

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA PROFESIONAL DE FISICA**



**“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA PARA EL  
MONITOREO DEL CRECIMIENTO DE UNA PELICULA  
DELGADA, FABRICADA POR ROCIADO PIROLITICO”**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE  
LICENCIADO EN FÍSICA**

**GERMÁN YURI CÓMINA BELLIDO**

**2003**

**LIMA - PERÚ**

## INDICE

<b>1. RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b>	<b>2</b>
<b>3. MARCO TEORICO.</b>	<b>4</b>
3.1 Técnica de rociado pirolítico usada para la fabricación de películas delgadas.	4
3.2 Técnicas y dispositivos usados para la medición del espesor de una película delgada.	6
3.3 Reflexión y transmisión de un haz láser sobre una película delgada transparente.	8
3.4 Desfasaje de una onda electromagnética producida, por la reflexión en una película.	10
3.5 Análisis de la reflexión y transmisión de una onda electromagnética en una película delgada de un solo recubrimiento mediante el método matricial.	11
3.6. Cálculo de la reflectancia y transmitancia de una película delgada basado en el método matricial.	16
3.7 Cálculo aproximado del espesor de una película delgada e índice de refracción, en base a los valores reflectancia normalizada y tiempo medidos in-situ.	18
3.8. Reflectancia de una película delgada absorbente calculada con el método de suma de múltiples interferencias, cálculo del índice de refracción, espesor y rugosidad.	21

3.9 Uso de un espectrofotómetro para la medición de la reflectancia difusa.	24
3.10 Determinación del espesor de una película por profilometría.	26
3.11 Determinación del espesor de una película por microscopía electrónica de barrido.	27
<b>4. TRABAJO EXPERIMENTAL.</b>	<b>30</b>
4.1 implementación del equipo de depósito por rociado pirolítico.	30
4.2. Estructura metálica, control de temperatura y sistema neumático.	32
4.3. Sistema óptico y electrónico.	34
4.3.1. Láser.	34
4.3.2. Cabezal óptico.	34
4.3.3. Controlador del motor.	36
4.3.4. Tarjeta de adquisición.	37
4.3.5. Sensores de posición.	37
4.4 Cálculo del espesor de una película delgada en base a las medidas reflectancia y tiempo in-situ.	38
4.5. Software de adquisición y control.	42
4.6. Identificación de los elementos que interfieren con la medición.	43
4.6.1 Variación de la intensidad del láser.	43
4.6.2 Efecto de la nube de solución precursora.	44
4.6.3 Efecto de la temperatura.	45

4.7. Preparación de la solución precursora de $C_4H_6O_4Zn$ y de los sustratos de vidrio.	46
4.7.1 Preparación del precursor.	46
4.7.2 Tratamiento de los sustratos.	47
4.8. Parámetros de fabricación de las películas de ZnO y gráficas de reflectancia vs tiempo.	52
4.8.1. Sobre sustrato de silicio.	53
4.8.2. Sobre vidrio.	53
4.9. Gráficas obtenidas con el Sistema para el Monitoreo del Crecimiento de una Película Delgada (SAMC) para los diferentes conjuntos de películas delgadas.	56
4.9.1. Para una película de ZnO sobre silicio.	56
4.9.2. Para películas sobre vidrio.	56
4.10. Determinación del espesor y propiedades ópticas.	66
4.11. Determinación de la variación temporal del perfil medio de la película durante su crecimiento.	75
4.12. Micrografías SEM.	79
4.12.1. Micrografías de la sección transversal para el conjunto 1.	79
4.12.2. Micrografías de la sección transversal para el conjunto 2.	80
4.12.3 Micrografía SEM de la superficie de las películas delgadas del conjunto 2.	81

4.13. Medición del espesor de las películas delgadas del conjunto 2 por profilometría.	82
4.14 Medición del espesor usando las micrografías de sección transversal para el conjunto 2.	83
4.15. Medición de la reflectancia difusa para las películas del conjunto 2.	84
4.16 Gráfico comparativo entre diferentes técnicas.	84
<b>5. DISCUSION.</b>	<b>85</b>
5.1. Comportamiento de la reflectancia en función del tiempo.	85
5.2 Perfil de la Película.	86
5.3 Parámetros ópticos.	86
5.4 Variación de la reflectancia con la temperatura.	86
<b>6. CONCLUSIONES.</b>	<b>87</b>
<b>7. TRABAJO FUTURO.</b>	<b>88</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>89</b>
<b>9. ANEXOS.</b>	<b>91</b>
9.1 Anexo 1. Transformación de las expresiones (39) y (40) en (41) y (42).	91
9.2 Anexo 2. Características de la tarjeta de adquisición DAS 1600.	95
9.3 Anexo 3. Programa del PIC 16F84, para el sistema de posicionamiento.	97

9.4 Anexo 4.	
Diagrama de flujo del software desarrollado.	101
9.5 Anexo 5.	
Proceso de Normalización de la referencia	107
9.6 Anexo6.	
Circuito de polarización de los foto transistores	109

-----

## 1. RESUMEN.

Se ha desarrollado un sistema que permite monitorear el crecimiento, obtener el espesor, el índice de refracción, la rugosidad y el perfil de una película delgada fabricada por rociado pirolítico.

El sistema se basa en medir la reflexión de un láser sobre un sistema película-sustrato; el patrón de interferencia obtenido durante el depósito de la película, se usa para calcular el espesor, la rugosidad y el índice de refracción de la película. Midiendo el patrón de interferencia para siete puntos separados 0.5 cm sobre la película, es posible obtener el perfil de la película.

La confiabilidad del equipo fue probada fabricando películas de ZnO, depositadas sobre vidrio. Se comprobó que los valores del espesor calculados con el equipo se acercan bastante a los valores obtenidos por perfilometría y por microscopía electrónica de barrido de la sección transversal.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido, para analizar la superficie de las películas. Las micrografías muestran que la superficie está formada por partículas de aproximadamente 200 nm de tamaño y además el tamaño se incrementa cuando la película es más gruesa. Este hecho se relaciona con un incremento de la rugosidad obtenida con el equipo fabricado.

## 2. INTRODUCCION.

El espesor de una película delgada es un parámetro importante a monitorear y controlar; en la fabricación de películas delgadas. El experimentador utilizando la información en tiempo real puede optimizar, corregir o detener el proceso de fabricación.

Además con la información del espesor es posible obtener otros parámetros importantes como la razón de depósito.

Existen diferentes técnicas para la determinación in-situ de las películas delgadas como interferometría láser [1,2], reflectometría láser [3,4,5], elipsometría [6], etc.

Estas técnicas han sido utilizadas para la determinación del espesor de películas fabricadas por diferentes métodos de fabricación de películas delgadas como la deposición con vapor químico (CVD)[7,8], “molecular beam epitaxy” [9], etc.

Sin embargo hasta donde se tiene conocimiento no existe ninguna publicación relacionada con el estudio del crecimiento de películas por rociado pirolítico usando reflectometría láser in – situ.

La reflectometría láser se basa en la medición de la intensidad de un rayo láser reflejado de un sustrato, sobre el cual está creciendo una película delgada.

La reflectancia especular oscila debido a la interferencia que ocurre cuando la película crece.

El aporte de la presente tesis es construir un sistema capaz de monitorear el espesor in situ de una película delgada, obtenida por la técnica de rociado pirolítico, usando reflectometría láser. Además de realizar un estudio del crecimiento de películas fabricadas por rociado pirolítico.



Todas las dificultades encontradas durante el desarrollo del proyecto fueron superadas; como por ejemplo debido de que el depósito se realiza a presión atmosférica sobre un sustrato de vidrio, la luz del láser se dispersa debido a la nube formada por la solución precursora nebulizada. Además en los sustratos de vidrio se tiene una interferencia debido a la interferencia luminosa del láser entre las dos caras del sustrato de vidrio, provocada por las fluctuaciones térmicas.

-----

### **3. MARCO TEORICO.**

#### **3.1 TÉCNICA DE ROCIADO PIROLÍTICO USADA PARA LA FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.**

La técnica de rociado pirolítico ha sido durante las últimas tres décadas, una de las técnicas más usadas para la fabricación de materiales en forma de película delgada [10].

En el proceso de depósito, una solución llamada “solución precursora” se nebuliza usando un nebulizador, luego la solución nebulizada se transporta hacia el sustrato caliente con ayuda de un gas (por ejemplo aire); de tal manera que llega al sustrato en forma de pequeñas gotas.

El soluto de la solución reacciona, de manera que forma un compuesto químico en la superficie del sustrato. Los componentes químicos de la solución precursora se seleccionan tal que los productos no deseados en la reacción química sean volátiles a la temperatura de deposición.

En la Figura 3.1 se muestra un sistema típico de rociado pirolítico. Consiste en un nebulizador, solución precursora la cual se coloca dentro del pulverizador, un horno que mantiene al sustrato a una temperatura constante, con un controlador de temperatura. También el sistema consta de una tobera, que guía el flujo de gotas de solución hacia el sustrato. Se tiene también un sistema neumático el cual permite controlar la presión y flujo del aire que va hacia el nebulizador.

Además el sistema cuenta con una base móvil, la cual permite que el flujo de gotas llegue a todo el sustrato de forma uniforme, con lo cual se favorece el crecimiento uniforme de la película delgada en la fabricación.

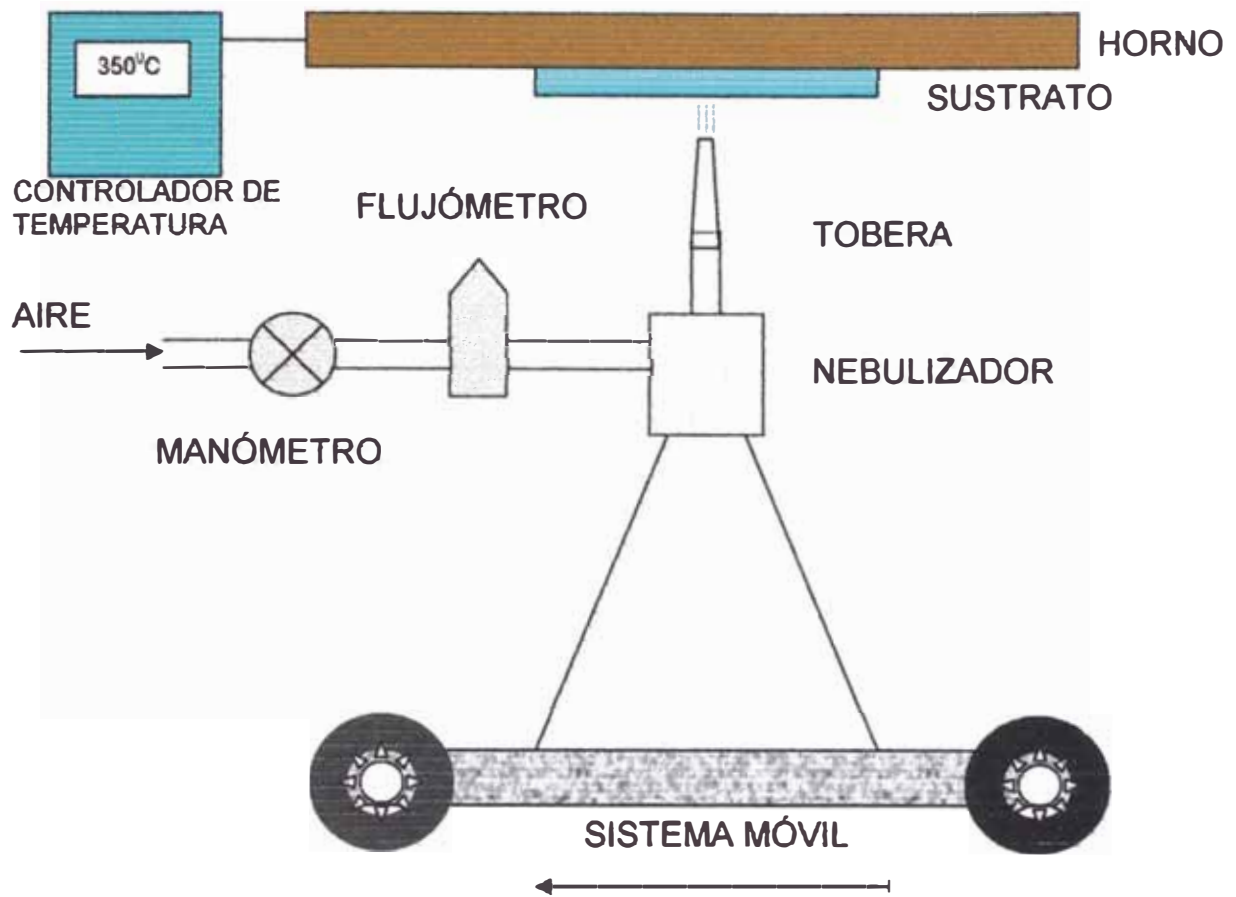


Figura 3.1. Sistema clásico de fabricación de películas delgadas por rociado pirolítico.

Basado en el esquema de la Figura 3.1, en el Laboratorio de Películas Delgadas de la UNI, se desarrolló el sistema de fabricación que se muestra en la Figura 3.2.



Figura 3.2. Sistema de fabricación de películas delgadas de nuestro laboratorio, antes de implementar el sistema de monitoreo in-situ.

Fabricando películas delgadas por el sistema de rociado pirolítico, las propiedades de la película delgada fabricada dependen, de la razón de rociado, de la temperatura del sustrato, del ambiente de formación, del gas portador (en el presente trabajo el gas portador es aire) y del tamaño de las gotas [10].

El espesor de la película depende de la distancia de separación tobera  $N$  sustrato (ver Figura 1), de la temperatura del sustrato, de la concentración de la solución precursora y cantidad de la solución precursora rociada [10].

El aporte del presente trabajo es construir un sistema de fabricación de película delgada por rociado pirolítico y además dotarlo de un sistema que permita monitorear el espesor de la película, además se realizó una ampliación al software desarrollado para obtener el perfil.

### **3.2 TÉCNICAS Y DISPOSITIVOS PARA LA MEDICIÓN DEL ESPESOR DE UNA PELÍCULA DELGADA.**

Existen varias formas de medir el espesor de una película delgada durante su formación [11]:

1. *Medición del espesor usando Microbalanzas y Cristales de oscilación:* mediante ésta técnica se aplica una señal eléctrica de frecuencia variable, de tal manera que el cristal resuena a una cierta frecuencia. Luego cuando se deposita material sobre el cristal; presenta un corrimiento de su frecuencia de resonancia el cual es función de la cantidad de material depositado.

Éste método no se usó en el proyecto desarrollado pues el corrimiento de frecuencia es sensible a la temperatura y por tanto puede afectar en la reproducibilidad de la medida.

2. *Medición del espesor por el método de stylus:* Es un método mecánico que se detalla en la sección 3.10 del marco teórico.

3. *Medición del espesor usando propiedades eléctricas:* se puede medir el espesor de la película midiendo la variación de la resistencia eléctrica de la muestra durante su crecimiento o midiendo la variación de la capacitancia entre el sustrato y la película; para ello se requiere de un circuito oscilador. Esta variación de la resistencia y capacitancia está en función del espesor. No se usó esta técnica debido a que la temperatura de trabajo, (entre 100°C y 500°C) interfiere con la medición de la conductividad.

4. *Medición del espesor utilizando arreglos ópticos:* Se utiliza la elipsometría, la absorción o la interferencia, la cual se obtiene midiendo la transmitancia o la reflectancia. En el presente trabajo se eligió medición del espesor en base a la medición a la reflectancia, debido a su simplicidad y a que el sustrato necesariamente yace sobre el horno con lo cual las medidas de transmitancia in situ quedan descartadas.

5. *Usando rayos X:* Midiendo la difracción de un rayo x que incide sobre la muestra para diferentes ángulos de incidencia, es posible obtener el espesor de la película; haciendo un gráfico logaritmo neperiano de la intensidad versus el ángulo de incidencia; de tal manera que en ese gráfico, si se toma el valor del ángulo de incidencia a dos picos consecutivos  $\theta_m$  y  $\theta_{m+1}$ ; y teniendo el valor de la longitud de onda del rayo x,  $\lambda$ , es posible hallar el valor del espesor de la película con la ecuación:

$$d_1 \approx \frac{\lambda}{2\theta_{m+1} - \theta_m} \quad (1)$$

6. *Método Nuclear:* Se hace incidir partículas alfa al conjunto película-sustrato. Luego se cuentan las partículas  $\alpha$  que regresan del sistema película-sustrato (Retrodispersión de Rutherford) y se mide su energía, obteniendo un gráfico como se muestra en la Figura 3.3.

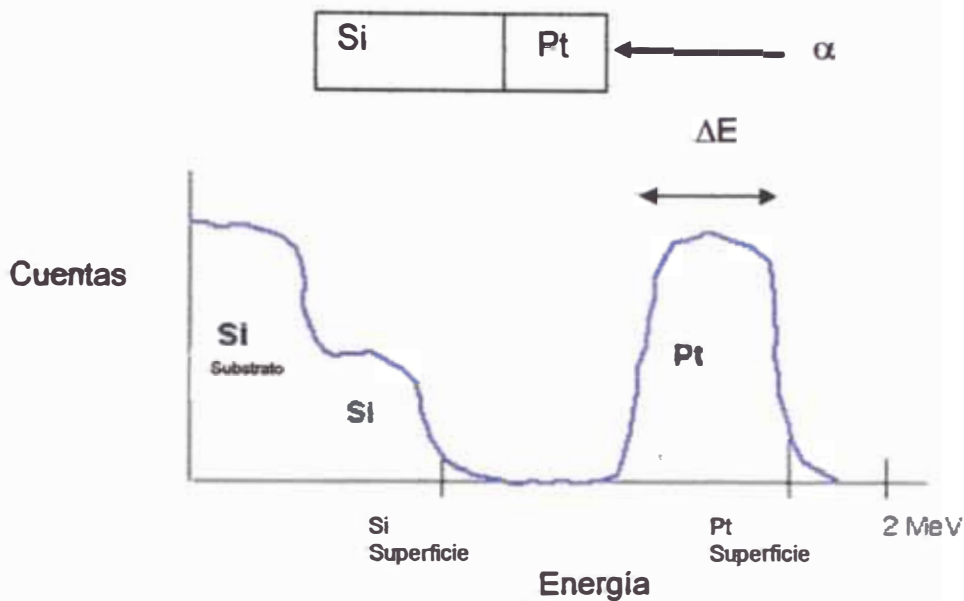


Figura 3.3 Gráfico, número de cuentas de las partículas que regresan del sistema sustrato-película vs. energía de la partícula.

De tal manera que la diferencia de energía del ancho del pico de Pt ( $\Delta E$ ) es proporcional al espesor de la película de Pt.

### 3.3 REFLEXIÓN Y TRANSMISIÓN DE UN HAZ LÁSER SOBRE UNA PELÍCULA DELGADA TRANSPARENTE.

Si un rayo de luz de intensidad  $I$ , incide sobre una película delgada con índice de refracción  $n_1$ , de coeficiente de extinción  $k$  y espesor  $d_1$ ; la interacción genera los rayos de luz: transmitido ( $\mathcal{T}$ ), reflejado ( $\mathcal{R}$ ), absorbido ( $\mathcal{A}$ ), y un conjunto de rayos dispersados  $\mathcal{S}_i$ , cuya intensidad está determinada por la rugosidad de la superficie (ver Figura 3.4).

Además el material puede absorber parte de la radiación incidente, de tal manera que se cumple la igualdad:

$$I = \mathcal{T} + \mathcal{R} + \mathcal{A} + \sum \mathcal{S}_i \quad (2)$$

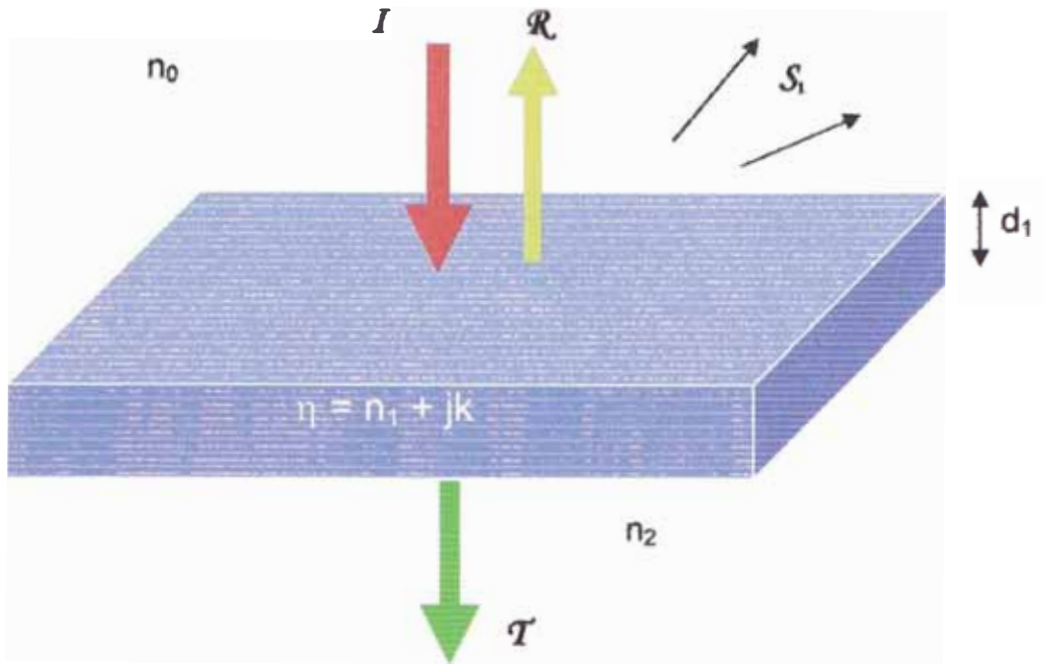


Figura 3.4. En la Figura se muestra los rayos Transmitido ( $\mathcal{T}$ ), reflejado ( $\mathcal{R}$ ) y un conjunto de rayos de dispersados ( $\mathcal{S}$ ), generados luego de que el rayo de luz incidente ( $\mathcal{I}$ ) interactúa con el medio de índice de refracción complejo  $n_1+jk$ .

Si suponemos que la superficie del material es especular, entonces se cumplirá [12]:

$$I = \mathcal{T} + \mathcal{R} + \mathcal{A} \quad (3)$$

Se define la transmitancia T como:

$$T = \mathcal{T} I^{-1} \quad (4)$$

Se define la Reflectancia R como:

$$R = \mathcal{R} I^{-1} \quad (5)$$

### 3.4 DESFASAJE DE UNA ONDA ELECTROMAGNÉTICA PRODUCIDA, POR LA REFLEXIÓN EN UNA PELÍCULA.

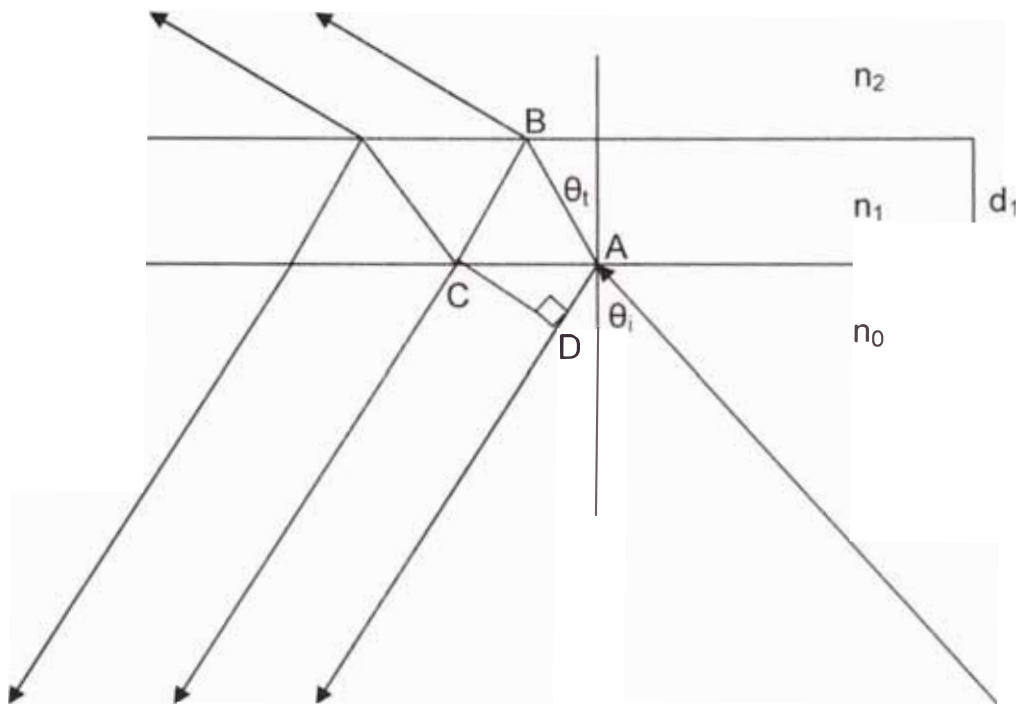


Figura 3.5 Detalle de los rayos reflejados y transmitidos por una película delgada.

La diferencia entre los caminos ópticos de los dos primeros rayos reflejados (ver Figura 3.5) está dado por:

$$\Delta = n [\overline{AB} + \overline{BC}] - n_0 [\overline{AD}] \quad (6)$$

Pero  $\overline{AB} = \overline{BC}$  y además  $d_1 = \overline{AB} \cos \theta_t$ , por tanto  $\Delta$  queda como:

$$\Delta = \frac{2n_1 d_1}{\cos \theta_t} - n_0 (\overline{AD}) \quad (7)$$

Pero además:

$$\overline{AD} = \overline{AC} \sin \theta_t \quad (8)$$

Usando la ley de Snell se tiene que:

$$n_0 \sin \theta_i = n_1 \sin \theta_t, \quad (9)$$

Si  $\theta_i = 0$  rad entonces  $\theta_t = 0$  rad.



Y además:

$$\overline{AD} = \overline{AC} \frac{n_1}{n_0} \text{Sen}\theta_i, (10)$$

Donde se tiene que  $\overline{AC} = 2d_1 \text{Tan}\theta_i, (11)$

Por tanto la diferencia de camino óptico será:

$$\Delta = \frac{2n_1 d}{\text{Cos}\theta_i} (1 - \text{Sen}^2\theta_i) (12)$$

$$\Delta = 2n_1 d_1 \text{Cos}\theta_i (13)$$

El desfase de la onda asociado con la diferencia de camino óptico será:

$$k_0 \Delta = k_0 2n_1 d_1 \text{Cos}\theta_i (14)$$

Donde  $k_0$  es el número de onda, para la onda incidente.

### 3.5 ANÁLISIS DE LA REFLEXIÓN Y DE LA TRANSMISIÓN DE UNA ONDA ELECTROMAGNÉTICA EN UNA PELÍCULA DELGADA DE UN SOLO RECUBRIMIENTO MEDIANTE EL MÉTODO MATRICIAL.

Las películas estudiadas en la presente tesis fueron películas delgadas de ZnO crecidas sobre un sustrato de vidrio. Es por ello que en el análisis teórico se obtienen las expresiones de la reflectancia y la transmitancia de una película delgada crecida sobre un sustrato.

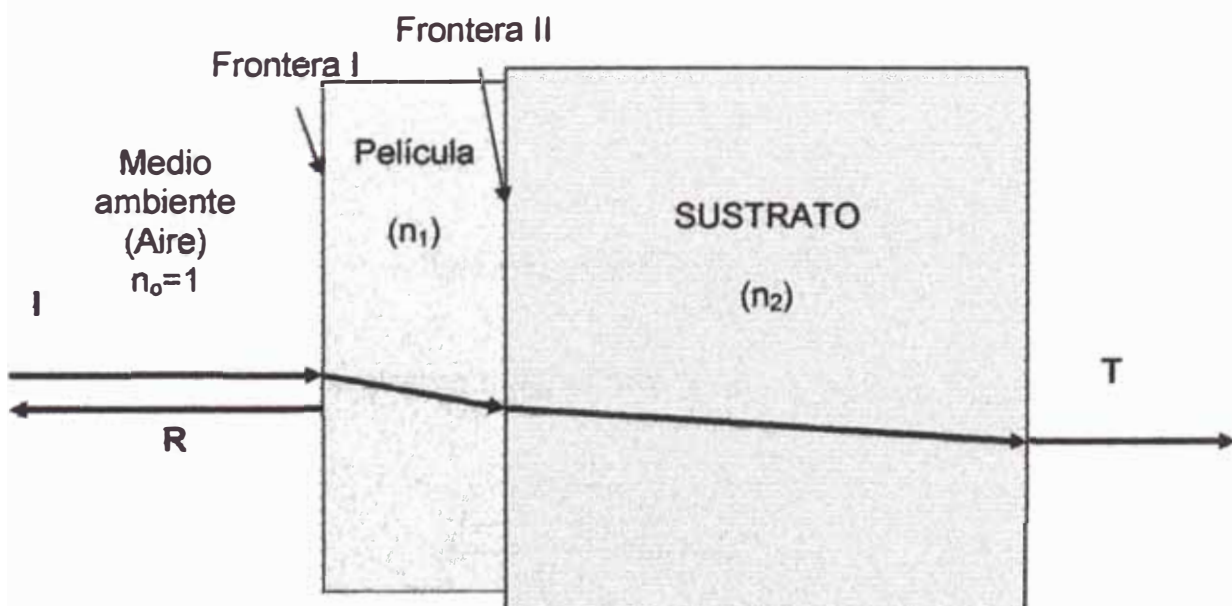


Figura 3.6. Sistema medio ambiente-película-sustrato,  $n_0, n_1, n_2$  índice de refracción de cada uno de los medios. También se ilustran los rayos de la onda incidente (I), reflejada (R) y transmitida (T).

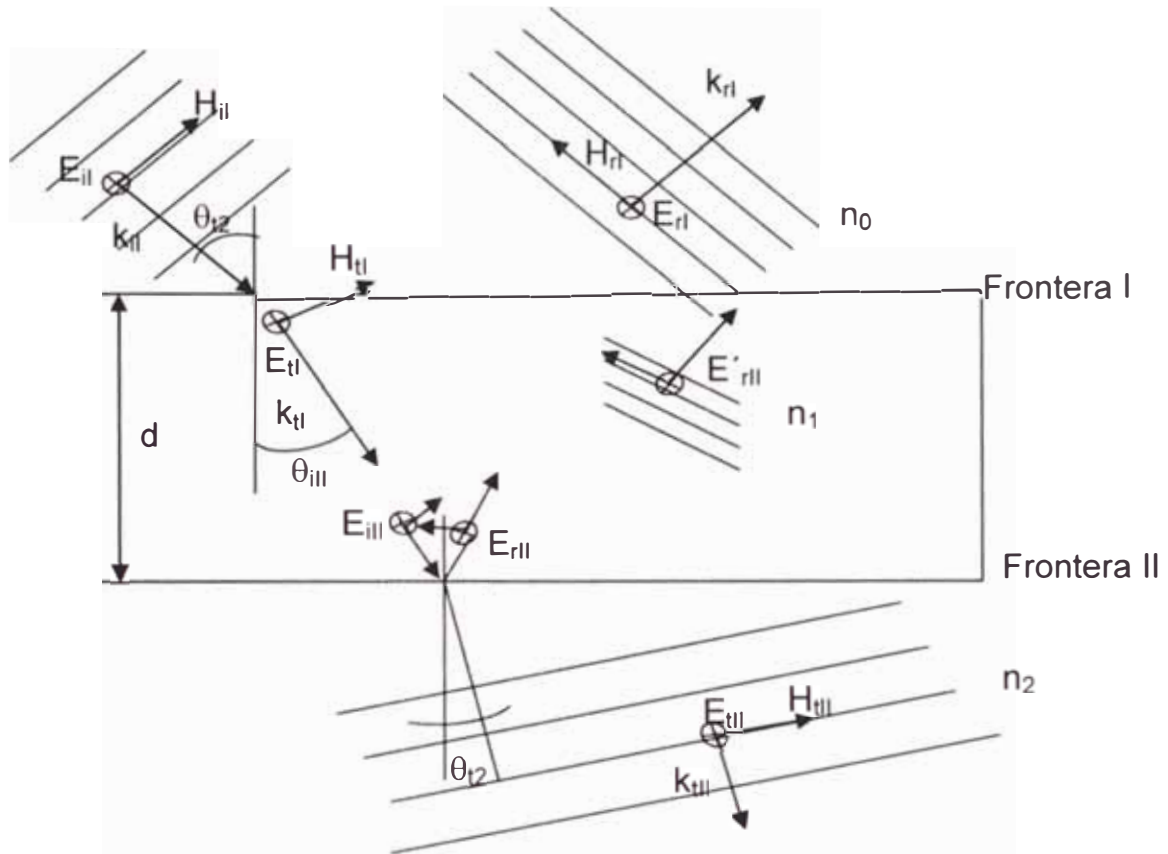


Figura 3.7. Visualización de las componentes normales y tangenciales de los campos eléctrico y de inducción magnética en las fronteras I y II.

Las componentes tangenciales de los campos eléctricos (E) y de inducción magnética (H) deben ser continuas en ambos lados de las fronteras I y II, ver Figura 3.7, por tanto.

En la frontera I.

$$E_t = E_{i1} + E_{r1} = E_{t1} + E'_{r11} \quad \dots(15)$$

Debido a que para medios no magnéticos:

$$\vec{H} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n \hat{k} \times \vec{E} \quad (16)$$

$$H_I = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (E_{il} - E_{rl}) n_0 \cos \theta_{il} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (E_{il} - E_{rII}) n_1 \cos \theta_{iII} \quad (17)$$

En la frontera II

$$E_{II} = E_{iII} + E_{rII} = E_{tII} \quad (18)$$

$$H_{II} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (E_{il} - E_{rII}) n_1 \cos \theta_{iII} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_{tII} n_2 \cos \theta_{iII} \quad (19)$$

Una onda que cruza un sustrato una vez sufre un desfase de  $k_0(2n_1d\cos\theta_{iII})/2$  el cual se indica por  $k_0h$  de tal manera que:

$$E_{tII} = E_{tI} e^{-jk_0h} \quad (20)$$

$$E_{rII} = E_{rI} e^{+jk_0h} \quad (21)$$

$$h = n_1 d_1 \cos \theta_{iII}, \quad k_0 = 2\pi/\lambda$$

$\lambda$ : Longitud de onda.

$d_1$ : Espesor de la película.

$n_1$ : Índice de refracción de la película.

Pero

$$E_{II} = E_{tII} e^{-jk_0 h} + E_{rII} e^{+jk_0 h} \quad (22)$$

Combinando las ecuaciones (17) y (19) se tiene que:

$$H_{II} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (E_{tII} e^{-jk_0 h} - E_{rII} e^{+jk_0 h}) n_1 \cos \theta_{III} \quad (23)$$

Despejando de las ecuaciones (22) y (23) los factores  $E_{tII}$  y  $E_{rII}$  y reemplazándolos en las ecuaciones (18) y (17) da como resultado:

$$E_I = E_{II} \cos k_0 h + H_{II} (j \operatorname{sen} k_0 h) / Y_1 \quad (24)$$

$$H_I = E_{II} Y_1 j \operatorname{sen} k_0 h + H_{II} \cos k_0 h \quad (25)$$

Donde  $Y_1 \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1 \cos \theta_{III} \quad (26)$

Denotando matricialmente las ecuaciones (24) y (25) se obtiene la siguiente igualdad matricial.

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos k_0 h & (j \operatorname{sen} k_0 h) / Y_1 \\ Y_1 j \operatorname{sen} k_0 h & \cos k_0 h \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{II} \\ H_{II} \end{bmatrix} \quad (27)$$

Sea la matriz M:

$$M \equiv \begin{bmatrix} \cos k_0 h & \frac{(j \operatorname{sen} k_0 h)}{Y_1} \\ Y_1 j \operatorname{sen} k_0 h & \cos k_0 h \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \quad (28)$$

A la matriz M se le conoce como la *matriz característica* del sistema y relaciona los campos de los límites adyacentes.

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} E_{II} \\ H_{II} \end{bmatrix} \quad (29)$$

Considerando

$$Y_0 \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_0 \operatorname{Cos} \theta_{0I} \quad (30)$$

$$Y_2 \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_2 \operatorname{Cos} \theta_{2II} \quad (31)$$

La ecuación (29) se transforma en:

$$\begin{bmatrix} E_{iI} + E_{rI} \\ (E_{iI} - E_{rI}) Y_0 \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} E_{iII} \\ E_{iII} Y_s \end{bmatrix} \quad (32)$$

Definiendo:  $r = \frac{E_{rI}}{E_{iI}} \quad (33)$     y     $t = \frac{E_{rII}}{E_{iII}} \quad (34)$

Desarrollando las matrices se tiene que:

$$1 + r = m_{11} t + m_{12} Y_s t \quad \text{y} \quad (1 - r) Y_0 = m_{21} t + m_{22} Y_s t$$

Por tanto:

$$r = \frac{Y_0 m_{11} + Y_0 Y_s m_{12} - m_{21} - Y_s m_{22}}{Y_0 m_{11} + Y_0 Y_s m_{12} + m_{21} + Y_s m_{22}} \quad (35)$$

$$t = \frac{2Y_0}{Y_0 m_{11} + Y_0 Y_s m_{12} + m_{21} + Y_s m_{22}} \quad (36)$$

La reflectancia es por tanto  $R = r^* \cdot r$  y la transmitancia es  $T = t^* \cdot t$ .

### 3.6. CÁLCULO DE LA REFLECTANCIA Y DE LA TRANSMITANCIA DE UNA PELÍCULA DELGADA BASADO EN EL MÉTODO MATRICIAL.

Reemplazando los valores de Y y m en la ecuación 35 se tiene que:

$$r = \frac{\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_0 \cos \theta_{i1} \cos k_0 h + \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_0 \cos \theta_{i1} \sqrt{\frac{\epsilon_{11}}{\mu_0}} n_2 \cos \theta_{t1} \frac{(j \operatorname{sen} k_0 h)}{\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1 \cos \theta_{t1}} - \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1 \cos \theta_{t1} j \operatorname{sen} k_0 h - \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_2 \cos \theta_{t1} \cos k_0 h}{\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_0 \cos \theta_{i1} \cos k_0 h + \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_0 \cos \theta_{i1} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_2 \cos \theta_{t1} \frac{(j \operatorname{sen} k_0 h)}{\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1 \cos \theta_{t1}} + \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_1 \cos \theta_{t1} j \operatorname{sen} k_0 h + \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_2 \cos \theta_{t1} \cos k_0 h} \quad (37)$$

Cuando la incidencia es normal  $\theta_{i1} = \theta_{t1} = \theta_{t2} = 0$  por tanto

$$\cos \theta_{i1} = \cos \theta_{t1} = \cos \theta_{t2} = 1$$

Reemplazando este último valor en la igualdad (37) y eliminando los factores

$\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}$  se tiene y haciendo un cambio de variable  $\delta = k_0 h$ :

$$r = \frac{n_0 \cos \delta + n_0 n_2 \frac{(j \operatorname{sen} \delta)}{n_1} - n_1 j \operatorname{sen} \delta - n_2 \cos \delta}{n_0 \cos \delta + n_0 n_2 \frac{(j \operatorname{sen} \delta)}{n_1} + n_1 j \operatorname{sen} \delta + n_2 \cos \delta} \quad (38)$$

Efectuando  $R = r^* \cdot r$  y acomodando las expresiones se llega a:

$$R = \frac{n_1^2(n_0 - n_2)^2 \cos^2 \delta + (n_0 n_2 - n_1^2)^2 \operatorname{sen}^2 \delta}{n_1^2(n_0 + n_2)^2 \cos^2 \delta + (n_0 n_2 + n_1^2)^2 \operatorname{sen}^2 \delta} \quad (39)$$

De manera similar se obtiene la expresión para la Transmitancia; usando el hecho de que  $T = t^* \cdot t$  y la igualdad (36):

$$T = \frac{4n_0^2 n_1^2}{[n_1^2 n_0^2 + 2n_1^2 n_0 n_s + n_s^2 n_1^2] \cos^2 \delta + [n_0^2 n_s^2 + 2n_1^2 n_0 n_s + n_1^4] \operatorname{sen}^2 \delta} \quad (40)$$

Las expresiones (39) y (40) son equivalentes a las igualdades (41) y (42) respectivamente (anexo 1).

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_1^2 n_0 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_1^2 n_0 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta} \quad (41)$$

$$T = \frac{8n_1^2 n_0^2}{(n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta + 4n_1^2 n_0 n_s + (n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2)} \quad (42)$$

Donde para un haz con incidencia normal al sustrato:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1$$

$n_0$ : Índice de refracción del aire

$n_1$ : Índice de refracción de la película.

$n_2$ : Índice de refracción del sustrato.

$\lambda$ : Longitud de onda del Láser.

$d_1$ : Espesor de la película.

Si se hallan los máximos y mínimos de R usando  $\frac{\partial R}{\partial d} = 0$ , en un sistema donde los índices de refracción son constantes, la luz incidente es monocromática y solo varía el espesor (d) entonces en la gráfica R vs.  $d_1$  se tiene que:

Los máximos se dan cuando:

$$\text{Para } n_2 > n_1 > n_0 \text{ ó } n_2 < n_1 < n_0 \quad n_1 d_1 = (2m + 2) \frac{\lambda}{4} \quad (42 \text{ a})$$

$$\text{Y para: } n_2 > n_1 < n_0 \text{ ó } n_2 < n_1 > n_0 \quad n_1 d_1 = (2m + 1) \frac{\lambda}{4} \quad (42 \text{ b})$$

Los mínimos se dan cuando:

$$\text{Para } n_2 > n_1 > n_0 \text{ ó } n_2 < n_1 < n_0 \quad n_1 d_1 = (2m + 1) \frac{\lambda}{4} \quad (43 \text{ a})$$

$$\text{Y para: } n_2 > n_1 < n_0 \text{ ó } n_2 < n_1 > n_0 \quad n_1 d_1 = (2m + 2) \frac{\lambda}{4} \quad (43 \text{ b})$$

### **3.7 CÁLCULO APROXIMADO DEL ESPESOR DE UNA PELÍCULA DELGADA E ÍNDICE DE REFRACCIÓN, EN BASE A LOS VALORES DE REFLECTANCIA NORMALIZADA Y TIEMPO MEDIDOS IN-SITU.**

La ecuación (41), da los valores normalizados de la reflectancia.

Los máximos y mínimos del valor de la reflectancia definen una envolvente como se muestra en la Figura 3.8(a) y (b);



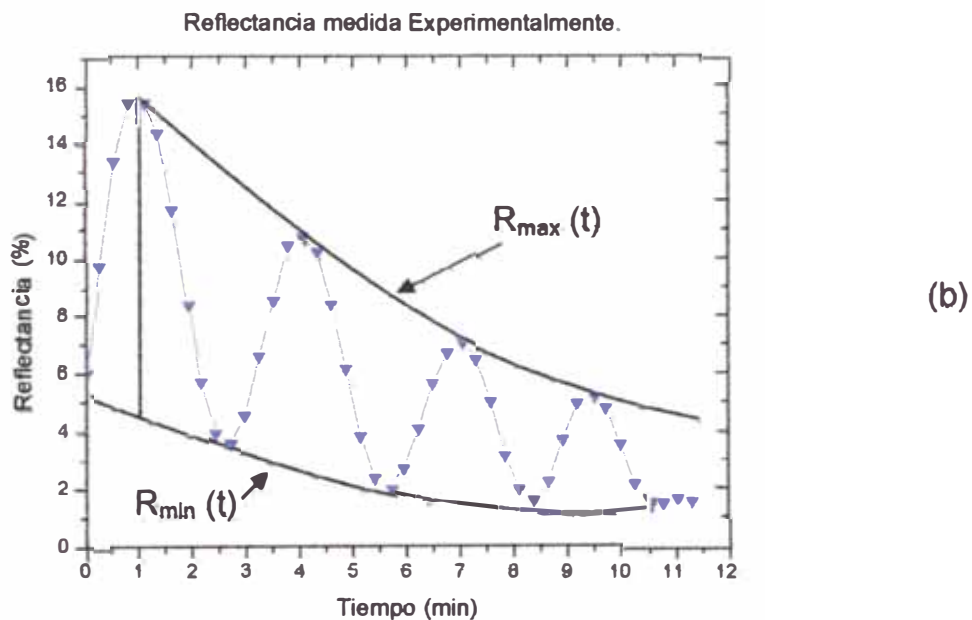
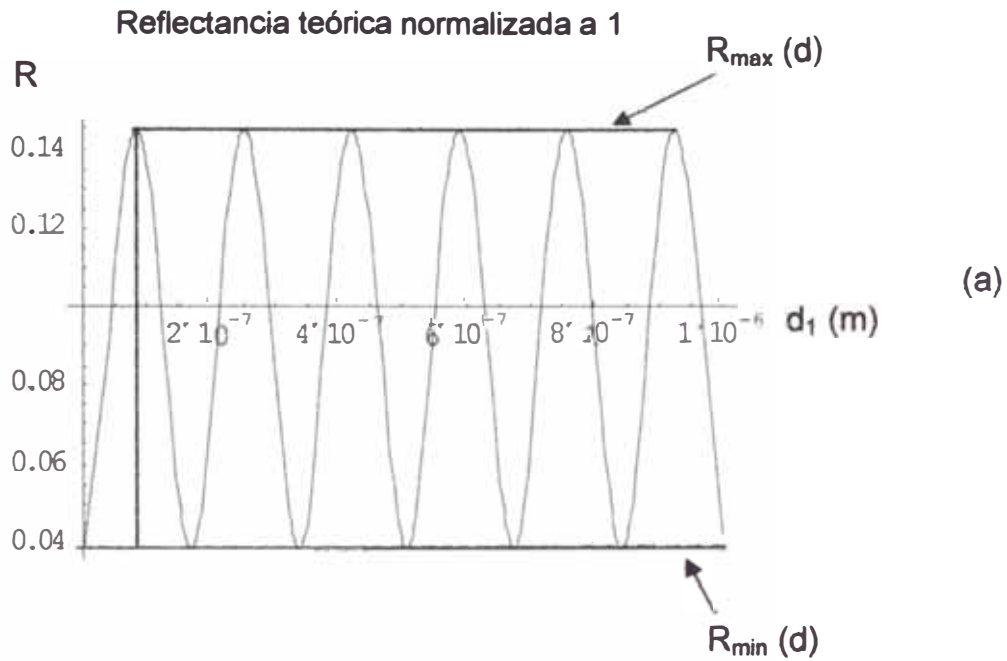


Figura 3.8. (a) Gráfica de la reflectancia vs. espesor realizada con la ecuación Ec.40; sustrato de vidrio ( $n_2=1.5$ ); película de ZnO ( $n_1=1.8$ ), fabricada por rociado pirolítico ( $n_0=1$ ). (b) Reflectancia normalizada, medida experimentalmente con el sistema desarrollado, sustrato de vidrio, película de ZnO, y fabricada por rociado pirolítico.

Considerando el caso de que el sistema Aire-ZnO-Vidrio, la oscilación máxima de la amplitud  $\Delta R$  de la reflectancia está dada por:

$$\Delta R = R_{\max} - R_{\min} = \frac{(n_1^2 - n_0 n_2)^2}{(n_1^2 + n_0 n_2)^2} - \frac{(n_0 - n_2)^2}{(n_0 + n_2)^2} \quad (44)$$

El índice de refracción del sustrato se puede calcular midiendo la transmitancia del mismo usando un espectrofotómetro [14]. De tal manera que el índice de refracción de la película se puede calcular usando la ecuación (44). Y luego con ese dato calcular el espesor de la película usando la ecuaciones 42 ó 43 según sea el caso.

Manifacier et al. [16] fue el primero en proponer que la envolvente de los máximos y mínimos, ver Figura 3.8, en un espectro de transmitancia vs. longitud de onda incidente son funciones continuas de la longitud de onda.

En el presente trabajo se propone un método análogo pero con la gráfica de la reflectancia normalizada respecto al tiempo [16]. Como se observa en la Figura 3.8 b, los máximos y mínimos definen curvas que envuelven a la gráfica  $R(t)$ .

Se define  $R_{\max}(t)$  a la ecuación de la curva definida por todos los máximos y  $R_{\min}(t)$  a la ecuación de la curva definida por todos los mínimos.

En todo instante  $t_i$  donde exista un máximo o un mínimo obtenido experimentalmente. La diferencia de valores máximos y mínimos de las envolventes es  $\Delta R = R_{\max}(t_i) - R_{\min}(t_i)$  [16][15].

Teniendo el valor de  $\Delta R$ , a través de la ecuación (44), es posible obtener el valor de índice de refracción de la película.

Experimentalmente se observa que el valor de la reflectancia cae de pico a pico, esto se debe a que la película a la vez que crece se va haciendo más rugosa; de tal manera que el rayo láser reflejado por la película disminuye su intensidad debido al proceso de dispersión que experimenta por la rugosidad de la película.

### 3.8. REFLECTANCIA DE UNA PELÍCULA DELGADA ABSORBENTE CALCULADA CON EL MÉTODO DE SUMA DE MÚLTIPLES INTERFERENCIAS, CÁLCULO DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN, ESPESOR Y RUGOSIDAD.

Asumamos que  $n_1$  es el índice de refracción y  $k$  el de extinción de una película delgada; por tanto el índice de refracción complejo será:

$$\eta = n_1 + jk \quad (45)$$

Y el coeficiente de absorción será:

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (46)$$

De la ecuación (13) se tiene que el desfase que experimenta una onda electromagnética que incide normalmente, al pasar por la película y regresar al medio inicial es:

$$\phi = k_0 \Delta = k_0 2n_1 d_1 \quad (47)$$

O su equivalente:

$$\phi = \frac{4\pi n_1 d_1}{\lambda} \quad (48)$$

De acuerdo al principio de la interferencia de haces múltiples, la amplitud del coeficiente de reflexión de un láser se representa por [17]:

$$r = r'_{01} + t'_{01} t'_{10} e^{-\alpha d_1} e^{j\phi} r_{12} (1 + r_{12} r'_{10} e^{-\alpha d_1} e^{j\phi} + (r_{12} r'_{10} e^{-\alpha d_1} e^{j\phi})^2 + \dots) \quad (50)$$

$$r = r'_{01} + \frac{t'_{01} t'_{10} e^{-\alpha d_1} e^{j\phi} r_{12}}{(1 - r_{12} r'_{10} e^{-\alpha d_1} e^{j\phi})} \quad (51)$$

Donde  $r'_{ij}$  y  $t'_{ij}$  son los coeficientes de reflexión y transmisión en una superficie rugosa, los cuales se calculan considerando que la luz láser va de un medio  $i$  a un medio  $j$ . J.Luo et al. [17] reporta las ecuaciones para  $r'_{ij}$  y  $t'_{ij}$ , para una determinada longitud de onda de luz incidente ( $\lambda$ ), la cual incide sobre una superficie rugosa de rugosidad  $\sigma \ll \lambda$ .

$$r'_{01} = r_{01} e^{-2(2\pi\sigma / \lambda)^2 n_0^2} \quad (52)$$

$$r'_{10} = r_{10} e^{-2(2\pi\sigma / \lambda)^2 n_1^2} \quad (53)$$

$$t'_{01} = t_{01} e^{-(2\pi\sigma / \lambda)^2 (n_1 - n_0)^2 / 2} \quad (54)$$

$$t'_{10} = t_{10} e^{-(2\pi\sigma / \lambda)^2 (n_0 - n_1)^2 / 2} \quad (55)$$

donde  $r_{10}$ ,  $r_{01}$ ,  $t_{10}$  y  $t_{01}$  son los coeficientes de Fresnel para una superficie no rugosa.

Considerando la incidencia normal del láser se tiene que:

$$r_{ij} = \frac{(n_i - n_j)}{(n_i + n_j)} \quad (56)$$

$$t_{ij} = \frac{2n_i}{(n_i + n_j)} \quad (57)$$

$i$  y  $j$  0,1,2 significa: aire, película, sustrato.

Reemplazando (56) y (57) en (52), (53), (54) y (55). Y luego reemplazando dichos valores en (49) se tiene que:

$$r = \frac{(n_0 - n_1)}{(n_0 + n_1)} e^{-2\left(\frac{2\pi\sigma}{\lambda}\right)^2 n_0^2} + \frac{4n_0 n_1}{(n_1 + n_0)^2} \frac{\left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right) e^{-\left(\frac{2\pi\sigma}{\lambda}\right)^2 (n_1 - n_0)^2} e^{-\alpha d_1} e^{j\phi}}{1 - \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right) \left(\frac{n_1 - n_0}{n_0 + n_1}\right) e^{-2\left(\frac{2\pi\sigma}{\lambda}\right)^2 (n_1)^2} e^{-\alpha d_1} e^{j\phi}} \quad (58)$$

Usando la misma condición para hallar la ecuación (39) es decir, la reflectancia se obtiene al calcular:  $R = r r^*$ . Paraguay et al.[18] encontró que las películas fabricadas por rociado pirolítico las películas de ZnO, no son absorbentes para la luz en el rango visible, por tanto no son absorbentes para una longitud de onda de 632.8nm, que corresponde a la longitud de onda de un láser rojo. Por tanto para esa longitud de onda  $k=0=\alpha$ . Usando la condición  $R = r r^*$ , las ecuaciones (48) y (58) se tiene que:

$$R = r \cdot r^* =$$

$$\begin{aligned} & e^{-\frac{16 n_0^2 \pi^2 \sigma^2}{\lambda^2} (n_0 - n_1)^2} \frac{1}{(n_0 + n_1)^2} + \\ & \left( \frac{16 e^{-\frac{4(n_0 - n_1)^2 \pi^2 \sigma^2}{\lambda^2}} - \frac{4(-n_0 + n_1)^2 \pi^2 \sigma^2}{\lambda^2} n_0^2 n_1^2 (n_1 - n_2)^2}{(n_0 + n_1)^4 (n_1 + n_2)^2} + \right. \\ & \left. \left( 4 e^{-\frac{8 n_0^2 \pi^2 \sigma^2}{\lambda^2}} - \frac{2(n_0 - n_1)^2 \pi^2 \sigma^2}{\lambda^2} - \frac{2(-n_0 + n_1)^2 \pi^2 \sigma^2}{\lambda^2} n_0 (n_0 - n_1) n_1 (n_1 - n_2) \right) \right. \\ & \left. \left( \frac{2 e^{-\frac{8 n_1^2 \pi^2 \sigma^2}{\lambda^2}} (-n_0 + n_1) (n_1 - n_2)}{(n_0 + n_1) (n_1 + n_2)} + 2 \cos\left[\frac{4 n_1 \pi d_1}{\lambda}\right] \right) \right) / \left( (n_0 + n_1)^3 (n_1 + n_2) \right) / \\ & \left( 1 - \frac{e^{-\frac{16 n_1^2 \pi^2 \sigma^2}{\lambda^2}} (-n_0 + n_1)^2 (n_1 - n_2)^2}{(n_0 + n_1)^2 (n_1 + n_2)^2} - \frac{2 e^{-\frac{8 n_1^2 \pi^2 \sigma^2}{\lambda^2}} (-n_0 + n_1) (n_1 - n_2) \cos\left[\frac{4 n_1 \pi d_1}{\lambda}\right]}{(n_0 + n_1) (n_1 + n_2)} \right) \end{aligned}$$

(59)

Es un hecho experimental que el espesor ( $d_1$ ) y la rugosidad ( $\sigma$ ) de la película incrementan su valor con el incremento del tiempo de depósito; por tanto se

asume que la dependencia del espesor de la película y de su rugosidad cumplen:

$$d_1 = d_0 + v_d t \quad (60)$$

$$\sigma = \sigma_0 + v_\sigma t \quad (61)$$

Donde  $t$  es el tiempo de depósito,  $d_0$  y  $\sigma_0$  son dos parámetros de ajuste,  $v_d$  y  $v_\sigma$  son la velocidad de crecimiento de la película y la velocidad de crecimiento de la rugosidad de la película, respectivamente.

De tal manera que para datos de la forma  $(R,t)$ , reflectancia normalizada y tiempo es posible ajustarlos a la curva de ecuación (59), luego de reemplazar (60) y (61) en (59).

De tal manera que mediante un ajuste no lineal multiparamétrico de la fórmula (59) es posible hallar los valores de  $d_0$ ,  $\sigma_0$ ,  $v_d$ ,  $v_\sigma$ , y  $n_1$  solo con los valores experimentales  $(R,t)$ .

### **3.9 USO DE UN ESPECTROFOTÓMETRO PARA LA MEDICIÓN DE LA REFLECTANCIA DIFUSA.**

Un espectrofotómetro es un instrumento que entrega como respuesta el valor de la reflectancia o transmitancia que posee una muestra en función de la longitud de la onda incidente.

El esquema básico de un espectrofotómetro se muestra en la Figura 3.9 y consta de una fuente de luz, un monocromador; el cual selecciona luz de una determinada longitud de onda, el porta muestras y el detector.

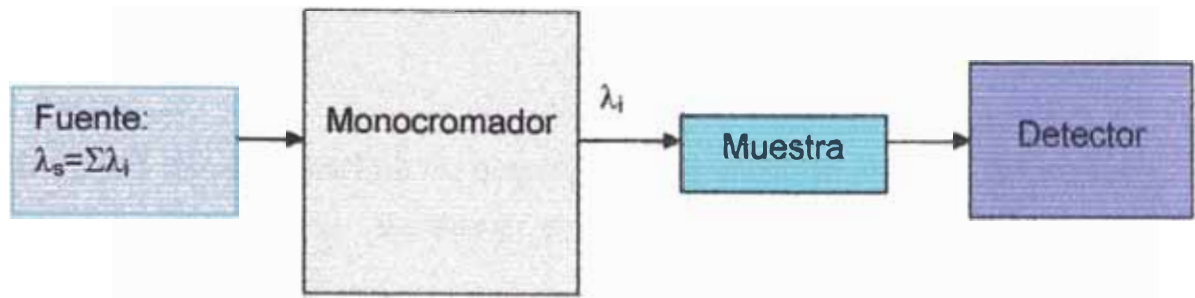


Figura 3.9. Esquema básico de un monocromador.

La forma de medir reflectancia difusa es absorber la componente especular, es decir la que retorna perpendicular a la dirección de incidencia, y medir la intensidad de la luz sobrante, es decir la que proviene del scattering en la superficie de la muestra. Experimentalmente se utiliza una esfera integradora, la cual permite que el detector capture la luz que se refleja en todas direcciones. En la Figura 3.10 se muestra configuración del espectrofotómetro para la medición de la reflectancia difusa.

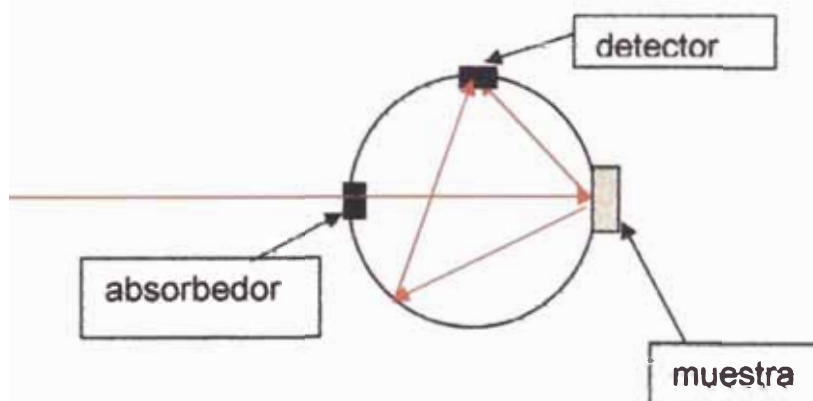


Figura 3.10. Detalle de la configuración del espectrofotómetro para la medición de la reflectancia difusa.

### 3.10 DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE UNA PELÍCULA POR PROFILOMETRÍA.

El perfilómetro (profilometer) es un dispositivo que utiliza un método mecánico, también conocido en la literatura como método stylus [11], para la determinación del espesor.

El método stylus consta en usar una punta muy fina, con la cual barre la superficie a ser investigada y monitorea el desplazamiento vertical de la punta ver Figura 3.11.

La punta se encuentra suspendida normalmente a la superficie. Si existiese algún escalón en la película (se coloca una máscara en la deposición y se la retira después), se podrá registrar la profundidad del escalón, hallando así el espesor de la película.

La incertidumbre de medida con un perfilómetro es en promedio 5nm.

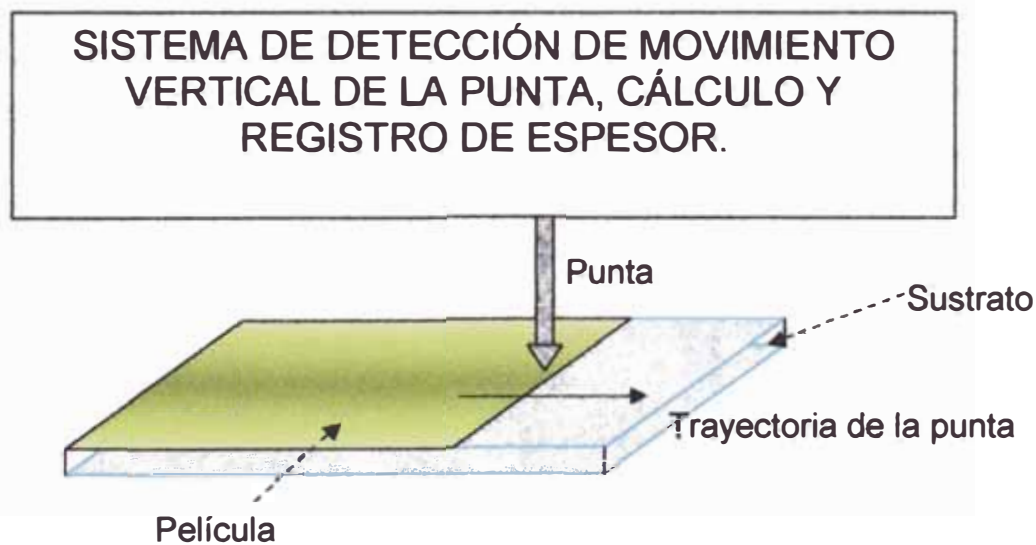


Figura 3.11. Esquema de donde se observa a la punta del perfilómetro llegando al escalón (step) hecho por la película y el sustrato.



### 3.11 DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE UNA PELÍCULA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

El microscopio electrónico de barrido (SEM), es un instrumento diseñado para observar con alta resolución la superficie de sólidos obteniendo imágenes de dicha superficie [19].

El cañón de electrones genera un haz de electrones ,(ver Figura 3.12) los cuales son acelerados con un potencial de varios miles de voltios (típico de 10KV a 20KV), el cual pasa través de las lentes condensadoras; dichas lentes son bobinas, las cuales reducen el área transversal del haz.

Las bobinas de barrido deflektan el haz de electrones haciendo que la posición de impacto del haz cambie sobre la muestra.

Los electrones retrodispersados de la interacción del haz electrónico con la muestra, son captados por el detector.

La señal eléctrica del detector se amplifica y controla el tubo de rayos catódicos (Pantalla TRC) del monitor, donde genera un punto en la pantalla. Luego aplicando una muestra de la señal de barrido a la pantalla, se consigue que el punto que aparece en la pantalla se mueva reproduciendo el patrón de barrido y así generando una imagen que corresponde a la morfología de la superficie barrida por el haz.

La imagen generada de esa manera se denomina micrografía y usando un SEM se pueden resolver imágenes de hasta 10nm.

Para poder obtener micrografías SEM la muestra debe tener una resistencia eléctrica baja ( $\sim 10\Omega$ ) y además todo el sistema debe estar al vacío ( $\sim 10^{-4}\text{Pa}$ ). Si la muestra no posee una baja resistencia eléctrica se le recubre con una película metálica. En el presente trabajo se utilizó el dispositivo de recubrimiento por sputtering marca Electrón Microscopy Sciences Mod EM550 de la Facultad de Ciencias de la UNI.

Para la determinación del espesor de las películas delgadas usando el SEM, se realiza un corte transversal del sistema sustrato-película, el corte se realiza aproximadamente por la parte media del sustrato (eje  $pp'$ ) como se muestra en la Figura 3.13.

Luego el sistema película-sustrato se coloca de forma vertical (paralelo al eje  $x$ , ver Figura 3.13(a), de tal manera que la sección transversal sea fácilmente observable. Luego se recubre la sección transversal con una película metálica para que se pueda observar la interfase sustrato-película por un SEM. Directamente usando la micrografía SEM se puede determinar el espesor  $d_1$ .

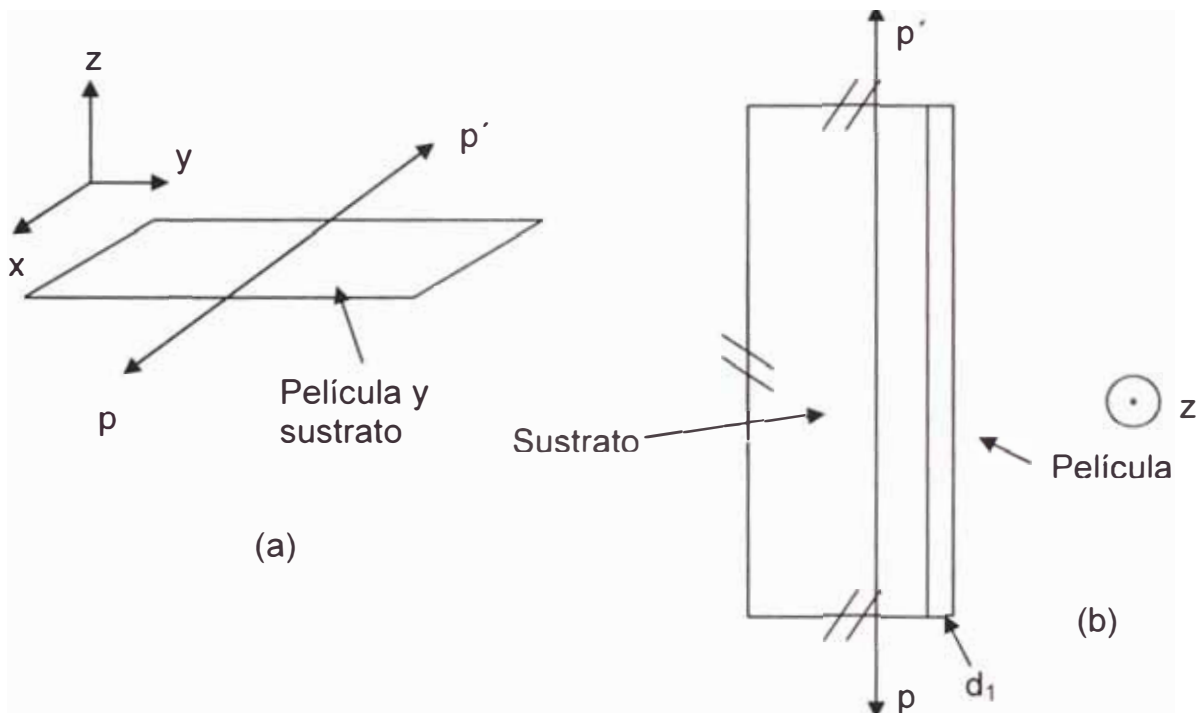
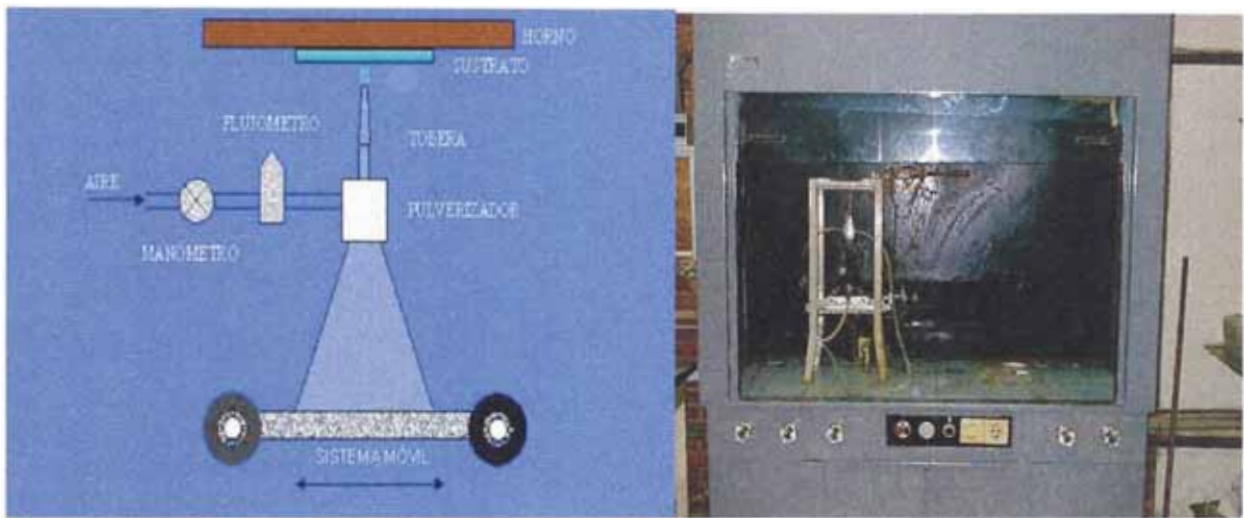


Figura 3.13. (a) Eje  $pp'$  donde se realiza el corte del sistema sustrato-película, (b) Sección transversal del sistema película-sustrato, la cual se puede observar usando un SEM y así determinar el espesor de la película ( $d_1$ ).

## 4. TRABAJO EXPERIMENTAL.

### 4.1 Implementación del equipo de depósito por rociado pirolítico.

Luego de que se decidió usar la técnica de reflectometría láser para monitorear el espesor; fueron necesarias realizar algunas modificaciones al sistema original utilizado en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la UNI [19]; ver Figura 4.1.



(a)

(b)

Figura 4.1. Sistema original de depósito por rociado pirolítico usado en el laboratorio de películas delgadas. (a) Diagrama esquemático del sistema clásico. (b) Foto del sistema clásico.

El diagrama esquemático del sistema tradicional se observa en la figura 4.1 (a), y su característica principal es que el sustrato permanece fijo todo el tiempo; y la tobera con el nebulizador se mueven horizontalmente respecto al sustrato.

La modificación principal para el nuevo sistema, fue hacer que la muestra se moviese respecto a la tobera, la cual debería permanecer fija reservándose los espacios necesarios para los demás elementos como el láser, cabezal óptico, etc. El diagrama esquemático se muestra en la figura 4.2. Además se procuró un espacio para colocar el cabezal óptico; con la condición de que ni la tobera ni la nube de rociado; interfiriese con la

trayectoria del láser. En la Figura 4.3 se muestran fotos del sistema desarrollado.

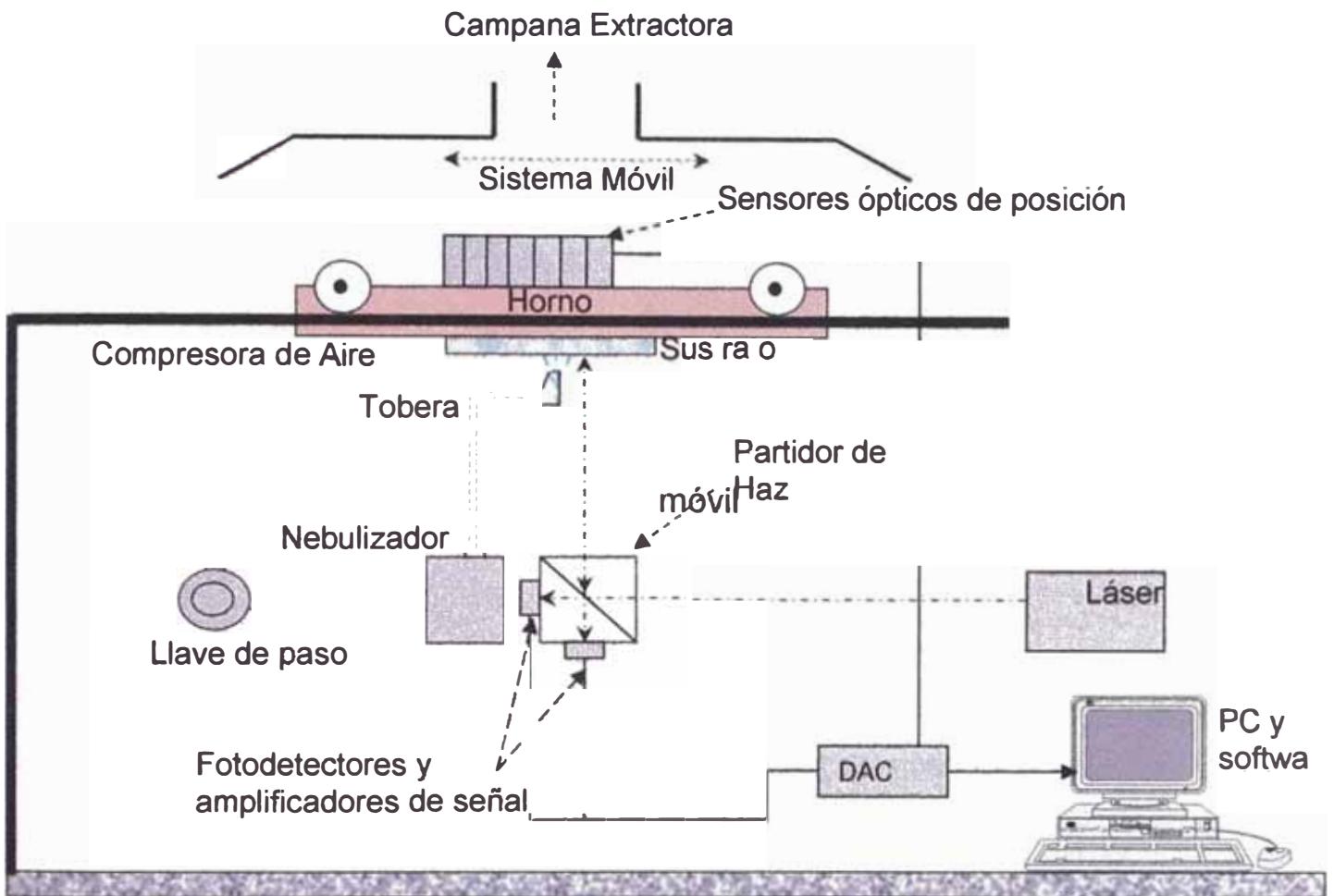


Figura 4.2. Diagrama esquemático del sistema desarrollado.

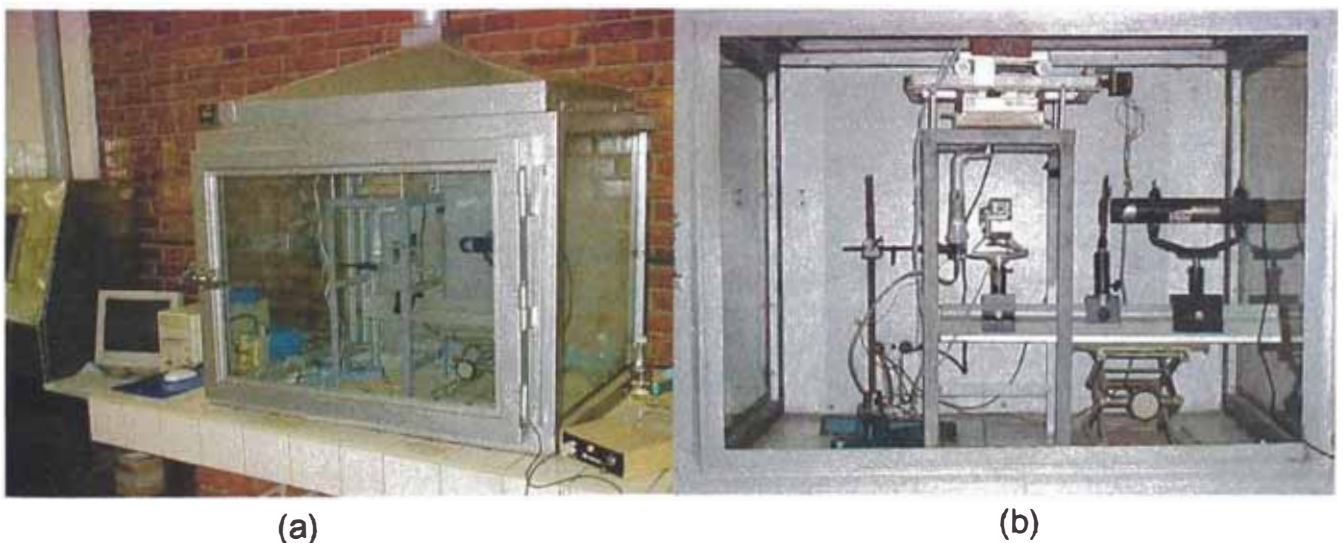


Figura 4.3. (a) Sistema de rociado pirolítico desarrollado en la presente tesis. (b) Detalle del sistema óptico de monitoreo in-situ del crecimiento de una película delgada.

## 4.2. Estructura metálica, control de temperatura y sistema neumático.

La torre que sirve de soporte al sistema de movimiento del horno, ver Figura 4.4, se fabricó de acero y se le pintó con una pintura antioxidante para evitar su deterioro en ambientes corrosivos.

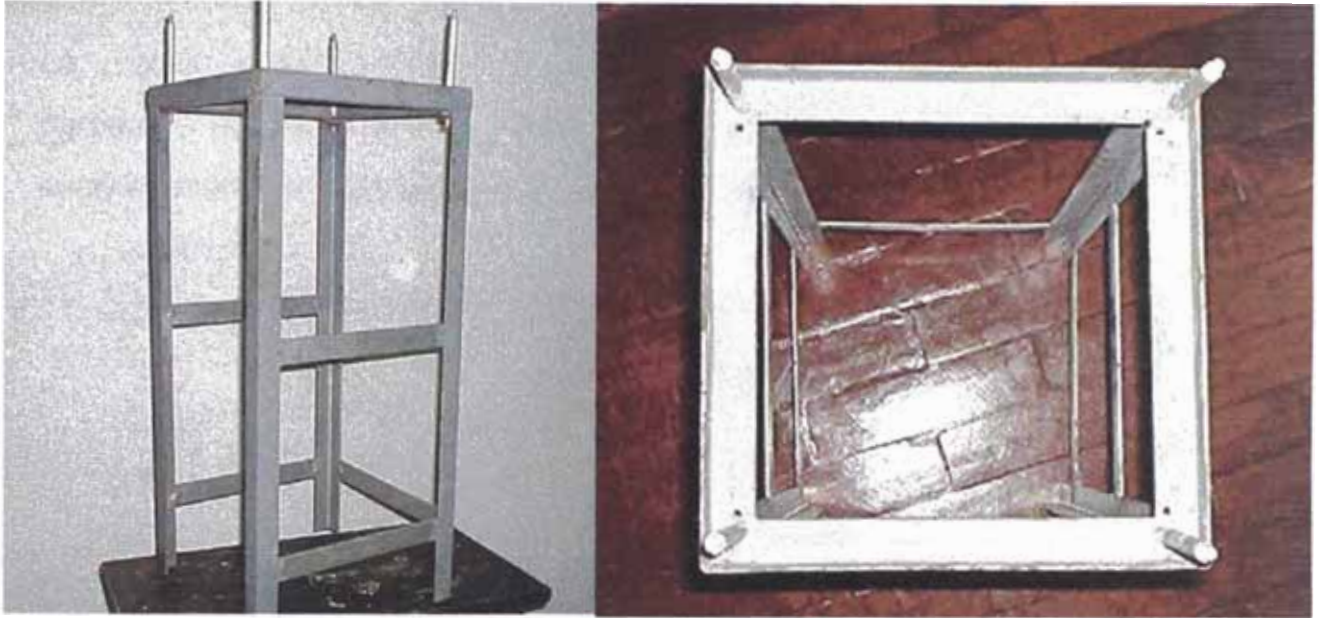


Figura 4.4. Estructura metálica sirve de soporte al sistema de movimiento del horno.

Se utilizó un horno de 1000W con dos sujetadores para sostener al sustrato y una termocupla está conectada a la plancha, como se muestra en la Figura 4.5.

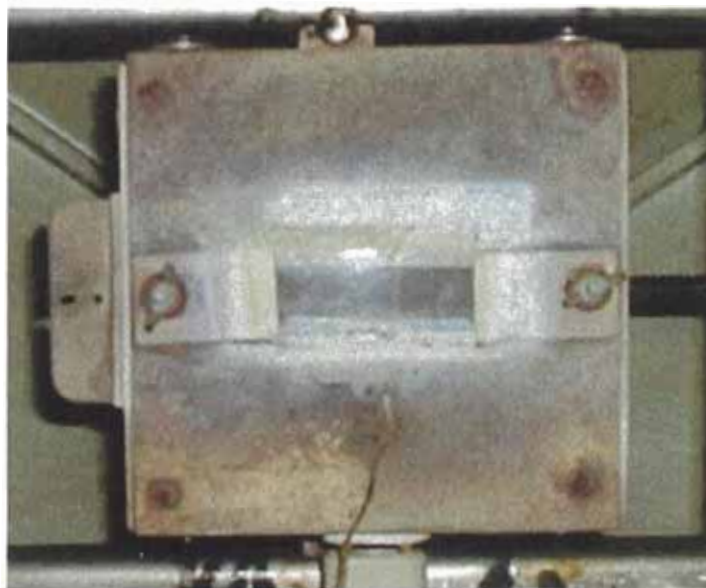


Figura 4.5. Horno utilizado para calentar el sustrato.

Para controlar la temperatura del horno se utilizó un controlador de temperatura OMEGA CN77000 con una termocupla J-K.

El aire se tomó de la salida de una compresora.

La presión y el flujo de aire se controlaron y midieron utilizando un barómetro de precisión  $\pm 0,5$  PSI y un flujímetro de precisión  $\pm 0,5$  l/min, los cuales tienen una llave de paso incorporada, ver figura 4.6.



Figura 4.6. Barómetro y flujímetro usados para medir la presión y flujo de aire.

Para nebulizar la solución precursora, se utilizó un nebulizador comercial como se observa en la figura 4.7.

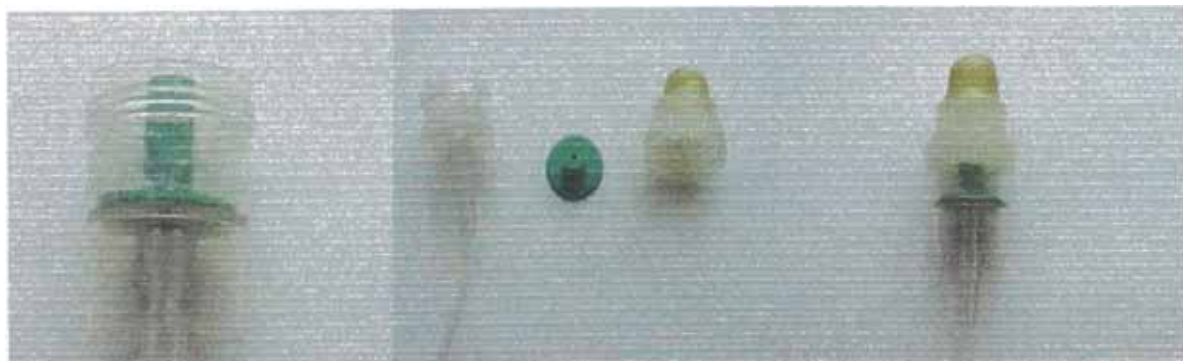


Figura 4.7. Nebulizador comercial usado para nebulizar la solución precursora.

### 4.3. Sistema Óptico y electrónico.

Consta de los siguientes elementos.

1. Láser.
2. Cabezal óptico.
3. Controlador de motor.
4. Sensores de posición.
5. Tarjeta de adquisición.

#### 4.3.1. Láser.

El sistema se basa en un láser UNIPHASE Modelo 1122; He-Ne rojo  $\lambda = 632,8nm$ .

#### 4.3.2. Cabezal óptico.

Consta de dos fototransistores ECG3031(Foto-sensores) y en un partidor de haz.

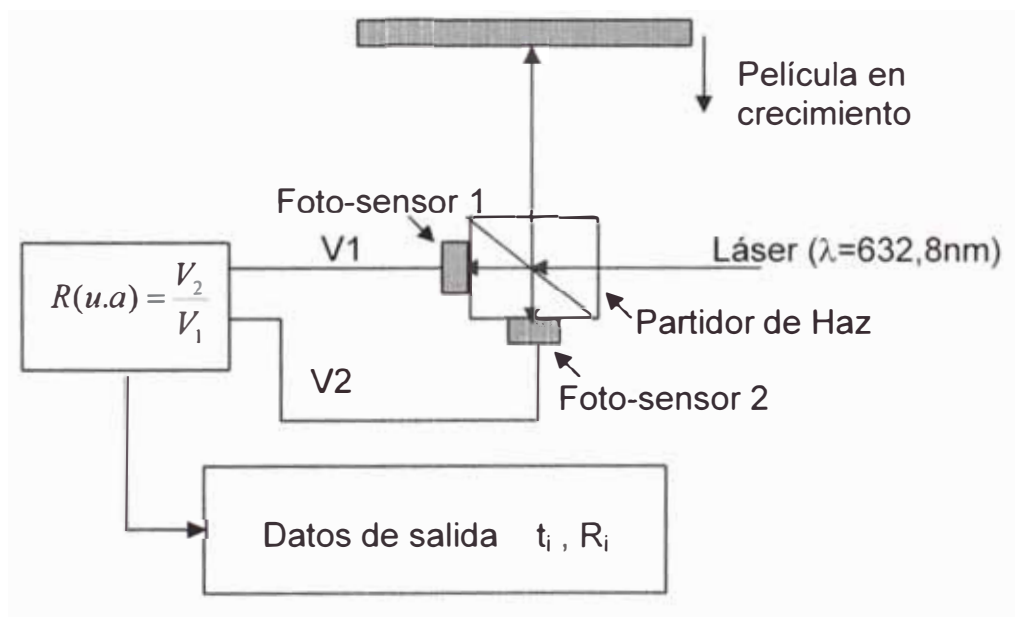


Figura 4.8. Esquema de la parte óptica del sistema desarrollado en el presente trabajo.

Un láser rojo ( $\lambda = 632,8nm$ ), impacta sobre un partidor de haz, el cual lo divide en dos rayos cuya intensidad no necesariamente es la misma. Uno de los rayos impacta directamente al foto-sensor 1 y el otro impacta sobre la película que

está creciendo. El rayo reflejado por el sistema película – sustrato impacta sobre el foto-sensor 2.

El voltaje de los foto-sensores es proporcional a la intensidad de la luz incidente.

La reflectancia se determina dividiendo los valores de voltaje  $V_2/V_1$ . Ésta reflectancia es una reflectancia sin normalizar ó reflectancia en unidades arbitrarias.

Se fabricó una carcasa para que contenga a los sensores dispuestos a en forma equidistante a los puntos medios de las caras que forman un ángulo recto ver figura 4.9.

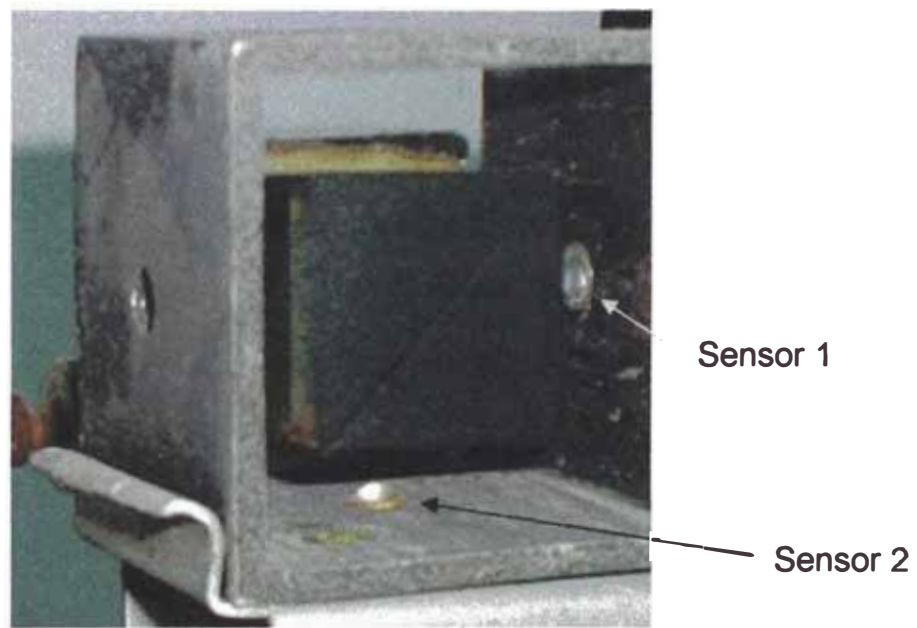


Figura 4.9. Carcasa que contiene a los sensores ópticos.

La carcasa y el partidor de haz se fijaron a una base de plataforma con nivel ajustable como se muestra en la figura 4.10. Ella permite mover el cabezal de manera tal de que se tenga una incidencia normal del rayo láser sobre la película.





Figura 4.10. Soporte del sistema óptico.

### 4.3.3. Controlador del motor.

Para mover horizontalmente el horno, sobre el cual se encuentra el sustrato, se utilizó un motor paso a paso, ver figura 4.11. La velocidad del motor a pasos se regula utilizando un circuito digital estándar de control de motores a paso, basado en un multivibrador astable y compuertas lógicas.



Figura 4.11. Sistema de movimiento del horno controlado por un motor paso a paso.

#### 4.3.4. Tarjeta de adquisición.

El sistema de adquisición de datos se basa en la tarjeta de adquisición de datos KEITHLEY DAS1600. Las características de la tarjeta y el mapa de direcciones de registro se encuentran en el APÉNDICE 2.

La configuración de la tarjeta para el proyecto fue:

*Dirección base:* 250h.

*Canales analógicos usados:* 1 y 2 ; el sensor 1 (ver figura 4.9) se conectó al canal 2 y el sensor 2 se conectó al canal 1.

*Canales Digitales usados:* Se utilizó la entrada digital de 4 bits.

#### 4.3.5. Sensores de posición.

Se desarrollo un circuito digital basado en un microcontrolador PIC16F84, el cual permite enviar una palabra digital de 4 bits a la entrada digital de la tarjeta de adquisición y cuyo valor denota por cual de las llaves ópticas ha pasado la aguja que se mueve con el horno; ver figura 4.12.

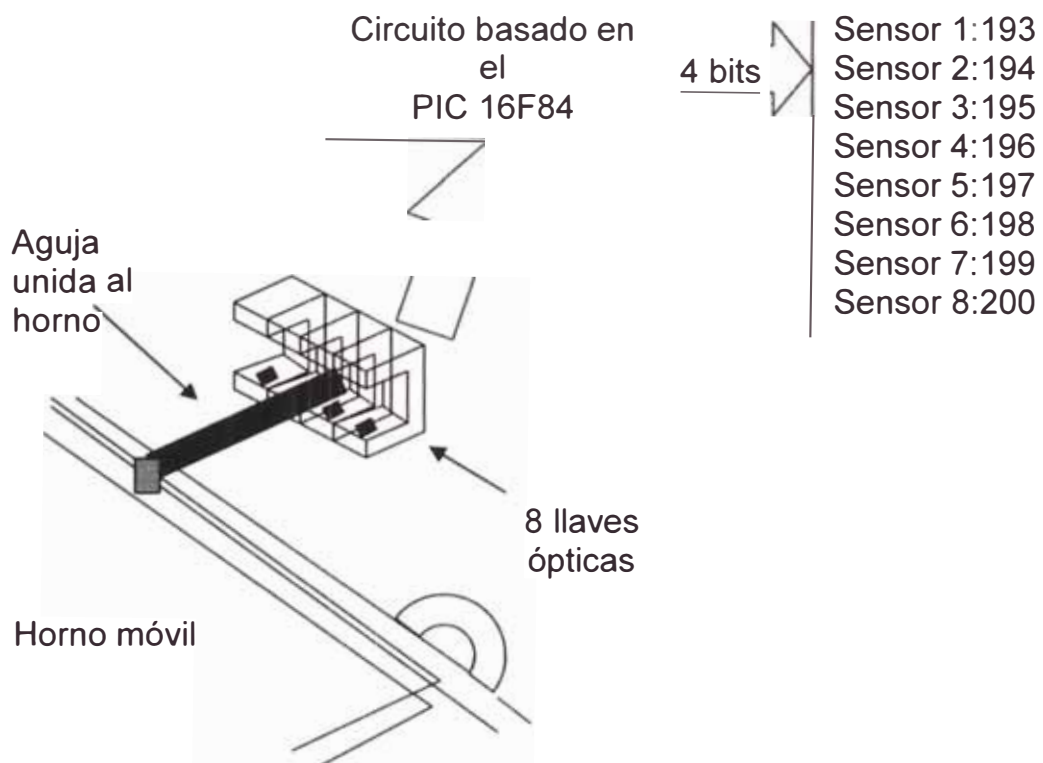


Figura 4.12. Esquema del sistema utilizado para determinar siete posiciones de análisis sobre el sustrato.

En la figura 4.13 se observa al circuito basado en el PIC16F84, el programa del microcontrolador y el diagrama esquemático del circuito electrónico se encuentran en el APÉNDICE 3.

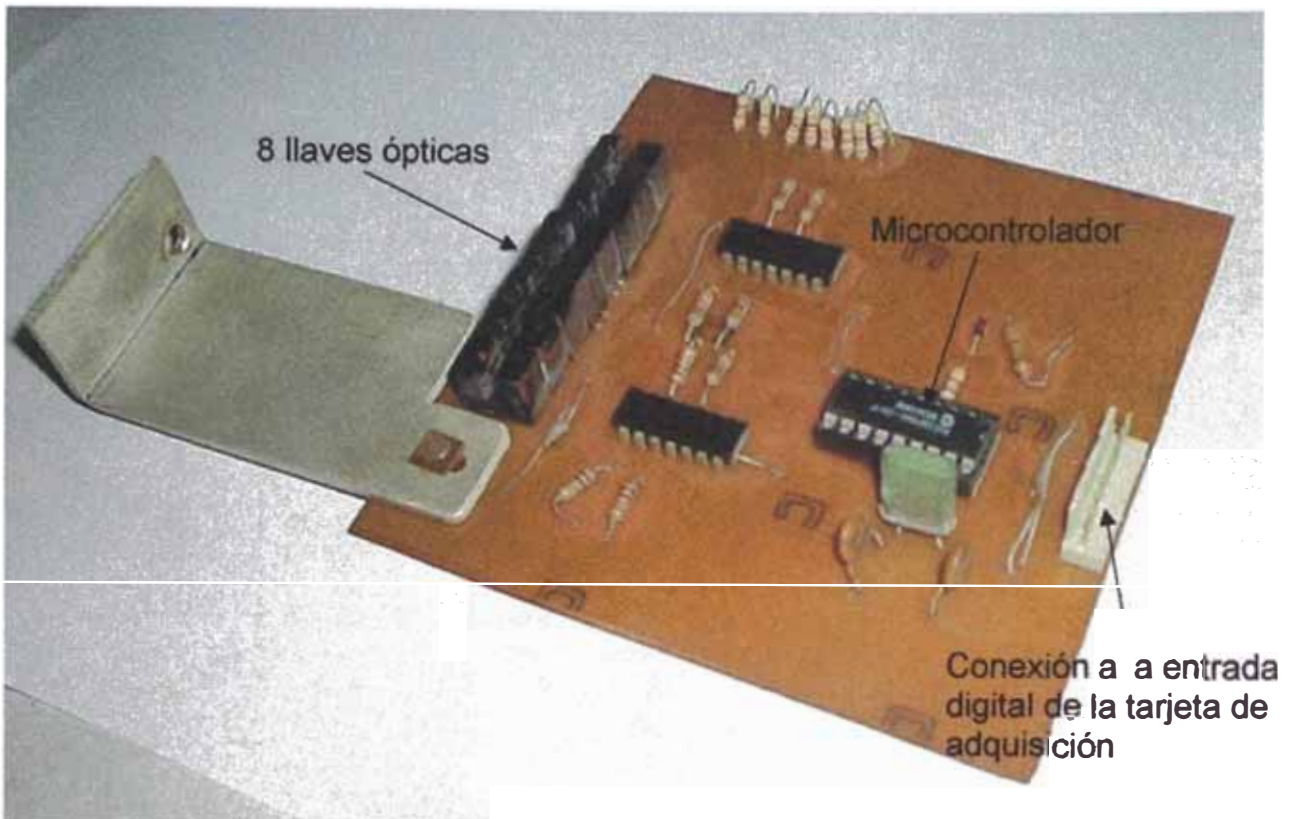


Figura 4.13. Circuito digital basado en un microcontrolador PIC16F84, el cual envía una palabra digital característica cuando se obstruye cada llave óptica

#### 4.4 CÁLCULO DEL ESPESOR DE UNA PELÍCULA DELGADA EN BASE A LOS VALORES REFLECTANCIA Y TIEMPO MEDIDOS IN-SITU.

Las medidas que toma el sistema desarrollados son matrices de la forma  $[t_i, R_i]$  donde  $i$  representa el número de filas de la matriz,  $t_i$  representa al instante de tiempo donde se midió el valor de la reflectancia  $R_i$ . Donde  $R_i$  puede o no estar normalizada.

Experimentalmente con el sistema desarrollado se observó que la variación de la reflectancia es armónica, respecto al tiempo de depósito, como se observa en la Figura 4.14.

### Reflectancia Medida con el SAMEPD

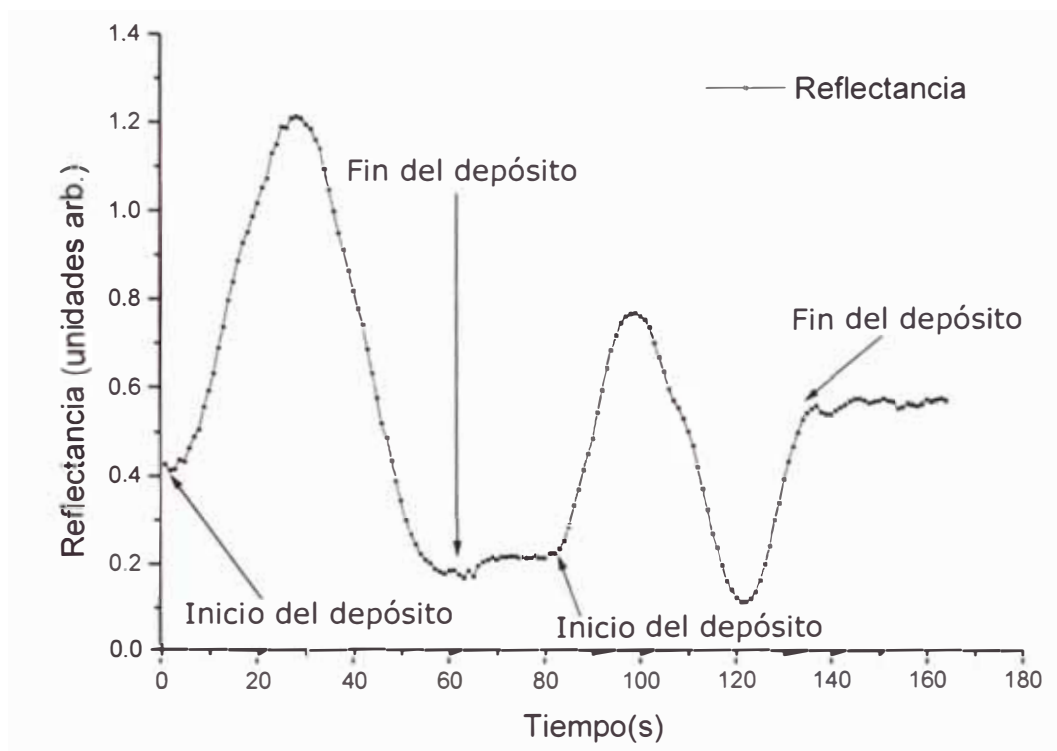


Figura 4.14. Reflectancia medida con el sistema desarrollado de una película de ZnO sobre vidrio. Intencionalmente se paró el depósito durante la toma de datos.

En cada pico o valle del gráfico de la figura 4.14 se debe cumplir que:

$$n_1 d = N \frac{\lambda}{4} \dots\dots\dots(60)$$

donde N es un entero par ó impar de acuerdo a las condiciones de las expresiones 43 y 44.

Para el caso del sustrato de vidrio; N = 1 para el primer máximo N = 2 para el primer mínimo, N = 3 para el segundo máximo, N = 4 para el segundo mínimo y así sucesivamente.

Por tanto es posible calcular el valor del espesor de la película, independientemente del valor absoluto de la reflectancia; pero solamente en los puntos extremos, pico o valle.

Sin embargo hasta éste momento no se puede afirmar nada respecto al espesor en los puntos intermedios.

La idea entonces es realizar un ajuste de los datos a una función armónica, con la condición de que los valores siempre sean positivos y además dependiendo de las condiciones indicadas en las expresiones expresiones 43 y 44, inicien por un máximo o un mínimo.

Para el caso  $n_2 > n_1 > n_0$  ó  $n_2 < n_1 < n_0$  los  $(t_i, R_i)$  se ajustan a  $F(t) = a \text{Sen}^2 wt + b$ , esto se aplica para el caso de aire, película de ZnO y sustrato de silicio.

Para el caso  $n_2 > n_1 < n_0$  ó  $n_2 < n_1 > n_0$  los  $(t_i, R_i)$  se ajustan a  $F(t) = a \text{Cos}^2 wt + b$ , esto se aplica para el caso de aire, película de ZnO y sustrato de vidrio.

Lo importante en el ajuste es hallar  $w$ ; debido a que cuando  $wt = N\pi/2$ ; se tienen máximos o mínimos y justamente es éstos máximos y mínimos se cumple la ecuación (60).

Por tanto para hallar un valor de  $d_i$  con  $i$  valores de  $t$  y  $R$  se realiza el proceso como indica el diagrama de flujo de la figura 4.15. Considerando que para todo instante:

$$d_i = \frac{632,8nm}{4n_1} \left( w \cdot \frac{2}{\pi} \right) t_i \quad (61)$$

$$\lambda = 632.8nm$$

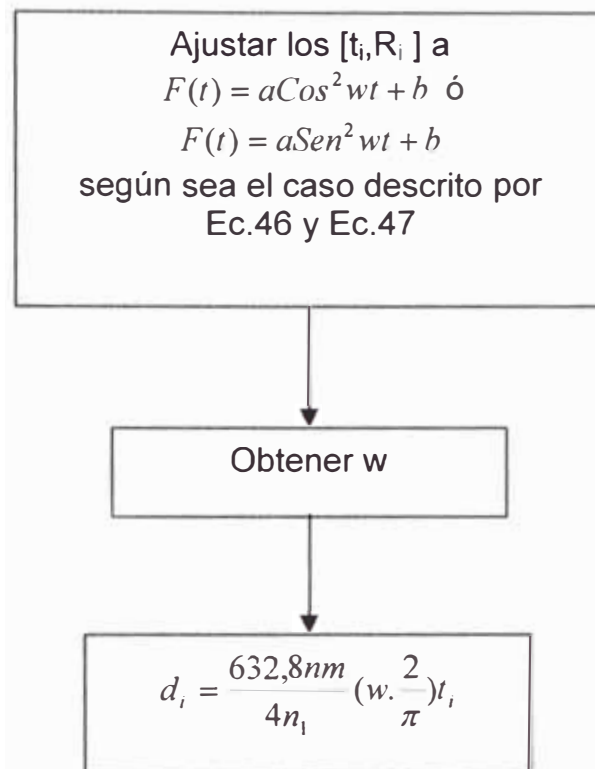


Figura 4.15. Diagrama de flujo a seguir para la obtención del espesor de la película hasta el tiempo  $t_i$ .

Como la medición se realiza in – situ los  $i$  valores no son todos los datos tomados, pueden tomarse  $m$  datos de  $t$  y  $R$ ; y se analiza de  $i$  datos en  $i$  datos.

El método anteriormente citado es un método aproximado para hallar el espesor, en realidad se cumple que  $d_i = N \frac{\lambda}{4n_1} + \Delta d$  [11], donde  $\Delta d$  es un factor de corrección y se calcula con un patrón. Dicho valor no necesariamente es constante para un cierto material, sino que puede variar con las condiciones de depósito.

El método anterior se implementó en el software para una determinación in-situ aproximada del espesor. El valor más exacto del espesor se determinó usando el método del ajuste multiparamétrico no lineal de los datos de reflectancia medidos in-situ, descrito en la sección 3.7 en el marco teórico.

#### 4.5. SOFTWARE DE ADQUISICIÓN Y CONTROL.

El software para la adquisición y control se realizó íntegramente en LABVIEW, y durante el desarrollo del proyecto se realizaron tres versiones del software.

La primera versión (V1) solamente tomaba datos en una posición fija con la condición de que el horno debería mantenerse detenido.

Luego se modifico para que tomase datos en una posición fija cuando para dicha posición una aguja que se movía con el horno obstruyese una llave óptica.

En ese punto se desarrollo la segunda versión del software (V2); la cual permitía tomar datos para esa posición fija pero a la vez era posible calcular un espesor basándose en la ecuación (61) , el diagrama en bloques del programa se encuentra en el anexo 4.

En este punto se decidió monitorear siete puntos de la película en formación para luego sobre la base de como varía el espesor en los siete puntos, poder determinar ex - situ la evolución temporal del perfil de la película. Para ello se desarrollo la tercera versión del software (V3) y ésta versión del software permite: visualizar la variación del la reflectancia con el tiempo, el espesor respecto al tiempo, además permite calibrar tanto los sensores ópticos como tomar datos de una muestra patrón con reflectancia conocida (referencia); para que luego todos los datos estén normalizados. El panel frontal del programa se observa en la figura 4.14.

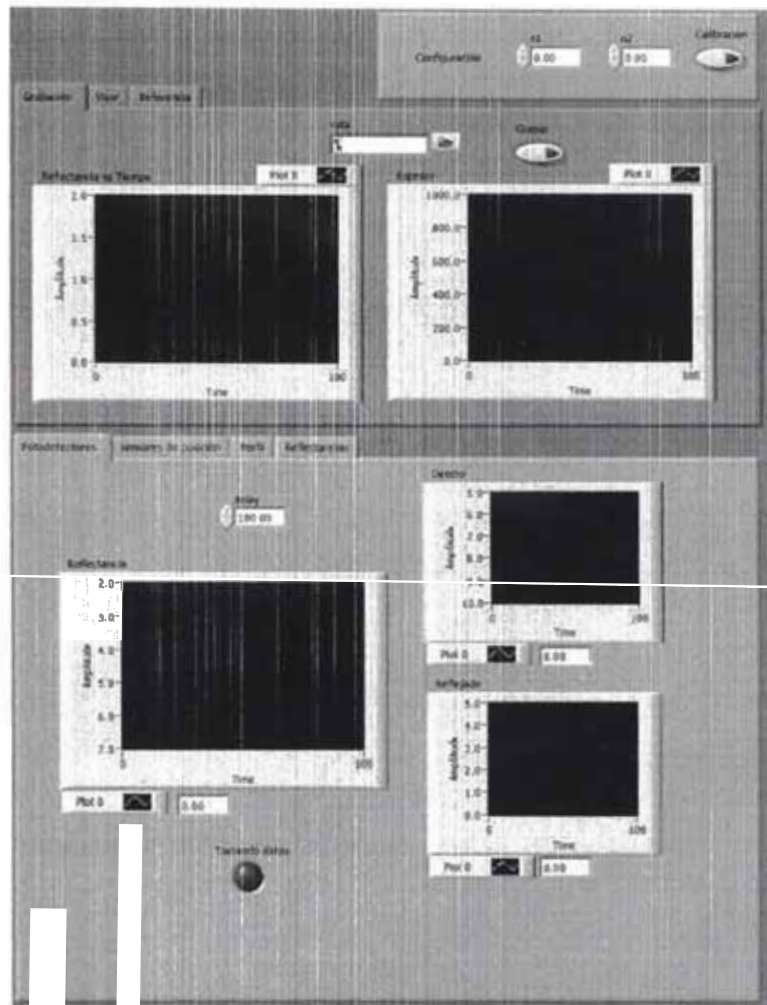


Figura 4.14. Panel frontal de la versión 3 del software desarrollado.

## 4.6. IDENTIFICACIÓN DE LOS ELEMENTOS QUE INTERFIEREN CON LA MEDICION.

### 4.6.1 Variación de la intensidad del láser.

Se colocó un sustrato de vidrio tratado (ver sección 4.2) sobre el horno a temperatura ambiente, y se observó la variación de la intensidad del láser en los sensores 1 y 2.

La intensidad del láser no es estable, debido a las variación que sufre la cavidad resonante del láser por el cambio de temperatura. Como se observa en la figura 4.15, la intensidad del láser varía, pero a mayor tiempo, la frecuencia



de variación disminuye. Es decir, la intensidad se estabiliza con el transcurrir del tiempo.

En la figura 4.15, las curvas de color rojo y verde representan la intensidad del láser que llega a los sensores 1 y 2, respectivamente (ver figura 4.9 ) a mayor tiempo; la intensidad se va estabilizando. La división de los valores de la intensidad, da el cociente de intensidades o la llamada reflectancia sin normalizar ó reflectancia en unidades arbitrarias (u.a), la cual permanece constante (ver Figura 4.15).

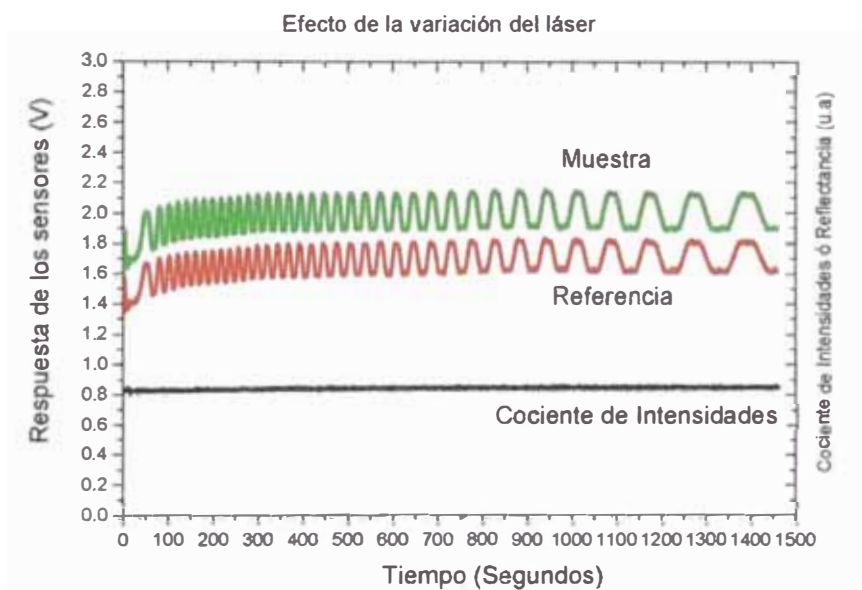


Figura 4.15. Variación de la intensidad del láser, medido en los sensores 1 y 2, así como el cociente de los mismos.

#### 4.6.2 Efecto de la nube de solución precursora.

Se roció la solución precursora de tal manera que crease una nube que obstruyese el rayo láser reflejado por la película como se muestra en la figura 4.16. Teniendo como resultado la gráfica reflectancia (u.a) versus el tiempo, la cual se muestra en la figura 4.17. Como se observa el efecto de la nube es crear ruido en la señal, y dicho ruido no presenta ningún comportamiento armónico.

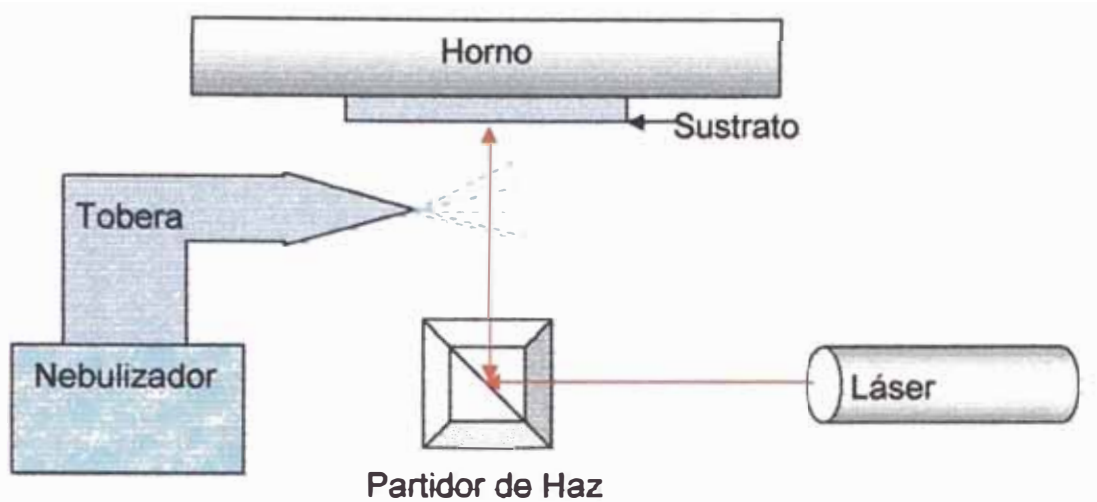


Figura 4.16. Esquema del sistema montado para averiguar el efecto que produce la nube del precursor sobre la reflectancia.

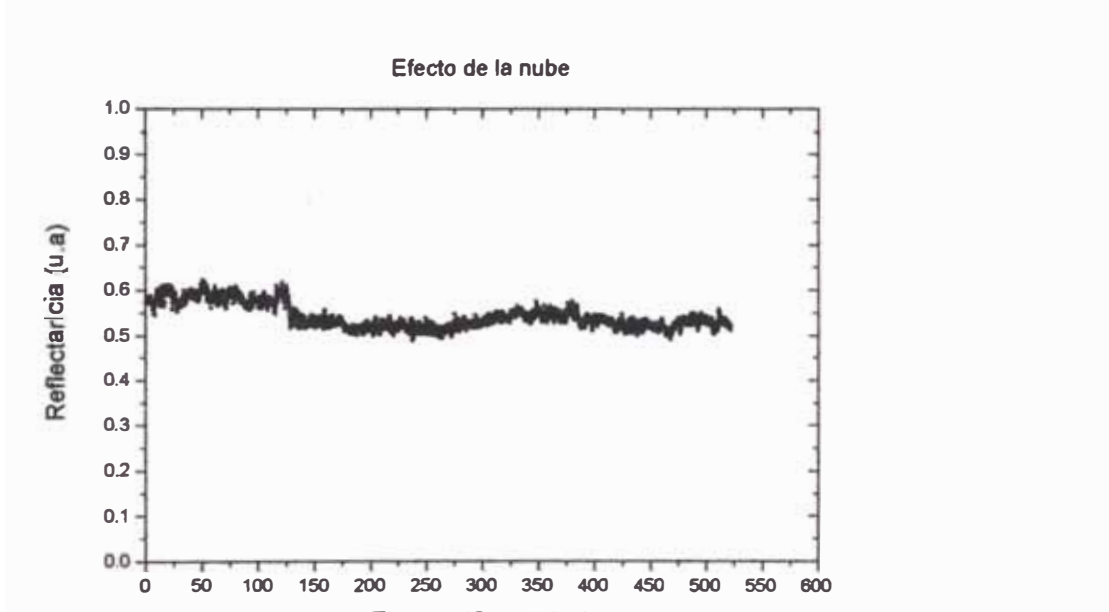


Figura 4.17. Cambio de la reflectancia debido a la nube de solución precursora.

#### 4.6.3 Efecto de la temperatura.

Se midió la reflectancia (u.a) de un sustrato de vidrio colocado sobre el horno a una temperatura  $350^{\circ}\text{C}$ . Se observó que el rayo reflejado variaba considerablemente todo el tiempo que se tomaron los datos.

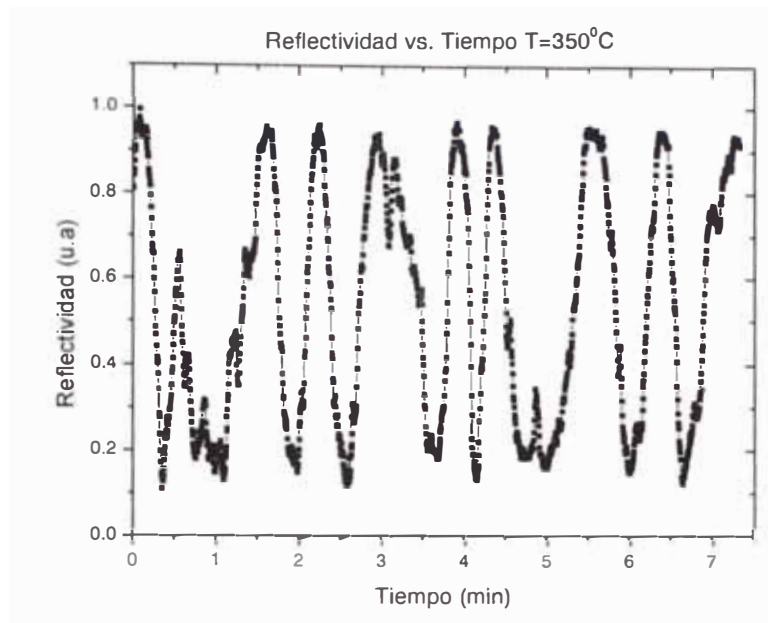


Figura 4.18. Cambio de reflectancia (u.a) cuando la temperatura es de 350°C.

## 4.7. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA DE $C_4H_6O_4Zn$ Y DE LOS SUSTRATOS DE VIDRIO.

### 4.7.1 Preparación del precursor.

Para la preparación del precursor de ZnO, se utilizó el procedimiento estándar realizado en trabajos anteriores desarrollados en el Laboratorio de películas delgadas [17].

Se fabricó una solución de acetato de Zn 0.1 M con una relación 3 partes de etanol y 1 de agua.

Se utilizó:

Acetato de Zinc- di hidratado ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ).

Agua Tridestilada.

Alcohol Etilico anhidro.

Ácido acético.

Para el cálculo de la masa del  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ , se uso la siguiente fórmula:

$$W_{Zn} = \frac{VxMx219.5}{1000} gr \quad [20]$$

donde

V : volumen de la solución precursora que se desea preparar.

M: molaridad de la solución precursora; para el caso del presente trabajo M = 0,1M.

$W_{Zn}$  : masa del acetato de Zn a utilizar.

Al acetato de Zinc en polvo se agregó 1 volumen de agua; luego de agitarlo se agregó 3 volúmenes de Etanol. Al agregarle el etanol se observó que la solución que era transparente se volvió blanquecina; posteriormente se agregaron unas gotas de ácido acético con ello se observó que la solución volvía a ser transparente.

#### 4.7.2 Tratamiento de los sustratos:

Cuando se comenzó a trabajar en el proyecto y al hacer películas, se observó que cuando se calentaba un sustrato de vidrio; la intensidad del láser reflejado variaba, a pesar que no crecía ninguna película sobre el sustrato, ver figura 4.18.

Es importante reportar que cuando se realizó el mismo experimento con un sustrato de Silicio no se observó dicho comportamiento.

El comportamiento del vidrio depende del espesor del vidrio y de la temperatura. El calor que pasa del horno al sustrato hace que el sustrato se dilate en todas direcciones; algunas de estas dilataciones se dan en la dirección paralela al láser incidente; y algunas de éstas dilataciones son del orden de la longitud de onda incidente así el camino óptico recorrido por el láser varía y el láser que es reflejado por la cara 1 del sustrato, ver figura 4.19,

puede interferir de manera destructiva o constructiva con el láser que refleja la cara 2, la que está en contacto con el horno.

Como la cantidad de energía calorífica hace que los fonones en el cristal vayan a un estado de mayor energía, las vibraciones de la red se hacen mayores; por tanto a mayor temperatura del sustrato, la probabilidad de que ocurra un fenómeno de interferencia será mayor. Como se observa experimentalmente en las gráficas de la figuras 4.20 - 4.24, a mayor temperatura existe mayor frecuencia de que un evento de interferencia ocurra, además cuando la temperatura varía desde una temperatura inicial a una final, existe mayor probabilidad que la variación de espesor sea un múltiplo de la longitud de onda incidente.

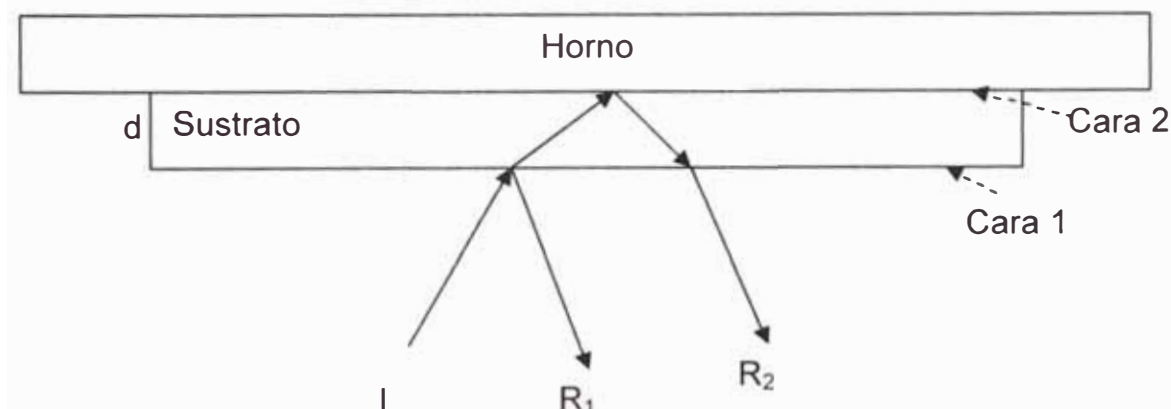


Figura 4.19. Esquema del sistema sustrato – horno

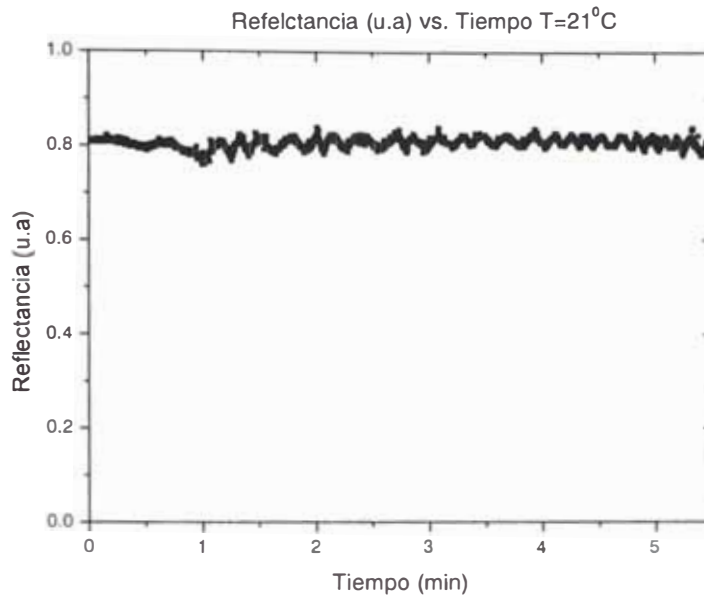


Figura 4.20. Cambio de la reflectancia (u.a) en el tiempo, cuando la temperatura del horno es 21°C.

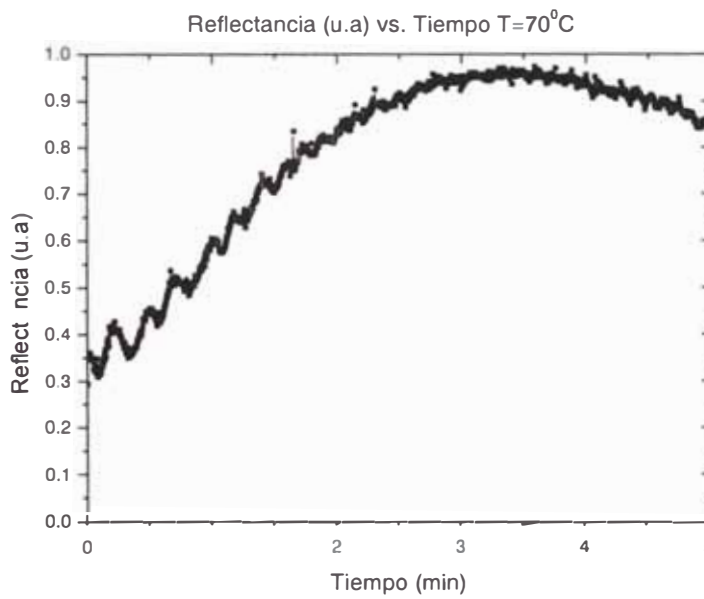


Figura 4.21. Cambio de la reflectancia (u.a) en el tiempo, cuando la temperatura del horno es 70°C.

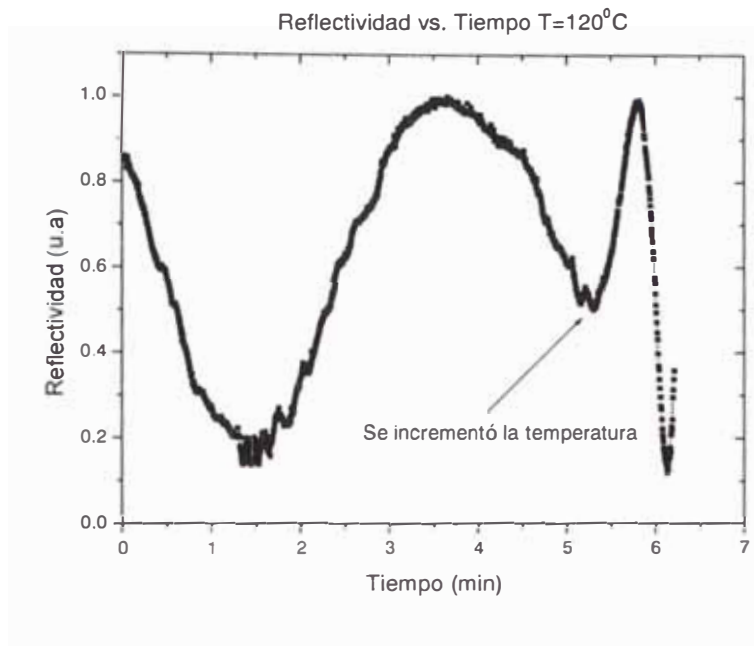


Figura 4.22. Cambio de la reflectancia (u.a) en el tiempo, cuando la temperatura del horno es 120°C. Existe un punto donde cambió la temperatura y como se observa la reflectancia (u.a) cambia también.

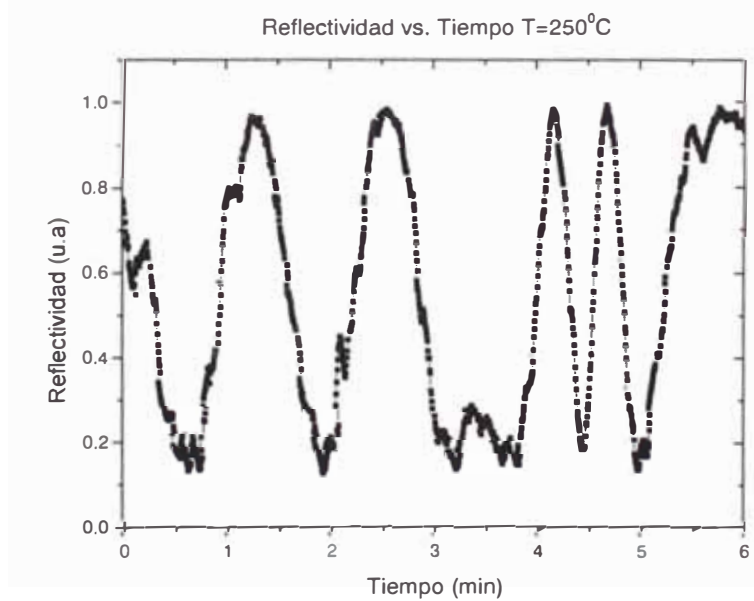


Figura 4.23. Cambio de la reflectancia (u.a) en el tiempo, cuando la temperatura del horno es 250°C.

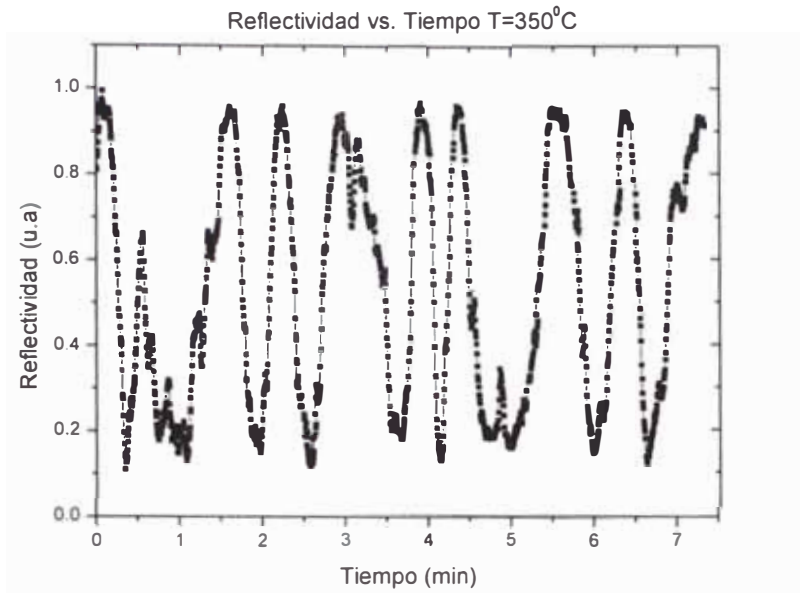


Figura 4.24. Cambio de la reflectancia (u.a) en el tiempo, cuando la temperatura del horno es  $350^{\circ}\text{C}$ .

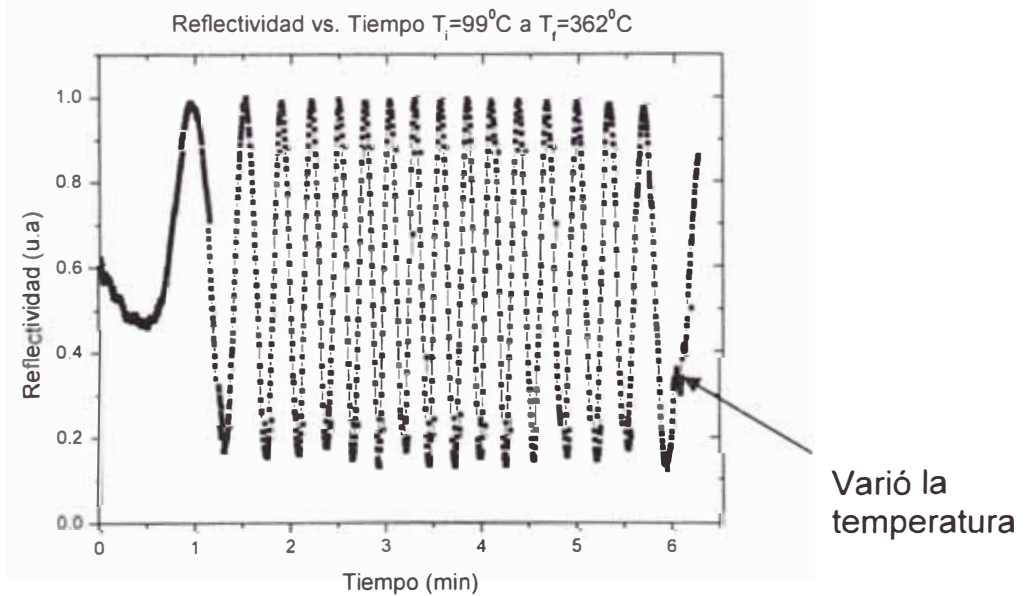


Figura 4.25 Cambio de la reflectancia (u.a) en el tiempo, cuando la temperatura del horno varió de  $99^{\circ}\text{C}$  a  $362^{\circ}\text{C}$ .



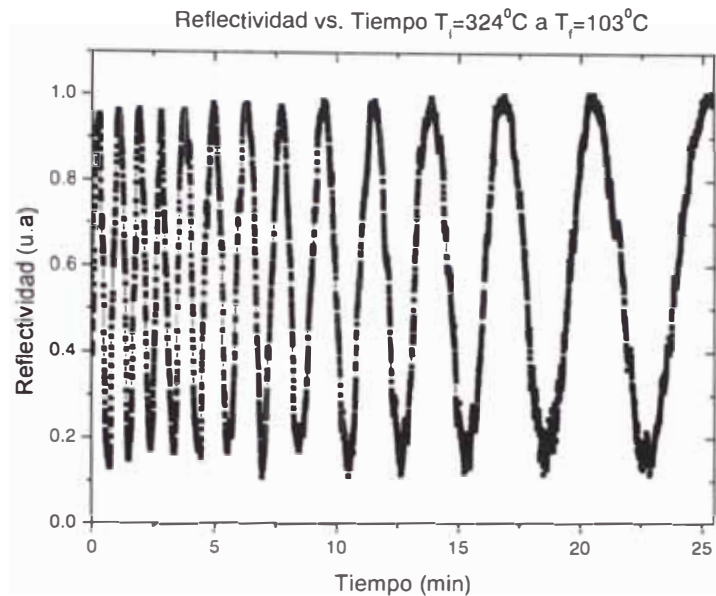


Figura 4.26. Cambio de la reflectancia (u.a) en el tiempo, cuando la temperatura del horno Varió de  $324^{\circ}\text{C}$  a  $103^{\circ}\text{C}$ .

Para evitar la variación del láser debida a la temperatura se trató al sustrato de vidrio. El tratamiento consistió en hacer rugosa la superficie posterior, la que está en contacto con el horno, ver figura 4.19. En los experimentos iniciales para este proceso se usó una lija al agua número 100. Luego en los experimentos finales se usó una pasta para pavonar vidrio. Ambos métodos funcionaron bien.

Luego de hacer rugosa la cara 2 del vidrio, se lavó con agua y detergente; y luego de secarlos se utilizaron.

#### 4.8. PARÁMETROS DE FABRICACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ZNO Y GRÁFICAS DE REFLECTANCIA VS TIEMPO.

Se prepararon cuatro conjuntos de películas de ZnO sobre vidrio y una película sobre un sustrato de silicio.

Las películas de vidrio son vidrios portaobjetos con dimensiones 26mm x 76mm, los cuales fueron tratados como se indicó en el paso 4.7.2.

Para la película de silicio se midió la reflectancia (u.a) respecto al tiempo.

Para las películas crecidas sobre vidrio del conjunto 1, se midió la reflectancia (u.a) respecto al tiempo.

Para las películas crecidas sobre vidrio de los conjuntos 2,3 y 4, se reporta la reflectancia normalizada expresada en porcentaje (Reflectancia (%)).

Para obtener la reflectancia normalizada, se utilizó como patrón una película de aluminio crecida sobre vidrio con reflectancia de 100% para la longitud de onda del láser y se realizó el proceso de normalización descrito en el ANEXO 5.

#### 4.8.1. Sobre sustrato de Silicio.

Las condiciones de fabricación de la película de ZnO sobre silicio fueron:

Temperatura del sustrato = 350°C

Presión de aire = 17,4PSI.

Tiempo de depósito = 24min.

#### 4.8.2. Sobre Vidrio.

a) Conjunto 1.

Tabla 1. Condiciones de fabricación para el primer conjunto de películas de ZnO.

Muestra	Película / Sustrato	Presión de depósito (Psi)	Flujo de aire (l/min)	Tiempo de depósito (min)	Temperatura de depósito (°C)
M11	ZnO / Vidrio	4	4	21	350
M12	ZnO / Vidrio	9	6	21	350
M13	ZnO / Vidrio	15	9	17,5	350
M14	ZnO / Vidrio	25	12	21	350

b) Conjunto 2.

Tabla 2. Condiciones de fabricación para el segundo conjunto de películas de ZnO

Muestra	Película / Sustrato	Presión de depósito (Psi)	Flujo de aire (l/min)	Tiempo de depósito (min)	Temperatura de depósito (°C)
M21	ZnO / Vidrio	20	10	5,16	350
M22	ZnO / Vidrio	20	10	1,67	350
M23	ZnO / Vidrio	20	10	5,58	350
M24	ZnO / Vidrio	20	10	7,57	350
M25	ZnO / Vidrio	20	10	10,83	350
M26	ZnO / Vidrio	20	10	13,42	350

c) Conjunto 3.

Tabla 3. Condiciones de fabricación para el tercer conjunto de películas de ZnO.

Muestra	Película / Sustrato	Presión de depósito (Psi)	Flujo de aire (l/min)	Tiempo de depósito (min)	Temperatura de depósito (°C)
M31	ZnO / Vidrio	15	10	10	350
M32	ZnO / Vidrio	10	8	10	350
M33	ZnO / Vidrio	5	5	11	350
M34	ZnO / Vidrio	30	13	10	350

c) Conjunto 4.

Tabla 4. Condiciones de fabricación para el cuarto conjunto de películas de ZnO

Muestra	Película / Sustrato	Presión de depósito (Psi)	Flujo de aire (l/min)	Tiempo de depósito (min)	Temperatura de depósito (°C)
M41	ZnO / Vidrio	20	10	4,42	350
M42	ZnO / Vidrio	20	10	1,98	350
M43	ZnO / Vidrio	20	10	2,08	350
M44	ZnO / Vidrio	20	10	5,83	350
M45	ZnO / Vidrio	20	10	6,90	350

## 4.9 GRÁFICAS OBTENIDAS CON EL SISTEMA PARA EL MONITOREO DEL CRECIMIENTO DE UNA PELÍCULA DELGADA (SAMC) PARA LOS DIFERENTES CONJUNTOS DE PELÍCULAS DELGADAS.

### 4.9.1. Para una película de ZnO sobre silicio.

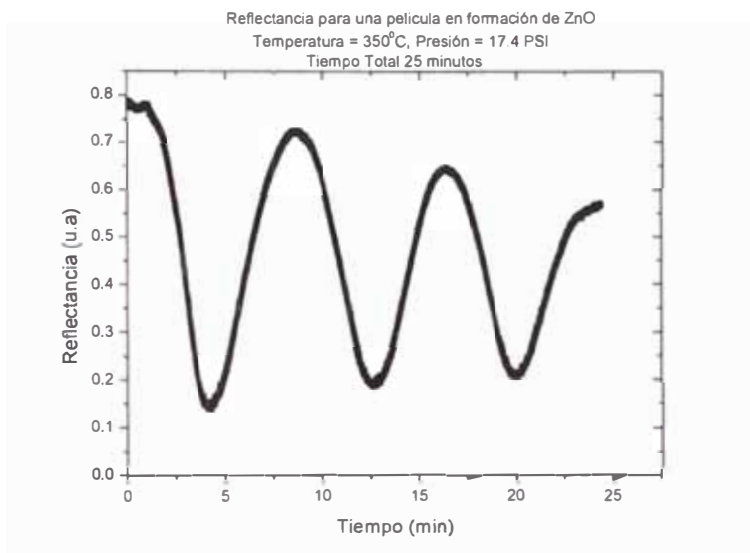


Figura 4.27. Reflectancia sin normalizar vs. Tiempo para una película de ZnO crecida sobre silicio.

### 4.9.2. Para películas sobre Vidrio.

#### 4.9.2.1 Conjunto 1.

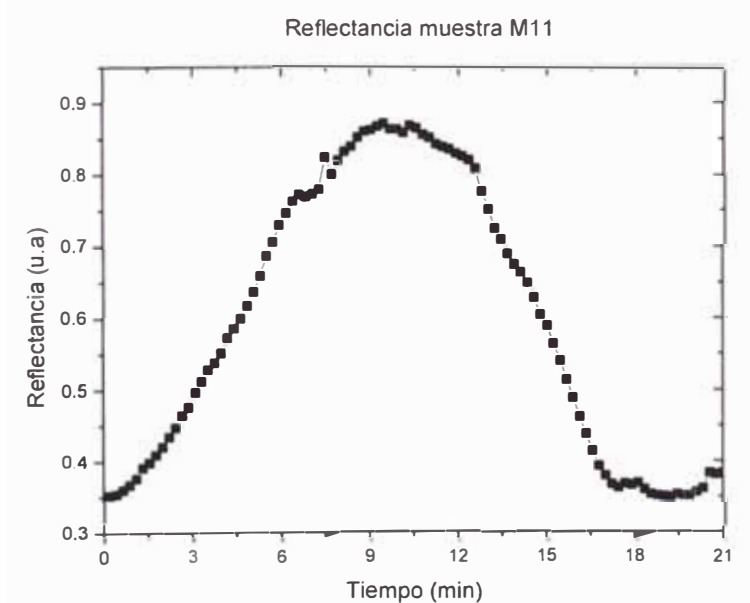


Figura 4.28. Reflectancia sin normalizar vs. Tiempo para una película de ZnO crecida sobre vidrio con una presión de 4PSI.

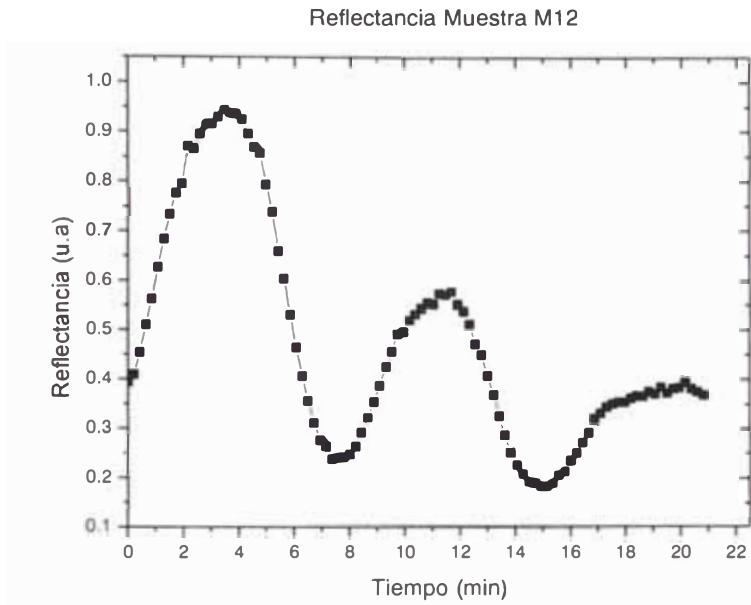


Figura 4.29. Reflectancia sin normalizar vs. Tiempo para una película de ZnO crecida sobre vidrio con una presión de 9PSI.

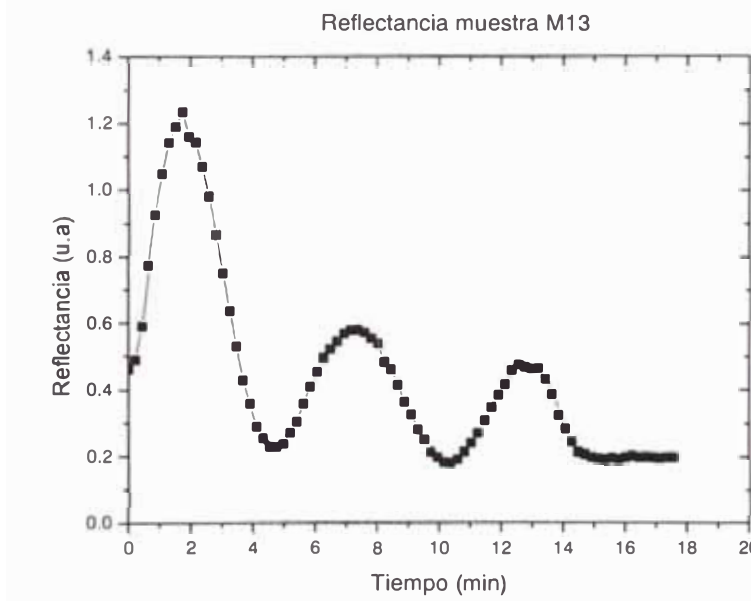


Figura 4.30. Reflectancia sin normalizar vs. Tiempo para una película de ZnO crecida sobre vidrio con una presión de 15PSI.

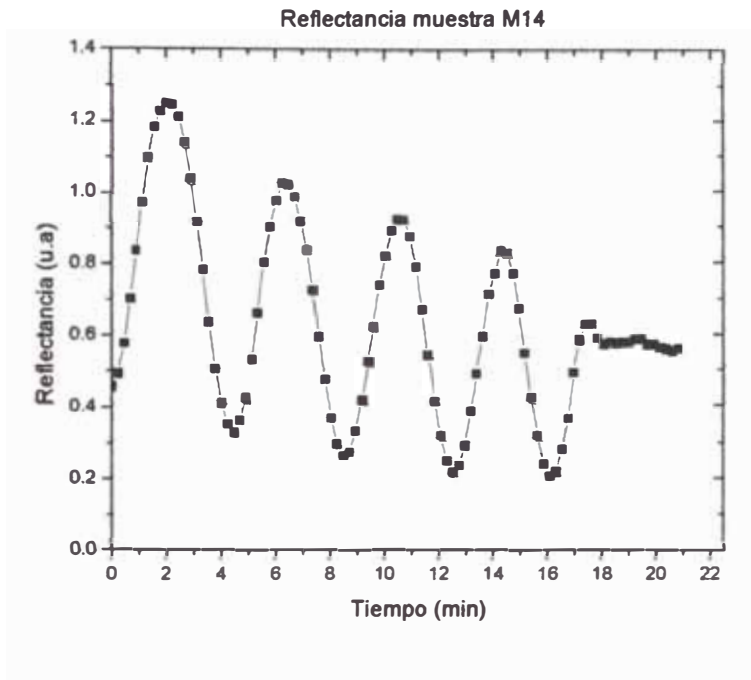


Figura 4.31. Reflectancia sin normalizar vs. Tiempo para una película de ZnO crecida sobre vidrio con una presión de 25PSI.

#### 4.9.2.2 Conjunto 2.

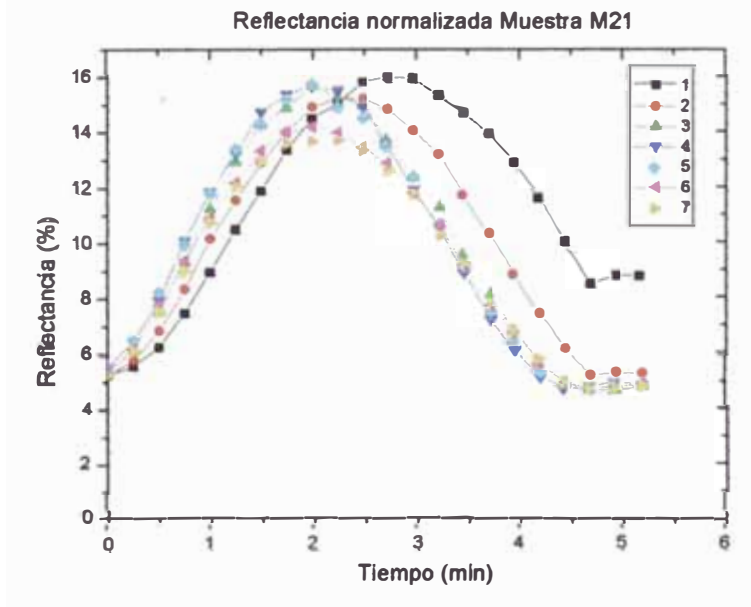


Figura 4.32. Reflectancia vs. Tiempo para una película de ZnO en siete posiciones diferentes, crecida sobre vidrio en 5,16min.

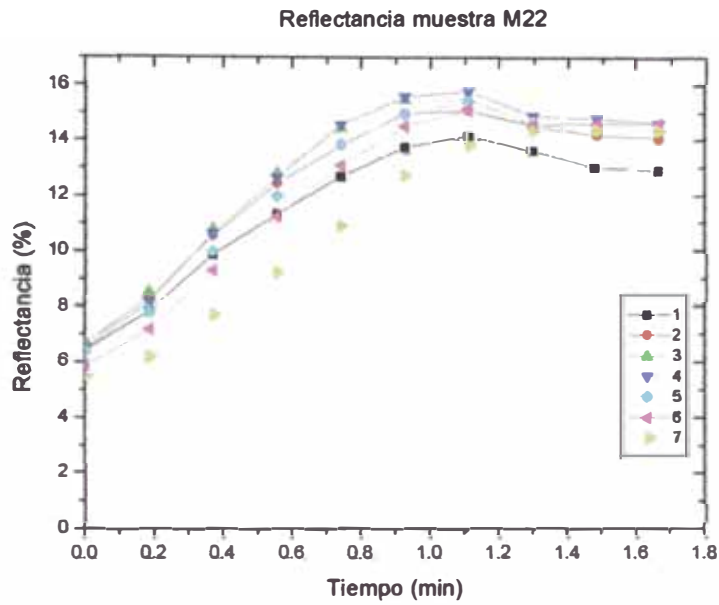


Figura 4.33. Reflectancia vs. Tiempo para una película de ZnO en siete posiciones diferentes, crecida sobre vidrio en 1,67min.

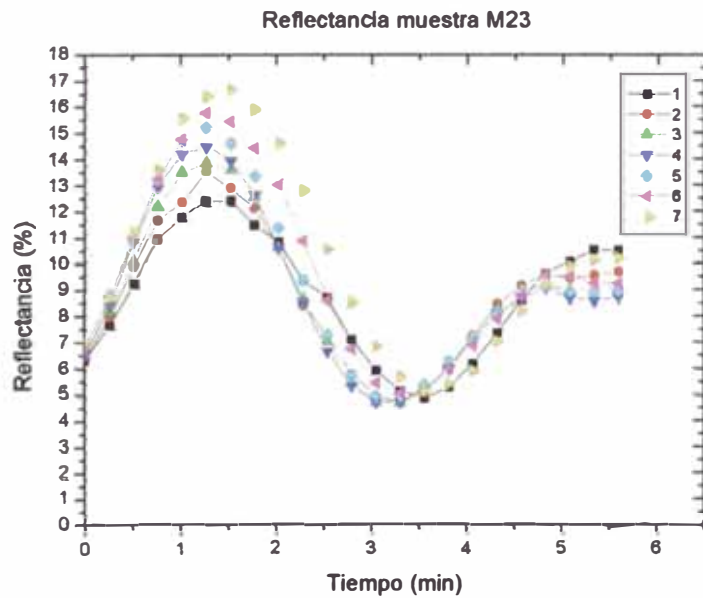


Figura 4.34. Reflectancia vs. Tiempo para una película de ZnO en siete posiciones diferentes, crecida sobre vidrio en 5,58min.



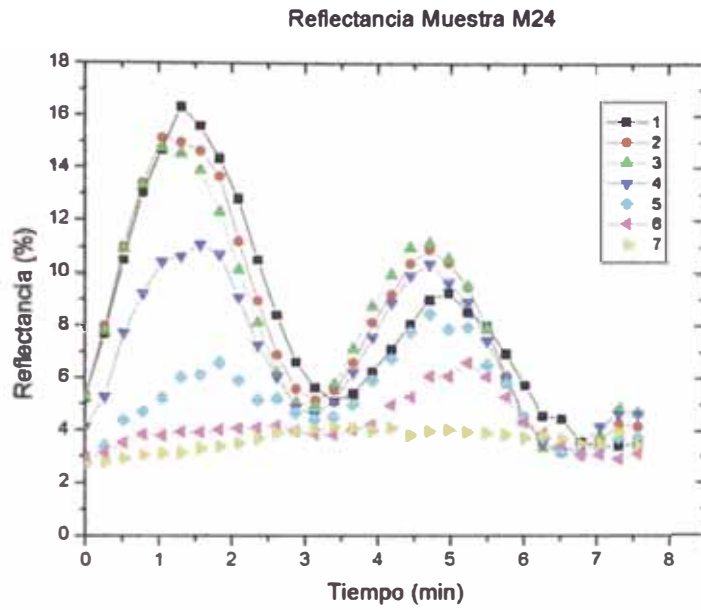


Figura 4.35. Reflectancia vs. Tiempo para una película de ZnO en siete posiciones diferentes, crecida sobre vidrio en 7,57min.

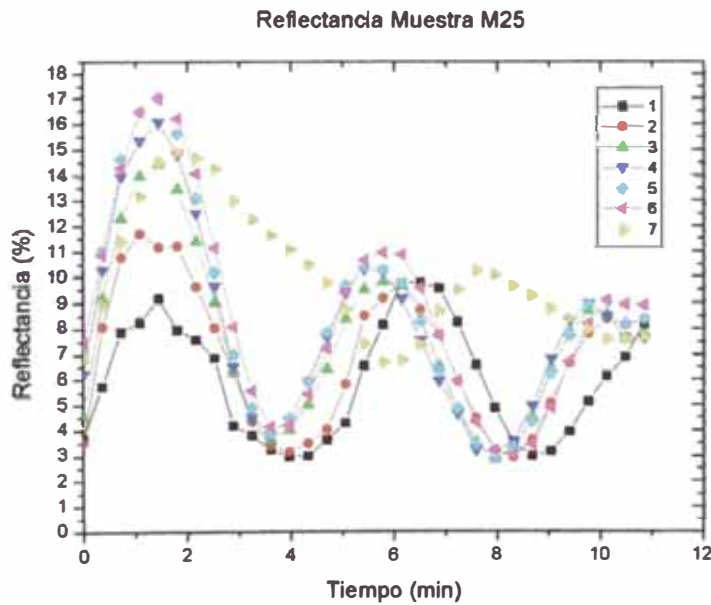


Figura 4.36. Reflectancia vs. Tiempo para una película de ZnO en siete posiciones diferentes, crecida sobre vidrio en 10,83min.

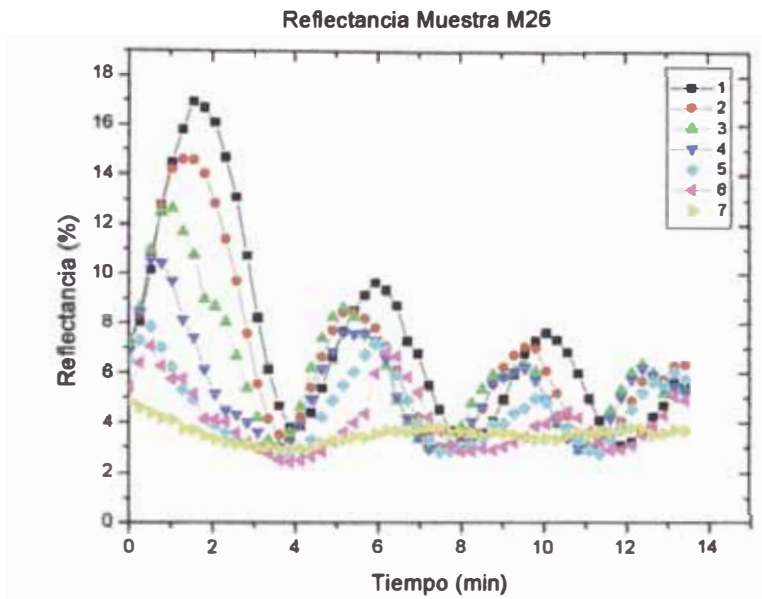


Figura 4.37. Reflectancia vs. Tiempo para una película de ZnO en siete posiciones diferentes, crecida sobre vidrio en 13,42min.

### 4.9.2.3 Conjunto 3.

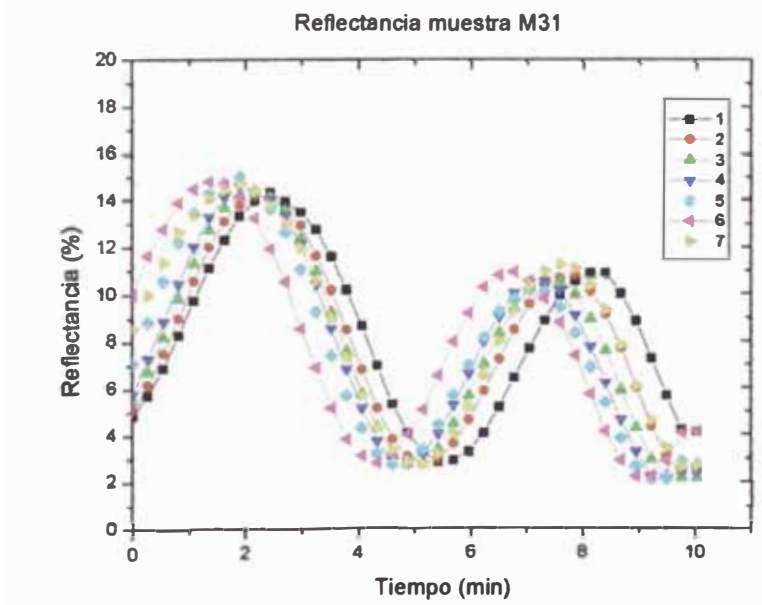


Figura 4.38. Reflectancia vs. Tiempo para una película de ZnO en siete posiciones diferentes, crecida sobre vidrio a una presión de 15 PSI.

#### 4.10. DETERMINACIÓN DEL ESPESOR Y DE PROPIEDADES ÓPTICAS.

Se utilizó la técnica descrita en la sección 3.7 del marco teórico, luego de realizar un ajuste multiparamétrico no lineal, se calcularon los valores de espesor y rugosidad de la película.

Conjunto 2.

En las gráficas 4.46 a,b,c,d,e se muestra la curva experimental de reflectancia y la curva de ajuste a la ecuación (59).

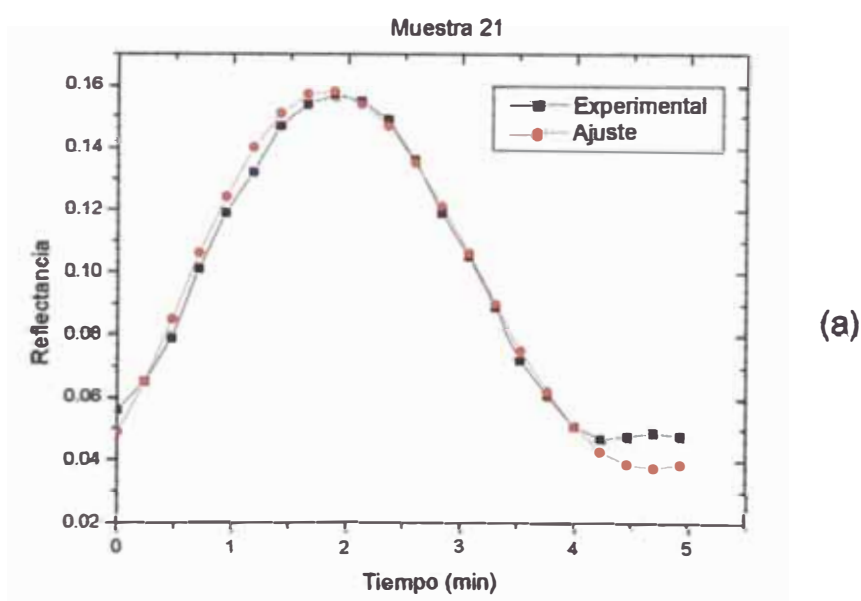


Figura 4.46 (a). Gráficas comparativas entre los datos experimentales y el ajuste a la ecuación (59), para la muestra m21.

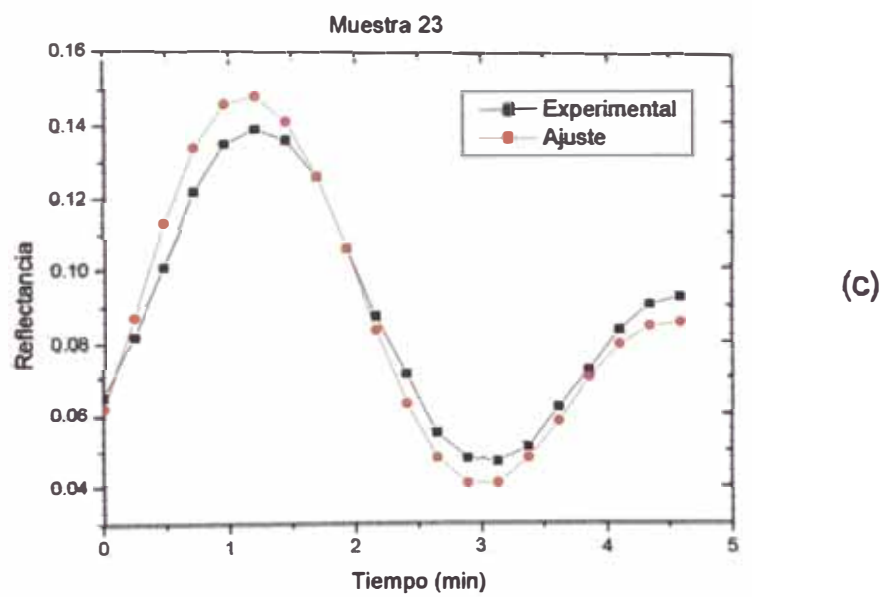
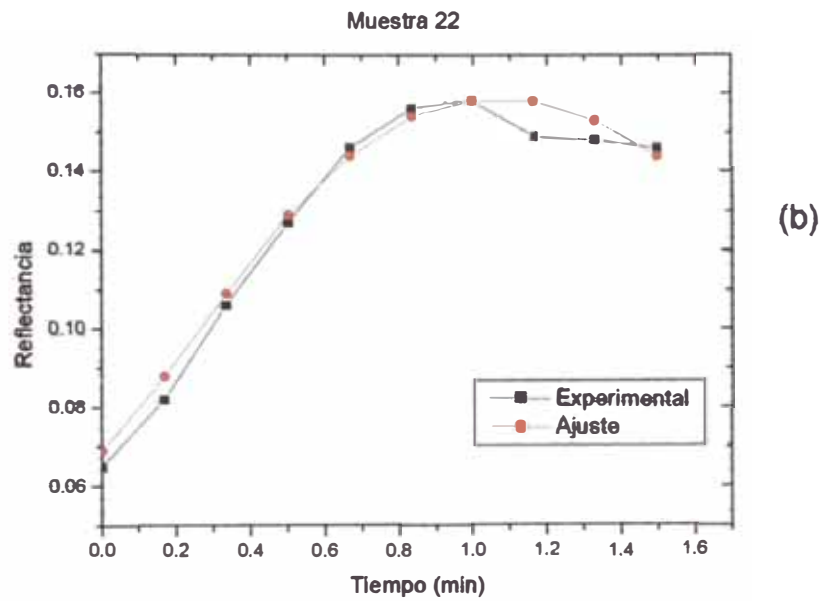


Figura 4.46 (b) y (c). Gráficas comparativas entre los datos experimentales y el ajuste a la ecuación (59), para las muestras m22 y m23.

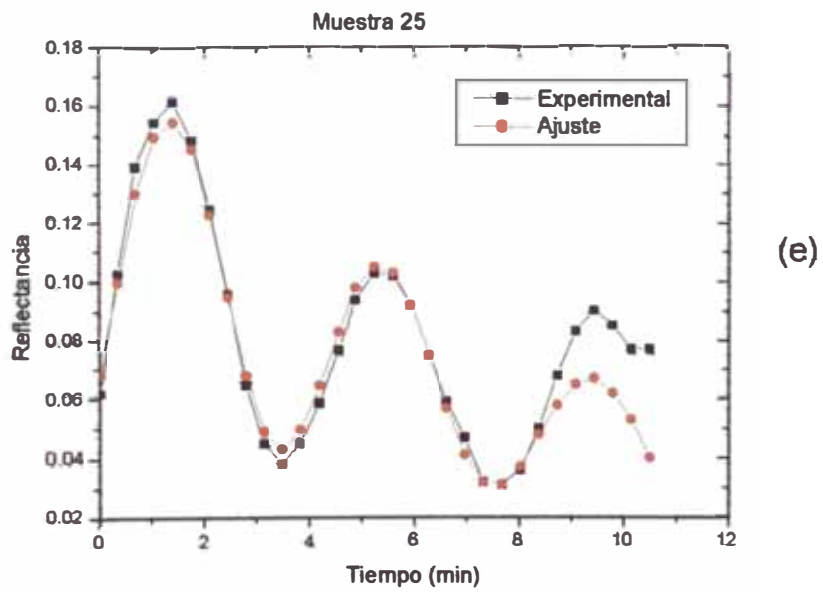
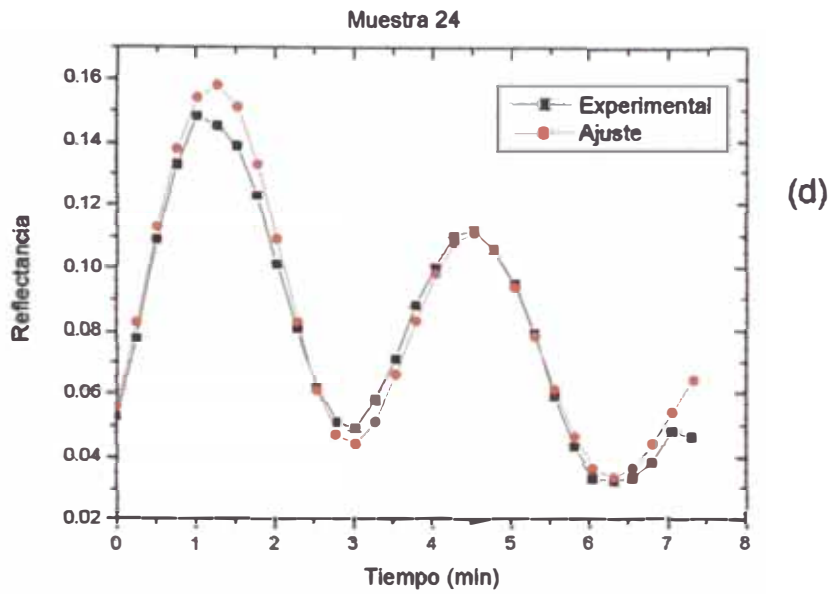


Figura 4.46 (d) y (e). Gráficas comparativas entre los datos experimentales y el ajuste a la ecuación (59), para las muestras m24 y m25.

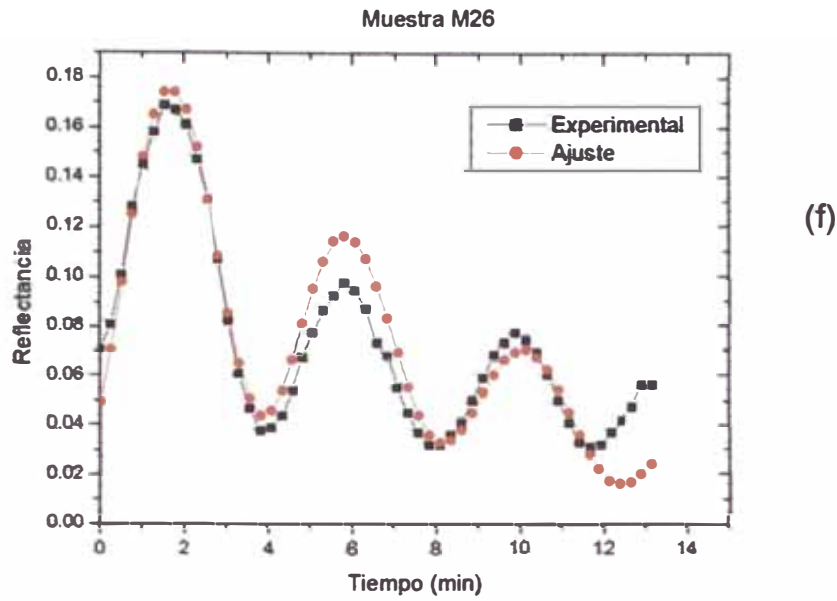


Figura 4.46 (f). Gráficas comparativas entre los datos experimentales y el ajuste a la ecuación (59), para la muestra m26.

En la tabla 5 se encuentran los valores de  $\sigma_0$ ,  $v_\sigma$ ,  $d_0$ ,  $v_d$ ,  $d_1$ ,  $\sigma$ , obtenidos al ajustar los datos experimentales a la ecuación (59).

Tabla 5. Valores de  $\sigma_0$ ,  $v_\sigma$ ,  $d_0$ ,  $v_d$ ,  $d_1$ ,  $\sigma$ , para las películas del conjunto 2.

Muestra	$\sigma_0$ (nm)	$v_\sigma$ (nm/min))	$d_0$ (nm)	$v_d$ (nm/min)	$n_1$	$d_1$ (nm)	$\sigma$ (nm)
21	3	6.12	14	33.67	1.88	188	35
22	-2	13.88	24	43.88	1.88	97	21
23	10	6.12	20	50	1.88	262	40
24	9	4.29	-151	51.02	1.88	235	42
25	11	3.67	-145	41.84	1.88	308	51
26	3	4.04	14	39.80	1.88	548	58

### Conjunto 3.

En las gráficas 4.47 a,b,c,d se muestra la curva experimental de reflectancia y la curva de ajuste de los puntos experimentales mediante la ecuación (59)

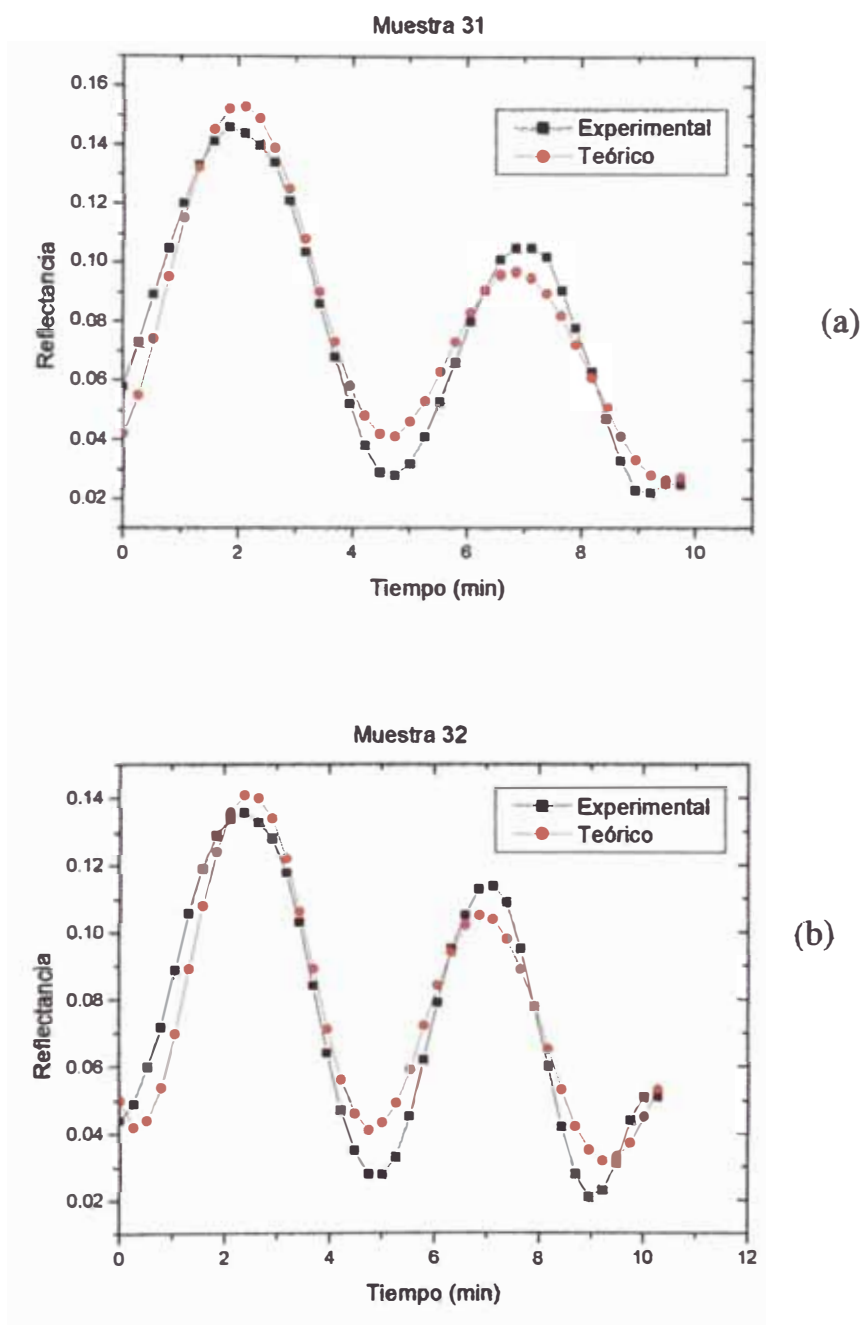


Figura 4.47 (a) y (b). Gráficas comparativas entre los datos experimentales y el ajuste a la ecuación (59), para la muestras 31 y 32.

En la tabla 6 se encuentran los valores de  $\sigma_0$ ,  $v_\sigma$ ,  $d_0$ ,  $v_d$ ,  $d_1$ ,  $\sigma$ , obtenidos al ajustar los datos experimentales a la ecuación (59).

Tabla 6. Valores de  $\sigma_0$ ,  $v_\sigma$ ,  $d_0$ ,  $v_d$ ,  $d_1$ ,  $\sigma$ , para las películas del conjunto 3.

Muestra	$\sigma_0$ (nm)	$v_\sigma$ (nm/min))	$d_0$ (nm)	$v_d$ (nm/min)	$n_1$	$d_1$ (nm)	$\sigma$ (nm)
31	10	3.47	8	34.69	1.88	355	45
32	14	2.45	-13	37.76	1.88	385	40
33	9	2.45	8	12.24	1.88	147	36
34	9	5.31	-157	59.18	1.88	515	69

#### Conjunto 4.

En las gráficas 4.48 a,b,c,d,e se muestra la curva experimental de reflectancia y la curva de ajuste de los puntos experimentales mediante la ecuación (57).

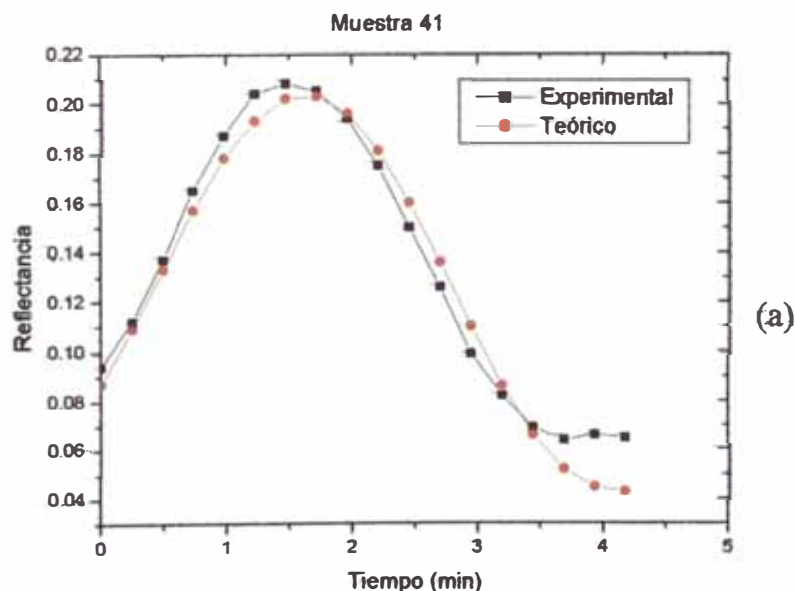
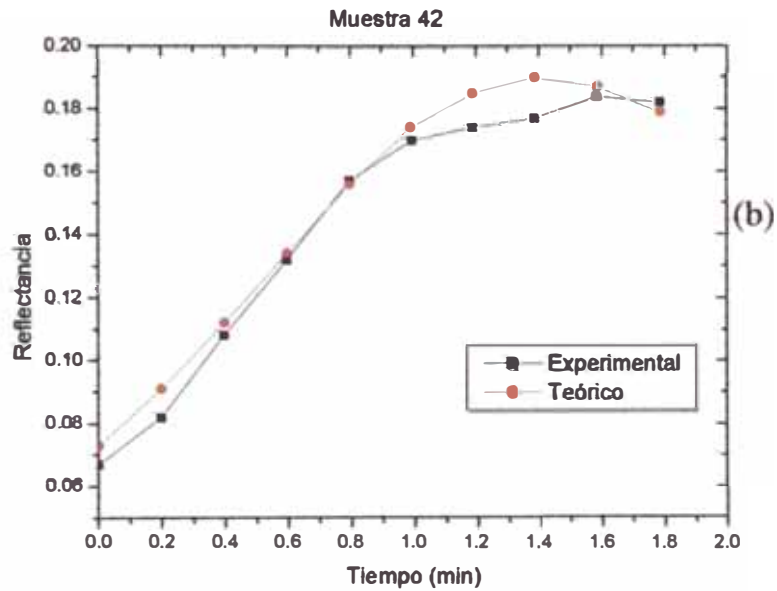
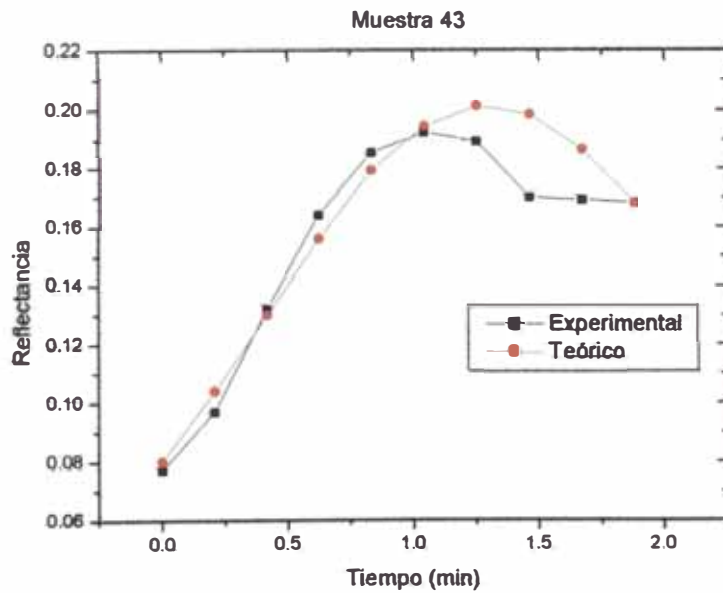


Figura 4.48 (a). Gráficas comparativas entre los datos experimentales y el ajuste a la ecuación (59), para la muestra 41.





(b)



(c)

Figura 4.48 (b) y (c). Gráficas comparativas entre los datos experimentales y el ajuste a la ecuación (59), para las muestras 42 y 43.

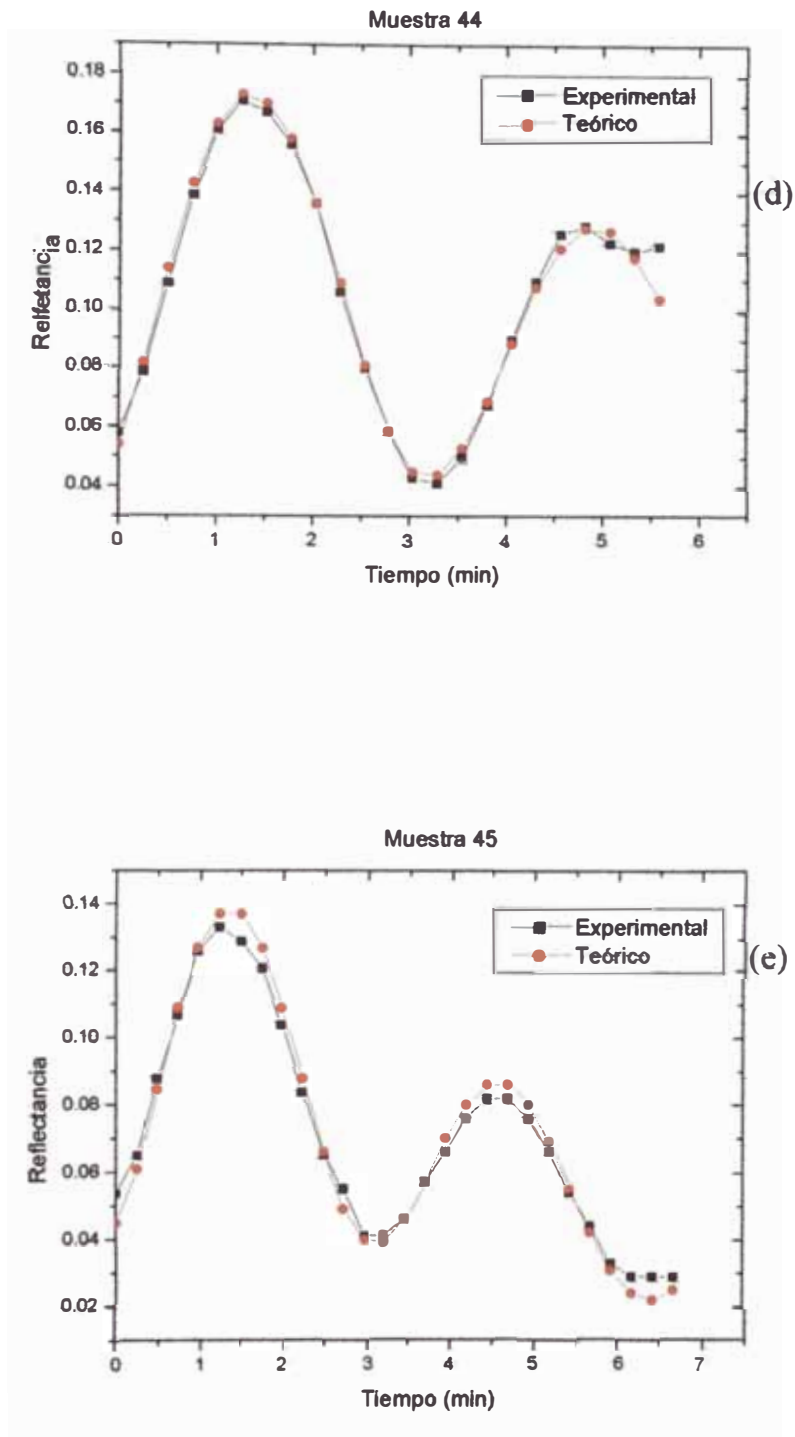


Figura 4.48 (d) y (e). Gráficas comparativas entre los datos experimentales y el ajuste a la ecuación (59), para las muestras 44 y 45.

En la tabla 7 se encuentran los valores de  $\sigma_0$ ,  $v_\sigma$ ,  $d_0$ ,  $v_d$ ,  $d_1$ ,  $\sigma$ , obtenidos al ajustar los datos experimentales a la ecuación (59).

Tabla 7. Valores de  $\sigma_0$ ,  $v_\sigma$ ,  $d_0$ ,  $v_d$ ,  $d_1$ ,  $\sigma$ , para las películas del conjunto 4.

Muestra	$\sigma_0$ (nm)	$v_\sigma$ (nm/min))	$d_0$ (nm)	$v_d$ (nm/min)	$n_1$	$d_1$ (nm)	$\sigma$ (nm)
41	-14	7.55	33	32.65	1.88	177	20
42	-14	13.67	27	32.65	1.88	91	14
43	-13	12.24	30	38.68	1.88	110	13
44	8	3.27	30	38.78	1.88	291	27
45	14	5.10	8	52.04	1.88	367	50

#### 4.11. DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN TEMPORAL DEL PERFIL MEDIO DE LA PELÍCULA DURANTE SU CRECIMIENTO.

Se calculó el espesor para cada posición utilizando el procedimiento descrito en la sección 3.7 del marco teórico. Y luego se realizó una corrección de valores en base a los espesores calculados usando el ajuste multiparamétrico no lineal.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Conjunto 2.

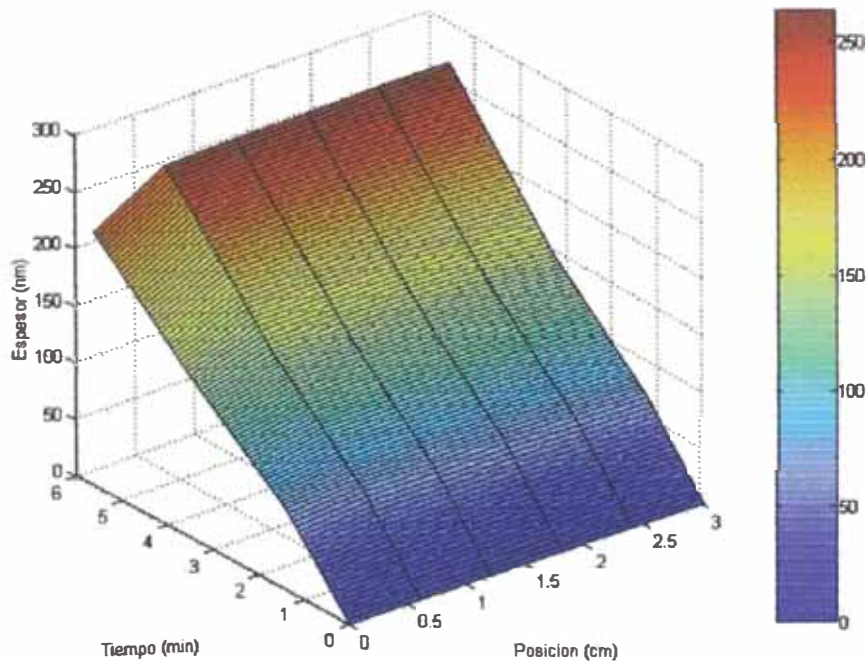


Figura 4.49. Variación temporal del perfil de la película delgada 23.

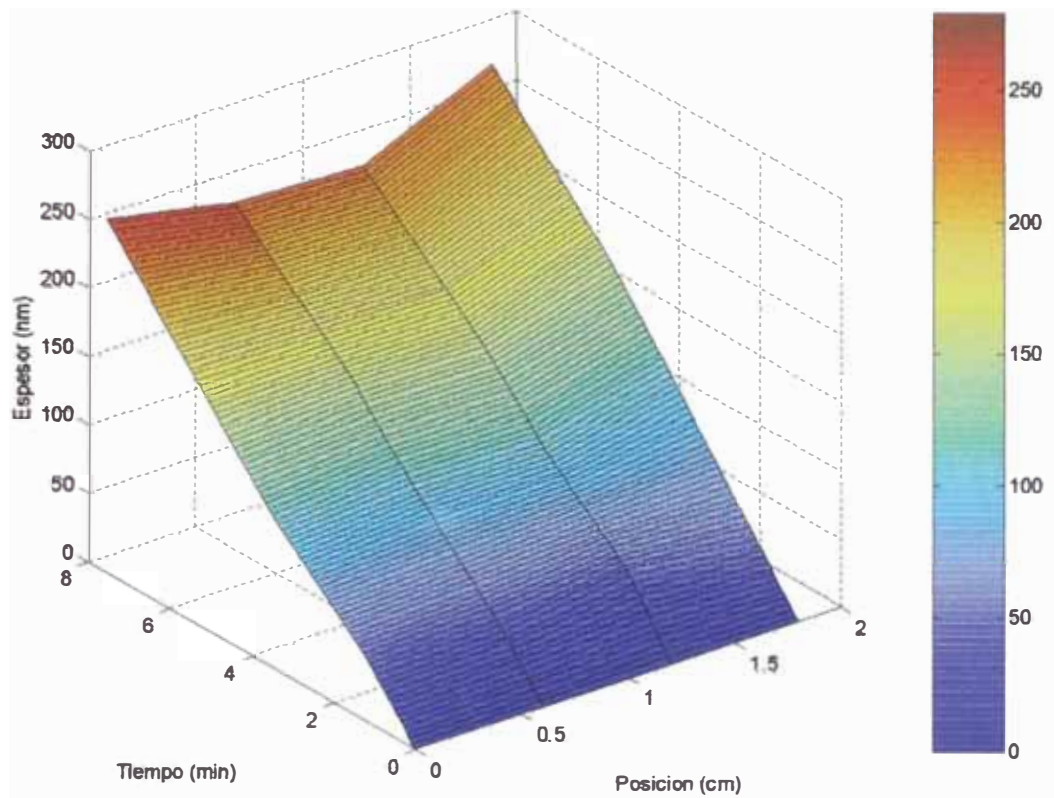


Figura 4.50. Variación temporal del perfil de la película delgada 24.

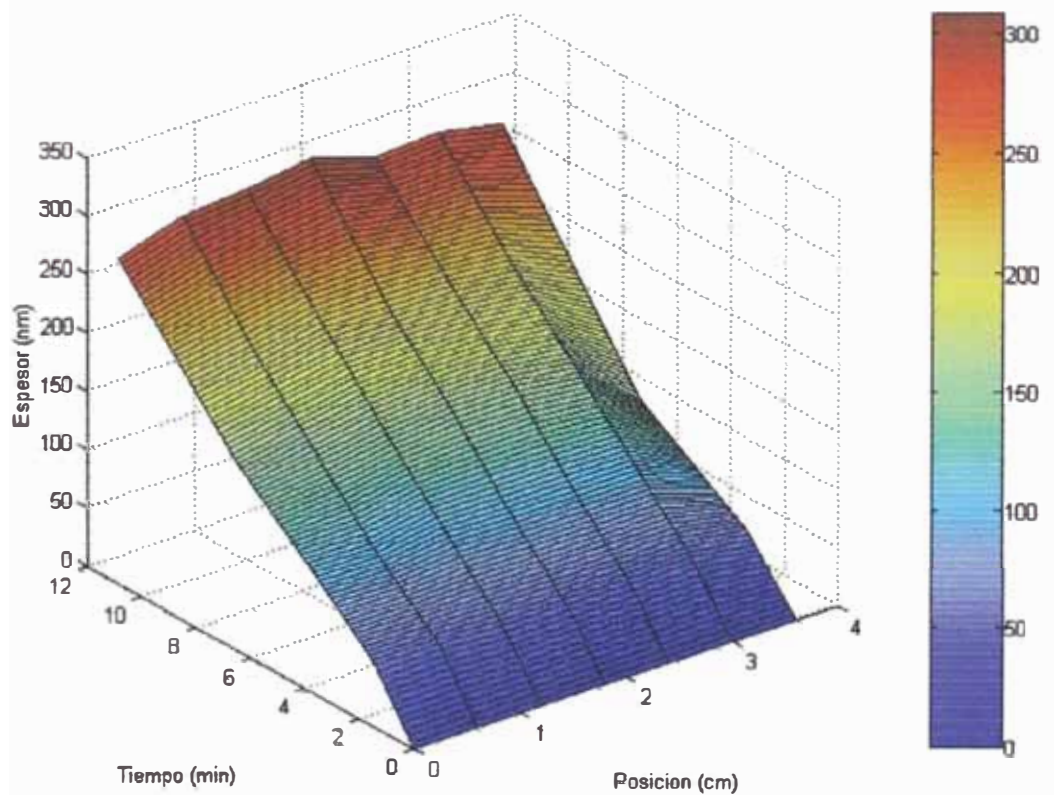


Figura 4.51. Variación temporal del perfil de la película delgada 25.

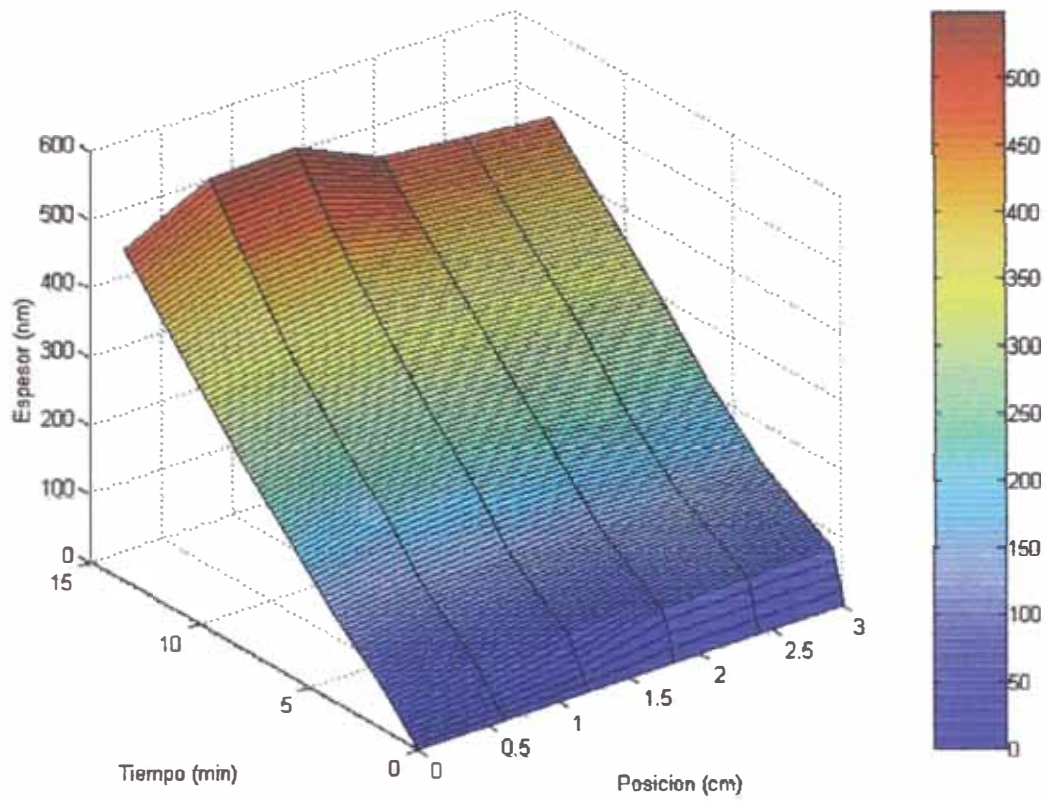


Figura 4.52. Variación temporal del perfil de la película delgada 26.

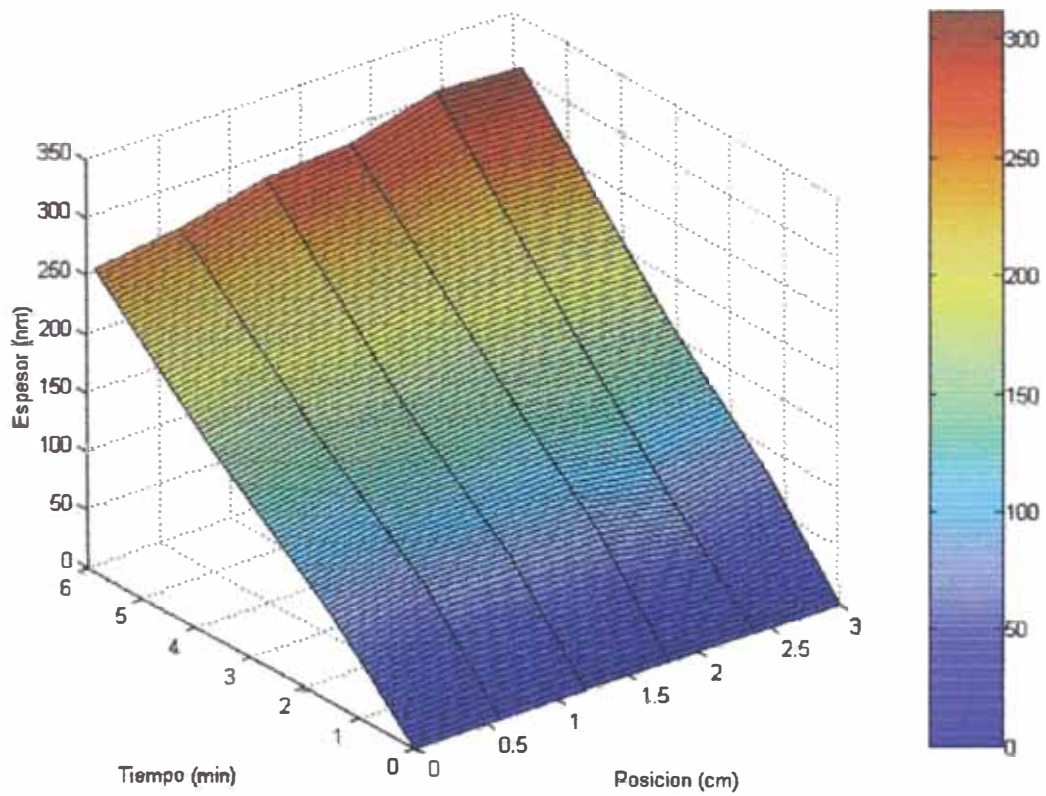


Figura 4.53. Variación temporal del perfil de la película delgada 44.

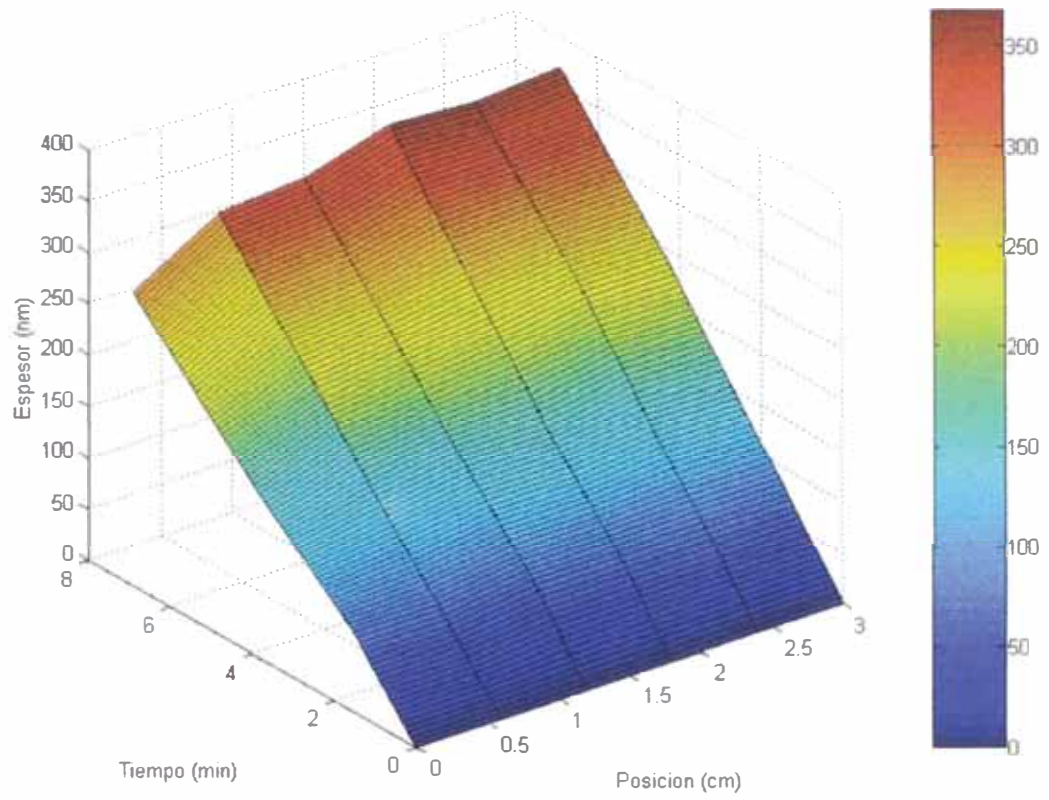


Figura 4.54. Variación temporal del perfil de la película delgada 45.

## 4.12 Micrografías SEM.

### 4.12.1. Micrografías de la sección transversal para el conjunto 1.

Se utilizó un microscopio electrónico S-500 para observar la sección transversal del sistema sustrato película para películas del conjunto 1, obteniéndose lo siguiente:

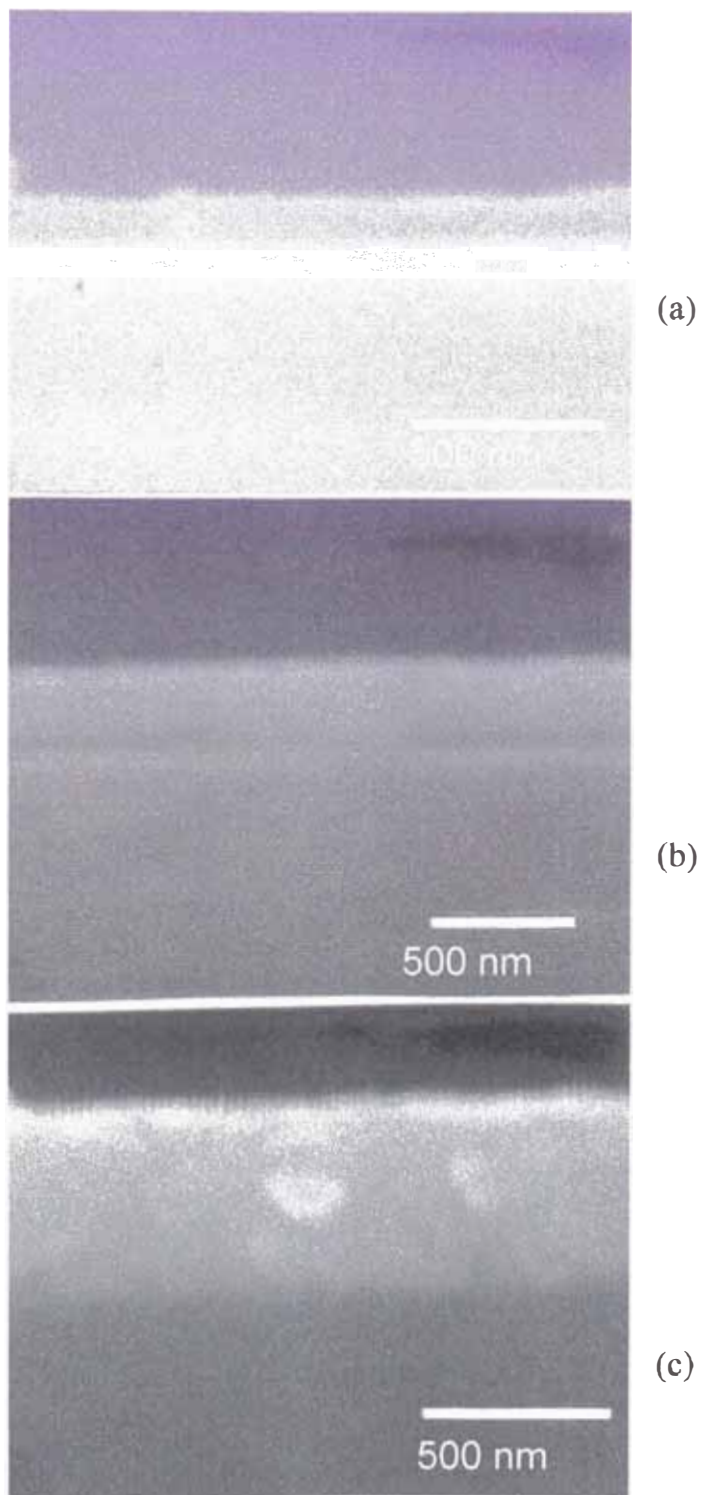


Figura 4.63 Micrografías de la sección transversal de las muestras (a) M11, (b)M13, (c)M14.

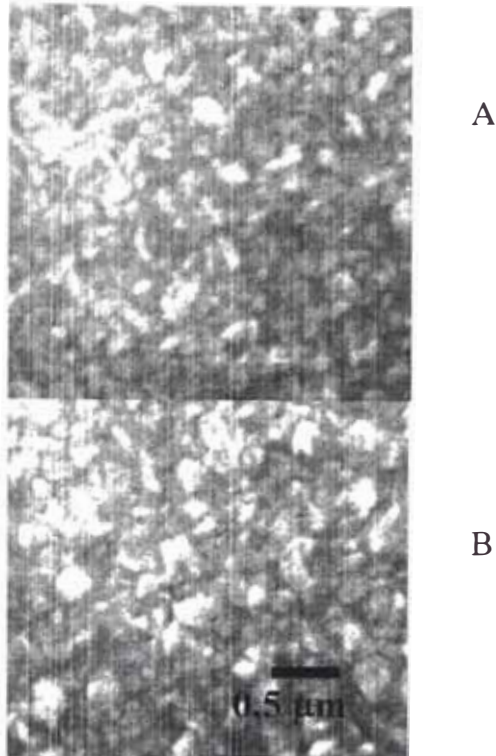


Figura 4.68. Micrografías SEM de la superficie de las películas del conjunto 2. (A)M25, (B)M26.

Como se puede observar de las micrografías SEM de la figuras 4.67 y figuras 4.68; la rugosidad se incrementa conforme al incremento del espesor de la película es decir:

$$\delta(M26) > \delta(M25) > \delta(M24) > \delta(M23)$$

#### **4.13 MEDICIÓN DEL ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DEL CONJUNTO 2 POR PROFILOMETRIA.**

Se determinó el espesor de las películas del conjunto 2, usando un perfilómetro Stylus 400 Alpha-Step. Se obtuvo los siguientes resultados:



Tabla 6 Valores del espesor para las películas del conjunto 2, determinado por perfilometría.

Muestra	Perfilómetro (nm)
M21	160±8
M22	120±6
M23	210±11
M24	240±12
M25	310±16
M26	550±28

#### 4.14 MEDICIÓN DEL ESPESOR USANDO LAS MICROGRAFÍAS DE SECCIÓN TRANSVERSAL PARA EL CONJUNTO2.

Utilizando las micrografías de las figuras 4.64,4.65 y 4.66 se obtuvieron los espesores de las siguientes películas

Tabla 7.

Muestra	SEM(nm)
M24	233±17
M25	310±17
M26	633±17

#### 4.15 MEDICIÓN DE LA REFLECTANCIA DIFUSA PARA LAS PELÍCULAS DEL CONJUNTO 2.

Se utilizó un espectrofotómetro PERKIN-ELME  $\lambda$ -9 con doble haz.

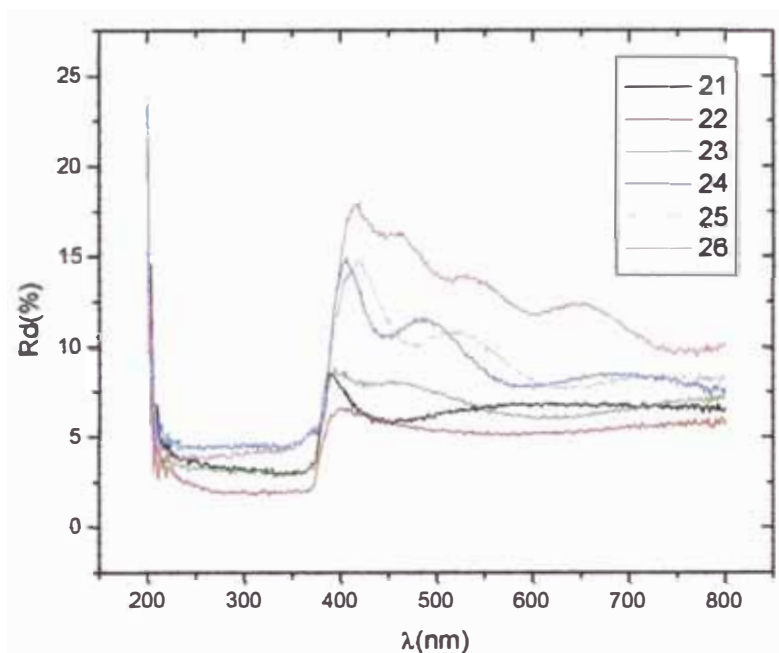


Figura 4.69. Reflectancia difusa para las películas del conjunto 2.

#### 4.16 GRÁFICO COMPARATIVO ENTRE DIFERENTES TÉCNICAS.

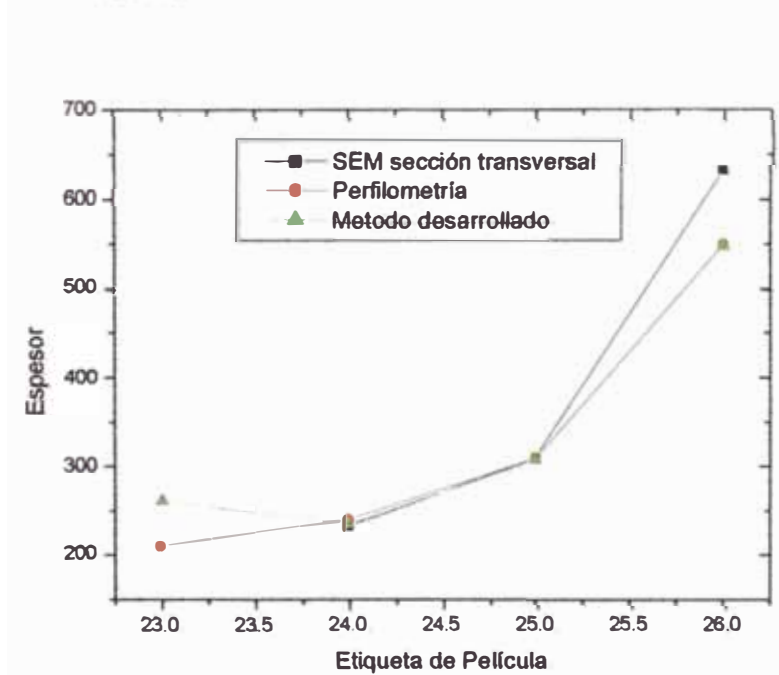


Figura 4.70. Gráfico comparativo entre las diferentes técnicas de medición del espesor usadas en la presente tesis.

## 5. DISCUSIÓN.

### 5.1. Comportamiento de la reflectancia en función del tiempo.

Es posible predecir teóricamente (ecuación (41)) que el valor de la reflectancia varía armónicamente con el espesor de la película delgada. Sin embargo experimentalmente solo se tienen los datos de la forma (Reflectancia, tiempo).

Es un hecho experimental que si las condiciones de fabricación (presión, temperatura, solución precursora, flujo de aire, distancia tobera sustrato, sustrato) son las mismas, entonces cuanto más largo sea el tiempo de depósito de una película delgada, su espesor será mayor.

Por tanto existe una proporcionalidad directa entre el tiempo de depósito y el espesor.

Éste hecho se incluye en la ecuación (57), la cual nos permite calcular el espesor de manera muy aproximada como se observa en la figura 4.70.

Se observa también en todas las graficas experimentales de reflectancia que los máximos y mínimos no poseen un valor constante sino que disminuyen en el tiempo. Esto se debe a que cuanto más gruesa sea la película es más rugosa, como se observa experimentalmente en las micrografías SEM de las superficies de las películas del conjunto 2 y en las tabas 5 y 6; además en la figura 4.69. Si la superficie es más rugosa existe mayor probabilidad de que la luz láser incidente experimente scattering, de tal manera que la intensidad del láser reflejado es menor cuanto mayor sea la rugosidad de la superficie.

De tal manera que el comportamiento de la reflectancia es armónico y el valor de los picos y valles disminuye con el tiempo, las dos condiciones se incluyen en el modelo basado en la ecuación (59).

## 5.2 Perfil de la Película.

Al observar las figuras de la 4.54 a la 4.62, se ve que el espesor no es el mismo en todos los puntos de observación en la película, en todos ellos cambian, esto se debe al gradiente de temperatura del sustrato debido al contacto que posee con el horno, lo cual hace que la probabilidad de que una gota de solución precursora forme un agregado sea mayor en zonas donde la temperatura sea la adecuada. Por tanto en el medio la película es más gruesa.

## 5.3 Parámetros ópticos.

El índice de refracción que se calculó en la sección 4.10, es muy parecido al hallado exsitu, para películas delgadas de ZnO fabricadas por rociado pirolítico, calculado por Paraguay et al.[18].

Los valores del espesor, calculados para las películas del conjunto 2, tiene buena relación con el medido por profilometría y SEM . ver figura 4.70.

El método falla para valores comparables a  $\lambda/4$  pues es allí donde se obtiene el primer máximo de interferencia, es decir el espesor mínimo que se puede medir con confiabilidad.

## 5.4 Variación de la reflectancia con la temperatura.

Como se vio en la sección 4.6.3 el láser reflejado por el sustrato de vidrio varía con la temperatura, a pesar de no estar depositando ninguna película sobre él. Esto se debe a que las dos superficies del sustrato se dilatan por el calor que le entrega el horno al sustrato. Por tanto si la dilatación hace que el espesor del sustrato sea un múltiplo de la longitud de onda incidente

$n_2 d_2 = N \frac{\lambda}{4}$ , se tendrá un máximo o mínimo en la reflectancia. Cuando se tiene

el sustrato a una temperatura constante, existe menos probabilidad de que el producto  $4n_2 d_2$  sea un múltiplo entero de la longitud de onda incidente. Por ello en las gráficas 4.20 a 4.24 se observa que existe una probabilidad menor de encontrar un máximo o mínimo debido a interferencia que en las gráficas 4.25 y

4.26 donde se hace un barrido de temperaturas de 99°C a 362°C y 324°C a 103°C respectivamente. En éstas dos últimas grafica se observa que la frecuencia de que ocurra  $n_2 d_2 = N \frac{\lambda}{4}$  es mayor debido a que existe una mayor probabilidad de que le el vidrio se dilate una distancia  $n_2 d_2$ .

## 6. CONCLUSIONES.

- Se desarrolló un sistema capaz de monitorear in-situ el crecimiento de una película delgada, fabricada por rociado pirolítico.
- El experimentador puede in-situ y en tiempo real verificar que el espesor sea el mismo para un cierto conjunto de películas manteniendo constante el número de picos en la gráfica de la reflectancia.
- In-situ y en tiempo real se puede tener una idea de la rugosidad de la película en formación observando el cambio en la amplitud que poseen dos picos sucesivos de reflectancia de tal manera que si el cambio es grande, entonces la película se está haciendo rugosa.
- El sistema permite obtener la reflectancia normalizada.
- Con dicha reflectancia normalizada se obtuvo el espesor, el índice de refracción, la rugosidad y el perfil de la película.
- El valor de espesor calculado tiene una buena correlación con el medido por un perfilómetro y por SEM.
- Se verifica que si la película es más gruesa es más rugosa.

## 7. TRABAJO FUTURO.

Basado en el presente sistema se puede hacer incidir una matriz de haces de luz láser sobre la película y observar los haces reflejados con un sensor CCD, de tal manera que se pueda tener una distribución de espesores respecto de la posición.

Un hecho importante que se reportó en la presente tesis es del cambio de la reflectancia en un sustrato de vidrio con la temperatura; de tal manera que sería de interés un estudio más profundo en el tema, pues el hecho que la reflectancia cambie con el tipo de material podría convertirse en una técnica de caracterización de materiales.

-----

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. M. Tong K.D. Hsuen, and K. L. Saenger, *Rev. Sci. Instrum.* 62 (1991) 422.
- [2] P.H. Shelley, K. S. Booksh, L.W. Burgess and B. R. Kowalski, *Appl. Spectroscopy* 50 (1996)119.
- [3] R. Azoulay, Y. Raffle, R. Kuszelewics, G. Le Roux, L. Dugrand and J. C. Michel, *J.Crystal Growth*, 145 (1994) 61.
- [4] T. Farrel and J. V. Armstrong, *Appl. Surf. Science* 86 (1995) 582 .
- [5] A. Rebey, T. Boufaden and B El Jani, *J. Crystal Growth* 203 (1999) 12.
- [6] Handbook of Thin Film Materials, Vol 2: *Characterization Spectroscopy*, ed. by Hari Singh Nalwa, Academic press, 2001
- [7] R.W. Collings, *Appl. Phys. Letter* 55 (1988) 2025.
- [8] C. H. Wu, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 2977.
- [9] B. Johs , C. Herzinger, J.H. Dinan, A. Cornfeld, J.D. Benson, D. Doctor, G. Olson, I. Ferguson, M. Pelczynski, P. Chow, C.H. Kuo, S. Johnson, *Thin Solid Films* 313-314 (1998) 490.
- [10] Pramond S. Patil, Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials chemistry and Physics* 59 (1999) 185-198.
- [11] L.I.Maissel, R.Glang. Handbook of Thin Film Technology, Mc.Graw-Hill New York (1970).
- [12] Emil Wolf, Progress in Optics, Volume VII, *North-Holland Publishing Company* (1969).

[13]]Eugene Hecht, *Optica*, ed. Por *Addison Wesley Iberoamericana*, Madrid 2000.

[14] O.S.Heavens, *Optical Proprieties of Thin Solid Films*. Butterworths Scientific London 1955.

[15] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214.

[16] J.C.Manifacier, J.Gasiot and J.P Fillard, *J.Phys E: Sci. Instrum.* 9 (1976) 1002.

[17] J.Luo, X.Ying, P.Wang, L.Chen, *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 1871-1875.

[18] Francisco Paraguay Delgado, "Obtención del películas delgadas de óxido de Zinc: Caracterización estructural y óptica". Tesis de Licenciatura FC-UNI 1993.

[19] Alcides López. *Fabricación. Caracterización Microestructural y aplicación del SiOxNy*, Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Ingeniería 1998.

[20] Julio Morales Chinchay, " Estudio de las películas de ZnO:X como detector de vapor de etanol". Tesis de Licenciatura, FC-UNI 2000.