO posee una alta resistividad debido a las moléculas de oxígeno entre las caras cristalinas durante el proceso de crecimiento, creando una barrera de potencial en estas zonas que producen un efecto negativo sobre el proceso de conducción. Su conductividad se atribuye a una desviación de la estequiometría dada por la falta de oxígeno o por un exceso de zinc en la red cristalina. Estas propiedades eléctricas son modificables usando tratamientos térmicos a distintas atmósferas de gases o utilizando impurificantes donadores o aceptores [25].

## 2.2. Pulverización catódica

Los procesos típicos de depósito se clasifican en Procesos Físicos (PVD) que involucra las técnicas de: evaporación en vacío, ablación láser, epitaxia con haces moleculares (MBE) y pulverización catódica y los procesos químicos que están compuestos por el proceso de depósito químico de vapor (CVD) y el proceso de depósito de solvente químico.

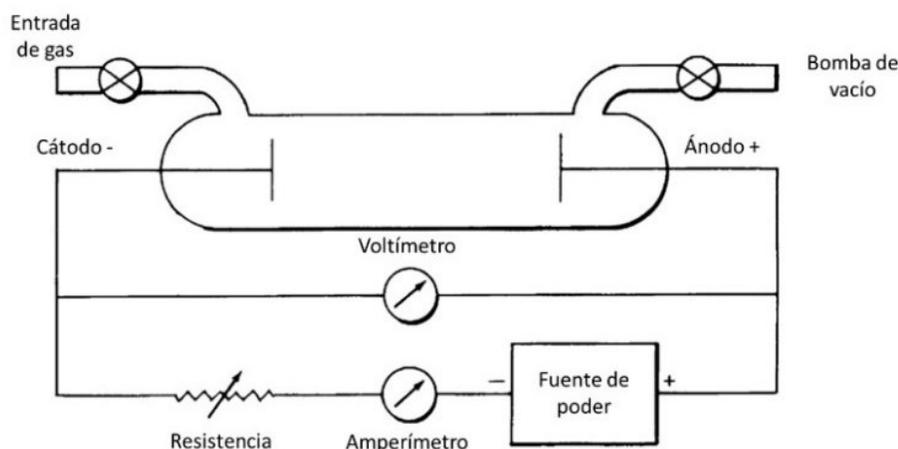


Figura 2.2. Diagrama esquemático del tubo de descarga de gas [26].

Grove observó por primera vez la pulverización catódica, también conocida como erosión catódica o *sputtering*, en un tubo de descarga de gas de corriente continua en 1852 ( figura 2.2). Descubrió que la superficie del cátodo del tubo de descarga se pulverizó por iones energéticos en la descarga de gas, y los materiales del cátodo se depositaron en la pared interna del tubo de descarga. En ese momento, la pulverización catódica se consideraba un fenómeno no deseado ya que el cátodo y la rejilla en el tubo de descarga de gas se destruyeron. Sin embargo, hoy se usa ampliamente para la limpieza y grabado de superficies, depósito de películas delgadas, análisis de la superficie y de la capa superficial, y fuentes de iones por pulverización [26].

Si un sólido o líquido a cualquier temperatura se somete a bombardeo con partículas atómicas de alta energía (normalmente iones), es posible que los átomos individuales adquieran suficiente energía a través de procesos de colisión para escapar de la superficie. Esta forma de provocar la expulsión de átomos de una superficie se llama pulverización catódica, en la figura 2.3 se muestra una imagen ilustrativa de este proceso.

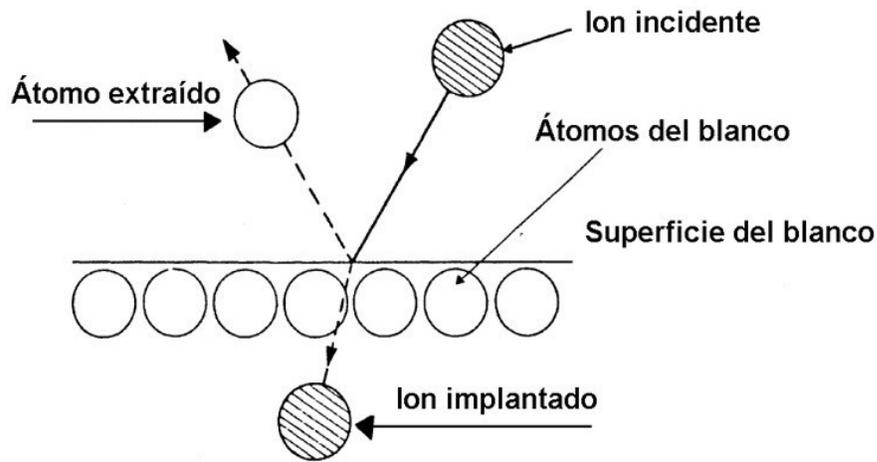


Figura 2.3. Proceso físico de pulverización catódica [26].

Los átomos expulsados de una superficie por pulverización catódica se pueden usar para depositar un recubrimiento sobre un sustrato [27]. Los sistemas de bombardeo iónico que se proponen para el depósito de películas delgadas incluyen al sistema de pulverización de corriente continua (CC), por radiofrecuencia (RF), magnetrón y el reactivo. Entre estos sistemas, el modelo más simple es el sistema de pulverización CC. Este sistema está compuesto por un par de electrodos planos (configuración de diodo), uno de los electrodos es un cátodo y el otro es el ánodo. La superficie frontal del cátodo está cubierta con el material del blanco para ser depositado. Los sustratos se colocan en el ánodo. La cámara del sistema está llena de gas inerte, típicamente gas argón a 5 Pa ( $4 \times 10^{-2}$  torr). El plasma se mantiene bajo la aplicación de una diferencia de potencial CC entre los electrodos. Los iones  $\text{Ar}^+$  generados en el plasma son acelerados hacia el cátodo y bombardean el blanco, lo que resulta en el depósito de las películas delgadas sobre los sustratos.

En este sistema, el blanco está compuesto de un metal, por lo cual el plasma (corriente flujo) se mantiene entre los electrodos. Sin embargo, al sustituir el blanco metálico por un blanco de un material aislante, el plasma no es capaz de sostenerse debido a una acumulación inmediata de carga superficial en el lado frontal del blanco aislante. Para mantener el plasma con este blanco, se sustituye la fuente de CC por una RF. Este sistema se llama sistema de pulverización de radiofrecuencia, en la figura 2.4 se

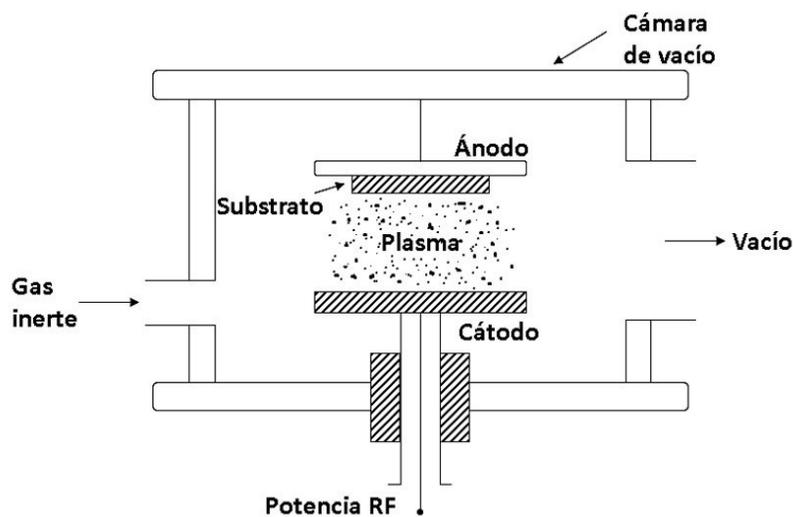


Figura 2.4. Diagrama ilustrativo del sistema de pulverización catódica [26].

muestra un esquema de este sistema [26].

### 2.3. Proceso de crecimiento de la película

Cualquier proceso de crecimiento de película delgada implica tres pasos principales: 1) La producción de las especies atómicas, moleculares o iónicas apropiadas, 2) el transporte de estas especies al sustrato a través de un medio y 3) la condensación sobre el sustrato, ya sea directamente o mediante una reacción química y/o electroquímica, para formar un sólido. El panorama general del proceso de crecimiento [26] surge de los diversos estudios experimentales y teóricos, y se puede presentar de la siguiente manera:

1. Las especies unitarias, al impactar contra el sustrato, pierden su componente de velocidad normal al sustrato (siempre que la energía incidente no sea demasiado alta) y son físicamente adsorbidas en la superficie del sustrato.
2. Las especies adsorbidas no están inicialmente en equilibrio térmico con el sustrato y se mueven sobre la superficie del sustrato. En este proceso interactúan entre sí, formando grupos más grandes.
3. Los cúmulos o núcleos, como se les llama, son termodinámicamente inestables y pueden tender a desorberse con el tiempo, dependiendo de los parámetros de crecimiento. Si los parámetros de crecimiento son tales que un cúmulo choca con otras especies adsorbidas antes de ser desorbido, comienza a crecer en tamaño. Después de alcanzar un cierto tamaño crítico, el cúmulo se vuelve termodinámicamente estable y se dice que se ha superado la barrera de nucleación. Este paso

que implica la formación de núcleos estables, quimisorbidos y de tamaño crítico se denomina etapa de nucleación.

4. Los núcleos críticos crecen en número y tamaño hasta que se alcanza una densidad de nucleación de saturación. La densidad de nucleación y el tamaño promedio del núcleo dependen de una serie de parámetros como la energía de las especies impactantes, la velocidad de impacto, las energías de activación de adsorción, desorción, difusión térmica y la temperatura, topografía y naturaleza química del sustrato. Un núcleo puede crecer tanto paralelo al sustrato por difusión superficial de las especies adsorbidas como perpendicular a él por choque directo de las especies incidentes. Sin embargo, en general, la tasa de crecimiento lateral en esta etapa es mucho mayor que la tasa de crecimiento perpendicular. Los núcleos crecidos se llaman islas.
5. La siguiente etapa en el proceso de formación de la película es la etapa de coalescencia, en la que las pequeñas islas comienzan a fusionarse entre sí en un intento de reducir la superficie del sustrato. Esta tendencia a formar islas más grandes se denomina aglomeración y se potencia al aumentar la movilidad superficial de las especies adsorbidas, por ejemplo, aumentando la temperatura del sustrato. En algunos casos, puede ocurrir la formación de nuevos núcleos en áreas recién expuestas como consecuencia de la coalescencia.
6. Las islas más grandes crecen juntas, dejando canales y agujeros de sustrato descubierto. La estructura de las películas en esta etapa cambia del tipo isla discontinua al tipo red porosa. Finalmente, cuando estos canales y agujeros logran cubrirse forman una película completamente continua.

## 2.4. Proceso de tratamiento térmico

La energía libre de un material cristalino se eleva durante la deformación por la presencia de dislocaciones e interfaces, y un material que contiene estos defectos es termodinámicamente inestable. Luego, si el material se calienta a una temperatura alta, es decir, si es sometido a un tratamiento térmico, los procesos activados como la difusión de estado sólido proporcionan mecanismos por los cuales los defectos pueden ser eliminados o alternativamente arreglados en configuraciones de menor energía (ver figura 2.5).

Al someter un material a una temperatura elevada, los defectos estructurales en la estructura disminuyen mediante la recuperación, mejorando así la cristalinidad del material en comparación al obtenido al crecerlo a temperatura ambiente. La recuperación generalmente implica solo una restauración parcial de propiedades debido a que la estructura de dislocación no se elimina por completo.

Otro proceso de restauración es la recristalización, en la cual se forman nuevos granos libres de dislocación dentro de la estructura deformada o recuperada. Estos

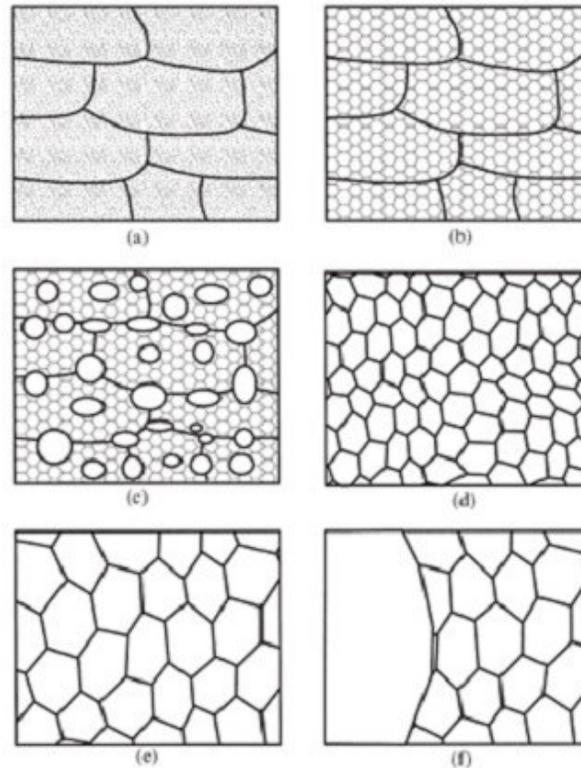


Figura 2.5. Diagrama esquemático de los principales procesos de los tratamientos térmicos; (a) Estado deformado, (b) Recuperación, (c) Parcialmente recrystalizado, (d) Totalmente recrystalizado, (e) Crecimiento del grano y (f) Crecimiento anormal del grano [28].

crecen y consumen a los granos viejos, resultando en una nueva estructura de grano con baja densidad de defectos. Aunque la recrystalización elimina las dislocaciones, el material todavía contiene los límites de grano que son termodinámicamente inestables. Un tratamiento adicional puede resultar en crecimiento de grano, en el cual los granos más pequeños se eliminan, los granos más grandes crecen, y los límites de grano asumen una configuración de energía más estable [28].

En gran medida, las propiedades mecánicas y el comportamiento de un material dependen del contenido y estructura de la dislocación, el tamaño de grano y la orientación o textura de grano, de las cuales los últimos dos están determinados principalmente por el proceso de recrystalización. La recrystalización suele ir acompañada de una reducción en la resistencia y la dureza de un material, así como en un aumento simultáneo de la ductilidad.

El crecimiento de tamaño de grano se puede dividir en dos tipos, el crecimiento normal de grano y el crecimiento anormal de grano o la recrystalización secundaria. El crecimiento normal de grano, en el que la microestructura se vuelve uniforme

es un proceso continuo. Después de un periodo inicial de crecimiento transitorio, la microestructura alcanza un estado casi estacionario en el que la distribución de tamaño de grano tiene una forma invariable cuando se expresa en términos del tamaño de grano promedio. Durante el crecimiento anormal del grano, que es un proceso discontinuo, algunos granos en la microestructura crecen y consumen la matriz de granos más pequeños desarrollándose una distribución de tamaño de grano bimodal. Sin embargo, eventualmente esos granos impactan y el crecimiento normal de grano puede reanudarse.

Uno de los factores que afecta el crecimiento de grano es la temperatura, en el que el crecimiento de grano implica la migración de las fronteras de grano y, por lo tanto, la cinética está más influenciada por la dependencia de la temperatura de la movilidad de la frontera. Debido a que la fuerza motriz para el crecimiento del grano es generalmente muy pequeña, el crecimiento significativo del grano a menudo se encuentra a temperaturas muy altas. La textura, los solutos y partículas, y el tamaño de la muestra son otros factores que afectan el crecimiento del tamaño de grano [29].

## 2.5. Difracción de Rayos-X

La difracción de rayos X es una herramienta para la investigación de la estructura fina de la materia. Esta técnica tuvo sus inicios en el descubrimiento de von Laue en 1912, quien predijo que los átomos de una sola muestra de cristal difractarían un haz de rayos-X monocromático, dando una serie de rayos difractados cuyas direcciones e intensidades serían dependientes de la estructura reticular y la composición química del cristal. Al principio, la difracción de rayos X se usó solo para la determinación de la estructura cristalina, sin embargo, hoy el método se aplica a problemas tan diversos como el análisis químico, la medida de esfuerzos, y para el estudio de los equilibrios de fase, la medición de tamaño de partícula, y la determinación de la orientación de un cristal o el conjunto de orientaciones en un agregado policristalino [29].

W.L. Bragg presentó una sencilla explicación para los haces difractados de un cristal. En la figura 2.6 se muestra un esquema ilustrativo que explica la ley de Bragg [30]. En un principio se pueden ver los planos paralelos de átomos cuyos índices de Miller son los mismos y los planos están separados por la distancia interplanar  $d$ . Al incidir un haz monocromático y en fase de longitud de onda  $\lambda$  a un ángulo  $\theta$  en los puntos  $P$  y  $Q$ , dos rayos son dispersados por estos átomos a un ángulo  $\theta$ , considerando como de si tratase de un espejo ligeramente plateado. Para que exista interferencia constructiva, los rayos dispersados tienen que seguir en fase, lo cual ocurre solo si la diferencia de camino óptico equivale a un número entero  $n$  de la longitud de onda.

La diferencia de trayectos correspondientes a los rayos dispersados en planos adyacentes es la distancia entre los puntos  $S$  y  $T$  pasando por el punto  $Q$ , es decir,  $2d\sin\theta$ , midiéndose  $\theta$  a partir del plano, de modo que:

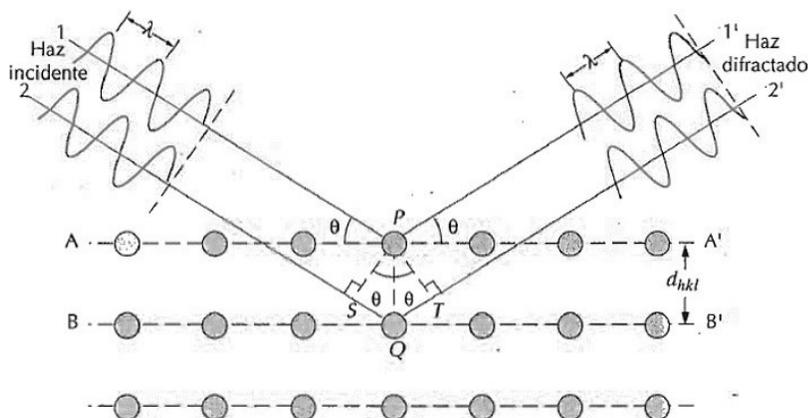


Figura 2.6. Deducción de la ley de Bragg [30].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

Esta es la ley de Bragg, que puede satisfacerse solo para longitudes de onda  $\lambda < 2d$ . Por esta razón, no podemos utilizar luz visible. Aunque la reflexión en cada plano es especular, solo para ciertos valores de  $\theta$ , las reflexiones procedentes de todos los planos paralelos se sumarán en fase para dar un haz reflejado intenso. Si todos los planos fuesen reflectores perfectos, solo el primero de cada conjunto de planos paralelos “vería” la radiación y se reflejaría cualquier longitud de onda. La ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red [31].

### 2.5.1. Cálculo del tamaño de grano de películas delgadas

En la figura 2.7 a) se muestra un pico de difracción de un cristal real, en el que existen haces difractados en ángulos cercanos a  $\theta$ , mientras que, figura 2.7 b) muestra cómo se vería un pico de difracción de un cristal en una situación ideal, en la que los haces incidentes se reflejarían en una sola dirección [32]. La fórmula de Scherrer es una relación mediante la cual es posible determinar el tamaño de partícula de un cristal real, y establece que el ancho medio de pico (FWHM, por sus siglas en inglés: Full Width at Half Maximum) es inversamente proporcional al tamaño de partícula, es decir:

$$T.G. = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (2.2)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y 0.9 es un factor ya establecido.

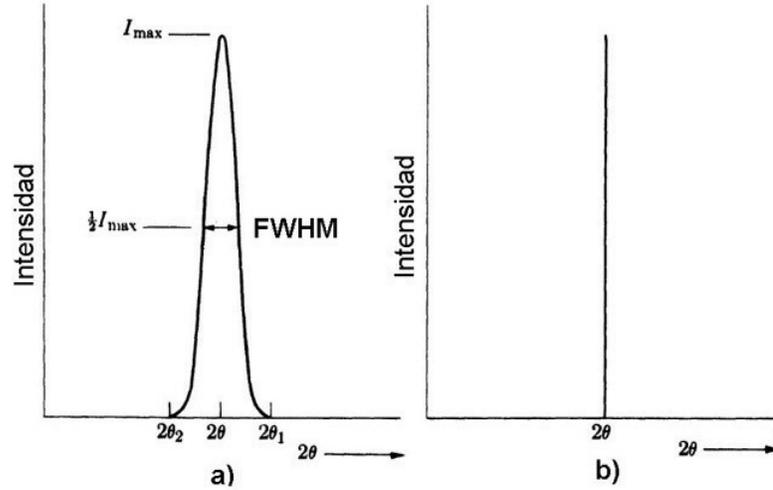


Figura 2.7. Pico de difracción de un a) cristal real y b) un cristal ideal [32].

### 2.5.2. Cálculo de los parámetros de red

Una fórmula general para obtener los parámetros de red, surge a partir de la combinación de la ley de Bragg (ecuación 2.1) y de la ecuación de la distancia entre planos de una red hexagonal (ecuación 2.3) [33].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[ \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.3)$$

Dando como resultado las ecuaciones que determinan los parámetros de red  $a$  y  $c$  en función de  $\theta$  y de los índices de Miller  $(hkl)$  de los planos (ecuaciones 2.4 y 2.5).

$$a = \frac{\lambda}{\text{sen}\theta} \left[ \frac{h^2 + hk + k^2}{3} + \left(\frac{c}{a}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

$$c = \frac{\lambda}{\text{sen}\theta} \left[ \frac{h^2 + hk + k^2}{3\left(\frac{a}{c}\right)^2} + l^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

## 2.6. Transmitancia y absorbancia

Cuando una onda electromagnética incide sobre un material puede ocurrir que parte de la radiación sea reflejada (reflexión), otra parte de ella sea propagada en el medio y a su vez, ésta pueda ser absorbida (absorción) o transmitida (transmisión) (ver figura 2.8).



Figura 2.8. Interacción de radiación electromagnética en una muestra [34].

La cantidad absorbida es la relación entre la radiación de la onda incidente  $I_0$  y la transmitida  $I$ , y se expresa como transmitancia o absorbancia. Normalmente, la transmitancia se da en porcentaje y se define como:

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2.6)$$

Y la absorbancia está dada por:

$$A = -\log T \quad (2.7)$$

Ya que parte de la radiación incidente es absorbida, la radiación transmitida es atenuada decreciendo con la distancia  $t$  recorrida por la onda electromagnética y se describe mediante la ecuación de Beer (ecuación 2.8):

$$I = I_0 e^{-at} \quad (2.8)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción propio del material y varía con la longitud de la onda de la radiación incidente, y  $t$  es el espesor del material.

La absorción implica transiciones electrónicas que dependen de la estructura de bandas de energía del material. La energía cinética de un electrón está relacionada con su momento mediante la siguiente expresión:

$$E = \frac{p}{2m_e^*} \quad (2.9)$$

donde  $m_e^*$  es la masa efectiva del electrón. De la mecánica cuántica, el momento del electrón está dado por:

$$p = k\hbar \quad (2.10)$$

con  $k$  como la magnitud del vector de onda y  $\hbar$  la constante de Planck. Sustituyendo la ecuación 2.10 en la ecuación 2.9 se obtiene la dependencia parabólica de  $E$  sobre  $k$ :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2.11)$$

La dependencia parabólica que existe entre la energía y el momento se muestra en la figura 2.9, cuya transición es directa.

La transición directa ocurre cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se dan para el mismo valor de  $k$ . Un fotón con energía  $h\nu$  incide en el cristal provocando que un electrón se excite, habiendo conservación de energía y de momento (ecuaciones 2.12 y 2.13):

$$h\nu = E_f - |E_i| = E_g \quad (2.12)$$

$$\hbar k_f = \hbar k_i + \hbar k_{fot} \quad (2.13)$$

Ya que el momento del fotón  $k_{fot}$  es muy pequeño comparado con el momento del electrón, éste es despreciable y  $k_f = k_i$ . Con esto se puede decir que las transiciones son saltos verticales que se manifiestan como un incremento rápido en la absorción

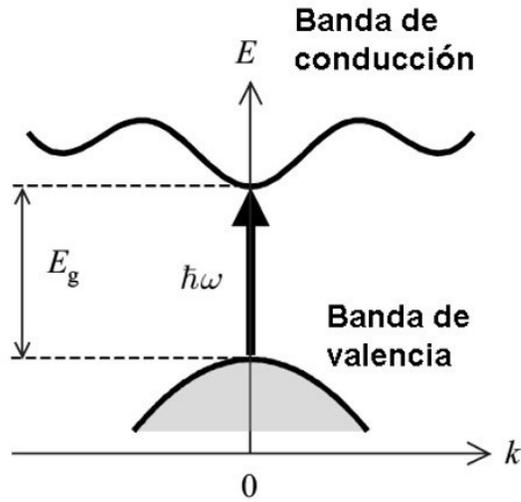


Figura 2.9. Transición directa de un semiconductor [34].

dando lugar al borde de absorción, el cual es empleado para el cálculo de la energía del ancho de banda de energía prohibida  $E_g$  por medio de la fórmula de Tauc:

$$(ahv)^2 = \beta(hv - E_g) \quad (2.14)$$

donde  $\beta$  es una constante. La energía  $E_g$  se obtiene de la gráfica  $(ahv)^2$  vs  $hv$  al realizar un ajuste lineal en una región específica, en la cual la intersección de dicho ajuste con el eje de la energía  $hv$  es el valor de la energía  $E_g$  del material [35].

# Capítulo 3

## Metodología



## 3.1. Crecimiento de películas delgadas

### 3.1.1. Limpieza de sustratos

Las películas delgadas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio Corning de dimensiones 1 in x 3 in. La limpieza de estos consistió de dos etapas: el desengrasado y el ataque químico.

- Desengrasado.

Antes de iniciar con el lavado de vidrios, se revisó cada uno de ellos para verificar que no estuvieran rayados o con manchas. Una vez realizada la revisión, los sustratos fueron lavados individualmente con agua y jabón industrial tallándolos con una esponja suave para evitar rayarlos y posteriormente enjuagarlos, primero con agua de la llave y en seguida con agua destilada. Una vez enjuagados, los vidrios fueron colocados en cajas coplin, cuidando que tuvieran el menor contacto entre sí. Se añadió mezcla crómica (la cual consiste en una solución de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) y ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ )) cubriendo en su totalidad a los sustratos y se dejaron reposar en este estado durante 24 horas, pasado este tiempo los sustratos fueron enjuagados con agua destilada, asegurándose de que no hubiera residuos de mezcla crómica.

- Ataque químico

Después de haber enjuagado perfectamente los vidrios, se colocaron en vasos de precipitado de manera vertical. Se agregó una mezcla de agua con ácido nítrico ( $HNO_3$ ), en una proporción de 3:1, la cual cubrió por completo los vidrios. En seguida, se colocó el vaso sobre una parrilla eléctrica llevándolo a ebullición durante 3 horas. Pasado este tiempo, se dejó enfriar la solución y los vidrios a temperatura ambiente, para luego, ser enjuagados con agua destilada, verificando que no hubiera residuos de ácido. Finalmente, cada uno de los vidrios fueron enjuagados con etanol y colocados en un frasco con esta misma sustancia para su uso posterior.

### 3.1.2. Fabricación de blancos

Para el crecimiento de películas delgadas, se fabricaron blancos de ZnO con impurificación de Zr en distintos porcentajes. Los reactivos utilizados fueron polvos de ZnO y de  $ZrO_2$  marca SIGMA ALDRICH, ambos con pureza del 99 %. Las dimensiones del blanco requeridas por el equipo de pulverización catódica en donde fueron crecidas las películas son de: 2 pulgadas de diámetro y aproximadamente 1/8 de pulgada de espesor, por lo cual los blancos elaborados requerían el uso de 18 g de polvo. Sabiendo esta cantidad, se realizaron los cálculos para determinar los gramos necesarios de cada reactivo para la obtención de blancos de ZnO con 0.0 %, 0.1 %, 0.5 %, 1.0 %, 2.0 % y 2.5 % at. de Zr.

Primero se calculó la cantidad requerida de  $ZrO_2$  mediante los siguientes pasos:

Siendo  $p$  el porcentaje de Zr requerido de un total de 18 g, se calculó la cantidad de gramos de Zr correspondiente mediante la siguiente ecuación:

$$g \text{ de } Zr [g] = \frac{18p}{100} [g]$$

Se realizó la conversión de gramos a moles de Zr de la siguiente manera:

$$\text{moles de } Zr [mol] = \frac{18p}{100} g \text{ de } Zr \left| \frac{1 \text{ mol } Zr}{91.224 \text{ g } Zr} \right.$$

donde 91.224 g corresponde a la masa atómica del Zr.

Se estimó la cantidad de moles de  $ZrO_2$  correspondiente a la cantidad de moles de Zr del paso anterior.

$$\text{moles de } ZrO_2 [mol] = \frac{18p}{100} g \text{ de } Zr \left| \frac{1 \text{ mol } Zr}{91.224 \text{ g } Zr} \right| \frac{1 \text{ mol } ZrO_2}{1 \text{ mol } Zr}$$

Como último pasó, se convirtieron los moles de  $ZrO_2$  a gramos:

$$g \text{ de } ZrO_2 [g] = \frac{18p}{100} g \text{ de } Zr \left| \frac{1 \text{ mol } Zr}{91.224 \text{ g } Zr} \right| \frac{1 \text{ mol } ZrO_2}{1 \text{ mol } Zr} \left| \frac{123.218 \text{ g } ZrO_2}{1 \text{ mol } ZrO_2} \right.$$

donde 123.218 es la masa atómica del  $ZrO_2$ .

Una vez obtenida la cantidad de gramos a utilizar de  $ZrO_2$ , se calculó la cantidad de ZnO mediante la siguiente resta:

$$g \text{ de } ZnO [g] = 18 [g] - g \text{ de } ZrO_2 [g].$$

En la tabla 3.1 se muestran las cantidades obtenidas de cada reactivo con respecto al porcentaje de Zr en los blancos de ZnO. Para la fabricación de cada blanco se hizo una mezcla de los reactivos con las cantidades señaladas en la tabla 3.1.

Posteriormente, esta mezcla fue colocada en un montaje que se llevó a una prensa hidráulica bajo una presión de 12 toneladas, durante 10 minutos. En total se fabricaron 6 blancos como el que se muestra en la figura 3.1.

Tabla 3.1. *Cantidades de los reactivos utilizados para la fabricación de blancos.*

% at. Zr en el blanco	ZnO [g]	ZrO <sub>2</sub> [g]
0	18.0000	0.0000
0.1	17.9757	0.0243
0.5	17.9784	0.1216
1	17.7569	0.2431
2	17.5138	0.4862
2.5	17.3922	0.6078

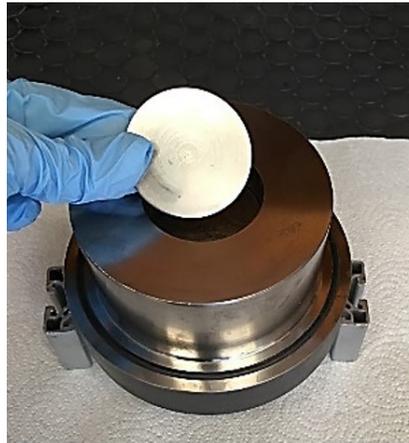


Figura 3.1. Blanco de ZnO.

### 3.1.3. Crecimiento de las películas delgadas

Las películas delgadas de ZnO y ZnO impurificadas con Zr fueron crecidas a temperatura ambiente mediante el equipo de pulverización catódica RF a temperatura ambiente (figura 3.2). Después de colocar el blanco en el cátodo y el sustrato en el ánodo, con una distancia de separación entre ellos de 5 cm, la cámara fue cerrada y evacuada a una presión de  $5 \times 10^{-5}$  torr por una bomba turbomolecular. Posteriormente, se introdujo el gas inerte (Ar), con un flujo de 11 sccm (standard cubic centimeters per minute), alcanzando una presión de trabajo  $\sim 5 \times 10^{-3}$  torr con potencia de radiofrecuencia de 100 W. Antes de iniciar el crecimiento, se efectuó

una pre-pulverización de 5 minutos, esto con el fin de eliminar contaminantes que pudiera tener la superficie del blanco, así como para estabilizar el sistema y alcanzar las condiciones óptimas. Todos los crecimientos de las películas se realizaron durante 1 h.

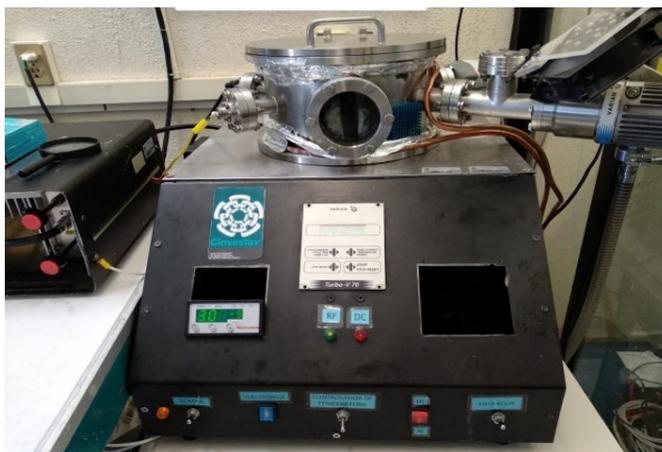


Figura 3.2. Equipo de pulverización catódica.

## 3.2. Tratamientos térmicos

Después del crecimiento de las películas delgadas, los vidrios fueron seccionados en cuatro partes iguales, obteniendo muestras de 1 x 3/4 de pulgada. El proceso de tratamientos térmicos se dividió en dos partes: en pruebas y en los tratamientos térmicos.

### 3.2.1. Pruebas

El equipo utilizado fue un Horno horizontal HT 100 marca SEV<sup>®</sup>. Antes de realizar dichos tratamientos, primero se realizaron pruebas para verificar que las condiciones de los tratamientos fueran iguales para todas las muestras. Estas pruebas consistieron en colocar un termopar en los extremos y en el centro del área del tubo donde fueron colocadas las muestras, como se ilustra en el esquema de la figura 3.3. En cada uno de estos sitios se sensó la temperatura con el fin de verificar que el gradiente de temperatura fuera el antes programado.

El controlador se programó de la siguiente manera: a partir de la temperatura ambiente ( $\sim 19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), esta debería de incrementarse con una rampa de  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta llegar a los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Al llegar a esta temperatura, esta debía conservarse durante 30 minutos, para después pasar al proceso de enfriamiento, en cual, la temperatura debería de llegar a los  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  con un descenso de  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

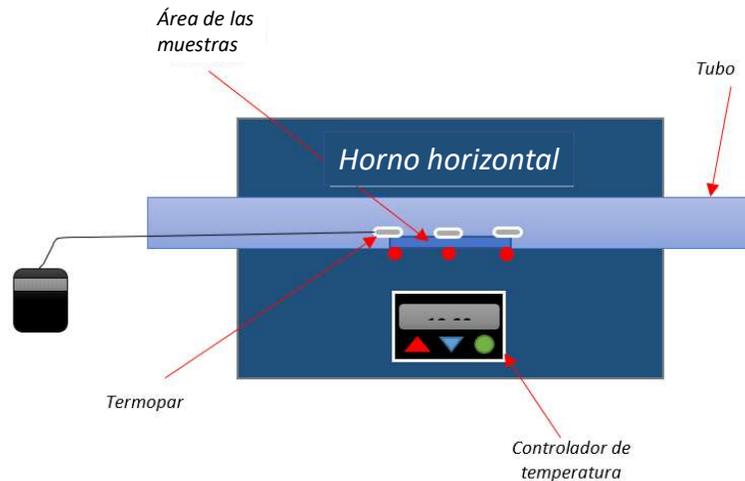


Figura 3.3. Esquema del sistema de prueba para tratamientos térmicos.

En la figura 3.4 se presentan las gráficas de las temperaturas vs tiempo que fueron sensadas por el termopar en el lado izquierdo, en el centro y en el lado derecho del área donde se colocaron las muestras, la distancia entre el centro y los lados laterales fue de 2.4 pulgadas. Las líneas verdes, rojas y azules corresponden a los ajustes lineales de las temperaturas sensadas. De acuerdo al ajuste, la rampa de calentamiento (línea verde) fue de  $2.87\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $3.23\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y  $2.79\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , respectivamente. Después, para el proceso de estabilización, la temperatura promedio fue de  $206.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  en el centro, y de  $184\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $179\text{ }^{\circ}\text{C}$  para el lado izquierdo y derecho, respectivamente. Es decir, hubo una variación de temperatura de  $\sim 24.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  entre los extremos y el centro del área medida, lo cual pudo deberse a las corrientes de aire que había en el momento de la medición, ya que en este proceso de las pruebas no se utilizaron bridas para cubrir los lados del tubo. Tomando en cuenta que el proceso de los tratamientos térmicos tendría una mayor duración permitiendo así una mejor estabilización de la temperatura y que, además tendría mejores condiciones de aislamiento, ya que se le colocaron bridas a los extremos del tubo con lo cual la variación de la temperatura en el área de las muestras fuera menor, se prosiguió a dar los tratamientos térmicos, primero en atmósfera de aire y posteriormente en atmósfera de nitrógeno.

### 3.2.2. Tratamientos térmicos en atmósfera de aire y en atmósfera de nitrógeno

Para dar tratamiento térmico en atmósfera de aire a las películas delgadas (figura 3.5), primero se tomó un grupo de muestras de 0.0 %, 0.1 %, 0.5 %, 1.0 %, 2.0 % y 2.5 % at. Zr de impurificación en el blanco y se colocaron cuidadosamente en un tubo de vidrio de cuarzo, ya que es un material muy frágil pero resistente a temperaturas de  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A este tubo se le coloraron bridas en los extremos para evitar variaciones en

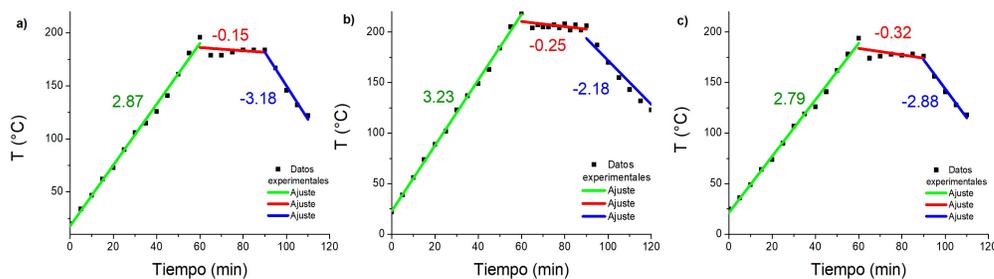


Figura 3.4. Gráficas de temperatura vs tiempo, sensadas por el termopar en a) el lado izquierdo, b) en el centro y c) en el lado derecho del área donde se colocaron las muestras.

la temperatura. Antes de iniciar el tratamiento, el controlador del horno se programó con los parámetros mostrados en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. *Parámetros programados en el controlador para dar tratamientos térmicos.*

PSP0	23°C
CPT1	142 min
PSP1	450° C
CPT2	60 min
PSP2	450° C
CPT3	117 min
PSP3	100° C

Al dar inicio, la temperatura se incrementó con una rampa de aproximadamente 3 °C/minuto desde 23 °C a 450 °C. Se eligió esta temperatura, ya que a los 500 °C el sustrato tiende a deformarse. Posteriormente, se mantuvieron los 450 °C durante una hora. Para el enfriamiento, se controló la temperatura hasta llegar a 100 °C con un descenso de aproximadamente 3 °C/min y el resto dejó de controlarse.

Para el tratamiento en atmósfera de N<sub>2</sub>, se colocó un segundo grupo de muestras de 0.0 %, 0.1 %, 0.5 %, 1.0 %, 2.0 % y 2.5 % de impurificación, del mismo modo que se hizo en el tratamiento anterior, excepto que, para el suministro de gas se conectó un tanque de Nitrógeno Cromatográfico con pureza del 99.99 % al flujómetro. Antes de iniciar el tratamiento, se estabilizó el gas durante 5 minutos observando el burbujeo apoyándose de un matraz con agua conectado a la salida de la vía de gas. Durante



Figura 3.5. Sistema para el tratamiento térmico en atmósfera de aire.

el tratamiento térmico, el gas se mantuvo con una presión de 50 psi en el regulador y se fijó un flujo de 20 l/h; las condiciones de temperatura fueron las mismas que se utilizaron en el tratamiento térmico en atmósfera de aire.

### 3.3. Caracterización

Se realizó el estudio de las propiedades estructurales y propiedades ópticas de las películas delgadas mediante las técnicas de caracterización que se muestran a continuación.

#### 3.3.1. Difracción de Rayos - X (XRD)

La caracterización cristalográfica de las películas delgadas sin y con tratamientos térmicos se llevaron a cabo mediante la difracción de rayos X en el difractómetro Rigaku, con fuente de  $CuK\alpha_1$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). El intervalo de medición fue de  $2\theta = 25^\circ - 70^\circ$  usando un tamaño de paso de  $0.02^\circ$ , operando a 30 KV con una corriente de 20 mA. Los difractogramas obtenidos fueron comparados con la base de datos de Archivos de -Difracción de Polvos (PDF, por sus siglas en inglés: Powder Diffraction Files) para identificar las fases cristalinas.

#### 3.3.2. Espectroscopía UV-Vis

Los espectros de transmitancia fueron obtenidos mediante el espectrómetro Uv-Vis Perkin-Elmer Lambda-2. El intervalo de medición fue de 300 nm a 1100 nm.

### 3.4. Cálculo de parámetros estructurales

Con el fin de analizar los patrones de difracción de rayos X se deconvolucionó cada uno de los difractogramas utilizando el software Peak Fit<sup>®</sup>. Para las deconvoluciones se emplearon funciones lorentzianas debido a que su perfil fue el que mejor se ajustó a los picos de difracción. Además, se tomó una línea de base, en este caso se seleccionó una de tipo lineal, para quitar el la señal del fondo en los difractogramas. Los picos de difracción fueron ajustados manualmente con los cursores del programa y después se hizo un reajuste automático con el software hasta obtener un coeficiente de correlación alrededor de 0.98, esto con el fin de obtener los valores del *FWHM* y de  $2\theta$  más precisos. En la figura 3.6 se muestra una captura de pantalla del software Peak Fit<sup>®</sup> como ejemplo de las deconvoluciones realizadas.

Al obtener dichos valores, los cuales son fundamentales para el cálculo de los parámetros estructurales, se determinó: la distancia interplanar, el tamaño de grano y los parámetros de red para poder observar las variaciones estructurales provocadas por la incorporación de Zr así como por los tratamientos térmicos.

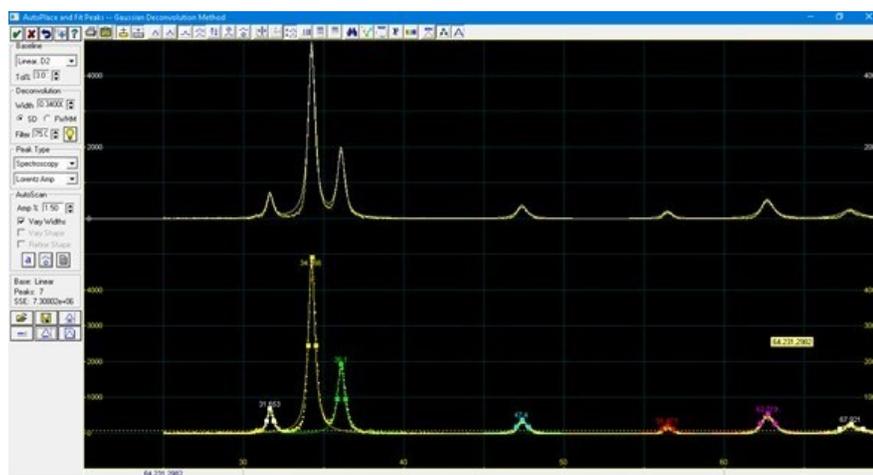


Figura 3.6. Captura de pantalla del software PeakFit para la deconvolución de un difractograma.

#### 3.4.1. Distancia interplanar y tamaño de grano

Teniendo los valores del *FWHM* y de las posiciones  $2\theta$  de los picos de los difractogramas, a partir de la ley de Bragg (ecuación 2.1) se calculó la distancia interplanar del plano (002). Luego, con estos valores y mediante la fórmula de Scherrer (ecuación 2.2) se determinó el tamaño de grano de cada una de las muestras.

### 3.4.2. Parámetros de red

Para el cálculo de los parámetros de red, primero, utilizando los índices de Miller de los planos (100) y (002) se resolvió para 'a' y 'c', respectivamente, la ecuación de distancia interplanar de la red hexagonal (ecuación 2.3). Obteniendo así, una primera aproximación de los parámetros de red. Posteriormente, estos valores fueron sustituidos en las ecuaciones de parámetros de red (ecuaciones 2.4 y 2.5), obteniendo los nuevos parámetros correspondientes a cada una de las diferentes direcciones ( $hkl$ ) observadas en los difractogramas.

Finalmente, en el software OriginPro<sup>®</sup> se graficaron los valores de los parámetros de red 'a' y 'c' vs  $\frac{1}{2} \left[ \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right]$  y se realizó un ajuste lineal para obtener la ordenada al origen, cuyos valores corresponden a 'a' y 'c', respectivamente.

## 3.5. Cálculo del ancho de banda de energía prohibida

Antes calcular el ancho de banda de energía prohibida, primero fue necesario hacer una aproximación del espesor de las muestras. Para dicha aproximación se siguió el método de Swanepoel [36], el cual se describe a continuación:

Por medio del software OriginPro<sup>®</sup> se halló la longitud de onda correspondiente a cada uno de los máximos y los mínimos de los espectros de transmitancia y se ordenaron en forma descendente.

Con estos datos, los máximos y mínimos se realizó el cálculo del índice de refracción de la película, mediante la siguiente ecuación:

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

Donde:

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (3.2)$$

con  $s = 1.5$ , que es el índice de refracción del sustrato. Luego, considerando dos longitudes de onda adyacentes y utilizando la ecuación:

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (3.3)$$

Donde  $n_1$  y  $n_2$  son los índices de refracción del ZnO de las longitudes de onda  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  respectivamente, fue posible determinar algunas aproximaciones del espesor  $t$ . Finalmente, para obtener el espesor definitivo, se calculó el promedio de los valores obtenidos con la ecuación 3.3.

Una vez determinado el espesor, se prosiguió al cálculo del coeficiente de absorción  $\alpha$ , y de la energía del fotón  $h\nu$  mediante las ecuaciones 3.4 y 3.5, respectivamente. Donde  $T$  es el porcentaje de transmitancia,  $d$  el espesor de la película medido en cm,  $e$  el número de Euler y  $\lambda$  la longitud de onda.

$$\alpha = \frac{\log \frac{1}{T}}{t \log e} \quad (3.4)$$

$$h\nu = \frac{1240.5}{\lambda} \quad (3.5)$$

Posteriormente, a partir del modelo de Tauc (ecuación 2.14), se graficó  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  y se realizó un ajuste lineal en la región de mayor pendiente como se muestra en la figura 3.7. La extrapolación de esta línea recta interceptó el eje  $h\nu$  para dar el valor del ancho de banda de energía prohibida  $E_g$ .

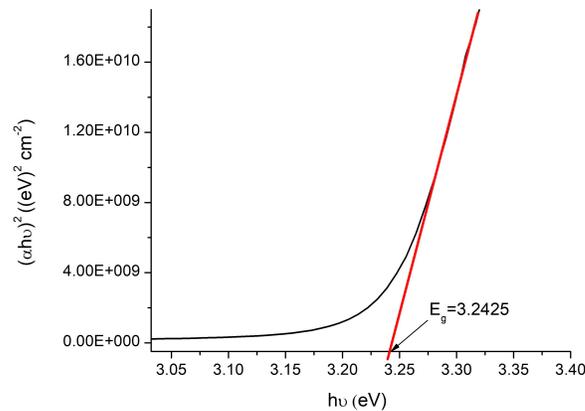


Figura 3.7. Modelo de Tauc. Ajuste lineal para la determinación del ancho de banda de energía prohibida.

## Capítulo 4

### Análisis de resultados



La presentación y el análisis de los resultados obtenidos en este trabajo se discuten en dos secciones. En la primera se muestran los resultados y el análisis de las propiedades estructurales de las películas delgadas en donde se observan los cambios en la estructura reticular del ZnO al ser impurificado con Zr, así como los cambios que proveen los tratamientos térmicos. En la segunda sección se presentan las propiedades ópticas como transmitancia y el ancho de banda prohibida.

## 4.1. Propiedades estructurales

El análisis estructural se llevó a cabo a partir de los estudios realizados de difracción de rayos-X (XRD), de los cuales se obtuvieron los difractogramas de los tres grupos de películas mostrados en la Fig. 4.1: películas sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico en atmósfera de aire y con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno.

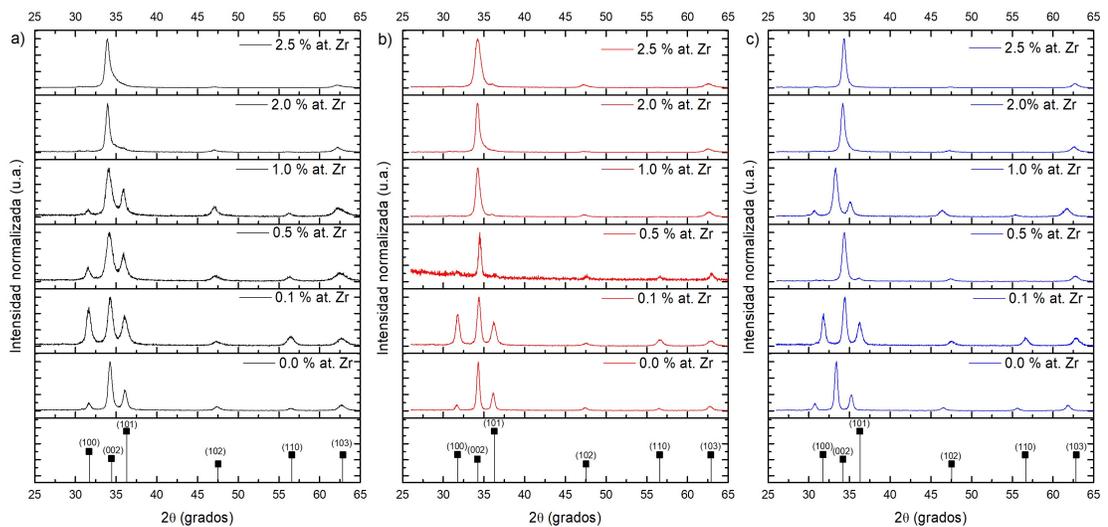


Figura 4.1. Patrones de difracción de las muestras de ZnO con 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 2.5 % at. Zr a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico en atmósfera de aire y c) con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno.

La figura 4.1 a) muestra los patrones de difracción correspondientes a las películas delgadas que no fueron sometidas a tratamientos térmicos. Los difractogramas fueron comparados con los archivos de difracción de polvos (PDF por sus siglas en inglés: Powder Diffraction Files) (PDF 65-3411) utilizando el programa MDI Jade 5.0, se identificó que todas las muestras sin tratamiento térmico presentan una estructura hexagonal wurtzita, cuyo pico de mayor intensidad correspondiente al plano (002). Además, se observa que todas son películas policristalinas cuya orientación preferencial es el eje c, es decir, perpendicular al sustrato.

Las posiciones del pico más intenso (002) de las películas de 0.0 %, 0.1 %, 0.5 %, 1.0 %, 2.0 % y 2.5 % at. Zr corresponden a los valores  $2\theta$  de  $34.24^\circ$ ,  $34.26^\circ$ ,  $34.22^\circ$ ,  $34.10^\circ$ ,  $34.02^\circ$  y  $33.92^\circ$ , respectivamente. De acuerdo a estos datos y a la figura 4.1, cuando existe un incremento en el porcentaje de impurificación de Zr, los valores de  $2\theta$  tienden a valores más pequeños. Esto se asocia a cambios en la distancia interplanar, los cuales se discutirán más adelante.

Además del pico principal, los difractogramas de las muestras de 0.0 %, 0.1 %, 0.5 % y 1.0 % at. Zr exhiben cinco picos, que corresponden a los planos (100), (101), (102), (110) y (103). Sin embargo, en las muestras de 2.0 % y 2.5 % at. Zr, el pico (110) no es observado. Las diferencias que existen entre los difractogramas de las muestras sin tratamiento térmico proporcionan una clara indicación de que la impurificación con Zr modifica la microestructura de las películas debido a la diferencia de radios iónicos [37] de  $Zr^{4+}$  (0.59 Å) y  $Zn^{2+}$  (0.60 Å), o bien, por la posición en la que el Zr se ha incorporado a la red [6].

También, se puede observar que la intensidad del pico que corresponde al plano (002) disminuye después de impurificar el ZnO con 0.1 %, 0.5 % y 1.0 % at. Zr, mientras que, en las muestras con 2.0 % y 2.5 % at. Zr la intensidad de este pico crece. Con un mayor contenido de Zr se esperaba una mayor degradación en la cristalinidad de las películas; sin embargo, se observa un mayor crecimiento preferencial en la dirección del plano (002), posiblemente, este resultado se pueda atribuir a que átomos de oxígeno fueron sustituidos por iones de zinc en los sitios de la red de ZnO, ocasionando una mejora parcial en la estructura cristalina debido al proceso de recristalización por impurificación, como lo asoció Y. Caglar et al. [38] en su estudio de películas delgadas de ZnO:Sn, en el cual la muestra con 3 % at. Sn presentó una mayor intensidad del pico principal en comparación con muestras de menor porcentaje de impurificación. Por otra parte, también es posible que al aumentar el porcentaje de impurificación de Zr se alcance un límite de solubilidad que pueda dar lugar a la generación de un compuesto secundario [39].

Continuando con la figura 4.1 b), se presentan los difractogramas obtenidos de las películas que fueron sometidas a tratamientos térmicos en atmósfera de aire. Es evidente de la figura 4.1 b) que este conjunto corresponde a películas policristalinas, presentando una estructura hexagonal wurtzita, cuyo pico de mayor intensidad corresponde al plano (002). Las posiciones  $2\theta$  de las muestras de 0.0 %, 0.1 %, 0.5 %, 1.0 %, 2.0 % y 2.5 % at. Zr son:  $34.29^\circ$ ,  $34.38^\circ$ ,  $34.48^\circ$ ,  $34.25^\circ$ ,  $34.21^\circ$  y  $34.25^\circ$ , respectivamente. En comparación con los difractogramas sin tratamiento térmico mostrados de la figura 4.1 a), las muestras con tratamiento térmico en atmósfera de aire presentan un ligero desfasamiento a la derecha, lo cual se puede atribuir al decrecimiento de la distancia interplanar causado por la disminución de defectos que propició el tratamiento térmico en atmósfera de aire. Las muestras de 0.0 %, 0.1 % y 0.5 % at. Zr exhiben 6 picos, correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (110) y

(103), mientras que, en las muestras de 1.0 %, 2.0 % y 2.5 % at. Zr el pico del plano (110) desaparece.

Al comparar las figuras 4.1 a) y 4.1 b), se observa que los patrones de difracción de ambos grupos de películas muestran los mismos picos, a excepción de las muestras de 1.0 % ya que el pico (110) desaparece después del tratamiento térmico en atmósfera de aire. A pesar de que en la mayoría de los difractogramas con tratamiento térmico en atmósfera de aire los picos se conservan, en las muestras de 2.0 % y 2.5 % at. Zr existen notables cambios en sus intensidades y su FWHM, incluyendo un cambio en la simetría del pico (002) de la muestra de 2.0 %. Dichas modificaciones en los difractogramas indican cambios en el índice de cristalinidad y orientación preferencial en las películas delgadas. Cuando se tiene una mayor intensidad en un pico se habla de un mayor número de planos orientados en esa dirección, mientras que, cuando se tiene un mayor FWHM, hablamos del deterioro de la cristalinidad de la película [40]. En el caso del grupo de películas con tratamiento térmico en atmósfera de aire se puede ver que la intensidad del pico (002) incrementa y el FWHM disminuye, en comparación con las muestras sin tratamiento térmico, entonces se puede afirmar que, al calentar las películas, se obtuvo una mejora en la calidad cristalina, así como una mayor cantidad de planos orientados en esa dirección. Posiblemente, al impurificar las películas delgadas, los átomos de Zr se colocaron en los sitios intersticiales de la red generando desorden, sin embargo, al someter a tratamiento térmico en atmósfera de aire, estos átomos cambiaron su posición ahora como sustituyentes de átomos de Zn llegando así a una significativa mejora en la cristalinidad.

Por otro lado, en la figura 4.1 c) se presentan los patrones de difracción correspondientes a las películas delgadas sometidas a tratamiento térmico en atmósfera de  $N_2$ . En todos los difractogramas de este grupo se puede observar que el pico de mayor intensidad es el que corresponde al plano (002), lo cual indica que, al igual que las películas anteriores, sin y con tratamiento térmico en atmósfera de aire, estas películas son policristalinas con estructura hexagonal wurtzita y orientación preferencial sobre el eje c. Los patrones de difracción de las muestras de 0.0 %, 0.1 %, 0.5 %, 1.0 % y 2.0 % at. Zr exhiben 6 picos, los cuales corresponden a los planos (100), (002), (101), (102), (110) y (103). El patrón de difracción de la muestra de 2.5 % at. exhibe uno menos, ya que el pico (110) no se presenta. Las posiciones  $2\theta$  del pico de mayor intensidad de este set de películas con 0.0 %, 0.1 %, 0.5 %, 1.0 %, 2.0 % y 2.5 % at. Zr son  $34.37^\circ$ ,  $34.40^\circ$ ,  $34.36^\circ$ ,  $34.29^\circ$ ,  $34.18^\circ$  y  $34.33^\circ$ , respectivamente. Se observa que al someter las películas delgadas a tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno hay un desplazamiento del pico (002) hacia ángulos mayores, en comparación con las muestras sin y con tratamiento térmico en atmósfera de aire, lo cual indica que el tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno propició una mayor disminución en la distancia interplanar en la red de ZnO.

Las muestras con tratamiento térmico en atmósfera de aire, así como las

muestras con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno, presentan mayores valores en las intensidades del pico (002) y menores valores del FWHM en comparación con las muestras sin tratamiento (tabla 4.1). Esto es una clara evidencia de la mejora en la cristalinidad que se ha favorecido gracias a los tratamientos térmicos a los cuales fueron sometidas las películas de ZnO.

En resumen, la sustitución de átomos de Zn por átomos de Zr puede desencadenar la formación de desorden como consecuencia de la diferencia de radios iónicos. Sin embargo, como la diferencia de estos es muy pequeña ( $\sim 0.01 \text{ \AA}$ ), la generación de defectos y dislocaciones se puede atribuir a la incorporación de Zr en sitios intersticiales de la red de ZnO. Así, cuando las películas son sometidas a tratamientos térmicos surge un reordenamiento de átomos debido a las vibraciones provocadas por el calor, dando lugar a la disminución o eliminación de defectos y por lo tanto a una notable mejora en la cristalinidad de la película..

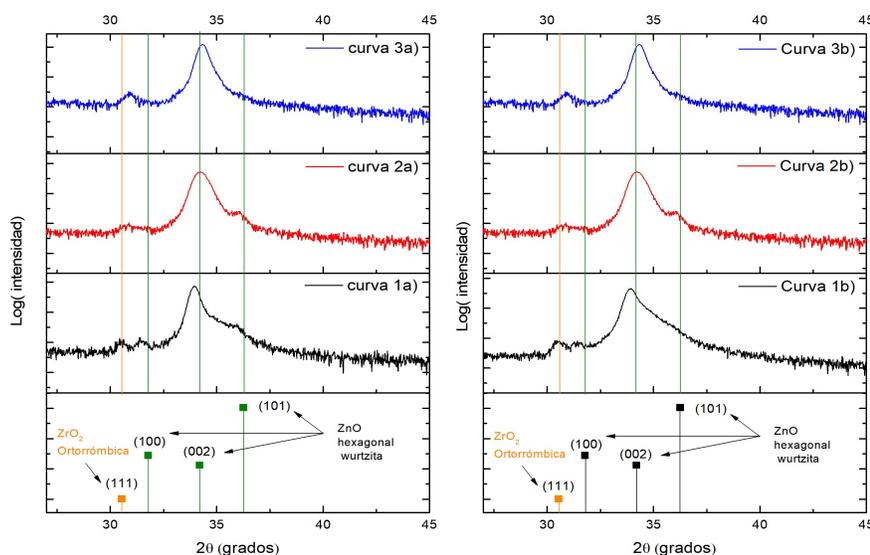


Figura 4.2. Identificación de  $\text{ZrO}_2$ . Muestras: Curva 1a) 2.0% sin tratamiento térmico; Curva 1b) 2.5% sin tratamiento térmico; Curva 2a) 2.0% con tratamiento térmico en atmósfera de aire; Curva 2b) 2.5% con tratamiento térmico en atmósfera de aire; Curva 3a) 2.0% con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno y Curva 3b) 2.5% con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno.

Por otra parte, como se mencionó anteriormente, existía la posibilidad de que con un mayor porcentaje de impurificación se llegara a generar algún compuesto secundario. En este caso, al comparar cada uno de los difractogramas con los archivos PDF 65-3411 en las muestras de 2.0% y 2.5% at. Zr se identificó un pico el cual no corresponde a la estructura hexagonal del ZnO. Con el fin de apreciarlo de manera más clara, en la figura 4.2 se muestra el logaritmo de la intensidad de los picos que se encuentran entre  $25^\circ$  y  $50^\circ$ . El pico que no corresponde a la fase de ZnO está localizado alrededor de  $30.53^\circ$  y es señalado con la línea naranja. De acuerdo a los archivos

PDF 34-1084, posiblemente este pico corresponde al plano (111) de la fase de  $\text{ZrO}_2$  con estructura ortorrómbica, la cual podría ser una fase metaestable. La presencia de fases metaestables ya ha sido observada en trabajos previos, como en el trabajo realizado por C. Efav et al. [41]. A medida que aumenta la concentración de impurezas, se espera una mayor incorporación de átomos de Zr en los sitios de Zn en la red de ZnO hasta alcanzar un límite de solubilidad, por lo tanto, la formación del compuesto de  $\text{ZrO}_2$  indica que existe una saturación de impurificación de Zr en las películas de ZnO impurificadas con 2.0 y 2.5 % at. Zr sin y con tratamientos térmicos.

En cuanto a los resultados de la distancia interplanar de las muestras sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico en atmósfera de aire y con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno se muestran en la figura 4.3. La distancia interplanar fue estimada por medio de la ley de Bragg tomando en cuenta el plano (002) y los resultados se encuentran por encima del valor medio estimado del ZnO, cuyo valor es 2.603 Å según el PDF 65-3411.

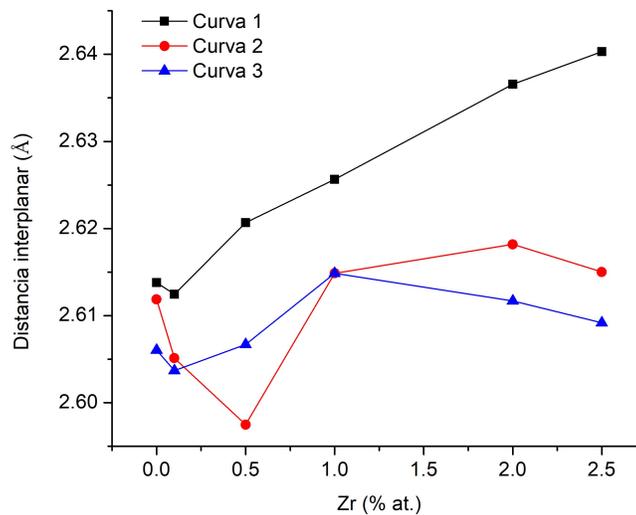


Figura 4.3. Distancia interplanar de las muestras de ZnO con 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 2.5 % at. Zr. Curva 1: sin tratamiento térmico, curva 2: con tratamiento térmico en atmósfera de aire y curva 3: con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno.

De la figura 4.3 se puede apreciar que al impurificar la muestra de ZnO sin tratamiento térmico, inicialmente la distancia interplanar disminuye. Una posible explicación a este comportamiento es la sustitución de átomos de Zn por átomos de Zr cuyo radio iónico es más pequeño, lo que genera una contracción en la red. Sin embargo, cuando es mayor el porcentaje de impurificación, la cristalinidad se puede

ver afectada por la aparición de defectos, lo cual podría forjar tensiones en la red y generar un aumento en la distancia interplanar como se observa en el caso de las muestras de 0.5 %, 1.0 %, 2.0 % y 2.5 % at. Zr. Además, la diferencia de fases entre sustrato-película también puede afectar, ya que, a diferencia de la película policristalina, el sustrato es un material amorfo.

Después de someter las películas a tratamientos térmicos (un grupo de películas en atmósfera aire y otro grupo de películas en atmósfera de  $N_2$ ), la distancia interplanar de todas las muestras disminuye en comparación con las muestras sin tratamiento térmico. Este es un resultado consistente, ya que durante la recuperación, una parte de la energía almacenada como energía de deformación es liberada mediante el movimiento de dislocaciones, esto ocurre debido al proceso de difusión atómica a altas temperaturas, lo que permite la adopción de configuraciones de menor energía y la eliminación de algunos defectos, dando lugar a una contracción en la red de ZnO. Por otra parte, también es posible afirmar lo que muestran los difractogramas de la figura 4.1. En ellos se puede observar el corrimiento de los picos hacia ángulos mayores en comparación con los difractogramas sin tratamiento térmico, lo cual significa que la distancia interplanar de las películas delgadas disminuyó al ser sometidas a tratamiento térmico gracias al reordenamiento atómico.

Para el cálculo del tamaño de grano, primero se determinó el FWHM del pico de mayor intensidad correspondiente al plano (002). Para ello, se deconvolucionaron cada uno de los difractogramas como se muestra en la figura 4.4.

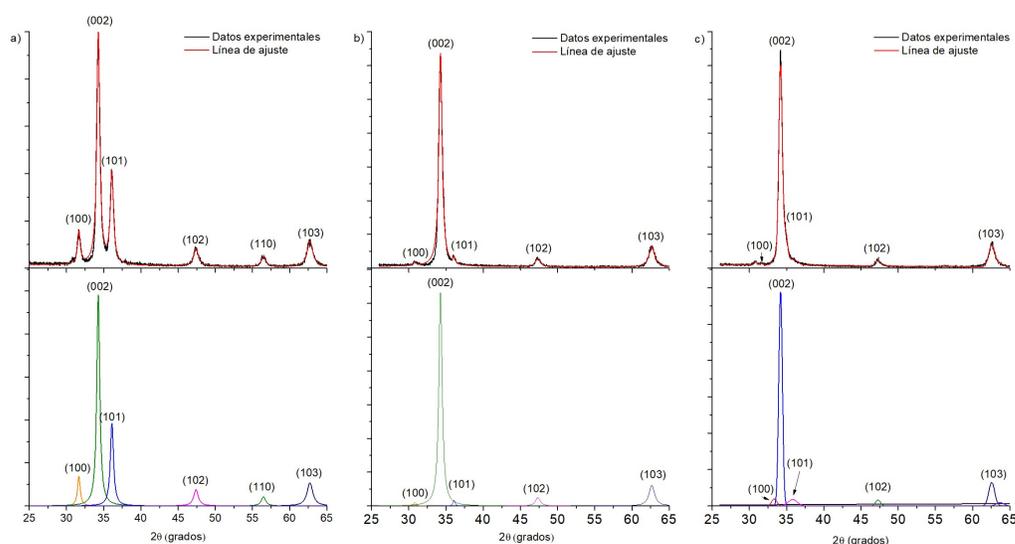


Figura 4.4. Deconvoluciones de las muestras. a) 0.0 % Sin tratamiento térmico, b) 1.0 % con tratamiento térmico en atmósfera de aire y c) 2.0 % con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno.

En la figura 4.4, se presentan tres deconvoluciones que corresponden a las muestras de 0.0 % at. Zr sin tratamiento térmico, 1.0 % at. Zr con tratamiento térmico en atmósfera de aire y 2.0 % at. Zr con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno. Los datos obtenidos a través del software se muestran en la tabla 4.1. Con estos datos, se calculó el tamaño de grano de las películas delgadas mediante el uso de la fórmula de Scherrer y tomando en cuenta el plano (002). Observando la figura 4.5, el tamaño de grano promedio de la muestra de ZnO es de 171.39 Å el cual decrece al incrementar el porcentaje de impurificación de Zr hasta 1.0 % at. Zr. Es un resultado esperado, ya que el proceso de impurificación modifica el proceso de crecimiento de la película y consecuentemente la microestructura, lo cual, en este caso dio como resultado la supresión del crecimiento de grano. Curiosamente, para las muestras con mayor porcentaje de impurificación (2.0 % y 2.5 % at. Zr) el tamaño de grano obtenido no presenta una cuantiosa variación respecto a la muestra de ZnO. Es probable que esto esté relacionado con la generación de la fase secundaria de  $ZrO_2$  presentada en estas muestras, ya que, como se vio anteriormente, hubo un incremento en la intensidad del pico (002) al impurificar las muestras con 2.0 % y 2.5 % at. de Zr (ver figura 4.1).

Tabla 4.1. Posiciones, intensidades y ancho medio de pico (FWHM) de las películas sin y con tratamiento térmico.

% at. Zr	Sin tratamiento térmico			Tratamiento térmico en atmósfera de aire			Tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno		
	2 $\theta$	I	FWHM	2 $\theta$	I	FWHM	2 $\theta$	I	FWHM
0	34.27	4917.43	0.48	34.29	5277.01	0.34	34.37	8015.23	0.36
0.1	34.28	2263.25	0.63	34.38	3799.98	0.50	34.40	2127.76	0.51
0.5	34.17	2437.69	0.80	34.49	773.58	0.35	34.36	5440.10	0.63
1	34.11	2005.70	0.75	34.25	6324.96	0.54	34.29	3490.65	0.61
2	33.96	5578.83	0.48	34.22	7655.97	0.45	34.19	5889.06	0.58
2.5	33.93	11096.72	0.54	34.25	6924.31	0.74	34.33	8940.33	0.54

Por otro lado, es evidente de la figura 4.5 que después del proceso térmico el tamaño de grano incrementa respecto de las películas sin tratamiento térmico. Como se mencionó previamente, al someter las películas a altas temperaturas, algunos de los defectos fueron eliminados o establecieron nuevas configuraciones de menor energía, en donde los granos más pequeños se fusionaron dando como resultado granos de mayor tamaño y creciendo principalmente en la dirección (002), que es el que presenta mayor intensidad en los difractogramas mostrados en la figura 4.1. Además, esto se sustenta con los FWHM obtenidos en la tabla anterior (tabla 4.1), ya que el FWHM es inversamente proporcional al tamaño de grano. Se observa que los mayores valores

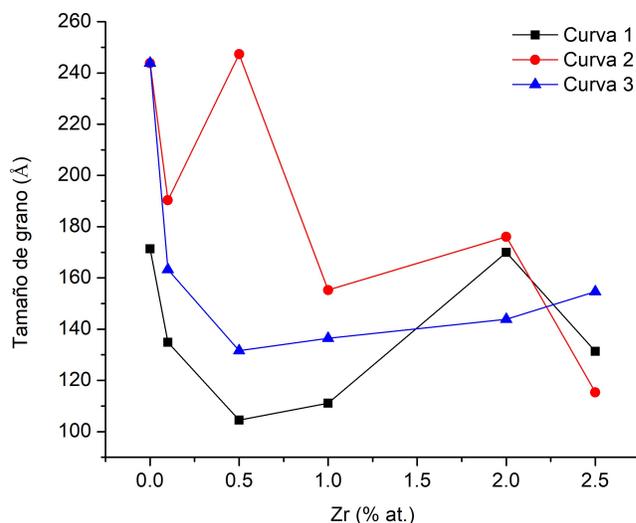


Figura 4.5. Tamaño de grano de las muestras de ZnO con 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 2.5 % at. Zr. Curva 1: sin tratamiento térmico, curva 2: con tratamiento térmico en atmósfera de aire y curva 3: con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno.

promedio de tamaño de grano corresponden a las muestras con tratamiento térmico en atmósfera de aire.

Pasando a otro tema, con el fin de confirmar la incorporación de Zr en la red de ZnO, se calcularon los parámetros de red  $a$  y  $c$  mostrados en la figura 4.6

Se anticipaba que la impurificación de las muestras de ZnO con Zr no alteraría significativamente la estructura de la red cristalina, dada la cercanía en el tamaño de sus radios iónicos. Contrario a las expectativas, las mediciones revelan un aumento en los parámetros de la red, lo que sugiere la existencia de tensiones en las películas resultantes de cambios estructurales después del proceso de impurificación. Estos hallazgos son consistentes con los estudios de V. Gokulakrishnan et al. [42], quienes atribuyen el incremento del parámetro  $c$  a la distorsión causada por la inserción de átomos impurificantes en posiciones intersticiales. Además, es probable que la interfaz entre el sustrato y la película también contribuya a estas variaciones, tal como se refiere anteriormente.

Después de dar tratamientos térmicos, se puede observar que los parámetros de red disminuyen en comparación con los parámetros de red de las muestras sin tratamiento térmico, lo cual se puede asociar a la disminución de tensiones debido a la recristalización y crecimiento de grano de las películas. El crecimiento del tamaño de grano disminuye la cantidad de fronteras de grano, con lo cual, defectos o esfuerzos

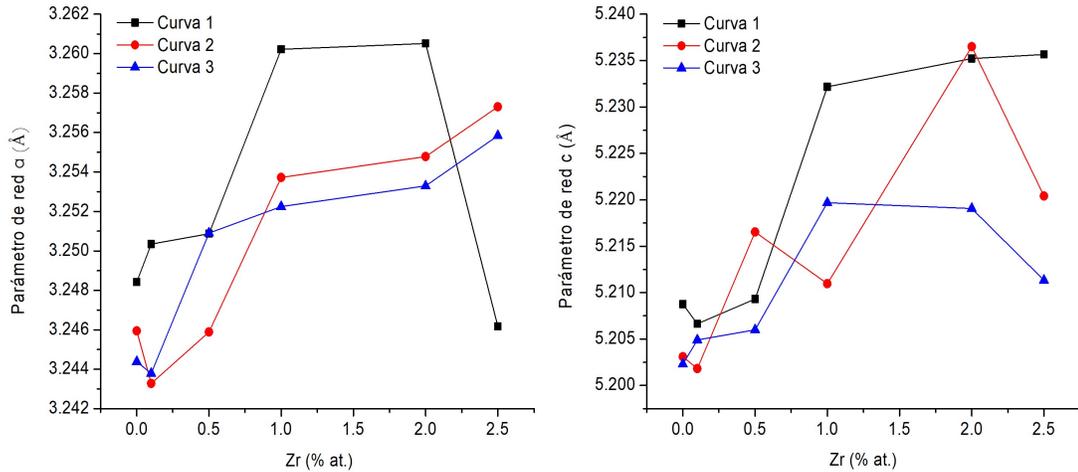


Figura 4.6. Parámetros de red  $a$  y  $c$  de las muestras de ZnO con 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 2.5 % at. Zr. Curva 1: sin tratamiento térmico, curva 2: con tratamiento térmico en atmósfera de aire y curva 3: con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno.

presentes en el material también disminuyen.

Los parámetros de red están directamente relacionados con la distancia interplanar a través de la ecuación (3). Por tal motivo, revisando los patrones de difracción de rayos X de la figura 4.1 es posible observar un corrimiento hacia ángulos menores, lo cual indicaría un aumento en la distancia interplanar correspondiente al plano (002) y en consecuencia un incremento en el parámetro de red  $c$ , esto para las muestras sin tratamiento térmico. Por otra parte, en los patrones de difracción correspondientes a las muestras sometidas a tratamiento térmico en atmósfera de aire y con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno se observa que el pico de difracción del plano (002) se encuentra a ángulos de difracción cercanos a los reportados en el PDF 65-3411, lo cual indicaría que en un principio, existe tensión dentro de las películas, sin embargo, parte de esta tensión es liberada una vez que las películas fueron sometidas a los tratamientos térmicos, dando como resultado una red con menor distorsión.

## 4.2. Propiedades ópticas

En la figura 4.7, se muestran los espectros de transmitancia de las muestras de ZnO sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico en atmósfera aire y con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno. Las mediciones se realizaron en el intervalo de 200 a 1100 nm, abarcando parte de las regiones ultravioleta, visible e infrarrojo.

En la figura 4.7 a) se observan los espectros de las películas sin tratamiento térmico con diferentes porcentajes de impurificación. Se puede observar un ligero aumento

en el porcentaje de transmitancia con la incorporación de Zr, todas alcanzando un porcentaje de transmitancia por encima del 80 %. La muestra de ZnO sin impurificar alcanza este porcentaje en longitudes de onda mayores a 703 nm, mientras que las muestras impurificadas con 0.1 %, 0.5 %, 1.0 %, y 2.0 % at. Zr alcanzan este porcentaje de transmitancia en longitudes de onda mayores: a 600, 570, 590 y 595 nm respectivamente, con un borde de absorción en el intervalo de 370-380 nm. Mediante el incremento de la pendiente del espectro de la muestra de 2.5 % at. Zr, se puede apreciar que esta muestra presenta un intervalo mayor de transmisión, a partir de 485 nm, con un borde de absorción de 360 nm.

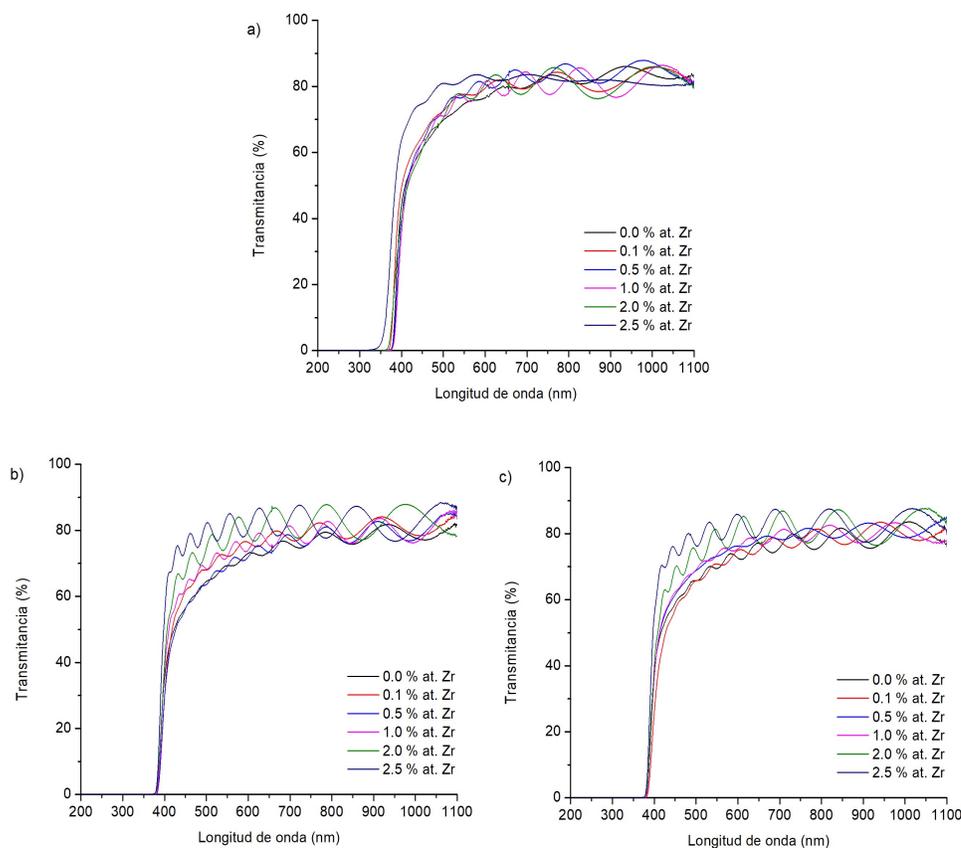


Figura 4.7. Espectros de transmitancia de las muestras de ZnO con 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 2.5 % at. Zr a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico en atmósfera abierta y c) con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno.

En las figuras 4.7 b) y 4.7 c) se muestran los espectros de transmitancia de las muestras de ZnO y ZnO:Zr sometidas a tratamientos térmicos en atmósfera de aire y en atmósfera de nitrógeno, respectivamente. En ambos grupos de espectros, se puede ver que la incorporación de Zr mejoró la transmitancia de las películas sometidas a

tratamientos térmicos, ya que, con un mayor porcentaje de Zr, el borde de absorción se desplazó a longitudes de onda más corta, dando como resultado un intervalo más amplio en la transmitancia de las películas. El aumento en el porcentaje de transmitancia después de la impurificación con Zr se puede asociar a la adecuada incorporación de Zr en la red como sustituyente del Zn. Este resultado es consistente con los difractogramas de la figura 4.1 en donde se muestra que en la mayoría de las películas se tuvo una buena cristalización después del proceso de impurificación. Los hallazgos presentados aquí no son inéditos y reflejan tendencias y conclusiones que han sido consistentemente reportadas en la literatura previa [43]. Por otra parte, autores como Jin-Hong Lee y Byung-Ok Park sugieren que los cambios en la transmitancia pueden deberse a cambios en la rugosidad de las películas causada por la impurificación del material [44].

Con el fin de analizar el efecto de los tratamientos térmicos en las películas delgadas de ZnO, en la figura 4.8 se muestran los espectros de transmitancia de las muestras clasificadas por porcentaje de impurificación, en donde los espectros de transmitancia de color negro corresponden a las muestras sin tratamiento térmico; los rojos corresponden a las muestras con tratamiento térmico en atmósfera de aire y los azules a las muestras con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno.

En la muestra de ZnO sin impurificar, se observa que el tratamiento térmico en atmósfera de aire incrementa la transmitancia. Contrariamente, las muestras impurificadas con 0.1 % y 0.5 % at. Zr mostraron una disminución en la transmitancia tras los tratamientos térmicos, tanto en atmósfera de aire como en atmósfera de nitrógeno. Aunque investigaciones anteriores han indicado que la transmitancia de películas delgadas de ZnO tiende a mejorar post-tratamiento térmico debido a una mayor cristalinidad [45], en este estudio se presentó el efecto opuesto. Esto podría explicarse por la quimisorción durante el tratamiento térmico, donde los átomos de oxígeno o nitrógeno se adsorben en la interfaz película-atmósfera, causando distorsión y aumentando la rugosidad superficial. Esta mayor rugosidad podría ser la causa del incremento en la dispersión óptica y, por ende, de la reducción en la transmitancia observada. Estos resultados concuerdan con los reportados por Su-Shia Lin et al., quienes también notaron una disminución en la transmitancia de películas delgadas de ZnO: Al después de tratamientos térmicos [46].

En cuanto a las muestras con 2.0 y 2.5 % at. Zr, se puede ver un tenue incremento en la transmitancia, posiblemente, además de los cambios en la morfología de la superficie generados por los tratamientos térmicos, la generación del compuesto de  $ZrO_2$  que propició una mejor cristalización después del proceso de impurificación asumió un papel importante en la mejora de la transmitancia a diferencia de las películas con 0.0 %, 0.1 %, 0.5 % y 1.0 % at. Zr sometidas a tratamientos térmicos. En los espectros de estas muestras podemos ver claramente una curva de absorción más pronunciada y un corrimiento del borde de absorción hacia longitudes de onda mayores, lo que indica la disminución del ancho de banda de energía prohibida, esto se discute más

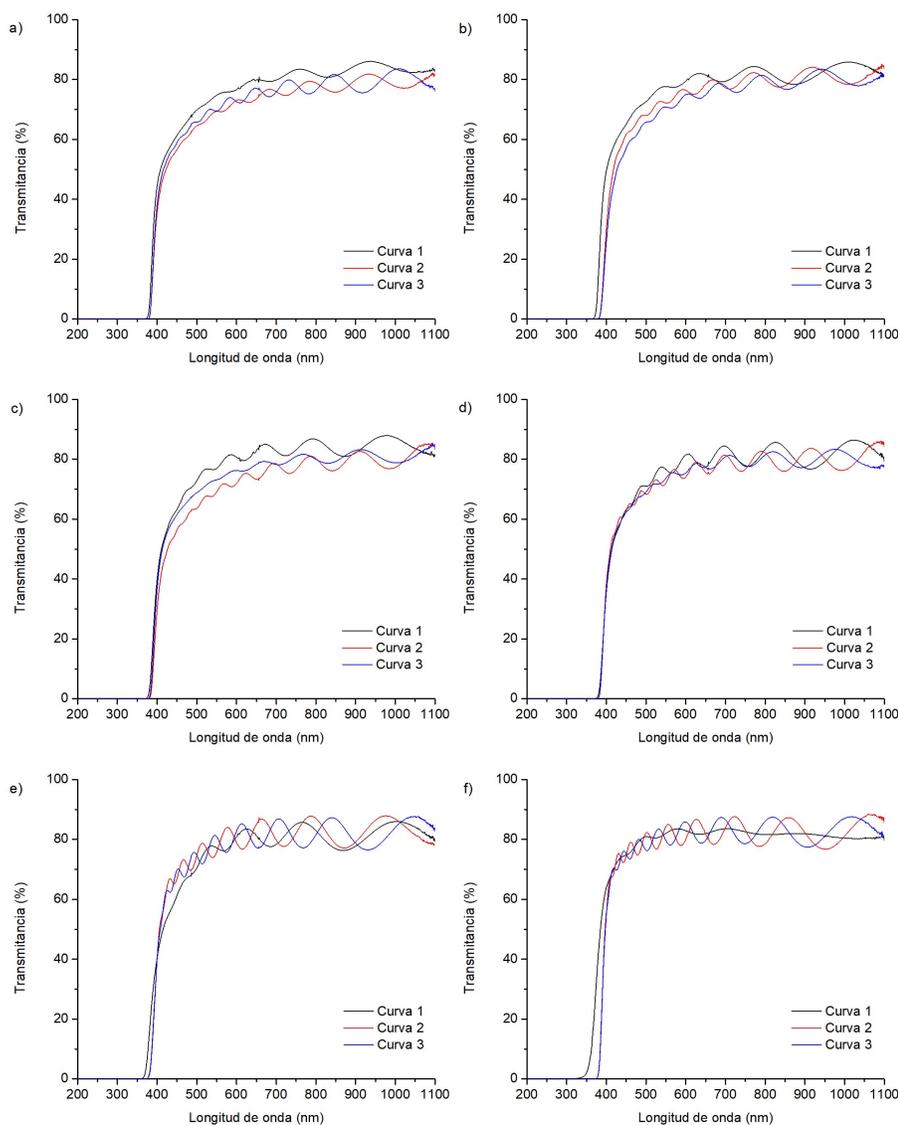


Figura 4.8. Espectros de transmitancia de las muestras de a) 0.0 %, b) 0.1 %, c) 0.5 %, d) 1.0 %, e) 2.0 % y f) 2.5 % . Curva 1: sin tratamiento térmico, curva 2: con tratamiento térmico en atmósfera de aire y curva 3: con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno.

adelante.

En los espectros de transmitancia es posible ver oscilaciones, las cuales tienen su origen en la interferencia de la luz reflejada entre la interfaz aire-película y película sustrato y están relacionadas con las variaciones en su espesor [36].

Por lo anterior, el espesor de las películas fue calculado a través del método de Swanepoel [36]. En la figura 4.9 se presenta un gráfico que muestra los puntos esenciales para llevar a cabo este método. Para ello, primero se identificó cada uno de los máximos (TM) y mínimos experimentales (Tm) de los espectros de transmitancia, posteriormente se realizó un ajuste obteniendo las líneas envolventes (línea verde y línea roja), así como los máximos y mínimos aproximados.

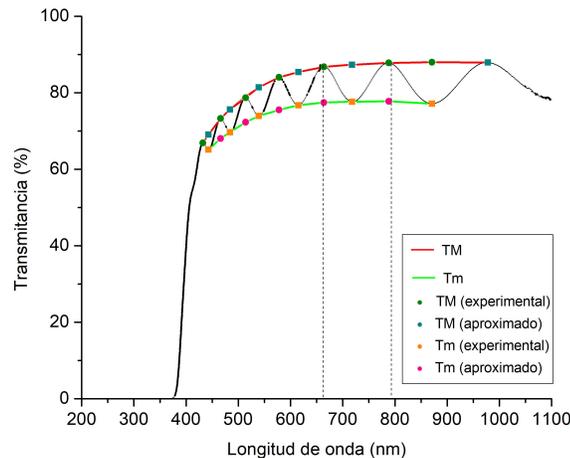


Figura 4.9. Identificación de máximos y mínimos de una muestras para la aplicación del método de Swanepoel.

Tomando en cuenta que el índice de refracción del vidrio es  $s = 1.5$ , se calculó el índice de refracción  $n$  de la película, correspondiente a determinada longitud de onda, mediante las ecuaciones 3.1 y 3.2. Considerando dos máximos (o mínimos) adyacentes y utilizando la ecuación 3.3 se obtuvo una aproximación de los valores del espesor  $d$  los cuales se muestran en la tabla 4.2. Una vez obtenidos estos valores, se calculó su promedio para así obtener el valor estimado del espesor para cada una de las 18 muestras, los cuales se muestran en la tabla 4.3.

En condiciones normales, se anticiparía una disminución en el espesor de las películas tras un tratamiento térmico, atribuible a la mejora en la cristalinidad que facilita el reordenamiento atómico, evidenciado en los difractogramas (figura 4.1). Sin embargo, es probable que las mediciones UV-vís, al haberse efectuado únicamente en una

zona específica de la película, reflejen un espesor que no representa la totalidad de la misma, debido a la falta de uniformidad en el espesor a lo largo de toda la película, lo cual es característico de la técnica de crecimiento.

Tabla 4.2. Datos para la determinación del espesor una de las muestras.

$\lambda$ (nm)	TM	$T_m$	N	n	$t$ (nm)
978	87.932				
871	88.01562	77.161	2.10449	1.89224	
788	87.826	77.7469	2.06783	1.86847	
718	87.36235	77.666	2.05372	1.85916	1199.42
664	86.814	77.46371	2.04212	1.85144	1023.38
615	85.4097	76.744	2.02162	1.83765	1254.11
578	84.081	75.54358	2.02823	1.84212	1253.93
539	81.40789	73.932	1.99764	1.82125	1279.12
514	78.722	72.30244	1.96336	1.79726	1615.22
484	75.64752	69.697	1.96358	1.79742	1493.72
443	69.07166	65.162	1.8856	1.74016	1158.72
432	66.89				
					<b>1182.71</b>

Tabla 4.3. Espesores de las películas delgadas sin y con tratamiento térmico.

% at. Zr	Sin tratamiento térmico [nm]	Tratamiento térmico en atmósfera de aire [nm]	Tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno [nm]
0	1393.7	1653.48	1815.98
0.1	1250.84	1528.7	1532.58
0.5	1252.55	1852.09	1754.58
1	1530.085	1840.796	1527.57
2	1089.445	1182.71	1299.73
2.5	1033.92	1443.137	1480.125

Utilizando los espesores indicados en la tabla 4.3, se estimó el valor de  $E_g$  para cada una de las películas delgadas aplicando el modelo de Tauc, los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.10. Se observó que el valor de  $E_g$  para la muestra de ZnO sin impurezas y sin tratamiento térmico fue de 3.24 eV. Este resultado está por debajo del valor estándar de 3.37 eV reportado en la literatura para monocristales de ZnO a temperatura ambiente [2], lo cual podría atribuirse a diferencias en las condiciones de preparación o en la pureza del material.

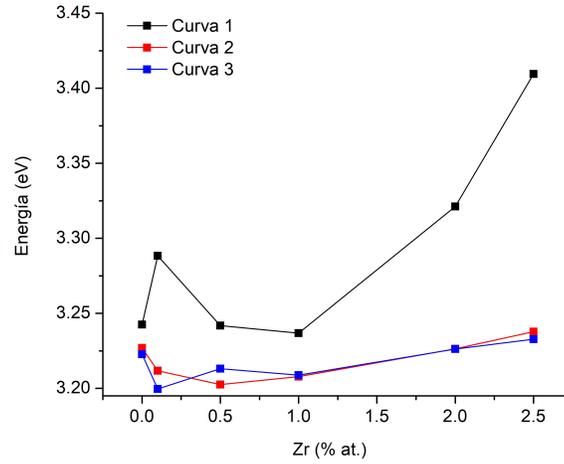


Figura 4.10. Ancho de banda de energía prohibida de las muestras de ZnO con 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 2.5 % at. Zr. Curva 1: sin tratamiento térmico, curva 2: con tratamiento térmico en atmósfera de aire y curva 3: con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno.

Para las muestras sin tratamiento térmico con poco porcentaje de impurificación como 0.5 y 1.0 % at. Zr, el borde de absorción sufrió un tenue desplazamiento hacia el rojo, lo que indica una contracción en  $E_g$ . Para el resto de las muestras sin tratamiento térmico, el borde de absorción se desplazó hacia el azul, dando como resultado un incremento en  $E_g$  [47]. Este incremento podría deberse al aumento en la concentración de portadores, ya que al sustituir átomos de  $Zn^{2+}$  por átomos de  $Zr^{4+}$ , se donan dos electrones libres a la red por cada átomo de Zr incorporado de manera sustitucional. Así, a mayor porcentaje de impurificación, se esperaría una mayor cantidad de electrones libres, y el nivel de Fermi se desplazaría hacia arriba, ampliando el valor de  $E_g$ , a este efecto se le conoce como efecto Burstein Moss [47]. Sin embargo, investigaciones previas sugieren que existen factores como el estrés de la película y los defectos estructurales los cuales explican la variación en un amplio rango de  $E_g$  de películas delgadas de ZnO [48], en este caso, con la impurificación de Zr se identificó la presencia de tensiones dentro de las películas impurificadas mediante el incremento de la distancia interplanar de las películas (figura 4.3), a lo cual se le puede atribuir el incremento en el ancho de banda de energía prohibida.

Los valores obtenidos para las muestras con tratamiento térmico en atmósfera de aire y con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno muestran una disminución en el ancho de banda de energía prohibida respecto de las muestras sin tratamiento térmico. Al igual que las películas sin tratamiento térmico, se esperaría que las películas con tratamiento térmico en atmósfera de aire y de nitrógeno tuvieran un comportamiento similar de incremento de  $E_g$  al aumentar el porcentaje de impurificación debido al efecto Burstein (incremento en la cantidad de portadores), sin embargo, se observa

que posterior a los tratamientos térmicos los valores de  $E_g$  disminuyen y se mantienen casi constantes, alrededor de 3.22 eV. Por tanto, la disminución del ancho de banda de energía prohibida de las películas con tratamiento térmico se puede atribuir a la mejora en la cristalinidad (figura 4.1), aumento el tamaño de grano (figura 4.5) y disminución de la distancia interplanar (figura 4.3), como se observó anteriormente en el análisis estructural, lo que resulta en la liberación de tensiones después de los tratamientos térmicos en atmósfera de aire y en atmósfera de nitrógeno.

# Capítulo 5

## Conclusiones



- Se crecieron películas delgadas de ZnO y ZnO:Zr a través de la técnica de pulverización catódica y se dieron tratamientos térmicos en diferentes atmósferas: de aire y de nitrógeno.
- Los análisis de XRD indican que todas las películas delgadas sin y con tratamientos térmicos son policristalinas con estructura hexagonal wurtzita con orientación preferencial al plano (002).
- La distancia interplanar del plano (002) de las muestras sin tratamiento térmico aumenta con el incremento del porcentaje de Zr, lo que sugiere una elongación de la celda unitaria a lo largo del eje  $c$  y se asocia a tensiones y defectos generados por la incorporación de átomos impurificantes a la red.
- Después de los tratamientos térmicos la distancia interplanar disminuye en comparación con las muestras sin tratamiento térmico lo cual se atribuye a la eliminación de defectos y a las nuevas configuraciones adoptadas de menor energía debido a los procesos de recuperación y recristalización.
- Con la impurificación de Zr disminuye el tamaño de grano de las muestras sin tratamiento térmico debido a que el proceso de impurificación suprime el crecimiento de grano al modificar el proceso de crecimiento de las películas.
- En las muestras con tratamientos térmicos en atmósfera de aire y de nitrógeno el tamaño de grano es mayor en comparación con las muestras sin tratamiento térmico, lo cual se asocia al reordenamiento de la estructura debido al proceso de difusión.
- Los parámetros red  $a$  y  $c$  de las muestras sin tratamiento térmico aumentan con el incremento de porcentaje de impurificación de Zr y se atribuye al desorden generado por la incorporación de átomos impurificantes, así como tensiones en la red, lo cual concuerda con los resultados obtenidos de distancia interplanar.
- Se observó que las muestras con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno son las que presentan los valores más cercanos a los valores reportados en el PDF 65-3411, de distancia interplanar y parámetros de red.
- A través del análisis XRD, en todas las muestras con 2.0 y 2.5 % at. Zr sin y con tratamientos térmicos, se identificó la posible existencia de  $ZrO_2$  mediante la presencia de un pico, el cuál según con la comparación con el PDF 34-1084 corresponde al plano (111) de la estructura ortorrómbica del  $ZrO_2$  (la cual es una fase metaestable).
- Los espectros de transmitancia sin y con tratamientos térmicos muestran un ligero incremento en el porcentaje de transmitancia de las muestras con el aumento de porcentaje de impurificación de Zr, debido a la incorporación de Zr en la estructura de ZnO. Las muestras con 2.0 % y 2.5 % at. Zr sin tratamiento

térmico, con tratamiento térmico en atmósfera de aire y con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno son las que presentan mayores porcentajes de transmitancia.

- Al comparar las muestras sin tratamiento y con tratamientos térmicos, se observa que en la muestra de ZnO el tratamiento térmico en atmósfera de aire favorece ligeramente el incremento en el porcentaje de transmitancia, mientras que para las muestras de 0.1 % y 0.5 % at. Zr la transmitancia disminuye después de ambos tratamientos térmicos, lo cual posiblemente se deba a la dispersión de luz debido a la rugosidad de las películas. En las muestras de 2.0 % y 2.5 % at. Zr los cambios observados en el porcentaje de transmitancia son muy ligeros.
- El ancho de banda de energía prohibida de las muestras sin tratamiento térmico incrementa con la impurificación de Zr, lo cual se atribuye a tensiones generadas dentro de las películas después del proceso de impurificación.
- Los valores de  $E_g$  disminuyeron después de los tratamientos térmicos, respecto de las muestras sin tratamiento térmico, lo cual se asocia como resultado de la mejora de la cristalinidad y aumento en el tamaño de grano.

# Capítulo 6

## Perspectivas a futuro

- Medición de propiedades eléctricas de las películas con tratamiento térmico.
- Mediante el estudio de luminiscencia, determinar los tipos de defectos presentes dentro de las muestras con y sin tratamiento térmico.
- Análisis de las muestras por XPS para identificar la energía de enlace de los elementos que constituyen la película.
- Realizar un refinamiento de XRD (método Rietveld), que permita obtener las posiciones atómicas y cuantificar las fases cristalinas presentes en las muestras.



# Bibliografía

- [1] S. Wang, T. Lin, S.i Jian, J. Juang, J. S.-C. Jang, J. Tseng, «Effects of post-annealing on the structural and nanomechanical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited on glass substrate by rf-magnetron sputtering», *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 1261–1266, 2011.
- [2] B. Abdallaha, A. Jazmatia, R. Refaaia, «Oxygen Effect on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering», *Materials Research*, vol. 20 (3), pp. 607-612, 2017.
- [3] N. Sung, K. Lee, and I. Lee, «Structural characterization of Zr-doped ZnO films deposited on quartz substrates by reactive radio frequency magnetron co-sputtering», *Thin Solid Films*, vol. 651, pp. 42-47, 2018.
- [4] D. R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, <http://www.hbcnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [5] R. Menon, K. Sreenivas, and V. Guptaa, «Influence of stress on the structural and dielectric properties of rf magnetron sputtered zinc oxide thin film», *Journal of Applied Physics*, vol. 103, pp. 094903, 2008.
- [6] S. Ghosha , A. Mallicka , B. Doub,c , Maikel F.A.M. van Hestb , Sean M. Garnerd , Durga Basaka, «A novel blanket annealing process to achieve highly transparent and conducting Al doped ZnO thin films: Its mechanism and application in perovskite solar cells», *Solar Energy*, vol. 174, pp. 815-825, 2018.
- [7] Afre, Rakesh, Sharma, Nallin, Sharon, Maheshwar and Sharon, Madhuri. "Transparent Conducting Oxide Films for Various Applications: A ReviewREVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE, vol. 53, pp. 79-89, (2018). ITO», *Red de energía solar*, 2017.
- [8] T. Minami, «Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes», *Semicond. Sci. Technol.* Vol. 20, pp. S35–S44, (2005).
- [9] R. A. Maniyara, C. Graham, B. Paulillo, Y. Chen, G. Herranz, D. E. Baker, P. Mazumder, G. Konstantatos, & V. Pruneri, «Highly transparent and conductive ITO substrates for near infrared applications». *APL Materials*, vol. 9 (2), pp. 021121, (2021).

- [10] Consumer Electronics - worldwide. (s/f). Statista. Recuperado el 18 de septiembre de 2024, de <https://www.statista.com/outlook/cmo/consumer-electronics/worldwide>
- [11] C. Habis, J. Zaraket, M. Aillerie. «Transparent Conductive Oxides. Part I. General Review of Structural, Electrical and Optical Properties of TCOs Related to the Growth Techniques», Materials and Dopants. Defect and Diffusion Forum (Online), vol. 417, pp.243-256, (2022).
- [12] J. Lee, O. Byung, «Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method», Thin Solid Films, vol. 426, pp. 94-99, 2003.
- [13] S. H Sabeeh, R. H Jassam, «The effect of annealing temperature and Al dopant on characterization of ZnO thin films prepared by sol-gel method». Results in Physics, vol. 10, pp. 212-216, 2018.
- [14] M. de la L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, «Chemical stability of doped ZnO thin films», Journal Of Materials Science: Materials In Electronics, vol. 11, pp, 1-5, 2000.
- [15] M. C Lin, Y. J. Chang, M. J. Chen, C. J, Chu «Characteristics of Zr-doped ZnO thin films grown by atomic layer deposition». Journal of The Electrochemical Society, vol. 158(6), pp. D395, 2011.
- [16] H. Bian, S. Ma, G. Yang, H. Zhu, X. Xu, S. Yan, Z. Zhang, «The optical and electrical properties of ZnO: Zr films». Journal of Alloys and Compounds, vol 672, pp. 20-26, 2016.
- [17] Indium Tin Oxide (ITO) Market: Global industry analysis and forecast (2024-2030). (2021, junio 29). MAXIMIZE MARKET RESEARCH; Maximize Market Research Pvt Ltd. <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-indium-tin-oxide-ito-market/111183/s>".
- [18] A. Herrera, “Crecimiento y caracterización de películas delgadas de ZnO impurificadas con Zr, obtenidas por erosión catódica, Tesis de maestría”, Instituto de Física y Matemáticas, Universidad Tecnológica de la Mixteca, 2021.
- [19] N. Sung, M. A. Marcus, K. Lee, H. Yun, I. Lee, « Annealing dependence of structural and optical properties of Zr-doped ZnO films deposited by radio frequency magnetron co-sputtering», Thin Solid Films, vol 696, p.p. 137782, 2020.
- [20] D. R. Askeland, Ciencia e ingeniería de los materiales, 6ª edición, CENGAJE Learning, 2013.
- [21] V. A. Coleman and C. Jagadish, «Basic Properties and Applications of ZnO», Department of Electronic Materials Engineering, Research School of Physical Sciences and Engineering, The Australian National University, Canberra, ACT 0200, Australia.

- [22] V. Henao, "Producción y caracterización de películas semiconductoras de ZnO sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico", Tesis de maestría, Facultad de ciencia exactas, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, 2010.
- [23] H. Morkoc and Ü. Özgür, Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [24] Z. López, "Nanocompositos híbridos orgánico-inorgánicos con directores de estructura Obtención y Estudio de sus Propiedades", Tesis doctoral, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2009.
- [25] C. C. Pareja, "Diseño de un ánodo modificado con nanopilares de óxido de zinc y nanopartículas de oro para su empleo en celdas fotoelectroquímicas", Tesis, Facultad de Química, UAM, Toluca, México, 2014.
- [26] K. Wasa, M. Kitabatake and H. Adachi, Thin Film Materials Technology, USA, William Andrew, Inc, 2004.
- [27] R. V. Stuart, Vacuum Technology, Thin Films, and Sputtering An Introduction, Koral Labs, Inc. Minneapolis, Minnesota, 1983.
- [28] F.J Humpreys and M. Hatherly, Recrystallization and Related Annealing Phenomena, Oxford, Second edition, ELSEVIER, 2004.
- [29] J. P. McKelvey, Solid State and semiconductor physics, Malabar, Florida, Robert E. Krieger ,1996.
- [30] J. William D. Callister, Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Ed. Reverté, 2003.
- [31] C. Kittel, Introducción a la Física del Estado Sólido, 3ra. edición, USA, John Wiley & Sons, Ed. REVERTÉ, 2003.
- [32] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, USA, 1ra, edición, Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
- [33] Vitalij K. Pecharsky, Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, USA, Springer, 2005.
- [34] M. Fox, Optical Properties in Solids. Ed. Oxford, 2nd ed. USA, 2010
- [35] M. Ramírez Como, "Caracterización de películas delgadas de ZnO:Ga<sup>3+</sup> obtenidas por la técnica de Sol-Gel", Tesis, Universidad Tecnológica de la Mixteca, Oaxaca, México, 2015.
- [36] R Swanepoel, «Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon», J. Phys. E: Sci. Instrum., vol.16, pp. 1214, 1984.

- [37] C.M. Muiva, T.S. Sathiaraj, K. Maabong, «Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications», *Ceramics International*, vol. 37 , pp. 555-560, 2011.
- [38] Y. Caglar, S. Aksoya, S. Ilicana , M. Caglar, «Crystalline structure and morphological properties of undoped and Sn doped ZnO thin films», *Superlattices and Microstructures*, vol. 46, pp. 469-475, 2009.
- [39] E. Peksu, H. Karaagac, «Doping and annealing effects on structural, electrical and optical properties of tin-doped zinc-oxide thin films», *Journals of Alloys and Compounds*, 2018.
- [40] M. Lv, X. Xiu, Z. Pang, Y. Dai, L. Ye, C. Cheng, S. Han, «Structural, electrical and optical properties of zirconium-doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering», *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 2017–2021, 2008.
- [41] C. Efaw, J. Vandegrift, M. Reynolds, S. McMurdie, B. Jaques, H. Hu, H. Xiong and M. Hurley, «Characterization of zirconium oxides part I: Raman mapping and spectral feature analysis», *Nuclear Materials and Energy*, vol. 21, pp. 100707, 2009.
- [42] 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. 277, pp. 9068– 9072, 2011.
- [43] K. Salim, M. Medles , A. Nakrela , R. Miloua,b , A. Bouzida , R. Desfeuxc, «Enhancement of optical and electrical properties of spray pyrolysed ZnO thin obtained from nitrate chemical by Al-Sn co-doping», *Optik*, vol. 210, pp. 164504, 2020.
- [44] J. Lee, B. Park, «Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol–gel method», *Thin Solid Films*, vol. 426, pp. 94–99, 2003.
- [45] L. Arab, A. Amri , A. Meftah , A. Latif , T. Tibermacine, N. Sengouga, «Effect of the annealing process on the properties of ZnO thin films prepared by the sol-gel method», *Chemical Physics Impact*, vol. 7, pp. 100266, 2023.
- [46] S. Lin, J. Huang, P. S. ajpgalik, «The properties of heavily Al-doped ZnO films before and after annealing in the different atmosphere», *Surface & Coatings Technology*, vol. 185, pp. 254 – 263, 2004.
- [47] G. J. Fang, D. Li, B. Yao, «Influence of post-deposition annealing on the properties of transparent conductive nanocrystalline ZAO thin films prepared by RF magnetron sputtering with highly conductive ceramic target», *Thin Solid Films*, vol. 418, p.p. 156–162, 2002.

- [48] E. Sarica, V. Bilgin, «Structural, optical, electrical and magnetic studies of ultrasonically sprayed ZnO thin films doped with vanadium», *Surface & Coatings Technology*, vol. 286, pp. 1-8, 2016..