

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS**  
**POSGRADO EN FÍSICA**



**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESTRUCTURALES  
DE PELÍCULAS DE ZN Y AZO CRECIDAS POR DEPOSICIÓN DE  
CAPAS ATÓMICAS**

**TESIS**

**QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRA EN FÍSICA**

**PRESENTA:**

**CARMEN LIZET ESTEFANI SEMINARIO PANTA**

**DIRECTORES DE TESIS:**

**DR. EDUARDO GUERRA MARTÍNEZ**  
**DR. CRISTO MANUEL YEE RENDÓN**

**CULIACÁN DE ROSALES, SINALOA, JUNIO 2024**



Dirección General de Bibliotecas  
Ciudad Universitaria  
Av. de las Américas y Blvd. Universitarios  
C. P. 80010 Culiacán, Sinaloa, México.  
Tel. (667) 713 78 32 y 712 50 57  
dgbuas@uas.edu.mx

## UAS-Dirección General de Bibliotecas

### Repositorio Institucional Buelna

#### Restricciones de uso

Todo el material contenido en la presente tesis está protegido por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta tesis. El uso de imágenes, tablas, gráficas, texto y demás material que sea objeto de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente correctamente mencionando al o los autores del presente estudio empírico. Cualquier uso distinto, como el lucro, reproducción, edición o modificación sin autorización expresa de quienes gozan de la propiedad intelectual, será perseguido y sancionado por el Instituto Nacional de Derechos de Autor.

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-No Comercial  
Compartir Igual, 4.0 Internacional



*A mi padre*

*Johny Seminario y madre Violeta Panta, a mí esposo Miguel*

*Ángel Chávez y a mis hermanos Pier, Martha y Johny por su*

*apoyo incondicional para realizar este trabajo y por*

*alentarme a seguir adelante.*

# RESUMEN

En los últimos años, la necesidad de desarrollar dispositivos optoelectrónicos y sistemas nanoestructurados aplicados al uso común como por ejemplo pantallas de cristal líquido (LCD), diodos orgánicos emisores de luz (OLED), transistores de película delgada (TFT), etc. se ha vuelto prioridad ya que es vital para el desarrollo de la industria electrónica y la investigación. Dentro de los materiales de importancia se encuentran los óxidos conductores transparentes (TCO), los cuales presentan una alta flexibilidad, transparencia y transmitancia, en los que destacamos el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) y el óxido de zinc (ZnO), estos materiales toman importancia gracias a su alta transmitancia óptica (band gap  $> 3.34$  eV), baja resistividad, bajo costo y además no es tóxico. El óxido de zinc (ZnO) presenta baja conductividad la cual se puede modificar, dopando este material con diferentes porcentajes de aluminio (Al), por lo cual el estudio del AZO toma relevancia.

En este trabajo se estudiarán películas delgadas de ZnO y AZO sintetizados mediante la técnica de deposición por capas atómicas (ALD) empleado tanto el modo de crecimiento térmico como el de plasma, además se explora también la temperatura de crecimiento de las películas. De este modo el propósito de este trabajo es conocer el efecto de estas variaciones en las propiedades ópticas y estructurales de las películas. La caracterización óptica se obtiene mediante las técnicas de fotoluminiscencia (PL), fotorreflectancia (PR), reflectancia y transmitancia. La caracterización estructural se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

# ABSTRACT

In recent years, the need to develop optoelectronic devices and nanostructured systems applied to common use such as liquid crystal displays (LCD), organic light emitting diodes (OLED), thin film transistors (TFT), etc. has become a priority as it is vital for the development of the electronics industry and research.. Among the materials of importance are transparent conductive oxides (TCO), which have high flexibility, transparency and transmittance, in this group of oxides is the aluminum-doped zinc oxide (AZO) and zinc oxide (ZnO), these materials are important thanks to its high optical transmittance (band gap  $> 3.34$  eV), low resistivity, low cost and is also non-toxic. Zinc oxide (ZnO) alone has low conductivity, this problem can be corrected by doping this material with different percentages of aluminum (Al), so the study of AZO becomes relevant.

In this work we will study ZnO and AZO thin films synthesized by the atomic layer deposition (ALD) technique using both thermal and plasma growth modes, and we will also explore the growth temperature of the films. Thus, the purpose of this work is to know the effect of these variations on the optical and structural properties of the films. The optical characterization is obtained by photoluminescence (PL), photoreflectance (PR), reflectance and transmittance techniques. Structural characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

# AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ciencias Físico – Matemáticas de la Universidad Autónoma Sinaloa, por la gran formación académica que me brindo.

A Dr. Cristo Manuel Yee Rendón y su esposa Msc. Lorena Ruiz quienes han sido un gran apoyo desde el inicio de la maestría. Al Dr. Gelacio Atondo por su guía en todo momento.

Al Dr. Eduardo Martínez Guerra por todo el conocimiento y guía brindado en CIMAV, y por permitirme trabajar en este proyecto con el grupo de materiales.

A la Dra. Isabel Mendivil, Dra. Nayeli Pineda, Dr. Oscar Vega, Dr. Alonso Concha y Dr. Gerardo Silva por el apoyo y las facilidades brindadas para hacer la caracterización estructural y síntesis ALD.

A mis compañeros de la Facultad, Edgar Contreras, Natalia Gaxiola, Mario Erenas y Cesar Regalado como también a los compañeros de CIMAV, que en todo momento mostraron apoyo para poder realizar este trabajo.

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencia y Tecnología (CONAHCYT), el cual me brindo ayuda monetaria mediante la beca nacional (CVU 1246698) y me permitió realizar este proyecto.

# ÍNDICE GENERAL

|  |          |
|--|----------|
| RESUMEN .....                              | IV       |
| ABSTRACT .....                             | V        |
| AGRADECIMIENTOS.....                       | VI       |
| ÍNDICE GENERAL .....                       | VII      |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....                    | X        |
| ÍNDICE DE TABLAS .....                     | XIV      |
| <b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>                | <b>1</b> |
| 1.1.    MOTIVACIÓN .....                   | 6        |
| 1.2.    HIPOTESIS .....                    | 6        |
| 1.3.    OBJETIVOS .....                    | 6        |
| 1.4.    ESTRUCTURA DE LA TESIS.....        | 7        |
| <b>2. MARCO TEÓRICO .....</b>              | <b>9</b> |
| 2.1        TEORÍA DE SEMICONDUCTORES ..... | 9        |
| 2.1.1 <i>Estructura de un TCO</i> .....    | 10       |
| 2.1.2 <i>Óxido de Zinc</i> .....           | 11       |
| 2.1.3 <i>Dopaje del ZnO</i> .....          | 13       |
| 2.2        TEORÍA DE BANDAS .....          | 14       |
| 2.2.1 <i>Transiciones ópticas</i> .....    | 15       |

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| <b>3.</b> | <b>MÉTODO DE SÍNTESIS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b> .....             | <b>20</b> |
| 3.1       | MÉTODO DE SÍNTESIS .....  | 20        |
| 3.1.1     | <i>Depósito de capas atómicas (ALD)</i> .....                             | 20        |
| 3.1.2     | <i>ALD Térmico</i> .....  | 21        |
| 3.1.3     | <i>ALD asistido por Plasma</i> .....                                      | 23        |
| 3.1.4     | <i>Depósito parcial de capas atómicas (APLD)</i> .....                    | 24        |
| 3.2       | CARACTERIZACIÓN.....  | 25        |
| 3.2.1     | <i>Fotoluminiscencia (PL)</i> .....                                       | 26        |
| 3.2.2     | <i>Fotorreflectancia (PR)</i> .....                                       | 28        |
| 3.2.3     | <i>Difracción por rayos X (XRD)</i> .....                                 | 31        |
| 3.2.4     | <i>Espectroscopia de emisión foto-electrónica por rayos X (XPS)</i> ..... | 33        |
| 3.2.5     | <i>Microscopia electrónica de barrido (SEM)</i> .....                     | 35        |
| 3.2.6     | <i>Microscopia de fuerza atómica (AFM)</i> .....                          | 35        |
| <b>4.</b> | <b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....                                      | <b>37</b> |
| 4.1       | CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO Y AZO .....                      | 37        |
| 4.1.1     | <i>ALD Térmico</i> .....  | 37        |
| 4.1.2     | <i>ALD asistido por plasma</i> .....                                      | 40        |
| 4.1.3     | <i>Ventana ALD</i> .....  | 42        |
| 4.1.4     | <i>Muestras de ZnO y AZO</i> .....  | 45        |
| 4.1.5     | <i>Limpieza de muestras</i> .....   | 47        |
| 4.1.6     | <i>Medición de espesor</i> .....  | 49        |
| 4.2       | DIFRACCIÓN POR RAYOS X (XRD).....   | 50        |
| 4.3       | ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN FOTO-ELECTRÓNICA POR RAYOS X (XPS) .....        | 51        |
| 4.4       | MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) .....                            | 52        |
| 4.7       | MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM) .....                                 | 53        |
| 4.8       | TÉCNICA DE FOTOLUMINISCENCIA (PL) .....                                   | 55        |

|  |            |
|--|------------|
| 4.3 TÉCNICA DE FOTORREFLECTANCIA (PR).....   | 57         |
| <b>5 . RESULTADOS.....</b>   | <b>59</b>  |
| 5.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....   | 60         |
| 5.1.1 MEDICIÓN DEL ESPESOR (GPC).....  | 60         |
| 5.1.2 <i>Morfología</i> .....  | 64         |
| 5.1.3 <i>Difracción de Rayos X</i> .....   | 70         |
| 5.2 CARACTERIZACIONES ÓPTICAS.....   | 75         |
| 5.2.1 <i>Fotoluminiscencia y Fotorreflectancia</i> .....                               | 75         |
| 5.3 INFLUENCIA DEL DOPAJE DE AL.....   | 88         |
| 5.3.2 <i>Medición de GPC</i> .....   | 88         |
| 5.3.3 <i>Morfología</i> .....  | 89         |
| 5.3.4 <i>Difracción de Rayos X</i> .....   | 92         |
| 5.3.5 <i>Fotoluminiscencia y Fotorreflectancia</i> .....                               | 93         |
| 5.4 INFLUENCIA DEL TIPO DE ALD.....  | 97         |
| 5.4.2 <i>Medición de GPC</i> .....   | 98         |
| 5.4.3 <i>Morfología</i> .....  | 98         |
| 5.4.4 <i>Difracción de Rayos X</i> .....   | 101        |
| 5.4.5 <i>Fotoluminiscencia y Fotorreflectancia</i> .....                               | 103        |
| <b>REFERENCIAS.....</b>  | <b>108</b> |
| <b>ANEXOS.....</b>   | <b>112</b> |
| <b>ANEXO 1-RECETAS DE MUESTRAS DE ZNO Y AZO.....</b>                                   | <b>I</b>   |
| <b>ANEXO 2-PERFILES DE REFLECTANCIA PARA MEDICIÓN DE ESPESOR DE<br/>ZNO Y AZO.....</b> | <b>V</b>   |

# ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1-1</b> Espectros de fotoluminiscencia de ZnO dopado.....  | 2  |
| <b>Figura 1-2</b> Diagrama esquemático del proceso de crecimiento de ALD para películas delgadas AZO. ....   | 4  |
| <b>Figura 1-3</b> Picos de difracción de AZO dopado del 1% al 5% de Al.....  | 5  |
| <b>Figura 2-2-1</b> Estructura del ZnO a) Sal Roca b) Zinc Blenda c) Wurtzita. Donde las esferas grises representan al Zinc y las rojas al Oxígeno.....                                  | 12 |
| <b>Figura 2-2-2</b> Estructura de bandas de ZnO. (Torres, 2020).....   | 15 |
| <b>Figura 2-2-3</b> Diagrama que muestra una recombinación de un par electrón-hueco libre. ....  | 16 |
| <b>Figura 3-1</b> Deposición de capa atómica utilizando dos precursores distintos (X, Y) dosificados secuencialmente al sustrato produciendo una reacción química. (Innovate, 2022)..... | 23 |
| <b>Figura 3-2</b> Representación esquemática de una superficie mediante deposición de capas atómicas mejorada con plasma (PEALD). (Martin.B & .C).....                                   | 24 |
| <b>Figura 3-3</b> Diagrama del arreglo utilizado para la medición del espectro de excitación. ....   | 27 |
| <b>Figura 3-4</b> Diagrama experimental de la técnica de Forreflectancia (PR). ....  | 29 |
| <b>Figura 3-5</b> Diagrama de los planos cristalográficos relacionados con la ley de Bragg. ....   | 32 |
| <b>Figura 3-6</b> Diagrama de los diversos modos de emisión de electrones a partir de la incidencia de un haz de electrones. ....  | 34 |
| <b>Figura 3-7</b> Se presenta el esquema del AFM, donde la sonda se mantiene en contacto con la superficie y esta se mueve con mayor precisión en el eje XY. (Oncis).....                | 36 |
| <b>Figura 4-1</b> Equipo ALD marca BENEQ, modelo TFS 200 el cual se encuentra en CIMAV.....  | 38 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 4-2</b> Cámara de vacío del ALD, una vez posicionado el sustrato se cierra la cámara Para que inicie el crecimiento de la película delgada. .... | 39 |
| <b>Figura 4-3</b> Parte inferior del equipo ALD en donde podemos observar los recipientes donde se encuentran los precursores DEZ y TMA.....               | 39 |
| <b>Figura 4-4</b> Reactor donde se genera el plasma en el proceso PEALD. ....  | 42 |
| <b>Figura 4-5</b> Ventana de temperatura para crecimiento de ALD. ....   | 44 |
| <b>Figura 4-6</b> Ventana ALD de AZO.....  | 44 |
| <b>Figura 4-7</b> Muestras de ZnO y AZO depositadas sobre sustrato de Si y Vidrio. ....  | 47 |
| <b>Figura 4-8</b> Equipo de ultrasonido marca BRANSON modelo 5510.....   | 48 |
| <b>Figura 4-9</b> Equipo para medición de espesor de películas delgadas marca Filmetrics, modelo F20-UV. ....  | 50 |
| <b>Figura 4-10</b> Partes principales del Difractómetro de Rayos X.....  | 51 |
| <b>Figura 4-11</b> Microscopio de fuerza atómica marca ASYLUM Research modelo MFP3D-SA de CIMAV.....   | 53 |
| <b>Figura 4-12</b> Posición del cantiliever antes de iniciar el barrido. ....  | 54 |
| <b>Figura 4-13</b> Arreglo experimental de Fotoluminiscencia (PL) utilizando un detector de Silicio (Si). ....   | 56 |
| <b>Figura 4-14</b> Arreglo experimental de Fotoluminiscencia (PL) utilizando un tubo fotomultiplicador (PMT) .   | 57 |
| <b>Figura 4-15</b> Arreglo experimental de Fotorreflectancia (PR). ....  | 58 |
| <b>Figura 5-1</b> GPC de muestras de AZO y ZnO depositadas pro ALD térmico en función de la temperatura. ...   | 63 |
| <b>Figura 5-2</b> GPC de muestras de AZO y ZnO depositadas pro PEALD en función de la temperatura. ....  | 63 |
| <b>Figura 5-3</b> Micrografía de AFM y SEM de muestras de ZnO depositadas a baja y alta temperatura. ....  | 66 |
| <b>Figura 5-4</b> Micrografías de AFM y SEM de muestras de ZnO y AZO depositadas mediante ALD térmico.....   | 67 |
| <b>Figura 5-5</b> Micrografía de AFM y SEM de muestras de AZO al 4% depositadas a baja y alta temperatura. ....  | 68 |
| <b>Figura 5-6</b> DRX de muestras de AZO depositadas mediante ALD térmico.....   | 72 |
| <b>Figura 5-7</b> DRX de muestras de ZnO y AZO al 4% y 5% depositadas a alta y baja temperatura. ....  | 73 |
| <b>Figura 5-8</b> a) Muestra de ZnO con luz UV incidiendo sobre ella. b) Muestra de mmmmmAZO con luz UV incidiendo sobre ella. ....                        | 75 |
| <b>Figura 5-9</b> Señal de PL de muestras de ZnO y AZO depositadas a baja y alta temperatura depositadas mediante ALD térmico.....                         | 78 |

|  |      |
|--|------|
| <b>Figura 5-10</b> Señal de PL de muestras de ZnO y AZO depositadas a baja y alta temperatura depositadas mediante ALD asistido por plasma ..... | 79   |
| <b>Figura 5-11</b> Gráfica de valores de bandgap y ancho de picos FWHM de muestras de ZnO y AZO de PL. ....                                      | 80   |
| <b>Figura 5-12</b> Señal PR de muestras de ZnO y AZO a baja y alta temperatura depositadas mediante ALD térmico. ....                            | 83   |
| <b>Figura 5-13</b> Señal PR de muestras de ZnO y AZO a baja y alta temperatura PEALD.....  | 84   |
| <b>Figura 5-14</b> Gráficas de valores de bandgap y FWHM de muestra de ZnO y AZO mediante PEALD. ....  | 85   |
| <b>Figura 5-15</b> Gráfica EDS de la muestra de AZO al 4% de Al. ....  | 91   |
| <b>Figura 5-16</b> Mapa químico de muestra de AZO al 4%.....   | 92   |
| <b>Figura 5-17</b> Difractograma de muestra de AZO asistido por plasma al 4% y 5% y ZnO. ....  | 93   |
| <b>Figura 5-18</b> DRX de muestras depositada por ALD térmico y muestra M43 mediante ALD asistido por plasma a baja temperatura. ....            | 101  |
| <b>Figura 5-19</b> DRX de muestras depositada por ALD térmico y muestra M43 mediante ALD asistido por plasma a alta temperatura. ....            | 102  |
| <b>Figura B-1</b> Gráfica de reflectancia de muestra M33 depositada sobre Silicio .....  | V    |
| <b>Figura B-2</b> Gráfica de reflectancia de muestra M35 Orilla 1 depositada sobre vidrio .....  | V    |
| <b>Figura B-3</b> Gráfica de reflectancia de muestra M35 Orilla 2 depositada sobre vidrio.....   | VI   |
| <b>Figura B-4</b> Gráfica de reflectancia de muestra M35 Orilla Centro depositada sobre vidrio. ....   | VI   |
| <b>Figura B-5</b> Gráfica de reflectancia de muestra M18 depositada sobre Silicio. ....  | VII  |
| <b>Figura B-6</b> Gráfica de reflectancia de muestra M20 depositada sobre Silicio. ....  | VII  |
| <b>Figura B-7</b> Gráfica de reflectancia de muestra M24 depositada sobre Silicio.....   | VIII |
| <b>Figura B-8</b> Gráfica de reflectancia de muestra M08 Orilla 1 depositada sobre vidrio.....   | VIII |
| <b>Figura B-9</b> Gráfica de reflectancia de muestra M08 Orilla 2 depositada sobre vidrio.....   | IX   |
| <b>Figura B-10</b> Gráfica de reflectancia de muestra M08 Orilla centro depositada sobre vidrio.....   | IX   |
| <b>Figura B-11</b> Gráfica de reflectancia de muestra M37 depositada sobre Silicio. ....   | X    |
| <b>Figura B-12</b> Gráfica de reflectancia de muestra M38 Orilla centro depositada sobre vidrio.....   | X    |
| <b>Figura B-13</b> Gráfica de reflectancia de muestra M38 Orilla 2 depositada sobre vidrio.....  | XI   |

**Figura B-14** Gráfica de reflectancia de muestra M38 Orilla 1 depositada sobre vidrio..... XI

**Figura B-15** Gráfica de reflectancia de muestra M41 depositada sobre Silicio..... XII

**Figura B-16** Gráfica de reflectancia de muestra M42 Orilla centro depositada sobre vidrio..... XII

**Figura B-17** Gráfica de reflectancia de muestra M42 Orilla 1 depositada sobre vidrio..... XIII

**Figura B-18** Gráfica de reflectancia de muestra M42 Orilla 2 depositada sobre vidrio..... XIII

**Figura B-19.** Gráfica de reflectancia de muestra M34 depositada sobre Silicio ..... XIV

**Figura B-20.** Gráfica de reflectancia de muestra M43 depositada sobre Silicio ..... XIV

# ÍNDICE DE TABLAS

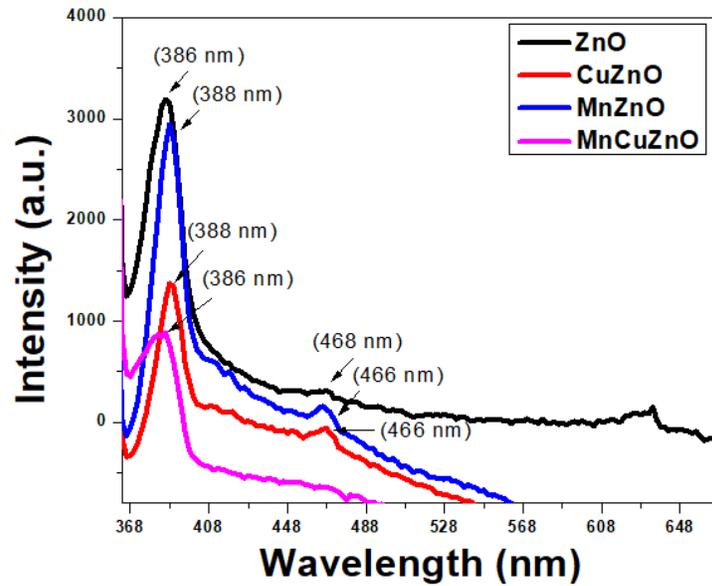
|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 1</b> Clasificación de transiciones ópticas en un semiconductor. _____   | 17 |
| <b>Tabla 2</b> Lista de muestras de ZnO y AZO depositados mediante ALD asistido por Plasma y Térmico. _____   | 46 |
| <b>Tabla 3</b> Valores de espesor de las películas delgadas de ZnO y AZO. _____   | 61 |
| <b>Tabla 4</b> Valores de GPC de muestras de ZnO y AZO depositadas mediante ALD térmico. _____  | 64 |
| <b>Tabla 5</b> Valores de GPC de muestras de ZnO y AZO depositadas mediante PEALD. _____  | 64 |
| <b>Tabla 6</b> Valores de rugosidad y tamaño de grano de muestras de ZnO y AZO depositadas a alta y baja temperatura y crecidas mediante PEALD. _____               | 69 |
| <b>Tabla 7</b> Valores de rugosidad y tamaño de grano de muestras de AZO y ZnO depositadas mediante ALD Térmico. _____  | 70 |
| <b>Tabla 8</b> Valores de energía y parámetro FWHM de muestras de ZnO y AZO depositadas mediante ALD térmico a diferente temperatura. _____                         | 80 |
| <b>Tabla 9</b> Valores de energía y parámetro FWHM de muestras de ZnO y AZO depositadas mediante PEALD. _____   | 81 |
| <b>Tabla 10</b> Valores de la señal PR para muestras de ZnO y AZO depositadas a baja y alta temperatura depositadas mediante ALD térmico. _____                     | 86 |
| <b>Tabla 11</b> Valores de la señal PR para muestras de ZnO y AZO depositadas a baja y alta temperatura depositadas mediante PEALD. _____                           | 86 |
| <b>Tabla 12</b> Valores de energía del bandgap y picos secundarios asociados a defectos y parámetro FWHM de muestras de AZO al 4% y 5% de Al en modo térmico. _____ | 95 |
| <b>Tabla 13</b> Valores de energía del bandgap y picos secundarios asociados a defectos y parámetro FWHM de _____   | 95 |
| <b>Tabla 14</b> Valores de energía del bandgap y ancho de pico a defectos y parámetro FWHM de _____   | 96 |
| <b>Tabla 15</b> Valores de energía del bandgap y picos secundarios asociados a defectos y parámetro FWHM de _____   | 96 |
| <b>Tabla 16</b> Valores de rugosidad y tamaño de grano de muestras depositadas mediante ALD Térmico y ALD asistido por plasma a baja temperatura. _____             | 99 |

**Tabla 17** Valores de la señal PR de energía del bandgap y picos secundarios asociados a defectos y parámetro FWHM de \_\_\_\_\_ 104

# 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el estudio y desarrollo de óxidos conductores transparentes (TCO) ha sido relevante para el avance de la tecnología e industria electrónica ya que estos materiales son altamente flexibles, presentan una alta transmitancia, son transparentes en el UV - visible (350-500 nm) y transmiten luz en el visible (3.1 a 1.8 eV). Este grupo de materiales son utilizados en la optoelectrónica, especialmente para desarrollar dispositivos como pantallas de cristal líquido (LCD), diodos orgánicos emisores de luz (OLED), transistores de película delgada (TFT), etc. Dentro del grupo de los TCO, los cuales se encuentran dentro de los grupos II-IV de la tabla periódica, se encuentran el óxido de estaño-indio (ITO) y el óxido de zinc (ZnO), este último de gran importancia debido a múltiples aplicaciones.

El ZnO es un material tipo n cuya banda prohibida es 3.37 eV. Estos materiales presentan problemas como baja conductividad; es por ello que dopar óxido de zinc con varios elementos como F, Al y Ga es una de las soluciones que se propone para la mejora de estos materiales. Autores como Zakia. B reportan el espectro de fotoluminiscencia (PL) del ZnO, en la Figura 1 se representa la PL de ZnO obtenido excitando el material con una  $\lambda=385$  nm, el cual fue utilizado en aplicaciones de fotocatalisis dopando el ZnO con cobre (Cu) y manganeso (Mn).

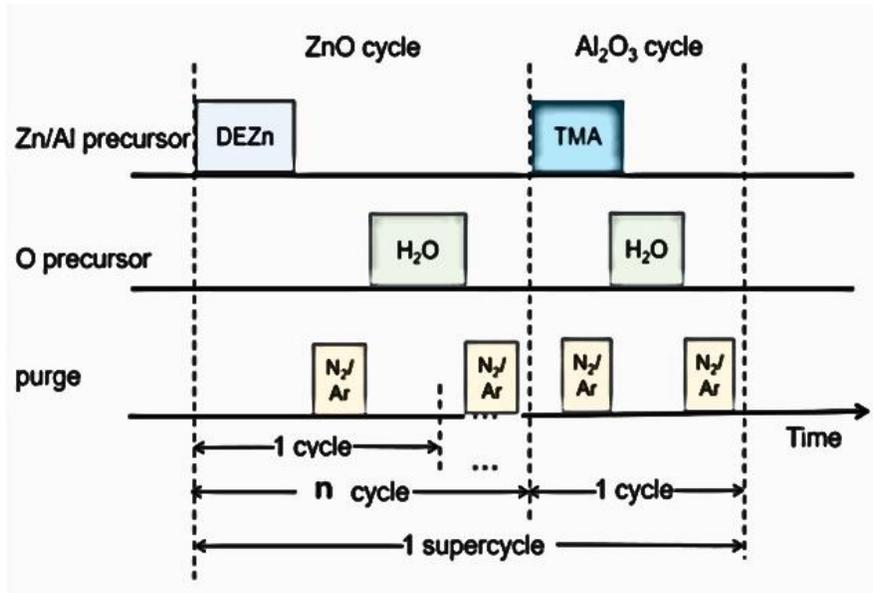


*Figura 1-1 Espectros de fotoluminiscencia de ZnO dopado.*

El ZnO es de naturaleza policristalina, y esta característica favorece las propiedades eléctricas de la película delgada, esta estructura puede ser evaluada mediante difracción de rayos X (DRX) donde se puede observar que uno de los planos de difracción se encuentra en la posición (002) correspondiente a la estructura wurtzita como lo reporta Missaoui donde estudia la influencia de la temperatura en la orientación de los planos cristalográficos en ZnO depositado a 220 °C.

Dopar el ZnO con los elementos del grupo 13 de la table periódica (Al, Ga, In) puede favorecer la conductividad del material, esto implica la incorporación de impurezas o también llamadas defectos en la estructura del material, como lo son por ejemplo vacancias de oxígeno y vacancias de zinc en el intersticio película/sustrato.

Para este trabajo de tesis se ha dopado ZnO con Al mediante la técnica de síntesis llamado Deposición de capas atómicas o ALD por sus siglas en inglés (Atomic Layer Deposition), el cual tiene dos modos de configuración llamdos ALD asistido por plasma y ALD térmico a baja y alta temperatura y con una concentración de 4% y 5% de Al, este material es llamado AZO. La técnica de ALD nos permite un control nanométrico a nivel de monocapa, además el contenido de Al depende del número de ciclos en donde el precursor de Al ingresa a la cámara de reacción. Yong Wu estudia las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de AZO mediante ALD donde reporta que los picos preferenciales para este material son el (100) y (200) con el aumento de temperatura y el aumento de dopaje, también reporta que la deposición de un superciclo se compone de "n" capas de ZnO y 1 capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como se muestra en el esquema descrito en la Figura 3, utiliza tiempos de pulso de DEZ (Dietilzinc), TMA (Trimetilaluminio) y H<sub>2</sub>O (agua) los cuales son 0,025, 0,02. y 0,015 s, respectivamente. La temperatura del sustrato la establece en el rango de 160 a 260 °C y la concentración de dopaje de Al está controlada por la "n" de capas de ZnO.



*Figura 1-2 Diagrama esquemático del proceso de crecimiento de ALD para películas delgadas AZO.*

Khezami et al, en el año 2020 en su investigación para estudiar el efecto de la carga de Al sobre las características estructurales y morfológicas de nano partículas de ZnO reporta la dirección de los planos cristalográficos del AZO, los picos de difracción (Figura 4) para AZO fueron (100), (002), (101) y (110), donde se señala que la película está compuesta de granos cristalinos de la estructura wurtzita.

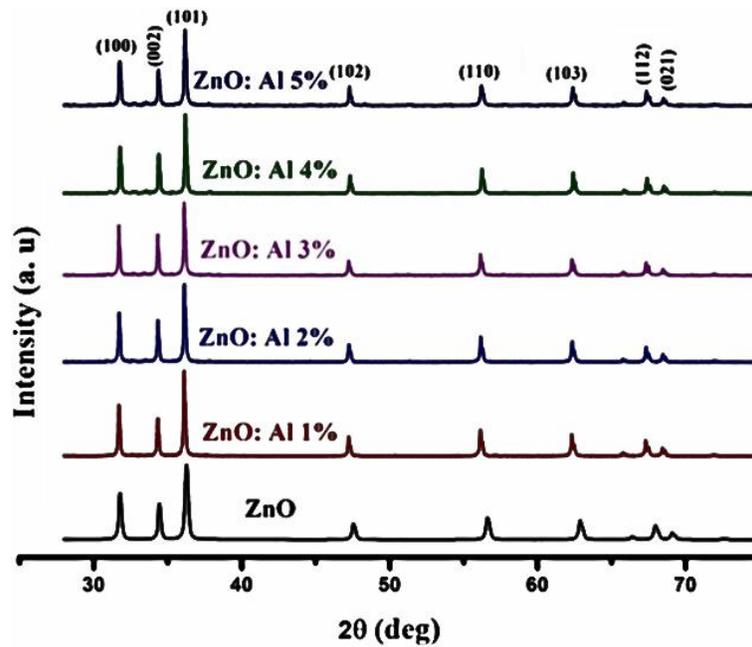


Figura 1-3 Picos de difracción de AZO dopado del 1% al 5% de Al.

De las referencias consideradas en este trabajo, ponemos atención en aspectos importantes como las características principales de AZO estudiadas mediante técnicas de caracterización óptica y estructural como la transmitancia mayor al 90%, resistividad del  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ , emisión de fotoluminiscencia cercana al azul, influencia de la temperatura y del tipo de oxidación utilizada.

Haciendo énfasis en el tipo de oxidación, autores como Jimenez, F. reportan los beneficios de depositar muestras de AZO mediante ALD asistido por plasma (PDALD), ya que las propiedades reactivas del plasma benefician la quimisorción estable de los precursores en el sustrato. Además, garantiza una excelente conformidad de la deposición debido a su mecanismo de reacción autolimitante y saturado de superficie y la concentración de dopaje se puede controlar en función de la relación del ciclo ALD.

## **1.1. MOTIVACIÓN**

La caracterización óptica y estructural de los materiales son estudios que nos permitirán conocer y entender como interaccionan con el medio en el que se encuentran. Esto permite el desarrollo y mejora a futuro de nueva tecnología, como pantallas de cristal líquido (LCD), diodos orgánicos emisores de luz (OLED) o transistores de película delgada (TFT). Esta tecnología viene en desarrollo gracias al estudio de los óxidos conductores transparentes (TCO), es por ello que en la presente tesis hemos caracterizado óptica y estructuralmente películas de ZnO y AZO.

## **1.2. HIPOTESIS**

La respuesta de fotoluminiscencia y de fotorreflectancia de las películas delgadas de ZnO y AZO se ve influenciada por el efecto de la impurificación con Al, por el efecto de la temperatura y por el tipo de oxidación.

## **1.3. OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

- Caracterizar óptica y estructuralmente películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) y óxido de zinc dopadas con aluminio (AZO) crecidas por deposición de capas atómicas, correlacionando sus propiedades ópticas y estructurales con respecto a sus parámetros de síntesis.

## **Objetivos particulares**

- Caracterizar ópticamente mediante transmitancia, fotorreflectancia y fotoluminiscencia de películas delgadas de ZnO y AZO (Laboratorio de Óptica y Materiales (FCFM-UAS)).
- Caracterizar estructuralmente muestras de ZnO y AZO mediante rayos X, microscopía electrónica de barrido, emisión de fotoelectrones por rayos X y microscopía de fuerza atómica (Estancia en CIMAV-MTY).
- Realizar un estudio detallado de todas las transiciones ópticas que se producen en las películas delgadas de AZO.

## **1.4. ESTRUCTURA DE LA TESIS**

La estructura de esta tesis consta del marco teórico en donde se hace una descripción general de la teoría de semiconductores, dentro de estos conceptos se encuentran las estructuras cristalinas y teoría de bandas de energía. Posteriormente, se describen las características y propiedades de AZO y ZnO y los métodos de síntesis y caracterización óptica y estructural, donde nos enfocamos en la técnica de síntesis ALD.

Seguidamente, se describen los métodos utilizados para caracterizar las películas delgadas, las cuales son fotoluminiscencia (PL), fotorreflectancia (PR), transmitancia (T), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Después, se muestran los arreglos experimentales que se han utilizado para el estudio y finalmente se presentan los resultados obtenidos en el trabajo experimental y las conclusiones.

# 2. MARCO TEÓRICO

## 2.1 TEORÍA DE SEMICONDUCTORES

Los semiconductores son materiales que no se comportan ni como conductores ni como aislantes, sino de manera intermedia y además presentan características beneficiosas como resistencia variable y sensibilidad a la luz y el calor. Es decir, puede actuar tanto como un conductor permitiendo el paso de la corriente eléctrica o como un aislante impidiéndola según ciertos factores como la temperatura ambiente o el campo eléctrico al que esté sometido.

Así, nos encontramos con materiales destacados como el silicio (Si) y el germanio (Ge) utilizados usualmente en la electrónica y el óxido de zinc (ZnO) utilizado en la optoelectrónica, este último es un semiconductor tipo n.

Actualmente, existen múltiples técnicas muy importantes para la fabricación de películas delgadas de semiconductores, una de las técnicas modernas es el crecimiento por deposición por capas atómicas o ALD por sus siglas en inglés (Atomic Layer Deposition), la cual nos ofrece una alta precisión atómica y control en el crecimiento del material. Este tipo de técnicas también permiten el dopaje de estos materiales binarios, resultando así películas delgadas como el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO).

## 2.1.1 Estructura de un TCO

Los átomos de un material semiconductor se empaquetan y esto da lugar a la formación de una red, esta se puede clasificar en cristalina, policristalina y amorfa. En este trabajo nos enfocaremos en la red cristalina, la cual se caracteriza porque el empaquetamiento de sus átomos se repite en forma ordenada en donde la distancia típica entre átomos se mide en Angstrom ( $1\text{\AA}=10^{-10}$  m).

Esta red cristalina está constituida por una red y base. La unidad mínima de este arreglo compacto se denomina celda unitaria, la cual define la simetría y la estructura de la red. Se conocen 14 tipos de redes de Bravais entre las cuales se encuentra la wurtzita o hexagonal, la cual es la estructura típica en la que ZnO y el AZO cristalizan.

Las películas delgadas deben ser depositadas sobre sustratos con diferentes propiedades y cada uno de ellos puede presentar ventajas y/o desventajas, puede ser de varios tipos como vidrios, cuarzo o semiconductores como el silicio. El sustrato en muchos casos puede ser un factor importante en el material, dependiendo del empleo que se le quiera dar a la película. Uno de los semiconductores utilizados como tal, es el silicio (Si) cuya estructura cristalina es la estructura diamante.

Así materiales como el óxido de zinc (ZnO) son de total importancia para el desarrollo de tecnología optoelectrónica, pueden ser modificados y ser dopados por elementos como F, Al y Ga pertenecientes al grupo III de la tabla periódica, el cual es importante por sus propiedades ópticas.

En este trabajo nos enfocaremos en los semiconductores llamados óxidos conductores transparentes (TCO), especialmente en el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO). Los

TCO pueden ser tipo p o tipo n; además están compuestos por no metales como el oxígeno, el cual se combina con un metal o más, los cuales actúan como dopantes como lo mencionamos anteriormente. Asimismo, siendo AZO uno de los más importantes, ya que presenta características beneficiosas en contraste con otros materiales como el ITO, el cuál es tóxico, tiene pobre estabilidad mecánica y de alto coste. Los óxidos conductores transparentes (TCO), son materiales que presentan baja resistividad ( $\sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ) y altas transmitancias ( $>80 \%$ ) en la región visible, por lo cual son de importancia en este estudio.

### 2.1.2 Óxido de Zinc

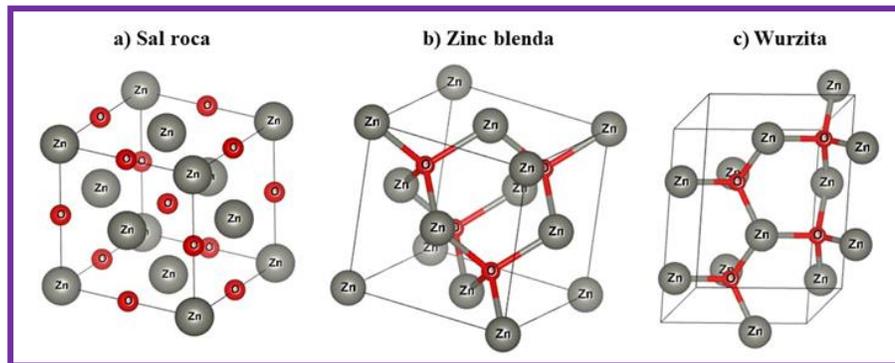
El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto inorgánico, entre sus características más importantes tenemos que es insoluble en agua, pero soluble en ácidos y bases diluidas. Su punto de fusión es extremadamente alto:  $1975 \text{ }^\circ\text{C}$ , donde también se descompone. El ZnO es un compuesto que tiene al menos un catión metálico y un anión de oxígeno. El óxido de zinc también está disponible en gránulos, trozos, polvo, objetivos de pulverización catódica, tabletas y nano polvo y además es común en la fase Wurtzita. (American, 2023)

El ZnO es un semiconductor tipo n que existe en tres formas cristalinas comunes: sal de roca, wurtzita y zinc blenda (**Figura 2-2-1**). La estructura zinc blenda está compuesta de dos redes fcc, que están desplazadas una con respecto a la otra un cuarto de la diagonal de la celda unitaria, la estructura wurtzita está construida a partir de dos redes hcp y finalmente la estructura sal roca al igual que la estructura de la blenda de zinc consiste en dos redes cúbicas centradas en la cara. Sin embargo, la segunda celosía está desplazada  $\frac{1}{2}$  de la diagonal a lo largo del eje de la celda unitaria. (Kittley, 2003)

La energía de unión de los excitones libres de este material es relativamente grande (60 meV), esto significa que los excitones son estables a temperatura ambiente, una característica potencialmente deseable para una emisión de luz eficiente. (Look.A, 2001)

El ZnO es un semiconductor de bandgap directo. Debido a la simetría wurtzita más el acoplamiento espín-órbita, la banda de valencia (VB) se divide en tres en el centro de la zona de Brillouin.

Este compuesto se encuentra en el mineral zincita, pero la mayor parte del producto comercial está hecho por la oxidación a alta temperatura de zinc metálico o minerales de zinc. Los parámetros de red de esta estructura están reportados a un valor de  $a = b = 0.3249$  nm y  $c = 0.52042$  nm, además, los parámetros  $a$  y  $b$  forman entre ellos un ángulo de  $120^\circ$  y el parámetro  $c$  y  $a$  o  $c$  y  $b$  un ángulo de  $90^\circ$ . (Malandrino, Blandino, & Fragala, 2005)



**Figura 2-2-1** Estructura del ZnO a) Sal Roca b) Zinc Blenda c) Wurtzita. Donde las esferas grises representan al Zinc y las rojas al Oxígeno.

Los TCO son materiales semiconductores cuya disposición de sus átomos y de sus planos se podrán describir con los índices de Miller, los cuales mediante un estudio de rayos X podemos determinar sus parámetros de red con la siguiente expresión:

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

Donde  $d$  es la distancia interplanar que se determina con la ley de Bragg,  $a$  y  $c$  son los parámetros de red a determinar,  $\lambda$  es la longitud de onda y  $\theta$  es el ángulo de difracción:

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (2)$$

### 2.1.3 Dopaje del ZnO

El ZnO es un semiconductor tipo n que puede ser dopado con elementos del grupo 13 de la tabla periódica (B, Al, In), con el fin de mejorar sus propiedades como su movilidad electrónica ( $10\text{-}200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), resistividad eléctrica ( $\sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ), concentración de portadores ( $10^{20}\text{-}10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) y transmitancia en la región visible ( $\geq 80\%$ ), debido a que es un semiconductor tipo n, tiene defectos nativos o imperfecciones del cristal como por ejemplo vacancias, intersticios y antisitios. (Sánchez Garrido & Escobar Galindo, 2013)

Cuando el material semiconductor es dopado, se genera un gran número de portadores y en consecuencia todos los niveles máximos de energía de la banda de valencia se llenarán, debido a la ley de exclusión de Pauli, dos electrones no pueden tener el mismo estado de energía, en consecuencia los estados de menor energía en la banda de conducción serán llenados por el excedente de electrones. Debido a que este proceso genera un desplazamiento en el borde de absorción llamado desplazamiento Burstein-Möss provocará que el bandgap aumente.

## 2.2 TEORÍA DE BANDAS

Un semiconductor se define como el material cuyo band gap de energía se encuentra entre 0 y 3 eV aproximadamente cuando está expuesto a una excitación electrónica, pero no los todos electrones se comportan igual dentro del material.

Para explicar cómo se forman las bandas de energía podemos considerar inicialmente un electrón aislado, al no tener interacción sus niveles de energía estarán definidos. Sucederá lo contrario si tenemos más de un átomo, ya que las funciones de onda de los átomos se superponen y por el principio de exclusión de Pauli, se formarán dos niveles muy próximos entre sí, comenzando a formar bandas de energía. El ancho de las bandas y de los band gaps depende del tipo de átomos, el tipo de enlaces entre ellos y la estructura cristalina del material.

En el ZnO tiene un band gap directo, ya que el máximo de la banda de valencia se alinea con el mínimo de la banda de conducción, cuya separación o bandgap es de 3.35 eV aproximadamente.

En la **Figura 2-2-2** se muestra la estructura de bandas del ZnO, donde podemos ver que la banda de valencia es conformada por los estados 2p del oxígeno y estados p y d del zinc. Además, la banda de conducción está conformada principalmente por los estados s del zinc con estados s y p del oxígeno, así mismo se observa que la banda de conducción mínima y la banda de valencia máxima están en el mismo nivel k, lo que corresponde a una brecha de energía prohibida directa. (Dixon, 2012)

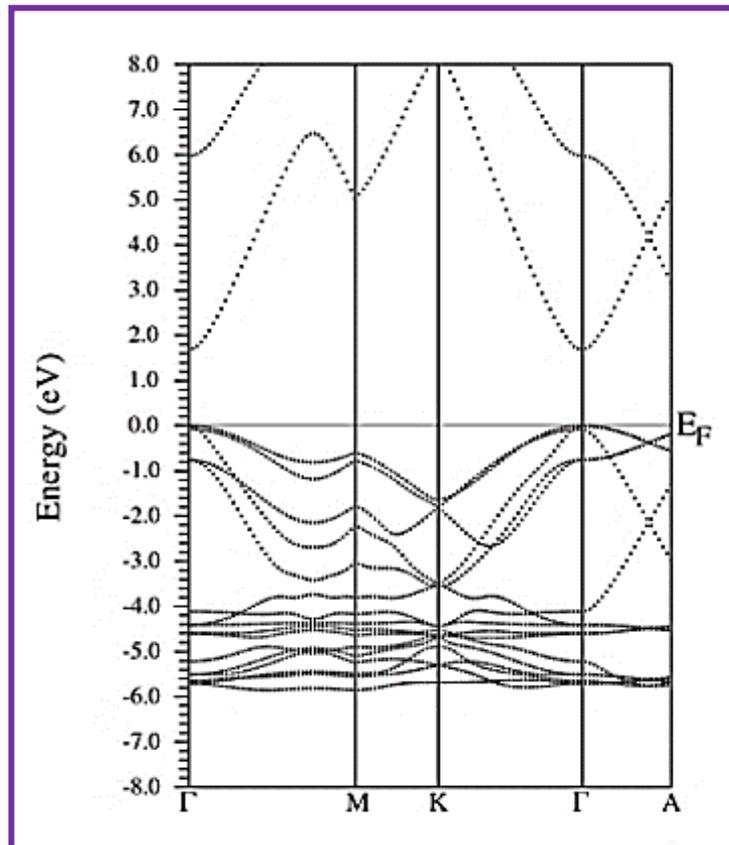
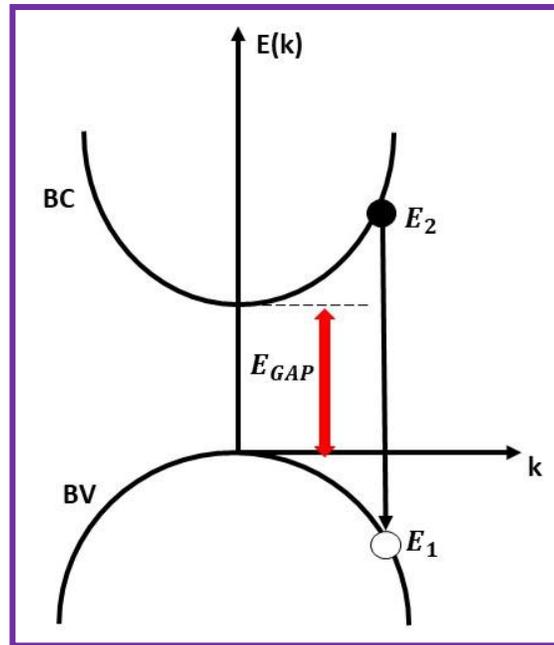


Figura 2-2-2 Estructura de bandas de ZnO. (Torres, 2020)

## 2.2.1 Transiciones ópticas

Cuando se incide un haz de excitación en la superficie de un semiconductor, los fotones interactúan con los electrones del material donde el fotón que interactúa con un electrón que se encuentra en la banda de valencia se eleva a la banda de conducción y se libera dejando atrás los huecos en la banda de valencia, a esto le llamamos recombinación (Figura 2-2-3). Existen varios tipos de recombinación como por ejemplo la radiativa, Shockley-Read-Hall y Auger; en este trabajo estamos interesados en la recombinación

radiativa ya que es el mecanismo dominante en los semiconductores de banda prohibida de energía directa. (Macina, 2022)



*Figura 2-2-3 Diagrama que muestra una recombinación de un par electrón-hueco libre.*

Las transiciones ópticas son posibles gracias a la excitación de los electrones, este mecanismo es flexible ya que la configuración para la región excitada es amplia. El haz de excitación es elegible y debe cumplir la condición de tener una energía cercana al band gap del material.

En esta tesis estamos interesados en la fotoluminiscencia (PL) en ZnO y AZO, la cual podemos clasificar en extrínseca e intrínseca. Cuando se produce una transición radiativa de banda a banda en un semiconductor de alta pureza a una alta temperatura se produce fotoluminiscencia intrínseca, en este proceso se absorbe un fotón de mayor energía que el band gap que al interactuar con un electrón, este se excita a la banda de conducción dejando un espacio libre o hueco en la banda de valencia, recombinándose radiativamente para

generar la fotoluminiscencia. Cuando tenemos semiconductores dopados con impurezas metálicas u otros defectos del tipo cristal iónico, el material se vuelve luminiscente, el cual se produce entre portadores libres y estados de impureza o defectos. Las transiciones ópticas más importantes ocurridas en el borde de banda son la transición banda a banda, excitón libre, excitón ligado, transición donor aceptor y transición libre a ligada, a continuación, se mencionarán sus principales características en la **Tabla 1** Clasificación de transiciones ópticas en un semiconductor.. (Cullity, 1967)

*Tabla 1* Clasificación de transiciones ópticas en un semiconductor.

| Tipo de Transiciones      | Características   |
|---------------------------|---|
| Banda a banda             | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Transición entre bandas que genera luminiscencia intrínseca.</li> <li>- Los electrones de la banda de conducción se recombinan directamente con los huecos en la banda de valencia.</li> </ul>   |
| Excitón libre             | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Tiene lugar en materiales muy puros.</li> <li>- El electrón excitado se puede unir con el hueco mediante interacción de Coulomb, formándose un excitón quasi-hidrogénico.</li> </ul>   |
| Excitón ligado            | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Tiene lugar en presencia de impurezas.</li> <li>- El excitón libre se localiza en un donante o aceptor ionizado, resultando un excitón de impurezas complejo.</li> <li>- Cuando el excitón de impurezas complejo se recombina, su emisión tiene un ancho espectral estrecho con una energía menor que la energía libre.</li> </ul> |
| Transición donor aceptor  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Cuando el semiconductor tiene impurezas donoras y aceptoras, la interacción coulombiana entre donante y aceptor modifica la energía ligada.</li> </ul>   |
| Transición libre a ligada | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Se lleva a cabo cuando la temperatura es lo suficientemente alta como para ionizar las impurezas.</li> <li>-La transición donante-aceptor a baja temperatura puede evolucionar de la transición libre a transición ligada o dividirse en dos transiciones.</li> </ul>  |

Como mencionamos antes, la transición banda a banda es de mucha importancia en este estudio. Este tipo de transiciones ópticas generan un par electrón-hueco lo cual es importante para generar un band gap directo.

En la **Figura 2-2-3** se muestra el diagrama de un proceso de recombinación, lo cual resulta en la formación de un par electrón-hueco libre.

Se considera un electrón que tiene una energía  $E_2$ , este se encuentra en el mínimo de la banda de conducción, luego este se recombina con el hueco que se encuentra en la posición superior en la banda de valencia con una energía  $E_1$ . La emisión espontánea que se produce en esta transición óptica está relacionada con la densidad de probabilidad  $I_{SP}(h\gamma)$ :

$$I_{SP}(h\gamma) \approx |M|^2 f_e(\gamma) \rho(\gamma) \quad (12)$$

En donde consideramos que un fotón que tiene una energía  $h\gamma = E_2 - E_1$ , esta depende de la densidad de estados de la banda de valencia y de conducción  $f_e(\gamma)$ , en este proceso también se presentan efectos mecánico cuánticos ( $|M|^2$ ), que es la transición o probabilidad de recombinación en presencia de un campo eléctrico de la onda de luz, por último, la densidad de estados de electrones y huecos ( $\rho(\gamma)$ ), tiene un papel fundamental en las transiciones ópticas como la transición banda a banda.

La distribución de Fermi Dirac, nos da una visión estadística de los sistemas formados por fermiones, podemos expresar la distribución de manera directa, de modo que:

$$f(E) = \left\{ \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1 \right\}^{-1} \quad (13)$$

Considerando un semiconductor intrínseco, en el que este proceso se presenta a baja temperatura y en equilibrio térmico, es decir, su nivel de Fermi se encuentra posicionado en medio del band gap, la ocupación de estados para la banda de valencia y de conducción se expresa de la siguiente forma:

$$f(E_2) = \frac{1}{\exp\left[\frac{(E_2 - E_F)}{k_B T}\right] + 1} \approx \exp\left[\frac{-(E_2 - E_F)}{k_B T}\right] \quad (14)$$

Por lo tanto, la distribución de Fermi para los electrones está dada por:

$$f_e \approx \exp(-h\nu/k_B T) \quad (15)$$

Anteriormente, para la distribución de Fermi hemos considerado los elementos de la matriz de transición  $M$  como constante, ya que estamos trabajando con una aproximación para los vectores de onda que se encuentran cercanos a los máximos de la banda de valencia y el mínimo de la de conducción. (Pelant Ivan, 2012)

# **3. MÉTODO DE SÍNTESIS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

## **3.1 Método de Síntesis**

### **3.1.1 Depósito de capas atómicas (ALD)**

Para llevar a cabo este trabajo de tesis, se sintetizaron muestras de óxido de zinc dopadas con aluminio (AZO) y óxido de zinc (ZnO), mediante la técnica de deposición por capas atómicas (ALD) en el equipo ALD TFS200 del Laboratorio de Materiales del Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) a cargo del Dr. Eduardo Martínez Guerra.

La técnica de deposición por capas atómicas (ALD), usualmente es aplicada a elementos del grupo III y IV de la tabla periódica. ALD presenta ventajas con respecto a otros métodos de crecimiento, como lo son una mejor conformidad, mayor uniformidad, un control altamente preciso del espesor de la muestra y espesores que pueden alcanzar un rango de micras ( $\mu\text{m}$ ). Debido a que las reacciones se llevan a cabo en fase gaseosa, permite realizar recubrimientos de sustratos con una alta relación de aspecto, es por ello que los materiales porosos y con geometrías complicadas pueden ser recubiertos sin complicaciones, las

temperaturas de depósito se encuentran en un intervalo entre la temperatura ambiente y 300 °C.

Esta técnica fue utilizada a finales de 1970 con el nombre de Atomic Layer Epitaxy (ALE), debido a la que se tenía la necesidad de realizar depósitos electromiscentes que serían aplicados al desarrollo de pantallas planas. A inicios del 2000, su nombre fue modificado a ALD debido a sus características autolimitantes, es decir, que las moléculas del reactivo solo pueden reaccionar con un número finito de sitios en la superficie, una vez que todos estos sitios han sido consumidos el proceso se detiene. (Hosono, 2012)

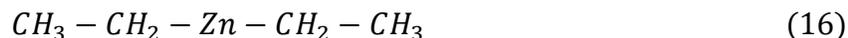
### **3.1.2 ALD Térmico**

Cuando depositamos películas delgadas por ALD, podemos depositar películas que siguen la estructura de la superficie del sustrato, a esta propiedad le llamamos conformalidad y es muy importante para obtener películas de alta calidad. Esta técnica es de recubrimiento avanzado que consiste en depositar una capa de material de espesor atómico sobre un sustrato de forma controlada y precisa, es decir, implica adsorción y reacción de cada uno de los precursores.

Ya que la técnica consiste en un crecimiento secuencial de reacciones binarias sólido-gas, da como resultado una superficie autolimitada químicamente (Hackley, 2007), esto se debe a que los precursores utilizados en esta técnica, tales como el trimetilaluminio (TMA), el cual es rico en aluminio y dietilzinc (DEZ), no forman enlaces intermoleculares en fase gaseosa, en consecuencia las moléculas reaccionan con el sustrato consecutivamente asegurando reacciones autolimitadas.

La composición química de estos precursores son las siguientes:

DEZ:



TMA:

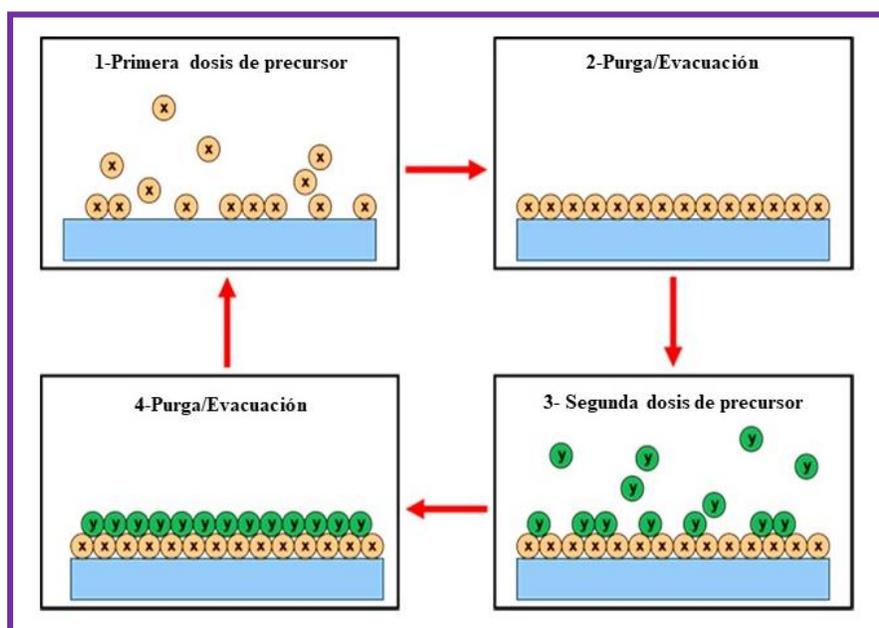


El sistema ALD nos permite incidir un pulso de DEZ, el cual es corto ya que se necesita crear una superficie que no esté totalmente saturada de grupos -OH que surgen como subproducto de la reacción, se forma una capa no saturada de monoetilzinc el cual se absorbe y se controla con el tiempo de exposición, seguidamente se libera etano como subproducto. Un pulso de DEZ es seguido por un pulso corto de TMA para una deposición de AZO donde la exposición se dosifica en un tiempo de 0,24 s, lo cual conduce a una superficie casi saturada garantizando un dopaje eficaz, la presión mínima del vacío en el equipo es de 14 mTorr. (Arriaga. J, 2020)

Al formarse grupos hidroxilo, estos pasivan los enlaces rotos que quedan en la superficie de los materiales. El proceso de dosificación de los precursores consta de 4 pasos:

1. La dosificación del primer precursor llevará a cabo una reacción autolimitada con los grupos funcionales unidos a la superficie del sustrato, la cual quedará químicamente activa para reaccionar solamente con el segundo precursor.
2. Purga de las moléculas excedentes del precursor que no participaron en la reacción autolimitada.
3. Dosificación del segundo precursor, el cuál reacciona con los grupos funcionales resultantes de la reacción en el paso 1).

4. Segunda purga de las moléculas excedentes del precursor que no participaron en la reacción.



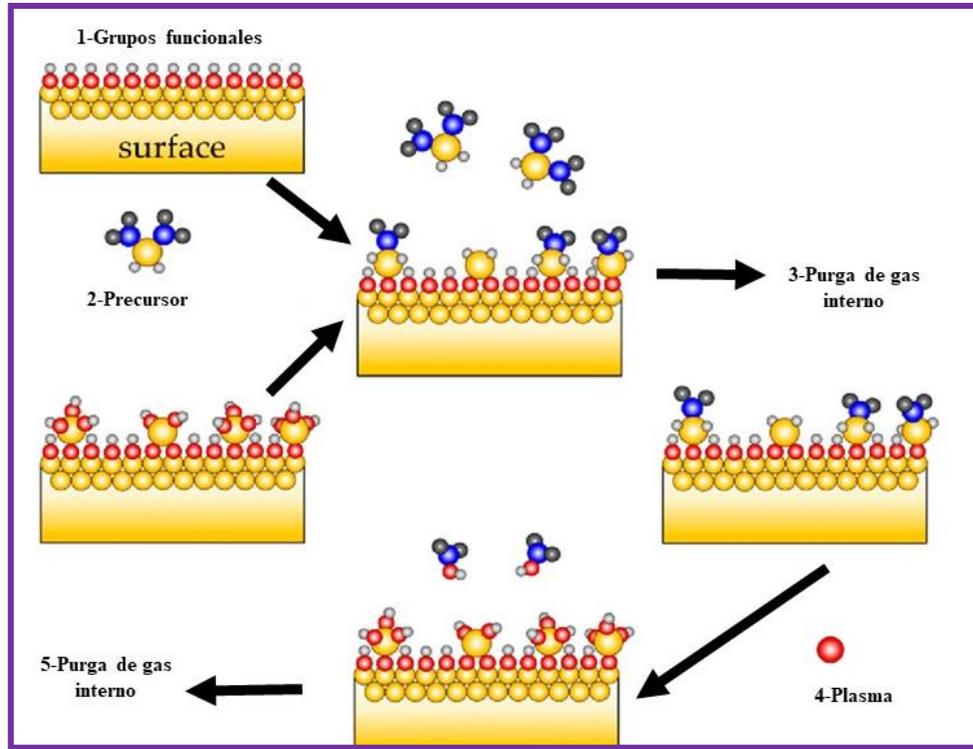
*Figura 3-1* Deposición de capa atómica utilizando dos precursores distintos (X, Y) dosificados secuencialmente al sustrato produciendo una reacción química. (Innovate, 2022)

### 3.1.3 ALD asistido por Plasma

El depósito de capas atómicas asistido por plasma Plasma- Enhanced (PEALD) es una variación de la técnica de ALD que consiste en ionizar un gas con el fin de hacerlo más reactivo, este es sometido a un campo eléctrico, el cual genera la aceleración y el calentamiento de los electrones que producen la ionización del plasma.

El efecto de ionización va aumentando con respecto al tiempo hasta obtenerse un efecto avalancha haciendo que se sostenga el plasma. Cuando se da este efecto los electrones libres colisionan contra otros que se encuentran en las moléculas del gas provocando disociación o ionización, lo cual está descrito por la distribución de Fermi-Dirac.

En el PEALD se sustituye uno de los precursores en el segundo medio ciclo de la reacción por un agente oxidante, donde se obtienen los iones del plasma. (Profijt, 2011)



*Figura 3-2 Representación esquemática de una superficie mediante deposición de capas atómicas mejorada con plasma (PEALD). (Martín.B & .C)*

### 3.1.4 Depósito parcial de capas atómicas (APLD)

Esta variación de la deposición ALD llamada Depósito parcial de capas atómicas (APLD), consiste en no saturar la superficie del sustrato totalmente o también llamado instauración de la superficie, de manera que los pulsos de los precursores son controlados de manera que sean cortos. El proceso consta de los siguientes pasos:

1. El primer paso consiste en la instauración de las moléculas metálicas en la superficie, en consecuencia, a esto quedan lugares reactivos disponibles.

2. Seguidamente, entra el segundo precursor metálico y este reacciona con los sitios disponibles que quedaron en la superficie realizándose un dopaje controlado.
3. Por último, ingresa el precursor oxidante, este formará una capa de óxido en la superficie, por lo tanto, habrá sitios reactivos para la capa sucesiva.

## 3.2 Caracterización

En este trabajo se llevarán a cabo caracterizaciones ópticas y estructurales con la intención de correlacionarlas. Estas se van a dividir en dos categorías

### Caracterizaciones Ópticas

1. Fotoluminiscencia (PL)
2. Fotorreflectancia (PR)

### Caracterizaciones estructurales

1. Difracción por rayos X (XRD)
2. Espectroscopia de emisión foto-electrónica por rayos X (XPS)
3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)
4. Microscopia de fuerza atómica (AFM)

A continuación, se describirá de manera breve los fundamentos de cada una de estas técnicas y que aportan cada una de ella a la comprensión del material estudiado.

Para conocer la estructura del material de estudio es necesario su caracterización, existen diversas técnicas para ello. Esto es posible, gracias a que los semiconductores tienen

un band gap aproximadamente entre 0 a 3.5 eV, es decir, que cuando incidimos luz, la cual está conformada por paquetes de fotones; el fotón que tenga una energía mayor o igual al band gap del material puede excitar un electrón de la banda de valencia y llevarlo a la banda de conducción, lo cual nos da como resultado un espectro de emisión correspondiente al semiconductor.

El espectro de emisión nos dará la información que queremos obtener en el estudio. Sabemos que los semiconductores son sólidos conformados por redes cristalinas, las cuales contienen modos vibratorios o fonones, estos interactúan con la luz, así como los electrones que están localizados en el material. Cuando se crece un material se introducen defectos dentro de él, estos defectos son los responsables de determinadas propiedades del material, la resistencia a la rotura, la conductividad eléctrica, el color, la difusión, fenómenos ópticos, etc.

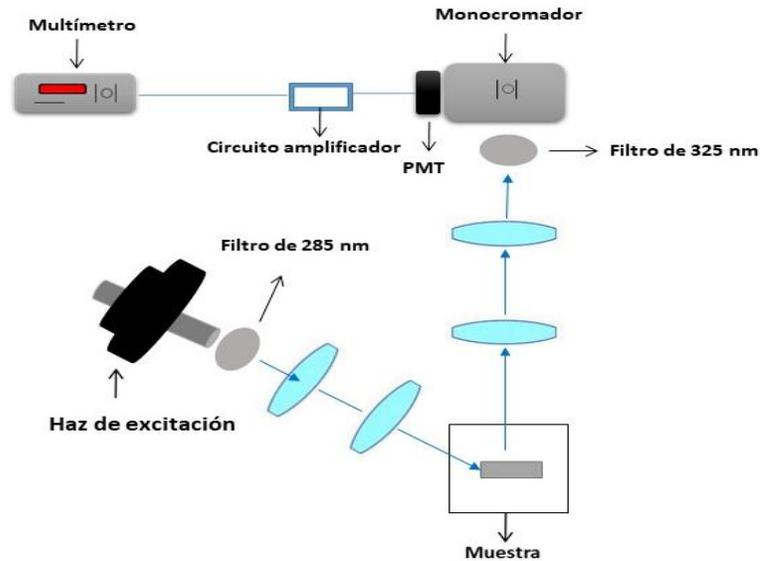
Los fenómenos ópticos son de nuestro interés en la presente investigación, y estos ocurren cuando incidimos luz en a la superficie de un material, resultando en la absorción que se manifiesta en forma de vibraciones de red o calor, reflexión y transmisión de la luz.

### **3.2.1 Fotoluminiscencia (PL)**

La fotoluminiscencia (PL) se produce luego de que un material es excitado con fotones o haz de excitación, en consecuencia, este material va a emitir luz que proviene de la radiación que se dispersa generando un espectro de emisión que será detectado y posteriormente registrado.

El esquema de esta técnica consiste en posicionar una fuente de luz; usualmente es una lámpara; la cual será el haz incidente o de excitación para la muestra, la radiación

dispersada resultante de este proceso incidirá en un detector, estos cuentan con un sistema que transforma la señal óptica en eléctrica, posteriormente será procesada por un multímetro y registrada en una computadora, de esta manera se obtiene el espectro de emisión el cual se reporta como la emisión de la intensidad  $I_0$  versus la longitud de onda  $\lambda_0$  (**Figura 3-3**).



*Figura 3-3 Diagrama del arreglo utilizado para la medición del espectro de excitación.*

Como se muestra en la Figura 10, consideramos que debemos posicionar la muestra de manera que el haz de excitación, el cual tiene una intensidad  $I_0(h\nu_{excitación})$ , incida en el centro de ella. La forma que tenemos de relacionar la intensidad de excitación y de fotoluminiscencia es la ley de Beer-Lambert, ya que relaciona la intensidad de luz incidente en un medio con la intensidad que sale después de que en dicho medio se produzca absorción. La relación entre ambas intensidades puede expresarse con las siguientes relaciones:

$$I(h\nu_{excitación}) = I_0(h\nu_{excitación}) \exp[-\alpha(h\nu_{excitación})d] \quad (22)$$

Donde  $d$  es el espesor de la muestra y  $\alpha(h\nu_{excitación})$  es el coeficiente de absorción.

La fotoluminiscencia nos permitirá obtener el band gap y el espectro de absorción de la muestra; el material deberá ser considerado opaco para que esto se cumpla. (Pelant Ivan, 2012)

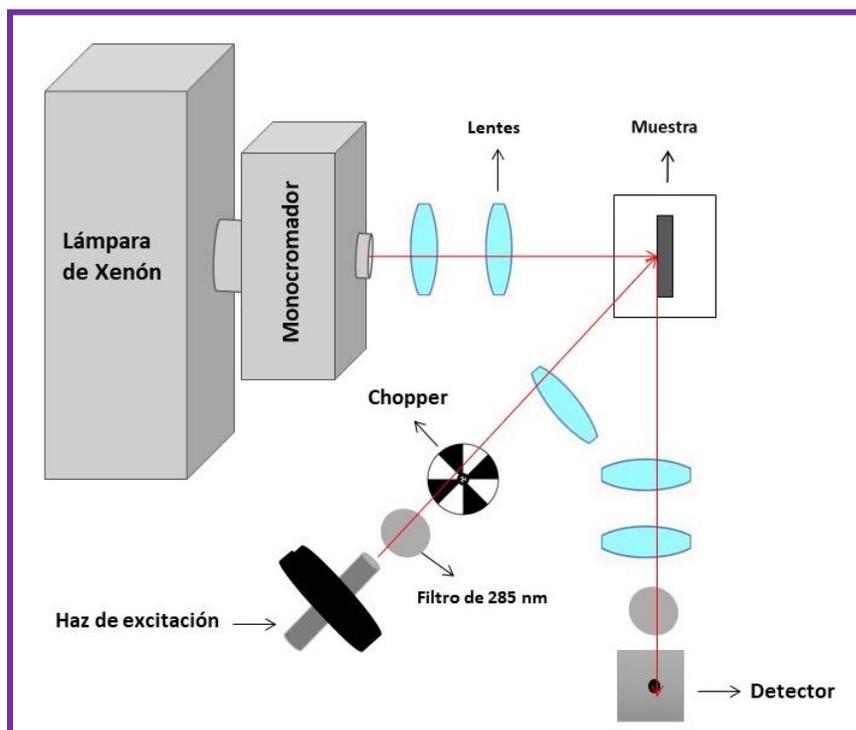
### **3.2.2 Fotorreflectancia (PR)**

Cuando incidimos un haz de excitación sobre una muestra, parte de la luz se transmite, refleja o absorbe en este. En este apartado nos enfocaremos en la luz que se refracta. La reflectancia de la luz la podemos definir como la razón entre la intensidad de la radiación que se refleja y la radiación incidente en un medio. Cuando medimos reflectancia obtenemos una señal en función de la intensidad y la energía del fotón incidente, y obtener el valor de bandgap ( $E_g$ ) del material, ya que cuando el electrón está ubicado en la banda de valencia y se excita hasta la banda de conducción gracias a la excitación del fotón incidente, este pierde energía hasta llegar al nivel más bajo de la banda de conducción, seguidamente este electrón regresa a la banda de conducción emitiendo un fotón, el cual tiene una energía igual al bandgap del material.

Al finalizar el experimento de reflectancia, obtenemos un espectro muy ancho el cual hace que obtengamos un valor de  $E_g$  con una considerable incertidumbre, es por ello que se toma en consideración una modificación de esta técnica o también llamada reflectancia de modulación.

La reflectancia de modulación (**Figura 3-4**) es la variación del campo eléctrico superficial o en su interfaz en consecuencia de la generación de pares electrón-hueco. Una muestra se encuentra expuesta al ambiente, por lo tanto, en la superficie se forma una capa de óxidos debido al contacto con el aire, esto genera un conjunto de trampas en la superficie

las cuales crean una región de carga que generan un campo eléctrico, por lo tanto, existe una densidad de estados superficiales que serán ocupados por los electrones que se encuentran en el interior del cristal. Como mencionamos antes, debido a la presencia de los electrones en los estados superficiales se crea una barrera de potencial para los electrones que van a llegar a la superficie, esta es una condición para que las bandas de conducción y de valencia se curven cerca de la superficie. Si existe una tasa alta de densidad de estados superficiales hace que se modifique el nivel de Fermi.



*Figura 3-4 Diagrama experimental de la técnica de Forreflectancia (PR).*

Para modificar el campo eléctrico durante el experimento de fotorreflectancia se emplea un láser interrumpido mecánicamente, llamado haz de excitación. Cuando no se está interrumpiendo el haz, las bandas energéticas están curvadas por la ocupación de los estados superficiales que están encima del nivel de Fermi y cuando incide, se forman pares electrón-

hueco foto-inducidos, que serán separados por un campo eléctrico interno generado en la superficie, en consecuencia los electrones que se encuentran en la banda de valencia son excitados a la banda de conducción y se distribuyen dentro del material, mientras que los huecos que quedan en la banda de conducción neutralizan los electrones superficiales haciendo que la barrera de potencial sea menor, lo cual genera un cambio de reflectividad. (Jimenez, 2020)

El espectro obtenido puede expresarse como un espectro de tercera derivada de la función dieléctrica ( $\varepsilon$ ):

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (23)$$

Donde  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  es la parte real e imaginaria respectivamente. Debido a que la perturbación del campo eléctrico produce campo de reflectancia ( $\Delta R$ ), se hace necesario conocer  $\Delta R/R$  en términos de la función dieléctrica:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \Delta \varepsilon_1 + \beta \Delta \varepsilon_2 \quad (24)$$

Donde  $\alpha$  y  $\beta$  son llamados coeficientes de Seraphin y se expresan como:

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1}, \beta = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2} \quad (25)$$

Se tiene que la forma de línea para este tipo de espectroscopia está dada por la llamada forma de línea de Aspnes dada por:

$$\Delta R/R = \Re[Ce^{i\theta}(E - E_{gap} + i\Gamma)^{-n}] \quad (26)$$

Donde  $C$  y  $\theta$  son los factores de amplitud y fase que varían lentamente con  $E$  y  $n$ . Estos factores determinan la amplitud y la simetría de las formas de línea respectivamente, mientras que  $E_{gap}$  y  $\Gamma$  determinan la ubicación de la energía y la anchura de la transición, para el caso de transiciones en bulto como lo es nuestro estudio  $n=5/2$  (Yee-Rendón CM Y, 2004).

### **3.2.3 Difracción por rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X (DRX) tiene sus bases en las interferencias ópticas que tienen lugar cuando la luz incidente atraviesa una rendija que tiene un espesor similar a la longitud de onda del haz.

La DRX es una caracterización superficial estándar para materiales, sin embargo, ha sido utilizada satisfactoriamente en películas delgadas. Una aplicación frecuente de la técnica DRX es la determinación de la estructura cristalina de un material, nos proporciona información sobre la composición y fases cristalográficas, tamaño de grano, parámetros tamaños de red, tensión de red, fronteras de grano, entre otras. Podemos comprender mejor este concepto citando a la Ley de Bragg, la cual explica los efectos de incidir un haz de excitación sobre un material.

La ley de Bragg se da cuando un haz de rayos X incide sobre el cristal con una longitud de onda  $\lambda$ . Los planos cristalográficos se consideran paralelos separados por una distancia  $d$ . Los rayos incidentes se reflejan especularmente, donde el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, los átomos se consideran como espejos, donde el ángulo de incidencia es  $\theta$ .

Los rayos difractados aparecen cuando hay una interferencia constructiva, es decir cuando las ondas están en fase. La diferencia de caminos entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes es  $2d\text{sen}\theta$ , donde  $\theta$  se mide a partir del plano. Para que haya interferencia constructiva se da cuando la diferencia de caminos entre los planos sucesivos es un múltiplo entero de la longitud de onda  $n\lambda$ .

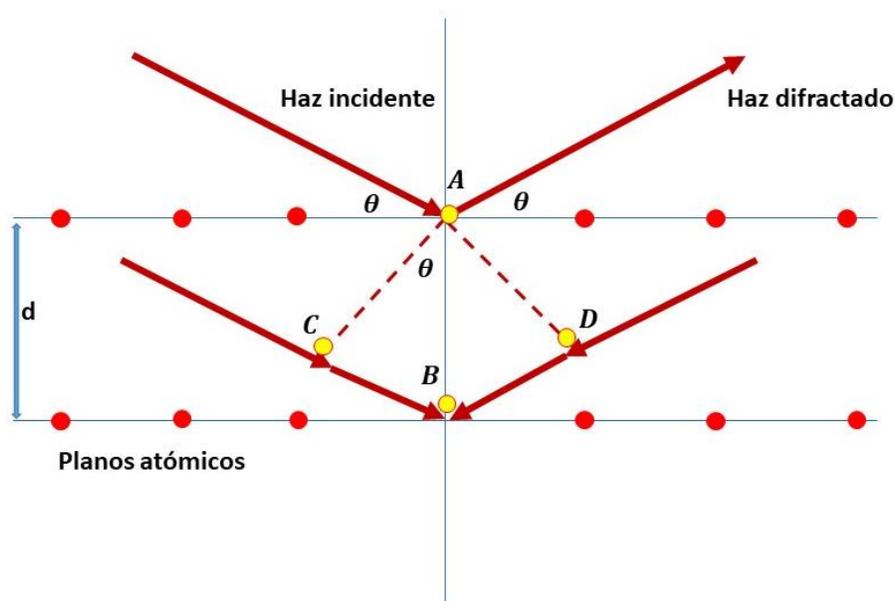


Figura 3-5 Diagrama de los planos cristalográficos relacionados con la ley de Bragg.

De la **Figura 3-5** podemos escribir las siguientes ecuaciones:

$$\overline{AB} + \overline{BC} = n\lambda \quad (26)$$

$$\text{sen}\theta = \frac{\overline{AB}}{d}, \text{sen}\theta = \frac{\overline{BC}}{d} \quad (27)$$

Reemplazando (22) en (21):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (28)$$

La ley de Bragg se da para longitudes de onda menores o iguales a  $2d$ . (Kittley, 2003)

### **3.2.4 Espectroscopia de emisión foto-electrónica por rayos X (XPS)**

La técnica de Espectroscopia de emisión foto-electrónica por rayos X (XPS) se encuentra dentro del grupo de las técnicas analíticas de espectroscopia electrónica porque se centra en medir los electrones del material con el fin de proporcionar información cualitativa y cuantitativa de los elementos que componen la muestra como su composición química, morfológica y estructural.

Esta técnica se desarrolló en base al efecto fotoeléctrico y a la fotoemisión. Cuando un fotón se encuentra con un átomo puede no haber interacción entre ellos, también se puede dar una dispersión generada por el electrón en el orbital atómico ocurriendo una pérdida de energía; este proceso es llamado Compton Scattering, el fotón puede interactuar con el electrón, de un orbital atómico ocurriendo una transferencia total de energía del fotón hacia el electrón produciéndose una emisión del electrón del átomo.

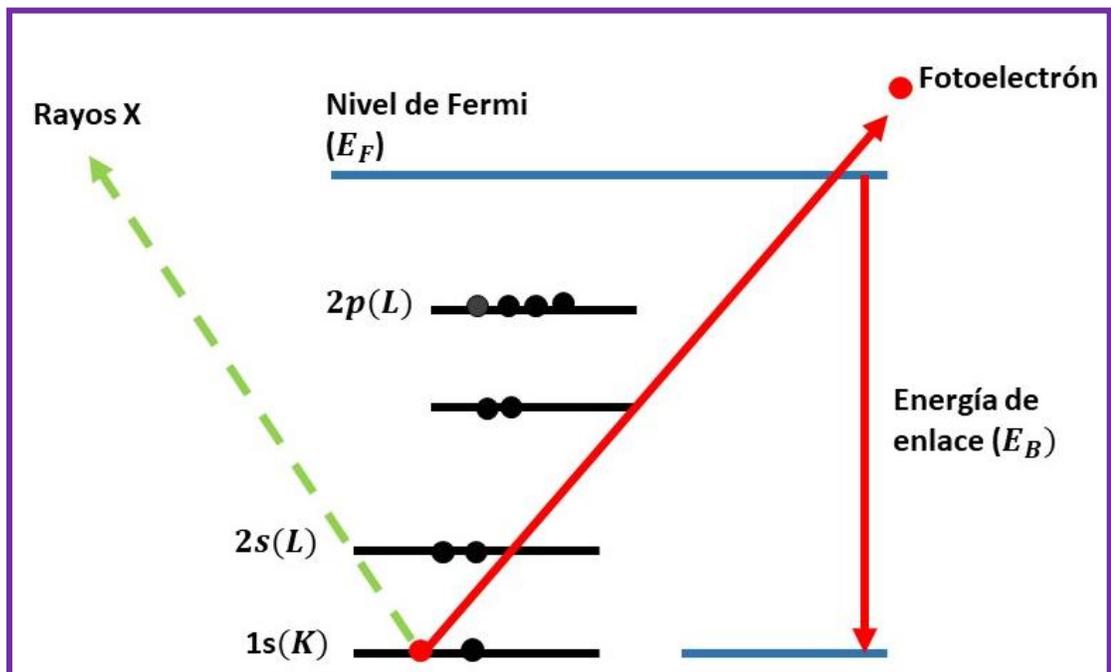
Teniendo en cuenta que la energía cinética de los electrones emitidos es proporcional a la frecuencia de los fotones, si estos tienen una energía mayor a la del umbral, el exceso de energía es transmitida al electrón que se emite. La fotoemisión se produce en un tiempo aproximado de  $10^{-16}$  s y se puede describir mediante la ecuación de Einstein:

$$E_B = h\gamma - KE \quad (29)$$

Donde  $E_B$  es la energía de enlace del electrón en el átomo,  $h\gamma$  es la energía de la fuente de Rayos X y  $KE$  es la energía cinética del electrón detectado que será medida por el espectrómetro XPS (**Figura 3-6**).

Cuando a un material se le inciden rayos X, también puede ocurrir la emisión de electrones Auger. Estos electrones se diferencian de los fotoelectrones, y se caracterizan porque su energía es independiente de la energía incidente.

En un análisis de XPS se realiza un amplio barrido del espectro, cubriendo un rango de unos 1000 eV. (Valle, 2015)



**Figura 3-6** Diagrama de los diversos modos de emisión de electrones a partir de la incidencia de un haz de electrones.

### **3.2.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

La Microscopia electrónica de barrido o SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy) tiene sus bases en la interacción de los electrones con la materia con el objetivo de obtener información estructural y la caracterización de defectos del material. Los electrones secundarios de baja energía ( $<50$  eV) emitidos de la superficie del material se puede utilizar para obtener una imagen.

El SEM utilizará los electrones secundarios para la formación de las imágenes, dado que se producen cerca de la superficie del material y muestran su estructura topográfica. La intensidad de esta radiación superficial (electrones de baja energía) varía conforme la sonda barre la superficie del material a estudiar.

En esta técnica se produce una dispersión elástica que da como resultado un cambio en la dirección del haz de electrones sin modificar la energía de este ( $<1$  eV). En consecuencia, si el haz de electrones desviado elásticamente se dispersa de nuevo fuera de la muestra, los electrones se denominarán retrodispersados (backscattered electron BSE).

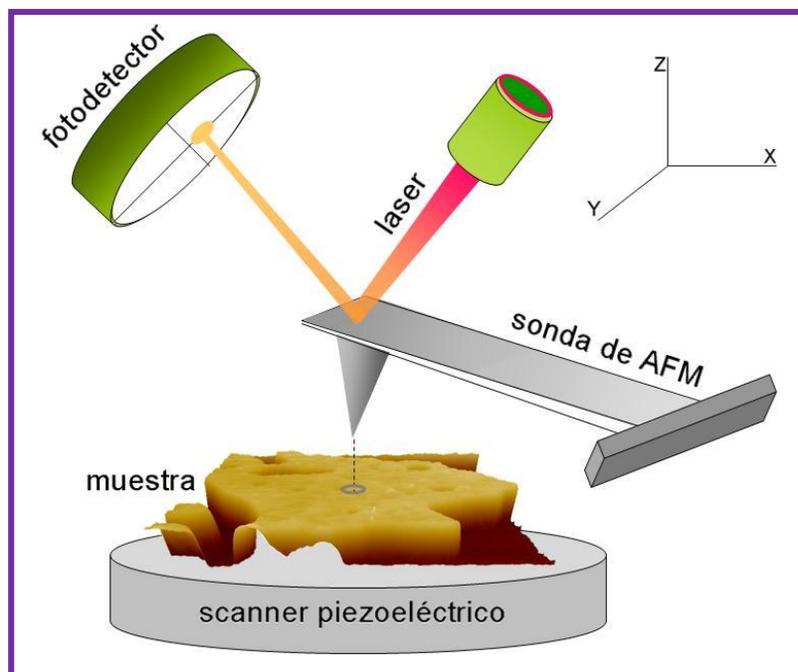
### **3.2.6 Microscopia de fuerza atómica (AFM)**

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) fue desarrollado en 1986 por Binnig, Quate y Gerber. Con esta técnica podremos estudiar las fuerzas de interacción entre los átomos de la superficie de la muestra y los átomos de una punta acoplada en el extremo de una palanca flexible o también llamado cantiléver, dando como resultado que los átomos estén sujetos a fuerzas de atracción o repulsión generándose fuerzas de Van der Waals, esto depende de la

distancia entre la punta y la superficie de la muestra de estudio. Las dimensiones usuales de esta punta son de menos de 10 nm de diámetro.

El equipo de AFM puede configurarse de varios modos dependiendo de la distancia entre la punta y la muestra. Una vez que comenzamos a rastrear la superficie la interacción entre los átomos provocan una flexión del cantiléver y esto es detectado por el equipo.

La técnica de AFM permite obtener un perfil tridimensional cuantitativo de la superficie. Además, la técnica permite realizar medidas tanto en aire como en líquido, y en un rango amplio de temperaturas (hasta 250°C). El sistema de detección del cantiléver es el más utilizado actualmente, cuando estamos detectando una señal esta es detectada por un procesador de señal eléctrica y estos datos detectados son convertidos en imagen.



**Figura 3-7** Se presenta el esquema del AFM, donde la sonda se mantiene en contacto con la superficie y esta se mueve con mayor precisión en el eje XY. (Oncis)

# **4. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## **4.1 Crecimiento de películas delgadas de ZnO y AZO**

### **4.1.1 ALD Térmico**

En este trabajo de tesis se depositaron muestras de ZnO depositadas sobre sustrato de Silicio y AZO depositadas sobre sustrato de silicio y vidrio al 4% de Al mediante la técnica de deposición por capas atómicas (ALD) y sus variaciones, como el ALD térmico, ALD con plasma (PEALD) y ALD parcial (ALPD). Estos experimentos se llevaron a cabo en el laboratorio de películas delgadas (LDP) en el Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV), a cargo de Dr. Eduardo Martínez Guerra.

El equipo utilizado para estos experimentos fue el ALD marca BENEQ modelo TFS 200. Este sistema consta de una cámara de vacío la cual tiene dos cámaras concéntricas de superficie plana en donde llegará el flujo de gases químicos, llamados MFC por sus siglas en inglés (Molecular Flow Capacitive), ambas se encuentran a una presión determinada durante el proceso (en unidades de PSI). La cámara más interna (PS) deberá estar a mayor presión que la externa (VS) para impedir la fuga de precursores.

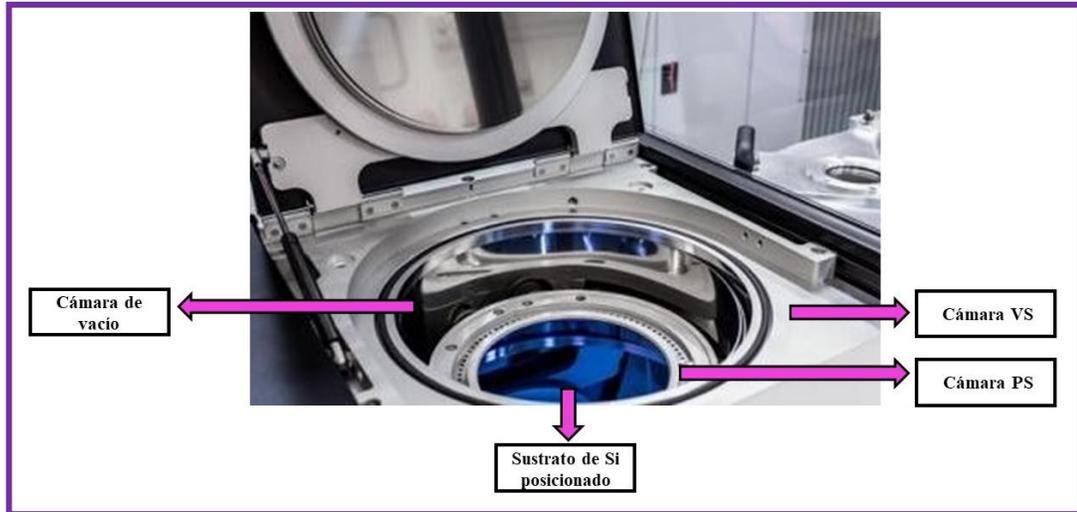
Antes de colocar el sustrato nos debemos asegurar que esta cámara llegue a presión ambiental (~100 mbar). A su vez, los gases de arrastre, es decir los gases que se utilizan para movilizar los precursores, están conectados al equipo mediante unas mangueras que van

hacia la válvula del tanque donde se encuentran los gases, en este caso el gas de arrastre es nitrógeno (N).

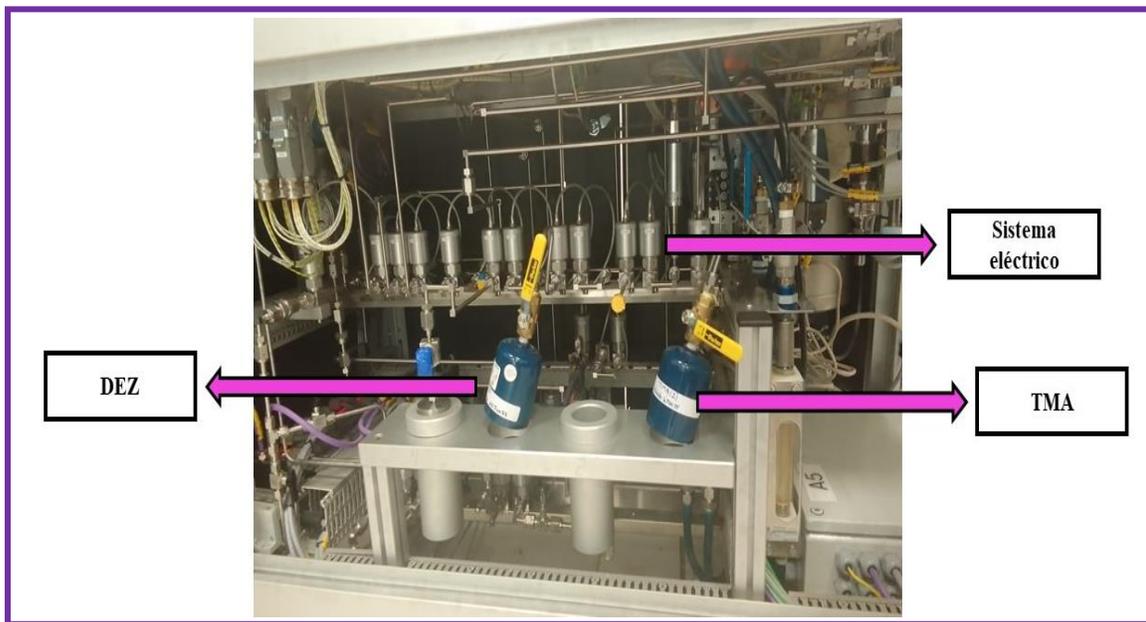
Los precursores utilizados para sintetizar ZnO son ciclos alternados entre dietilzinc (DEZ) y el agente oxidante el cual es agua (H<sub>2</sub>O) y para AZO utilizamos trimetilaluminio (TMA), dietilzinc (DEZ) y agua (H<sub>2</sub>O), la purga se realiza con los gases de arrastre, también llamadas fuentes fría ya que no necesitan calentarse previamente, estos se conectan mediante dos válvulas etiquetas como PL3 y PL4 respectivamente. El tiempo de exposición del DEZ es 100 ms y del H<sub>2</sub>O es 6 s, mientras que la temperatura de crecimiento puede variar de 70 °C a 450 °C, a su vez el número de ciclos dependerá del espesor que se requiera lograr al crecer la película. Antes de comenzar el experimento encendemos el equipo y lo dejamos estabilizar por 10 min y seguidamente abrimos las válvulas de los precursores, este sistema estará conectado a una computadora la cual tendrá instalado el software en lenguaje ++C que controla todo el crecimiento.



*Figura 4-1* Equipo ALD marca BENEQ, modelo TFS 200 el cual se encuentra en CIMAV.



*Figura 4-2 Cámara de vacío del ALD, una vez posicionado el sustrato se cierra la cámara Para que inicie el crecimiento de la película delgada.*



*Figura 4-3 Parte inferior del equipo ALD en donde podemos observar los recipientes donde se encuentran los precursores DEZ y TMA.*

Una vez que estabilizamos el equipo y colocamos el sustrato cerramos la cámara y abrimos las válvulas que corresponden a los precursores, la presión en este paso deberá ser el vacío, en el software podremos observar cómo varía la presión. Seguidamente podremos comenzar el crecimiento de la película delgada seleccionando las condiciones de crecimiento en el software, también llamado *receta*.

### **4.1.2 ALD asistido por plasma**

Como mencionamos anteriormente, en esta variación de la síntesis por ALD, este puede darse de dos formas, la cual son Plasma-Enhanced (PEALD) y Plasma Directo (PDALD). Generalmente consiste en la creación de un plasma, para este trabajo de tesis se sintetizaron películas delgadas de AZO con plasma de agua ( $H_2O$ ). La variación de este método con respecto al ALD térmico es que se adiciona un reactor en donde se generara el plasma, este reactor se posiciona encima de la cámara donde se hace el vacío.

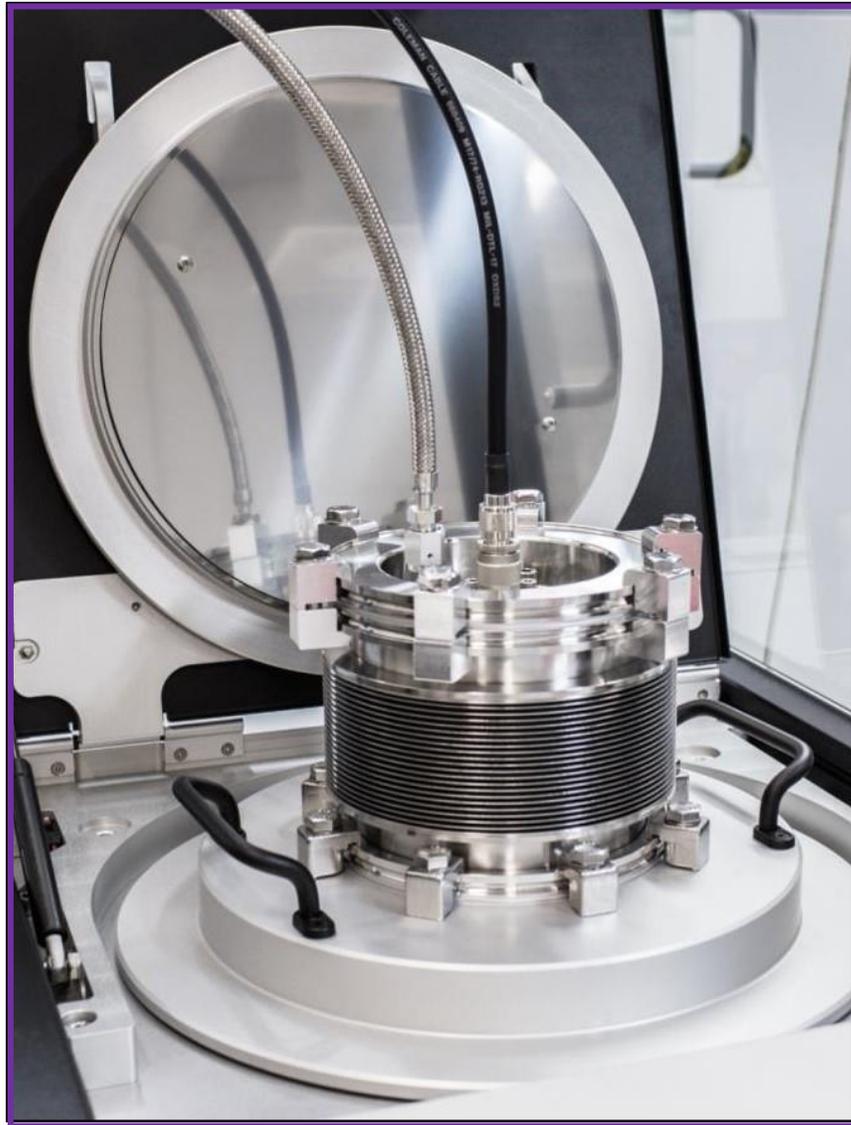
En este proceso el campo eléctrico generado en el equipo ionizará los vapores químicos, estos gases ionizados también contienen partículas sin carga como por ejemplo moléculas y radicales y que con las colisiones que se producen pueden excitarse o desexcitarse. Estas colisiones provocan reacciones químicas como por ejemplo la oxidación, adsorción, entre otras.

Para la configuración PDALD el plasma es generado por radiofrecuencia ( $\sim 13.56$  MHz) entre dos electrodos ubicados en forma paralela, uno de ellos recibe energía mientras que el otro está aterrizado a tierra y en este es posicionado el sustrato, es por ello que se le llama plasma directo porque el sustrato colocado en el electrodo contribuye a la

generación del plasma. Los gases son introducidos en forma de regadera mediante el electrodo energizado generando un flujo de iones.

Por otro lado, la configuración para PEALD la fuente del plasma se ubica a una distancia considerable del sustrato, de forma que este ya no participa en la generación de especies del plasma. En este proceso el plasma está presente en la superficie de deposición porque las densidades de los electrones y los iones no disminuye hasta cero.

En esta tesis se consideraron muestras de AZO depositadas sobre sustratos de Si y vidrio con plasma de agua (H<sub>2</sub>O). Para sintetizar AZO al 4% de Al la temperatura de los electrodos Vessel y Process son 300 y 1000 °C respectivamente. Los precursores utilizados son DEZ Y TMA, el pulso de DEZ tiene duración de 240 ms seguido de la purga que dura 500 ms, mientras que el pulso de TMA dura 24 ms.



*Figura 4-4 Reactor donde se genera el plasma en el proceso PEALD.*

### **4.1.3 Ventana ALD**

La ventana de ALD es aquella región o rango asociado con la temperatura de síntesis, en la cual el crecimiento es óptimo y controlado. Cuando la temperatura es baja, los precursores pueden quedarse en la superficie, ya que la reacción superficial

no tiene la suficiente energía térmica para activar la reacción química que formará la película delgada.

En la **Figura 4-5** se detalla la formación de la ventana de ALD, en la región 1 GPC disminuye a medida que aumenta la temperatura de deposición debido a la fisisorción o adsorción física de los precursores, dado como resultado que estos precursores se condensan formando multicapas.

En la **Figura 4-5**, el GPC aumenta al aumentar la temperatura de deposición, lo cual genera un efecto reductor del impedimento estérico de los ligandos, el efecto estérico es la influencia de una molécula en el curso de una reacción química, esto puede generar que los ligandos o moléculas sean adsorbidas y esto limita la densidad superficial de los precursores.

En la región 3, el GPC aumenta a medida que aumenta la temperatura debido a la descomposición de los precursores por sí solos mediante el ciclo ALD. La descomposición de las especies superficiales puede ocurrir incluso a mínima temperatura requerida para las reacciones superficiales lo que hace que el proceso ALD no sea autolimitado y el proceso tienda a CVD (Deposición química de vapor).

Finalmente, en la región 4 el GPC disminuye al aumentar la temperatura debido a la desorción de los precursores en la superficie, debido a esto a veces no se logra un crecimiento autolimitado en el proceso ALD. (Guang-Jie, 2020)

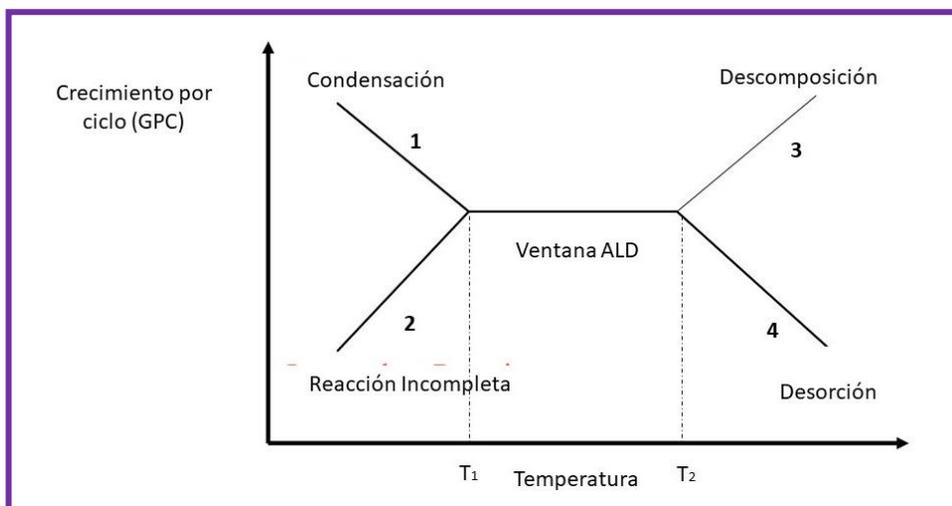


Figura 4-5 Ventana de temperatura para crecimiento de ALD.

Qiongqiong, autor que reporta la ventana de ALD de AZO en su investigación sobre las propiedades ópticas de AZO en función de la temperatura de síntesis donde esta se encuentra entre 125 °C a 175 °C (Figura 4-6).

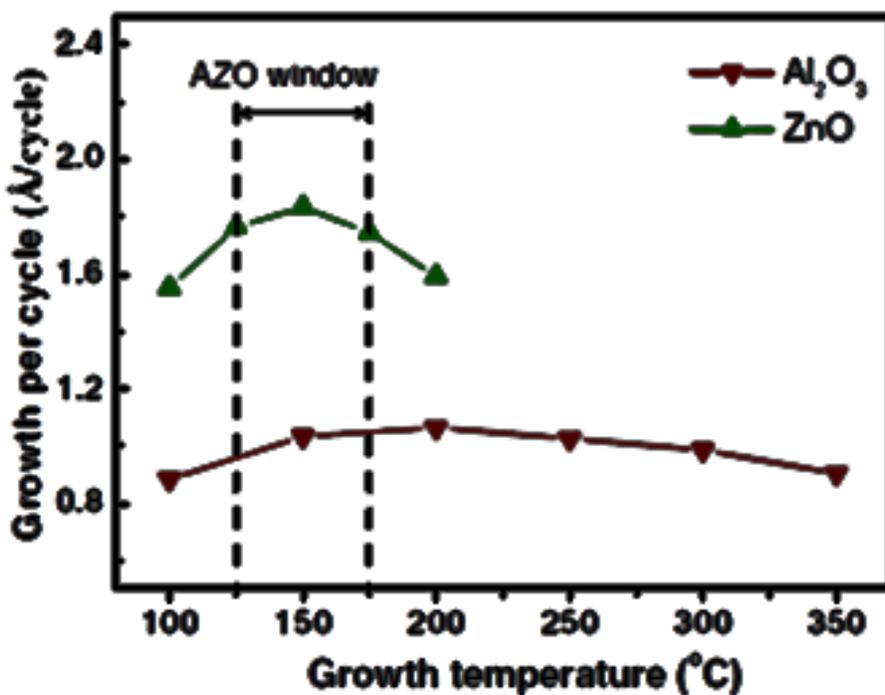


Figura 4-6 Ventana ALD de AZO.

## 4.1.4 Muestras de ZnO y AZO

A continuación, se presenta la tabla 2 en donde podemos encontrar la lista de muestras empleadas en este trabajo de tesis, se consideraron muestras de tal forma que varíen 3 parámetros importantes:

1. Efecto de la impurificación con aluminio.
2. Efecto de la temperatura.
3. Efecto del tipo de oxidación.
4. Microscopia de fuerza atómica (AFM)

A continuación, se describirá de manera breve los fundamentos de cada una de estas técnicas y que aportan cada una de ellas a la comprensión del material estudiado.

Para conocer la estructura del material de estudio es necesario su caracterización, existen diversas técnicas para ello. Esto es posible, gracias a que los semiconductores tienen un band gap aproximadamente entre 0 a 3.5 eV, es decir, que cuando incidimos luz, la cual está conformada por paquetes de fotones; el fotón que tenga una energía mayor o igual al band gap del material puede excitar un electrón de la banda de valencia y llevarlo a la banda de conducción, lo cual nos da como resultado un espectro de emisión correspondiente al semiconductor.

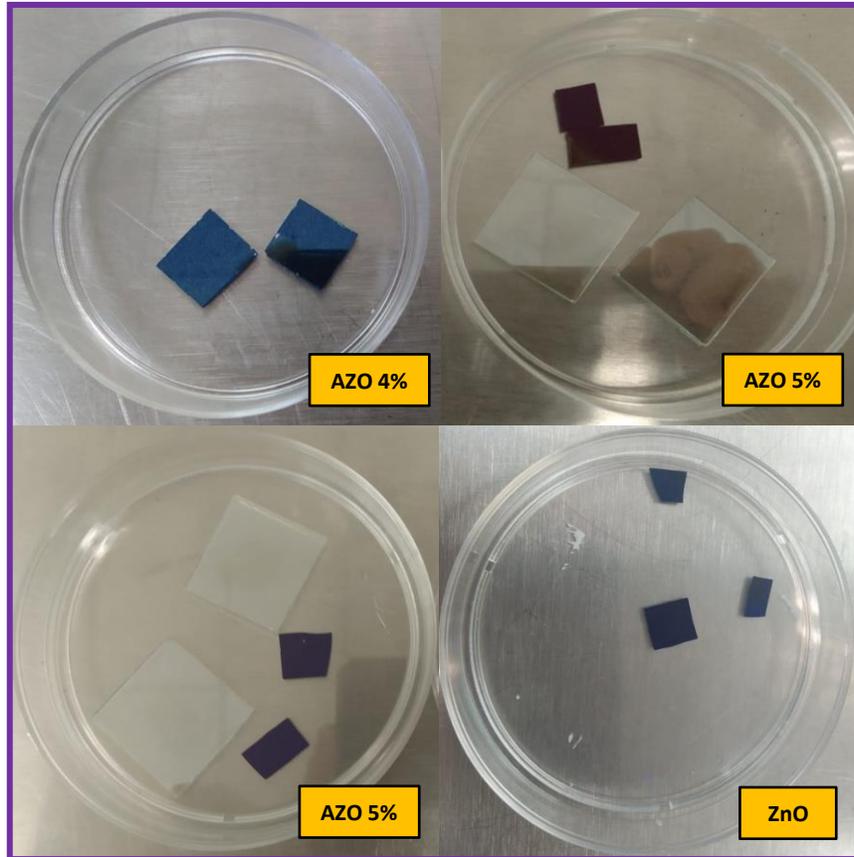
El espectro de emisión nos dará la información que queremos obtener en el estudio. Sabemos que los semiconductores son sólidos conformados por redes cristalinas, las cuales contienen modos vibratorios o fonones, estos interactúan con la luz, así como los electrones que están localizados en el material. Cuando se crece un material se introducen defectos dentro de él, estos defectos son los responsables de determinadas propiedades del material,

la resistencia a la rotura, la conductividad eléctrica, el color, la difusión, fenómenos ópticos, etc.

Los fenómenos ópticos son de nuestro interés en la presente investigación, y estos ocurren cuando incidimos luz en a la superficie de un material, resultando en la absorción que se manifiesta en forma de vibraciones de red o calor, reflexión y transmisión de la luz.

| <i>Método de depósito</i> | <i>Material</i> | <i>Temperatura (°C)</i> | <i>Sustrato</i>        | <i>Etiqueta</i>          |
|---------------------------|-----------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|
| ALD<br>TÉRMICO            | ZnO             | 90                      | Silicio                | Termico_ZnO_T90_Si       |
|                           | ZnO             | 200                     | Silicio                | Termico_ZnO_T200_Si      |
|                           | AZO 4%          | 90                      | Silicio                | Termico_AZO4_T90_Si      |
|                           | AZO 4%          | 90                      | Vidrio                 | Termico_AZO4_T90_Vidrio  |
|                           | AZO 4%          | 200                     | Silicio                | Termico_AZO4_T200_Si     |
|                           | AZO 5%          | 90                      | Silicio                | Termico_AZO5_T90_Si      |
|                           | AZO 5%          | 90                      | Vidrio                 | Termico_AZO5_T90_Vidrio  |
|                           | AZO 5%          | 200                     | Vidrio                 | Termico_AZO5_T200_Vidrio |
| ALD<br>PLASMA<br>(PEALD)  | ZnO             | 220                     | Silicio                | PEALD_ZnO_T220_Si        |
|                           | ZnO             | 70                      | Silicio                | PEALD_ZnO_T70_Si         |
|                           | ZnO             | 100                     | Silicio                | PEALD_ZnO_T100_Si        |
|                           | AZO 4%          | 100                     | Silicio                | PEALD_AZO4_T100_Si       |
|                           | AZO 4%          | 200                     | Silicio                | PEALD_AZO4_T200_Si       |
|                           | AZO 4%          | 200                     | Vidrio                 | PEALD_AZO4_T200_Vidrio   |
|                           | AZO 5%          | 80                      | Silicio                | PEALD_AZO5_T80_Si        |
|                           | AZO 5%          | 200                     | Silicio                | PEALD_AZO5_T200_Si       |
| AZO 5%                    | 200             | Vidrio                  | PEALD_AZO5_T200_Vidrio |                          |

**Tabla 2** Lista de muestras de ZnO y AZO depositados mediante ALD asistido por Plasma y Térmico.



*Figura 4-7 Muestras de ZnO y AZO depositadas sobre sustrato de Si y Vidrio.*

### 4.1.5 Limpieza de muestras

Antes de realizar la caracterización de las muestras es necesario asegurarnos que estén limpias, para ello deberán pasar por un proceso llamado baño de ultrasonido el cual se realiza con el equipo de ultrasonido marca BRANSON modelo 5510, y consiste en los siguientes pasos:

1. Llenar la cámara de agua del equipo, la cual tiene una capacidad de hasta 9.5 L.
2. Colocar las muestras que se requieren limpiar sobre el porta-sustrato.
3. En un recipiente coloca acetona e introduce el porta-sustrato con las muestras.

4. En un recipiente coloca agua ionizada, esto impedirá que se produzcan manchas en la superficie de la muestra debido a la acetona.
5. Introduce el sistema del paso 3 por 15 min en la cámara de agua del equipo de manera que flote en la superficie del agua.
6. Terminado el baño de ultrasonido se retira el recipiente e introducimos al recipiente que contiene agua ionizada y repetimos el paso 5 y 6 por segunda vez.
7. El tercer solvente a utilizar será el isopropanol, este reemplaza a la acetona en el paso 3, y luego repetiremos el procedimiento con agua ionizada.
8. Seguidamente, se procederá a retirar las muestras y secarlas con nitrógeno.



*Figura 4-8* Equipo de ultrasonido marca BRANSON modelo 5510.

## 4.1.6 Medición de espesor

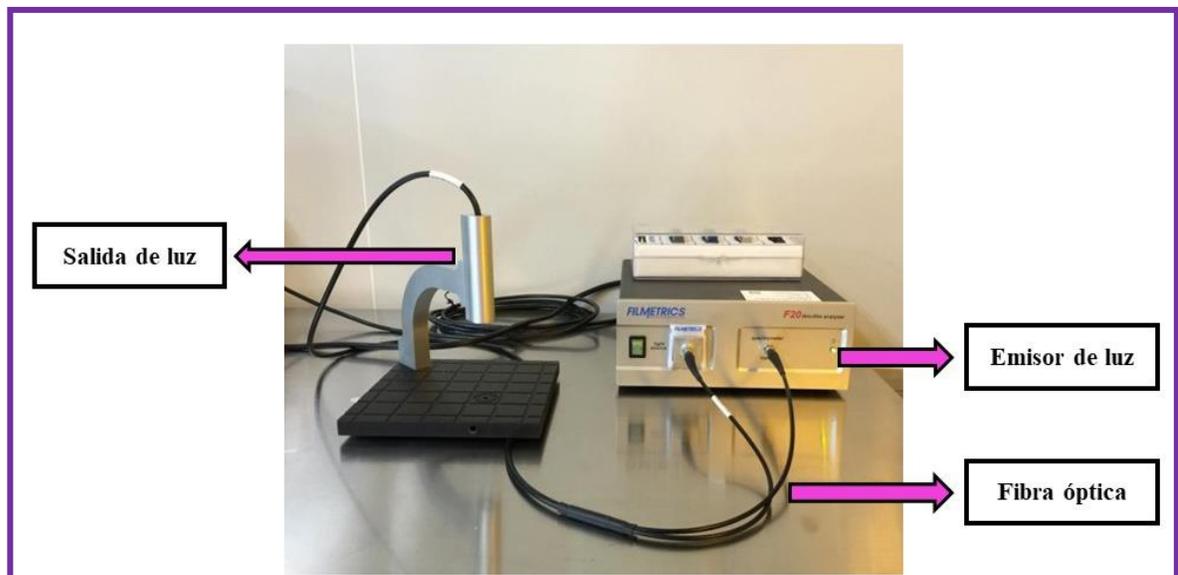
Para determinar el parámetro GPC (*Growth per Cycle*) y en consecuencia la ventana de ALD, la cual es de suma importancia para conocer en que rango se produce el proceso de deposición de ALD, se debe determinar el espesor de las películas delgadas.

Para determinar este parámetro se utilizó un equipo marca FILMETRIS, modelo F20-UV el cual funciona a base de la técnica de reflectancia espectral, ya que es capaz de determinar las características de una película delgada midiendo primero la cantidad de luz reflejada por la película delgada en un rango de longitudes de onda (es decir, midiendo el espectro de reflectancia) y luego analizando estos datos comparándolos con una serie de espectros de reflectancia de referencia. Este equipo puede medir espesores desde 1 nm hasta 10  $\mu\text{m}$ , el haz de luz proviene de un lampara de deuterio y otra de alógeno que se encuentran dentro del equipo, la luz viaja por una fibra óptica, de modo que el diámetro del haz de luz que sale es de 3 mm.

La medición del espesor de las muestras consiste en cuatro pasos fundamentales, los cuales son:

1. Colocar la muestra de modo que quede centrada con el haz de luz.
2. Se coloca una oblea de Si centrado con el haz de luz, la cual será nuestra referencia y tomamos una medición.
3. Tomamos una medición sin ninguna muestra, esto también es llamado *background* o fondo.
4. Luego de los pasos anteriores, se vuelve a coloca la muestra y medimos el espesor, el resultado será procesado por un software.

5. Colocar la muestra de modo que quede centrada con el haz de luz.
6. Se coloca una oblea de Si centrado con el haz de luz, la cual será nuestra referencia y tomamos una medición.
7. Tomamos una medición sin ninguna muestra, esto también es llamado *background* o fondo.
8. Luego de los pasos anteriores, se vuelve a coloca la muestra y medimos el espesor, el resultado será procesado por un software.



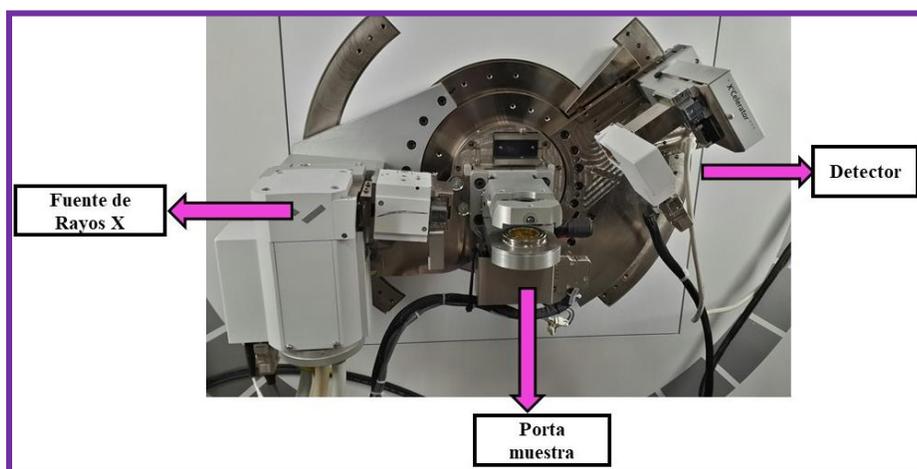
*Figura 4-9* Equipo para medición de espesor de películas delgadas marca Filmetrics, modelo F20-UV.

## 4.2 Difracción por rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (DRX) consiste en incidir rayos X en la muestra estamos estudiando, donde se producirá difracción seguidamente de la detección de estos por medio de un detector acoplado al sistema, con el fin de obtener información a nivel de los planos atómicos. Esta caracterización se llevó a cabo en el difractómetro de Rayos X Panalytical

Empyrean, el cual tiene una fuente de rayos X de Cu ( $K\alpha = 1.5405 \text{ \AA}$ ), el sistema con el que cuenta es capaz de cambiar entre enfoque de Bragg-Brentano para polvos y geometría de haz paralelo para películas delgadas con forma irregular. Es perfectamente adecuado para todos los tipos de muestras, incluidos polvo y películas delgadas en condiciones ambientales.

En la **Figura 4-10** se muestra el equipo utilizado para esta caracterización y sus partes principales las cuales son la fuente de rayos X, el detector de 160 canales y el porta muestras. Este difractómetro se encuentra en las instalaciones de CIMAV, sede Monterrey.



*Figura 4-10 Partes principales del Difractómetro de Rayos X.*

### **4.3 Espectroscopia de emisión foto-electrónica por rayos X (XPS)**

La caracterización estructural por XPS nos proporciona información química y morfológica de los primeros 10 nm de la superficie de la muestra identificando elementos en concentraciones mayores al 0.1% realizando un barrido amplio del espectro en un rango de unos 1000 eV, y posteriormente rangos más pequeños de hasta 20 eV.

El análisis cuantitativo se realiza mediante el estudio de la relación de áreas encerradas bajo cada pico para los diferentes elementos. La ecuación 30 es utilizada para determinar el porcentaje de cada elemento presente en la muestra:

$$I_{ij} = KT(KE)L_{ij}(\gamma)\sigma_{ij} \int n_i(z)^{-z/\lambda(KE)\cos(\theta)} dz \quad (30)$$

Donde  $I_{ij}$  es el área del pico  $j$  para el elemento  $i$ ,  $K$  es una constante instrumenta que contiene magnitudes como el flujo de rayos X, el área de muestra irradiada, y el ángulo sólido de fotoelectrones aceptado por el analizador,  $T(KE)$  es la función de transmisión del analizador, que incluye la eficiencia de captación de las lentes, y la energía de analizador y eficiencia del detector,  $L_{ij}(\gamma)$  representa el factor de asimetría angular para un orbital  $j$  de un elemento  $i$ ,  $\sigma_{ij}$  es la sección transversal de fotoionización e indica la probabilidad en que la radiación X creará un fotoelectrón a partir de un orbital  $j$  de un elemento  $i$ ,  $n_i(z)$  indica la concentración de un elemento  $i$  a una distancia  $z$  por debajo de la superficie,  $\lambda(KE)$  es la longitud promedio de camino libre inelástico y  $\theta$  es el ángulo que forman los fotoelectrones medidos respecto a la normal de la superficie. (Xometl, 2020)

## 4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

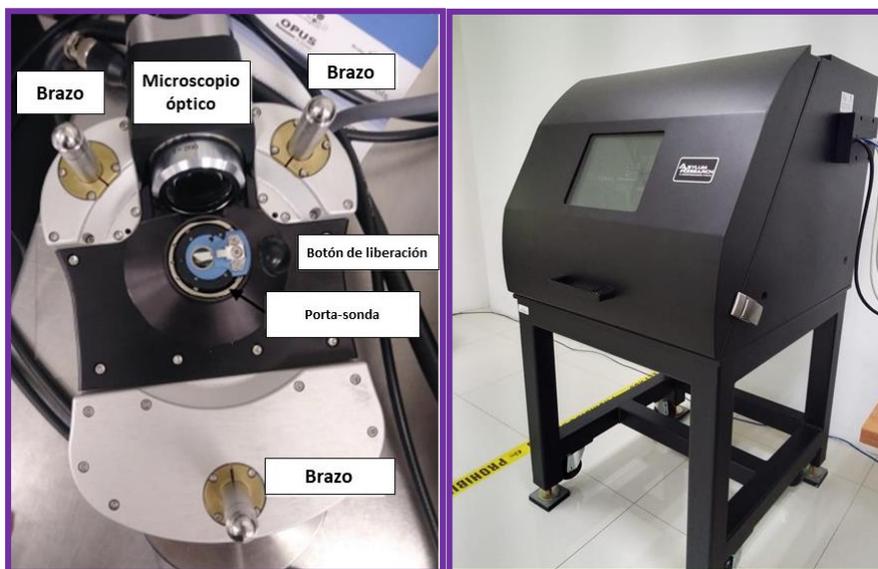
Esta técnica de caracterización estructural consiste en la emisión de un barrido de haz de electrones que inciden en la superficie de la muestra con la cual interacciona y produce diferentes tipos de señales que son recogidas por detectores. Esta señal da lugar a una imagen de alta definición obteniendo la topografía de la superficie de la muestra en estudio.

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-6010LUS/LA, el cual tiene un filamento de Wolframio (W), este equipo opera en dos modos,

los cuales son en alto vacío para muestras conductoras y otro en bajo vacío para muestras semiconductoras y no conductoras. Tiene una resolución de 30 nm en alto vacío y un voltaje de aceleración de 500 V a 20 kV. Además, el sistema de detección de electrones secundarios y retrodispersados está conectado a un sistema de microanálisis modelo JEOL EX94400T4L11 Dry.

## 4.7 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Para visualizar la topografía del material y conocer la rugosidad del material, se realizaron estudios de AFM donde el equipo utilizado es un microscopio de fuerza atómica marca ASYLUM RESEARCH modelo MFP3D-SA (Figura 4-11) el cual opera a dos modos diferentes, uno llamado modo contacto y el otro llamado modo tapping. Nos enfocaremos en describir este último ya que fue el utilizado en este trabajo.

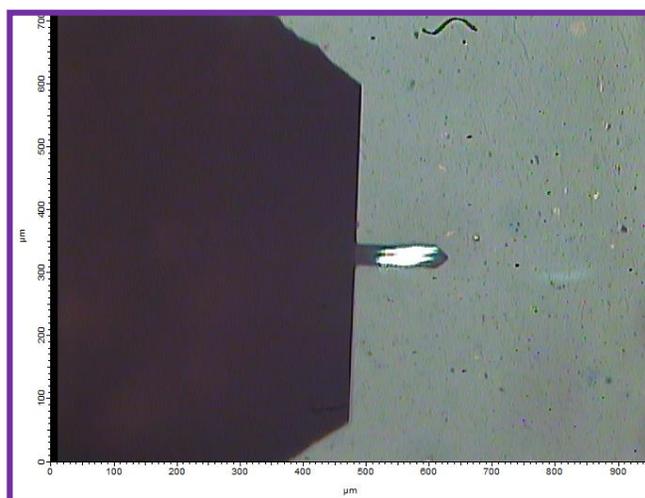


*Figura 4-11* Microscopio de fuerza atómica marca ASYLUM Research modelo MFP3D-SA de CIMAV.

El sistema está protegido del exterior por una caja de metal ya este es muy sensible a las vibraciones mecánicas. A su vez el microscopio óptico se encuentra conectado al sistema eléctrico, este equipo opera con una resonancia entre 350 y 400 kHz, con una amplitud de 1V, un tiene barrido máximo de  $90 \times 90 \mu\text{m}$  y su ángulo de barrido varia de 0 a 90 grados.

La técnica AFM consiste en la interacción de una punta afilada (*cantilever*) situada en el extremo de una palanca flexible con la superficie de la muestra manteniendo constante las fuerzas de Van der Waals. El cantiléver modelo OMCL-AC160TS-R3 está hecho de Silicio y tiene una dimensión de  $3.4 \times 1.6 \times 0.315 \mu\text{m}$  y un espesor de  $2.1 \mu\text{m}$  (**Figura 4-12**). El *cantilever* utilizado opera a una frecuencia de resonancia de 160 kHz, con una constante de fuerza de 5 N/m.

Como mencionamos anteriormente, el modo tapping consiste en la vibración del *cantilever* a cierta frecuencia de resonancia de modo que este se encuentra a 1 nm de separación de la muestra, el barrido se realizara en un tiempo de 6 min a 0.14 Hz.



**Figura 4-12** Posición del cantilever antes de iniciar el barrido.

Antes de colocar la muestra sobre el porta-sustrato nos debemos asegurar que la superficie se encuentre totalmente limpia, ya que esto ocasiona ruido durante la medición. Se colocará un adhesivo en el porta-sustrato para sujetar la muestra, el cual estará montado sobre una platina metálica. A su vez, los brazos que son parte del sistema piezoeléctrico harán posible que movamos el cantiléver en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$  y se pueda alinear con la muestra. Seguidamente, también alineamos el láser con la muestra.

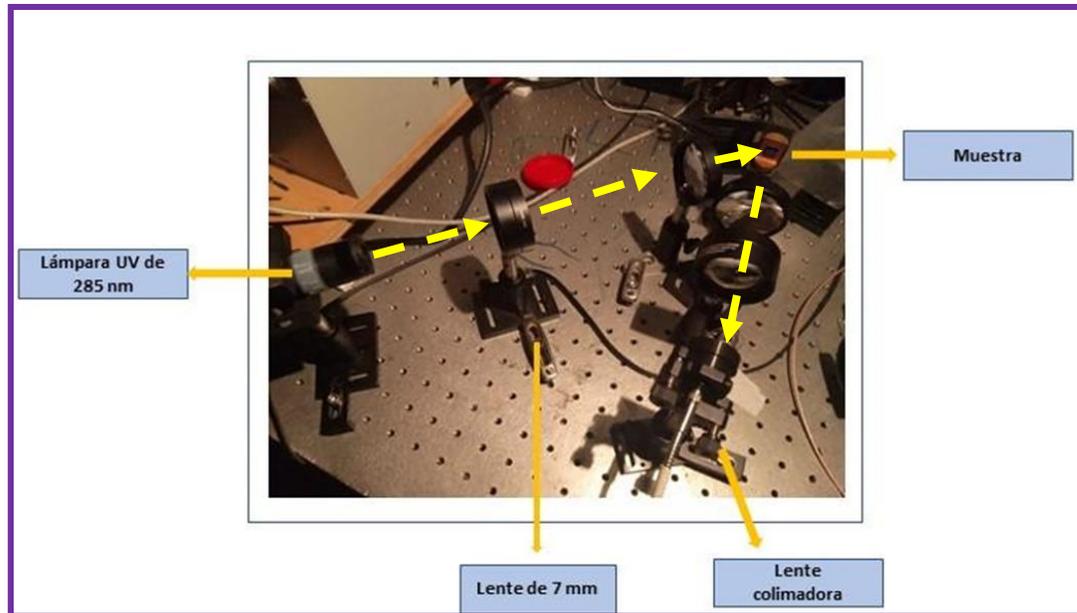
Los parámetros que podemos obtener para conocer la rugosidad con este equipo son la deflexión, amplitud, fase y voltaje. La señal obtenida será procesada en el software Argyle Light donde se visualizará la imagen.

## 4.8 Técnica de fotoluminiscencia (PL)

Se intento primero realizar medición de PL sobre las muestras de AZO en vidrio, pero estos presentan una luminiscencia de vidrio muy alta lo cual no permitió poder medir de manera adecuada estas muestras. Por lo que solo fue posible realizar mediciones de las muestras de AZO depositadas sobre Silicio, ya que se observó que con las muestras depositadas sobre vidrio la emisión más intensa es la del vidrio, en consecuencia, no podemos observar con claridad la luminiscencia del AZO. Como veremos más adelante la luminiscencia del AZO es bastante pobre si la comparamos con la luminiscencia del ZnO.

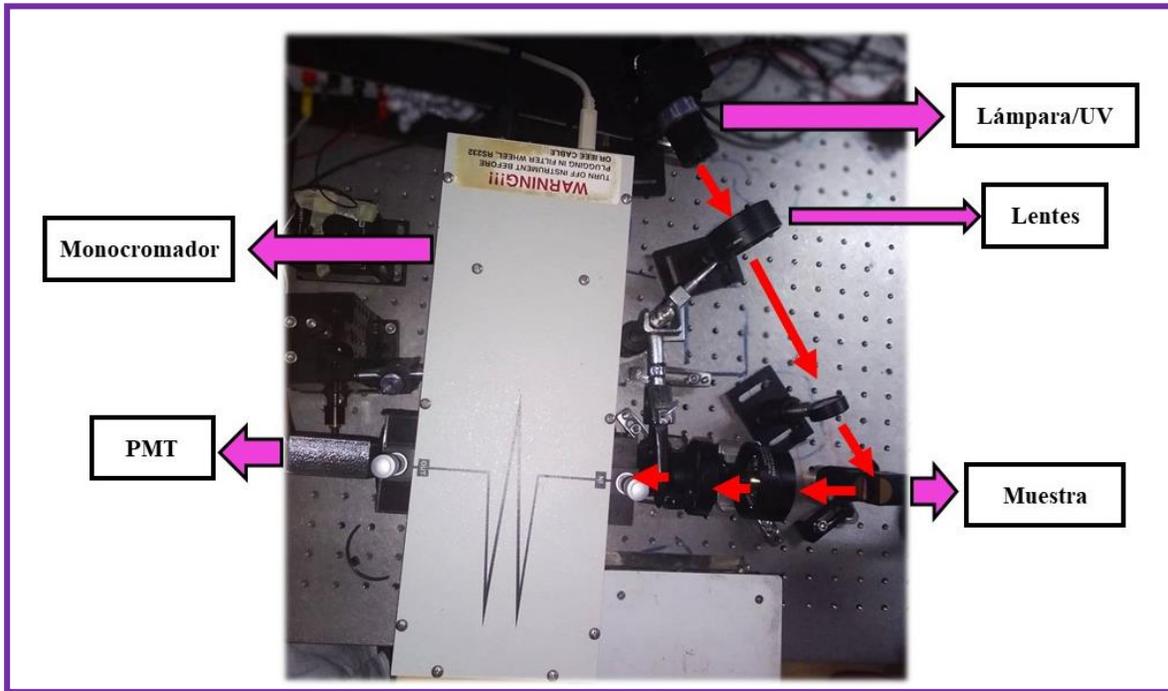
En el experimento (**Figura 4-13**) se utilizó una lámpara UV con emisión centrada en 285 nm, la señal es ancha por lo que se emplea un filtro pasa banda en 285 nm con ancho espectral de 10 nm para limpiar la línea de emisión de la lámpara. Después se posicionan un par de lentes para enfocar el haz de excitación y otro par de lentes para recoger la emisión de luminiscencia y enfocararlo en una lente colimadora acoplada a una fibra óptica y seguidamente

conectamos el espectrofotómetro, este va conectado a una computadora para poder obtener el espectro de emisión mediante el software.



*Figura 4-13 Arreglo experimental de Fotoluminiscencia (PL) utilizando un detector de Silicio (Si).*

Durante este experimento, observamos que la señal del ZnO es claramente detectable pero no así la señal del AZO por lo que esta configuración usando un espectrofotómetro no es lo suficientemente sensible y se requirió un arreglo que sea mucho más sensible. Es por ello que se implementó un segundo arreglo utilizando un tubo fotomultiplicador (PMT) el cual gracias al efecto de emisión secundaria de electrones que se da en este dispositivo presenta mayor sensibilidad ante la detección de PL, el arreglo es esencialmente el mismo solo sustituyendo al espectrofotómetro por el PMT acoplado al monocromador (**Figura 4-14**). Este arreglo es más sensible, pero requiere hacer un barrido para obtener el espectro por lo que el tiempo de adquisición es considerablemente más alto que en el caso del arreglo con el espectrofotómetro



*Figura 4-14 Arreglo experimental de Fotoluminiscencia (PL) utilizando un tubo fotomultiplicador (PMT)*

### 4.3 Técnica de fotorreflectancia (PR)

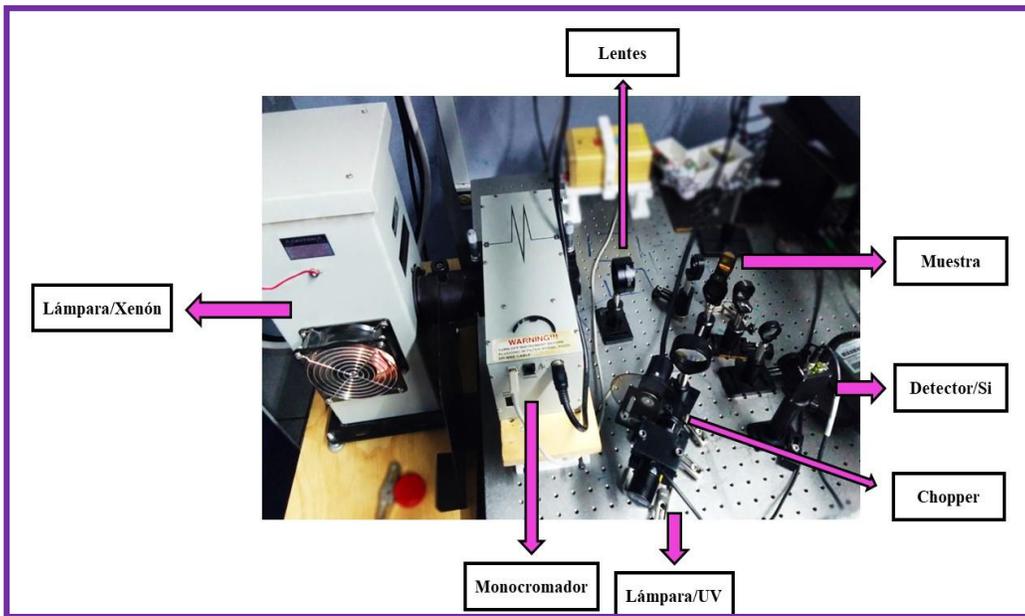
Para el experimento de fotorreflectancia se consideraron las muestras de AZO depositadas sobre Silicio al igual que para Fotoluminiscencia.

Este experimento tiene como objetivo ir registrando la reflectancia para cada longitud de onda. Simultáneamente se hace incidir sobre la muestra un segundo haz que estará modulado producido por un láser que pasa a través de una chopper, el cual opera a una frecuencia determinada. Esta señal es medida mediante un detector de Silicio Thorlabs PDA 100A el cual que convierte la intensidad de luz en una señal eléctrica, la cual es analiza mediante un voltímetro y un amplificador Lock-In STANFORD SR530.

Se utilizó una lámpara de 1000 W de Xenón como haz de prueba, acoplada a un espectrómetro monocromado 1/8 Cornestone 130, y una lámpara UV de 285 nm como haz

de modulación. La apertura de la rendija del monocromador fue de 1 mm, además a la salida del haz se consideró colocar una lente para enfocar mejor el haz de prueba hacia la muestra.

Se utiliza un filtro óptico pasa altas en longitud de onda para eliminar la luz que proviene del láser de la entrada del detector. En este arreglo experimental se una señal que es proporcional a la reflectividad ( $R$ ), esta es señal eléctrica DC y se monitorea con un multímetro y una señal que es proporcional al cambio en la reflectividad ( $\Delta R$ ) la cual corresponde a la señal eléctrica AC y esta proviene de la modulación del láser, que es detectada por un amplificador Lock-In (**Figura 4-15**).



*Figura 4-15 Arreglo experimental de Fotorreflectancia (PR).*

# 5 RESULTADOS

El objetivo de esta tesis es la caracterización estructural y óptica de películas delgadas de AZO y ZnO depositadas mediante la técnica de deposición por capas atómicas (ALD). Así, se estudiaron muestras depositadas sobre sustrato de silicio por ALD mediante las técnicas de caracterización estructurales que fueron: difracción por rayos X (XRD), la espectroscopia de emisión foto-electrónica por rayos X (XPS), microscopia electrónica de barrido (SEM) y Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). Por otro lado, la caracterización óptica empleadas fueron fotoluminiscencia (PL) y fotorreflectancia (PR). Es importante señalar, que hacer una caracterización óptica de un material del grupo de los óxidos conductores transparentes (TCO) conlleva cierta complejidad, ya que inicialmente también se consideró emplear muestras crecidas sobre vidrio pero se descartó esta posibilidad ya que una de las técnicas que se querían emplear, que es fotoluminiscencia, tenía un problema importante y esto es que las películas delgadas crecidas sobre vidrio presentan inicialmente una emisión del vidrio mayor que la del material depositado, por lo que para tener una comparación más directa, se decidió únicamente emplear muestras sobre silicio a las que sí es posible obtener un espectro de luminiscencia, durante la realización de este trabajo se buscó utilizar distintos arreglos experimentales para obtener la señal de AZO, la cual resultó notoriamente más pequeña que la emisión fotoluminiscente del ZnO.

La síntesis y caracterización estructural se realizó en el Laboratorio de Materiales del CIMAV a cargo del Dr. Eduardo Guerra Martínez, y la caracterización óptica se llevó a cabo en el laboratorio de Óptica y Materiales de la FCFM de la Universidad Autónoma de Sinaloa a cargo del Dr. Cristo Yee Rendón.

En el siguiente apartado se hará una descripción de los detalles de las caracterizaciones para cada una de las muestras, empezando por el análisis de las propiedades estructurales; posteriormente, se presenta la caracterización óptica y finalmente se hacen las comparaciones de las propiedades ópticas y las estructurales.

Debido a que se tomaron varios parámetros, como lo son el modo de crecimiento de ALD(Térmico, Plasma), se varió la concentración de Aluminio y la temperatura, se opta por presentar los resultados de la siguiente manera: Primero se da una descripción general de los resultados, caracterización por caracterización, para posteriormente enfocarnos en contrastar los efectos tanto del modo de ALD, como el efecto de la concentración de aluminio en las películas, al final de cada sección se presentan las ideas más relevantes, lo que nos permite ir describiendo de mejor manera este trabajo.

## **5.1 Caracterización estructural**

### **5.1.1 Medición del espesor (GPC)**

Para este apartado consideramos analizar el espesor de las películas delgadas mediante la técnica de reflectancia espectral. En este caso se realiza una medición en el centro de la muestra.

Este análisis tiene base en las propiedades de interferencia de la luz transmitida a través de la película delgada y luego reflejada desde el sustrato en contacto directo con la película delgada. La siguiente relación describe lo antes mencionado:

$$d = \frac{m}{2Dn \sqrt{(n^2 - \text{sen}^2\theta)}} \quad (33)$$

Donde  $d$  es el espesor de la película delgada,  $m$  es el número de franjas en la región,  $n$  es el índice de refracción,  $\theta$  es el ángulo de incidencia y  $Dn$  es la región de número de onda utilizada.

En la Tabla 3 Valores de espesor de las películas delgadas de ZnO y AZO, se presenta los valores de espesor determinados mediante reflectancia difusa con el equipo marca FILMETRIS, modelo F20-UV:

| <i>Método de depósito</i> | <i>Etiqueta</i>      | <i>Espesor (nm)</i> |
|---------------------------|----------------------|---------------------|
| ALD<br>TÉRMICO            | Termico_ZnO_T90_Si   | 145.45              |
|                           | Termico_ZnO_T200_Si  | 147.74              |
|                           | Termico_AZO4_T90_Si  | 146.09              |
|                           | Termico_AZO4_T200_Si | 68.75               |
|                           | Termico_AZO5_T90_Si  | 70.52               |
| ALD<br>PLASMA<br>(PEALD)  | PEALD_ZnO_T220_Si    | 147.45              |
|                           | PEALD_ZnO_T100_Si    | 140.36              |
|                           | PEALD_ZnO_T70_Si     | 146.09              |
|                           | PEALD_AZO4_T100_Si   | 85.81               |
|                           | PEALD_AZO4_T200_Si   | 199.41              |
|                           | PEALD_AZO5_T80_Si    | 83.39               |
|                           | PEALD_AZO5_T200_Si   | 198.68              |

*Tabla 3* Valores de espesor de las películas delgadas de ZnO y AZO.

A partir de este análisis se obtienen las gráficas de la señal resultante de reflectancia en este experimento vs la longitud de onda de la luz incidente sobre la muestra, donde se realiza un ajuste en todo el espectro de luz incidente, es decir desde UV visible hasta el infrarrojo cercano (Anexo 2).

Ahora bien teniendo en cuenta el número de ciclos que se empleó la muestra y conociendo el espesor de las mismas se determina la razón de crecimiento por ciclo o GOP por sus siglas en inglés, los resultado se muestran en las **Figura 5-1** el crecimiento térmico y

**Figura 5-2** que corresponde al crecimiento asistido por plasma y, los valores se reportan en las **Tabla 5** y **Error! Reference source not found.**.

En la **Figura 5-2** el GPC de las muestras de ZnO depositada a 100°C y 220 °C, corresponde a 2.95 Å/ciclo y 2.92 Å/ciclo respectivamente, por lo que en el Óxido de Zinc no se ve una variación importante en el crecimiento por ciclo en función de la temperatura. Sin embargo, estos valores se aproximan al GPC reportado para el ZnO por diversos autores, el cual es un intervalo de 1.5 a 2 Å/ciclo. Por otro lado, las películas delgadas de AZO muestra ligeros cambios al crecimiento por ciclo (GPC), esto se puede deber a que un aumento de temperatura puede favorecer la difusión y nucleación durante el crecimiento de AZO. El aumento de GPC es principalmente atribuido al número de ciclos utilizados y al tiempo de exposición de los precursores durante el crecimiento.

En la **Figura 5-1** se tiene el GPC del ALD térmico ligero cambio para el ZnO tiene un incremento de 2.94 a 2.96 en el mismo mientras que AZO de 4% su valor permanece constante. El valor de GPC del ZnO térmico es menor que el del asistido por plasma por lo que de entrada para el ZnO el plasma favorece el crecimiento de las películas, al igual que el plasma se tiene que el ALD térmico se puede observar que el GPC de AZO es menor que el GPC de ZnO, lo que ha sido reportado en diversas investigaciones. Esta reducción de crecimiento al incorporar Al se atribuye a un crecimiento desordenado, ya que puede generarse que el crecimiento de los núcleos de ZnO se detengan por la adición de Al, y esto produzca una reducción en el crecimiento de las películas. El porcentaje de AZO está relacionado con la cantidad de TMA que reacciona al momento del crecimiento, la cantidad de precursores incorporados depende de los ciclos ALD y el tiempo de exposición.

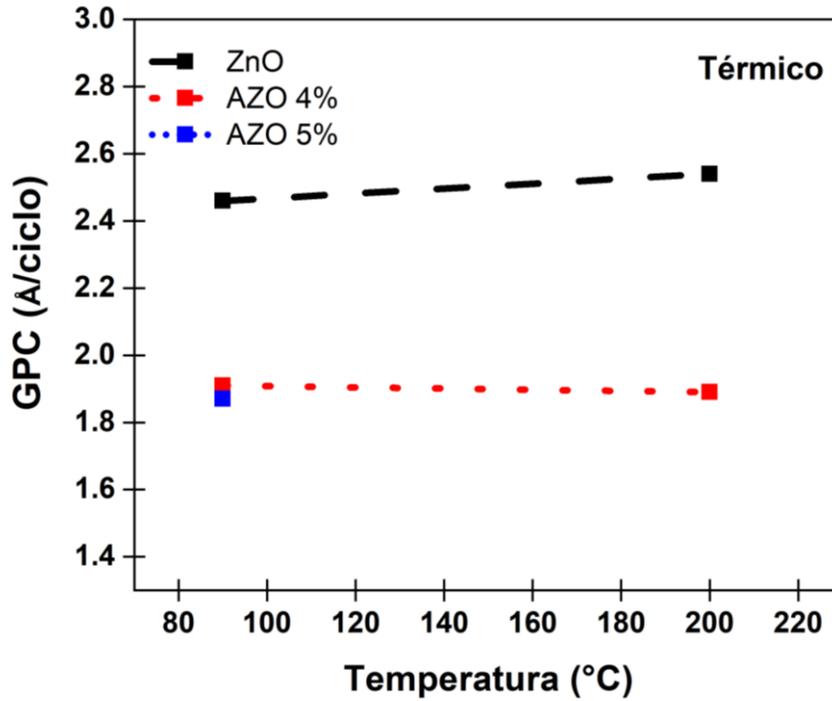


Figura 5-1 GPC de muestras de AZO y ZnO depositadas pro ALD térmico en función de la temperatura.

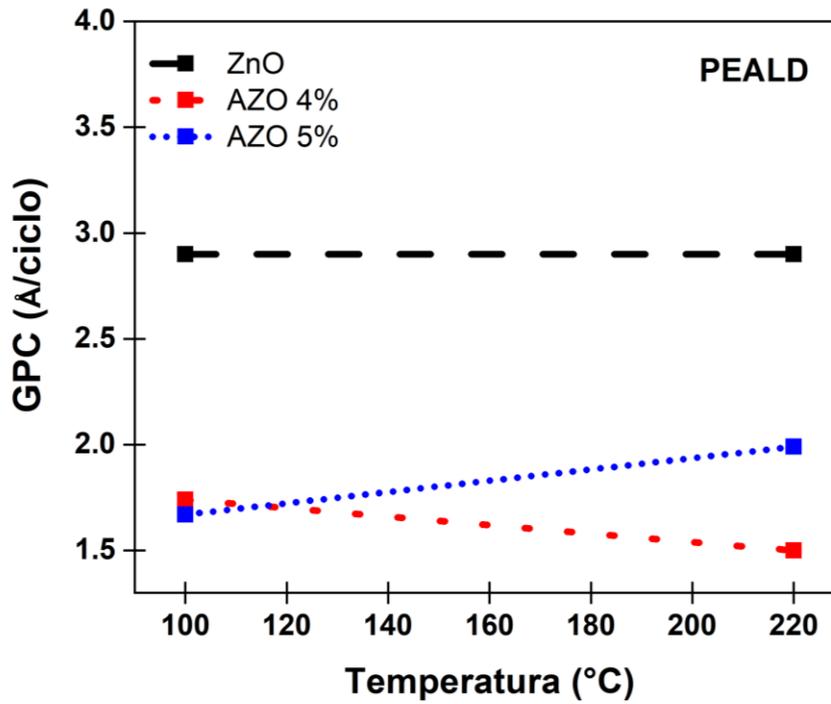


Figura 5-2 GPC de muestras de AZO y ZnO depositadas pro PEALD en función de la temperatura.

| <i>Muestra</i>       | <i>GPC (Å/ciclo)</i> |
|----------------------|----------------------|
| Termico_ZnO_T90_Si   | 2.94                 |
| Termico_AZO4_T90_Si  | 1.74                 |
| Termico_AZO4_T200_Si | 1.99                 |
| Termico_AZO5_T90_Si  | 1.85                 |

*Tabla 4* Valores de GPC de muestras de ZnO y AZO depositadas mediante ALD térmico.

| <i>Muestra</i>     | <i>GPC (Å/ciclo)</i> |
|--------------------|----------------------|
| PEALD_ZnO_T100_Si  | 2.94                 |
| PEALD_ZnO_T100_Si  | 2.96                 |
| PEALD_AZO4_T100_Si | 1.74                 |
| PEALD_AZO4_T200_Si | 1.50                 |
| PEALD_AZO5_T80_Si  | 1.67                 |
| PEALD_AZO5_T200_Si | 1.99                 |

*Tabla 5* Valores de GPC de muestras de ZnO y AZO depositadas mediante PEALD.

## 5.1.2 Morfología

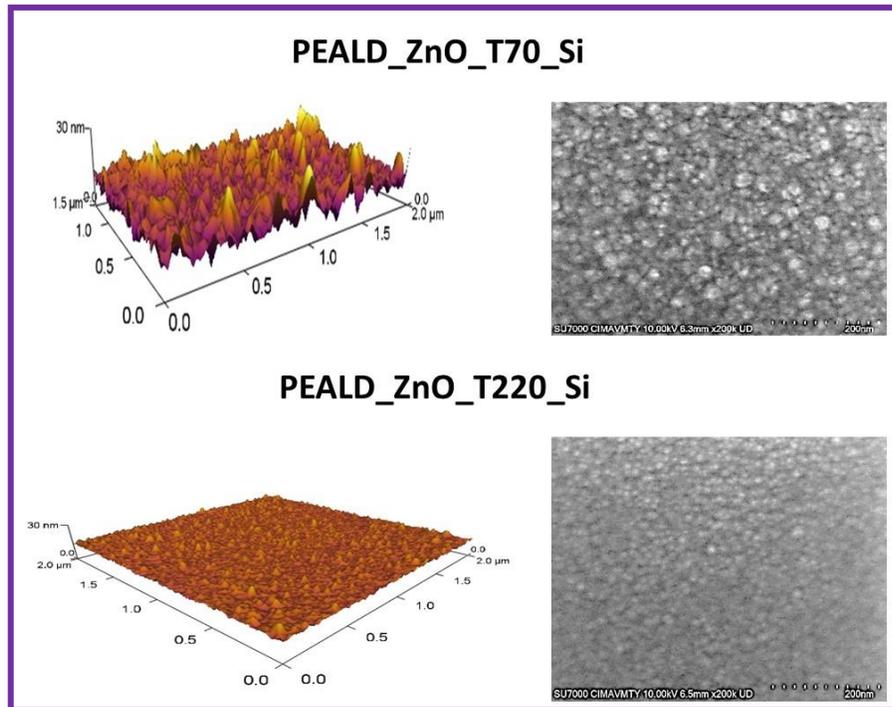
En esta sección se presentan los estudios de AFM y SEM los cuales nos permiten conocer la topografía de la muestra,

Mediante AFM se obtuvo la micrografía de la muestra de ZnO depositada a baja temperatura, es decir 100°C a una escala de 2 x 2  $\mu\text{m}$  y otra muestra de ZnO a 220 °C a la misma escala. A simple vista se puede observar que la muestra depositada a 220 °C tiene una superficie menos rugosa en contraste con la muestra depositada a 80 °C, donde el valor de las rugosidades es de 0.84 nm y 2.56 nm respectivamente. El valor reducido de rugosidad a 220 °C puede ser debido a la influencia de la alta temperatura sobre la dirección preferencial de crecimiento.

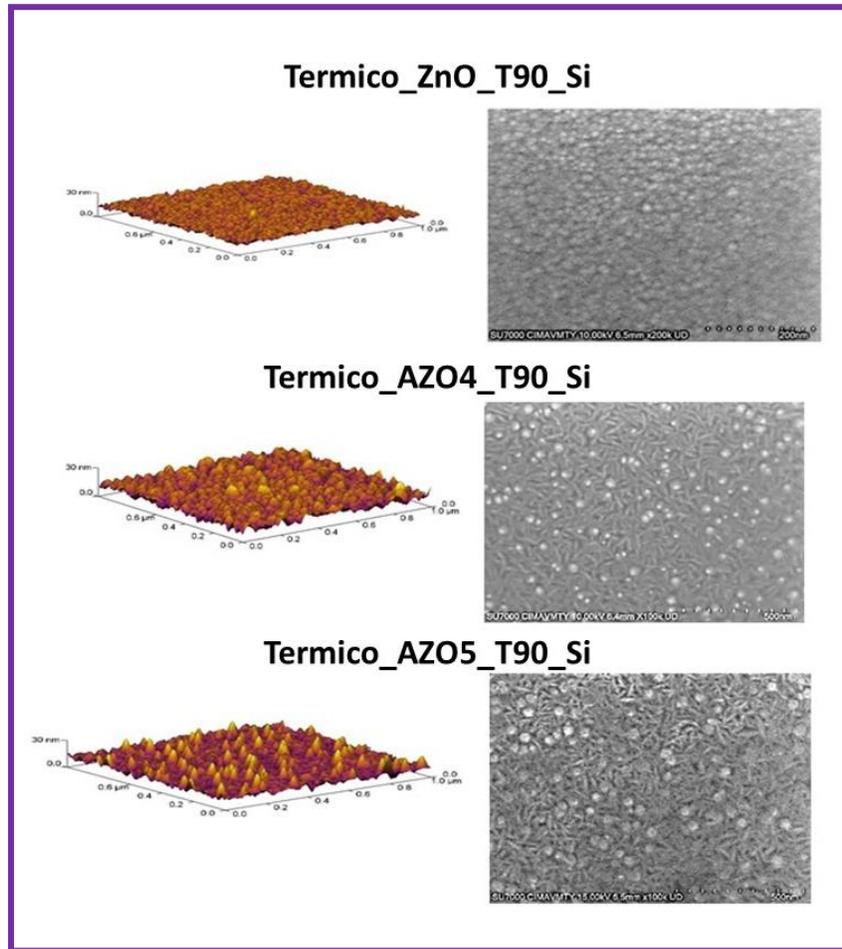
En la **Figura 5-3** se observan las micrografías SEM de ZnO a) depositado a 100°C y b) 220°C a 200,000 magnificaciones donde se observa que la película es uniforme en la superficie, esto es un indicativo de que se trabajó en régimen ALD, esto se buscaba al explorar las condiciones de depósito de ZnO. En ambas micrografías se presentan granos definidos, al aumentar la temperatura se observa una disminución de grano lo que se observó en el análisis AFM en donde el tamaño de grano y la rugosidad se ve disminuido por el aumento de temperatura. Además, esta morfología está relacionada al crecimiento perpendicular del grano con respecto a la superficie del sustrato, lo cual se observó en XRD, donde hay una orientación preferencial en el plano perpendicular a la superficie del sustrato. (Park, 2014)

Por otro lado, en la **Figura 5-5** y **Error! Reference source not found.** se pueden observar las micrografías AFM de la muestra AZO, estas películas delgadas están depositadas a temperaturas de 80°C y 200°C. En la micrografía de AFM a una escala de 2 x 2  $\mu m$  se puede observar que a baja temperatura hay una suavización de la superficie, es decir un desorden de grano, mientras que se observa un aumento de RMS en la muestra a 200°C. El favorecimiento de orientación cristalina en AZO a medida que aumenta la temperatura también se observa en la XRD.

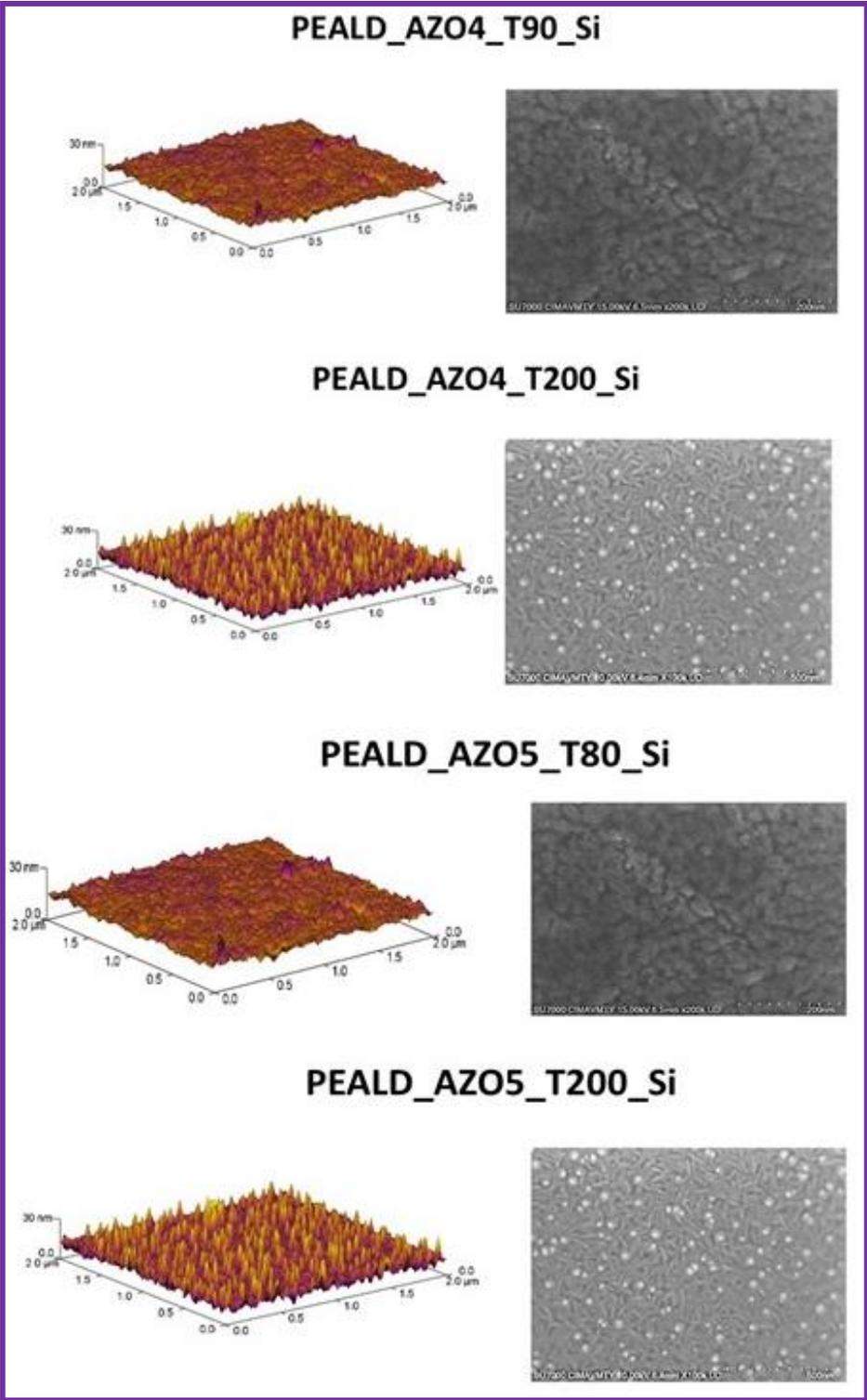
En las micrografías SEM a 200,000 magnificaciones de las muestras de AZO se pueden observar la influencia de la temperatura en el tamaño de grano, a 200°C el grano presenta una combinación de forma alargada definida y orientada, en el análisis XRD la orientación dominante es la (002) en las tres muestras, pero presenta mayor intensidad en la muestra a 200°C, lo que nos confirma que la temperatura favorece el ordenamiento y la formación de la estructura cristalina.



*Figura 5-3 Micrografía de AFM y SEM de muestras de ZnO depositadas a baja y alta temperatura.*



**Figura 5-4** Micrografías de AFM y SEM de muestras de ZnO y AZO depositadas mediante ALD térmico.



*Figura 5-5 Micrografía de AFM y SEM de muestras de AZO al 4% depositadas a baja y alta temperatura.*

La rugosidad y el tamaño de grano de las muestras de ZnO y AZO crecidas mediante ALD asistido por plasma (PEALD) se presentan en la **Tabla 6**, se puede observar que la temperatura de 200 °C la rugosidad y el tamaño de grano de AZO al 4% y AZO al 5% aumentan, mientras que a 80 °C y 90 °C disminuyen. Esto nos da una idea de la tendencia que tienen estos parámetros con la influencia de la variación de temperatura de síntesis, este efecto puede ser atribuido a que la temperatura favorece a la nucleación, migración y al crecimiento del grano.

| <i>Muestra</i>     | <i>Rugosidad<br/>(nm)</i> | <i>Tamaño de grano<br/>(nm)</i> |
|--------------------|---------------------------|---------------------------------|
| PEALD_ZnO_T70_Si   | 2.56                      | 148                             |
| PEALD_ZnO_T220_Si  | 0.84                      | 92                              |
| PEALD_AZO4_T90_Si  | 1.48                      | 80.51                           |
| PEALD_AZO4_T200_Si | 1.96                      | 114.37                          |
| PEALD_AZO5_T80_Si  | 1.66                      | 84.84                           |
| PEALD_AZO5_T200_Si | 2.87                      | 120.2                           |

**Tabla 6** Valores de rugosidad y tamaño de grano de muestras de ZnO y AZO depositadas a alta y baja temperatura y crecidas mediante PEALD.

Por otro lado, en **Tabla 7** se reportan los valores de rugosidad y tamaño de grano de las muestras de ZnO y AZO crecidas mediante ALD térmico a 90 °C donde los valores que reportamos para el ZnO térmico son ligeramente menores que los reportados para ZnO crecido mediante PEALD a baja temperatura. Seguidamente se presentan los resultados para AZO al 4% y AZO 5% crecidas mediante ALD térmico a baja temperatura y se puede observar que los valores de rugosidad y tamaño de grano son menores que los de AZO crecidos mediante PEALD, esto puede ser atribuido a que el plasma hace la síntesis mucho más reactiva debido a las colisiones elásticas que sufren los precursores por acción de este y eso puede contribuir a la nucleación durante el crecimiento.

| <i>Muestra</i>      | <i>Rugosidad (nm)</i> | <i>Tamaño de grano (nm)</i> |
|---------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Termico_ZnO_T90_Si  | 2.44                  | 136.23                      |
| Termico_AZO4_T90_Si | 1.96                  | 114.37                      |
| Termico_AZO5_T90_Si | 2.87                  | 120.20                      |

**Tabla 7** Valores de rugosidad y tamaño de grano de muestras de AZO y ZnO depositadas mediante ALD Térmico.

Cuando el mecanismo de difusión superficial es favorable y no hay efecto de tensión considerable en la estructura, la rugosidad disminuirá a mayor temperatura de deposición. Pero en las películas delgadas de AZO existe tensión debido al desajuste de red en la interfaz película-sustrato, en consecuencia, el aumento de temperatura puede resultar en un crecimiento inestable y aumento de rugosidad. (Taily. K, 2011)

### 5.1.3 Difracción de Rayos X

En los resultados obtenidos por XRD de las muestras de AZO al 5% de Al depositadas por ALD asistido por plasma presentan una clara variación de intensidad de picos la cual nos indica la distribución de las especies atómicas en el plano cristalográfico, se obtienen intensidades mayores en la muestra depositada a 200°C lo que se atribuye a una mejor cristalinidad a alta temperatura. Este resultado indica que la temperatura y el dopaje con Al influyen en el proceso de crecimiento de la película, ya que el  $Al^{3+}$  compiten con los iones  $Zn^{2+}$  para capturar más átomos de O y formar estados de enlace Al-O más altos donde la temperatura puede favorecer este mecanismo. (Ni'matul, 2022)

Se puede observar que AZO a 4% y al 5% de Al depositadas mediante ALD térmico y PEALD muestra un dominio preferencial en el plano (002), el cual está asociada al

crecimiento vertical y una buena disposición de los cristalitas a lo largo del eje c, a este plano le corresponde un ángulo de referencia de  $2\theta = 34.66^\circ$ . La dirección (100) corresponde a  $2\theta = 32.02^\circ$  y (101) a  $2\theta = 36.44^\circ$ . (Cosme.I, 2019) Mientras que el ZnO depositado mediante PEALD presenta un crecimiento preferencial en la dirección (101) lo que indica un crecimiento horizontal y un pobre crecimiento en el eje c, probablemente por la polaridad del precursor.

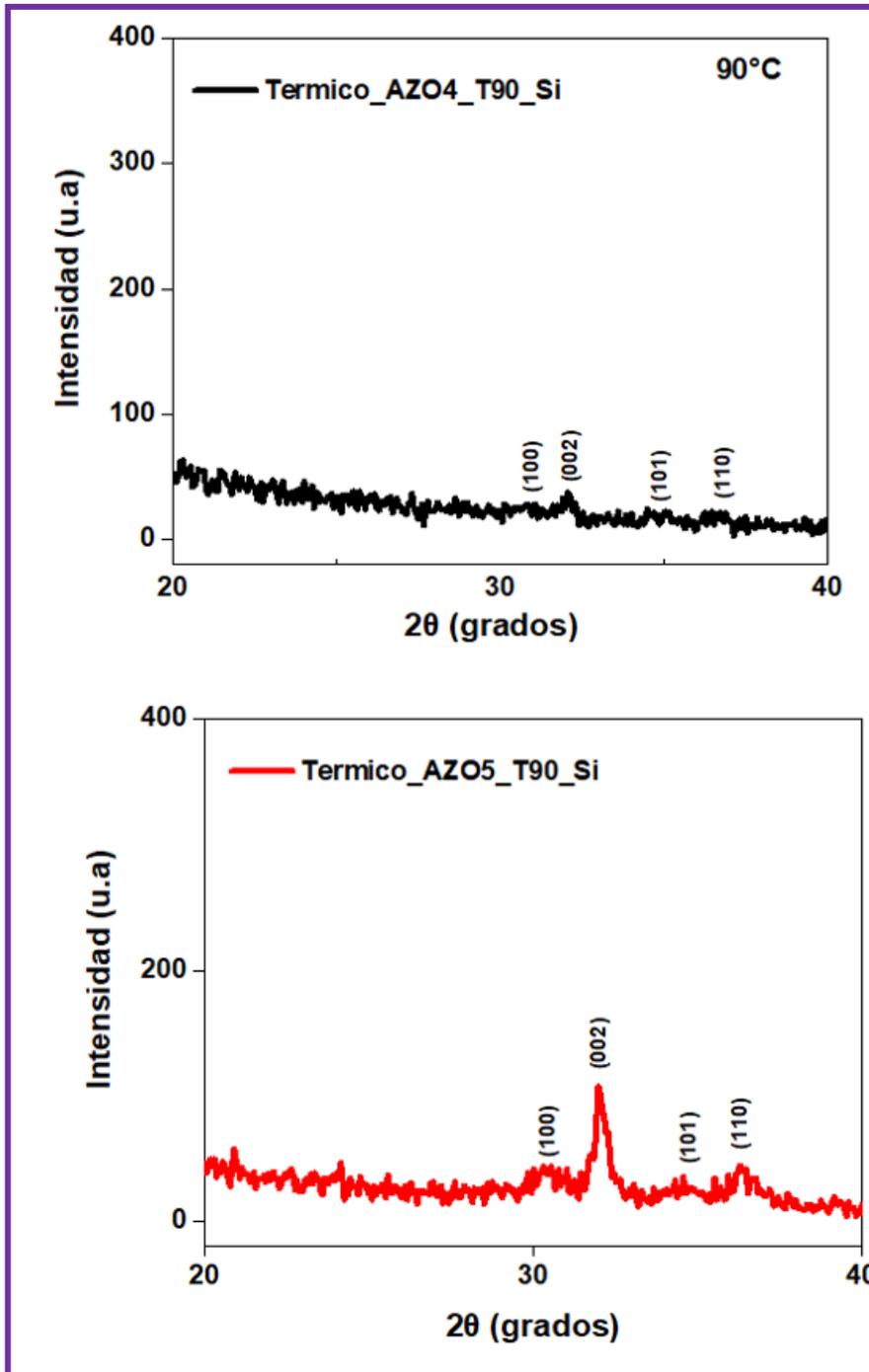


Figura 5-6 DRX de muestras de AZO depositadas mediante ALD térmico.

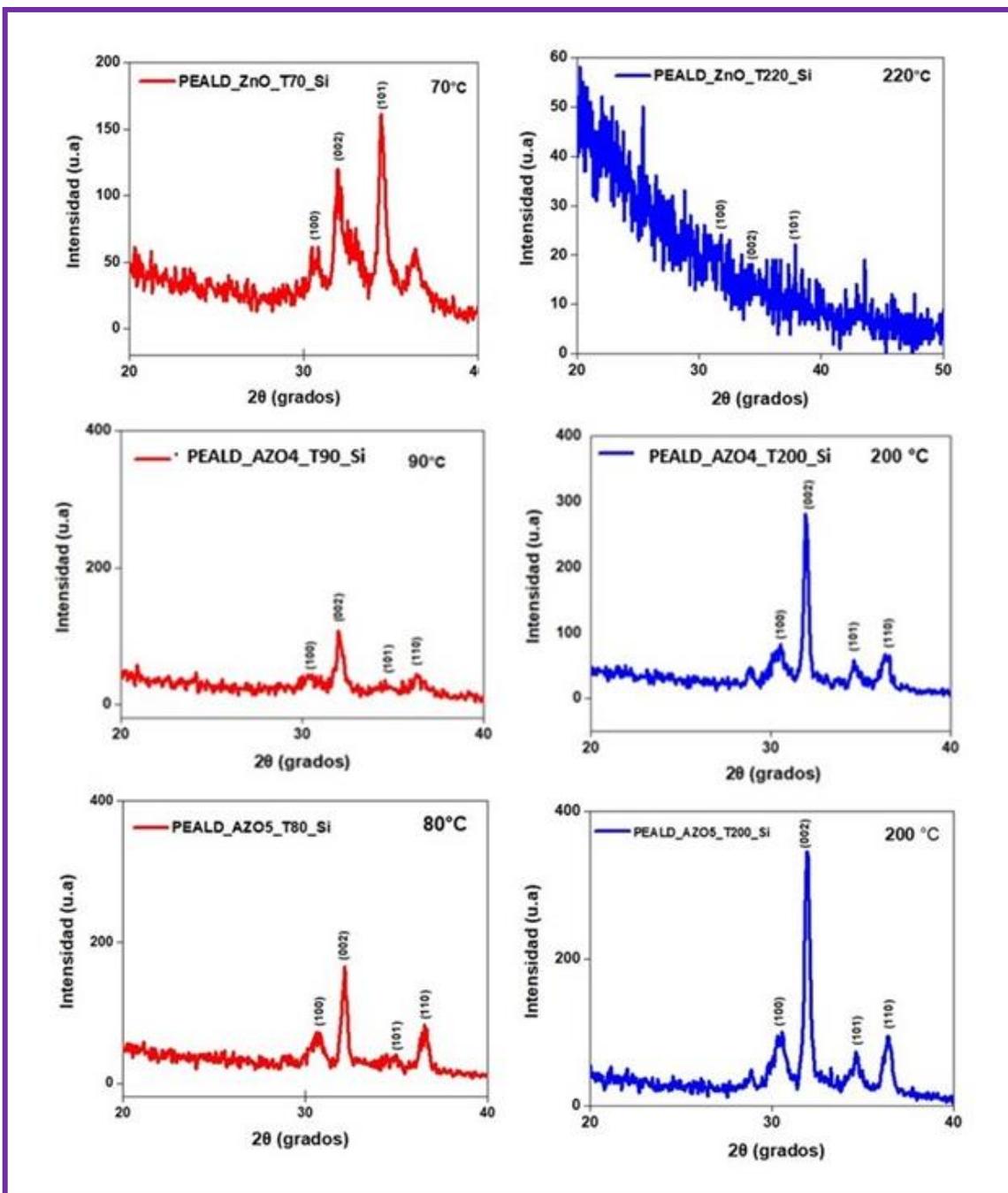


Figura 5-7 DRX de muestras de ZnO y AZO al 4% y 5% depositadas a alta y baja temperatura.

Que los cristales crezcan en dirección del eje  $c$  perpendicular a la superficie del substrato, hace que se altere el ordenamiento cristalográfico típico de la wurtzita, en que la dirección (101) es la de mayor intensidad, esta condición cristalina ha sido ya reportada por otros autores, al utilizar el precursor DEZ a temperaturas superiores de  $150^{\circ}\text{C}$ . La intensidad en el plano (002), es atípica ya que en materiales como el AZO debido a que los radios iónicos del  $\text{Zn}^{2+}$  son mayores que los del  $\text{Al}^{3+}$ , se espera que la longitud del eje  $c$  se acorte si la mayoría de los átomos de Al se sustituyen en sitios de Zn. Además, algunos autores reportan que la longitud del enlace covalente del Al-O es más corta que la del Zn-O. Estos factores dan como resultado una disminución en el volumen de la celda unitaria de AZO. Además, dopar ZnO con Al reduce los sitios intersticiales de zinc para la compensación de carga, lo que da como resultado una supresión del crecimiento del grano de ZnO y un deterioro de la cristalinidad. Los picos de difracción observados en los planos (100), (101), (002) y (110) son característicos de una estructura de wurtzita o hexagonal de ZnO. (Alkahlout, 2014)

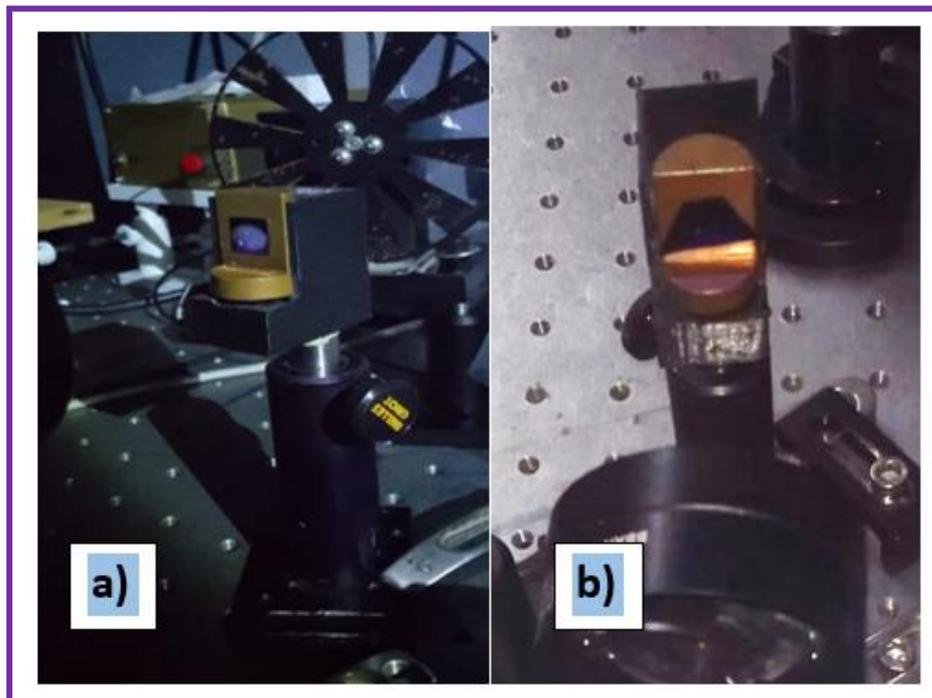
Por otro lado, en la **Figura 5-7** se presentan los difractogramas de las muestras de ZnO depositadas mediante ALD asistido por plasma (PEALD), donde se observa que la muestra a  $220^{\circ}\text{C}$  se presenta poco definida en contraste con la muestra de  $100^{\circ}\text{C}$ . Esto se atribuye a que  $220^{\circ}\text{C}$  es un valor fuera de la ventana de ALD del ZnO, cuya ventana ALD se encuentra en un intervalo de  $100\text{-}160^{\circ}\text{C}$ , es decir puede presentarse una desorción o descomposición de precursores, además algunos autores lo atribuyen a una disociación del DEZ. Mientras que la muestra de ZnO a  $100^{\circ}\text{C}$  tiene picos bien definidos en las direcciones (100), (002) y (101) siendo esta último el pico más intenso mostrando un crecimiento preferencial en la dirección  $2\theta=36.44^{\circ}$ .

## 5.2 Caracterizaciones Ópticas

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización óptica de las películas delgadas de ZnO y AZO. La fotoluminiscencia nos dará información de los picos asociados a defectos en el bandgap ( $E_g$ ), mientras que la fotorreflectancia nos dará información de bulto, es decir el valor de bandgap del material.

### 5.2.1 Fotoluminiscencia y Fotorreflectancia

Iniciando con el análisis de fotoluminiscencia se puede observar que al incidir un haz de excitación en las muestras de ZnO presentan luminiscencia a simple vista en la región visible, mientras que las muestras de AZO presentan una baja luminiscencia (Figura 36).



*Figura 5-8 a) Muestra de ZnO con luz UV incidiendo sobre ella. b) Muestra de mmmmmAZO con luz UV incidiendo sobre ella.*

Como se mencionó antes, la baja luminiscencia del AZO se le puede atribuir a la incorporación de Al en la estructura del ZnO, debido a que durante el crecimiento de AZO se forma óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) el cual tiene estructura amorfa y este introduce desorden en la estructura de red cristalina de ZnO. Otra característica importante de AZO y del ZnO es que son un óxido conductor transparente (TCO), y materiales como el AZO tienen una absorción comparativamente baja de ondas electromagnéticas dentro de la región visible del espectro.

Se ha logrado detectar señal de las muestras de ZnO y AZO en fase wurtzita mediante fotoluminiscencia (PL), donde los valores para las muestras depositadas mediante ALD térmico se reportan en la **Tabla 8** y para las muestras sintetizadas mediante PEALD se presentan en la **Tabla 9**. Se presentan los espectros de fotoluminiscencia de muestras de ZnO y AZO de 4% y 5% de Al depositadas mediante ALD térmico (**Figura 5-9**) y las muestras depositadas mediante PEALD (**Figura 5-10**) donde se observa que la muestra depositada a 200 °C tiene una señal mejor definida y un pico principal en 3.46 eV ( $\approx 358$  nm) correspondiente al bandgap óptico, sobre esta emisión se pueden apreciar dos picos superpuestos en los espectros de emisión de la **Figura 5-9** en el rango de energía de 3 a 3.9 eV, los cuales están reportados en la literatura como defectos relacionados con los electrones de Fermi recombinándose con los huecos en la banda de valencia.

Los espectros de fotoluminiscencia nos dan información sobre la señal cercana al bandgap del material junto con emisiones asociadas a defectos, esos pueden ser vacancias de Oxígeno ( $V_o$ ), vacancias de Zinc ( $V_{zn}$ ) o vacancias de oxígeno intersticial ( $V_{oi}$ ). Los óxidos conductores transparentes tienen un bandgap ancho debido a la alta concentración de

electrones libres en la banda de conducción, esto provoca la absorción de radiación electromagnética en la región visible y también en la región del infrarrojo. (Ghazaia, A, 2022)

En la muestra depositada a 90 °C, es decir a bala temperatura, la emisión en el espectro visible correspondiente a 2.38 eV ( $\approx 521$  nm) es más intensa que la emisión en el borde de banda a 3.36 eV ( $\approx 504$  nm) (NBE), mientras que La emisión en 2.56 eV ( $\approx 504$  nm) corresponde a la emisión en el espectro visible y se presenta poco pronunciada en las muestras de AZO depositadas a alta temperatura, esto puede ser debido al cambio en el nivel de excitación de la luminiscencia ya que estamos decorando el ZnO con defectos en el bandgap, además las emisiones que se pueden dar con más probabilidad son las más cercanas a la banda de conducción o a la banda de valencia.

Además, en la **Figura 5-11** se muestran las graficas de los valores cercanos al bandgap determinados mediante fotoluminiscencia en función de la temperatura de síntesis, donde se observa que las muestras a alta temperatura (200 °C) tienen un valor mayor que las depositadas a baja temperatura (70-100 °C). También se observa el efecto de la temperatura en el ancho de los picos (FWHM) y podemos ver que a mayor temperatura el valor de pico es menor.

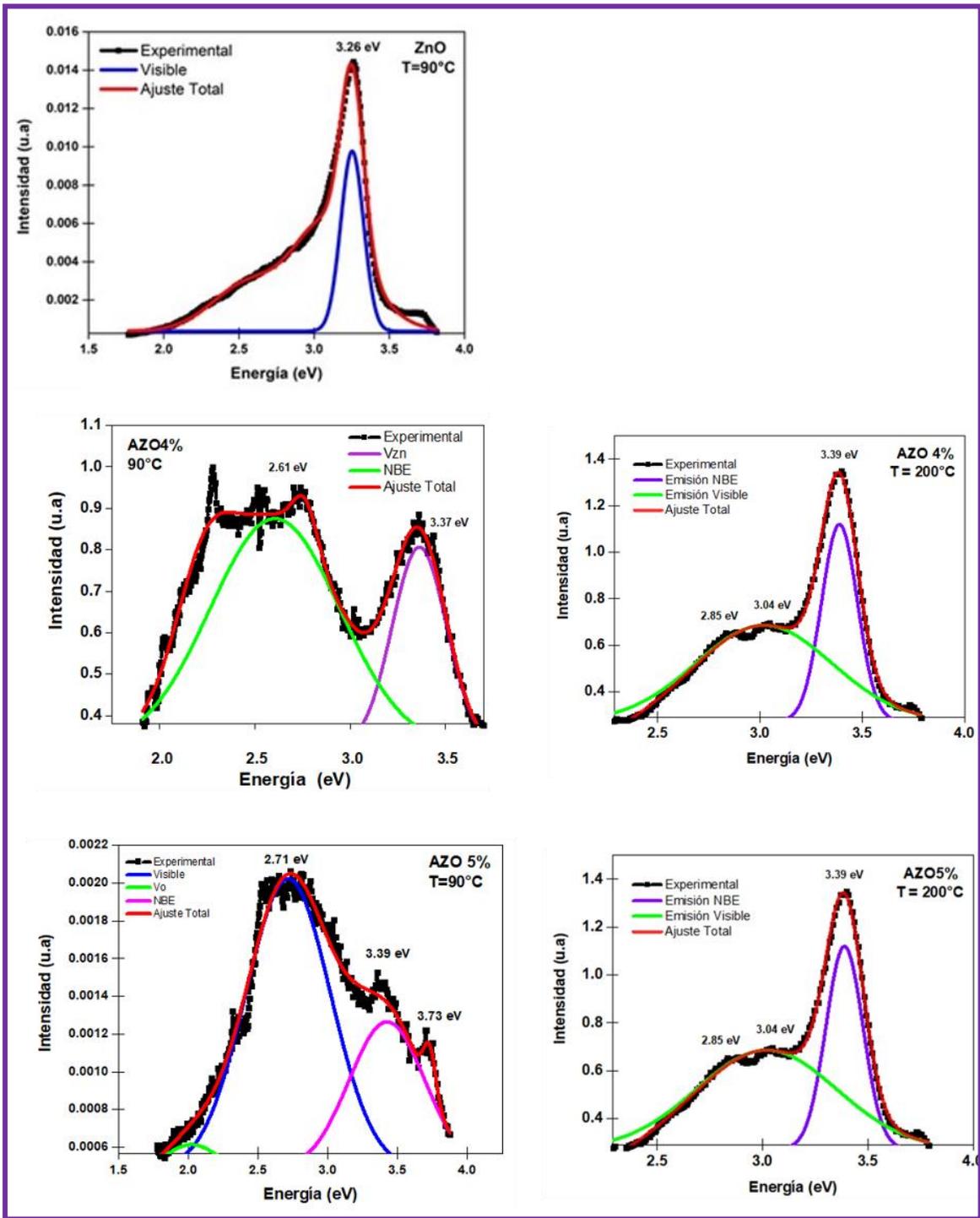
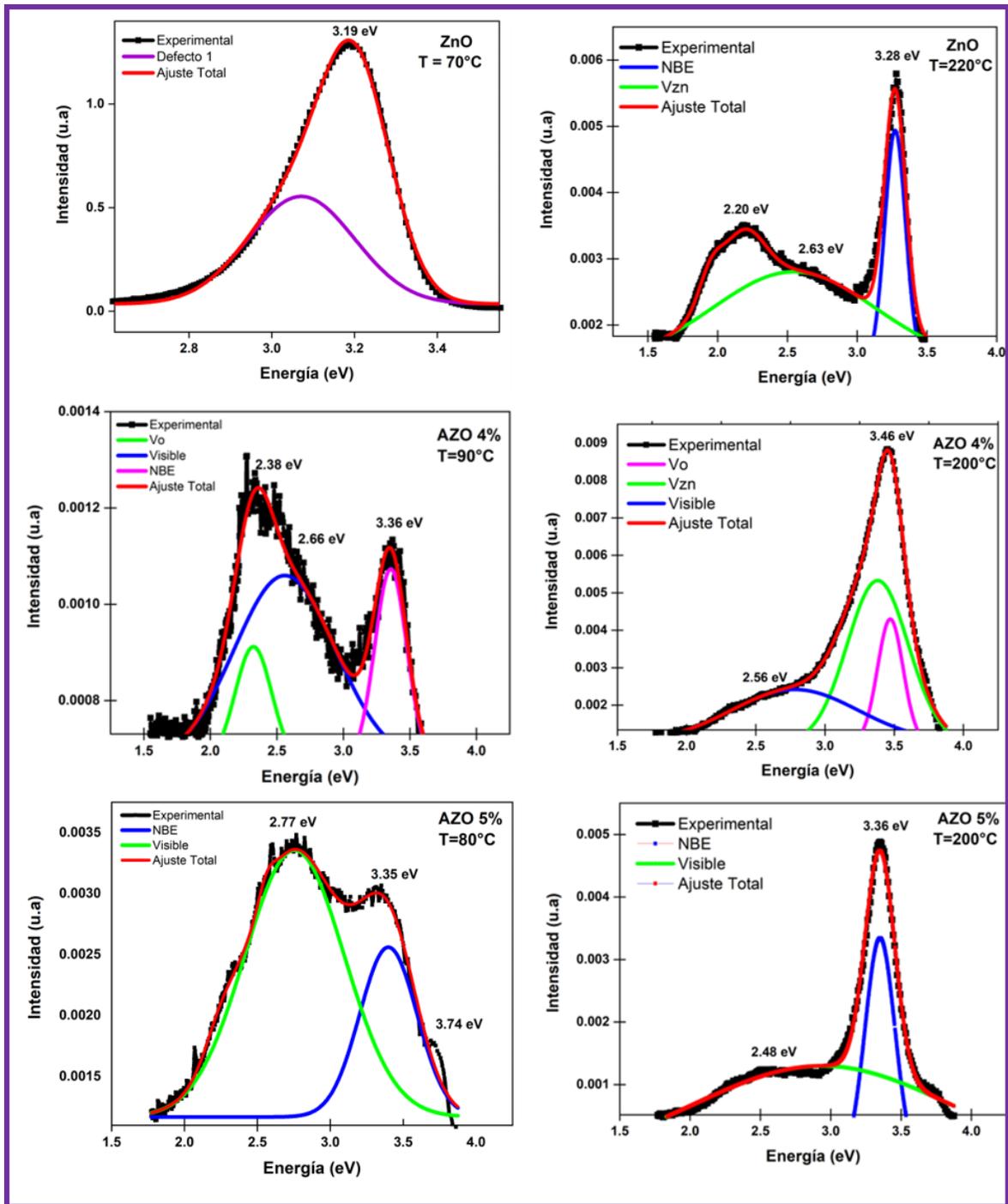


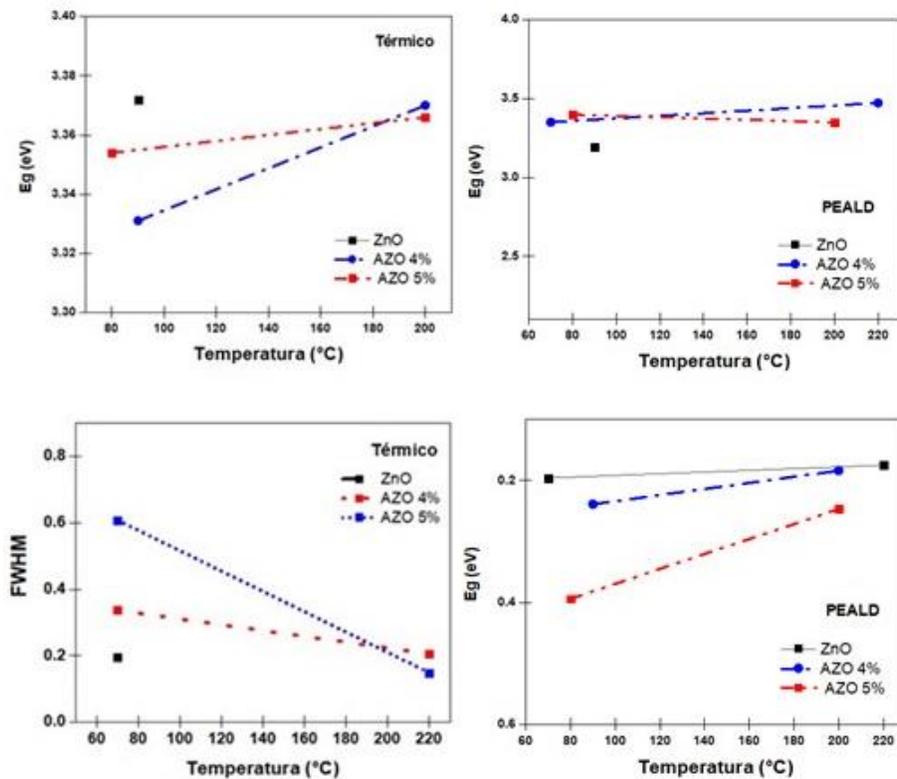
Figura 5-9 Señal de PL de muestras de ZnO y AZO depositadas a baja y alta temperatura depositadas mediante ALD térmico.



*Figura 5-10 Señal de PL de muestras de ZnO y AZO depositadas a baja y alta temperatura depositadas mediante ALD asistido por plasma*

| <i>Muestra</i>       | <i>Picos asociados</i> | <i>Energía (eV)</i> | <i>Ancho (FWHM)</i> | <i>Temperatura (°C)</i> |
|----------------------|------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|
| Termico_ZnO_T90_Si   | 1                      | $3.203 \pm 0.002$   | $0.196 \pm 0.034$   | 90                      |
|                      | 2                      | $3.071 \pm 0.026$   | $0.303 \pm 0.023$   |                         |
| Termico_AZO4_T90_Si  | 1                      | $3.363 \pm 0.002$   | $0.337 \pm 0.020$   | 90                      |
|                      | 2                      | $2.764 \pm 0.005$   | $0.149 \pm 0.007$   |                         |
|                      | 3                      | $2.233 \pm 0.001$   | $0.339 \pm 0.010$   |                         |
| Termico_AZO4_T200_Si | 1                      | $3.389 \pm 0.002$   | $0.206 \pm 0.006$   | 200                     |
|                      | 2                      | $3.019 \pm 0.034$   | $0.782 \pm 0.004$   |                         |
|                      | 3                      | $1.864 \pm 0.005$   | $0.811 \pm 0.012$   |                         |
| Termico_AZO5_T90_Si  | 1                      | $3.715 \pm 0.015$   | $0.608 \pm 0.026$   | 90                      |
|                      | 2                      | $2.021 \pm 0.036$   | $0.358 \pm 0.152$   |                         |
|                      | 3                      | $3.424 \pm 0.020$   | $0.542 \pm 0.069$   |                         |
| Termico_AZO5_T200_Si | 1                      | $3.396 \pm 0.002$   | $0.149 \pm 0.004$   | 200                     |
|                      | 2                      | $2.854 \pm 0.004$   | $0.349 \pm 0.012$   |                         |

*Tabla 8* Valores de energía y parámetro FWHM de muestras de ZnO y AZO depositadas mediante ALD térmico a diferente temperatura.



*Figura 5-11* Grafica de valores de bandgap y ancho de picos FWHM de muestras de ZnO y AZO de PL.

| <i>Muestra</i>     | <i>Picos asociados</i> | <i>Energía (eV)</i> | <i>Ancho (FWHM)</i> | <i>Temperatura (°C)</i> |
|--------------------|------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|
| PEALD_ZnO_T70_Si   | 1                      | 3.190<br>± 0.002    | 0.196 ±<br>0.007    | 70                      |
|                    | 2                      | 3.071 ±<br>0.026    | 0.303 ±<br>0.023    |                         |
| PEALD_ZnO_T220_Si  | 1                      | 3.272 ±<br>0.006    | 0.175 ±<br>0.001    | 220                     |
|                    | 2                      | 2.546 ±<br>0.001    | 1.365 ±<br>0.050    |                         |
|                    | 3                      | 1.947 ±<br>0.008    | 0.203 ±<br>0.020    |                         |
| PEALD_AZO4_T90_Si  | 1                      | 2.324 ±<br>0.006    | 0.273 ±<br>0.172    | 90                      |
|                    | 2                      | 2.566 ±<br>0.014    | 0.760 ±<br>0.025    |                         |
|                    | 3                      | 3.356 ±<br>0.004    | 0.239 ±<br>0.008    |                         |
| PEALD_AZO4_T200_Si | 1                      | 3.472 ±<br>0.001    | 0.184 ±<br>0.003    | 200                     |
|                    | 2                      | 3.380 ±<br>0.003    | 0.442 ±<br>0.007    |                         |
|                    | 3                      | 2.781 ±<br>0.028    | 0.919 ±<br>0.053    |                         |
| PEALD_AZO5_T80_Si  | 1                      | 3.398 ±<br>0.005    | 0.394 ±<br>0.007    | 80                      |
|                    | 2                      | 2.755 ±<br>0.001    | 0.681 ±<br>0.020    |                         |
|                    | 3                      | 2.563 ±<br>0.009    | 0.107 ±<br>0.028    |                         |
| PEALD_AZO5_T200_Si | 1                      | 3.350 ±<br>0.003    | 0.247 ±<br>0.002    | 200                     |
|                    | 2                      | 2.939 ±<br>0.007    | 2.136 ±<br>0.147    |                         |

**Tabla 9** Valores de energía y parámetro FWHM de muestras de ZnO y AZO depositadas mediante PEALD.

En las deconvoluciones Gaussianas realizadas para el ZnO depositados a 220 °C se observa una emisión mayor en 3.26 eV ( $\approx 378$  nm) correspondiente al borde de banda (NBE) del ZnO, en contraste con la muestra depositada a 70 °C donde se observa una señal con un solo

pico máximo de emisión a 3.19 eV ( $\approx 388$  nm), esto se presenta detalladamente en la **Tabla 9**.

Por otro lado, el espectro de emisión de fotorreflectancia el cuál hace referencia a la señal  $\Delta R/R$  y nos da información del valor del bandgap para cada una de las películas delgadas, nos presenta que el ZnO tiene un bandgap de 3.34 eV, lo cual es aproximado al bandgap reportado en la literatura (3.37 eV), esto nos muestra que la temperatura de deposición no afectó el bandgap del material.

En la **Figura 5-12** se presentan las gráficas de fotorreflectancia de las muestras de ZnO y AZO depositadas mediante ALD térmico, donde la muestra de ZnO tiene una señal clara y se obtuvo un valor para el bandgap de 3.372 eV. Mientras que la muestra de AZO al 4% depositada a 200 °C presenta una señal mucho mas dispersa, mostrado así el efecto que tiene la temperatura de síntesis en el bulto del material. Por otro lado, en la **Figura 5-13** se presentan las gráficas de fotorreflectancia de las muestras depositadas mediante ALD asistido por plasma (PEALD) y al igual que en las muestras térmicas a alta temperatura se presenta una señal dispersa.

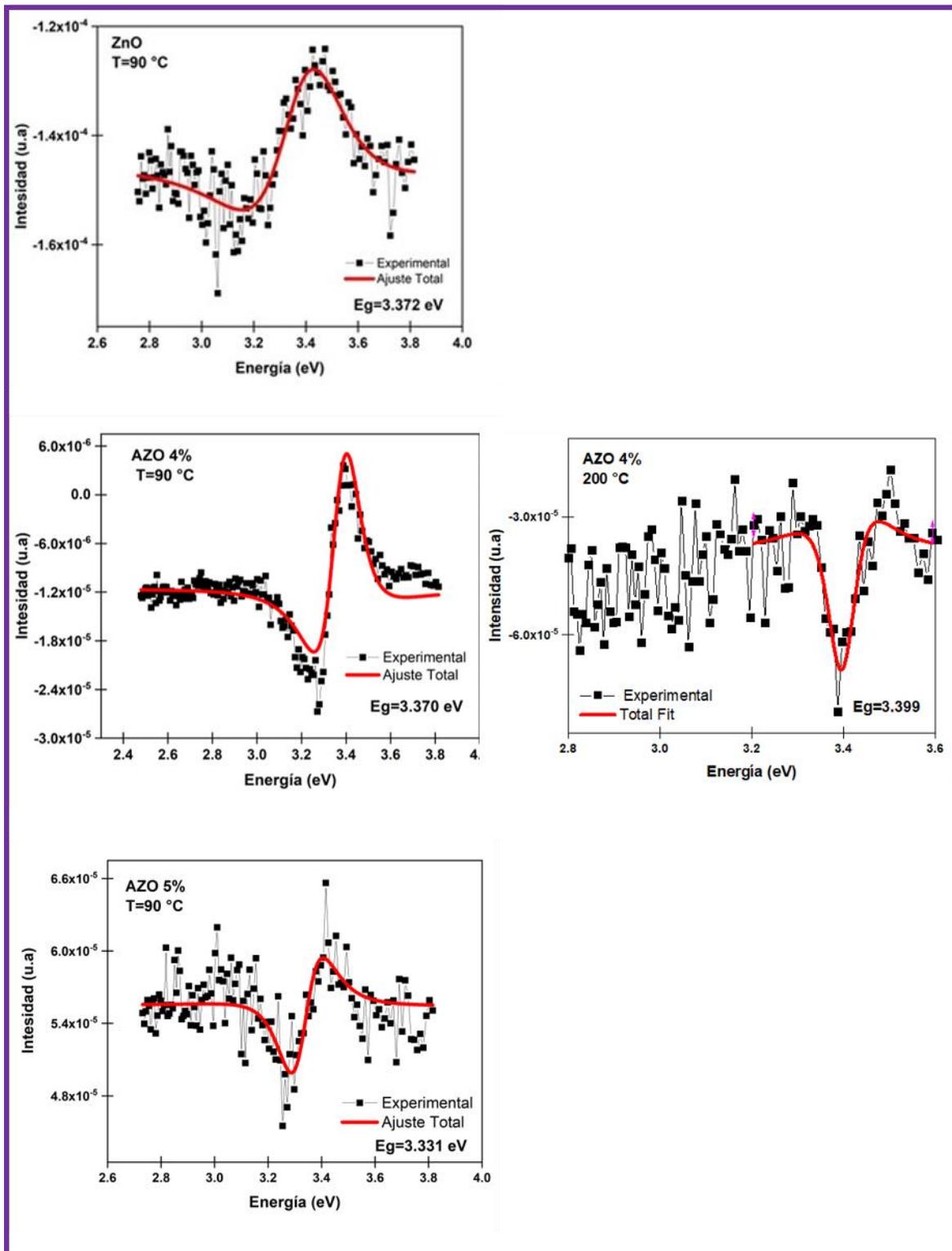


Figura 5-12 Señal PR de muestras de ZnO y AZO a baja y alta temperatura depositadas mediante ALD térmico.

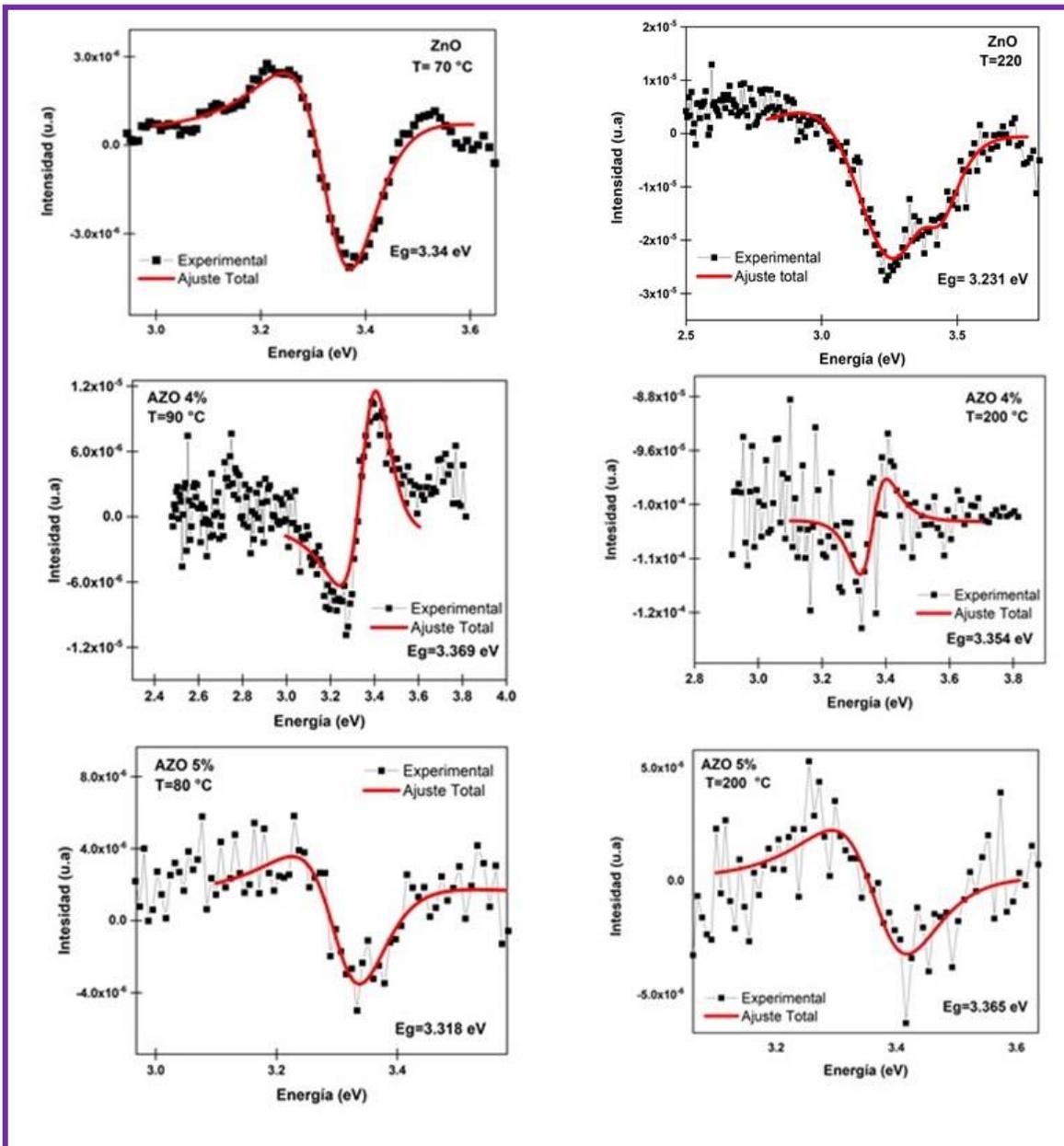


Figura 5-13 Señal PR de muestras de ZnO y AZO a baja y alta temperatura PEALD.

La fotorreflectancia de las muestras de AZO al 4% depositadas a baja y alta temperatura nos resulta menor a la reportada en la bibliografía (3.54 eV), donde el bandgap para la muestra de AZO al 4% a 90 °C es de 3.369 eV, mientras que la muestra depositada a 200 °C le corresponde un bandgap de 3.354 eV (Tabla 10 y Tabla 11). La disminución del bandgap puede ser atribuido a la deformación de la red ya que al introducir Al este parámetro varía provocando tensión en la misma.

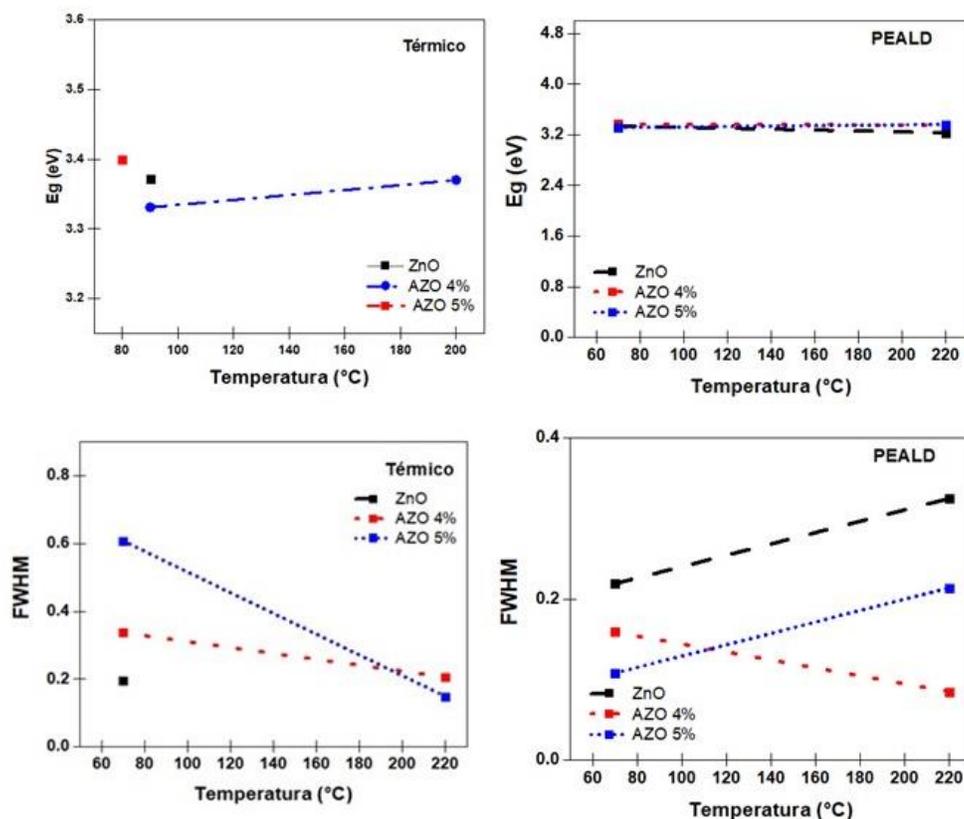


Figura 5-14 Graficas de valores de bandgap y FWHM de muestra de ZnO y AZO mediante PEALD.

| <i>Muestra</i>       | <i>Energía (eV)</i> | <i>Ancho (FWHM)</i> | <i>Temperatura (°C)</i> |
|----------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|
| Termico_ZnO_T90_Si   | 3.372 ± 0.006       | 0.139±0.007         | 90                      |
| Termico_AZO4_T90_Si  | 3.331 ± 0.014       | 0.121±0.014         | 90                      |
| Termico_AZO4_T200_Si | 3.370 ± 0.005       | 0.143±0.005         | 200                     |
| Termico_AZO5_T90_Si  | 3.399 ± 0.010       | 0.070±0.001         | 90                      |

*Tabla 10* Valores de la señal PR para muestras de ZnO y AZO depositadas a baja y alta temperatura depositadas mediante ALD térmico.

| <i>Muestra</i>     | <i>Energía (eV)</i> | <i>Ancho (FWHM)</i> | <i>Temperatura (°C)</i> |
|--------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|
| PEALD_ZnO_T70_Si   | 3.342 ± 0.004       | 0.219±0.005         | 70                      |
| PEALD_ZnO_T220_Si  | 3.231 ± 0.022       | 0.325±0.020         | 220                     |
| PEALD_AZO4_T90_Si  | 3.369 ± 0.010       | 0.159±0.008         | 90                      |
| PEALD_AZO4_T200_Si | 3.354 ± 0.022       | 0.085±0.022         | 200                     |
| PEALD_AZO5_T80_Si  | 3.3148 ± 0.011      | 0.108±0.011         | 80                      |
| PEALD_AZO5_T200_Si | 3.365 ± 0.005       | 0.214±0.004         | 200                     |

*Tabla 11* Valores de la señal PR para muestras de ZnO y AZO depositadas a baja y alta temperatura depositadas mediante PEALD.

Además, se puede observar que el aumento de temperatura de síntesis hace que el pico de emisión de PR sea más ancho, por lo tanto la alta temperatura de síntesis parece contribuir a la incertidumbre en la señal dR/R asociada al bandgap del material

## Conclusiones Parciales

- Se depositaron películas delgadas de AZO y ZnO mediante ALD variando la temperatura de síntesis donde se observó que el aumento de temperatura induce la disminución del tamaño de grano y la rugosidad, esto puede deberse a que 220 °C se encuentra fuera de la ventana ALD del ZnO y puede ocurrir

desorción o descomposición de precursores, mientras que para AZO ocurre un aumento de la rugosidad y el tamaño de grano.

- El crecimiento por ciclo (GPC) del AZO aumenta a medida que la temperatura de síntesis crece, mientras que el GPC del ZnO no se ve afectado. Esta diferencia entre los dos materiales puede ser atribuido a cambios dependientes de la temperatura en la concentración de sitios reactivos en la superficie del sustrato y cambios en la vía de reacción del propio precursor.
- A baja temperatura la emisión de fotoluminiscencia presenta un pico dominante en el espectro *visible* en las películas delgadas de AZO, mientras que a medida que aumenta la temperatura el pico dominante pertenece al *band edge* o borde de banda ( $\sim 3.41$  eV). Mientras que el *bandgap* determinado mediante fotorreflectancia para ZnO se encuentra en  $\sim 3.36$  eV y de AZO en  $\sim 3.25$  eV.
- El aumento de temperatura favorece a la orientación en el plano (002) en AZO, es decir los cristalitas muestran un crecimiento preferencial en el plano basal.

## 5.3 Influencia del dopaje de Al

En esta etapa se discutirá como influye el dopaje de aluminio en el ZnO, sabemos que esto nos da como resultado AZO. Para ello, se aplicó caracterización óptica y estructural a las muestras de ZnO y AZO.

Para esta discusión consideramos tres sets de muestras que se agrupan de modo que tengan las mismas condiciones de depósitos, así como el mismo sustrato y temperatura variando el porcentaje de aluminio entre ellas.

### 5.3.2 Medición de GPC

En las **Tabla 4** y **Tabla 5** se reportan los valores de crecimiento por ciclo (GPC) de muestras de AZO depositadas mediante ALD variando el porcentaje de Al en el ZnO. En las referencias el GPC de AZO se reporta entre un intervalo de 1 a 1.6 Å/ciclo, por lo que los valores de GPC de las muestras de M41 y M43 se encuentran dentro de este intervalo.

Se puede observar que el GPC de AZO es menor que el GPC de ZnO, lo que ha sido reportado en diversas investigaciones. Esta reducción de crecimiento al incorporar Al se atribuye a un crecimiento desordenado ya que puede generarse que el crecimiento de los núcleos de ZnO se detengan por la adición de Al, y esto produzca una reducción en el crecimiento de las películas. El porcentaje de AZO está relacionado con la cantidad de TMA que reacciona al momento del crecimiento, la cantidad de precursores incorporados depende de los ciclos ALD y el tiempo de exposición.

### 5.3.3 Morfología

La rugosidad y el tamaño de grano también pueden verse influenciados por el dopaje de Al debido a la distorsión de red originada cuando dopamos ZnO con Al. Debido a la perturbación de las impurezas de Al, los átomos situados en las proximidades del defecto sufren desplazamientos causando variaciones en la morfología estructural. (Maldonado, 2019)

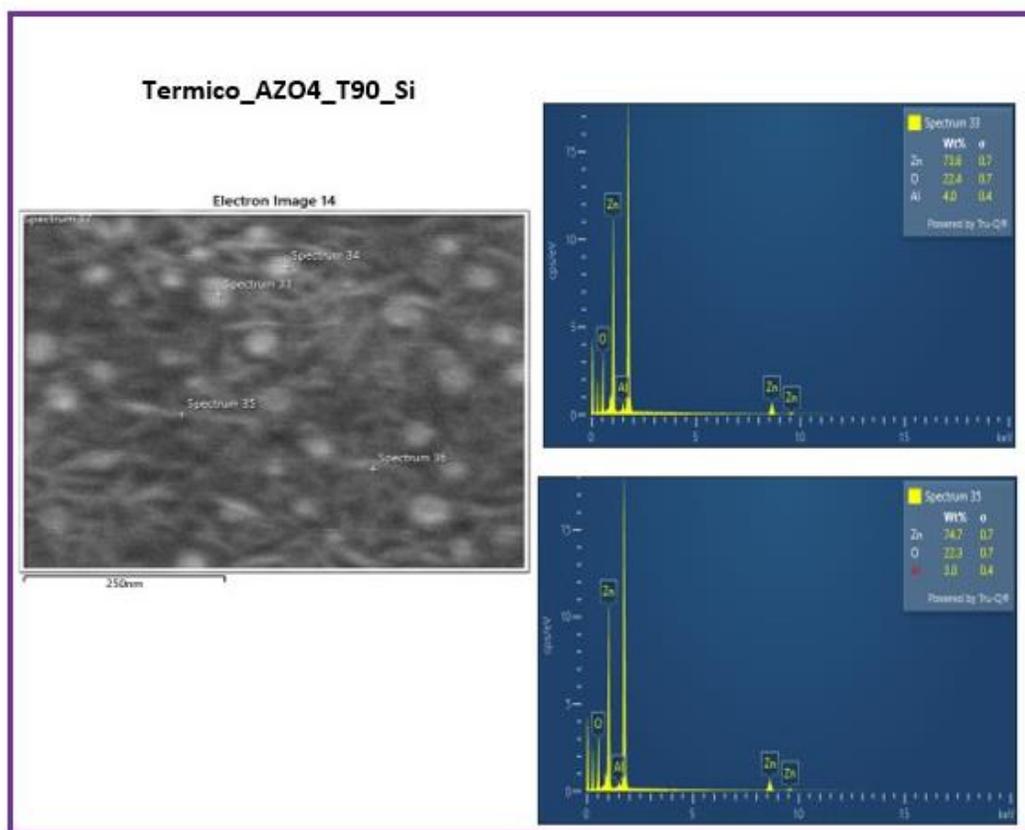
En la **Figura 5-4** y **Figura 5-6** se presentan las micrografías de SEM y AFM depositadas mediante ALD térmico y PEALD respectivamente. Se observa la micrografía de AFM de la muestra de ZnO depositado por ALD asistido por plasma a 220 °C a una escala de 1 x 1 µm donde se puede observar uniformidad en la superficie de la muestra. La rugosidad del ZnO es 0.84 nm con un tamaño de grano de 92 nm, debido a la que incorporación de Al se espera que se presente un refinamiento del grano, esto ocurre en las muestras de AZO ya que al 5% se presenta una disminución del tamaño de grano. Çopuroğlu et al., estudiaron cómo la sustitución cristalográfica del Al en la estructura wurtzita provoca una contracción en la red de ZnO, debido a su menor radio atómico cuando se compara con el Zn (Zn: 0.740Å y Al:0.535Å). Mientras que la rugosidad y el tamaño de grano de la muestra de ZnO se ve disminuido debido a la temperatura de síntesis, como ya se mencionó en el apartado anterior.

También se puede observar la distribución y orientación del grano, para ello se realizó la caracterización morfológica mediante SEM a 200,000 magnificaciones, se observan granos uniformes y bien definidos asociadas a la dirección (002) en  $2\theta = 43,3^\circ$ , esto es atribuido al desajuste de red entre las celdas de ZnO y Silicio.

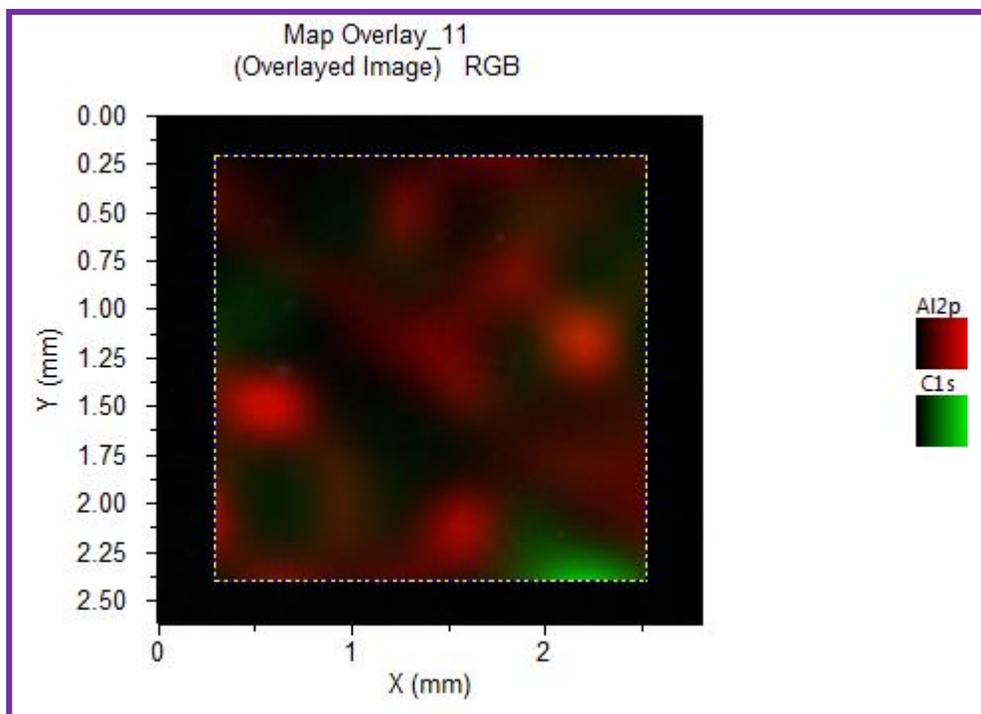
Las micrografías AFM y SEM de AZO depositadas mediante ALD asistido por plasma. Se observan granos alargados y estructuras esféricas, en donde los granos alargados pueden estar asociados a la estructura wurtzita del ZnO mientras que las estructuras esféricas podrían ser espacios en donde se depositó mayor cantidad de Aluminio.

Esta explicación la podemos reforzar con los resultados obtenidos mediante el análisis de Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva o EDS por sus siglas en inglés (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), en donde obtendremos una caracterización química de la muestra. En la Figura 41 se presenta el mapeo de EDS para la muestra de AZO al 4% de Al, en donde se consideraron diferentes zonas de la superficie de la muestra, la zona 33 que corresponde a la estructura esférica tiene un 4% de Al, mientras que la zona 35 que corresponde al grano alargado tiene un 3% de Al. Se puede notar la diferencia del 1% de depósito de Al entre las zonas lo cual podría ser el depósito no uniforme en algunas áreas de la película delgada, autores como Welmer citan que las películas delgadas depositadas mediante ALD pueden ser uniformes o no uniformes dependiendo de la funcionalización de las superficies de las partículas y la nucleación requerida para una química ALD determinada. Asimismo, Elers reporta que, aunque las películas depositadas mediante ALD suelen tener una uniformidad excelente, existen varias razones por las que la uniformidad podría degradarse durante la deposición. Las razones más típicas son: 1) superposición de pulsos de material, 2) distribución no uniforme del gas o distribución no uniforme del precursor en el

gas portador y 3) auto descomposición térmica del precursor. Debido a que el EDS proviene de una señal profunda del material, es necesario complementar este estudio, con un mapa químico que nos permitirá visualizar cualitativamente la distribución de Aluminio en la muestra de AZO. En la **Figura 5-15** podemos observar el mapa químico de la muestra Termico\_AZO4\_T90\_Si, la cual presenta una distribución heterogénea del Aluminio representado de color rojo, lo que nos puede sugerir que la biestructura que se observa en la micrografía SEM de AZO al 4% y 5% está asociado con esto.



**Figura 5.17**-Señal EDS de muestra de AZO al 4%.



*Figura 5-16 Mapa químico de muestra de AZO al 4%.*

### 5.3.4 Difracción de Rayos X

Para analizar el ordenamiento y calidad cristalina de ZnO y AZO se realizó el análisis de XRD. Se puede observar en la **Figura 5-17** que en el espectro de difracción de la muestra que tienen 5 % de Al hay un aumento de la dirección (002), este efecto se le atribuye a la descomposición de los precursores, otros autores lo atribuyen a la disociación de la molécula de DEZ las cuales forman subproductos de CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>. (Pung, 2008)

Además, en la muestra de AZO al 5% se presenta picos definidos e intensos, esto nos dice que presenta una mayor calidad cristalina, y los picos más pequeños que se presentan en la muestra al 4% de Al son atribuidos a la insaturación que se está presentando debido a que puede haber sitios disponibles en la superficie del sustrato que no reaccionaron.

Se puede observar la aparición de una segunda fase de ZnO en las muestras de AZO llamada hidróxido de zinc  $\text{ZnO}(\text{OH})_2$  en la posición  $2\theta=28.80^\circ$ , se puede observar que esta dirección se intensifica en las muestras de AZO depositadas mediante ALD asistido por plasma en combinación con la alta temperatura. Podemos atribuir este efecto a la incorporación del agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}$ ), y al tiempo insuficiente de la purga durante el proceso de ALD ya que el hidrógeno se queda enlazado al ZnO sin lograr dissociarse durante la purga. Además, la receta utilizada para la síntesis tiene relevancia en estos resultados ya que se pulsa consecutivamente TMA y DEZ y estos coexisten a la vez, este modo de crecimiento puede causar una fase secundaria del ZnO **Error! Reference source not found.**

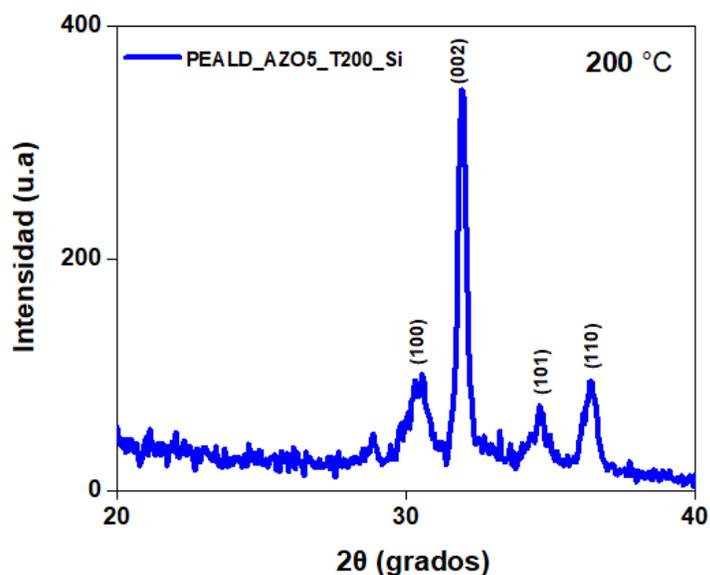


Figura 5-17 Difractograma de muestra de AZO asistido por plasma al 4% y 5% y ZnO.

### 5.3.5 Fotoluminiscencia y Fotorreflectancia

A continuación, nos enfocaremos en la influencia del dopaje de Aluminio en la respuesta fotoluminiscente. Como ya mencionamos anteriormente, cuando depositamos AZO mediante la técnica de ALD se alternan ciclos entre TMA y DEZ, al formarse  $\text{Al}_2\text{O}_3$

el cual es amorfo introduce desorden en la estructura de ZnO influyendo en la estructura resultante. Se depositaron muestras de muestras de AZO al 4% y 5% de Al, el dopaje de aluminio lo controlamos mediante los ciclos y el tiempo de exposición de los precursores durante la deposición. Se observó que la introducción de aluminio en la estructura del ZnO disminuye la luminiscencia en el rango de 3 a 3.9 eV, esto lo comprobaremos con los espectros de PL obtenidos.

Los espectros de fotoluminiscencia de AZO al 4% y 5% de Al y ZnO depositadas mediante ALD térmico y PEALD, se presentan en **Figura 5-10**. En la muestra de ZnO se presenta un pico dominante en 3.26 eV ( $\approx 380$  nm), mientras que en las muestras de AZO al 4% de Al presenta un pico dominante en 2.38 eV ( $\approx 521$  nm) la cual está asociada a la emisión en el rango visible mientras que el pico 3.36 eV ( $\approx 369$  nm) y está asociado a la señal cercana al bandgap del material. Mientras que la muestra de AZO al 5% presenta un pico dominante en 2.71 eV ( $\approx 457$  nm), es decir a medida que se incrementa el dopaje de aluminio y la intensidad cambia a la emisión violeta (380 nm-450 nm), además los picos se presentan más anchos esto es asociado al desorden estructural que incorpora el Aluminio.

En la **Tabla 12** se presentan las emisiones de fotoluminiscencia de estas muestras elegidas para la comparación haciendo énfasis en el porcentaje de Al, las emisiones secundarias como en 2.66 eV ( $\approx 466$  nm) relacionada con zinc intersticial y 3.72 eV ( $\approx 333$  nm) enlazado con transiciones electrónicas entre las vacancias de Oxígeno ( $V_o$ ) y la banda de valencia y vacancias de Zinc ( $V_{Zn}$ ) y la banda de conducción. El ensanchamiento de los picos a medida que aumenta el dopaje de Aluminio esta reportada en la literatura, donde se le atribuye este efecto a la introducción de más portadores de carga en la estructura del ZnO. (Malandrino, Blandino, & Fragala, 2005)

| <i>Muestra</i>      | <i>Picos asociados</i> | <i>Energía (eV)</i> | <i>Ancho (FWHM)</i> |
|---------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| Termico_ZnO_T90_Si  | 1                      | 3.203 ± 0.002       | 0.196 ± 0.034       |
|                     | 2                      | 3.071 ± 0.026       | 0.303 ± 0.023       |
| Termico_AZO4_T90_Si | 1                      | 2.324 ± 0.006       | 0.273 ± 0.017       |
|                     | 2                      | 2.560 ± 0.014       | 0.760 ± 0.025       |
|                     | 3                      | 3.355 ± 0.004       | 0.239 ± 0.008       |
| Termico_AZO5_T90_Si | 1                      | 2.715 ± 0.015       | 0.608 ± 0.026       |
|                     | 2                      | 2.021 ± 0.036       | 0.358 ± 0.152       |
|                     | 3                      | 3.424 ± 0.020       | 0.542 ± 0.069       |

*Tabla 12* Valores de energía del bandgap y picos secundarios asociados a defectos y parámetro FWHM de muestras de AZO al 4% y 5% de Al en modo térmico.

| <i>Muestra</i>     | <i>Picos asociados</i> | <i>Energía (eV)</i> | <i>Ancho (FWHM)</i> |
|--------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| PEALD_ZnO_T220_Si  | 1                      | 3.272 ± 0.006       | 0.174 ± 0.001       |
|                    | 2                      | 2.176 ± 0.015       | 1.367 ± 0.005       |
|                    | 3                      | 1.948 ± 0.008       | 0.203 ± 0.020       |
| PEALD_AZO4_T200_Si | 1                      | 3.389 ± 0.005       | 0.207 ± 0.002       |
|                    | 2                      | 3.019 ± 0.003       | 0.782 ± 0.004       |
|                    | 3                      | 1.864 ± 0.005       | 0.811 ± 0.007       |
| PEALD_AZO5_T200_Si | 1                      | 3.351 ± 0.007       | 0.247 ± 0.002       |
|                    | 2                      | 2.939 ± 0.007       | 2.137 ± 0.004       |

*Tabla 13* Valores de energía del bandgap y picos secundarios asociados a defectos y parámetro FWHM de muestras de AZO al 4% y 5% de Al en modo PEALD.

En la **Error! Reference source not found.** y **Error! Reference source not found.** observamos la señal de fotorreflectancia, para la muestra de ZnO, AZO 4% y AZO 5% depositados mediante ALD térmico y PEALD, respectivamente. Donde se puede observar que el porcentaje de aluminio influye en el bandgap, ya que a medida que incorpora el

aluminio la  $E_g$  sufre un cambio. Esto puede estar atribuido a que la introducción de más portadores de carga a la estructura influye en el ancho de la banda prohibida.

A continuación, se presentan los valores de la señal PR asociados al valor del bandgap y también los valores de los anchos de los picos (FWMH), para muestras de ZnO, AZO 4% y AZO 5%, donde el mayor valor de bandgap la presenta la muestra de AZO 5% depositados por ambos métodos de deposición, siendo de 3.339 eV y 3.386 eV, respectivamente. Esto sugiere la influencia del Al en el desplazamiento de la energía de Fermi.

| <i>Muestra</i>      | <i>Energía (eV)</i> | <i>Ancho (FWHM)</i> |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| Termico_ZnO_T90_Si  | $3.372 \pm 0.006$   | $0.241 \pm 0.007$   |
| Termico_AZO4_T90_Si | $3.331 \pm 0.014$   | $0.204 \pm 0.014$   |
| Termico_AZO5_T90_Si | $3.399 \pm 0.010$   | $0.011 \pm 0.001$   |

*Tabla 14* Valores de energía del bandgap y ancho de pico a defectos y parámetro FWHM de muestras de AZO al 4% y 5% de Al en modo térmico.

| <i>Muestra</i>     | <i>Energía (eV)</i> | <i>Ancho (FWHM)</i> |
|--------------------|---------------------|---------------------|
| PEALD_ZnO_T220_Si  | $3.231 \pm 0.002$   | $0.139 \pm 0.014$   |
| PEALD_AZO4_T200_Si | $3.354 \pm 0.032$   | $0.121 \pm 0.010$   |
| PEALD_AZO5_T200_Si | $3.386 \pm 0.014$   | $0.070 \pm 0.002$   |

*Tabla 15* Valores de energía del bandgap y picos secundarios asociados a defectos y parámetro FWHM de muestras de AZO al 4% y 5% de Al en modo PEALD.

## Conclusiones Parciales

- Se depositaron muestras de AZO al 4% y 5% de aluminio, en las cuales el crecimiento por ciclo (GPC) de AZO no se ve afectado notablemente por el

dopaje ya que el número de ciclos utilizado en la *receta* no varía entre las muestras.

- A medida que se aumenta el dopaje de Al los picos se hacen mas intensos en el espectro de emisión del violeta, además los picos se ensanchan debido a la introducción de mas portadores de carga.
- El tamaño de grano se ve disminuido debido al dopaje de aluminio, ya que el aluminio provoca una contracción en la red de ZnO debido a la diferencia de radios atómicos.
- En el estudio de la morfología de las muestras de AZO se presentan granos alargados y otros casi circulares, estos últimos pueden estar asociados a zonas donde se depositó mayor cantidad de Aluminio.
- El dopaje de aluminio genera la aparición de un pico que corresponde al hidróxido de zinc  $Zn(OH)_2$ , el cual es una fase secundaria del óxido de zinc. Esto puede ser atribuido a que el tiempo de purga considerado en la *receta* fue insuficiente para romper los enlaces entre el Zn y OH proveniente del agente oxidante ( $H_2O$ ).
- Al 4% de Aluminio se presenta una disminución en el pico (002) debido a la descomposición de precursores, es decir la molécula de DEZ se disocia formando subproductos de  $CH_3CH_2$  y  $CH_3$  los cuales se adhieren al Zn cargado positivamente haciendo que suprima la dirección (002).

## 5.4 Influencia del tipo de ALD

Para esta tesis se depositaron muestras de ZnO y AZO mediante ALD térmico y ALD asistido por plasma, siendo este último más reactivo ya que se genera un plasma mediante un

campo eléctrico, por lo tanto esto también debe tener impacto en la película delgada resultante.

## 5.4.2 Medición de GPC

Consideramos un set de muestras depositadas a baja temperatura y otro a alta temperatura variando el método de síntesis para efectos de comparación (Tabla 9). En la Figura 54 se presenta la tendencia del GPC de muestras de AZO depositadas a baja temperatura (90-100 °C), y AZO a alta temperatura (200°C) donde se muestra un aumento claro de GPC en la muestra depositada por plasma en ambos casos, esto debido a la naturaleza reactiva del plasma que interviene en este proceso. Cuando ingresan los precursores a la cámara de vacío que contiene el plasma altamente reactivo, los electrones rompen la molécula de H<sub>2</sub>O antes de que llegue a la superficie del sustrato. El GPC puede disminuir porque las reacciones superficiales pueden no activarse entre los precursores absorbidos y los reactivos a baja temperatura.

## 5.4.3 Morfología

En la **Error! Reference source not found.** se muestran las micrografías AFM de películas delgadas depositadas a baja temperatura mediante ALD térmico y otra mediante ALD asistido por plasma a una escala de 500 x 500 nm. Se puede observar que los granos de la muestra depositada mediante plasma presentan granos más grandes, lo que verificamos con el cálculo de rugosidad y tamaño de grano en la **Tabla 16.**

| <i>Muestra</i> | <i>Rugosidad<br/>(nm)</i> | <i>Tamaño de<br/>grano<br/>(nm)</i> |
|----------------|---------------------------|-------------------------------------|
|----------------|---------------------------|-------------------------------------|

|                     |      |        |
|---------------------|------|--------|
| Termico_AZO4_T90_Si | 1.48 | 80.51  |
| PEALD_AZO4_T100_Si  | 1.30 | 75.68  |
| Termico_AZO5_T90_Si | 1.85 | 100.54 |
| PEALD_AZO5_T80_Si   | 1.66 | 84.84  |

*Tabla 16* Valores de rugosidad y tamaño de grano de muestras depositadas mediante ALD Térmico y ALD asistido por plasma a baja temperatura.

Esto puede ser atribuido a que en el proceso térmico de ALD la química de la superficie solo es impulsada por la energía térmica, mientras que en ALD asistido por plasma el agente oxidante junto con la naturaleza reactiva del plasma logra mejorar las propiedades del material a baja temperatura. (Doyoung K, 2011)

La rugosidad depende de dos factores principales, los cuales son el tiempo de exposición de los precursores DEZ, TMA y H<sub>2</sub>O y el número de ciclos ALD, se reporta que en un intervalo de 200-1800 ciclos la rugosidad se encuentra entre 1 y 3 nm. (E, 2020) En esta tesis se depositaron muestra entre 500 y 1000 ciclos, y las rugosidades encontradas se encuentran entre 1.08 y 3.6 nm.

Se presentan las micrografías SEM de las muestras de AZO al 4% de Al a baja temperatura de síntesis (**Figura 5-4** y **Figura 5-6**), observa que en la muestra depositada mediante ALD térmico los granos se ven alargados, orientados y mejor definidos, mientras que en la muestra depositada por ALD asistido por plasma se ve una deformación y unificación de los granos lo que visualiza el efecto reactivo del plasma, ya que al haber mayor energía cinética en el proceso puede causar que los granos se vean deformados.

Ahora, analizamos muestras depositadas a alta temperatura, en la Error! Reference source not found. se observan las micrografías AFM de muestras AZO a 200 °C, donde los

granos en ambas micrografías se observan grandes, esto es debido a la alta temperatura de deposición ya que esta favorece la nucleación. En investigaciones previas se reporta que la cinética de la migración límite, es decir el transporte de átomos a través del límite entre dos granos adyacentes es influenciada por la difusión de los átomos. (Suk-Joong, 2023)

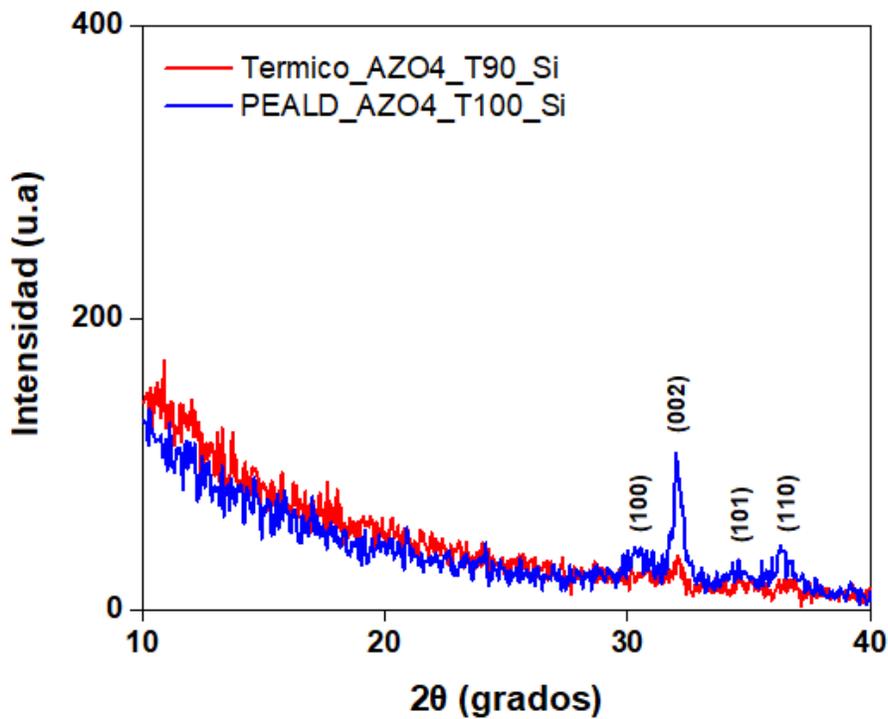
Sin embargo, observamos que la rugosidad es mayor en las muestras depositadas mediante ALD asistido por plasma, esto está relacionado con los resultados de la DRX donde se muestra que los granos de las muestras de AZO tienen un crecimiento preferencial en la dirección (002).

Seguidamente, se presentan las micrografías de SEM de las muestras depositadas a 200°C sobre sustrato de Silicio, como ya mencionamos antes se ve favorecida la formación de granos alargados y facetados y de granos circulares distribuidas en toda la superficie de la muestra, estos asociados a las direcciones de crecimiento de los granos.

La naturaleza reactiva del plasma favorece a la difusión de precursores durante el crecimiento debido a que la energía cinética en este proceso es mayor que en el ALD térmico. El ALD mejorado con plasma permite la deposición a temperaturas significativamente más bajas con mejores propiedades de película en comparación con el ALD térmico convencional. Además, dado que ALD es una técnica de deposición sensible a la superficie, se puede utilizar la modificación de la superficie mediante exposición al plasma para alterar la nucleación y la adhesión.

## 5.4.4 Difracción de Rayos X

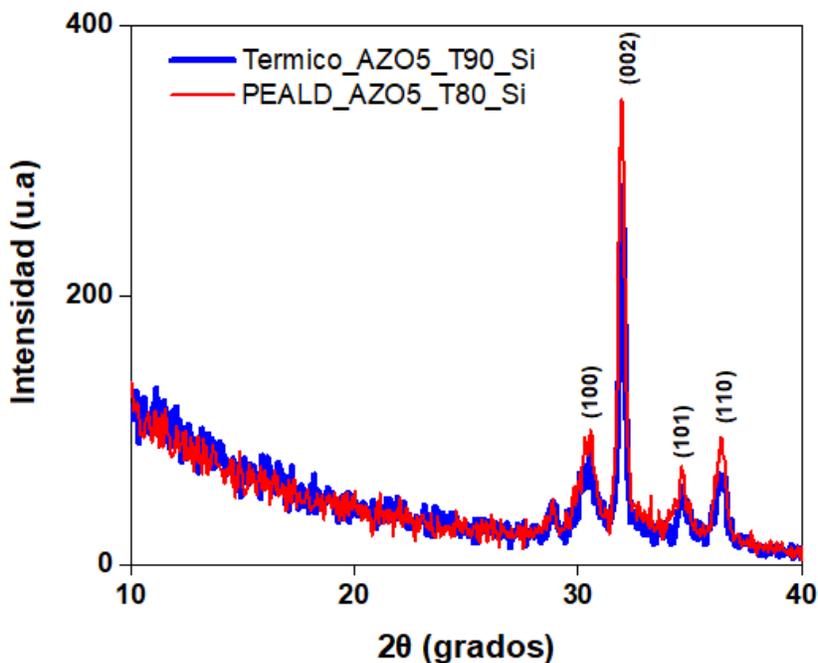
Para muestras depositadas a baja temperatura de AZO al 4% (**Figura 5-18**) los picos más intensos pertenecen a la muestra depositada mediante ALD asistido por plasma, lo que es un comportamiento repetitivo en muestras a alta y baja temperatura. La intensidad del pico de difracción está relacionada con la cantidad de portadores de carga, además la amplitud de los picos de difracción está relacionada con la deformación de la película delgada influyendo en el tamaño de grano, esto coincide con los resultados de RMS detallados en las **Tabla 6** *Valores de rugosidad y tamaño de grano de muestras de ZnO y AZO depositadas a alta y baja temperatura y crecidas mediante*



*Figura 5-18 DRX de muestras depositada por ALD térmico y muestra M43 mediante ALD asistido por plasma a baja temperatura.*

En la **Figura 5-17** Difractograma de muestra de AZO asistido por plasma al 4% y 5% y ZnO. **Figura 5-6** se presenta la difracción de rayos X de dos muestras depositadas baja

temperatura. La muestra de AZO al 5% de 90 °C está depositada mediante ALD térmico y la AZO al 5% de 80 °C mediante ALD asistido por plasma, los picos (100), (002), (101) y (110) corresponden a la estructura hexagonal de AZO, como podemos observar la muestra depositada mediante ALD asistido por plasma presenta picos más intensos, esto puede ser debido a que el plasma favorece a la formación de la estructura cristalina del ZnO, además el ancho del pico tiene una relación inversa con el tamaño de grano debido al efecto de tensión/deformación durante el desajuste de red entre el sustrato y la película.



*Figura 5-19 DRX de muestras depositada por ALD térmico y muestra M43 mediante ALD asistido por plasma a alta temperatura.*

## 5.4.5 Fotoluminiscencia y Fotorreflectancia

Para este trabajo de tesis se depositaron muestras de ZnO y AZO mediante ALD térmico y ALD asistido por plasma (PEALD), cada una de estas configuraciones aporta sus beneficios al momento de depositar las películas delgadas. Se ha tomado en cuenta que para efectos de comparación las películas delgadas están agrupadas de manera que solo varíe el modo de depósito.

En la Figura 49 se presentan los espectros de emisión de dos muestras de AZO al 4% de Al depositadas a alta temperatura mediante ALD térmico y ALD por plasma (PEALD). Donde el espectro de la muestra depositada mediante ALD térmico presenta un pico dominante en 3.46 eV ( $\approx 358$  nm) mientras que la muestra depositada mediante PEALD tiene la señal más grande en 3.39 eV ( $\approx 365$  nm), es decir hubo un corrimiento hacia el rango de emisión del azul (450-495 nm) en esta muestra. Por la naturaleza reactiva del plasma en PEALD los electrones ionizados rompen las moléculas de H<sub>2</sub>O antes que lleguen a la superficie donde van a reaccionar, por lo tanto en el proceso se ve involucrada más energía que facilitará la nucleación y difusión.

En la muestra depositada mediante ALD térmico se observan dos picos, uno dominante ya antes mencionado y otro secundario en 2.56 eV ( $\approx 484$  nm) el cual está relacionado con la emisión en el espectro visible, en comparación con la muestra depositada mediante PEALD la emisión en este rango se presenta con más intensidad en 2.85 eV ( $\approx 435$  nm), donde la intensidad de los picos esta relaciona con la cantidad de precursores que hay en la película delgada.

En la **Tabla 12** se presentan los valores de las emisiones de fotoluminiscencia, es importante visualizar que la muestra depositada mediante ALD térmico presenta una emisión

en la región visible (2.56 eV) de poca intensidad ya que para algunas reacciones o precursores de ALD, la activación térmica puede no ser suficiente, algunos oxidantes como el agua, pueden adherirse a las paredes del reactor, lo que requiere altas temperaturas para reducir el tiempo del ciclo. (Yong, 2020)

En la siguiente **Tabla20** se observa que el bandgap obtenido mediante fotorreflectancia de la muestra de AZO depositada mediante AL térmico donde se obtiene un valor de 3.391 eV, mientras que para la muestra de ALD asistido por plasma fue difícil obtener la señal, esto puede estar atribuido a que la naturaleza reactiva del plasma puede estar causando interferencias para la obtención de la señal de fotorreflectancia.

| <i>Muestra</i>      | <i>Energía (eV)</i> | <i>Ancho (FWHM)</i> |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| Termico_AZO4_T90_Si | $3.369 \pm 0.002$   | $0.139 \pm 0.014$   |
| PEALD_AZO4_T100_Si  | $3.401 \pm 0.032$   | $0.121 \pm 0.010$   |
| Termico_AZO5_T90_Si | $3.374 \pm 0.040$   | $0.114 \pm 0.002$   |
| PEALD_AZO5_T80_Si   | $3.386 \pm 0.014$   | $0.070 \pm 0.002$   |

**Tabla 17** Valores de la señal PR de energía del bandgap y picos secundarios asociados a defectos y parámetro FWHM de muestras de AZO al 4% depositadas mediante ALD térmico y asistido por Plasma.

## Conclusiones Parciales

- Se depositaron muestras de ZnO y AZO mediante ALD térmico y ALD asistido por plasma, donde el crecimiento por ciclo (GPC) es mayor en las muestras depositadas por ALD asistido por plasma, esto puede ser atribuido

a la naturaleza reactiva del plasma debido al aumento de energía cinética en este proceso.

- El plasma favorece la fotoluminiscencia en el rango de emisión del azul (450-495 nm) debido a la naturaleza reactiva del plasma. Además, también se observa mayor emisión de los defectos en el semiconductor que en las muestras depositadas mediante ALD térmico.
- El plasma favorece al aumento de rugosidad, esto sugiere que los efectos del plasma contribuyen a la formación de la estructura policristalina del ZnO.
- Los picos de difracción de AZO, (100) (002) (101) y (110) se presentan más intensos en muestras depositadas mediante ALD asistido por plasma debido a que este contribuye a la formación de la estructura policristalina propia del ZnO.

# CONCLUSIONES

- Se ha logrado depositar muestras de ZnO y AZO al 4% y 5% de Al mediante ALD térmico y ALD asistido por plasma a baja y alta temperatura de síntesis.
- La temperatura de síntesis tiene un papel importante en la respuesta fotoluminiscente y fotorreflectiva, ya que a baja temperatura el pico dominante corresponde al del *espectro visible* mientras que a alta temperatura el pico dominante corresponde al *band edge*.
- El dopaje de Aluminio influye en el aumento del *bandgap* de AZO, esto es asociado al efecto Burstein Moss, además aparecen emisiones relacionadas con vacancia de oxígeno, vacancias de zinc y vacancias de oxígeno intersticial.
- La incorporación de Al en la estructura wurtzita del ZnO y la alta temperatura de síntesis favorecen el crecimiento en la dirección (002) y la aparición de una fase secundaria de ZnO llamada hidróxido de zinc  $Zn(OH)_2$ . Además, el dopaje de Aluminio induce a la formación de superficies morfológicamente planas debido al desorden que aporta el Al, resultando en superficies menos rugosas y con tamaños de grano menores que las muestras de ZnO.

- Depositar las muestras de AZO al 4% y 5% de Al asistido por plasma induce a la formación de granos alargados asociados a la dirección (101), y granos circulares asociados a la dirección (002), lo cual es visible en la caracterización SEM y DRX.
- De los resultados obtenidos en el crecimiento, caracterización óptica y estructural podemos decir que el objetivo del este trabajo de tesis se ha cumplido, ya que se sintetizaron muestras de ZnO y AZO mediante ALD térmico y Plasma para su posterior caracterización, donde correlacionamos sus propiedades ópticas y estructurales.
- Se ha comprobado la hipótesis propuesta en este trabajo, debido a que la incorporación de aluminio y el modo de síntesis si causan un efecto en la respuesta luminiscente y fotorreflectiva de las muestras de AZO.
- A futuro se propone complementar estos estudios con TEM ya que nos permitirá un caracterización físico-química, señalando que esto está en proceso en la sede de CIMAV-Chihuahua. Además, es de interés el estudio de AZO debido a investigaciones en curso relacionados con dispositivos fotocatalíticos como monolitos 3D recubiertos con  $\text{TiO}_2$  y decorados con AZO.

# REFERENCIAS

- Alkahlout, N. (2014). Synthesis and Characterization of Aluminum Doped Zinc Oxide Nanostructures via Hydrothermal Route. *Leibniz-Institut für Neue Materialien (INM)*.
- American, E. (2023). Aluminum-doped Zinc Oxide (AZO). Germany: The Advances Manufacturer.
- Arriaga, J, P. W. (2020). *Enabling High-Quality Transparent Conductive Oxide on 3D Printed ZrO<sub>2</sub> Architectures Through Atomic Layer Deposition*. México: Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.
- Çopuroğlu, M. O. (2009). Reproducibility evaluation and Al doping. *Appl. Surf. Sci.*
- Cosme, I, V.-y.-P. (2019). Differences between (103) and (002) X-ray diffraction characteristics of nanostructured AZO films deposited by RF magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 442-450.
- Cullity, B. (1967). *Elements of X-Ray Diffraction*. Estados Unidos: Addison-Wesley Publishing Company.
- Dixon, S. C. (2012). Transparent conducting n-type ZnO:Sc – synthesis. *J. Mater. Chem. C* 5, 7585–7597.
- Doyoung K, H. K. (2011). The properties of plasma-enhanced atomic layer deposition (ALD) ZnO thin films and comparison with thermal ALD. *Applied Surface Science*, 3776-3779.
- E, M. G. (2020). Depósito de películas ultradelgadas de óxido.
- Elsner, K. (2006). Film Uniformity in Atomic Layer Deposition. *Elsner et al./Film Uniformity in Atomic Layer Deposition*.

- Fu, Z. C. (1998). Cathodoluminescence of ZnO Films. *Chinese Phys.*, 457–459.
- Ghazaia, A, E. A. (2022). Effect of Aluminum Doping on Zinc Oxide Thin Film Properties Synthesis by Spin Coating Method. *Society of Scientific Research and Researchers*.
- Guang-Jie, Y. ,.-F.-H. (2020). *Atomic Layer Deposition of Inorganic Films for the Synthesis of Vertically Aligned Carbon Nanotube*. China.
- Hackley, T. G. (2007). Nucleation of HfO<sub>2</sub> Atomic Layer Deposition Films on Chemical Oxide and H-terminated Si. *J. Appl. Phys*, 3.
- Hosono, H. M. (2012). *Frontier of transparent conductive oxide thin films*. Tokyo: Materials and Structures Laboratory.
- Innovate, K. (2022). Challenges for Non-Ideal Atomic Layer Deposition Processes & Systems.
- Jimenez, F. (2020). *La técnica de fotorreflectancia para analizar propiedades ópticas y mecánicas de muestras semiconductoras*. Colombia: Scientia et Technica.
- Kittley, G. (2003). *Introducción a la Física Moderna*. Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Look, A. (2001). Defect evolution in ZnO nanocrystal films at doping by group IIIA elements. *Metal Oxide Defects: Fundamentals, Design, Development and Applications*.
- Macina, H. (2022). *Láser: Conceptos básicos*.
- Malandrino, G., Blandino, M., & Fragala, M. (2005). Novel Diamine Adduct of Zinc Bis(2-thenoyl-trifluoroacetate) as a Promising Precursor for MOCVD of Zinc Oxide Films. Catania : American Chemical Society.
- Maldonado, F. (2019). Al-doped ZnO: Electronic, electrical and structural properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.

- Martin.B, & .C, M. (n.d.). Atomistic Simulations of Plasma-Enhanced Atomic. *Otto Schott Institute of Materials Research, Friedrich Schiller University Jena, 07743 Jena, Germany.*
- Missaoui, S. (2021). Effect of polar and non-polar facets of ZnO substrate on absorption of H<sub>2</sub>O molecules. *University of Carthage, Faculty of Sciences of Bizerte.*
- Ni'matul, A. (2022). Influence of Al doping on the crystal structure, optical properties, and photodetecting performance of ZnO film. *Progress in Natural Science: Materials International.*
- Oncis, G. (n.d.). Microscopía de Fuerzas Atómicas. 2014.
- Park, H. K. (2014). Purge-time-dependent growth of ZnO thin films by atomic layer. *J. Alloys Compd*, 124–130.
- Pelant Ivan, J. V. (2012). *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*. Oxford University Press.
- Pelant, I. (2012). *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. Oxford: Oxford University Press.
- Profijt, S. E. (2011). Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges. *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 29.
- Pung, S.-Y. C.-L. (2008). Preferential growth of ZnO thin films by the atomic layer deposition technique. *Nanotechnology* 19.
- Qiungqiong, T. (2006). Emission enhancement of Eu(III) and/or Tb(III) ions entrapped in silica xerogels with ZnO nanoparticles by energy transfer. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 , 4183–4189.
- Sánchez Garrido, O., & Escobar Galindo, R. (2013). Dopaje y nanoestructuración de láminas delgadas. *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.*

- Suk-Joong, L. (2023). Grain growth in polycrystalline materials: Current understanding and future research directions. *Open Ceramics*.
- Taily, K, G. (2011). Mechanical and structural characterization of atomic layer deposition based ZnO films. *Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Old Dominion University, Norfolk, VA 23529*.
- Torres, C. (2020). ZnO como material prometedor para celdas solares. *Dept. Ingeniería Eléctrica y Electrónica*.
- Valle, M. d. (2015). *Aplicaciones de la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X en la caracterización de materiales funcionales*. Málaga.
- Van Toan, N. (2019). *Aluminium doped zinc oxide deposited by atomic layer deposition and its applications to micro/nano devices*. China: Scientific Reports.
- Weimer, A. (2019). Particle atomic layer deposition. *Journal of Nanoparticle Research*.
- Xometl, O. (2020). *Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)*. Argentina, Córdoba.
- Yong, W. F. (2020). Optical and electrical properties of Al-doped ZnO thin by atomic layer deposition. *Springer Science+Business*.
- Yong, W, F. C. (2020). Optical and electrical properties of Al-doped ZnO thin. In *School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology*. China.
- Zakia, B. (2022). Green synthesis of Cu-Mn co-doped ZnO nanoparticles for antimicrobial and photocatalytic applications. *SSRN Electronic Journal*.

# **ANEXOS**

ANEXO A-Recetas de muestras de ZnO y AZO

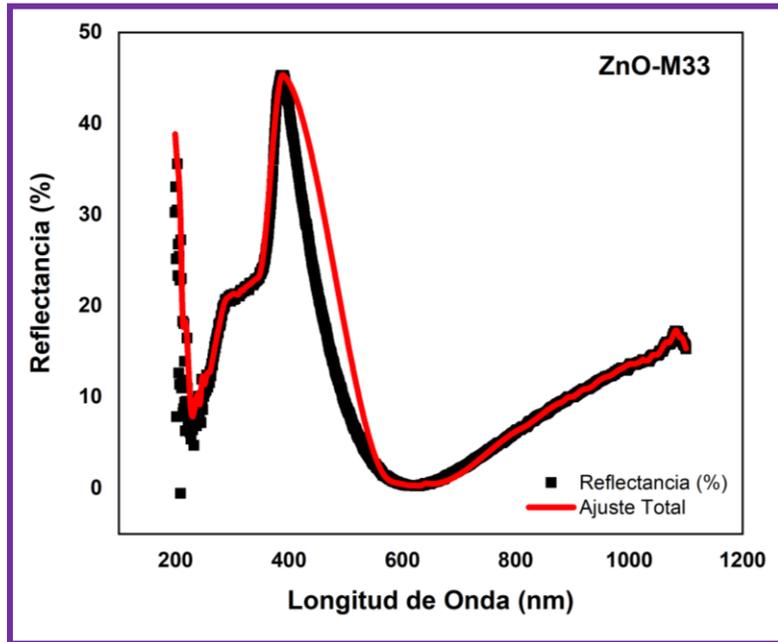
| <i>Método de depósito</i> | <i>Material</i> | <i>Muestra</i> | <i>Sustrato</i> | <i>Temperatura</i> | <i>Precursores</i>                  | <i>Tiempo de exposición (ms)</i> | <i>Tiempo de purga (ms)</i> | <i>Numero de ciclos</i> |
|---------------------------|-----------------|----------------|-----------------|--------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| <i>Térmico</i>            | <i>ZnO</i>      | <i>M33</i>     | <i>Silicio</i>  | <i>100</i>         | <i>DEZ</i><br><i>H<sub>2</sub>O</i> |                                  |                             |                         |
|                           |                 | <i>M35</i>     | <i>Silicio</i>  | <i>220</i>         | <i>DEZ</i><br><i>H<sub>2</sub>O</i> | <i>300</i>                       | <i>100</i>                  | <i>500</i>              |
|                           |                 | <i>M36</i>     | <i>Vidrio</i>   | <i>170</i>         | <i>DEZ</i><br><i>H<sub>2</sub>O</i> | <i>100</i><br><i>150</i>         | <i>600</i>                  | <i>200</i>              |

|                      |                      |         |         |                  |                      |                      |       |     |
|----------------------|----------------------|---------|---------|------------------|----------------------|----------------------|-------|-----|
|                      | <b>AZO al<br/>4%</b> | M37     | Silicio | 90               | DEZ                  | DEZ=240              | 3000  | 500 |
|                      |                      | M38     | Vidrio  |                  | TMA                  | TMA=240              | 3000  |     |
|                      |                      |         |         |                  | H <sub>2</sub> O     | H <sub>2</sub> O=240 | 10000 |     |
|                      | <b>AZO al<br/>5%</b> | M18     | Silicio | 200              | DEZ                  | DEZ=240              | 10000 | 500 |
|                      |                      |         |         |                  | TMA                  | TMA=240              | 10000 |     |
|                      |                      |         |         |                  | H <sub>2</sub> O     | H <sub>2</sub> O=240 | 10000 |     |
| <b>AZO al<br/>5%</b> | M39                  | Silicio | 90      | DEZ              | DEZ=240              | 3000                 | 500   |     |
|                      | M40                  | Vidrio  |         | TMA              | TMA=240              | 3000                 |       |     |
|                      |                      |         |         | H <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O=240 | 10000                |       |     |

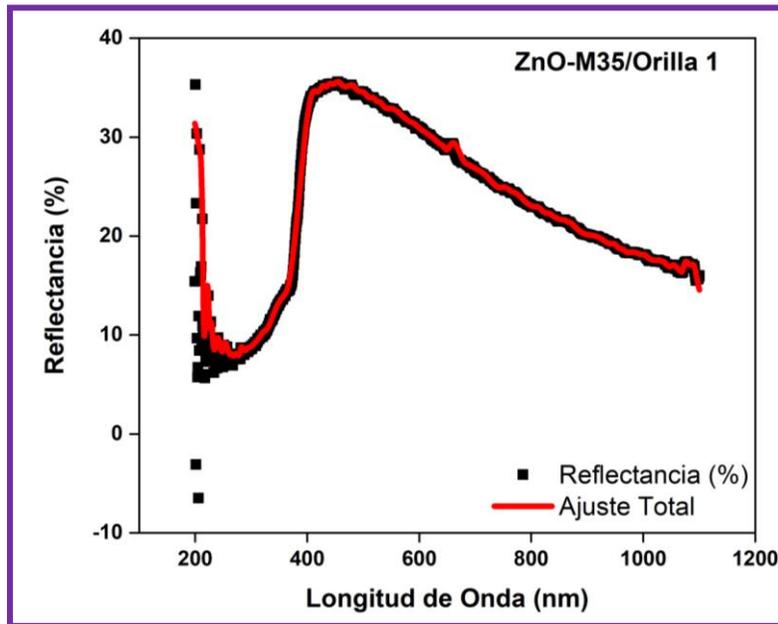
|                            |              |     |         |     |                                       |   |                         |      |
|----------------------------|--------------|-----|---------|-----|---------------------------------------|---|-------------------------|------|
|                            |              | M07 | Vidrio  | 200 | DEZ<br>TMA<br>H <sub>2</sub> O        | DEZ=240<br>TMA=240<br>H <sub>2</sub> O=240            | 10000<br>10000<br>10000 | 260  |
| Plasma<br>H <sub>2</sub> O | AZO al<br>4% | M20 | Silicio | 100 | DEZ<br>TMA<br>Plasma H <sub>2</sub> O | DEZ= 100<br>TMA=50<br>Plasma<br>H <sub>2</sub> O=6000 | 50<br>10<br>10000       | 500  |
|                            |              | M41 | Silicio | 200 | DEZ<br>TMA                            | DEZ=100<br>TMA=50                                     | 3000<br>3000            | 1000 |
|                            |              | M42 | Vidrio  |     | Plasma H <sub>2</sub> O               | Plasma<br>H <sub>2</sub> O=6000                       | 3000                    |      |

|  |                      |            |                |            |  |   |  |             |
|--|----------------------|------------|----------------|------------|--|---|--|-------------|
|  | <b>AZO al<br/>5%</b> | <b>M21</b> | <i>Silicio</i> | <i>80</i>  | <i>DEZ</i><br><i>TMA</i><br><i>Plasma H<sub>2</sub>O</i> | <i>DEZ=150</i><br><i>TMA=100</i><br><i>Plasma</i><br><i>H<sub>2</sub>O=6000</i> | <i>10000</i><br><i>10000</i><br><i>10000</i> | <i>500</i>  |
|  |                      | <i>M43</i> | <i>Silicio</i> | <i>200</i> | <i>DEZ</i><br><i>TMA</i>                                 | <i>DEZ=100</i><br><i>TMA=50</i>   | <i>3000</i><br><i>3000</i>                   | <i>1000</i> |
|  |                      | <i>M44</i> | <i>Vidrio</i>  |            | <i>Plasma H<sub>2</sub>O</i>                             | <i>Plasma</i><br><i>H<sub>2</sub>O=6000</i>                                     | <i>3000</i>                                  |             |

ANEXO B-Perfiles de reflectancia para medición de espesor de ZnO y AZO



*Figura B-2* Gráfica de reflectancia de muestra M33 depositada sobre Silicio



*Figura B-1* Gráfica de reflectancia de muestra M35 Orilla 1 depositada sobre vidrio

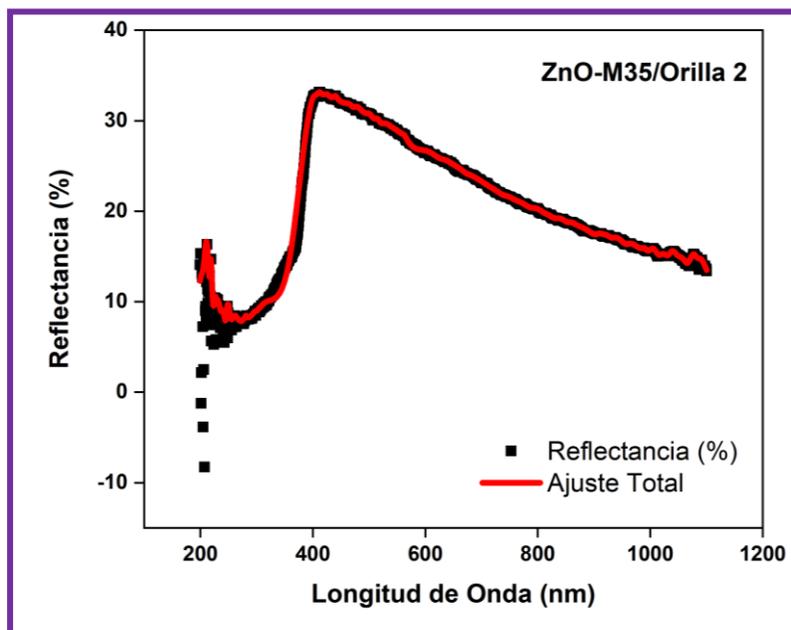


Figura B-3 Gráfica de reflectancia de muestra M35 Orilla 2 depositada sobre vidrio.

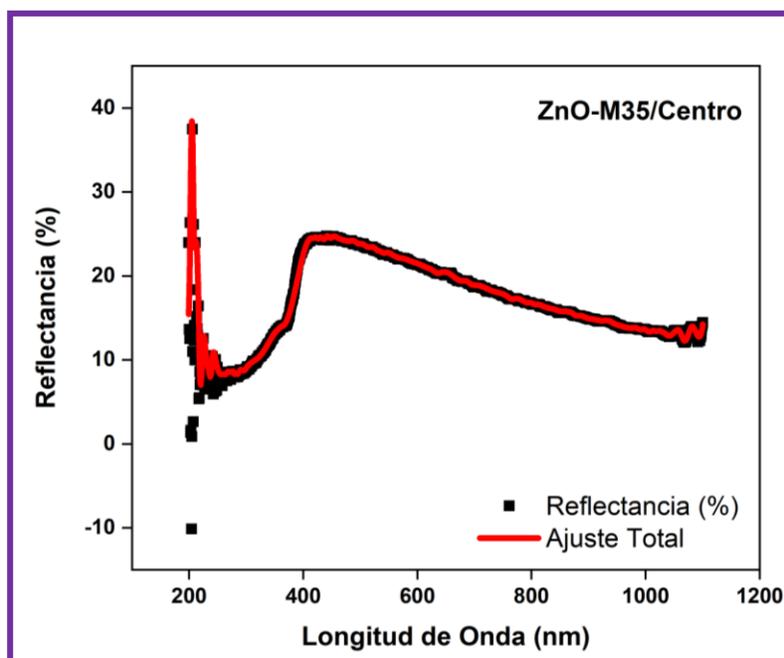
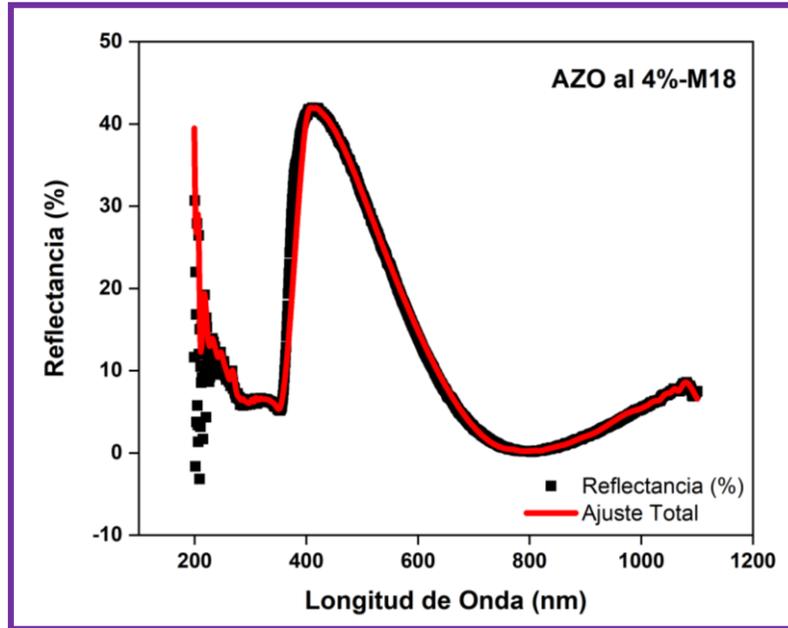
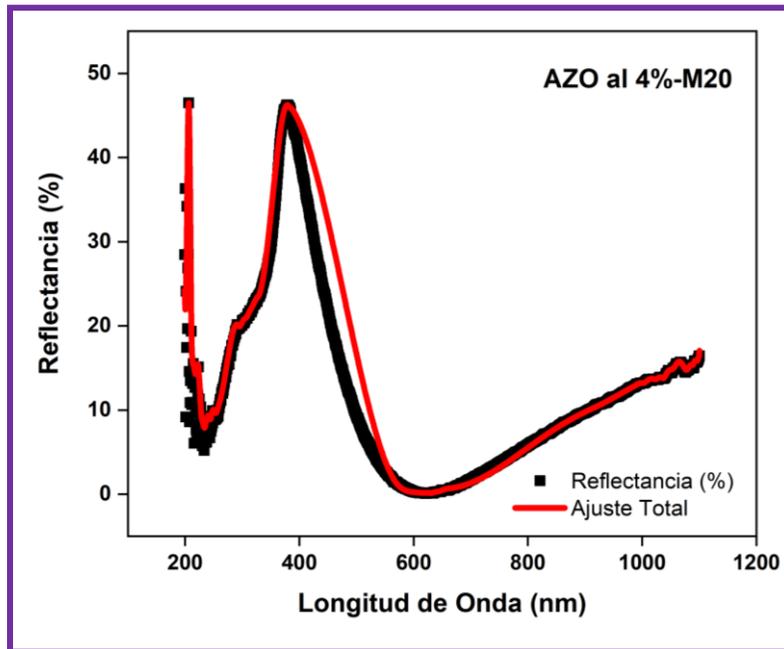


Figura B-4 Gráfica de reflectancia de muestra M35 Orilla Centro depositada sobre vidrio.



*Figura B-5* Gráfica de reflectancia de muestra M18 depositada sobre Silicio.



*Figura B-6* Gráfica de reflectancia de muestra M20 depositada sobre Silicio.

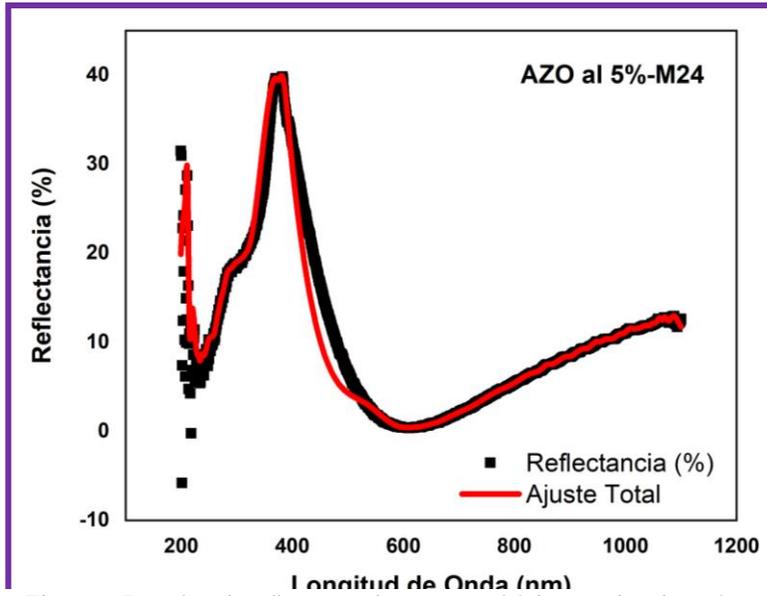


Figura B-7 Gráfica de reflectancia de muestra M24 depositada sobre Silicio.

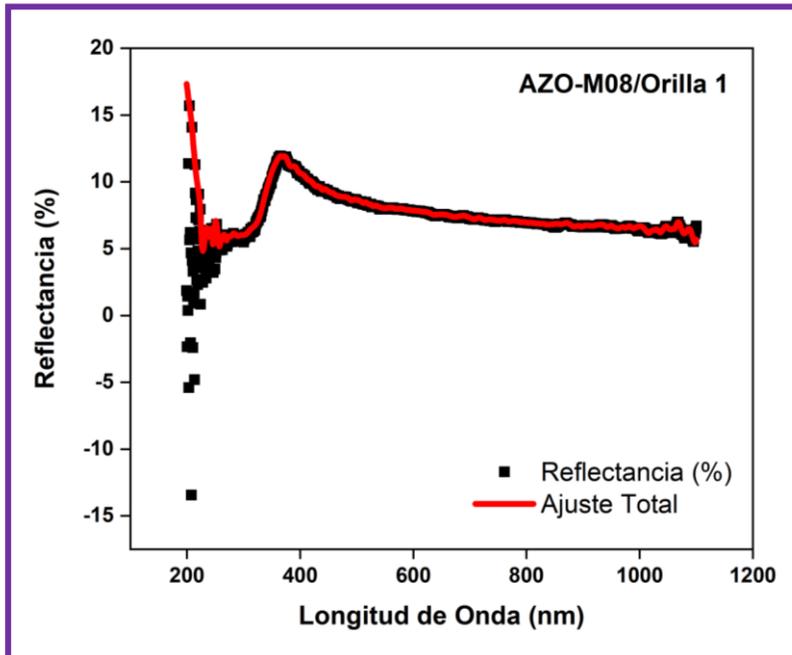
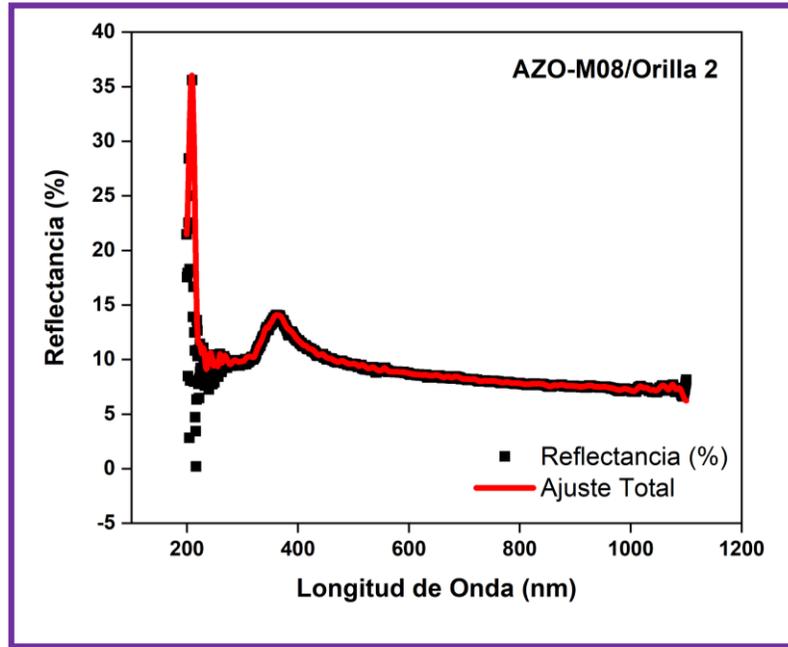
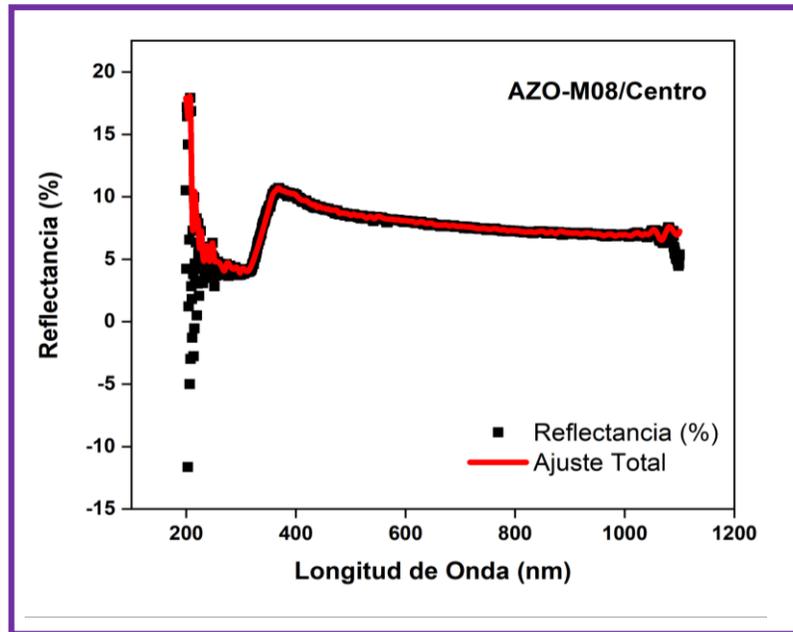


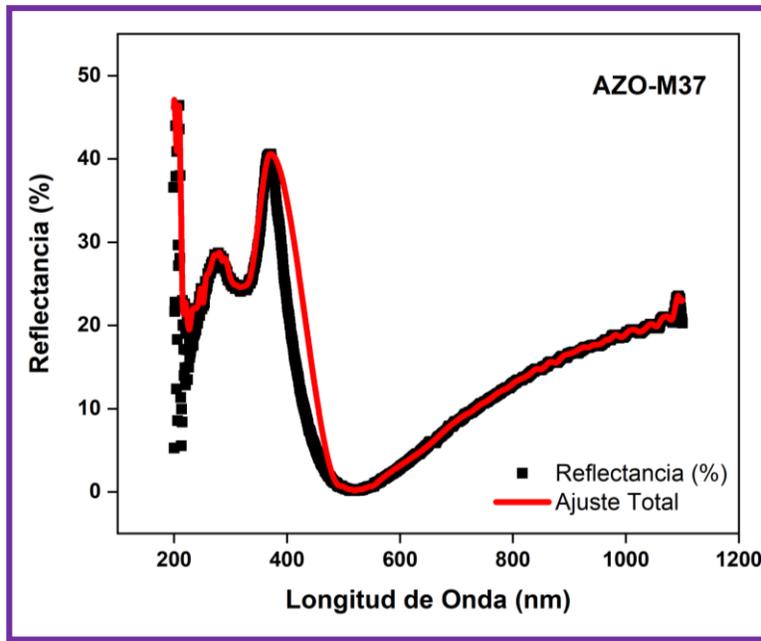
Figura B-8 Gráfica de reflectancia de muestra M08 Orilla 1 depositada sobre vidrio.



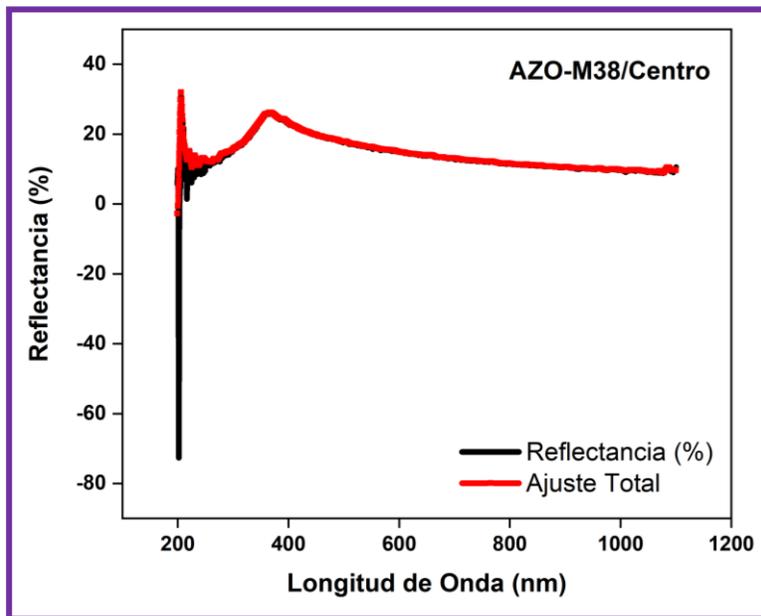
*Figura B-9* Gráfica de reflectancia de muestra M08 Orilla 2 depositada sobre vidrio.



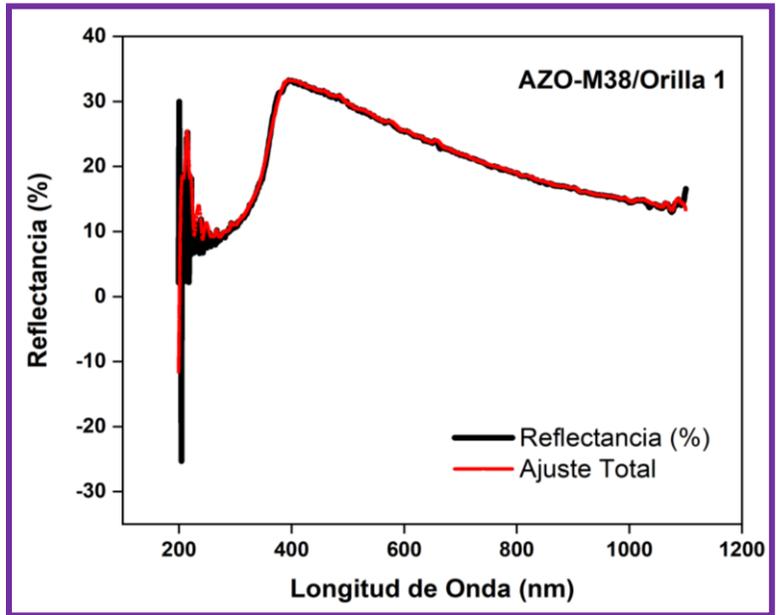
*Figura B-10* Gráfica de reflectancia de muestra M08 Orilla centro depositada sobre vidrio.



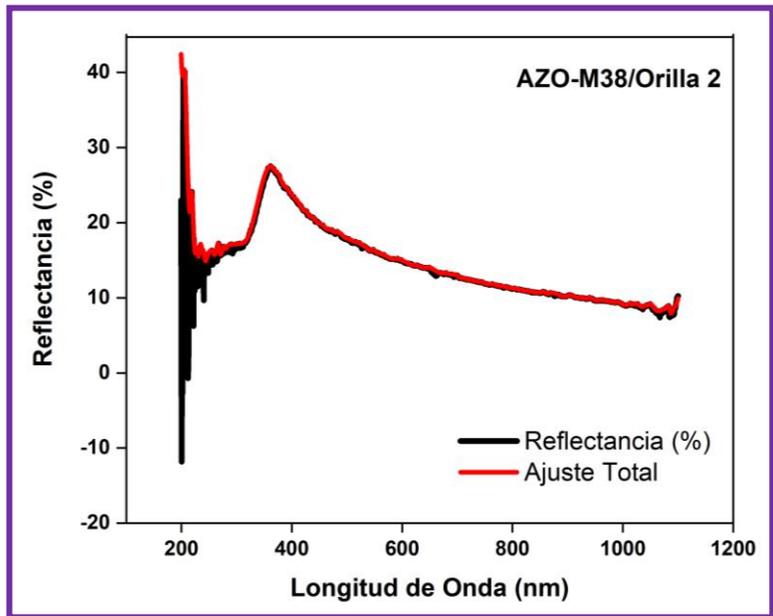
*Figura B-11* Gráfica de reflectancia de muestra M37 depositada sobre Silicio.



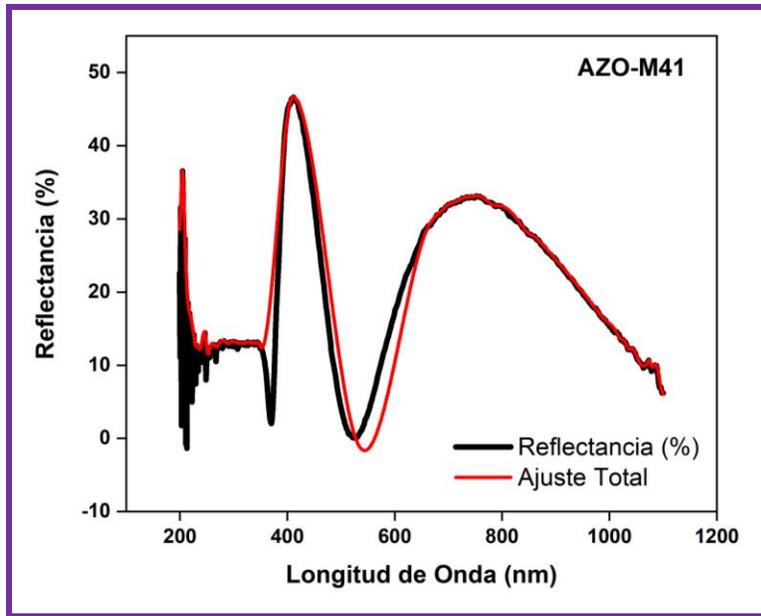
*Figura B-12* Gráfica de reflectancia de muestra M38 Orilla centro depositada sobre vidrio.



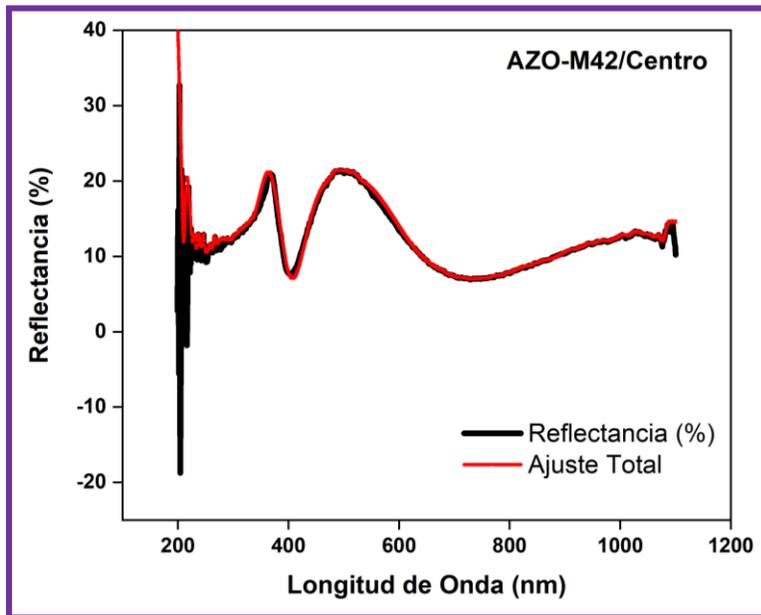
*Figura B-14* Gráfica de reflectancia de muestra M38 Orilla 1 depositada sobre vidrio.



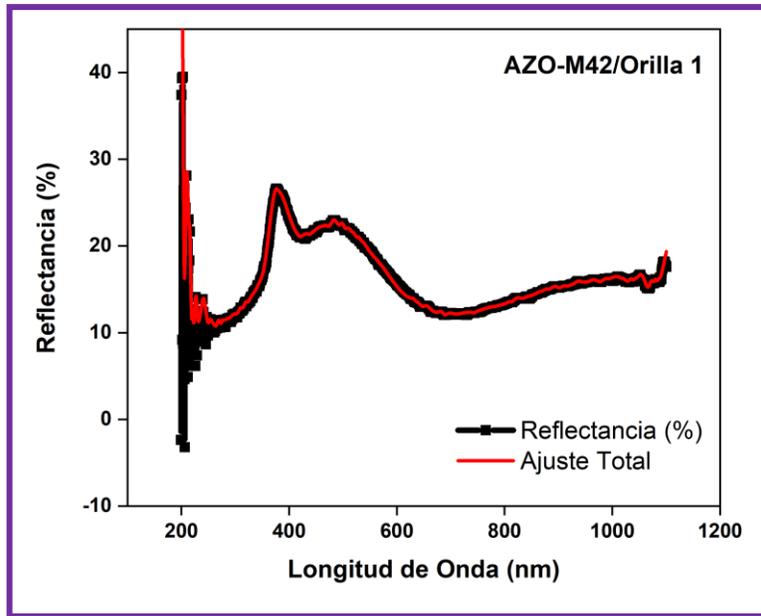
*Figura B-13* Gráfica de reflectancia de muestra M38 Orilla 2 depositada sobre vidrio.



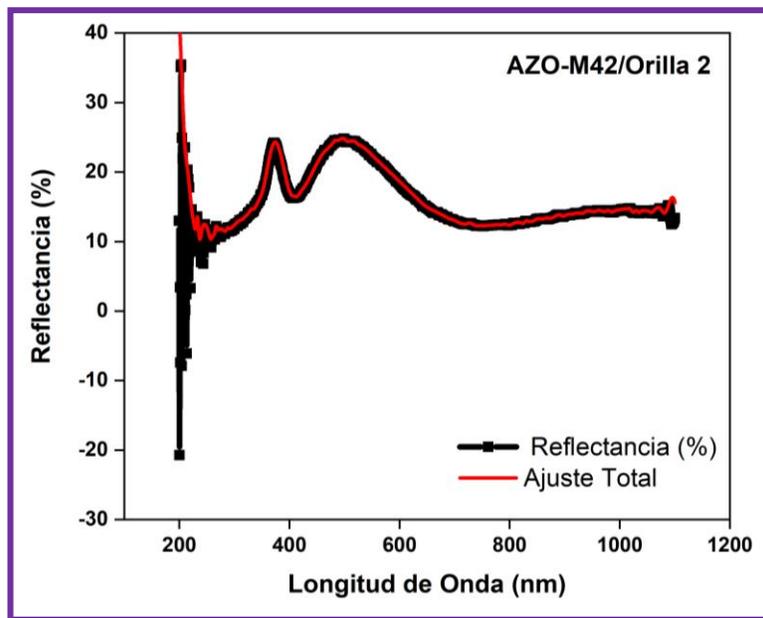
*Figura B-15* Gráfica de reflectancia de muestra M41 depositada sobre Silicio.



*Figura B-16* Gráfica de reflectancia de muestra M42 Orilla centro depositada sobre vidrio.



*Figura B-17* Gráfica de reflectancia de muestra M42 Orilla 1 depositada sobre vidrio.



*Figura B-18* Gráfica de reflectancia de muestra M42 Orilla 2 depositada sobre vidrio.

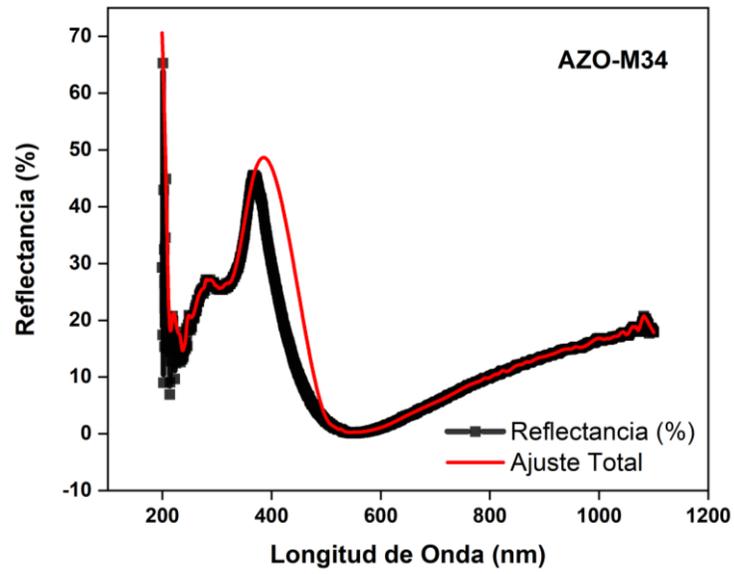


Figura B-19. Gráfica de reflectancia de muestra M34 depositada sobre Silicio

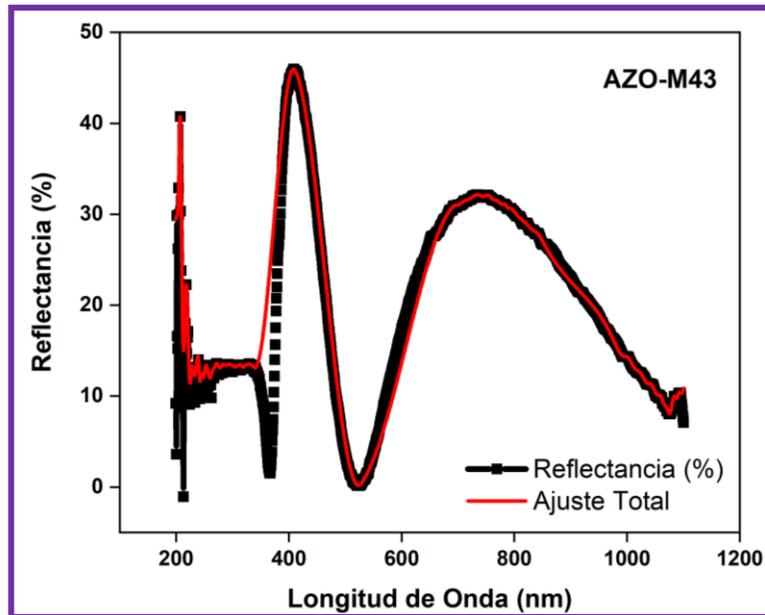


Figura B-20. Gráfica de reflectancia de muestra M43 depositada sobre Silicio