

Universidad Autónoma de Baja California
Instituto de Ingeniería
Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

Área de Ingeniería Química



Tesis:

**Síntesis y caracterización de películas dieléctricas delgadas obtenidas
por la técnica de erosión iónica**

Presenta:

Esteban Osorio Urquiza

Para obtener el grado de:

Maestro en Ingeniería

Director de tesis:

Dr. Mario Alberto Curiel Álvarez

Co-Director de tesis:

Dr. Francisco David Mateos Anzaldo

Mexicali, Baja California, a junio del 2022

Dedicatoria

A mi familia, los que están y los que se fueron.

Agradecimientos

A todas las personas del Instituto de Ingeniería por el recibimiento y trato que me brindaron.

A mi director de tesis Dr. Mario Curiel y mi Co-Director Dr. David Mateos por su paciencia y enseñanza.

Al jefe del Laboratorio de Semiconductores, Microelectrónica y Nanotecnología (LSMN), el Dr. Nicola Nedev por todo el tiempo dedicado, gran docente y persona.

A mis compañeros de laboratorio por las convivencias y gratos momentos, excelentes personas.

A CONACyT por financiar este proyecto de investigación.

Índice

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Estado del arte	2
1.2 Planteamiento del problema	6
1.3 Justificación	7
1.4 Objetivos	8
1.4.1 Objetivo general	8
1.4.2 Objetivos específicos	8
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1 Óxido de níquel	10
2.2 Procesos de deposición de películas delgadas	11
2.2.1 Depósito por erosión iónica (sputtering)	12
2.2.1.1 DC sputtering	18
2.2.1.2 RF sputtering	18
2.3 Técnicas de caracterización	22
2.3.1 Elipsometría	22
2.3.1.1 Análisis de datos	28
2.3.2 Caracterización Microestructural (SEM-EDS)	30

Índice

3. DESARROLLO Y EXPERIMENTACIÓN	34
3.1 Recubrimiento de la cámara de sputtering	35
3.2 Equipo y condiciones de depósito	36
3.3 Caracterización de muestras	39
3.3.1 Caracterización óptica	39
3.3.2 Caracterización estructural y de composición elemental	40
3.3.2.1. Limpieza de sustratos	40
3.3.2.2. Preparación para microscopía electrónica de barrido	41
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	44
4.1 Resultados por elipsometría	45
4.2 Resultados por SEM	58
5. CONCLUSIONES	62
5.1 Conclusiones generales	63
5.2 Trabajo futuro	64
6. REFERENCIAS	65

Lista de Figuras

Figura 1.1. Crecimiento del mercado de semiconductores.....	4
Figura 2.1. Clasificación de las técnicas de películas delgadas.....	11
Figura 2.2. Dependencia del rendimiento en función de la energía.....	13
Figura 2.3. Rendimiento en función del ángulo de incidencia del ion [36].....	17
Figura 2.4. Elementos que intervienen en la técnica de RF sputtering.....	19
Figura 2.5. Efecto de la “erosión de pista de carrera”.....	20
Figura 2.6. Diagrama de Thornton.....	21
Figura 2.7. Onda electromagnética conformada por el campo eléctrico E y el campo magnético B.....	22
Figura 2.8. Ondas electromagnéticas ortogonales de la misma amplitud y frecuencia que están en fase viajando en una misma dirección, la resultante es una polarización lineal a 45°.....	23
Figura 2.9. Ondas electromagnéticas ortogonales de la misma amplitud y frecuencia que están desfasadas 90° viajando en una misma dirección, la resultante es una polarización circular.....	24
Figura 2.10. Interacción de la luz polarizada con una muestra.....	25
Figura 2.11. Propagación de una onda en 2 medios diferentes. (a) con coeficiente de extinción $k = 0$ (medio transparente) y (b) con coeficiente de extinción $k > 0$	26
Figura 2.12. Configuración de un elipsómetro de la forma polarizador-compensador-muestra-analizador.....	27
Figura 2.13. Diagrama de flujo del análisis de datos de elipsometría.....	30
Figura 2.14. Señales generadas por los electrones primarios.....	31
Figura 2.15. Configuración estándar del SEM.....	31
Figura 2.16. Representación gráfica del barrido Ráster.....	33
Figura 3.1. Cámara del equipo de sputtering recubierta de aluminio.....	35
Figura 3.2. Equipo de deposición sputtering, a la izquierda cámara de depósito y recirculador (a), a la derecha módulo de control (b).....	36
Figura 3.3. Bomba mecánica (a), bomba turbomolecular (b).....	37
Figura 3.4. Elipsómetro J.A. Woollam M-2000U.....	39
Figura 3.5. Microscopio electrónico de barrido TESCAN LYRA 3.....	40
Figura 3.6. Sonicator utilizado para limpieza de sustratos.....	41
Figura 3.7. Cortadora de diamante.....	41
Figura 3.8. Arreglo final para sección transversal en SEM.....	42

Lista de Figuras

Figura 3.9. Trípode milimétrico.....	42
Figura 3.10. Pulidora.....	43
Figura 4.1. Curvas del parámetro Psi a diferentes ángulos, para películas de NiO _x depositadas a 40 (a), 60 (b) y 80 W (c).....	46
Figura 4.2. Curvas del parámetro Delta a diferentes ángulos, para películas de NiO _x depositadas a 40 (a), 60 (b) y 80 W (c).....	47
Figura 4.3. Índices de refracción para las películas de NiO _x depositadas a 40, 60 y 80 W durante 5 minutos.....	48
Figura 4.4. Coeficientes de extinción para las películas de NiO _x depositadas a 40, 60 y 80 W durante 5 minutos.....	49
Figura 4.5. Curvas del parámetro Psi a diferentes ángulos, para películas de NiO _x depositadas a 150 °C (a) y 250 °C (b) durante 5 minutos.....	50
Figura 4.6. Curvas del parámetro Delta a diferentes ángulos, para películas de NiO _x depositadas a 150 °C (a) y 250 °C (b) durante 5 minutos.....	51
Figura 4.7. Índices de refracción para las películas de NiO _x depositadas a 150 °C y 250 °C durante 5 minutos comparadas con la película de control (25 °C).....	52
Figura 4.8. Coeficientes de extinción para las películas de NiO _x depositadas a 150 °C y 250 °C durante 5 minutos comparadas con la película de control (25 °C).....	53
Figura 4.9. Curvas del parámetro Psi a diferentes ángulos, para películas de NiO _x depositadas a 150 °C (a) y 250 °C (b) a un tiempo de 15 minutos.....	54
Figura 4.10. Curvas del parámetro Psi a diferentes ángulos, para películas de NiO _x depositadas a 150 °C (a) y 250 °C (b) a un tiempo de 15 minutos.....	55
Figura 4.11. Índices de refracción para las películas de NiO _x depositadas a 150 °C y 250 °C durante 15 minutos comparadas con la película de control (25 °C).....	56
Figura 4.12. Coeficientes de extinción de las muestras depositadas a 150 °C y 250 °C durante 15 minutos comparadas con la película de control (25 °C).....	57
Figura 4.13. Imágenes obtenidas mediante SEM de las películas depositadas a 25 °C (a) y 150 °C (b) y 250 °C (c).....	58
Figura 4.14. Análisis elemental de la muestra de la película depositada a 150 °C.....	59
Figura 4.15. Sección transversal de película de NiO _x	59

Lista de Tablas

Tabla 2.1. Rendimiento de distintos elementos en función de la energía del ion (Ar).....	16
Tabla 3.1. Parámetros a los cuales se depositaron las películas de NiO _x variando la potencia. Grupo A...	38
Tabla 3.2. Parámetros a los cuales se depositaron las películas de NiO _x variando la temperatura en un tiempo de 5 minutos. Grupo B.....	38
Tabla 3.3. Parámetros a los cuales se depositaron las películas de NiO _x variando la temperatura en un tiempo de 15 minutos. Grupo C.....	38
Tabla 4.1. Resultados de constantes ópticas del grupo A.....	50
Tabla 4.2. Resultados de constantes ópticas del grupo B.....	53
Tabla 4.3. Resultados de constantes ópticas del grupo C.....	57
Tabla 4.4. Porcentaje de elementos presentes en la muestra.....	59
Tabla 4.5. Espesores obtenidos y tasas para las muestras de NiO _x	60

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Estado del arte

Durante la década de 1950 las películas delgadas fueron estudiadas ampliamente para su implementación en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. No fue hasta principio de la década de 1960 que Weimer propuso un dispositivo denominado transistor de película delgada (por sus siglas en inglés, TFT), basado en películas delgadas semiconductoras de sulfuro de cadmio (CdS). A esto se le consideró un gran avance y el mejor dispositivo en cuanto a películas delgadas se refería en esos tiempos, sin embargo, su poca estabilidad fue el mayor impedimento para su uso. En la década de 1970 se introdujeron novedosos dispositivos a base de películas delgadas, tales como los dispositivos de onda acústica de superficie y a granel. Para los 80's fueron introducidas las calculadoras solares a base de silicio amorfo (a-Si); las cuales fueron uno de los más grandes dispositivos desarrollados a base de películas delgadas, aunque al principio su eficiencia de conversión de energía solar era muy baja (5-7%). Con el paso de los años las celdas solares a base de películas delgadas de a-Si fueron mejorando su eficiencia hasta lograr un 14%, el cual se ha mantenido estable desde 2016. [1].

En la actualidad, se utilizan diversos tipos de materiales de película delgada para la producción de dispositivos electrónicos, incluidas resistencias de alta precisión, filtros de onda acústica, discos ópticos, memorias magnéticas y diversos tipos de sensores. Las películas delgadas de superconductividad se utilizan para la fabricación de filtros planos superconductores con banda de GHz. El progreso reciente de dispositivos de película delgada se debe a los desarrollos de la tecnología de integración a gran escala (VLSI, por sus siglas en inglés) que incluye el proceso de crecimiento de la película delgada, la microfabricación y la tecnología de análisis de superficie y las interfaces de las películas delgadas. Por otra parte, las películas delgadas ferroeléctricas se han utilizado para la fabricación de memorias dinámicas de acceso aleatorio (FE-DRAM, por sus siglas en inglés), las cuales son empleadas en componentes electrónicos de alta capacidad y/o sensores piezoeléctricos. Después del desarrollo de FE-DRAM, se han propuesto varios dispositivos nuevos de memoria de película delgada, incluida una memoria de acceso aleatorio dinámico de magnetorresistencia (MR-DRAM) y una memoria de resistencia biestable (BR-DRAM). Aunque estos dispositivos de memoria

aún no se emplean actualmente, se prevé que serán una tecnología clave para los dispositivos de la próxima generación [1].

México ha tenido un papel muy importante en la industria de los semiconductores, ya que desde los años 60's se instalaron las primeras empresas de este giro que fueron: Mexican Borroughs y Motorola de México, posteriormente se fueron incorporando al mercado nacional más empresas como IBM. Los años 70's fueron un año de mucha movilidad en la industria de los semiconductores, ya que fue la década cuando Intel desarrolló su primer microprocesador llamado "4004". En 1977 se fundó la SIA (Semiconductor Industry Association), la cual produce más del 80% de los semiconductores de Estados Unidos, en esos años Samsung realizó investigaciones en el campo de los semiconductores, lo cual le permitió el desarrollo de sus memorias RAM y DRAM, para así abrirse camino sobre sus competidores y consolidar su dominio en la industria. En los 80's la industria tuvo una gran demanda de semiconductores debido al alto consumo de computadoras personales, videograbadoras, maquinaria para control industrial y hardware militar, entre otros. Para la mitad de esta década el mercado de los semiconductores ya ingresaba un monto de 30 mil millones de dólares. En la década de los 90's México se integra al sector electrónico-informático internacional con la incorporación de transnacionales en el ámbito computacional y de periféricos, tal es el ejemplo de Samsung en 1995 y FoxConn en el 2002.

El mercado de la industria de los semiconductores ha tenido un crecimiento significativo desde sus inicios llevando a Estados Unidos y Japón como líderes en el desarrollo tecnológico. Este mercado, aunque ya bastante amplio sigue en continuo crecimiento y eso se puede observar en los montos que ingresa. En la Figura 1.1 se indica la generación de ganancias a nivel mundial por año (1993-2013), dada en billones de dólares estadounidenses.

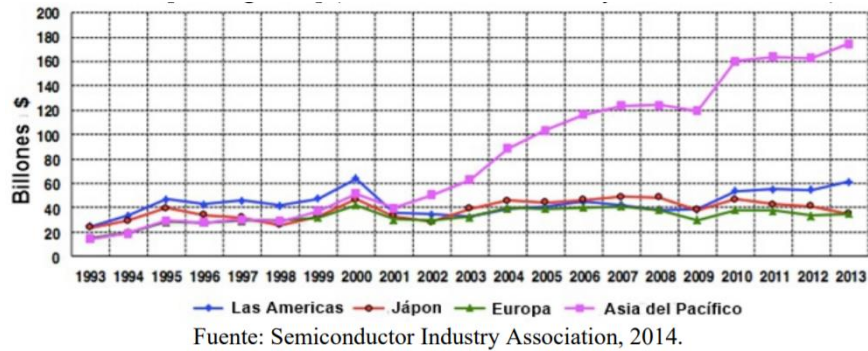


Figura 1.1. Crecimiento del mercado de semiconductores [2].

México está ubicado en el sexto lugar mundial de la industria electrónica, esto gracias a que el 75% de las empresas se encuentran concentradas mayormente en la zona fronteriza norte, principalmente en los estados de Chihuahua y Baja California, así también en el estado de Jalisco se ubica una concentración importante de empresas.

Por motivos de inversión en desarrollo e investigación hacia estas tecnologías, la mayor concentración de plantas que producen dispositivos electrónicos se ubican en las ciudades de Tijuana, Ciudad Juárez y Mexicali, ya que existe un gran interés en el desarrollo de áreas tales como telecomunicaciones, aviación, aeroespacial, entre otros [2].

Mexicali es una de las ciudades en México con más desarrollo y expansión en cuanto al sector industrial se refiere, teniendo grandes referentes como Kenworth, Honeywell, Skyworks, entre otros. El sector electrónico es uno de los que más auge ha tenido en los últimos tiempos y debido a esto siempre llegan las necesidades de las nuevas tecnologías y procesos que ayuden al avance de dicha industria. Es aquí donde se abre la posibilidad de profundizar y obtener mayor información por medio de la investigación en el campo de las películas delgadas dada la rápida expansión que ha tenido el sector industrial.

Otra característica de la industria maquiladora en Mexicali es que concentra más del 30% del total de las filiales de corporativas multinacionales instaladas en México, dedicados a la producción de televisores, computadoras, teléfonos celulares inteligentes y múltiples componentes. Desde 1995 a la fecha, se han instalado más de 30 plantas industriales en el giro de desarrollo de dispositivos electrónicos en Mexicali, de las cuales

el ensamble de celulares y televisores, siguen siendo las actividades preponderantes en el sector, sin embargo, en las últimas décadas ha aumentado la diversificación [3].

La industria de los semiconductores está en constante cambio ya que va de la mano con los avances tecnológicos del día a día, esto se puede ver en el uso de artículos de uso diario como son teléfonos o computadoras ya que conforme pasa el tiempo, más complejo y de mejores prestaciones se vuelven los componentes que estos ayudan a integrar. Por otra parte, también hemos pasado a tener cada vez dispositivos más pequeños gracias a la reducción en tamaño de éstos a escalas nanométricas que hace algunos años no se pensaba que llegaran a tener.

La síntesis de películas delgadas ha aportado mucho a lo largo de los años, principalmente en la microelectrónica y en el desarrollo de dispositivos semiconductores esto ha sido uno de los factores por el cual las nuevas tecnologías han avanzado exponencialmente a lo largo de los últimos años. Otra área importante de aplicación de las películas delgadas es optoelectrónica, en particular en celdas solares, flat panel displays para computadoras, laptops, televisores, celulares etc. Recientemente se observa un interés en memorias de acceso aleatorio resistivas (RRAMs, por sus siglas en inglés Resistive Random Access Memories), basadas en silicio, ya que estas son compatibles con la industria semiconductora actual. Hay publicaciones donde se muestra la oportunidad de utilizar para memorias RRAMs películas de óxido de silicio enriquecidas en Si (SiO_x) obtenidas por erosión iónica (sputtering en inglés). Otra área de mucho interés es la electrónica transparente flexible, basada en transistores de películas delgadas de diferentes óxidos metálicos como ZnO , Al_2O_3 , NiO , entre otros. El óxido de níquel (NiO) es objeto de estudio en este trabajo dadas sus propiedades, y su amplio uso en el sector industrial, ejemplos de estos son la industria metalúrgica, cerámica, galvanoplastia y elaboración de baterías por mencionar algunas [4].

Sin embargo, una de las industrias donde más ha ganado relevancia es en la electrónica donde se destaca en el campo de los dispositivos de memoria, como las RRAMs, dada su alta densidad, rápida respuesta, su propiedad no-volátil y a que también posee una alta relación de resistencia de encendido/apagado. Esta relación de resistencia también ha sido estudiada en dispositivos flexibles por diversos autores como Wang et al [5].

Aunque la industria de la electrónica es donde se puede observar un uso más amplio del NiO, no está limitado a esta, ya que puede ser encontrado en ventanas inteligentes o incluso en autos dada su propiedad electrocrómica [6]. Autores como Maruyama y Arai analizaron las propiedades electrocrómicas y ópticas en función de la temperatura del óxido de níquel [7]. Por otra parte, Jacono et al, reporta la actividad catalítica aunado también a un enfoque estructural de este material [8]. Adicionalmente, se han estudiado las propiedades magnéticas de nanopartículas de NiO, empleando una temperatura de Néel baja ($T_n = 56 \text{ °K}$) [9].

El sector salud es otro de los beneficiados de este material dado que se han sintetizado sensores de glucosa no-enzimáticos tal como lo reporta Hayat mediante la técnica de radiación de microondas con el objetivo de ser utilizado en cronoamperometría [10].

1.2 Planteamiento del problema

De los diversos métodos de obtención de películas delgadas de NiO, como deposición de capa atómica (ALD) [11], spin-coating [12], sol-gel [13], procesos hidrotermales [14], evaporación térmica [15] por mencionar algunas, son utilizadas dependiendo de los requerimientos que se necesiten. De entre todas las técnicas de deposición, la técnica de sputtering es una de las más utilizadas tanto en la industria como en la investigación.

Dadas las ventajas que presenta la técnica de sputtering como: permitir depositar una amplia variedad de materiales como aleaciones, metales, dieléctricos y composites, mejor calidad de películas que en las técnicas de evaporación y la capacidad de cubrir amplias áreas con un espesor uniforme [16], por mencionar algunas, es que es uno de los métodos más prometedores y actualmente utilizados para la obtención de películas delgadas. En nuevas aplicaciones se necesita ampliar fuertemente el conocimiento relacionado con las propiedades de las películas mencionadas, dependiendo de los métodos y las condiciones de su deposición. En particular, este es un punto clave para las películas delgadas obtenidas por sputtering donde las propiedades de éstas

dependen crucialmente de algunos factores como composición del blanco (material a depositar), ambiente de erosión, potencia aplicada, presión en la cámara de depósito, temperatura del sustrato, por mencionar las más importantes.

La finalidad de este proyecto es depositar y caracterizar películas delgadas de NiO por sputtering, con la finalidad de que sean empleadas como capa activa en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos de nueva generación. Este estudio se enfoca en la obtención de información sobre las características ópticas de la película de NiO, tales como: índice de refracción, coeficiente de extinción, espesor, tasa de deposición, composición química elemental y morfología. Como técnicas principales de investigación se utilizará la elipsometría y la microscopía electrónica de barrido.

1.3 Justificación

Mediante la realización de esta investigación, se pretende estudiar en detalle y comparar las propiedades de películas delgadas de óxido de níquel no estequiométricas (NiO_x), obtenidas por el método de erosión iónica usando un blanco de NiO estequiométrico. Se estudiarán las películas y sus características ópticas y morfológicas. Se establecerán condiciones de deposición de películas con características esperadas independientemente de la historia de las deposiciones previas. Dependiendo de las propiedades obtenidas, se definirán las potenciales aplicaciones en las áreas de electrónica y optoelectrónica.

Dicho esto, este trabajo podrá ser utilizado como una referencia para las empresas y/o laboratorios que se dedican a la deposición y estudio de películas de NiO_x y otras películas de óxidos metálicos obtenidas por la técnica de sputtering utilizando una fuente radio frecuencia (RF) para aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos de nueva generación.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Depositar películas delgadas de óxido de níquel no estequiométrico por erosión iónica y analizar sus propiedades ópticas y morfológicas para posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos de nueva generación.

1.4.2 Objetivos específicos

1. Determinar las condiciones para depositar películas delgadas de NiO_x de manera repetitiva y confiable.
2. Depositar películas de NiO_x bajo diferentes condiciones variando los parámetros determinantes como la potencia, el tiempo de deposición y la temperatura del sustrato.
3. Caracterizar las propiedades ópticas de las películas depositadas, usando la técnica de elipsometría.
4. Caracterizar la superficie y la composición química elemental de las películas depositadas mediante la técnica de SEM/EDS.
5. Establecer las condiciones de depósito para obtener películas de NiO_x con propiedades óptimas para aplicaciones en micro y optoelectrónica.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Óxido de níquel

El NiO es un semiconductor tipo “p” con una banda prohibida (Eg-band gap, en inglés) amplia que va desde 3.6 a 4 eV a temperatura ambiente y varía según la técnica con que se deposite [17]. Este material en forma de película delgada es ampliamente utilizado dadas sus propiedades semiconductoras, lo podemos encontrar en baterías de estado sólido, elementos fotovoltaicos, sensores electrocrómicos y químicos por mencionar algunas de sus aplicaciones [18].

Una de las aplicaciones más destacadas de los óxidos metálicos se encuentra en los transistores TFT dada su transparencia y gran movilidad que tienen sus portadores de carga hablando de los tipo-n, ya que en los tipo-p hay una dificultad en alcanzar una buena calidad de película delgada [19, 20].

Estas películas pueden ser obtenidas a partir de diferentes técnicas de deposición como: sputtering, evaporación por haz de iones y métodos sol-gel por mencionar algunas. La deposición de este material por sputtering ha sido ampliamente utilizada debido a la alta calidad de las películas y eficiencia [21].

Algunas de las propiedades del óxido de níquel son:

- Apariencia: sólido cristalino de color verde.
- Densidad: 6.67 g/cm³.
- Masa molar: 74.6928 g/mol.
- Punto de fusión: 1955 °C.

2.2 Procesos de deposición de películas delgadas

Las propiedades de las películas dependen fuertemente del proceso de deposición con el que son creadas, lo que conlleva a que no todos los procesos produzcan materiales con las mismas propiedades. Las características ópticas, microestructurales, morfológicas de las superficies, tribológicas, composicionales y eléctricas, entre otras, son algunas de las propiedades que se ven afectadas por los métodos de deposición. Por lo tanto, en función de las propiedades obtenidas, se definen las aplicaciones más viables para cada proceso de deposición.

Los procesos de deposición de películas delgadas se dividen principalmente en dos tipos: Deposición por vapor físico (PVD, por sus siglas en inglés) y Deposición por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés). Estos procesos a su vez tienen sus métodos particulares como se muestran en la Figura 2.1 [22].

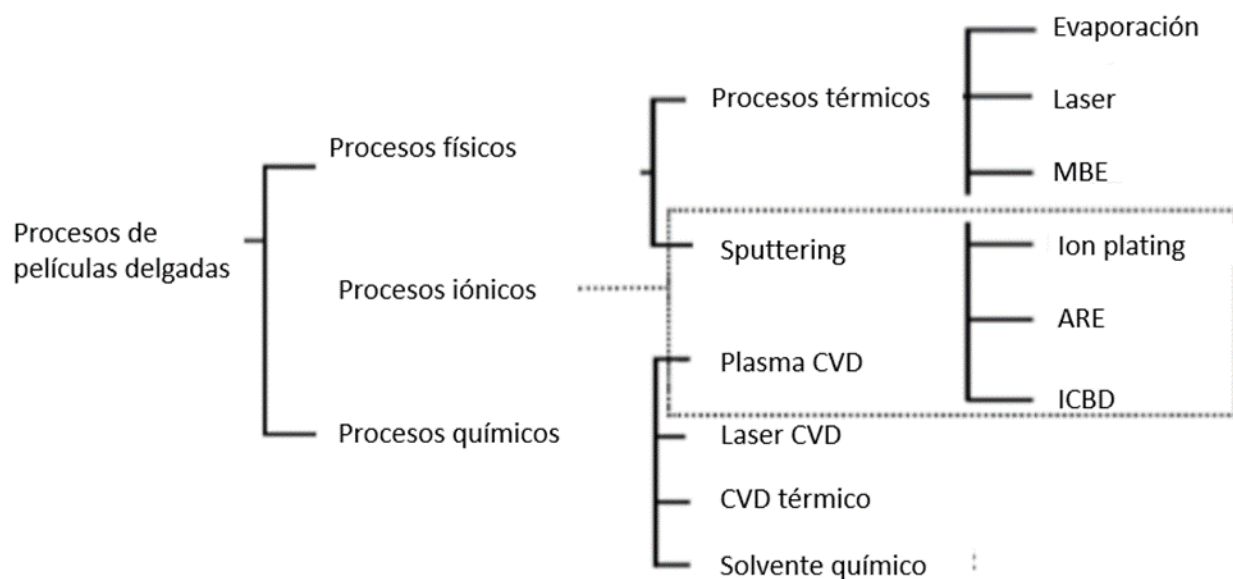


Figura 2.1. Clasificación de las técnicas de películas delgadas [22].

Centraremos este estudio únicamente en los procesos de deposición física, particularmente en el de erosión iónica, ya que es una de las técnicas con las que se trabaja principalmente en el Laboratorio de Semiconductores, Microelectrónica y Nanotecnología de la UABC, y uno de los procesos más utilizados hoy en día en la industria de la microelectrónica.

2.2.1 Depósito por erosión iónica (sputtering)

Se puede definir el proceso de erosión iónica, también llamado sputtering, por su traducción al inglés. Este proceso consiste en la remoción de los átomos de la superficie de un material; al que se le denomina blanco u objetivo o bien “target” en inglés. La remoción de átomos de la superficie ocurre mediante colisiones de partículas energizadas [23, 24] las cuales generan un intercambio de momento para que se dé el fenómeno. Esta técnica de generación de películas delgadas es usada en la industria con numerosas aplicaciones [25]. Algunas de las aplicaciones en el campo de la industria son: películas delgadas decorativas, películas delgadas de baja fricción y películas delgadas resistentes a la corrosión por mencionar algunas. En el área de la investigación la atención se centra en los mecanismos físicos, como es la interacción de las partículas cargadas y el blanco, así como la adherencia que hay entre la película depositada y el sustrato, las propiedades de la película, las reacciones químicas y los parámetros que influyen en el fenómeno, como la presión, temperatura entre otros [26].

El plasma es un estado de la materia que es básicamente un gas ionizado (donde conviven iones positivos y electrones) y se produce cuando en el gas hay choques que son lo suficientemente violentos para separar electrones de los átomos en colisión, dicho esto, en plasmas convencionales (plasmas relativistas también pueden ser creados) estas partículas que conforman dicho estado pueden ser tratadas como clásicas y se rigen por las ecuaciones de Maxwell y la ley de movimiento Newton [27]. Este estado de la materia es usualmente generado en cámaras de vacío y ha sido usado para modificar y/o sintetizar las propiedades de superficies [28].

La energía con la que impacta la partícula energizada es de los parámetros más importantes para que se genere la remoción de átomos del blanco (Figura 2.2). La mínima energía que requiere una partícula para desprender un átomo del blanco se le llama energía de umbral (threshold energy). En un rango de energía de 50-2000 eV, donde ocurre la mayor parte de emisión de átomos del blanco y se llama rango de colisión o desprendimiento. A energías mayores, esto es en un rango de 2-50 keV se encuentra el rango de colisiones en cascada, en donde los enlaces superficiales han sido rotos. Por último, a energías mayores a 50 keV las partículas incidentes han penetrado tanto que producen un fenómeno de implantación [29].

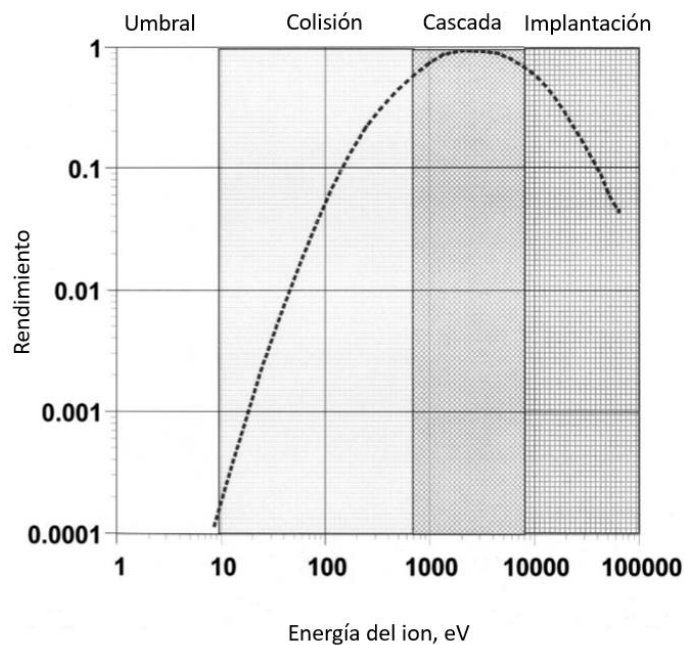


Figura 2.2. Dependencia del rendimiento en función de la energía [29].

La energía mínima de umbral está dada por la ecuación (1) [30]:

$$E_{th} = \frac{2.72 U_s}{\gamma} \quad (1)$$

Donde:

- U_s es la energía de enlace de la superficie.
- γ es un parámetro de transferencia de energía de las masas y está dado por la ecuación (2):

$$\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} \quad (2)$$

Donde:

- M_1 y M_2 son las masas del proyectil y el blanco [30]

Debemos hacer referencia a un parámetro el cual es el rendimiento (yield), este se define como la cantidad de átomos que son removidos del blanco por cada ion que lo impacta, este parámetro depende principalmente de la energía con la que impacta dicha partícula energizada, el ángulo de impacto en relación al blanco [31, 32], la masa del ion y la masa del blanco, la energía de enlace de los átomos del blanco y en caso de que el blanco posea una estructura cristalina su orientación también influirá. El rendimiento se define mediante la siguiente expresión (3)

$$Y = \frac{\text{átomos removidos}}{\text{partícula incidente}} \quad (3)$$

Para describir el rendimiento en sputtering varios autores han formulado distintas ecuaciones que están en función de la energía y combinaciones ion-blanco. Como lo aborda Sigmund [33, 34] en su “Teoría de sputtering” el rendimiento en general está dado por la expresión de la ecuación (4) [34].

$$Y(E) = \Lambda \alpha n_t S_n(E) \quad (4)$$

Donde:

- Λ es una constante del material
- n_t es la densidad atómica del blanco
- $S_n(E)$ es la pérdida de energía en una sección transversal en función de la energía inicial del proyectil
- α es un parámetro adimensional que depende de la relación de masa y la energía del proyectil (factor de corrección)

De la expresión de rendimiento se derivan 2 formas, una para energías menores a 1keV y otra para energías mayores. El rendimiento para energías menores a 1 keV está dado por la expresión (5) [34].

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \alpha \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} \frac{E}{U_s} \quad (5)$$

Donde:

- E es la energía del proyectil
- M_1 y M_2 son las masas del proyectil y el blanco

Para energías por encima de 1 keV el rendimiento viene dado por la siguiente ecuación (6)[34]:

$$Y = \frac{0.042 \text{ \AA}^{-2} \alpha S_n(E)}{U_s} \quad (6)$$

Como se puede observar en las ecuaciones, hay una dependencia de la energía del ion para que se dé un desprendimiento de átomos del blanco, esto es la energía que

proporciona el momento de transferencia (E) debe vencer la energía de enlace de la superficie del blanco (U_s). En la tabla 2.1 se muestra el rendimiento de distintos elementos en función de la energía del ion de argón que incide [35].

Tabla 2.1. Rendimiento de distintos elementos en función de la energía del ion (Ar) [35].

Blanco	Energía del ion (Ar^+)			
	100 (ev)	200 (ev)	300 (ev)	600 (ev)
Be	0.074	0.18	0.29	0.80
Al	0.11	0.35	0.65	1.24
Si	0.07	0.18	0.31	0.53
Ti	0.081	0.22	0.33	0.58
V	0.11	0.31	0.41	0.70
Cr	0.30	0.67	0.87	1.30
Fe	0.20	0.53	0.76	1.26
Co	0.15	0.57	0.81	1.36
Ni	0.28	0.66	0.95	1.52
Cu	0.48	1.10	1.59	2.30
Ge	0.22	0.50	0.74	1.22
Zr	0.12	0.28	0.41	0.75
Nb	0.068	0.25	0.40	0.65
Mo	0.13	0.40	0.58	0.93
Ru	0.14	0.41	0.68	1.30
Rh	0.19	0.55	0.86	1.46
Pd	0.42	1.00	1.41	2.39
Ag	0.63	1.58	2.20	3.40
Hf	0.16	0.35	0.48	0.83
Ta	0.10	0.28	0.41	0.62
W	0.068	0.29	0.40	0.62
Re	0.10	0.37	0.56	0.91
Os	0.057	0.36	0.56	0.95
Ir	0.12	0.43	0.70	1.17
Pt	0.20	0.63	0.95	1.56
Au	0.32	1.07	1.65	2.43 (500)

Como se mencionó anteriormente el ángulo de incidencia es otro de los factores que influyen en el rendimiento. Hay materiales que presentan poca dependencia a este parámetro, esto es que su rendimiento no variará ampliamente según el ángulo con el que la partícula impacta, ejemplos de estos materiales son oro, plata y cobre, por otra parte, están los materiales que son sensibles al ángulo de incidencia ya que presentarán

menor o mayor rendimiento según se varíe este parámetro, ejemplos de estos materiales son el tántalo, molibdeno y hierro. Sin embargo, este parámetro sólo puede ser controlado en ciertas técnicas como en la técnica de sputtering de haz de iones donde es posible manipular el ángulo de incidencia. En técnicas donde los iones son generados a partir de plasma como en: corriente directa (DC), magnetrón o radiofrecuencia (RF) sputtering, no es posible controlar directamente este parámetro. La figura 2.3 muestra la variación del rendimiento en función del ángulo de incidencia de un ion de argón sobre varios materiales [36].

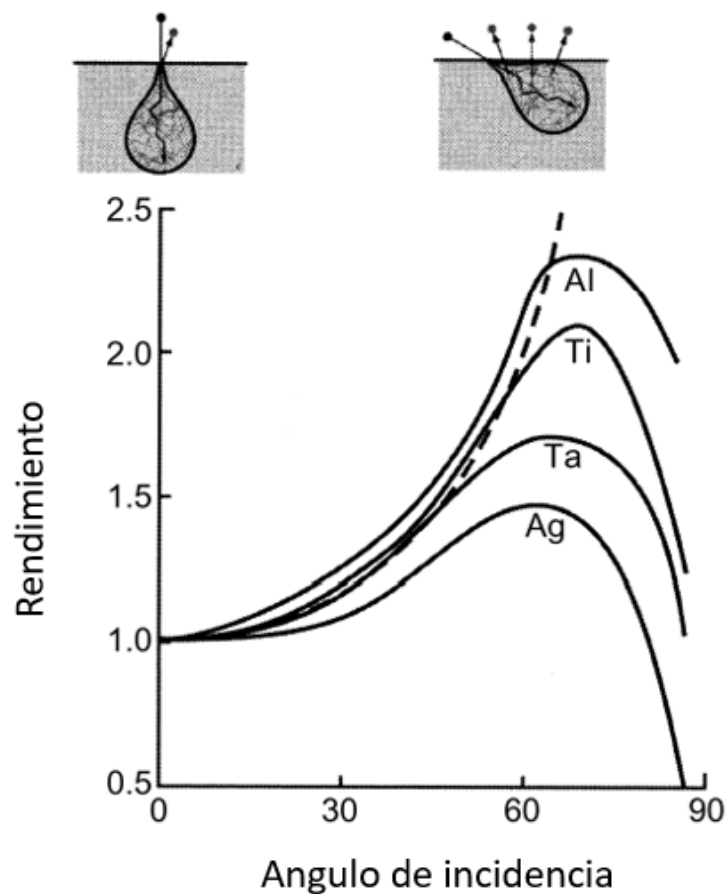


Figura 2.3. Rendimiento en función del ángulo de incidencia del ion [36].

2.2.1.1 DC sputtering

Hay 2 formas de generar los iones que producirán la deposición. La primera es de una fuente de iones que incide directamente en el blanco, sin embargo, el sputtering por haz de iones no es ampliamente utilizada en la industria. La otra fuente de iones sería utilizando un plasma. La forma más típica de generar el plasma (y por ende los iones) es mediante una cámara de vacío la cual es presurizada negativamente por medio de bombas rotatorias y turbomoleculares. Dentro de esta cámara se ubica un ánodo y un cátodo encontrados entre sí, una vez alcanzado un vacío del orden de 3×10^{-3} Torr se introduce un gas noble, (típicamente argón) posteriormente es aplicada una diferencia de potencial en el rango de los 2000 V entre el ánodo y el cátodo lo que desencadenará la ionización del argón, una vez que se han creado los iones estos se verán atraídos a la diferencia de potencial negativa donde se encuentra el blanco, el cual desprende sus átomos debido a la transferencia de energía y los cuales serán depositados sobre el sustrato.

2.2.1.2 RF sputtering

La técnica de RF sputtering (Figura 2.4) surge por la necesidad de depositar materiales aislantes y semiconductores, los cuales no se pueden depositar mediante DC sputtering, debido a que se presenta un efecto de carga sobre el mismo material. La técnica de RF sputtering consiste en alternar un potencial eléctrico, lo que evita la generación del efecto de carga. Un magnetrón que se encuentra por debajo del material a depositar ejerce un campo magnético con el fin de aumentar la densidad de iones que impactaran cerca del material a depositar. Al igual que en la técnica de DC sputtering, esta técnica también se basa en la deposición de átomos mediante colisiones de iones. Al paso del tiempo los iones que se producen y que impactan el blanco se acumulan sobre la superficie del blanco generando una carga positiva, cuando esta carga crece puede llevar a la cesión de átomos por parte del blanco dando como resultado que no crezca más la película delgada, sin embargo, mediante la alternancia del potencial eléctrico la superficie del blanco puede ser “limpiada” de esta carga con cada ciclo. En

los ciclos positivos los electrones son atraídos hacia el cátodo dándole una polarización negativa mientras que en el ciclo negativo el bombardeo por parte de los iones continua [37]. Normalmente la frecuencia usada es de 13.56 MHz. Cuando hay un generador de RF acoplado al electrodo, se desarrolla un voltaje negativo en el cátodo debido a la diferencia entre las movilidades de los electrones y los iones. Dado que el electrodo constituye un capacitor en el circuito, no debe de haber flujo de corriente directa [38].

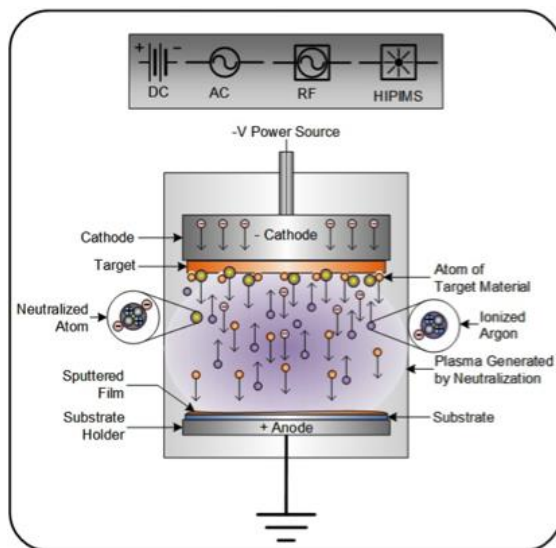


Figura 2.4. Elementos que intervienen en la técnica de RF sputtering [37].

La técnica de RF sputtering ofrece múltiples ventajas dependiendo de la aplicación en específico, por ejemplo, los plasmas generados por RF tienden a desactivarse en toda la cámara en vez de concentrarse alrededor del cátodo o del material como ocurren en DC sputtering. Esta técnica también puede mantener el plasma en la cámara a presiones de 1-15 mTorr lo que resulta en menos colisiones de gas ionizado equivalente a una deposición más eficiente del material que se pretende depositar. Además, la eliminación de acumulación de carga debido a la “autolimpieza” ayuda a reducir la formación de arcos eléctricos, los cuales son descargas intensas que están enfocadas y localizadas, que surgen del cátodo donde se encuentra el blanco y se redirigen hacia el plasma. Dichos arcos representan un problema en cuanto a la uniformidad de la película lo que conlleva a problemas de control de calidad. Otra de sus ventajas es que se reduce notablemente

la “erosión de pista de carrera” como se observa en la figura 2.5 ya que, debido a la naturaleza del efecto de la CA, el plasma se distribuye de mejor forma produciendo una pista más ancha y menos profunda lo que permite utilizar mejor el material del blanco [37].



Figura 2.5. Efecto de la “erosión de pista de carrera” [37].

La técnica de RF sputtering se ha convertido en la técnica predilecta de deposición de películas delgadas cuando se trata de revestimientos dieléctricos. Esta técnica se ha convertido en el corazón de la industria semiconductora produciendo películas de óxido de alta calidad en circuitos de microchips. Algunos ejemplos de estos materiales dieléctricos utilizados en la industria son el óxido de aluminio, el óxido de galio y el óxido de tantalio [37].

Movchan y Demchishin estudiaron la influencia de la temperatura del sustrato en la estructura de recubrimientos delgados de Ni , Ti , W , Al_2O_3 y ZrO_2 en altas tasas de depósito (12,000 – 180,000 Å/min) mediante la técnica de evaporación por haz de electrones obteniendo así distintas zonas en función de la relación de la temperatura del sustrato y la de su punto de fusión. Thornton extendió este concepto a la técnica de sputtering agregando el factor adicional de la presión del gas de trabajo. Donde T es la temperatura del sustrato y T_m es la temperatura de fusión del material, ambas

temperaturas están dadas en °K. Como se puede observar en la Figura 2.6 se obtuvieron las siguientes regiones [39].

- Zona T: Consiste en granos fibrosos densamente empaquetados, la cual se genera entre la zona I y la zona II, esta región se da particularmente a baja presión.
- Zona I: Cristales cónicos se encuentran en esta área
- Zona II: Granos en forma de columna son formados.
- Zona III: Área de recrystalización.

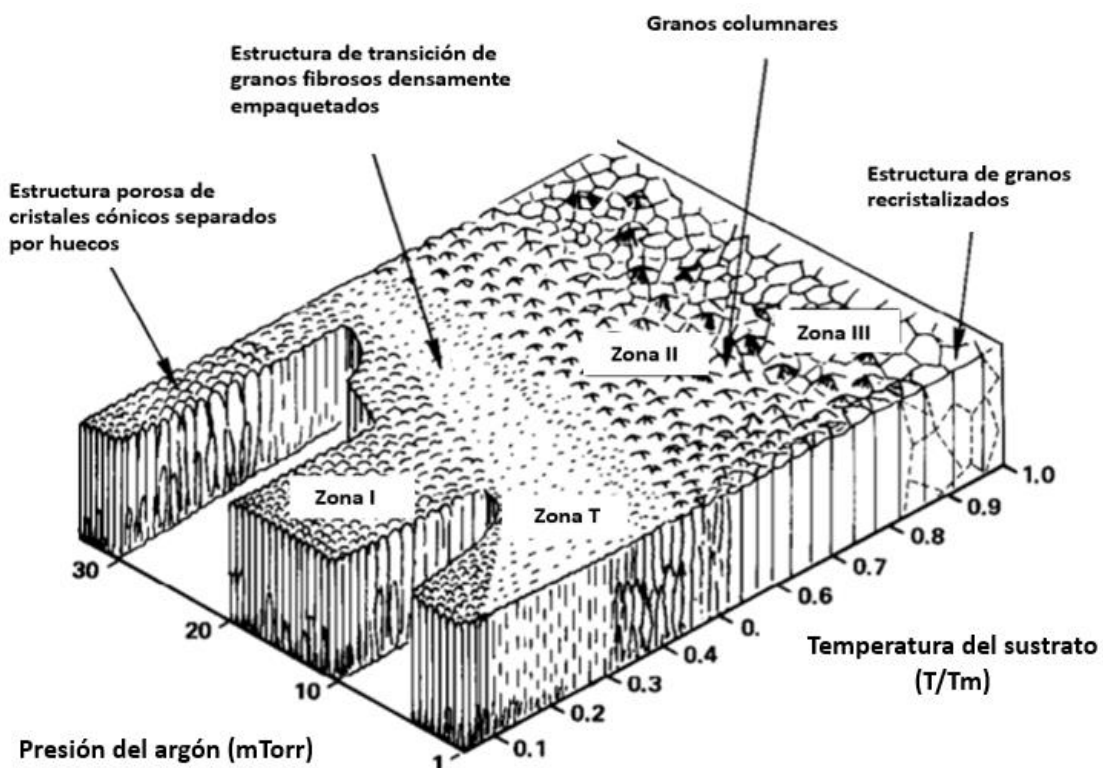


Figura 2.6. Diagrama de Thornton [39].

2.3 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización nos permiten saber las propiedades químicas y físicas que poseen los materiales, en este caso son las películas depositadas. Es de vital importancia conocer estas características ya que a partir de estas podemos determinar si algún material en específico puede tener aplicaciones en alguna área. A continuación, se describen algunas de las técnicas de caracterización utilizadas en este proyecto.

2.3.1 Elipsometría

Esta es una técnica de caracterización óptica que se fundamenta en el análisis del cambio de polarización de una radiación electromagnética (Figura 2.7) que incide sobre un objeto ya que es una de las propiedades fundamentales de la luz [40, 41]. El espesor y la densidad de sus capas son las mayores ventajas que presenta esta técnica [42]. La polarización es una de las propiedades que poseen las ondas electromagnéticas, estas ondas están conformadas por vectores los cuales son la fuerza del campo eléctrico E , la densidad de desplazamiento eléctrico D , la fuerza del campo magnético H y la densidad de flujo magnético B , de estos vectores se usa la fuerza de campo eléctrico E para determinar el estado de polarización de la luz [43] sobre un material.

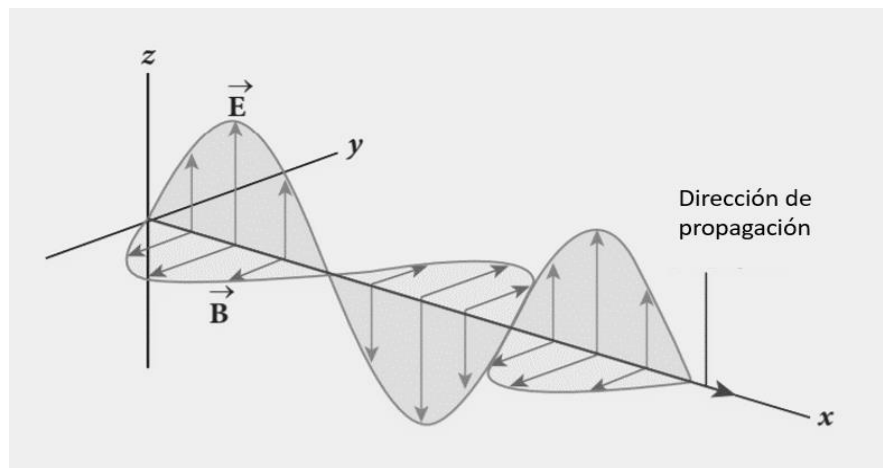


Figura 2.7. Onda electromagnética conformada por el campo eléctrico E y el campo magnético B [44].

Podríamos definir la polarización como el comportamiento que describe la suma de los campos eléctricos de los fotones hacia una dirección. La luz del sol es un ejemplo de luz no polarizada ya que los fotones emitidos poseen campos eléctricos orientados en diferentes direcciones [45].

En la Figura 2.8 se representan 2 campos eléctricos viajando a una dirección z . Ambas se dice que están polarizadas, una en el plano horizontal y la otra en el vertical, ya que si las observamos desde la dirección de propagación veremos solo una línea. También hay que resaltar que ambas ondas del campo eléctrico están en fase, esto es, sus máximos, mínimos y ceros coinciden entre sí en el plano de propagación. Si sumamos estas ondas obtendremos una polarización lineal a 45° (esto es solo cuando las amplitudes son iguales en ambas ondas). Desde un punto de vista más general cuando 2 ondas polarizadas de la misma frecuencia están en fase, su onda resultante será una onda linealmente polarizada [45].

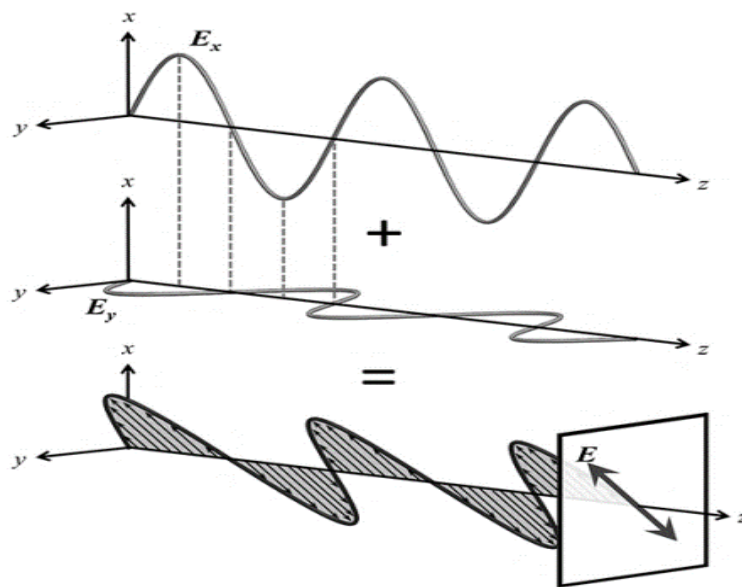


Figura 2.8. Ondas electromagnéticas ortogonales de la misma amplitud y frecuencia que están en fase viajando en una misma dirección, la resultante es una polarización lineal a 45° [45].

Ahora bien, consideremos dos ondas con la misma amplitud y frecuencia, al igual que el caso anterior una está polarizada verticalmente y la otra horizontalmente, sin embargo, ya no están en fase, sino que están desfasadas 90° . La onda resultante será una onda polarizada circularmente como se muestra en la figura 2.9. Este tipo de polarización se da solamente cuando se cumplen los parámetros de amplitud, desfase y frecuencia antes mencionados [45].

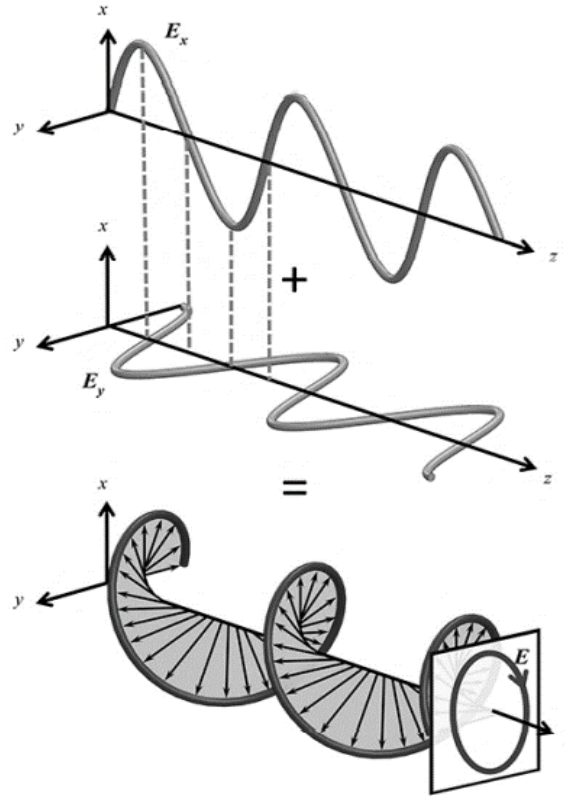


Figura 2.9. Ondas electromagnéticas ortogonales de la misma amplitud y frecuencia que están desfasadas 90° viajando en una misma dirección, la resultante es una polarización circular [45].

En la Figura 2.10 se muestran los planos de interacción de la luz con la muestra. El cambio del estado de polarización viene dado por 2 parámetros, Psi (ψ) y Delta (Δ), los cuales están descritos en la siguiente ecuación (7) [46].

$$\tan(\psi) \cdot e^{i\Delta} = \rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (7)$$

Donde:

- $\tan(\psi)$ es la magnitud de la relación de la reflectividad
- Δ es la diferencia entre fases
- r_s es la reflectividad en el plano s
- r_p es la reflectividad en el plano p
- ρ es la relación de la reflectividad

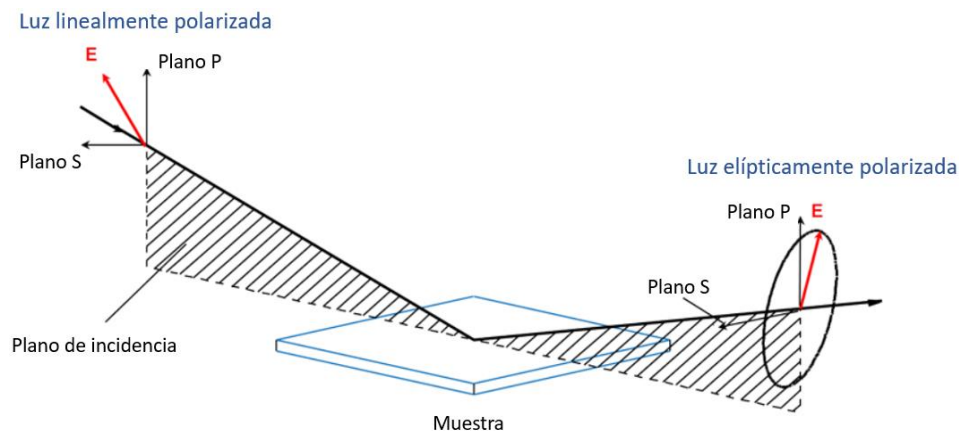


Figura 2.10. Interacción de la luz polarizada con una muestra [46].

El índice de refracción n describe una relación de cuanto viaja la luz en un medio en comparación con la luz en el vacío. Si en un medio, n , tiene un valor de 2 esto quiere decir que la luz viaja a la mitad de la velocidad de como lo haría en el vacío. El fenómeno de refracción se define como (8) [47]:

$$n = \frac{c}{v} \quad (8)$$

Donde:

- n = índice de refracción.
- c = la velocidad de la luz en el vacío (m/s).
- v = la velocidad de la luz en el medio que la atraviesa.

Se determina la interacción de la luz con la muestra mediante dos constantes ópticas que son el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k), este último indica cuánta intensidad ha perdido la radiación electromagnética (Figura 2.11) en el material. La sumatoria de estas 2 constantes dan como resultado el coeficiente complejo de refracción el cual se define como (9) [47]:

$$\tilde{n} = n \pm ik \quad (9)$$

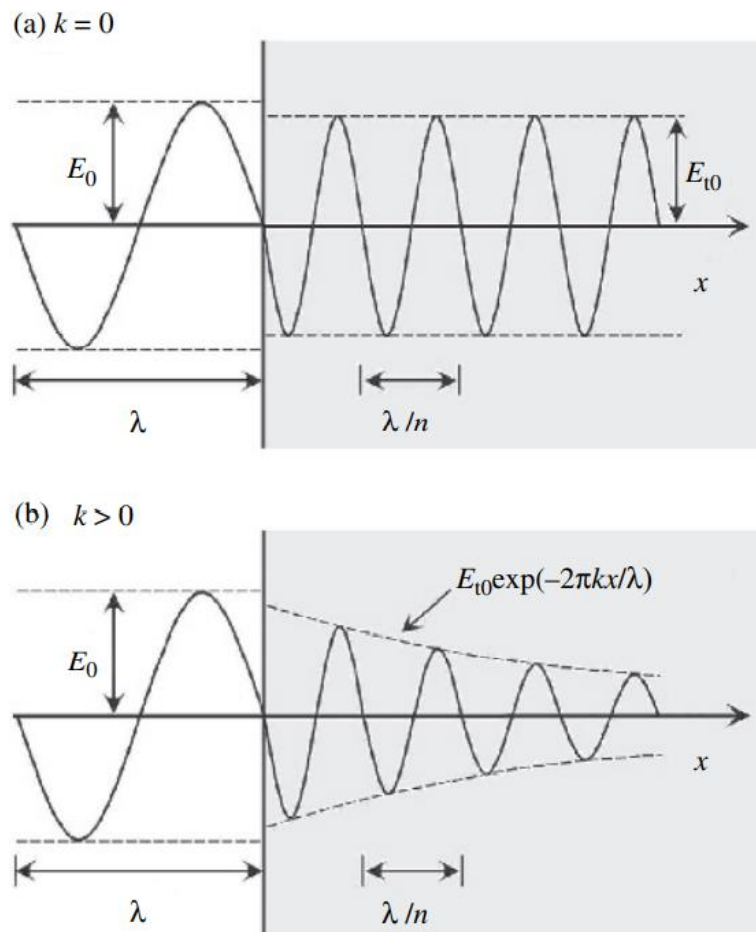


Figura 2.11. Propagación de una onda en 2 medios diferentes. (a) con coeficiente de extinción $k = 0$ (medio transparente) y (b) con coeficiente de extinción $k > 0$ [47].

El coeficiente de absorción (α) que a su vez está relacionado con el coeficiente de extinción, describe la atenuación de la luz cuando atraviesa un medio y puede ser escrito como (10) [48]:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (10)$$

Otras de las ventajas que presenta esta técnica es que no es destructiva y no necesita ninguna preparación especial de la muestra. También cabe mencionar que los análisis hechos por elipsometría son complementarios y deben ser corroborados mediante alguna otra técnica de análisis que permita la determinación del grosor de la película de una forma directa como la microscopia electrónica de barrido (SEM) de la sección transversal o microscopia electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 2.12 se puede observar los principales componentes que constituyen el elipsómetro.

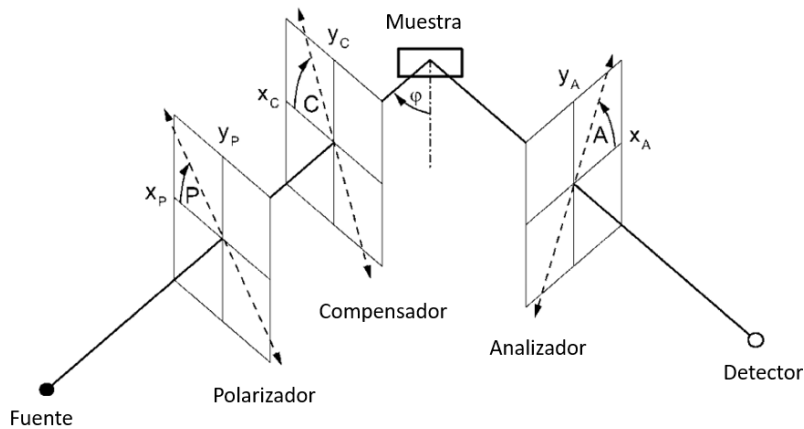


Figura 2.12. Configuración de un elipsómetro de la forma polarizador-compensador-muestra-analizador [49].

2.3.1.1 Análisis de datos

La ecuación de Cauchy es un modelo físico utilizado para determinar las constantes ópticas de un material transparente o parcialmente transparente (como dieléctricos y semiconductores utilizando luz como energía por debajo del bandgap fundamental), cuando el índice de cierto material no se conoce o presenta variaciones de una muestra a otra, esta se torna una ecuación de dispersión la cual se define como (10) [46]:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (11)$$

Donde A es un parámetro de compensación para todas las longitudes de onda, mientras que B y C controlan la curvatura, en general los 3 parámetros son parámetros de dispersión. La expresión de la ecuación (12) es válida tanto como para medios transparentes (cuando $k = 0$) como medios que presentan ligera absorción en el rango UV (cuando $k > 0$), para el último caso donde hay absorción, el coeficiente de extinción es descrito mediante la ecuación de Urbach [45].

$$k(\lambda) = A_k e^{B_k(E-E_b)} \quad (12)$$

Donde E es la energía del fotón (eV) y está dada por:

$$E \approx \frac{1240}{\lambda_b} \quad (13)$$

Donde λ_b (nm) lo establece el analista y A_k , B_k son parámetros que se permiten variar y E_b es parámetro “band edge” que se define manualmente y no se permite variar.

El objetivo de la elipsometría es transformar los parámetros de ψ y Δ en propiedades la muestra tales como el espesor y las constantes ópticas, para esto hay una serie de pasos los cuales pueden ser divididos y explicados de forma general como (1) experimental, donde los datos de ψ y Δ son medidos, (2) El modelado, donde la muestra es descrita por un modelo el cual permite el cálculo de las curvas generadas, (3) los cálculos obtenidos del modelo se ajustan a los adquiridos experimentalmente y (4) se evalúan los resultados obtenidos.

En el paso de medición se obtienen los datos de ψ y Δ , estos datos son recolectados para cada longitud de onda y ángulo de incidencia en el que es irradiada la muestra. Para determinar de mejor manera las propiedades desconocidas se pueden emplear más ángulos y longitudes de onda, aunque no necesariamente incrementar el número de ángulos de incidencia conlleva a obtener nuevos datos, sin embargo, si se puede obtener nueva información de las nuevas longitudes de onda.

El modelado consiste en describir la estructura de los materiales con los que se encuentra la luz. Cada material debe incluir un espesor propuesto y funciones ópticas las cuales permiten los cálculos de la respuesta elipsométrica, por lo que se ingresan las propiedades conocidas de la muestra como las funciones ópticas para después proveer estimaciones iniciales de la muestra. Mediante esta descripción de la muestra se calculan ψ y Δ .

Las propiedades de la muestra que no son conocidas del todo son conocidas como parámetros de ajuste. El software procederá a ajustar estas propiedades desconocidas en un intento por encontrar el mejor emparejamiento entre el modelo calculado y las curvas experimentales. Se utiliza el “buen ajuste” para cuantificar las discrepancias entre el modelo generado y las curvas experimentales. Uno de estos buenos ajustes es mediante el error cuadrático medio (MSE, por sus siglas en ingles) el cual compara cuantitativamente los datos de las curvas generadas y medidas, un bajo valor de este parámetro indica un buen emparejamiento entre el modelo y el experimento. El MSE se hace mediante un análisis de regresión el cual busca minimizar este resultado [42].

Por último, obtenemos los resultados. En este paso se evalúa si el ajuste es razonable y es donde se obtienen las propiedades de la muestra como el espesor, y las constantes ópticas. La Figura 2.13 muestra un diagrama de cómo las propiedades de los materiales son obtenidas en elipsometría.

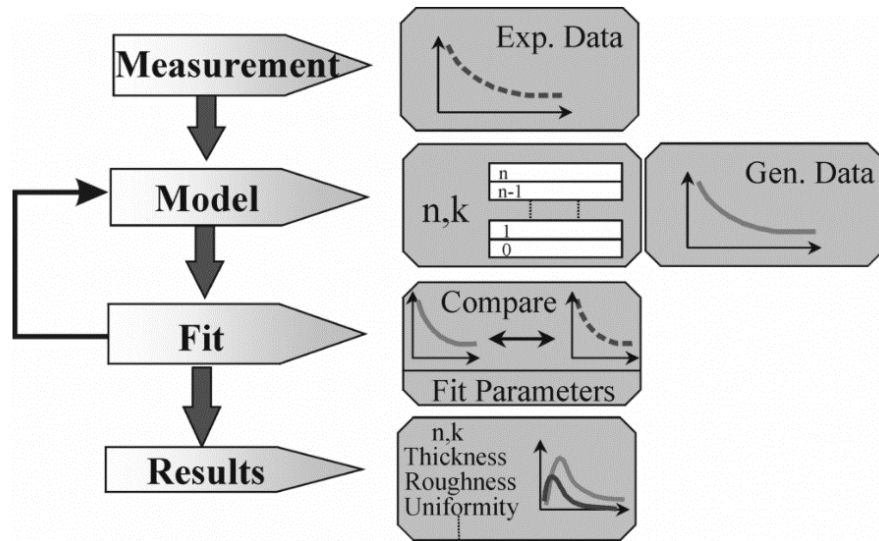


Figura 2.13. Diagrama de flujo del análisis de datos de elipsometría [50].

2.3.2 Caracterización Microestructural (SEM-EDS)

La obtención de imágenes del microscopio electrónico de barrido es mediante un haz de electrones de alta energía que impacta la muestra y hace un recorrido (barrido) sobre la superficie. La interacción de los electrones del haz con los átomos de la muestra genera señales, dichas señales contienen información como la topografía de la superficie de la muestra. Estas señales derivan en electrones secundarios (electrones de baja energía >50 eV), electrones retrodispersados, catodoluminiscencia (emisión de luz), emisión de rayos-X, etc. [51] como se muestra en la figura 2.14. En la Figura 2.15 se muestran los componentes del SEM.

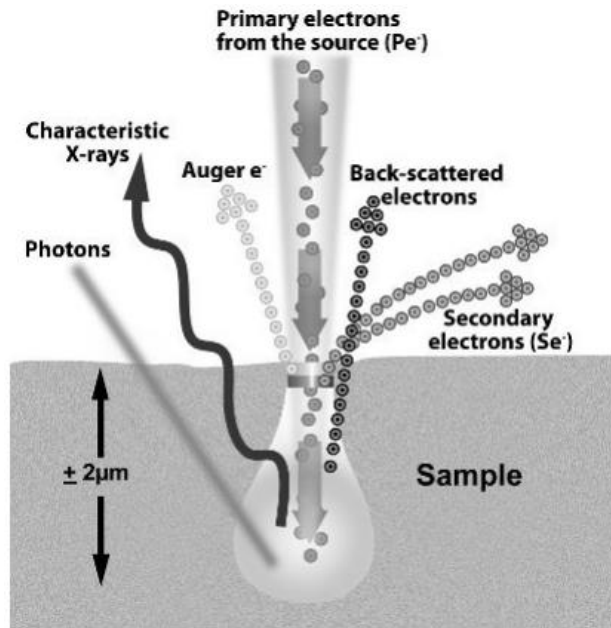


Figura 2.14. Señales generadas por los electrones primarios [51].

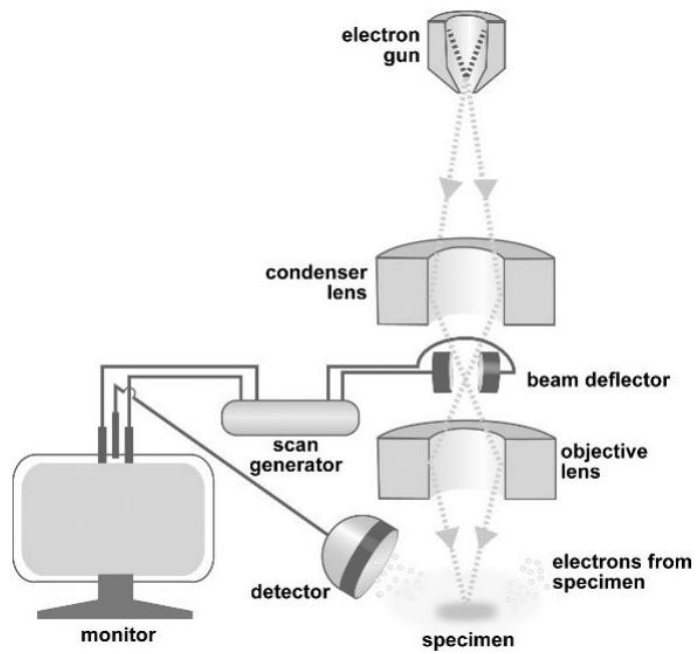


Figura 2.15. Configuración estándar del SEM [51].

Aunque se generan varias señales, las principales usadas para el análisis en SEM son electrones secundarios y retrodispersados en donde se generan dispersiones de tipo inelástico y elástico. Cuando el haz primario vence la función de trabajo se generan electrones secundarios mediante colisiones inelásticas, esto es, los electrones que vienen del haz transfieren parte de su energía a los electrones que se encuentran en la muestra y estos últimos salen de la muestra para ser detectados como electrones secundarios (Secondary electrons, SEs). Dado que son electrones de baja energía, estos pueden ser influenciados fácilmente por campos electrostáticos por lo que es común utilizar un detector polarizado de algunos cientos de volts. Los SEs son utilizados para generar una imagen de la topografía de la superficie. El detector más utilizado para los SEs es el Everhart-Thornley. Los electrones retrodispersados son electrones del haz primario que interactúan con la muestra y salen de ella con muy poca pérdida de energía por lo que son producto de dispersiones elásticas. Estos electrones viajan en línea recta y no son influenciados por campos electrostáticos. La distancia de interacción de estos electrones depende del número atómico (Z), ya que mientras más alto sea el número atómico menor será la distancia de penetración y viceversa [52].

La fuente de electrones puede ser de filamento de tungsteno, hexaboruro de lantano (LaB_6), emisor Schottky o también una punta de emisión de campo de tungsteno. Se pueden lograr resoluciones de 10 nm hasta 1 nm con fuentes de emisión de campo. El barrido (Figura 2.16) que hace el haz de electrones (y que produce las señales) se hace sobre los ejes X y Y como se muestra en la figura 2.16 donde del punto A se mueve en línea recta hasta el punto B, una vez llegado al punto B regresa rápidamente al valor de X en el punto A sin embargo se desplaza en Y, generando un nuevo punto lo que es C, una vez en C se desplaza en línea recta hasta el punto D y regresa rápidamente a un nuevo punto E siguiendo la mecánica mencionada anteriormente, esto se hace repetidamente hasta llegar al punto Z y vuelve al punto de partida en A [53].

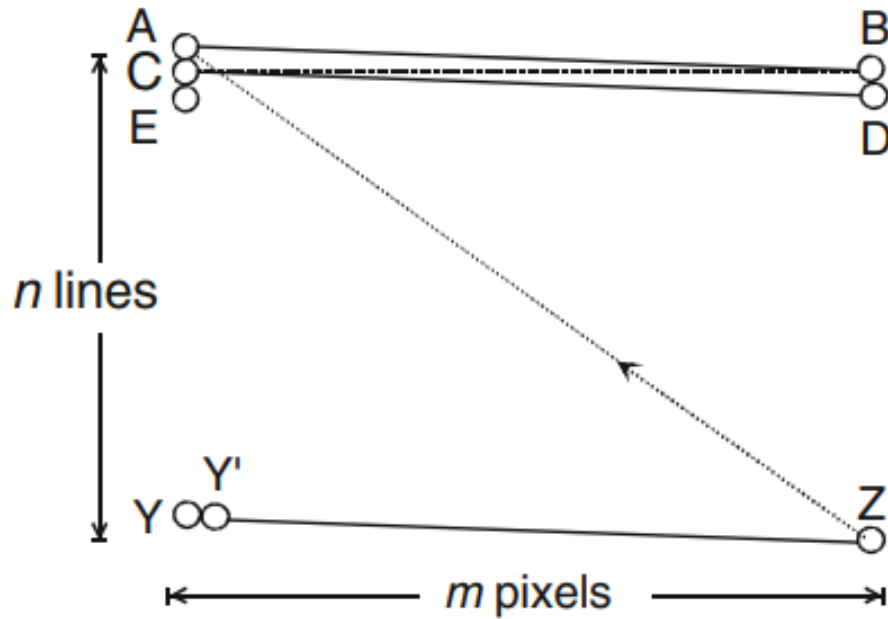


Figura 2.16. Representación gráfica del barrido Ráster [53]

A continuación, se mencionan algunas de las ventajas y limitantes del SEM [54].

Entre sus ventajas están:

- Fácil y rápida preparación de las muestras.
- Amplia variedad de especímenes para analizar.
- Generación de imágenes y análisis rápidos.
- Se puede alcanzar una resolución espacial de hasta 1 nm.
- El daño del haz de electrones es muy ligero por lo que se puede decir que es una técnica no destructiva.

Algunas de sus limitantes son:

- El tamaño de la muestra está limitado.
- Las muestras deben ser sólidas.
- Se requiere de vacío para analizar la muestra.
- Muestras no conductivas o biológicas deben ser recubiertas con una capa metálica.

3. DESARROLLO Y EXPERIMENTACIÓN

En este apartado se describe el método experimental para la obtención de películas delgadas de NiO_x mediante la técnica RF sputtering, así como las condiciones bajo las cuales fueron depositadas.

3.1 Recubrimiento de la cámara de sputtering

Se procedió a hacer un recubrimiento de la cámara de sputtering con papel aluminio, esto con la finalidad de evitar la contaminación que pudieran generar los remanentes de los depósitos previos en las paredes internas de la cámara, así también como hacer más fácil su limpieza. En la figura 3.1 se puede observar el interior de la cámara.



Figura 3.1. Cámara del equipo de sputtering recubierta de aluminio.

3.2 Equipo y condiciones de depósito

Al ser el NiO_x un material dieléctrico la técnica específica fue RF sputtering, ya que al ser este un material no conductor habría una nula o poca erosión del material ya que si se utilizara la técnica de DC sputtering con la que también cuenta el equipo se observarían efectos de carga con iones positivos sobre el cátodo. La deposición se realizó utilizando una atmósfera inerte de argón. En la figura 3.2 se puede observar la cámara de sputtering la cual es refrigerada mediante un sistema de enfriamiento de agua desionizada y refrigerante, también consta de un módulo de control el cual regula los parámetros de flujo, temperatura y potencia.



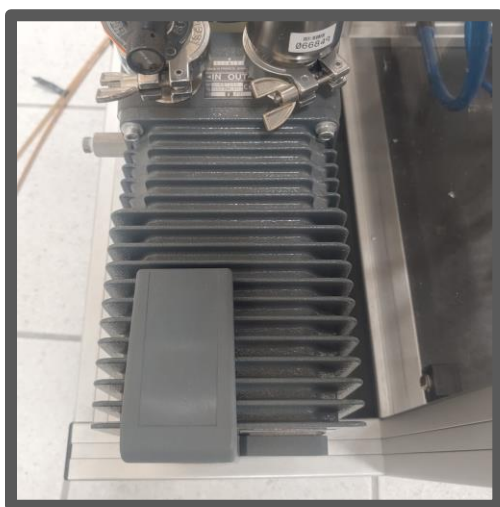
(a)



(b)

Figura 3.2. Equipo de deposición sputtering, a la izquierda cámara de depósito y recirculador (a), a la derecha módulo de control (b).

Se necesita de un ambiente limpio de partículas y contaminación en la cámara para lograr películas con alta pureza y buenas propiedades aislantes o semiconductoras (dependiendo de las condiciones de deposición). Para lograr un ambiente idóneo en la cámara, estos sistemas generalmente están acondicionados con un sistema de bombas (Figura 3.3) para lograr un alto vacío, en este caso el equipo dispone de dos, una bomba mecánica la cual inicializa el vacío, y que puede lograr presiones de hasta 3.75×10^{-4} Torr [55] una vez alcanzado un vacío de aproximadamente 3×10^{-2} Torr con la bomba mecánica se procedió a pasar a alto vacío con una bomba turbomolecular la cual puede alcanzar presiones de hasta 4×10^{-7} Torr [56].



(a)



(b)

Figura 3.3. Bomba mecánica (a), bomba turbomolecular (b).

Para determinar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de los materiales sintetizados en forma de película es necesario conocer a detalle la influencia que tiene cada uno de los parámetros en el crecimiento de películas delgadas ya que de ellos dependerán las propiedades ópticas y estructurales. La potencia impacta en la aceleración de las partículas lo que afecta directamente el rendimiento y este a su vez en el espesor de estas. La temperatura del sustrato permite controlar el ordenamiento estructural inicial de la capa buffer logrando así una mejor uniformidad en la estructura de los átomos depositados.

Los parámetros de deposición para NiO_x se muestran en las tablas 3.1, 3.2 y 3.3 las donde se analizaron los efectos de la potencia (grupo A), temperatura (grupo B) y tiempo (grupo C) sobre cada muestra.

Tabla 3.1. Parámetros a los cuales se depositaron las películas de NiO_x variando la potencia. Grupo A.

Sustrato	Temperatura (°C)	Presión (Torr)	Potencia (W)	Tiempo (min)
n-Si	25	5X10 ⁻³	40	5
			60	
			80	

Tabla 3.2. Parámetros a los cuales se depositaron las películas de NiO_x variando la temperatura en un tiempo de 5 minutos. Grupo B

Sustrato	Temperatura (°C)	Presión (Torr)	Potencia (W)	Tiempo (min)
n-Si	150	5X10 ⁻³	60	5
	250			

Tabla 3.3. Parámetros a los cuales se depositaron las películas de NiO_x variando la temperatura en un tiempo de 15 minutos. Grupo C.

Sustrato	Temperatura (°C)	Presión (Torr)	Potencia (W)	Tiempo (min)
n-Si	150	5X10 ⁻³	60	15
	250			

3.3 Caracterización de muestras

Las propiedades ópticas y estructurales de las películas se obtuvieron mediante técnicas de caracterización óptica como elipsometría y caracterización composicional mediante la microscopía electrónica de barrido, siendo la primera la más relevante para esta tesis.

3.3.1 Caracterización óptica

Para este tipo de caracterización el equipo empleado fue un elipsómetro de ángulo variable J.A. Woollam (variable angle spectroscopic ellipsometry, VASE por sus siglas en inglés), el cual se puede observar en la figura 3.4. Las longitudes de onda en las que opera este equipo van desde los 240 hasta los 1000 nm, aunque los resultados mostrados en esta tesis contemplan un rango de entre 400 a 1000 nm, dado que es el rango más común abordado en la literatura. Los ángulos de incidencia van en un rango de 50° a 70° en pasos de 5° .



Figura 3.4. Elipsómetro J.A. Woollam M-2000U.

3.3.2 Caracterización estructural y de composición elemental

Para determinar la morfología superficial de los depósitos hechos, se utilizó SEM para analizar detalles que arrojarán información acerca de la rugosidad o bien, la homogeneidad superficial de la película. Para obtener un análisis elemental se procedió a caracterizar algunas muestras por EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy) para obtener el porcentaje atómico que componen las mismas. Para este tipo de caracterización se utilizó el SEM TESCAN Lyra (Figura 3.5).



Figura 3.5. Microscopio electrónico de barrido TESCAN LYRA 3.

3.3.2.1. Limpieza de sustratos

Se procedió a hacer limpieza de los sustratos para eliminar los contaminantes que pudieran estar presentes mediante un sonicador (Figura 3.6). La secuencia de limpieza consiste en primeramente lavar con acetona, seguido de alcohol isopropílico y finalmente con agua desionizada. Entre cada solvente se utilizó nitrógeno para secar completamente la muestra y no dejar marcas. Los parámetros utilizados en el sonicador fueron una potencia de 50 watts y un tiempo de 5 minutos entre cada solución.



Figura 3.6. Sonicador utilizado para limpieza de sustratos

3.3.2.2. Preparación para microscopía electrónica de barrido

Se cortó una pequeña porción de nuestra muestra para posteriormente pegarla en un soporte (portamuestras) para evitar que se mueva. Una vez fijada la muestra se procedió a obtener láminas con una cortadora de disco de diamante que se aprecia en la figura 3.7.



Figura 3.7. Cortadora de diamante.

Una vez obtenidas las láminas con la cortadora, se unieron con resina epoxy dos láminas de la muestra siendo esta unión por el lado de la película, además de esto se fijaron 2 tiras adicionales de Si en las orillas como protección (Figura 3.8).

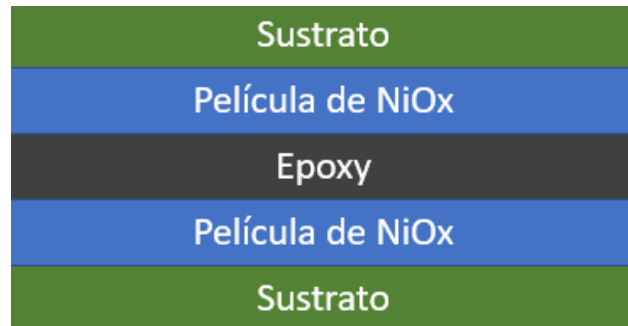


Figura 3.8. Arreglo final para sección transversal en SEM.

Para realizar un pulido óptimo, el “sándwich” se adhiere a una estructura de cuarzo mediante una resina y se hace un montaje en un trípode milimétrico figura 3.9.



Figura 3.9. Trípode milimétrico.

Una vez hecho el montaje en el trípode se procedió a hacer el desbaste de la muestra mediante el uso de una pulidora (Figura 3.10). Cabe mencionar que esta técnica tiene sus limitaciones por lo que se debe estar constantemente monitoreando el desbaste con el fin de no dañar la muestra. Este tipo de pulido mecánico puede hacer que la muestra alcance un espesor de hasta 20 μm .



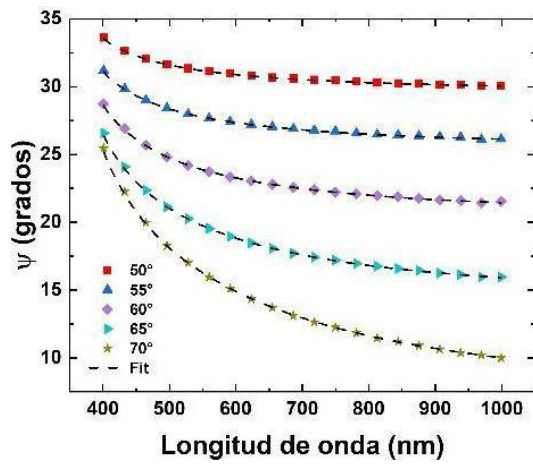
Figura 3.10. Pulidora.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

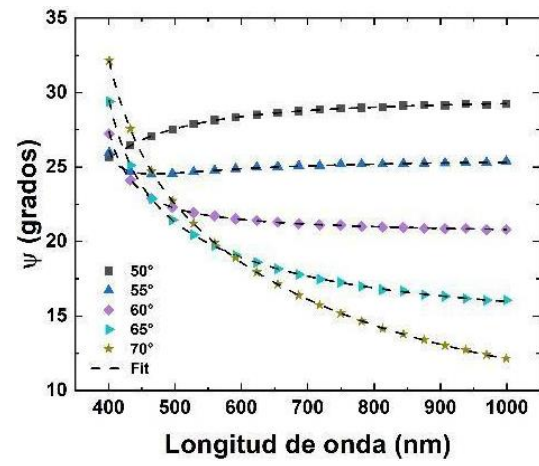
4.1 Resultados por elipsometría

En este apartado se exponen y se discuten los resultados obtenidos de los depósitos mencionados en el capítulo de experimentación caracterizados mediante espectroscopía elipsométrica de ángulo variable (VASE) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

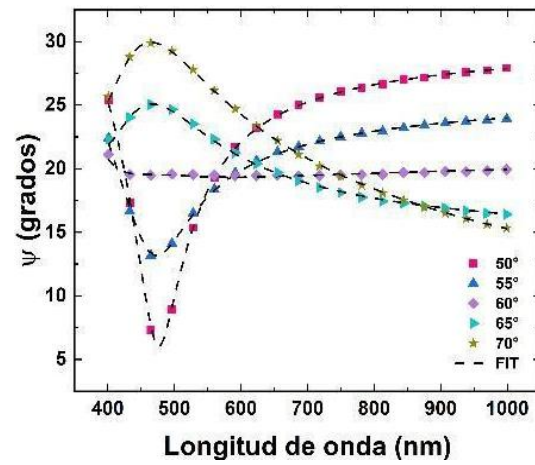
El primer análisis (grupo A) se enfoca en el estudio de las constantes ópticas obtenidas de las películas de NiO_x en función de la variación de la potencia de depósito, y por último una comparativa de imágenes SEM para estudiar el efecto de la temperatura en la estructura superficial de las películas. Los valores de los parámetros de Psi (ψ) y Delta (Δ) obtenidos en función de la potencia de depósito para las muestras del grupo A, se muestran en las figuras 4.1 y 4.2 respectivamente, donde los símbolos indican el comportamiento obtenido experimentalmente a diferentes ángulos (50° a 70° en incrementos de 5°), mientras que la línea punteada corresponde al modelo de aproximación utilizado. El modelo utilizado fue Cauchy, debido a la naturaleza dieléctrica de la película. Se puede apreciar un empate entre las gráficas experimentales y los ajustes obtenidos por el modelo, indicando que los valores determinados para dicha película son confiables. Adicionalmente, un resultado se puede considerar confiable cuando su error cuadrático medio (MSE) está por debajo del 10% para estructuras del tipo sustrato/película, por lo que para efectos de estudio de este material es aplicable. En el caso del primer análisis los empates son congruentes, y los MSE obtenidos fueron de 2.48, 1.07 y 2.73 para las muestras depositadas a 40, 60 y 80 W respectivamente, lo que indica confiabilidad en los resultados obtenidos.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.1. Curvas del parámetro Psi a diferentes ángulos, para películas de NiO_x depositadas a 40 (a), 60 (b) y 80 W (c).

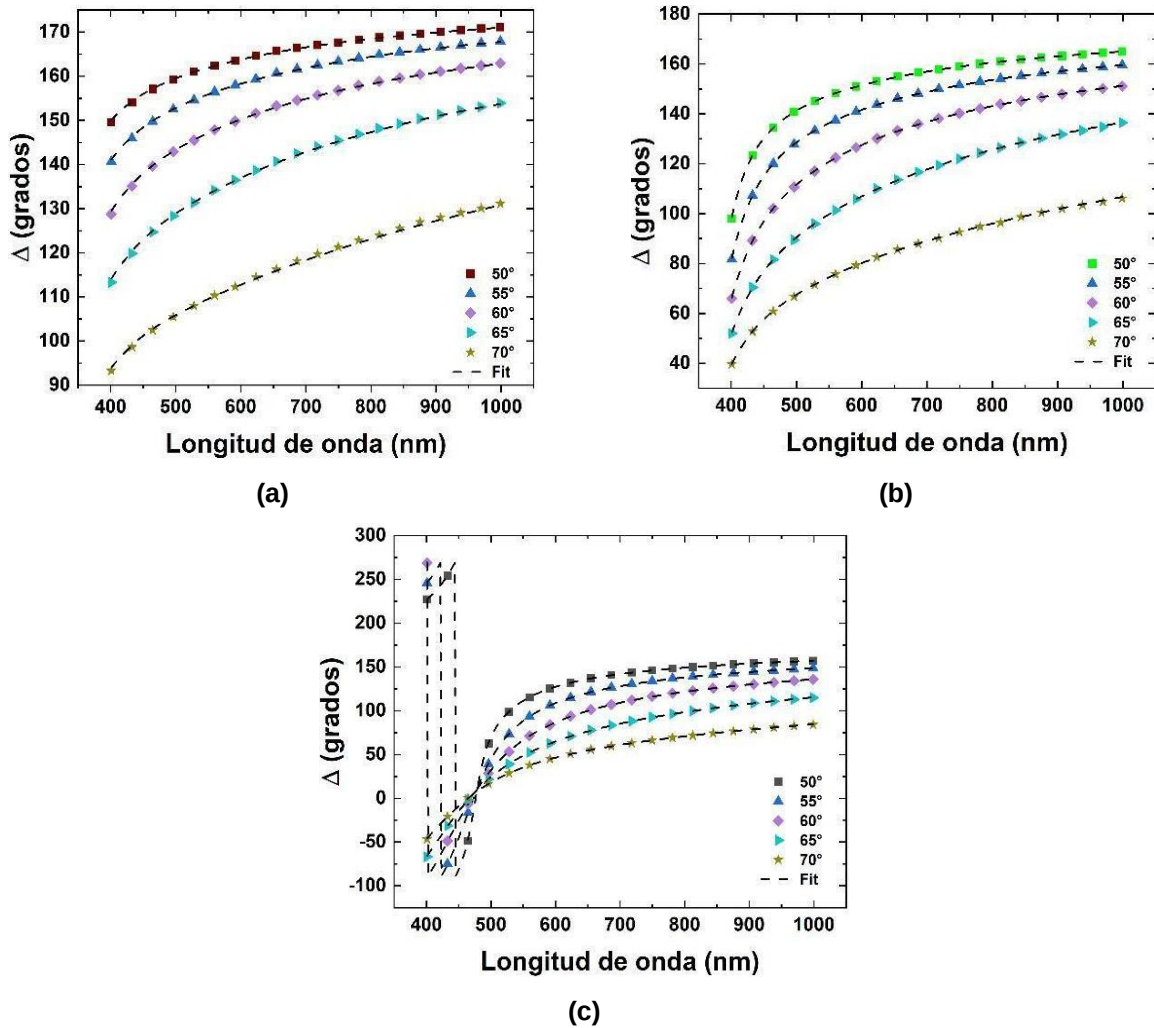


Figura 4.2. Curvas del parámetro Delta a diferentes ángulos, para películas de NiO_x depositadas a 40 (a), 60 (b) y 80 W (c).

Las películas de NiO_x obtenidas al variar la potencia, muestran un decremento exponencial del índice de refracción entre 400-500 nm, y un comportamiento lineal de 500-1000 nm (Figura 4.3). Por lo que se concluye que el índice de refracción tiende a disminuir conforme aumenta la longitud de onda. El índice de refracción es una de las propiedades más importantes ya que está relacionada con la polarizabilidad electrónica del material [57]. Los resultados obtenidos son congruentes con lo reportado por Usha [58] y colaboradores, los cuales estudiaron la influencia de la potencia en las constantes ópticas del NiO_x a 100, 150 y 200 W a temperatura ambiente, obteniendo una estructura

amorfa a 100 W, fases cristalinas a partir de 150 W y una mejor cristalinidad a 200 W. Los resultados reportados indican que el índice de refracción aumenta conforme aumenta la potencia de depósito, debido a que el grado de cristalización mejora al incrementarse el espesor de la película, esto es un efecto directo de la potencia ya que se aumenta el tamaño de los cristales, lo que está asociado al decremento en la densidad de dislocaciones y el número de cristales por unidad de área lo que también es un indicativo de una buena calidad de la película obtenida. Estos comportamientos concuerdan con los que presentan los materiales cristalinos y amorfos, siendo los primeros los que tienden a tener mayores índices de refracción. Aunque en este caso las potencias son relativamente bajas para lograr una cristalización de la película, se puede relacionar el aumento de la potencia con la reducción de los defectos.

Tomando como referencia una longitud de onda de 632 nm, se puede observar en la figura 4.3 que conforme se aumenta la potencia de depósito, el índice de refracción tiende a aumentar, lo que concuerda por lo descrito por Usha. Sin embargo, se puede observar un aumento del índice de refracción, de 2.11 a 2.24 para la película depositada a 40 y 60 W, en comparación al incremento de las películas a 60 y 80 W que fue de 2.24 a 2.26, respectivamente.

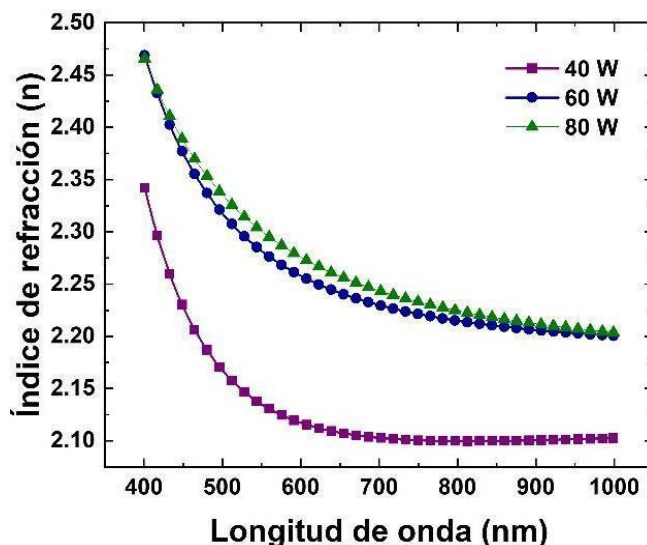


Figura 4.3. Índices de refracción para las películas de NiO_x depositadas a 40, 60 y 80 W durante 5 minutos.

Los comportamientos que describen los coeficientes de extinción para este análisis se presentan en la Figura 4.4. El comportamiento que adquiere esta constante a lo largo del espectro medido es de forma decreciente. De forma general, al igual que en el índice de refracción el coeficiente de extinción tiende a aumentar su valor conforme las longitudes de onda decrecen, este tipo de distribución es típico en los semiconductores y puede deberse a varios factores como campos eléctricos internos, deformaciones de red debido a imperfecciones o por dispersión inelástica de portadores de carga por medio de fonones [59]. Un factor importante a considerar es el aumento de la rugosidad de la película depositada, conforme aumenta la potencia aplicada, lo que conlleva a obtener películas con un mayor coeficiente de extinción [58].

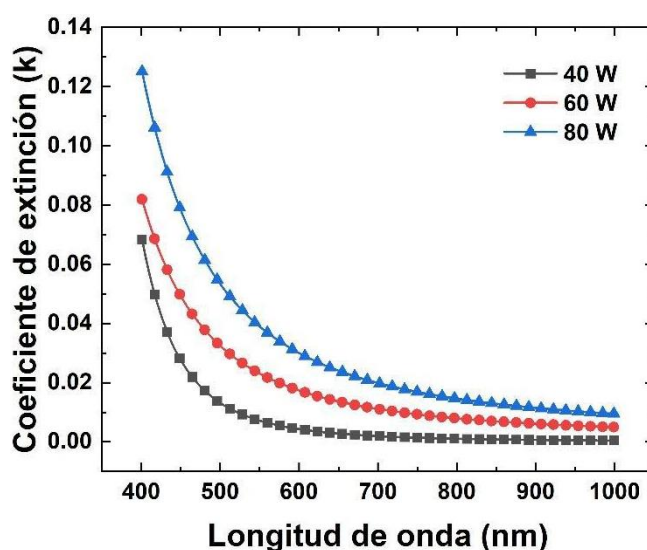


Figura 4.4. Coeficientes de extinción para las películas de NiO_x depositadas a 40, 60 y 80 W durante 5 minutos.

Se pudo comprobar el efecto de la variación de la potencia en las constantes ópticas del NiO_x, de lo cual se concluyó que, a mayor potencia, mayores valores para las constantes ópticas, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura. Como se estudió en el capítulo del marco teórico, el espesor de una película está relacionado con la energía a la que se proyectan los iones sobre la superficie del blanco, esto implica que, a mayor potencia, mayor número de partículas son depositadas, resultando en un mayor espesor de la película.

Las constantes ópticas n y k obtenidas de las muestras depositadas a diferentes potencias se muestran en la tabla 4.1. donde se puede observar una tendencia al incremento de las constantes ópticas conforme se aumentó la potencia de depósito.

Tabla 4.1. Resultados de constantes ópticas del grupo A.

Potencia W	n @632 nm	k @632 nm
40	2.11	0.00
60	2.24	0.01
80	2.26	0.02

Teniendo los resultados de las primeras muestras se estableció como marco de referencia la muestra depositada a 60 W para observar los cambios que se obtienen en las constantes ópticas a partir de las variaciones del tiempo y la temperatura.

En el segundo (grupo B) análisis el parámetro a variar fue la temperatura. Las gráficas generadas por el modelo de Cauchy mostraron un buen ajuste y generaron errores bajos de 1.61 y 2.43 para las muestras depositadas a 150 °C y 250 °C respectivamente, lo cual, como se sabe es un indicativo de evaluaciones confiables. Las gráficas de Psi y Delta para dicho análisis se observan en las figuras 4.5 y 4.6 respectivamente.

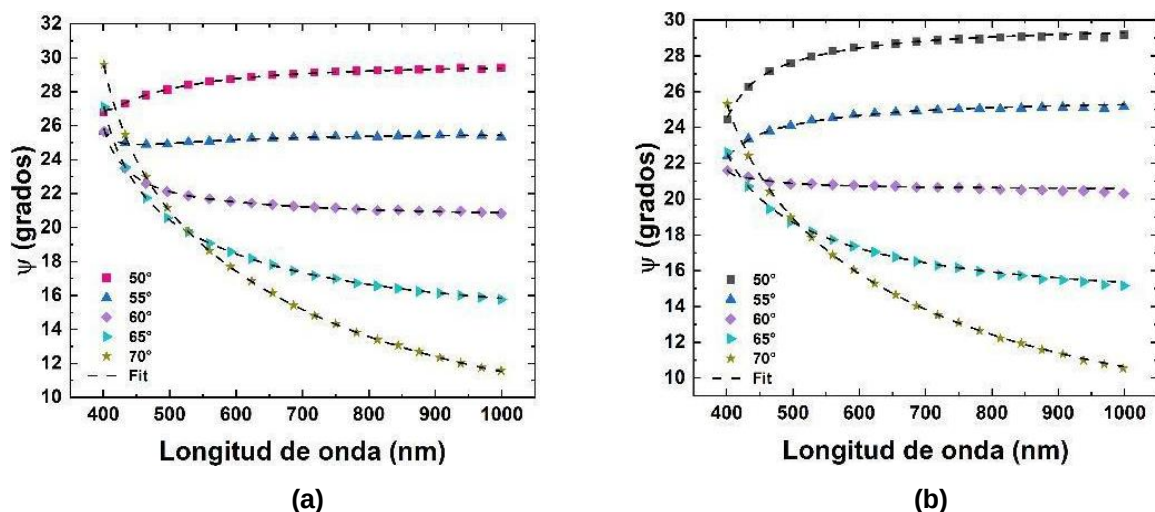


Figura 4.5. Curvas del parámetro Psi a diferentes ángulos, para películas de NiO_x depositadas a 150 °C (a) y 250 °C (b) durante 5 minutos.

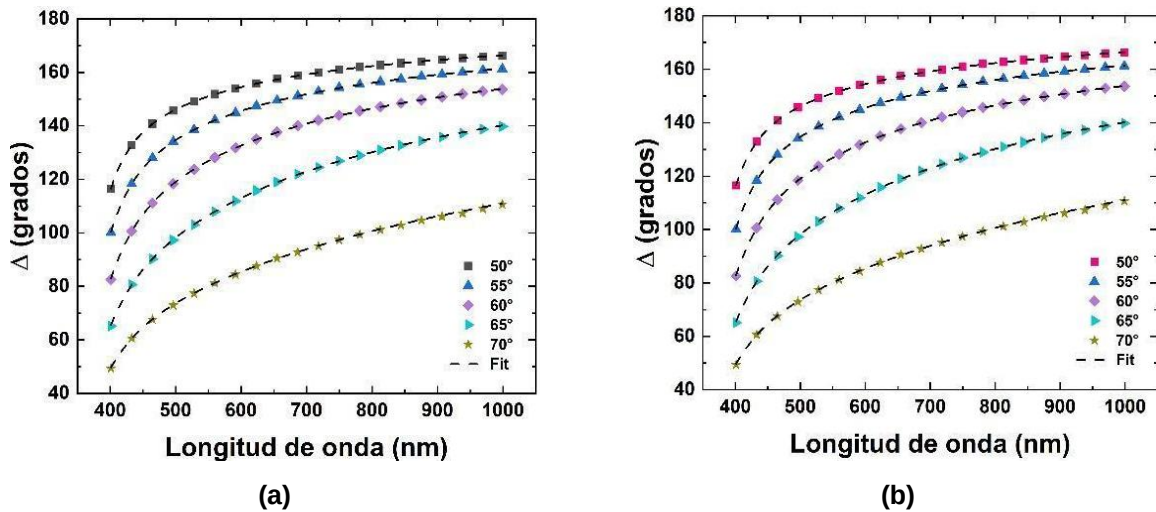


Figura 4.6. Curvas del parámetro Delta a diferentes ángulos, para películas de NiO_x depositadas a 150 °C (a) y 250 °C (b) durante 5 minutos.

Los índices de refracción obtenidos se muestran en la figura 4.7, donde se pudo observar que las muestras sometidas a mayor temperatura adquirirían índices de refracción más altos. Comparativamente la muestra de control fue la que menor valor en el índice de refracción presentó, ya que esta fue depositada a temperatura ambiente. Esto indica que hubo una dependencia de esta constante óptica en función de la temperatura.

Se apreció que todas las muestras tienden a adquirir valores altos en el índice de refracción a longitudes de onda por debajo de 500 nm (donde el coeficiente de extinción aumenta como se aprecia en la figura 4.8, lo que implica alta absorción), mientras que al ir aumentando la longitud de onda estos decrecen de forma casi lineal, lo que indica un comportamiento de dispersión normal [60]. Esto es debido a la frecuencia de la radiación electromagnética incidente y la frecuencia de plasma de los electrones lo que conlleva al acoplamiento de electrones en la película de NiO al campo eléctrico oscilante [61].

Un efecto del aumento de la temperatura es la reducción del tamaño de grano lo que conlleva una mayor cristalización y calidad en la película como lo reporta Wang [62]. Esto aunado a lo que describe Usha [58], donde obtuvo mayores valores en el índice de refracción cuando las películas describieron una mejor cristalización son los factores que influyen en las variaciones del índice de refracción. Otro factor a tomar en cuenta es el

hecho que el índice de refracción está relacionado con la densidad de empaquetamiento de las películas (lo que también da como resultado menos porosidades), de esta manera la película sufrió una compactación de sus partículas gracias a la energía proporcionada por la temperatura lo que daría como resultado un aumento en esta densidad como lo menciona Shaaban [63]. Los resultados obtenidos muestran que la película depositada a 250 °C adquirió el mayor índice de refracción, seguida de la depositada a 150 °C y por último la muestra de control; esto concuerda con lo descrito por los autores anteriormente mencionados.

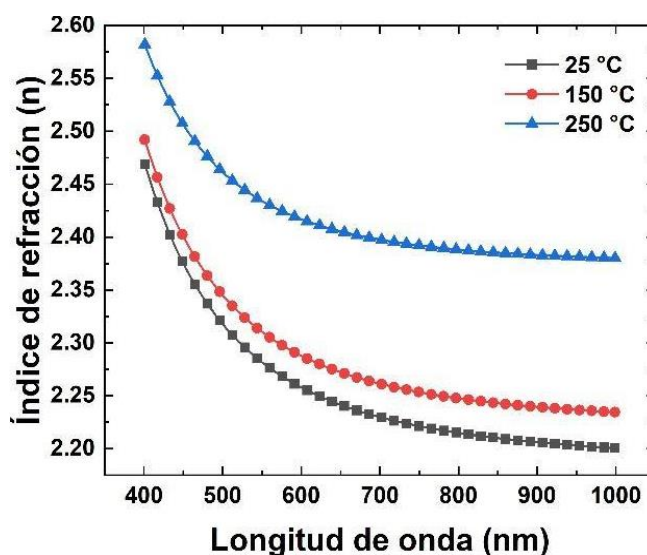


Figura 4.7. Índices de refracción para las películas de NiO_x depositadas a 150 °C y 250 °C durante 5 minutos comparadas con la película de control (25 °C).

Un comportamiento de decremento exponencial del coeficiente de extinción puede ser observado en las muestras (Figura 4.8) semejante al que sucede en el índice de refracción. Los valores que adoptaron el coeficiente de extinción (k) a lo largo del espectro medido de la muestra a 250 °C fueron los mayores de todos en comparación a las que se depositaron a temperaturas de 150 °C y 25 °C (control), lo que puede interpretarse como una relación directa en cuanto al aumento de la temperatura y el aumento de este coeficiente. De lo anterior se concluye que deposiciones a temperaturas

cada vez más elevadas dan como resultado que esta constante óptica incremente cada vez más su valor, esto puede ser debido a la rugosidad que adquiere la película como lo menciona Gowthami [61] o una más alta densidad de la película (ya que cuando es más densa refracta más).

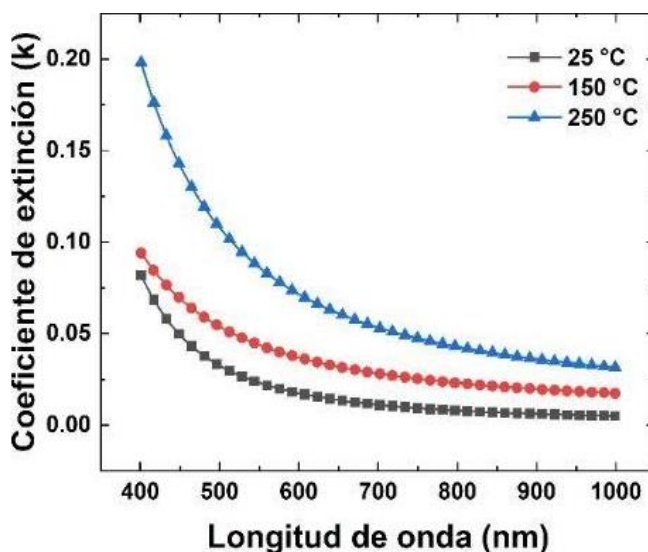


Figura 4.8. Coeficientes de extinción para las películas de NiO_x depositadas a 150 °C y 250 °C durante 5 minutos comparadas con la película de control (25 °C).

Los resultados obtenidos de las constantes ópticas en función de la temperatura se muestran en la tabla 4.2, donde se observó que un incremento en la temperatura da como resultado que las constantes ópticas incrementen sus valores.

Tabla 4.2. Resultados de constantes ópticas del grupo B.

Temperatura °C	n @632 nm	k @632 nm
25	2.24	0.01
150	2.27	0.03
250	2.4	0.06

El tercer análisis (grupo C) se basa en el efecto del tiempo sobre las constantes ópticas por lo que se depositaron películas delgadas a 150 °C y 250 °C a un tiempo de 15 minutos, por lo que se pudieron comparar los resultados obtenidos de este análisis con los resultados obtenidos del grupo B.

En las figuras 4.9 y 4.10 se ven los ajustes de los parámetros Psi y Delta respectivamente, las cuales presentan un buen ajuste entre los modelos generados y los analizados experimentalmente, dichos empates arrojaron errores bajos de 3.95 y 5.63 para las muestras depositadas a 150 °C y 250 °C respectivamente. Estas muestras también fueron analizadas a ángulos de incidencia de 50, 55, 60, 65 y 70 grados respectivamente.

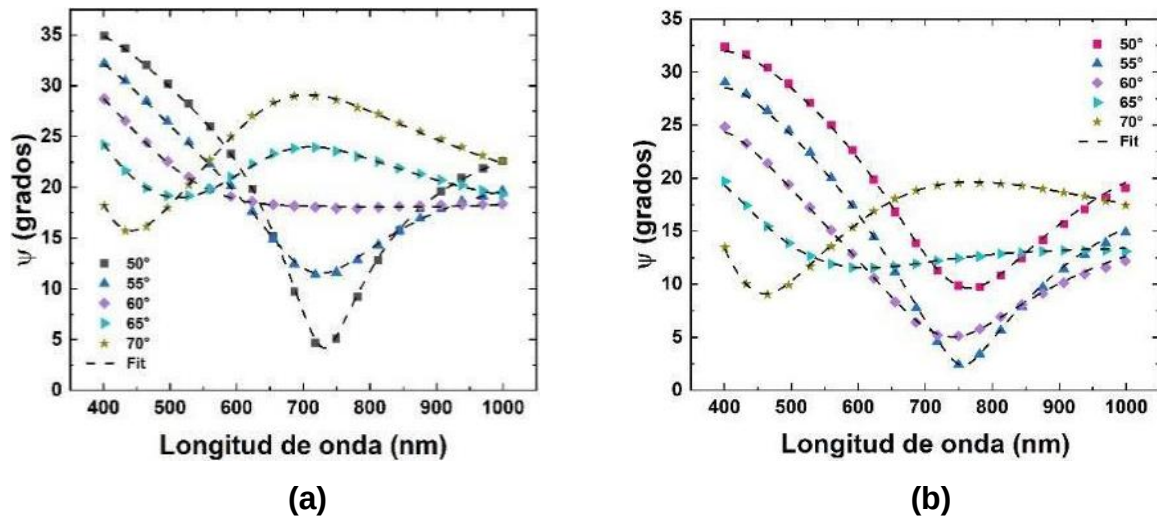


Figura 4.9. Curvas del parámetro Psi a diferentes ángulos, para películas de NiO_x depositadas a 150 °C (a) y 250 °C (b) a un tiempo de 15 minutos.

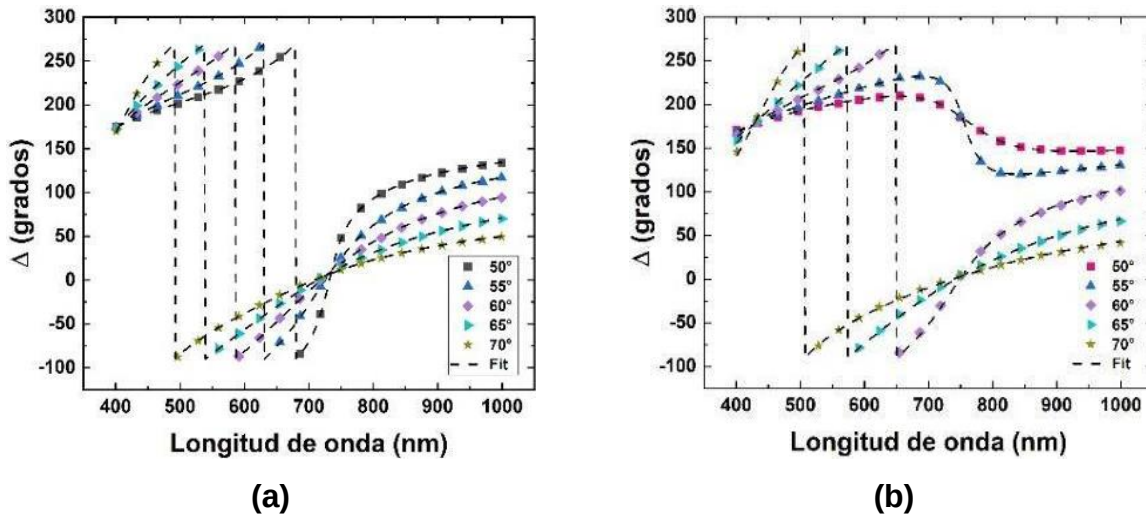


Figura 4.10. Curvas del parámetro Psi a diferentes ángulos, para películas de NiO_x depositadas a 150 °C (a) y 250 °C (b) a un tiempo de 15 minutos.

En la figura 4.11 se muestran los resultados de los índices de refracción (n) obtenidos por el modelo de Cauchy, en los cuales se observó que se repitió la tendencia del segundo análisis, ya que al aumentar la temperatura los índices de refracción que adoptaban las películas eran cada vez más altos. Las muestras de este tercer caso presentaron índices de refracción ligeramente por debajo de los que se obtuvieron en el segundo análisis, lo que no parece ser significativo, aunque puede deberse a que en la región de la interfaz Si/NiO_x, la película NiO_x es más desordenada y tiene mayor índice de refracción presenta un menor porcentaje en la película depositada 15 min) Apparently the time to which the samples were subjected did not have a significant influence on the obtaining of this constant.

Como se discutió en los resultados anteriores el aumento en el índice de refracción puede ser debido a que a mayor temperatura los tamaños de los cristales empiezan a aumentar lo que reduce la cantidad de defectos como bordes de frontera y porosidades y recordar que la temperatura ejerce un empaquetamiento, lo que hace que las películas sufran una compactación al aumentar esta y por ende ser más densas.

Nuevamente se aprecia el comportamiento característico de los materiales semiconductores en este último análisis, en donde todas las muestras adquirieron valores altos en el índice de refracción a longitudes de onda por debajo de 500 nm, mientras que al ir aumentando la longitud de onda esta constante tiende a decrecer de manera no tan pronunciada. De forma general el índice de refracción tiende a decrecer conforme aumenta la longitud de onda.

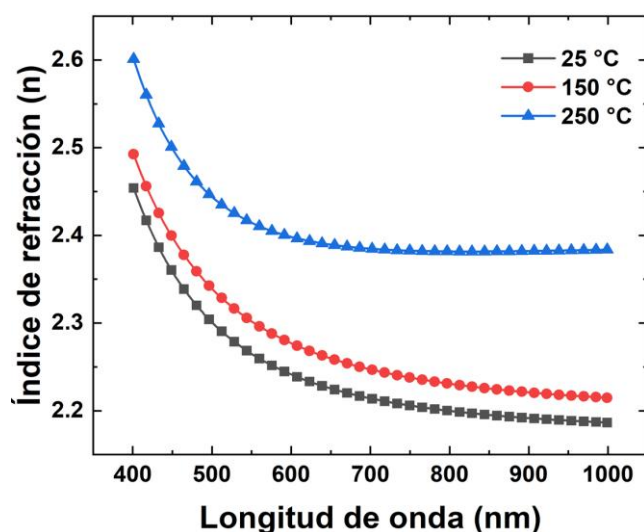


Figura 4.11. Índices de refracción para las películas de NiO_x depositadas a 150 °C y 250 °C durante 15 minutos comparadas con la película de control (25 °C).

Los coeficientes de extinción de este caso se muestran en la figura 4.12 en donde se vuelve a observar la tendencia del incremento en los valores de esto conforme a la temperatura. En este caso el coeficiente k de la muestra depositada a 150 °C no cambió en comparación al segundo análisis de la muestra depositada a la misma temperatura, de la muestra depositada a 250 °C se observó un cambio más notorio en comparación a la muestra de la misma temperatura correspondiente al segundo análisis, esto podría deberse a que al estar sometida mayor tiempo a esta temperatura se pudieron producir cambios en la rugosidad y la estructura del material lo que propició esta variación en esta constante óptica.

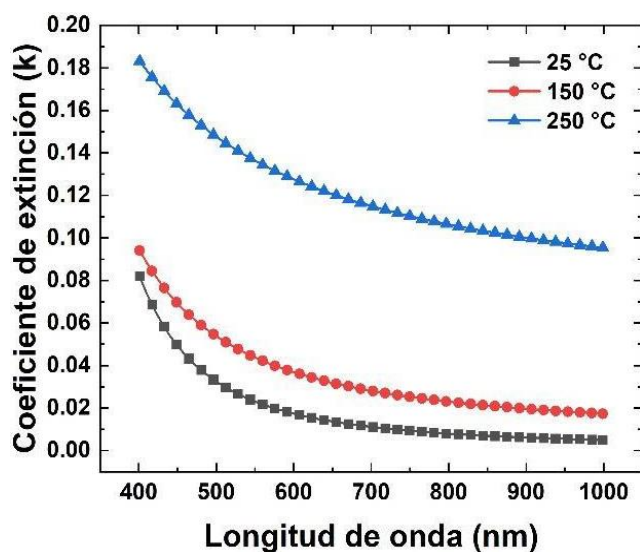


Figura 4.12. Coeficientes de extinción de las muestras depositadas a 150 °C y 250 °C durante 15 minutos comparadas con la película de control (25 °C).

Los resultados obtenidos para el tercer análisis se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Resultados de constantes ópticas del grupo C.

Temperatura °C	n @632 nm	k @632 nm
25 (control)	2.24	0.01
150	2.26	0.03
250	2.39	0.12

Se ratificó el aumento de los valores que adquieren las constantes ópticas conforme aumentó la temperatura. El tiempo no pareció ser un factor relevante en las constantes ópticas de la muestra depositada a 150 °C, no así la muestra depositada a 250 °C, en la que, aunque no hubo un cambio destacado en el índice de refracción si fue más evidente el cambio en el coeficiente de extinción.

4.2 Resultados por SEM

En la Figura 4.13 se muestran las películas depositadas a 150 °C y 250 °C durante 5 minutos, se puede observar que la película depositada a 250 °C adquirió un contraste más marcado que la depositada a 150 °C, lo cual indica una densificación de los átomos, que a su vez es congruente con los resultados de las propiedades ópticas obtenidas y sus variaciones.

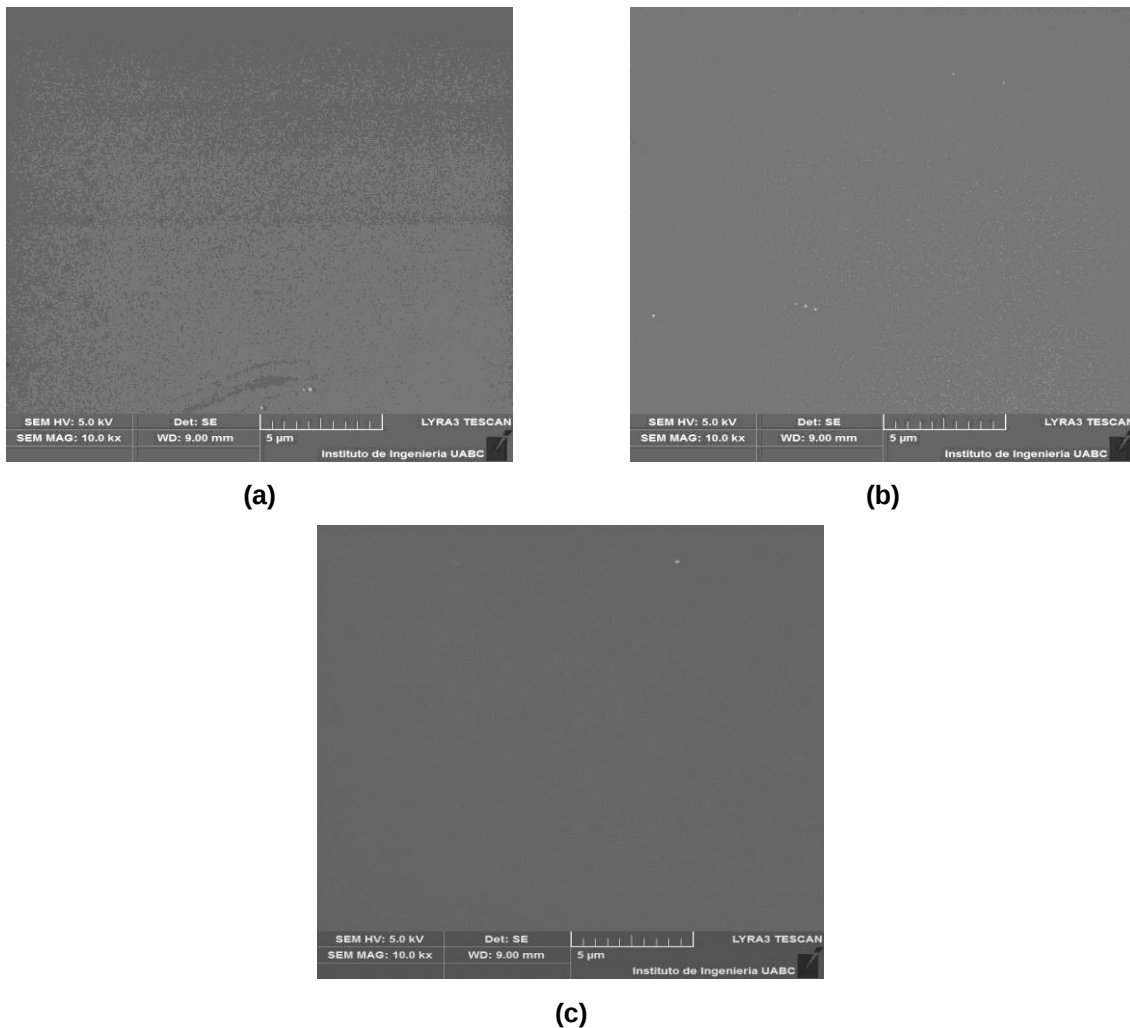


Figura 4.13. Imágenes obtenidas mediante SEM de las películas depositadas a 25 °C (a) y 150 °C (b) y 250 °C (c).

Para confirmar la presencia de la película de NiO_x se realizó un análisis EDS donde los resultados se muestran en la figura 4.14, en donde se aprecia la presencia de

diferentes elementos dentro de los cuales están el níquel y el oxígeno los cuales componen la película depositada, y el silicio debido al sustrato. Por otra parte, se puede observar el porcentaje de composición de la muestra analizada en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Porcentaje de elementos presentes en la muestra.

Elemento	Si	Ni	O	C	Total
%Masa	55.58	30.7	14.06	2.46	102.8

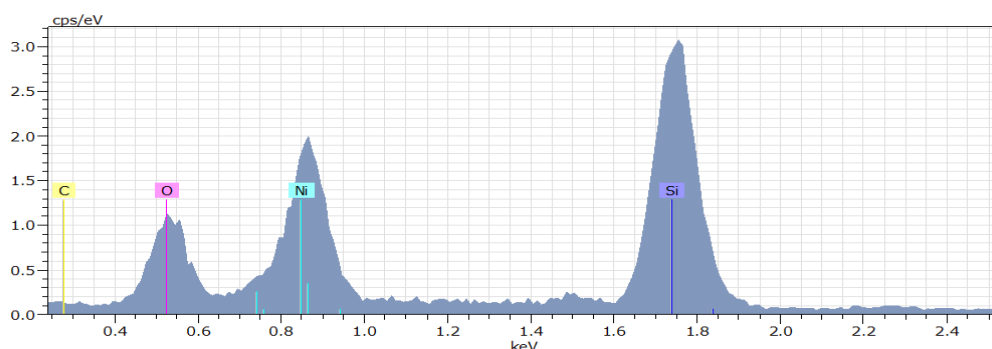


Figura 4.14. Análisis elemental de la muestra de la película depositada a 150 °C

Se depositó durante 15 minutos una película adicional para medir su espesor en sección transversal, esto con el fin de comparar los resultados obtenidos con el modelo de elipsometría.

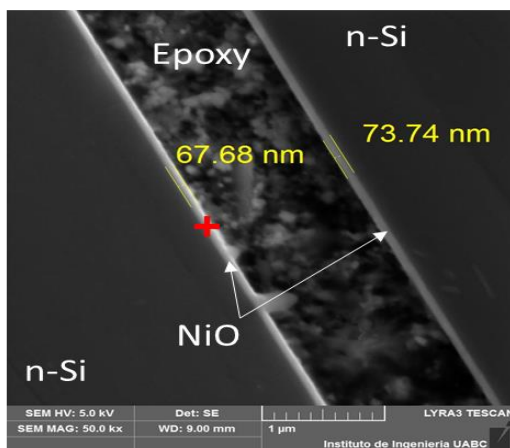


Figura 4.15. Sección transversal de película de NiO_x.

4.3 Correlación entre elipsometría y SEM

Una vez analizadas las constantes ópticas obtenidas para todas las muestras se procedió a hacer una comparativa del grosor obtenido de estos y los factores que se variaron. También se estudiaron las tasas de deposición, esto con la finalidad de llevar un control en el crecimiento de las películas. En la tabla 4.5 se describen los espesores y las tasas de deposición para las películas mencionadas en esta tesis.

Tabla 4.5. Espesores obtenidos y tasas para las muestras de NiO_x.

Muestra	Espesor [nm]	Tasa [nm/min]
40 W-RT @5min	26.1	4.3
60 W-RT @5 min	36.9	7.3
80 W-RT @5min	54.5	10.9
60 W-150 °C @5 min	34.3	6.8
60 W-250 °C @5 min	33.1	6.6
60 W-150 °C @15 min	89.69	5.98
60 W-250 °C @15 min	89.88	5.99

En cuanto a los espesores obtenidos, los efectos de la potencia se vieron claramente reflejados, resultando que a mayor potencia se obtuvieron mayores espesores, esto debido a que las partículas energizadas (iones de argón) impactan con más ímpetu y energía y desprenden más átomos del blanco, lo que es equivalente a un mejor rendimiento como se estudió en el capítulo 2. En cuanto al impacto del tiempo se apreció un impacto notable ya que este sí afecta con notoriedad el espesor de la película cuando las muestras son depositadas bajo las mismas condiciones, ya que cuanto mayor sea este, más partículas serán depositadas y por ende el espesor aumentara.

En el caso de las temperaturas utilizadas en los experimentos aquí realizados, se vió que no fue un factor relevante en el crecimiento de las películas, ya que, aunque las que se sometieron a mayor temperatura tuvieron un espesor ligeramente inferior, estas diferencias no son tan significativas y se pueden deber al reordenamiento y compactación de las películas debido a la mayor temperatura. En relación a las tasas de

deposición el parámetro que tuvo mayor relevancia en cuanto a tasa de deposición se refiere, fue el de la potencia [54], ya que solo se necesita una fracción de variación para que las tasas varíen considerablemente como claramente se pudo observar en las tasas de deposición resultantes del grupo A. El tiempo sería el segundo factor a tomar en cuenta ya que las muestras depositadas a menor tiempo obtuvieron mayores tasas, esto como consecuencia de haber pasado menos tiempo sometidas a la temperatura y por ende no haberse compactado tanto como las que pasaron más tiempo en depósito sujetas a la temperatura. En general todos los parámetros tienen cierto grado de influencia en el crecimiento de la película.

5. CONCLUSIONES

5.1 Conclusiones generales

Se obtuvieron películas delgadas de NiO_x mediante la técnica de RF magnetron sputtering caracterizadas mediante espectroscopía elipsométrica de ángulo variable (VASE) en donde se observaron los efectos de las variaciones de los parámetros como tiempo, potencia y temperatura en las constantes ópticas de las películas delgadas, donde se obtuvo que a mayores potencias se obtenían valores cada vez mayores, así mismo al incrementar la temperatura también propiciaba que dichas constantes tendieran a incrementarse, estos cambios pudieron ser a causa de algún reajuste estructural de la película, disminución de defectos o variación de la rugosidad de la película, sin embargo el tiempo no fue un factor determinante dadas las ligeras variaciones que presentaron los coeficientes. Los valores que adoptaron los coeficientes, así como los comportamientos que describieron a lo largo del espectro medido concuerdan con lo descrito por los autores aquí citados.

En tanto a los espesores de las películas depositadas, la potencia fue el factor más determinante en la obtención de espesores más altos resultando que la tasa de deposición más alta fue de 10.90 nm/min a la cual le corresponden los parámetros de 25 °C, 80 Watts, 5 minutos. El factor de la temperatura no causó un cambio relevante en los espesores obtenidos.

El análisis mediante SEM permitió verificar la densificación de las películas depositadas al evidenciar un cambio de contraste. Por otro lado, los resultados obtenidos por EDS comprobaron la presencia de Ni, O y un gran porcentaje de Si debido al sustrato. El espesor medido por SEM de la película depositada por 15 min fue de ~67 nm mientras que por elipsometría se obtuvo un valor de ~63 nm, lo cual es un indicativo que el modelo empleado es confiable.

Los resultados aquí presentados pueden servir como referencia para investigación el sector público o privado, asociada a procesos de fabricación de películas de NiO_x por métodos físicos.

5.2 Trabajo futuro

En base a los resultados obtenidos se propone la fabricación de heteroestructuras semiconductoras basadas en óxido de níquel y silicio tipo-n. La película de NiO_x será depositada sobre obleas de n-Si, mediante la técnica de RF magnetron sputtering. Los parámetros empleados serán los estudiados en esta tesis y posteriormente se aplicará un proceso de recocido térmico para mejorar las propiedades eléctricas de las heteroestructuras. Finalmente, se depositarán contactos metálicos mediante evaporación térmica. Los metales a utilizar como contacto, serán: Al, Au y Cu, con el propósito de definir cuáles son los contactos más apropiados.

Las heteroestructuras se caracterizarán mediante varios métodos, entre las que están difracción de rayos-X (XRD), análisis químico de la superficie mediante espectroscopia fotoelectrónica emitida por rayos-X (XPS). También se analizarán las características eléctricas mediante mediciones I-V y C-V para determinar su viabilidad para aplicaciones en fotosensores.

6. REFERENCIAS

- [1] Wasa, K., Kanno, I., & Kotera, H. (Eds.). (2012). Handbook of sputter deposition technology: fundamentals and applications for functional thin films, nano-materials and MEMS. William Andrew.
- [2] Mercado, A. M., Facio, M. M., Flores, F. F., & Moya, A. G. (2016). Historia y evolución de la industria de semiconductores y la integración de México en el sector. *European Scientific Journal*, 12(18).
- [3] De la O, M., & Quintero, C. (2001). Globalización, trabajo y maquilas: las nuevas y viejas fronteras en México. Centro de Investigación y Estudios Superiores en Antropología Social, Centro Americano para la Solidaridad Sindical Internacional, AFL-CIO, Fundación Friedrichebert, Plaza y Valdés, Editores.
- [4] Calcano, G. (2019). Óxido de Níquel y sus aplicaciones y usos en diferentes Industrias. Corporativo quimico global. <https://quimicoglobal.mx/oxido-de-niquel-y-sus-aplicaciones-y-usos-en-diferentes-industrias/>
- [5] Wang, H., Zou, C., Zhou, L., Tian, C., & Fu, D. (2012). Resistive switching characteristics of thin NiO film based flexible nonvolatile memory devices. *Microelectronic engineering*, 91, 144-146
- [6] Korošec, R. C., & Bukovec, P. (2006). Sol-gel prepared NiO thin films for electrochromic applications. *Acta Chim. Slov*, 53(2), 136-147.
- [7] Maruyama, T., & Arai, S. (1993). The electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by chemical vapor deposition. *Solar energy materials and solar cells*, 30(3), 257-262
- [8] Cimino, A., Lo Jacono, M., & Schiavello, M. (1971). Structural, magnetic, and optical properties of nickel oxide supported on. eta.-and. gamma.-aluminas. *The Journal of Physical Chemistry*, 75(8), 1044-1050
- [9] Tadic, M., Nikolic, D., Panjan, M., & Blake, G. R. (2015). Magnetic properties of NiO (nickel oxide) nanoparticles: Blocking temperature and Neel temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 647, 1061-1068
- [10] [Hayat, A., Mane, S. K. B., Shaishta, N., Khan, J., Hayat, A., Keyum, G., ... & Manjunatha, G. (2019). Nickel oxide nano-particles on 3D nickel foam substrate as a non-enzymatic glucose sensor. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(15), B1602.
- [11] Xie, L. Y., Xiao, D. Q., Pei, J. X., Huo, J., Wu, X., Liu, W. J., & Ding, S. J. (2020). Growth, physical and electrical characterization of nickel oxide thin films prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition using nickelocene and oxygen precursors. *Materials Research Express*, 7(4), 046401
- [12] Ganesh, V. (2022). Effect of Bi doping on the structural and optical properties of NiO thin films. *Optics & Laser Technology*, 146, 107579.
- [13] Mateos, D., Valdez, B., Castillo, J. R., Nedev, N., Curiel, M., Perez, O., ... & Tiznado, H. (2019). Synthesis of high purity nickel oxide by a modified sol-gel method. *Ceramics International*, 45(9), 11403-11407.

- [14] [Zhang, Y., Ji, T., Zhang, W., Guan, G., Ren, Q., Xu, K., ... & Hu, J. (2017). A self-powered broadband photodetector based on an n-Si (111)/p-NiO heterojunction with high photosensitivity and enhanced external quantum efficiency. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(47), 12520-12528.
- [15] Sasi, B., Gopchandran, K. G., Manoj, P. K., Koshy, P., Rao, P. P., & Vaidyan, V. K. (2002). Preparation of transparent and semiconducting NiO films. *Vacuum*, 68(2), 149-154.
- [16] Zhang, J. (2019). Sputter Coating Advantages vs. Disadvantages. Stanford advanced materials <http://www.sputtering-targets.net/blog/sputter-coating-advantages-vs-disadvantages>
- [17] Tsai, S. Y., Hon, M. H., & Lu, Y. M. (2011). Fabrication of transparent p-NiO/n-ZnO heterojunction devices for ultraviolet photodetectors. *Solid-State Electronics*, 63(1), 37-41.
- [18] Macdonald, T. J., Xu, J., Elmas, S., Mange, Y. J., Skinner, W. M., Xu, H., & Nann, T. (2014). NiO Nanofibers as a Candidate for a Nanophotocathode. *Nanomaterials*, 4(2), 256-266. Pag 256.
- [19] Shan, F., Liu, A., Zhu, H., Kong, W., Liu, J., Shin, B., ... & Liu, G. (2016). High-mobility p-type NiO x thin-film transistors processed at low temperatures with Al₂O₃ high-k dielectric. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(40), 9438-9444.
- [20] Jiang, J., Wang, X., Zhang, Q., Li, J., & Zhang, X. X. (2013). Thermal oxidation of Ni films for p-type thin-film transistors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(18), 6875-6878.
- [21] Yang, J. L., Lai, Y. S., & Chen, J. S. (2005). Effect of heat treatment on the properties of non-stoichiometric p-type nickel oxide films deposited by reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 488(1-2), 242-246.
- [22] Wasa, K., Kitabatake, M., & Adachi, H. (2004). Thin film materials technology: sputtering of control compound materials. Springer Science & Business Media.
- [23] Depla, D., & Mahieu, S. (2008). Reactive sputter deposition (Vol. 109, p. 140). Berlin: Springer.
- [24] Behrisch, R., & Wittmaack, K. (Eds.). (1981). Sputtering by particle bombardment. Experiments and computer calculations from threshold to MeV Energies (Vol. 1, pp. 9-64). Berlin: Springer-Verlag.
- [25] Berg, S., & Nyberg, T. (2005). Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. *Thin solid films*, 476(2), 215-230.
- [26] Andreeta, M. (Ed.). (2012). Crystallization: Science and Technology. BoD—Books on Demand.
- [27] Fitzpatrick, R. (2014). Plasma physics: an introduction. Crc Press].
- [28] Speranza, G., Liu, W., & Minati, L. (2019). Applications of Plasma Technologies to Material Processing. CRC Press.].
- [29] Rossnagel, S. M. (2003). Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(5), S74-S87.

- [30] Martin, P. M. (2009). Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology. William Andrew
- [31] Lundin, D., Minea, T., & Gudmundsson, J. T. (Eds.). (2019). High Power Impulse Magnetron Sputtering: Fundamentals, Technologies, Challenges and Applications. Elsevier.
- [32] Behrisch, R. (1981). Sputtering by particle bombardment I. Physical sputtering of single-element solids, Vol. 47. Springer.
- [33] Sigmund, P. (1969). Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. Physical review, 184(2), 383.
- [34] Mahan, J. E., & Vantomme, A. (1997). A simplified collisional model of sputtering in the linear cascade regime. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 15(4), 1976-1989.
- [35] Laegreid, N., & Wehner, G. K. (1961). Sputtering yields of metals for Ar⁺ and Ne⁺ ions with energies from 50 to 600 eV. Journal of Applied Physics, 32(3), 365-369.
- [36] Sarkar, J. (2010). Sputtering materials for VLSI and thin film devices. William Andrew
- [37] Hughes, H. (27 October 2016). What is RF Sputtering? The global source Semicore. <http://www.semicore.com/news/92-what-is-rf-sputtering>
- [38] Bunshah, R. F., & Weissmantel, C. (Eds.). (2001). Handbook of hard coatings (Vol. 3, pp. 77-107). Park Ridge, NJ: Noyes publications.
- [39] Thornton, J. A. (1975). Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings. Journal of Vacuum Science and Technology, 12(4), 830-835
- [40] Hinrichs, K., & Eichhorn, K. J. (Eds.). (2014). Ellipsometry of functional organic surfaces and films (Vol. 52). Berlin: Springer.
- [41] Goldstein, D. H. (2017). Polarized light. CRC press
- [42] Faraldos, M., & Goberna, C. (2021). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Técnicas de análisis y caracterización de materiales, 1-1052.
- [43] Azzam, R. M., Bashara, N. M., & Ballard, S. S. (1978). Ellipsometry and polarized light. Physics Today, 31(11), 72
- [44] Weinstein, L. A. (1988). Electromagnetic waves. Radio i svyaz', Moscow
- [45] Tompkins, H. G., & Hilfiker, J. N. (2015). Spectroscopic Ellipsometry: Practical Application to Thin Film Characterization. Momentum Press.
- [46] complete ease manual, 2011.
- [47] Fujiwara, H. (2007). Spectroscopic ellipsometry: principles and applications. John Wiley & Sons

- [48] Gong, J., & Krishnan, S. (2019). Mathematical modeling of dye-sensitized solar cells. In *Dye-Sensitized Solar Cells* (pp. 51-81). Academic Press
- [49] Tompkins, H., & Irene, E. A. (2005). *Handbook of ellipsometry*. William Andrew.
- [50] J. W. Co., «J.A. Woollam Ellipsometry Solutions,» J.A. Woollam Co., (2022). <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial/ellipsometrymeasurement>
- [51] Schatten, H. (Ed.). (2012). *Scanning electron microscopy for the life sciences*. Cambridge University Press.
- [52] Reimer, L. (2000). *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*.
- [53] Egerton, R. F. (2005). *Physical principles of electron microscopy* (Vol. 56). New York: Springer
- [54] Ul-Hamid, A. (2018). *A beginners' guide to scanning electron microscopy* (Vol. 1, p. 402). Cham: Springer International Publishing
- [55] Adixen by Alcatel Vacuum Technology. (04/2008). User's manual: Rotatory vane pumps.
- [56] Adixen by Alcatel Vacuum Technology. (03/2007). User's manual: Turbomolecular pumps.
- [57] Halimah, M. K., Faznny, M. F., Azlan, M. N., & Sidek, H. A. A. (2017). Optical basicity and electronic polarizability of zinc borotellurite glass doped La³⁺ ions. *Results in physics*, 7, 581-589.
- [58] Usha, K. S., Sivakumar, R., & Sanjeeviraja, C. (2013). Optical constants and dispersion energy parameters of NiO thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering technique. *Journal of Applied Physics*, 114(12), 123501.
- [59] Sawaby, A., Selim, M. S., Marzouk, S. Y., Mostafa, M. A., & Hosny, A. (2010). Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 405(16), 3412-3420.
- [60] El-Nahass, M. M., Emam-Ismail, M., & El-Hagary, M. (2015). Structural, optical and dispersion energy parameters of nickel oxide nanocrystalline thin films prepared by electron beam deposition technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 646, 937-945.
- [61] Gowthami, V., Meenakshi, M., Perumal, P., Sivakumar, R., & Sanjeeviraja, C. (2014). Optical dispersion characterization of NiO thin films prepared by nebulized spray technique. *Int. J. ChemTech Res*, 6(13), 5196-5202
- [62] Wang, H., Wu, G., Cai, X. P., Zhao, Y., Shi, Z. F., Wang, J., ... & Du, G. T. (2012). Effect of growth temperature on structure and optical characters of NiO films fabricated by PA-MOCVD. *Vacuum*, 86(12), 2044-2047.
- [63] Shaaban, E. R., Kaid, M. A., & Ali, M. G. S. (2014). X-ray analysis and optical properties of nickel oxide thin films. *Journal of alloys and compounds*, 613, 324-329
- [64] Reddy, A. M., Reddy, A. S., Lee, K. S., & Reddy, P. S. (2011). Growth and characterization of NiO thin films prepared by dc reactive magnetron sputtering. *Solid State Sciences*, 13(2), 314-320.