

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD QUERÉTARO**

**CINVESTAV I.P.N.  
SECCION DE INFORMACION  
Y DOCUMENTACION**

**Obtención de óxido de níquel por erosión catódica y sus  
propiedades ópticas, estructurales y electrocrómicas**

Tesis que presenta

Ana María López Beltrán

para obtener el Grado de

Doctora en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**DIRECTOR DE TESIS: DR. ARTURO MENDOZA GALVÁN**

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

Santiago de Querétaro, Qro.

Octubre del 2006

CLASIF.: TA404.2 .L67 2006  
ADQUIS.: SSI-079  
FECHA: 21-V-2007  
PROCED.: Don. 2007

ID: 130922-1001

# DEDICATORIA

*Son diferentes espacios y “n” los retos conquistados y vividos por uno en calidad de mujer, de ahí que lo más natural sería reflexionar sobre los diferentes roles adquiridos y desarrollados en cada espacio. Aquellos conquistados históricamente y otros legados por la sociedad, estos últimos son los que más duelen si no se han vivido con total entrega, dado que se adquieren nuevos compromisos, la mayoría asociados a una formación y desarrollo profesional, buscar el equilibrio no es sencillo, ir tras la conquista de un modelo de familia que integre las individualidades en un género globalizador de intereses y por otro lado que se desarrolle el potencial de cada uno de los integrantes es un reto gigantesco.*

*Por ello, esta tesis está dedicada específicamente a quienes junto conmigo han vivido una constante lucha de formación y transformación, con todos los ajustes y desajustes que esto implica:*

**A mis hijos:** Marco Antonio y Julio César, eje motriz para alcanzar los más altos sueños. Les otorgo lo mejor que hasta el momento he logrado ser, más mujer, más humana y mejor mamá.

**A mi esposo:** Marco Antonio Tamayo Padilla, por estar siempre conmigo, escuchar, respetar e incentivar mis ideales, por apoyar los proyectos que nos confiere una participación dinámica de pareja, esto me permite concretizar el presente trabajo.

**A mis padres:** Ramón y Ana María, quienes viven y vivirán por siempre en mí.

A todos y cada uno de ustedes una gran disculpa por privarles de mi presencia física, recordándoles que siempre han estado en mi corazón y en mi mente.

# AGRADECIMIENTOS

En un proyecto de esta naturaleza se encuentran inmersas diferentes instituciones a las que se les hace un reconocimiento y se les agradece las facilidades otorgadas por equipo, espacio, laboratorios, servicio y atención del personal experto en diferentes áreas, así como apoyos diversos:

- A la Universidad Autónoma de Sinaloa, por apoyarme siempre con un carácter institucional y confiar en que mi formación profesional será siempre para enaltecer las actividades sustantivas de la institución: docencia e investigación.
- Al Centro de Investigación de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro: Institución que abre sus puertas generosamente aportando el servicio y atención del personal altamente calificado en las diferentes áreas de su formación: enseñanza e investigación y el personal de apoyo sobre el cual se sustentan las actividades.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo y financiamiento al proyecto de investigación que sustenta esta tesis.
- Al Consejo de Ciencia y Tecnología de Querétaro, por apoyar el desarrollo y formación de los profesionistas en el área de la Ciencia y la Tecnología.
- Al Sindicato Único de Trabajadores de la Universidad Autónoma de Sinaloa- Sección Académicos, por los apoyos brindados siempre con la idea de concretar este proyecto que hoy se logra.

Los apoyos y críticas recibidas a esta tesis y la contribución hacia mi formación profesional de diferentes personalidades, reconozco en todo lo que vale su amplia labor:

- Al Dr. Arturo Mendoza Galván; Asesor y Director de tesis, por impulsar el desarrollo y formación en ciencias de los recursos humanos que el País necesita, congruentes a una mentalidad siempre en la búsqueda de la verdad y por impartir una formación académica sólida.
- Al Dr. José Martín Yañez Limón; por sus críticas al trabajo de investigación siempre aportando ideas claras y objetivas.
- Al Dr. Rafael Ramírez Bon, por su gran apoyo la disposición siempre de escuchar inquietudes y canalizarlas acertadamente.
- A Dra. Rebeca Castanedo Pérez; por dar un seguimiento en mi formación, además por precisar críticas acertadas.
- Al Dr. Gerardo Martínez Montes, por su apoyo y confianza en mi formación, por la crítica constructiva y evaluación al trabajo de investigación.
- Al Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán, por haber sido participe en mi formación académica y brindarme asesorías respecto al uso del equipo de AFM.
- Al Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval, por haberme brindado su confianza y respaldo académico en la ayudantía brindada en la materia de Estado Sólido.

Un agradecimiento amplio a todas aquellas personas con las que conviví que me dieron su confianza, me brindaron su tiempo y me dieron la oportunidad de conocer otras costumbres y formas de pensamiento distintas lo que me permitió crecer como ser humano y por supuesto cultivar amistades sólidas. Gracias a Lupita Barreiro cuyas vivencias con ella compartidas son únicas y por todo su apoyo, eternamente agradecida.

# Contenido General

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABLAS	XV
RESUMEN	XVI
ABSTRACT	XVII
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 OBJETIVOS	4
1.1.1 <i>Objetivo General</i>	4
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	4
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS	7
2.1 EROSIÓN CATÓDICA	7
2.1.1 <i>Generalidades</i>	7
2.1.2 <i>Sistema Experimental</i>	7
2.1.3 <i>Proceso de Erosión</i>	9
2.1.4 <i>Descargas Brillantes DC</i>	12
2.2 EROSIÓN CATÓDICA ASISTIDA POR MAGNETRÓN	14
2.3 EROSIÓN CATÓDICA REACTIVA	15
2.4 FORMACIÓN DE PELÍCULAS Y SU MICROESTRUCTURA	18
2.5 TEORÍA DE OXIDACIÓN DE METALES EN PELÍCULAS DELGADAS	22
2.5.1 <i>Formación de Películas muy Delgadas</i>	25
2.6 PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS	28

<b>2.6.1</b>	<b><i>Coefficientes de Fresnel</i></b>	<b>28</b>
<b>2.6.2</b>	<b><i>Películas Delgadas Sobre Substratos Opacos</i></b>	<b>30</b>
<b>2.6.3</b>	<b><i>Reflexión y Transmisión de una Capa sobre un Substrato Transparente</i></b>	<b>32</b>
<b>2.6.4</b>	<b><i>Rugosidad Superficial</i></b>	<b>34</b>
<b>2.6.5</b>	<b><i>Análisis de Datos Ópticos</i></b>	<b>35</b>
<b>2.7.</b>	<b>ELECTROCROMISMO</b>	<b>38</b>
<b>2.7.1</b>	<b><i>Voltametría Cíclica (V.C.)</i></b>	<b>39</b>
<b>2.7.2</b>	<b><i>Propiedades Electrocrómicas de Películas Delgadas</i></b>	<b>44</b>
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>COMPUESTOS BASADOS EN ÓXIDO DE NÍQUEL</b>	<b>46</b>
<b>3.1</b>	<b>PROPIEDADES ESTRUCTURALES</b>	<b>46</b>
<b>3.1.1</b>	<b><i>El Monóxido de Níquel</i></b>	<b>47</b>
<b>3.1.2</b>	<b><i>Hidróxido de Níquel</i></b>	<b>49</b>
<b>3.1.3</b>	<b><i>Oxi-hidróxido de Níquel</i></b>	<b>49</b>
<b>3.2</b>	<b>PROPIEDAD ELECTROCRÓMICA DEL NiO</b>	<b>51</b>
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>53</b>
<b>4.1</b>	<b>INSTRUMENTACIÓN EXPERIMENTAL</b>	<b>53</b>
<b>4.2</b>	<b>CONDICIONES EXPERIMENTALES</b>	<b>54</b>
<b>4.2.1</b>	<b><i>Películas Delgadas de NiO<sub>x</sub> Reactivo</i></b>	<b>54</b>
<b>4.2.2</b>	<b><i>Obtención de Películas Delgadas de Níquel</i></b>	<b>58</b>
<b>4.2.3</b>	<b><i>Oxidación Térmica de Películas de Níquel</i></b>	<b>58</b>
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS I</b>	<b>62</b>
<b>5.1</b>	<b>NiO<sub>x</sub> REACTIVO EN FLUJOS DE OXÍGENO</b>	<b>62</b>
<b>5.1.1</b>	<b><i>Películas de NiO<sub>x</sub>/Vidrio a Temperatura Ambiente</i></b>	<b>62</b>
<b>5.1.2</b>	<b><i>Películas de NiO<sub>x</sub>/Vidrio con T<sub>s</sub> = 300 °C</i></b>	<b>65</b>
<b>5.1.3</b>	<b><i>Películas de NiO<sub>x</sub>/ITO con T<sub>s</sub> = 300 °C</i></b>	<b>68</b>
<b>5.2.</b>	<b>COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL PLASMA Y DE PELÍCULAS EN MEZCLA DE GASES REACTIVOS O<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub></b>	<b>73</b>

<b>5.2.1</b>	<b><i>Emisiones Espectrales del Plasma</i></b>	<b>73</b>
<b>5.2.2</b>	<b><i>Espectroscopía de Energía Dispersa en Películas</i></b>	<b>76</b>
<b>5.3</b>	<b>DEPÓSITO REACTIVO EN MEZCLAS DE OXÍGENO E HIDRÓGENO</b>	<b>80</b>
<b>5.3.1</b>	<b><i>Películas Depositadas Sobre Vidrio a Temperatura Ambiente</i></b>	<b>80</b>
5.3.1.1	Efecto de la Razón de Flujo de los Gases	80
5.3.1.2	Películas Obtenidas con Razón de Flujo Constante	84
<b>5.3.2</b>	<b><i>Depósitos sobre ITO</i></b>	<b>87</b>
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS II</b>	<b>93</b>
<b>6.1</b>	<b>PELÍCULAS DELGADAS DE NÍQUEL</b>	<b>93</b>
<b>6.1.1</b>	<b><i>Películas de Níquel en la Etapa Inicial de Depósito</i></b>	<b>93</b>
<b>6.1.2</b>	<b><i>Películas de Níquel Continuas</i></b>	<b>96</b>
<b>6.1.3</b>	<b><i>R y T in-situ de Películas de Níquel</i></b>	<b>97</b>
<b>6.2</b>	<b>NiO<sub>x</sub> TÉRMICO</b>	<b>99</b>
<b>6.2.1</b>	<b><i>Cinética de Oxidación Térmica de Níquel</i></b>	<b>99</b>
<b>6.2.2</b>	<b><i>Oxidación de Níquel/Vidrio</i></b>	<b>107</b>
<b>6.2.3</b>	<b><i>Oxidación de Níquel/Cuarzo</i></b>	<b>112</b>
<b>6.2.4</b>	<b><i>Oxidación Térmica de Níquel sobre Sustratos Aislantes: Mediante el Mecanismo de Difusión de Ni en NiO por Frontera Grano</i></b>	<b>114</b>
<b>6.2.5</b>	<b><i>Oxidación de Níquel/ITO</i></b>	<b>116</b>
6.2.5.1	El Contacto Metal-Semiconductor	117
6.2.5.2	Oxidación Superficial	119
6.2.5.3	Oxidación Total	127
<b>CAPÍTULO 7</b>	<b>ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS III</b>	<b>135</b>
<b>7.1</b>	<b>ANÁLISIS VOLTAMÉTRICO DE LAS PELÍCULAS NiO<sub>x</sub>/ITO</b>	<b>135</b>
<b>7.1.1</b>	<b><i>Películas Obtenidas a Diferentes Razones de Flujo <math>\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2}</math></i></b>	<b>135</b>
<b>7.1.2</b>	<b><i>Películas Obtenidas a Diferentes Razones de Flujo <math>\phi_{H_2}:\phi_{O_2}</math></i></b>	<b>140</b>

<b>CAPÍTULO 8</b>	<b>CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</b>	<b>147</b>
8.1	NiO REACTIVO EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO	147
8.2	EROSIÓN CATÓDICA REACTIVA CON MEZCLA DE O <sub>2</sub> Y H <sub>2</sub>	147
8.3	CINÉTICA DE OXIDACIÓN	148
8.4	ELECTROCROMISMO EN NiO <sub>x</sub> /ITO	148
8.5	PERSPECTIVAS	149
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>		<b>150</b>
<b>ANEXO I</b>		<b>155</b>

# Lista de Figuras

<i>Figura 2.1. Diagrama experimental del sistema de erosión catódica.</i>	9
<i>Figura 2.2. Interacción ión-superficie en el proceso de la erosión catódica.</i>	12
<i>Figura 2.3. Distribución de voltaje en un flujo de descarga.</i>	13
<i>Figura 2.4. Diagrama de la acción del magnetrón y la erosión que provoca.</i>	15
<i>Figura 2.5. (a) Curva genérica de la histéresis para un sistema presión vs. flujo de gas reactivo. La línea punteada representa el comportamiento con gas inerte. (b) Curva de histéresis del voltaje de cátodo vs. la razón de flujo del gas reactivo a corriente constante.</i>	17
<i>Figura 2.6. Morfología estructural en películas delgadas metálicas.</i>	20
<i>Figura 2.7. (a) El mecanismo mediante el cual los iones abandonan el metal y cruzan la capa de óxido, (b) Metal en contacto con un óxido aislante.</i>	23
<i>Figura 2.8. Energía potencial de un ión intersticial en las vecindades de la interface metal-óxido.</i>	26
<i>Figura 2.9. Reflexión y refracción en una interface entre dos medios.</i>	28
<i>Figura 2.10. Reflexiones múltiples en una película sobre un sustrato.</i>	31
<i>Figura 2.11. Esquema para un sistema de dos películas sobre un sustrato opaco.</i>	31
<i>Figura 2.12. Esquema para el análisis de la reflexión y transmisión de (a) vidrio, (b) película-vidrio.</i>	33
<i>Figura 2.13. Representación de la rugosidad superficial como una capa adicional.</i>	35
<i>Figura 2.14. Esquema general para el análisis de datos ópticos espectroscópicos.</i>	36
<i>Figura 2.15. Diagrama esquemático de una celda electroquímica.</i>	40
<i>Figura 2.16. (a) Señal de excitación en voltametría cíclica, (b) Voltamograma característico.</i>	40
<i>Figura 2.17. Perfil de concentración de especies en el tiempo, en un experimento de voltametría.</i>	43
<i>Figura 2.18. El proceso electrocrómico del NiO.</i>	45

<i>Figura 3.1. Celda unitaria del NiO. En (a) se muestra el sitio octaédrico y en (b) Vacancias de Ni→NiO<sub>x</sub>, provocan el enlace tetraédrico</i>	48
<i>Figura 3.2. Estructura cristalina espinela, mostrando las relaciones catiónicas de coordinación tetraédrica y octaédrica.</i>	48
<i>Figura 3.3. Estructura cristalina de la fase β del Ni (OH)<sub>2</sub>.</i>	50
<i>Figura 3.4. Apilamiento de capas en el Ni(OH)<sub>2</sub>.</i>	51
<i>Figura 3.5. Distorsiones estructurales en los cambios de coloración.</i>	52
<i>Figura 4.1. Diagrama experimental de obtención de películas delgadas.</i>	56
<i>Figura 4.2. Diagrama experimental de Reflectancia y Transmitancia in situ.</i>	59
<i>Figura 4.3. Imagen de la celda empleada.</i>	61
<i>Figura 5.1. Reflectancia y Transmitancia en NiO<sub>x</sub> reactivo/vidrio con T<sub>s</sub> ambiente (a) como se depositó, (b) con tratamiento térmico.</i>	63
<i>Figura 5.2. Modelo de capas NiO+Ni<sup>3+</sup>/vidrio con T<sub>s</sub> ambiente.</i>	64
<i>Figura 5.3. Imágenes de (a) AFM y (b) SEM de la película de NiO<sub>x</sub> reactivo a T<sub>s</sub> ambiente en P = 30 W en ϕ<sub>Ar</sub>:ϕ<sub>O<sub>2</sub></sub> = 20:25.</i>	65
<i>Figura 5.4. Efecto de la temperatura del sustrato en NiO<sub>x</sub>/vidrio obtenido a ϕ<sub>Ar</sub>:ϕ<sub>O<sub>2</sub></sub> = 20:25 en sus (a) Espectros de reflectancia y transmitancia y (b) Constantes ópticas.</i>	66
<i>Figura 5.5. Modelo empleado para el análisis óptico de películas de NiO reactivo a T<sub>s</sub> = 300 °C.</i>	67
<i>Figura 5.6. Imagen obtenida por AFM de NiO/vidrio a T<sub>s</sub> = 300°C. (a) Potencia a 30 W y (b) Potencia a 60 W, mismo tiempo de erosión t<sub>e</sub> = 3 min</i>	68
<i>Figura 5.7. Espectros de reflectancia y transmitancia para películas de NiO depositadas durante diferentes tiempos de erosión sobre ITO/vidrio. En a) se incluyen los espectros del sistema ITO/vidrio.</i>	69
<i>Figura 5.8. Modelo de capas de NiO/ITO.</i>	70
<i>Figura 5.9. Constantes ópticas en función del tiempo de erosión de las películas NiO<sub>x</sub>/ITO a T<sub>s</sub> = 300 °C.</i>	70

<i>Figura 5.10. Difractogramas de películas de NiO<sub>x</sub> sobre ITO a T<sub>s</sub> = 300 °C: (a) en el intervalo de 10 a 70 grados; (b) en el intervalo de los planos principales del óxido de níquel.</i>	72
<i>Figura 5.11. Imagen de AFM de la película NiO<sub>x</sub>/ITO con T<sub>s</sub> = 300 °C.</i>	72
<i>Figura 5.12. Intensidades de emisiones espectrales en el plasma sostenido en <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 6:4:2</math>.</i>	74
<i>Figura 5.13. Intensidades de emisiones espectrales en plasma sostenido en <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 6:6:2</math>.</i>	74
<i>Figura 5.14. Intensidades de emisiones espectrales en el plasma sostenido en <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 4:6:2</math>.</i>	75
<i>Figura 5.15. Proporciones entre los elementos en la emisión óptica del plasma a diferentes <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2}</math>.</i>	76
<i>Figura 5.16. EDS de la película NiO<sub>x</sub>/vidrio obtenida en <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 6:4:2</math>.</i>	77
<i>Figura 5.17. EDS de la película NiO<sub>x</sub>/vidrio, obtenida en <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 6:6:2</math>.</i>	78
<i>Figura 5.18. EDS del sistema NiO<sub>x</sub>/ITO, con la película obtenida a <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 6:4:2</math>.</i>	79
<i>Figura 5.19. DRX de NiO<sub>x</sub>/Vidrio en atmósferas diferentes (a) intervalo de <math>10 \leq 2\theta \leq 70</math> (b) en el intervalo de los picos principales del óxido (c) Estructura cristalina del NaCl.</i>	81
<i>Figura 5.20. R y T de películas NiO<sub>x</sub>/vidrio obtenidas en atmósfera diferentes de Ar:H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>.</i>	83
<i>Figura 5.21. El efecto de diferentes <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2}</math> en las constantes ópticas de las películas NiO<sub>x</sub>/vidrio.</i>	84
<i>Figura 5.22. Imagen de AFM de la película NiO<sub>x</sub>/vidrio obtenida en <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 6:4:2</math>.</i>	84
<i>Figura 5.23. DRX de películas de NiO<sub>x</sub>, obtenidas en <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 6:6:2</math>, en los intervalos a) <math>25 \leq 2\theta \leq 70</math> ° y b) <math>34 \leq 2\theta \leq 50</math> °.</i>	85
<i>Figura 5.24. (a) Espectros de reflectancia y transmitancia de películas obtenidas en un <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 6:6:2</math>, en función del tiempo (b) Imagen morfológica de AFM de película obtenida en este proceso.</i>	86

<i>Figura 5.25. Constantes ópticas de las películas NiO<sub>x</sub>/vidrio en función del tiempo de erosión obtenidas en atmósfera 6:6:2.</i>	87
<i>Figura 5.26. DRX de películas de NiO<sub>x</sub>/ITO en función de las diferentes razones de flujo <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2}</math>, en los intervalos a) <math>10 \leq 2\theta \leq 70^\circ</math> y b) <math>36 \leq 2\theta \leq 48^\circ</math>.</i>	88
<i>Figura 5.27. Efecto de las diferentes razones de flujo <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2}</math> en la obtención de NiO<sub>x</sub>/ITO y sus espectros de reflectancia y transmitancia.</i>	89
<i>Figura 5.28. Modelo de capas NiO<sub>x</sub> hidrogenado/ITO.</i>	89
<i>Figura 5.29. Constantes ópticas de las películas NiO<sub>x</sub>/ITO, en función de las diferentes razones de flujo <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2}</math>.</i>	90
<i>Figura 5.30. Imágenes de (a) SEM y (b) AFM para una película NiO<sub>x</sub>/ITO obtenida en <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 6:4:2</math>.</i>	90
<i>Figura 6.1. Espectros de (a) Reflectancia y (b) Transmitancia para películas de níquel crecidas en tiempos de erosión <math>15 \leq t_e \leq 60</math> seg.</i>	94
<i>Figura 6.2. Imagen de AFM en película de Ni obtenida en <math>t_e = 30</math> seg expuesta a una <math>T = 500^\circ\text{C}</math>.</i>	95
<i>Figura 6.3. Modelo de capas de películas delgadas de Ni metálico.</i>	95
<i>Figura 6.4. Constantes ópticas del Ni en película delgada en un <math>t_e</math> corto.</i>	96
<i>Figura 6.5. R y T de películas de níquel metálico en función del tiempo de erosión en intervalos largos.</i>	96
<i>Figura 6.6. Imagen de (a) SEM y (b) AFM de la película de Ni metálico obtenida en <math>t_e = 6</math> min.</i>	97
<i>Figura 6.7. Reflectancia in situ en función de la temperatura a diferentes razones de calentamiento.</i>	98
<i>Figura 6.8. Difracción de rayos X en las películas oxidadas a diferentes razones de calentamiento.</i>	99
<i>Figura 6.9. (a) Patrón de DRX para películas oxidadas en diferentes temperaturas por 10 min. Tamaño de grano del NiO y Ni en función de (b) temperatura de tratamiento y (c) tiempo de tratamiento en <math>450^\circ\text{C}</math>.</i>	101
<i>Figura 6.10. Espectros elipsométricos para películas tratadas térmicamente en tiempos de 10 min.</i>	103

<i>Figura 6.11. Espectros elipsométricos para películas tratadas a 450 °C por diferentes tiempos.</i>	104
<i>Figura 6.12. Grosor de la capa de NiO como una función de: (a) temperatura de tratamiento, (b) tiempo de tratamiento en <math>T = 450\text{ °C}</math>; (c) Grafica tipo Arrhenius para los datos en (a); (d) Cambios en la masa específica al cuadrado como función del tiempo de tratamiento.</i>	106
<i>Figura 6.13. Constantes ópticas de la capa de NiO<sub>x</sub>/vidrio a) en función de la temperatura de tratamiento, b) en función del tiempo.</i>	107
<i>Figura 6.14. Espectros elipsométricos en películas de NiO<sub>x</sub> térmico a <math>T = 425\text{ °C}</math>, en función del tiempo de tratamiento.</i>	108
<i>Figura 6.15. Espectros elipsométricos de películas de NiO<sub>x</sub> térmico a <math>T = 450\text{ °C}</math>, en función del tiempo de tratamiento.</i>	109
<i>Figura 6.16. Efecto del tiempo de tratamiento en las mediciones R y T de la película Ni/Vidrio tratada térmicamente a) 425 °C y b) 450 °C.</i>	110
<i>Figura 6.17. Constantes ópticas en películas de NiO térmico (a) <math>T = 425\text{ °C}</math> y (b) <math>T = 450\text{ °C}</math>, en función del tiempo de tratamiento.</i>	111
<i>Figura 6.18. Patrón de DRX en películas de NiO/vidrio térmico, (a) <math>T = 425</math> y (b) <math>T = 450\text{ °C}</math>, ambas a en función del tiempo de tratamiento.</i>	112
<i>Figura 6.19. (a) Mediciones y ajustes de R y T, (b) Constantes ópticas, en películas de Ni/cuarzo tratadas térmicamente a 400 °C en función del tiempo de tratamiento.</i>	113
<i>Figura 6.20. DRX en función del tiempo de tratamiento, sobre la película de Ni/cuarzo obtenida en un <math>t_e = 1\text{ min}</math> a tratada térmicamente a <math>T = 400\text{ °C}</math>.</i>	114
<i>Figura 6.21. (a) Diagrama de banda de energía de un metal aislado adyacente a un semiconductor tipo n aislado bajo condiciones fuera del equilibrio, (b) Diagrama de banda de energía de un contacto metal semiconductor en equilibrio térmico, (c) Distribución de carga, (d) Distribución de campo eléctrico.</i>	118
<i>Figura 6.22. (a) Mediciones de R y T en película parcialmente oxidada y sin tratamiento térmico, (b) Constantes ópticas correspondientes a la película parcialmente oxidada.</i>	120
<i>Figura 6.23. R y T de películas de níquel térmicamente tratadas a 450 °C en función del tiempo de tratamiento.</i>	121

<i>Figura 6.24. DRX de películas Ni/ITO, tratadas térmicamente a 450 °C en función del tiempo de tratamiento.</i>	121
<i>Figura 6.25. Diagrama de banda de energía para el sistema: NiO/Ni/ITO (a) independientes entre sí, (b) en equilibrio térmico.</i>	123
<i>Figura 6.26. Esquema de representación de difusión de especies a través de una película de Ni parcialmente oxidada.</i>	125
<i>Figura 6.27. Esquema de representación de película de Ni parcialmente oxidada.</i>	126
<i>Figura 6.28. Mediciones de R y T en función del (a) Sustrato y NiO en la etapa a, (b) NiO térmico obtenido en las etapas; b, c y d.</i>	127
<i>Figura 6.29. Grosor de las películas de NiO<sub>x</sub>/ITO térmico, en función de los procesos acumulados.</i>	128
<i>Figura 6.30. (a) Diagrama para dos semiconductores aislados. (b) Diagrama de bandas de energía de una heterounión ideal n-p en equilibrio térmico.</i>	129
<i>Figura 6.31. Esquema de representación para el proceso de oxidación térmica por etapas.</i>	131
<i>Figura 6.32. Constantes ópticas de las películas NiO<sub>x</sub>/ITO en función de los procesos acumulados en las diferentes etapas.</i>	132
<i>Figura 6.33. Imagen de SEM de la película NiO<sub>x</sub>/ITO obtenida en la etapa a.</i>	132
<i>Figura 6.34. Imágenes de AFM de películas NiO<sub>x</sub>/ITO obtenidas en los tres primeros procesos acumulados (a) etapa a, (b) etapa b y (c) etapa c.</i>	133
<i>Figura 6.35. DRX de películas de NiO/ITO térmico en función del número de procesos acumulados: etapas.</i>	134
<i>Figura 7.1. Medición de I contra V en la película obtenida en <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 4:6:2</math> en función de (a) Su activación y (b) Ciclos de diferente velocidad.</i>	136
<i>Figura 7.2. Medición de I contra V de la película obtenida en <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 6:4:2</math>, en función de (a) Su activación y (b) Ciclos a diferentes velocidades de barrido.</i>	138
<i>Figura 7.3. I contra V en función de la velocidad sobre la película obtenida en <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 6:6:2</math>.</i>	139
<i>Figura 7.4. I contra V en función de la velocidad sobre la película obtenida <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 4:0:5</math>.</i>	139

<i>Figura 7.5. Reflectancia y Transmitancia sobre películas crecidas en función de la concentración distinta de gases, <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2}</math>.</i>	141
<i>Figura 7.6. Difracción de Rayos X en películas obtenidas en diferentes razones de flujo <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2}</math>.</i>	142
<i>Figura 7.7. Mediciones de I contra V a barrido constante sobre películas obtenidas en diferentes razones de flujo; <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 11:0:10, 11:8:2</math> y <math>11:7:3</math>.</i>	143
<i>Figura 7.8. R y T en función del potencial aplicado para las películas obtenidas <math>\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 11:0:10, 11:8:2</math> y <math>11:7:3</math>.</i>	145

# Lista de Tablas

<i>Tabla 4.1. Condiciones experimentales de películas de NiO<sub>x</sub> reactivo.</i>	57
<i>Tabla 4.2. Condiciones experimentales en películas de NiO<sub>x</sub> hidrogenado.</i>	57
<i>Tabla 4.3. Condiciones experimentales de películas de NiO<sub>x</sub> reactivo para su estudio electrocrómico.</i>	58
<i>Tabla 4.4. Condiciones experimentales en películas de NiO<sub>x</sub> térmico.</i>	59
<i>Tabla 4.5. Condiciones experimentales en películas de NiO<sub>x</sub> térmico/ITO.</i>	60
<i>Tabla 5.1. Concentración en peso de los elementos para diferentes películas.</i>	79
<i>Tabla 5.2. Valor de las propiedades físicas de películas de NiO<sub>x</sub> reactivo respecto a sus parámetros de obtención clasificadas por. (a) Flujo cte. <math>\phi_{Ar}:\phi_{O_2}</math>, diferentes sustratos y temperaturas, (b) Flujos diferentes <math>\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2}</math> sobre diferentes sustratos y (c) <math>\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2}</math> constante en función del tiempo.</i>	92
<i>Tabla 6.1. Grosos calculados de las películas en el tratamiento térmico de NiO/ITO.</i>	122
<hr/>	
<i>Tabla 6.2. Energías características para los materiales del sistema NiO/Ni/ITO.</i>	126

# Resumen

Las propiedades físicas de películas delgadas de óxidos de metales de transición son de gran interés por la amplia diversidad de aplicaciones en dispositivos, requiriéndose grosores específicos y una alta homogeneidad, lo que se puede lograr empleando técnicas de vacío que permitan controlar y regular los parámetros de depósito involucrados. En particular, las películas delgadas de óxido de níquel han recibido gran atención en los años recientes por sus aplicaciones en dispositivos electrocrómicos, sensores de gases, baterías recargables, contacto tipo *p*, etc.

En este trabajo se obtuvieron películas basadas en óxido de níquel mediante la técnica de sputtering magnetrón dc en atmósferas con flujos variables del gas de trabajo (Ar) y de gases reactivos, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Las propiedades ópticas, espesores, cristalinidad, rugosidad, y morfología superficial de las películas de NiO se estudian mediante reflectancia, transmitancia, elipsometría, difracción de rayos X, microscopias de fuerza atómica y electrónica de barrido. Se analiza el efecto que las condiciones de depósito tienen sobre los diferentes parámetros ópticos y estructurales de las películas obtenidas.

Aprovechando la alta sensibilidad que posee la elipsometría en detectar variaciones pequeñas de grosor, se estudió la cinética de oxidación de películas delgadas de níquel en el intervalo de temperaturas de 380-530 °C. De este modo se determinó el grosor de la capa de NiO tanto en función de la temperatura de tratamiento, como en función del tiempo para una temperatura de 450 °C. Los resultados revelan una cinética parabólica con una energía de activación de 1.74 eV. Lo anterior permite establecer las condiciones para obtener películas de NiO por oxidación térmica con calidad óptica.

En películas depositadas sobre ITO se efectuaron mediciones de voltametría cíclica en una celda de tres electrodos para evaluar el efecto electrocrómico. La baja intensidad de los máximos de corriente catódica y anódica, indican que la reducción y oxidación del Ni tienen lugar en la superficie de la película, lo cual produce cambios pequeños en la transmitancia. Los estudios ópticos, estructurales y morfológicos de las películas aquí obtenidas permitirán a futuro la obtención de películas de NiO con las propiedades requeridas para diversas aplicaciones.

# Abstract

The physical properties of transition metal oxides thin films are of great interest because the wide spread of applications in different devices, where high homogeneity and specific thicknesses are required, which can be achieved using vacuum techniques for deposition allowing to control and to regulate the involved parameters. In particular, nickel oxide thin films have received special attention in recent years because their applications in devices such as electrochromics, gas sensing, rechargeable batteries, p-type contacts, etc. In this work, nickel oxide based thin films were obtained using sputtering magnetron dc at different flows of the working gas (Ar) and reactive gasses, H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. The optical properties, thickness, roughness, cristalinity and surface morphology of the films was studied by reflectance, transmittance, ellipsometry, X-ray diffraction, atomic force and scanning electron microscopies. The effect of deposition conditions on the different optical and structural parameters of the films is analyzed.

The ability of spectroscopic ellipsometry to detect small changes in thicknesses is used to study the oxidation kinetics of sputtered nickel thin films in the temperature range of 380-530 °C. Thus, the NiO thickness was obtained as a function of annealing temperature, and as a function of annealing time at a temperature of 450 °C. The results show a parabolic kinetics with activation energy of 1.74 eV. The latter, allows establish the conditions to obtain NiO films by thermal oxidation with optical quality.

NiO films deposited on ITO coated glasses were used as working electrode in a three-electrode configuration cell to evaluate their electrochromic behavior. The small intensity of cathodic and anodic current peaks show that reduction and oxidation of Ni take place only at the film surface, with small changes in the transmittance spectra. It is expected that the optical, structural and morphology results here obtained are useful for future works to achieve NiO films with required physical properties for several applications.

# Capítulo 1 Introducción

Las películas delgadas fueron inicialmente empleadas por sus propiedades ópticas.<sup>1</sup> En la segunda parte del siglo XIX y en la primera del siglo XX, las propiedades reflejantes de películas metálicas fueron utilizadas en componentes ópticos de equipos de precisión. El conocimiento de las propiedades ópticas de las películas delgadas de níquel, así como el control de las mismas permite diseñar y obtener aquellos recubrimientos que puedan ser requeridos para aplicaciones diversas; espejos para láseres, recubrimientos antirreflejantes para celdas solares y películas para sistemas de conservación de energía.

Las películas delgadas del óxido de níquel (NiO) con una estructura tipo NaCl tienen una variedad de aplicaciones debido a la excelente estabilidad química, así como por sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. Estas películas han sido usadas como material antiferromagnético,<sup>2</sup> películas conductoras transparentes tipo *p*,<sup>3</sup> como materiales electrocrómicos en dispositivos de pantalla<sup>4</sup> y como capa activa en sensores químicos.<sup>5</sup>

El principio de sensores de gas basados en semiconductores de óxidos metálicos como el NiO, yace en la sensibilidad de las propiedades físicas del óxido metálico a la composición de la fase gaseosa de la atmósfera que los rodea. Así, al producirse reacciones de oxidación o reducción superficiales, se presentan cambios ya sea en la conductividad eléctrica o en la absorción óptica de los óxidos, lo que permite la detección de ciertos gases. Por otro lado, dado que las películas de NiO pueden presentar una orientación preferencial resultan útiles como capas buffer para depositar otras películas con esa orientación.<sup>6</sup>

Particularmente, las películas delgadas basadas en óxido de níquel han captado gran interés como electrodo contrario en dispositivos electrocrómicos debido a su coloración neutra así como su bajo costo. Para esta aplicación, se ha reportado la obtención de

películas de NiO por diferentes métodos; spray pirolisis,<sup>7</sup> deposición anódica,<sup>8</sup> erosión catódica,<sup>9</sup> deposición química electrolisis,<sup>10</sup> erosión catódica reactivo<sup>11</sup> y sol-gel,<sup>12</sup> entre otros. El desempeño electrocrómico de las películas depende tanto del método de síntesis y las condiciones específicas de depósito, como de la estructura, estequiometría y morfología resultantes. A pesar de existir un gran número de estudios, los mecanismos asociados al electrocromismo en el NiO no están todavía del todo entendidos. Sin embargo, este fenómeno se ha relacionado al proceso redox  $\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$ , permaneciendo aún una discusión amplia sobre el tipo de especies iónicas ( $\text{H}^+//\text{OH}^-$ ) transportadas en la coloración/decoloración y la composición de las películas.

Para la obtención de películas delgadas de óxido de níquel de alta calidad y homogeneidad así como en el control de sus propiedades ópticas y estructurales es conveniente trabajar con erosión catódica magnetrón dc reactivo. Las propiedades de las películas delgadas obtenidas mediante erosión catódica dependen de varios parámetros involucrados en el proceso; flujo de gas de trabajo ( $\phi_{Ar}$ ) y concentración de flujos de gases reactivos, presión total ( $p$ ), la temperatura del sustrato ( $T_s$ ), potencia ( $P$ ) y distancia de separación entre el blanco y sustrato ( $d_{bs}$ ) y tiempo de depósito ( $t_d$ ) entre otros.

En el trabajo desarrollado para esta tesis, se obtuvieron películas delgadas de  $\text{NiO}_x$  reactivo en atmósferas distintas, una con  $\text{O}_2$  y otra con una mezcla de gases  $\text{O}_2:\text{H}_2$ . Si bien la literatura registra estudios en esas atmósferas, los depósitos se obtienen a potencias muy altas e incluso empleando blancos impurificados para eliminar el ferromagnetismo del Ni. El trabajo experimental requirió la elaboración de un blanco compactando únicamente níquel en polvo, el cual mostró una facilidad de erosión en el intervalo de potencia de 16-60 watts, intervalo en el cual el blanco no presenta daño físico aparente. Tales valores de potencia son bastante menores a los citados por Azens, cuyos depósitos se realizan a potencias mayores o iguales a 200 watts.<sup>9</sup> La obtención del óxido de níquel en oxígeno y en la mezcla de oxígeno e hidrógeno a temperatura ambiente muestran estados diferentes del  $\text{NiO}_x$ . Para depósitos en atmósferas de oxígeno, las películas resultan oscuras o transparentes dependiendo de si hay exceso de oxígeno en la cámara o si se tiene una concentración baja de oxígeno. Por su parte, la presencia de hidrógeno en la cámara produce generalmente películas transparentes. Para este trabajo, también se depositaron películas de NiO con una temperatura de sustrato de  $T_s = 300 \text{ }^\circ\text{C}$

en atmósfera de concentraciones de  $O_2$ , obteniéndose películas transparentes. A partir de los resultados obtenidos en depósito sobre vidrio, se procedió a lograr la obtención del  $NiO_x$  reactivo sobre un óxido conductor transparente; óxido de indio-estaño (ITO) y valorar sus propiedades electrocrómicas. Ya que dependiendo de las condiciones de depósito se obtienen películas con diferente grado de transparencia; lo cual puede asociarse a diferencias en su composición, la respuesta electroquímica en una celda de tres electrodos resulta también distinta.

Otra parte de este trabajo se enfocó a la obtención de NiO por oxidación térmica de películas metálicas. Para ello, primero se obtuvieron películas de níquel a diferentes intervalos de tiempos de depósito, determinando así las condiciones experimentales bajo las cuales se obtuvieran grosores apropiados. Así, sobre películas metálicas gruesas se realizó un estudio mediante espectroscopía elipsométrica sobre su cinética de oxidación, tema que es de gran interés desde hace muchas décadas. La literatura reporta estudios de la cinética principalmente en un intervalo de temperaturas altas 500-1400 °C, la mayoría de ellos realizados por técnicas termogravimétricas,<sup>13,14,15,16</sup> sólo unos cuantos usando mediciones eléctricas<sup>17,18</sup> y no se reportan estudios ópticos.

En los trabajos antes citados, se ha establecido que para temperaturas mayores a 1100 °C, la cinética de oxidación es parabólica con energías de activación en el intervalo de 2.29-2.6 eV, la cual se asocia a la difusión del Ni a través del volumen del NiO. Para temperaturas más bajas, la cinética cambia gradualmente en un comportamiento sub-parabólico. El intervalo de temperaturas en la cual este cambio ocurre, depende de factores como la pureza del Ni y de la preparación de la muestra que afecta el tamaño de grano del óxido<sup>13</sup>. Sin embargo, bajando la temperatura al intervalo de 500-600 °C, la cinética de la oxidación tiene otra vez un comportamiento parabólico. Para este último caso, el transporte del Ni hacia el exterior es a través de mecanismos de tipo corto-circuito que incluyen dislocaciones y fronteras de grano, con una energía de activación alrededor de 1.56-1.78 eV. Se han obtenido energías de activación más bajas de 1.34 y 1.5 eV para partículas de Ni con tamaños de 15 nm y 5  $\mu m$ , respectivamente.<sup>19,20</sup> Un trabajo interesante sobre la oxidación del Ni alrededor de su temperatura de Curie ( $\theta_C = 358$  °C) reporta energías de activación de 2.65 y 1.6 eV para temperaturas menores y mayores a  $\theta_C$ , respectivamente, con un comportamiento no parabólico.<sup>21</sup>

Como se mencionó anteriormente, el óxido de níquel es un material muy atractivo por sus propiedades físicas tales como electrocromismo,<sup>22</sup> sensor de gas y humedad<sup>23,24,25</sup> y por ser un contacto transparente tipo-*p*.<sup>26</sup> En esos trabajos, se usan diversos métodos reactivos para obtener las películas de NiO, pero los reportes sobre películas obtenidas térmicamente son escasos.<sup>27</sup> Por tal razón, se utilizó la capacidad de la espectroscopía elipsométrica para detectar cambios pequeños en el grosor para estudiar la cinética de oxidación de películas delgadas de Ni en el intervalo de temperaturas de 380-530°C. Esto es posible debido al alto contraste óptico entre el Ni y NiO, lo cual permite obtener el grosor del óxido en función de los parámetros de temperatura y tiempo de tratamiento. De este modo, estudiar el proceso de oxidación con una técnica óptica puede proporcionar las condiciones convenientes de tratamiento bajo las cuales se pueden obtener películas con buena calidad óptica para aplicaciones futuras.

## 1.1 Objetivos

La investigación que sustenta esta tesis está orientada a cubrir los siguientes objetivos:

### 1.1.1 Objetivo General

- Obtener películas delgadas de óxido de níquel empleando la técnica de erosión catódica (sputtering) magnetrón dc, por diferentes rutas: *Reactivo*, en atmósferas de O<sub>2</sub> o en la mezcla H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>. *Térmico*, mediante la oxidación térmica de películas delgadas de níquel, y caracterizarlas óptica, estructural, morfológica y electrocrómicamente.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Obtener películas de NiO<sub>x</sub> mediante sputtering reactivo sobre distintos tipos de sustratos variando las condiciones de depósito, en:
  - Atmósfera de oxígeno.
  - Atmósfera de oxígeno + hidrógeno.

- Caracterizar óptica, estructural y morfológicamente las películas obtenidas.
- Obtener películas de NiO<sub>x</sub> por oxidación térmica.
  - Depositar películas de níquel con la mejor calidad óptica, evaluada esta última mediante técnicas espectroscópicas de reflexión y elipsometría.
  - Determinar la cinética de oxidación de películas de níquel mediante técnicas ópticas.
  - Caracterizar óptica y estructuralmente las películas de óxido de níquel obtenidos térmicamente.
- Evaluar las propiedades electrocromáticas de las películas de NiO<sub>x</sub> en función de los parámetros de preparación de las muestras.

El presente trabajo de investigación quedó estructurado de la siguiente manera:

En este Capítulo 1 se ha descrito la importancia y razones que justifican el estudio del NiO en películas delgadas. Además, se presentan los objetivos alcanzados en el desarrollo de la investigación.

En el Capítulo 2 se plantean los fundamentos teóricos y experimentales que permiten comprender y analizar los resultados obtenidos en este trabajo. Se presentan los conceptos básicos del proceso de depósito de películas delgadas mediante erosión catódica; los fundamentos de las espectroscopías de reflectancia, transmitancia y elipsometría, empleadas para el estudio óptico de películas delgadas. Además se presentan los conceptos y parámetros relevantes del fenómeno electrocromático.

Algunas propiedades físicas y características estructurales de compuestos de interés; óxido, hidróxido y oxi-hidróxido de níquel, se presentan en el Capítulo 3.

En el Capítulo 4 se describe el procedimiento experimental para la obtención de las películas así como las técnicas de caracterización empleadas.

Los resultados de la caracterización de películas obtenidas por erosión catódica reactiva se analizan y discuten en el Capítulo 5, en términos de las diferentes condiciones de depósito.

En el Capítulo 6 se discuten y analizan los resultados de la caracterización estructural, óptica y morfológica de películas de níquel y óxido de níquel térmico. Particularmente, la cinética de oxidación de películas metálicas se estudia en detalle por espectroscopía elipsométrica.

Los resultados de la valoración electrocrómica de películas depositadas sobre ITO, se presentan y analizan en el Capítulo 7.

Finalmente, en el Capítulo 8 se presentan las conclusiones del trabajo desarrollado en la presente investigación, así como las perspectivas de desarrollo y trabajo futuro.

# Capítulo 2

## Fundamentos

### 2.1 Erosión Catódica

#### 2.1.1 Generalidades

La erosión catódica o sputtering, consiste en la extracción de átomos de un blanco por transferencia de momento de iones de un gas que son acelerados mediante campos eléctrico y magnético. El proceso es particularmente eficaz porque con la colisión, además de los átomos que se depositan y forman la película, son arrancados electrones que ionizan nuevos átomos del gas, mismos que colisionan contra el blanco dando lugar a una descarga luminiscente (plasma auto-sostenido). Mediante erosión catódica se pueden depositar todo tipo de materiales conductores o aislantes, ferromagnéticos o no, compuestos u homogéneos sobre cualquier tipo de sustrato teniendo en cuenta que el proceso tiene lugar en vacío y que, las colisiones presentes liberan energía provocando que la temperatura durante el depósito supere los 50 °C en el interior de la cámara.

#### 2.1.2 Sistema Experimental

En la Figura 2.1 se muestra un esquema simplificado del equipo de erosión catódica y sus componentes principales:

1. Gas de descarga, generalmente Ar. Se introduce en la cámara de vacío mediante una válvula de aguja operada por medio de un tornillo micrométrico que permite controlar de manera precisa la presión del gas.
2. Fuente de alta tensión que polariza el blanco. Permite la aplicación de voltajes negativos continuos.
3. Sistema de bombeo. El proceso de erosión catódica se realiza en alto vacío previo, típicamente la presión inicial es inferior a  $10^{-5}$  Torr.
4. Cámara de vacío. Dependiendo del diseño y tecnología empleada se pueden construir cámaras de alto o ultra-alto vacío. La cámara cuenta también con un obturador mediante el cual se puede proteger al sustrato.
5. El blanco debe ser un material de gran pureza ya que de la composición del mismo depende la pureza de la película. El blanco se fija sobre un electrodo (cátodo) que debe estar refrigerado ya que la colisión de los iones libera mucho calor. Se estima que sólo un 1% de la energía incidente se invierte en la erosión de material, un 75% se pierde en forma de calor y el resto es disipado por electrones secundarios.<sup>28</sup> El equipo utilizado en este trabajo carece de un sistema de enfriamiento sofisticado, empleándose bombas con agua a temperatura ambiente. Es primordial el aislamiento eléctrico del blanco respecto del resto de la cámara, la cual está conectada a tierra, pues de otra forma los iones del gas de descarga se acelerarían y colisionarían contra ella.
6. Sustratos. El sustrato es el material sobre el que se deposita la película y se coloca en una lámina metálica frente al blanco. Esta lámina debe tener un mecanismo que permita el movimiento de los sustratos sobre el blanco si se desea un sistema versátil con el que se puedan fabricar varias películas en un solo ciclo de vacío. En condiciones normales se encuentra conectado al ánodo del circuito que forman blanco, plasma y resto de cámara, aunque también puede estar polarizado. Sus principales características deben ser superficie plana con una gran limpieza, para garantizar un crecimiento ordenado y que mantenga la estructura a lo largo de toda la muestra. Para variar las características de crecimiento, el sustrato puede ser calentado o enfriado o sometido a un potencial que no permita el depósito o la colisión de iones negativos.

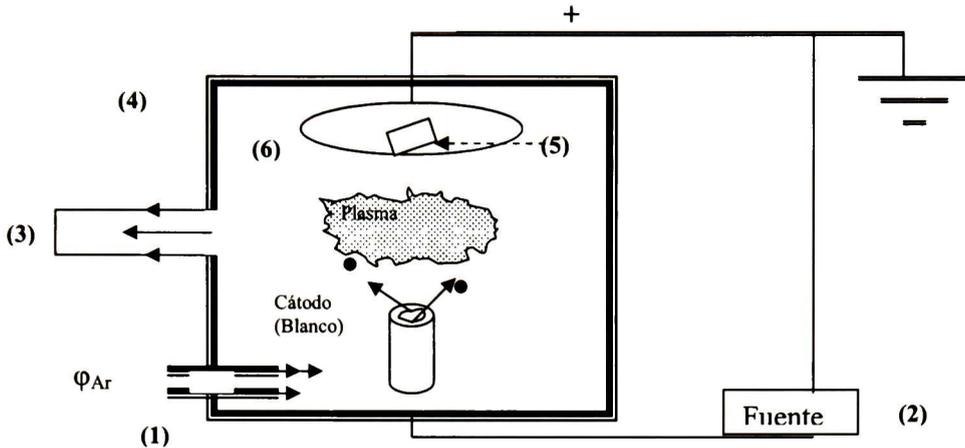


Figura 2.1. Diagrama experimental del sistema de erosión catódica.

### 2.1.3 Proceso de Erosión

Debido a la complejidad del proceso y a las energías involucradas en el mismo, son varias las partículas que intervienen durante el depósito. En primer lugar se tienen los átomos expulsados del blanco.

Las interacciones de los iones impactándose sobre los átomos del blanco pueden ser tratados como una serie de colisiones binarias. Considerando una colisión binaria entre dos partículas de masa  $m_i$  y  $m_t$  los cuales denotan la masa del ión incidente y la masa del blanco (target). Si  $m_t$  está en reposo y  $m_i$  colisiona con ella a una velocidad  $v_i$  bajo un ángulo  $\theta$  respecto a la línea que une al centro de la partículas, la fracción de energía transferida de  $m_i$  a  $m_t$  en una colisión elástica está dado por,<sup>29</sup>

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \cos^2 \theta \quad (2.1)$$

Considerando un ión a incidencia perpendicular sobre un blanco policristalino, la producción de erosión hasta energías de 1 keV de bombardeo iónico está dada por la expresión de Sigmund,<sup>30</sup>

$$S = (\text{constante}) e E / U a(m_t / m_i) \quad (2.2)$$

La producción por lo tanto depende directamente de la función de transferencia de momento  $e$ . El término  $a(m_t / m_i)$  es una función lineal cercana de  $m_t / m_i$ ,  $E$  es la energía

cinética del ión incidente y  $U$  es el calor de sublimación del material del blanco. La producción de erosión se define como el número de átomos removidos de la superficie de un blanco por ión incidente. Como puede verse de la ecuación anterior, la mayor erosión se logra cuando la masa de la partícula incidente es la misma que la de los átomos del blanco. Con el incremento de la energía cinética de las partículas bombardeantes, se incrementan las partículas atrapadas en el blanco o la implantación iónica.<sup>31,32,33</sup> Esto es independiente de la temperatura del sustrato o del estado de carga de las partículas incidentes (los iones generalmente llegan neutralizados antes de alcanzar al blanco por el gas de electrones cercanos a la superficie del blanco).<sup>34</sup>

El ángulo de expulsión de los átomos erosionados depende fuertemente de la orientación cristalina del blanco. Los experimentos han mostrado que para blancos cristalinos y policristalinos la expulsión ocurre preferentemente a lo largo de las direcciones de alto empaquetamiento en el blanco.

El segundo tipo de partículas que interviene son los electrones secundarios. Debido a la polarización negativa del blanco, los electrones liberados durante las colisiones que tienen lugar con el blanco y el sustrato (electrones secundarios) son acelerados en dirección contraria al blanco, por lo que colisionan nuevamente contra átomos neutros del gas de descarga y dan lugar a iones  $Ar^+$  que se aceleran contra el blanco y, en forma de avalancha, mantienen la descarga. Muchos de estos electrones secundarios son termalizados tras los choques en el plasma pero un número importante consigue atravesar la distancia que les separa del sustrato llegando a impactar con el mismo y perjudicando la calidad de la película depositada. Durante la colisión, se produce un tercer tipo de partícula: los iones. Los iones positivos no son capaces de alejarse del campo creado en torno al blanco pero los negativos se aceleran alejándose del mismo y suponen un riesgo de bombardeo sobre el sustrato. El daño que producen es, en la mayor parte de los casos, muy pequeño dado el mayor tamaño, y menor movilidad, respecto a los electrones. Los iones incidentes dan lugar a una nueva serie de fenómenos. Por un lado, los iones que tras perder un electrón en la colisión son reflejados por la superficie pudiendo, nuevamente, bombardear el sustrato. Este efecto es principalmente importante a baja energía incidente donde se registran fracciones de átomos reflejados de hasta 0.4. A valores altos de la energía incidente ( $> 1000$  eV) la fracción de átomos reflejados cae hasta el 0.05,

adquiriendo mucha mayor relevancia la implantación. Ésta consiste en que los iones incidentes se neutralizan y son atrapados por el blanco. No contribuyen por tanto a la erosión y sí al calentamiento del blanco. El bombardeo del blanco provoca también la desorción de átomos de gas cuyo efecto es la contaminación del plasma y por tanto de la película. La desorción se produce tanto por el calentamiento del blanco que libera los átomos de gas, así como por la erosión de los mismos. El mayor problema viene dado por el gas adsorbido en la superficie del blanco y su solución consiste en hacer un erosionado previo con el obturador del sustrato cerrado. Son especialmente problemáticos, dada su porosidad, los blancos de polvo prensado y los blancos prensados en caliente. Finalmente, queda por mencionar la emisión de radiación. Se producen rayos X tanto por la colisión de iones sobre el blanco como por la de los electrones secundarios sobre el sustrato. Los átomos metálicos que abandonan el blanco en estados excitados regresan al estado fundamental emitiendo fotones ultravioleta o visibles que provocan la luz que se observa durante el depósito y que son el motivo de que el proceso se denomine descarga luminiscente.

En la Figura 2.2, se muestra la interacción del ión del gas con la superficie del blanco y algunas partículas generadas en las diferentes colisiones, como se citó previamente. Dos tipos de partículas resultan ser muy importantes, la expulsión de electrones secundarios que permiten sostener el plasma y los átomos erosionados que permitirán realizar el depósito del material de interés.

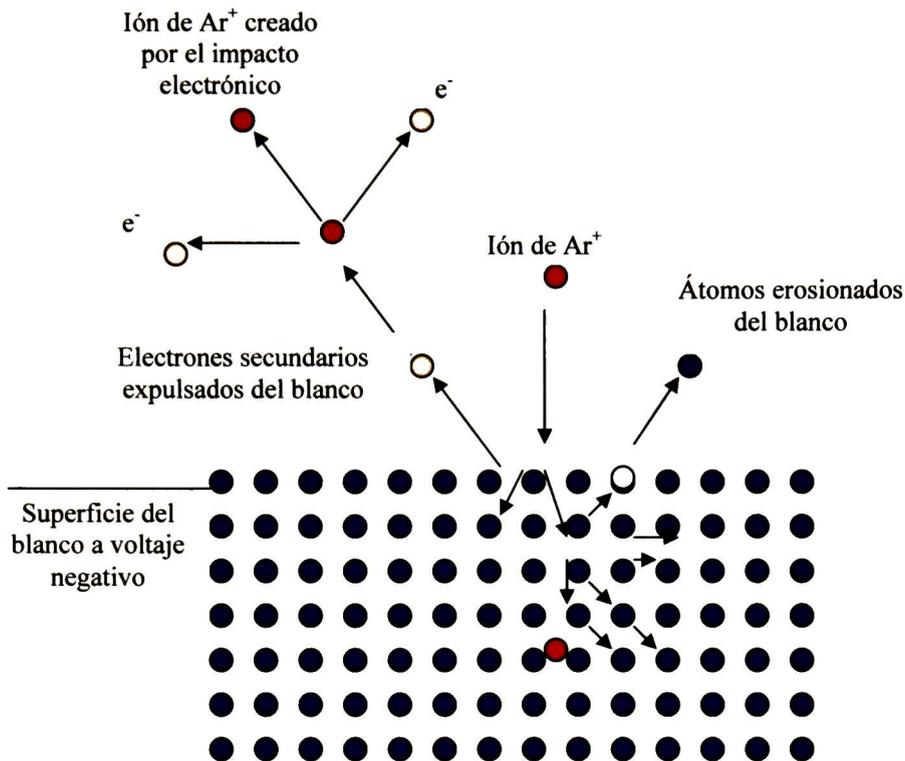


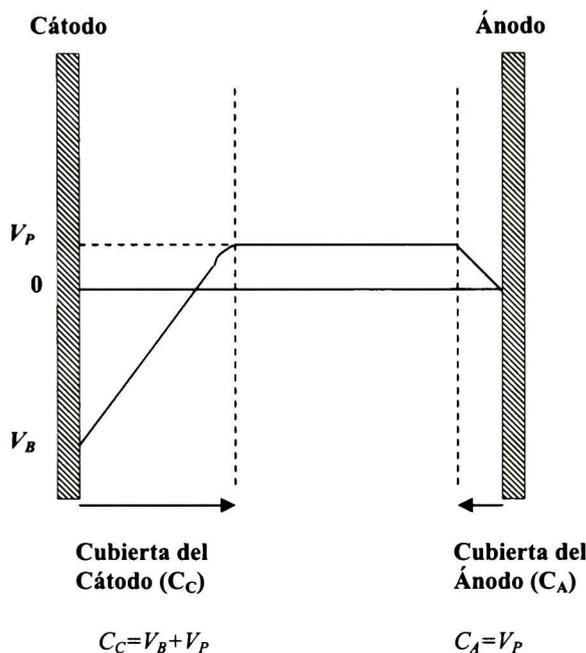
Figura 2.2. Interacción ión-superficie en el proceso de la erosión catódica.

### 2.1.4 Descargas Brillantes DC

El flujo de descarga se obtiene aplicando un potencial entre dos electrodos en un gas. Inicialmente no existe flujo de corriente porque todos los átomos del gas son neutros. Al introducir un electrón u otro tipo de partícula cargada al interior del gas, será acelerado por el campo eléctrico entre los electrodos. Si la energía ganada por el electrón es suficientemente alta, una colisión inelástica con el átomo del gas puede dar lugar a la excitación o ionización del átomo de gas. Si la ionización toma lugar, un segundo electrón es introducido al gas. Subsecuentemente los electrones serán acelerados, creando condiciones conocidas como disminución del gas.

La diferencia de potencial del electrodo requerida para iniciar la descarga es conocida como la interrupción abrupta del voltaje, la cuál es función de la presión del gas y la distancia de separación entre los electrodos. Esta relación entre la presión, distancia y caída del voltaje es conocida como la relación de Paschen.<sup>28</sup> Los electrones y los iones en

el plasma eventualmente se pierden en la descarga a través de las colisiones con la superficies, la recombinación electrón-ión, etc. Para el auto-sostenimiento del plasma se necesita que los procesos de ionización que ocurren en la descarga estén balanceados.



**Figura 2.3.** Distribución de voltaje en un flujo de descarga.

La Figura 2.3 muestra la distribución del voltaje en una descarga de flujo dc. En una descarga dc, los campos eléctricos en el sistema se restringen a las regiones de las cubiertas en el ánodo y cátodo. Estas cubiertas rechazan electrones en cada electrodo.<sup>35</sup>

La superficie dentro de la descarga está sujeta al bombardeo de electrones, iones y partículas neutras. En este análisis solamente el flujo de partículas cargadas es de interés, así que las densidades de corriente  $j_e$  y  $j_i$  para electrones e iones respectivamente sobre la superficie son;

$$j_{e,i} = \frac{en_{e,i}\bar{c}_{e,i}}{4} \quad (2.3)$$

Donde,  $n$  es la densidad de partículas y  $\bar{c}$  su velocidad promedio. Debido a su masa pequeña, la velocidad promedio de los electrones es mucho más grande que la de los iones, lo que conduce a que  $j_e \gg j_i$ . Lo anterior implica que la superficie comienza inmediatamente a acumular carga negativa y desarrolla un potencial negativo con

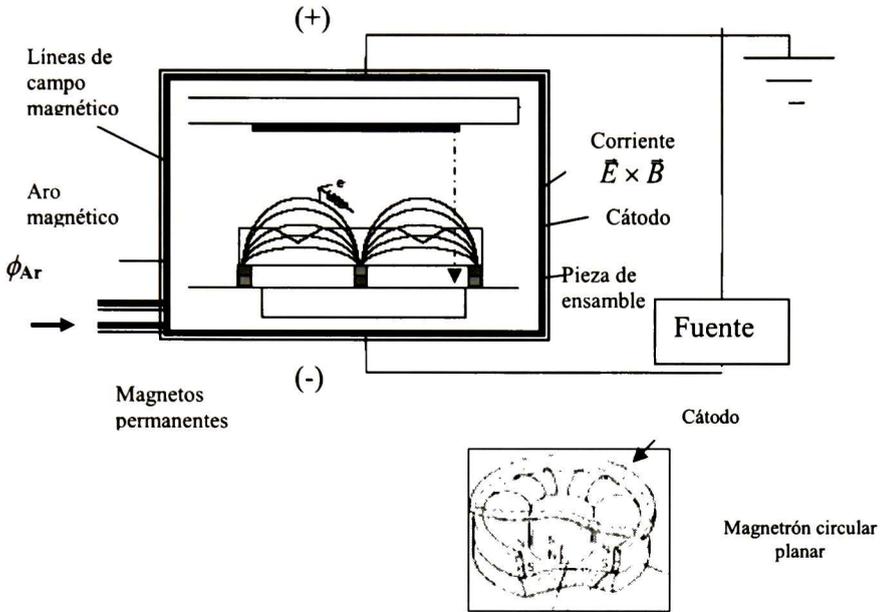
respecto al plasma. De este modo se explica que tanto el ánodo como el cátodo se encuentran a un potencial negativo respecto al plasma, como se muestra en la Figura 2.3.

## 2.2 Erosión Catódica Asistida por Magnetron

La erosión catódica asistida por magnetron es una variante que se emplea con el fin de incrementar el número de átomos de gas ionizados. Consiste en situar un conjunto de imanes permanentes detrás del blanco, de forma que los campos eléctrico y magnético sean perpendiculares, ver la Figura 2.4. El efecto que se produce es que a consecuencia de la fuerza de Lorentz, los electrones secundarios salen del blanco con trayectorias helicoidales y con mayor recorrido libre medio y por tanto con mayor poder de ionización. Están además más confinados en torno al blanco, con lo que se reduce el bombardeo de la capa depositada. En resumen, se tiene un sistema más eficaz –lo cual permite trabajar a presiones más bajas,  $10^{-3}$  mbar y voltajes de ionización menores.- y que garantiza una mayor calidad de las películas depositadas.

El magnetron planar es un arreglo de erosión catódica dc o rf que consiste en un cátodo planar y sus alrededores de la región oscura con magnetos permanentes detrás del cátodo. Los magnetos son arreglados de tal forma que haya al menos una región enfrente de la superficie del cátodo, donde las líneas de campo magnético son paralelas a la superficie del cátodo en un camino cerrado.

En la configuración del magnetron, se forma la descarga cuando un voltaje negativo de varios centenares de voltios se aplica al cátodo. La descarga aparece en la forma de un anillo circular del plasma de alta densidad que brilla intensamente en un radio  $R$ . En un magnetron plano los electrones secundarios son acelerados por la diferencia de potencial entre el cátodo y el plasma, pero esos electrones bajo la influencia del campo magnético transversal, tendrán una trayectoria curva aproximadamente de un 1 cm, por lo que estos electrones no podrán impactarse sobre el sustrato.<sup>36</sup>



**Figura 2.4.** Diagrama de la acción del magnetrón y la erosión que provoca.

En la Figura 2.4, las líneas de campo en la cámara están magnificadas, en realidad el diseño del magnetrón es como se muestra en la figura del recuadro. En el sistema existen dos campos superpuestos, el campo magnético  $B$  y el campo eléctrico  $E$  entre el ánodo y el blanco. En la erosión del blanco, los electrones experimentan además de la fuerza originada por el campo eléctrico, la fuerza del campo magnético, expresada como la fuerza de Lorentz,

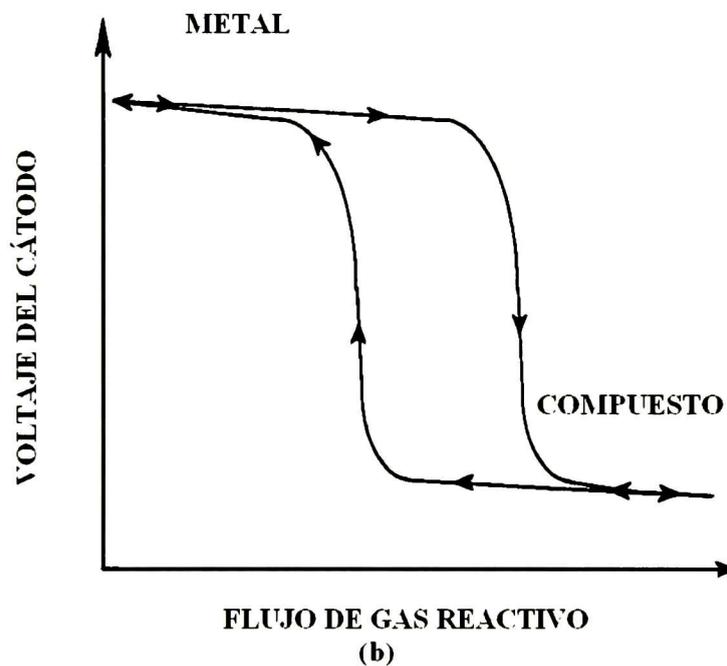
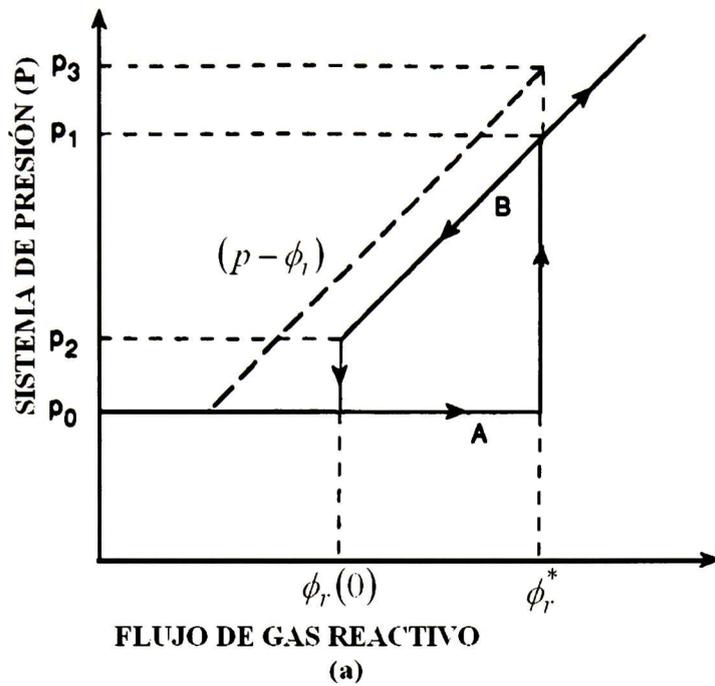
$$\vec{F} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -q(\vec{E} + \mathbf{v} \times \vec{B}) \quad (2.4)$$

donde  $q$ ,  $m$  y  $v$  son la carga, masa y velocidad del electrón respectivamente.

## 2.3 Erosión Catódica Reactiva

En la erosión catódica reactiva, las películas delgadas de compuestos son depositados sobre el sustrato erosionando blancos metálicos en la presencia de un gas reactivo,

usualmente mezclado con el gas de trabajo inerte (invariablemente argón). La mayoría de los compuestos más comunes obtenidos mediante erosión catódica reactivo, se realiza en presencia de ciertos gases, por ejemplo se obtienen películas de óxidos, nitruros, carburos o sulfuros, utilizando oxígeno, nitrógeno (y/o amonía), metano acetileno (y/o propano) o ácido sulfúrico, respectivamente. Durante la erosión reactiva de un blanco de níquel en oxígeno, la película resultante es una aleación sólida del blanco metálico dopado con el elemento reactivo ( $\text{NiO}_x$ ), un compuesto ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{O}_4$ ) o una mezcla compleja de ellos. Westwood proporcionó una forma útil de visualizar las condiciones requeridas para producir aleaciones o compuestos. En la Figura 2.5 (a) se ilustra la curva genérica de histéresis para la presión total del sistema ( $p$ ) como una función de la razón de flujo del gas reactivo ( $\phi_r$ ) en el sistema, donde se distinguen dos regímenes. Primero, considerando que la línea punteada representa la variación de  $p$  en función de la razón de flujo de gas de erosión inerte ( $\phi_{Ar}$ ). Claramente cuando  $\phi_{Ar}$  se incrementa,  $p$  se incrementa debido a la velocidad de bombeo constante ( $V = \phi/p$ ). Ahora cuando se introduce el  $\phi_r$  este se incrementa desde  $\phi_r(0)$ , la presión del sistema esencialmente permanece constante en el valor inicial  $p_0$  debido a que el gas reacciona con el níquel y éste es tomado de la fase gaseosa. Pero para una razón de flujo crítico  $\phi_r^*$  la presión del sistema salta a un nuevo valor  $p_1$ . Si la erosión reactiva no toma lugar  $P$  puede saltar a un valor más alto  $p_3$ . Una vez que el valor de equilibrio en  $p$  se establece, los cambios siguientes en  $\phi_r$  causan que  $p$  se incremente o disminuya linealmente como se muestra en la la Figura 2.5 (a). Cuando  $\phi_r$  disminuye suficientemente,  $p$  nuevamente llega a la presión inicial.



**Figura 2.5.** (a) Curva genérica de la histéresis para un sistema presión vs. flujo de gas reactivo. La línea punteada representa el comportamiento con gas inerte. (b) Curva de histéresis del voltaje de cátodo vs. la razón de flujo del gas reactivo a corriente constante.

El comportamiento de la histéresis representa dos estados estables del sistema con una transición rápida entre ellas. En el estado A hay un pequeño cambio en la presión, mientras que para el estado B la presión varía linealmente con  $\phi$ . Claramente todo el gas reactivo se incorpora al interior de la película depositada en el estado A -el metal (dopado) contaminado y la razón atómica del gas reactivo contaminando al metal erosionado, se incrementa con  $\phi$ . La transición del estado A al estado B se genera por la formación del compuesto en el blanco metálico. Debido a que la emisión de los electrones secundarios inducidos por los iones es usualmente mucho más alta para compuestos que para metales, la ley de Ohm sugiere que la impedancia del plasma es efectivamente más baja en el estado B que en el estado A. Este efecto se observa en la histéresis del voltaje del blanco respecto a la razón de flujo de gas reactivo, como se muestra en la Figura 2.5 (b).

## **2.4 Formación de Películas y su Microestructura**

Para aplicaciones prácticas de películas delgadas es importante entender cómo la microestructura de las películas depositadas se relaciona con las condiciones del proceso. La microestructura de la película delgada depende de la energía de llegada de las especies que forman la película. No importa si esta energía está llegando con las especies erosionadas de la fuente o está siendo incrementada por el bombardeo iónico. Las especies energéticas tienden a hacerlo de la fuente de erosión o de iones disparados al sustrato sin pérdida de energía. Las colisiones con los átomos del gas provocarán que esas especies pierdan energía. La distancia entre las colisiones otra vez dependerá de las especies involucradas, la presión y la temperatura del gas. La forma más fácil de controlar esas colisiones es usar la distancia promedio entre las colisiones (el camino libre medio). La microestructura resultante de películas delgadas es una función de la interacción de los procesos de nucleación y crecimiento. De hecho; las películas delgadas no crecen como un apilamiento perfecto de material, solo en ciertas excepciones (epitaxia). Las primeras capas atómicas de una película delgada usualmente crecen como isla del material centrado sobre sitios de nucleación (Volmer-Weber). Esas islas crecen

hasta tocarse (el umbral a la percolación), este umbral de percolación ocurre entre 5 y 15 nm. Las películas delgadas con un grosor similar al umbral de percolación y un grosor mucho mayor a éste, presentarán distintas propiedades físicas.

Los procesos de nucleación y crecimiento son influenciados por la temperatura del sustrato, la composición de la película y el ambiente. Sin embargo, independientemente de las condiciones específicas de depósito, la tendencia general en la microestructura de películas delgadas es observada como una función de ciertas condiciones del proceso. La ilustración más famosa de este fenómeno es la primera presentada por Movchan y Demchisin y después extendida por Thorton, la cual representa esquemáticamente la influencia de la temperatura del sustrato y la presión de trabajo del gas argón en la microestructura de recubrimientos metálicos depositados por erosión catódica, ver la Figura 2.6.

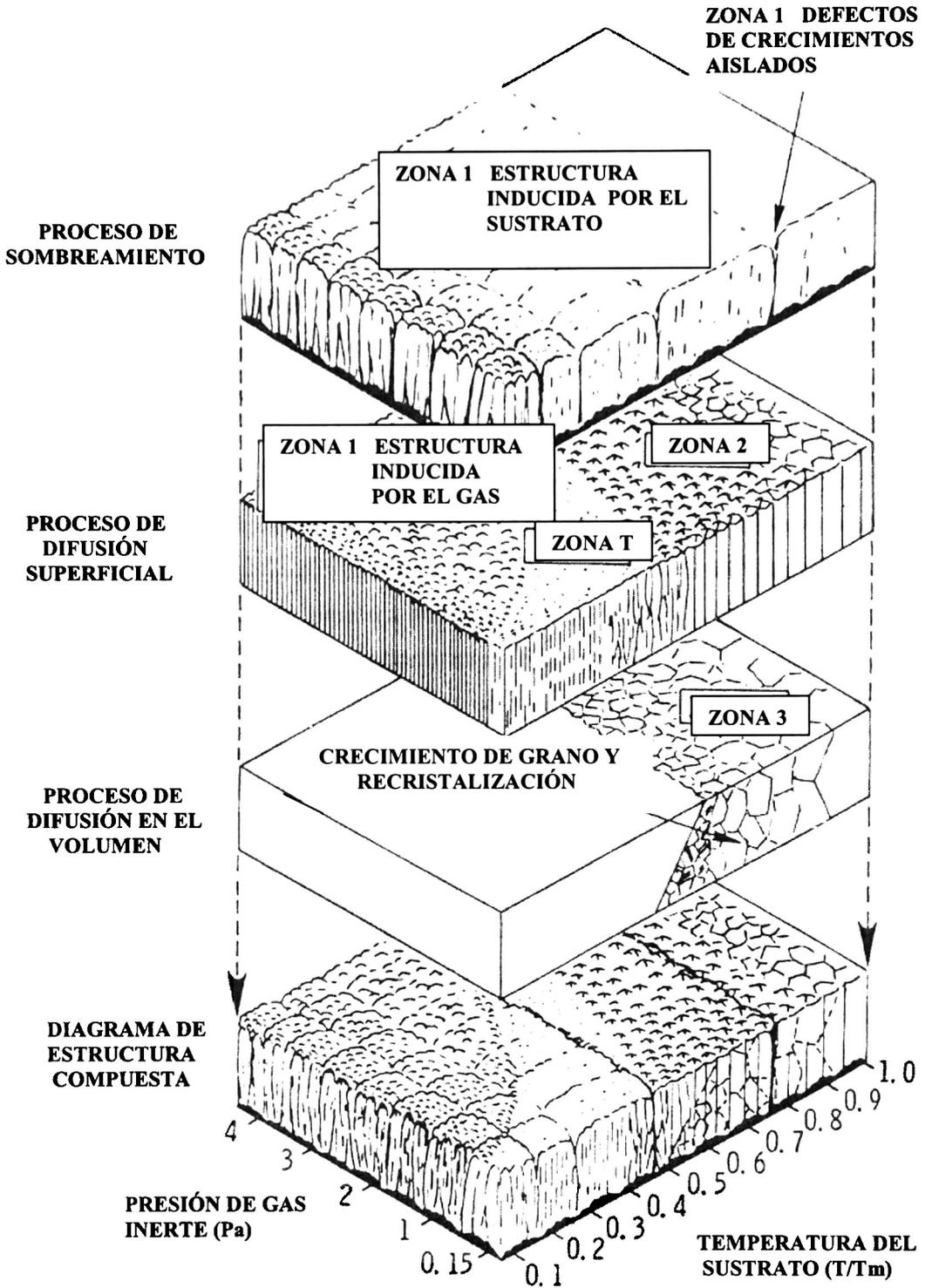


Figura 2.6. Morfología estructural en películas delgadas metálicas.

En la Figura anterior, se muestran dos factores que controlan y definen la microestructura de películas delgadas, la razón de la temperatura de crecimiento ( $T$ ) a la temperatura de fusión ( $T_m$ ) correspondiente al material por depositar y el incremento de energía acumulada. En este caso, el material erosionado, se realiza con una fuente de erosión de energía muy alta, cuando la presión del gas se incrementa entonces ocurre una mayor dispersión y la energía de llegada de los materiales erosionados disminuye.

De manera ilustrativa la Figura 2.6, incluye esquemáticamente los diferentes procesos que permiten la formación de las diferentes estructuras, en películas completamente formadas. Considerando que durante el crecimiento de la película llegan átomos del blanco para impactarse con átomos adsorbidos en la película, los cuales pueden ser difundidos sobre la película hasta que ellos desorban o más comúnmente sean atrapados en sitios de la red a bajas energías. Finalmente los átomos incorporados se conducen a la posición de equilibrio en la red por el movimiento de difusión en el volumen. La alta energía del átomo adsorbido generada por la especie erosionada proporciona si no una influencia equivalente, sí similar en la estructura del crecimiento como la temperatura del sustrato. La energía es proporcionada por el voltaje de polarización del blanco que acelera la especie erosionada.

Esta actividad atómica involucra cuatro procesos básicos: sombreado, difusión superficial, difusión en el volumen y la desorción. Las últimas tres son cuantificadas por la difusión característica y las energías de activación de sublimación cuyas escalas de magnitudes está relacionada con el punto de la temperatura de fusión. El sombreado es un fenómeno que se presenta de la constricción geométrica impuesta por la rugosidad del crecimiento de la película y la línea de impacto de los átomos que llegan. El dominio de uno o más de esos cuatro procesos como una función de la temperatura del sustrato, se manifiesta en diferentes morfologías estructurales. Esta es la base del modelo de estructura de zonas que han sido desarrolladas para caracterizar películas y estructuras de granos en recubrimientos.

En esta representación, la microestructura característica de cada intervalo de temperatura del sustrato y presión del proceso son clasificados en cuatro zonas. La zona 1 resulta cuando la difusión de átomos adsorbidos es insuficiente para superar los efectos de sombreado, consiste de una estructura porosa de cristales alargados separados por vacíos.

Esto normalmente se forma a bajas temperaturas y presiones de trabajo muy altas. La región de la zona 2, es el intervalo de temperatura y presión donde los procesos de crecimiento están dominado por la difusión superficial de átomos adsorbidos, esta región presenta una estructura de granos columnares. La región de la zona 3 es el intervalo de temperatura y presión donde el crecimiento de la película es dominado por la difusión en el volumen, de allí que presente estructura de granos recristalizado. La región de la zona T es una región transitoria entre las zonas 1 y 2. Ésta ha sido definido como el límite de la zona 1 en donde  $T_s/T_m = 0$  y un sustrato infinitamente suave presenta granos fibrosos densamente empaquetados. En esta región se aprecia como sobre todo con la temperatura, aunque también en menor medida con la presión, se obtienen distintos tipos de estructuras cristalinas. El tamaño de grano crece con la temperatura del sustrato y decrece con la presión de argón.

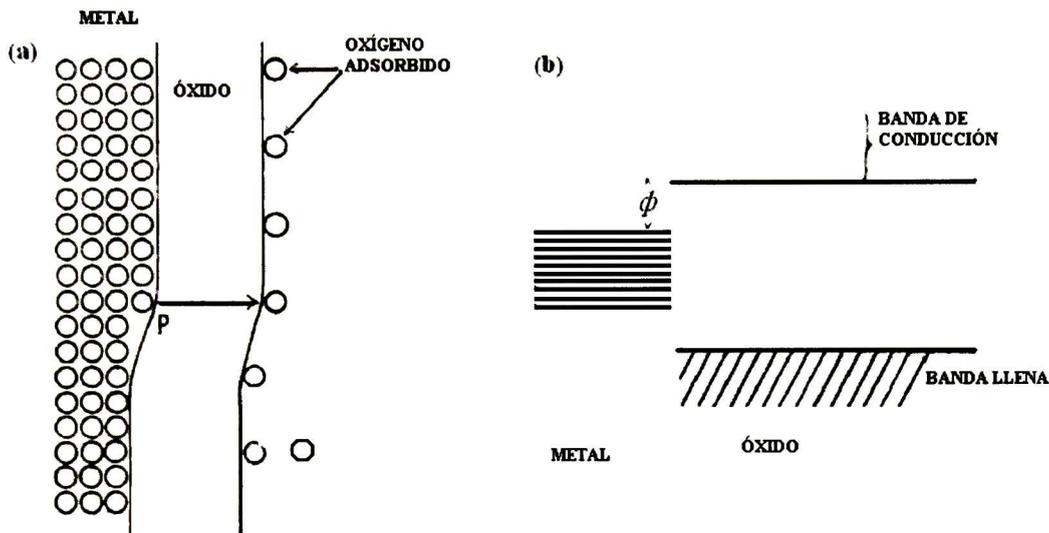
La región donde se trabajó es en  $T_s/T_m \leq 0.2$  así que en términos morfológicos, la estructura de las películas será muy fina y de rugosidad baja, además la presión de trabajo empleada permite obtener una estructura porosa formada por cristales afilados separados por vacíos.

## 2.5 Teoría de Oxidación de Metales en Películas Delgadas

Un óxido contiene exceso de metal (u oxígeno) cuando se expone a una temperatura en la cual los iones intersticiales o sitios vacantes no son móviles y se comporta como semiconductor electrónico. A bajas temperaturas los electrones están ligados a los iones intersticiales, pero cuando se incrementa la temperatura en esa proporción se liberan. Cuando un óxido está en equilibrio termodinámico con su metal a una temperatura en la cual los iones intersticiales son móviles, los átomos disueltos serán inicialmente disociados en iones intersticiales y electrones.

En la unión de un metal y el óxido siendo este último capaz de aceptar metal en exceso se puede determinar la concentración  $n_i$ , de iones intersticiales y  $n_e$ , de electrones en el óxido a una distancia  $x$  desde la interface, cuando el sistema se encuentra en un equilibrio termodinámico. Si  $x$  es grande,  $n_i$ , y  $n_e$ , son iguales, pero si es pequeña, se tiene una carga

espacial formada en la frontera. Esta situación se visualiza en la frontera como lo muestra la Figura 2.7 (a), el proceso de solución de un ión en el óxido, es típicamente remover el ión a una posición P, de la posición inicial del metal a una posición intersticial del óxido. Si la energía requerida para hacer esto se denota por  $W_i$ , entonces  $W_i$ , puede ser descrita como el calor de solución del ión metálico.



**Figura 2.7.** (a) El mecanismo mediante el cual los iones abandonan el metal y cruzan la capa de óxido, (b) Metal en contacto con un óxido aislante.

También se debe introducir la energía  $\phi$  requerida para remover un electrón desde el metal al interior de la banda de conducción del óxido; para el crecimiento químicamente del óxido sobre el metal se espera que tenga un valor característico, sin considerar las capas de gas adsorbidos de la interface.

El diagrama usual para un aislante en contacto con un metal se muestra en la Figura 2.7 (b),  $\phi$  en general es menor que la función de trabajo del metal a través del vacío. La cantidad  $\phi + W_i - \epsilon$  es el calor de solución del átomo metálico en el óxido. Así, mientras  $\phi$  y  $W_i$  pudieran individualmente depender de la cara cristalina del metal expuesta,  $\phi + W_i$  no mostrarán tal dependencia.

Es fácilmente mostrable que, si  $\epsilon$  es menor que ambas  $\phi$  y  $W_i$  por al menos varios múltiplos de  $kT$ , la disociación es prácticamente completa.

Inmediatamente en la interface, la concentración de iones intersticiales está dado por,

$$n_i(0) = N_i \exp(-W_i / \kappa T), \quad (2.5)$$

donde  $N_i$  es el número de posiciones intersticiales por unidad de volumen en el óxido.

Similarmenete el número  $n_e(0)$  de electrones es,

$$n_e(0) = N_e \exp(-\phi/kT) \quad (2.6)$$

donde  $N_e = 2(2\pi mkT/h_2)^{3/2}$ . También si  $n_i(x)$ ,  $n_e(x)$  son los números a cualquier distancia  $x$  de la interface, el producto  $n_i(x)n_e(x)$  debe ser constante, así a distancias grandes  $n_i(x)$  y  $n_e(x)$  son iguales, se obtiene entonces que  $n$ ,

$$n = \sqrt{(N_i N_e) \exp\{-\frac{1}{2}(W_i + \phi) / kT\}} \quad (2.7)$$

A una distancia intermedia esas cantidades pueden deducirse de la ley de Boltzman,

$$n_i(x) = n \exp(-eV / \kappa T)$$

$$n_e(x) = n \exp(eV / \kappa T) \quad (2.8)$$

donde  $V$  es el potencial electrostático, y de la ecuación de Poisson

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{4\pi e}{\kappa} \{n_i(x) - n_e(x)\} \quad (2.9)$$

Considerando aquí que los iones transportan una unidad de carga.

Sustituyendo  $n_i$  y  $n_e$ , esto da

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{8\pi m}{\kappa} e \sinh\left(\frac{eV}{kT}\right) \quad (2.10)$$

Una solución exacta que satisface condiciones a la frontera (2.5) y (2.6) puede obtenerse fácilmente. Se requiere solamente examinar la forma de la ecuación (2.9) cuando  $x$  es muy grande y  $V$  consecuentemente pequeño, esto se convierte  $d^2 V/dx^2 = V/X_0^2$ , donde

$$X_0 = \sqrt{\{k\kappa T / 8\pi m e^2\}} \quad (2.11)$$

La solución es  $V = \text{const.} \exp(-x/X_0)$ . Esto muestra que el tratamiento del problema diferirá de acuerdo al grosor  $X$  de la película crecida si es o no mayor a  $X_0$ .

Si  $X \gg X_0$ , a través del volumen de la película, se tratan  $n_e$ ,  $n_i$  como iguales. El otro caso extremo es  $X \ll X_0$ , el cual se considera enseguida.

### 2.5.1 Formación de Películas muy Delgadas

Para películas muy delgadas el campo es tan fuerte que la velocidad impulsora de los iones no es proporcional a éste. En este caso el movimiento puede ser tratado como lo hace Mott 1947<sup>37</sup>. Supone que un ión tiene que pasar una barrera de potencial  $U$  antes de moverse desde un sitio intersticial al siguiente. En la ausencia de un campo, la probabilidad por unidad de tiempo de que un ión salte es  $v \exp(-U/kT)$  con  $v \sim 10^{12} \text{ seg}^{-1}$ . El campo, sin embargo, bajará la barrera por una cantidad  $qaF/2$ , para el movimiento en la dirección del campo, incrementando la probabilidad de movimiento a  $v \exp(-(U-qaF/2)/kT)$ . En la dirección opuesta al movimiento la probabilidad es disminuida por el mismo factor. Así la velocidad queda,

$$u = va \exp(-U/kT) \left\{ \exp\left(\frac{1}{2} qaF / kT\right) - \exp\left(-\frac{1}{2} qaF / kT\right) \right\} \quad (2.12)$$

Para valores pequeños de  $F$  esto se reduce a,

$$u \approx (va^2 q / kT) F \exp(-U/kT) \quad (2.13)$$

la cual es proporcional al campo. Por otro lado, para valores grandes se tiene,

$$u \approx va \exp(-U/kT) \exp\left(\frac{1}{2} qaF / kT\right) \quad (2.14)$$

dando una dependencia exponencial.

De este modo, cuando el campo es fuerte, el movimiento de los iones es en su mayoría en una dirección, y por lo tanto, existe un desequilibrio local entre el metal y el óxido, debido a que el equilibrio es solamente construido cuando hay un intercambio continuo de iones. Así cada ión que se escapa del metal es puesto a la derecha cruzando la película y ninguno se recombina con el metal. Esto indica que la razón de oxidación, para esos campos fuertes, es determinado solamente por la razón a la cual los iones se escapan del metal lo cual se puede calcular.

La energía potencial de un ión en la superficie de la capa metálica se grafica en la Figura 2.8. El diagrama intenta describir el estado de oxidación para un ión en la posición P de la Figura 2.7 (a), esto es, un ión que realmente se mueve al interior del óxido cuando la

capa superficial del metal se disuelve. P representa la energía del ión en reposo es decir, un ión en los puntos;  $Q_1, Q_2, \dots$  son posiciones intersticiales en el óxido y  $S_1, S_2, \dots$  la parte superior de las barreras de potencial separando esos puntos. El calor de solución  $W_1$  para un ión positivo y la energía de activación para difusión  $U$  se muestran en el diagrama.

Es conveniente escoger  $W = W_1 + U$ . Entonces la probabilidad por unidad de tiempo de que el átomo escape sobre la barrera  $Q_1$  en la ausencia de un campo es,  $v \exp(-W/kT)$ . En la presencia del campo queda,

$$v \exp(-W/kT) \exp(qa'F/kT) \quad (2.15)$$

donde  $a'$  es la distancia desde P a la parte superior de la barrera, así la razón de crecimiento de la película es,

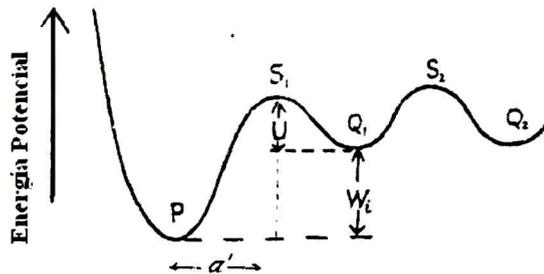
$$\frac{dX}{dt} = N' \Omega v \exp(-W/kT) \exp\left(\frac{qa'F}{kT}\right) \quad (2.16)$$

donde  $N'$  es el número de iones por unidad de área en los sitios P (Figura 2.7 (a))

Esto pudiera ser contrastado con la fórmula similar para campos débiles, confróntese con la ec.

$$A = n_i v_i V \Omega = n_i D_i (eV/kT) \quad (2.17)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{n_i D_i \Omega q F}{kT} \quad (2.18)$$



**Figura 2.8.** Energía potencial de un ión intersticial en las vecindades de la interface metal-óxido.

dado que  $n_i = a^{-3} \exp(-W_i/kT)$ ,  $D_i = va^2 \exp(-U/kT)$ , las dos ecuaciones pueden ser incluidas en la formula general

$$\frac{dX}{dt} = av \exp(-W/kT) \sinh \frac{qa'F}{kT} \quad (2.19)$$

sólo para el caso en que  $N'$  debe ser mucho menos que  $1/a^2$ .

La formula 2.9 para la razón de crecimiento en oxígeno, puede ser usado para describir dos fenómenos diferentes:

- a) El crecimiento de películas en oxígeno, donde  $F$  es  $V/X$ , siendo  $V$  la diferencia de potencial de contacto entre el metal y el oxígeno adsorbido.
- b) La formación anódica de la película oxidada en un electrolito conteniendo iones del óxido.  $V$  es entonces el voltaje que cruza la película.

En cualquier caso la ecuación se puede escribir

$$dX/dt = u \exp(X_1 / X) \quad (2.20)$$

donde  $X_1 = qa'V/kT$ ,  $u = u_0 \exp(-W/kT)$ ,  $u_0 = N'Qv$  con  $X_1$  es del orden de  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  cm.,  $u_0 \sim 10^4$  cm/seg (o menos). La ec. 2.19 es válida solo para  $X \ll X_1$ ; esto muestra que la razón de crecimiento es muy grande para  $X$  pequeño.

Una consecuencia particularmente importante de la fórmula 2.19 es que para la constante  $V$  crece hasta cierto limite de grosor aun a bajas temperaturas donde  $u$  es despreciablemente pequeña, este será el caso donde la solubilidad de los iones metálicos en el óxido es despreciable. Esto se muestra de la siguiente manera. Suponemos que el crecimiento virtualmente se detiene cuando una capa de átomos es agregada en  $10^5$  seg, tal que  $dX/dt = 10^{-13}$ . Esto ocurre en un grosor de  $X_L$  para el cual  $\exp(X_1/X_L - W/kT) = 10^{17}$ .

Sustituyendo para  $X_1$ , esto da, de  $17 \ln 10 = 39$ ,

$$X_L \approx Va'q / (W - 39kT) \quad (2.21)$$

Así existe una temperatura crítica  $W/39k$ ; para temperaturas abajo de esta temperatura crítica la película crece rápidamente hasta un grosor crítico y entonces se detiene, mientras que para altas temperaturas no hay limite en el grosor, la rapidez de la razón de crecimiento inicial da una razón de crecimiento parabólico.

Para  $X \ll X_1$  una integración aproximada de la ec. 2.19 puede hacerse. Entonces

$$t = \frac{1}{u} \int_0^X \exp(-X_1/x) dx \quad (2.22)$$

una integración por partes y despreciando los términos más altos en  $X/X_1$  da

$$ut = (X^2/X_1) \exp(X_1/X) \quad (2.23)$$

dando una ley de crecimiento de tipo logarítmico  $X_L \approx Va'q / (W - 39kT)$  tiene valores entre  $10^{-6}$  y  $10^{-5}$  cm.

Para  $X \ll X_1$ , podemos fijar

$$X_1/X = \ln(X_1 u t / X_L^2) \quad (2.24)$$

lo cual expresa la ley de crecimiento tipo logarítmico  $X_1/X = A - \ln t$ . Con valor de  $X_1$  entre  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  cm.

## 2.6 Propiedades Ópticas de Películas Delgadas

En esta sección se plantean los fundamentos para el estudio de las propiedades ópticas de materiales a través de las técnicas de reflectancia, transmitancia y elipsometría, cuyos parámetros de medición se pueden expresar en términos de los coeficientes de Fresnel, los que a su vez dependen de los índices de refracción complejos -equivalentemente función dieléctrica compleja, y espesores de los materiales involucrados.

### 2.6.1 Coeficientes de Fresnel

En la Figura 2.9 se considera una onda electromagnética incidente ( $i$ ) sobre la interface entre dos medios, dando lugar a una onda reflejada ( $r$ ) y una onda transmitida ( $t$ ), con vectores de onda  $\mathbf{q}_i$ ,  $\mathbf{q}_r$  y  $\mathbf{q}_t$ , respectivamente. Sea  $\mathbf{n}$  la normal unitaria a la interface entre los medios con índices de refracción  $n_1 = 1$  y  $N_2 = n_2 + ik_2$ , donde el medio sobre el cual penetra la onda es absorbente.

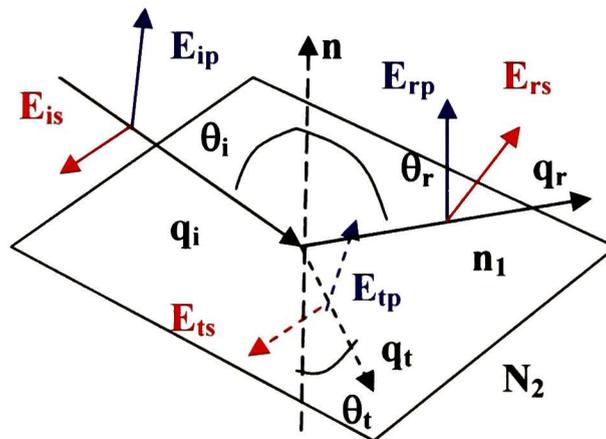


Figura 2.9. Reflexión y refracción en una interface entre dos medios.

Al exigir el cumplimiento de las condiciones de frontera en toda la interface y en todo tiempo se encuentra que:

- Los vectores  $\mathbf{q}_i$ ,  $\mathbf{q}_r$ ,  $\mathbf{q}_t$ , y  $\mathbf{n}$  son *coplanares* definiendo así el *plano de incidencia*.
- La ley de reflexión:  $\theta_i = \theta_r$ .
- La ley de refracción o ley de Snell,

$$n_1 \text{sen} \theta_i = N_2 \text{sen} \theta_t \quad (2.25)$$

donde  $\theta_t$ , en general, es un ángulo *complejo*.

La aplicación de las condiciones de frontera conduce a relaciones entre las *amplitudes* de los campos reflejado y transmitido al incidente. Tales relaciones se llaman *coeficientes de Fresnel* para reflexión  $r$  y transmisión  $t$ , considerándose dos casos:

Caso 1. Campo eléctrico *perpendicular* al plano de incidencia (*polarización s*):

$$\begin{aligned} r_s &= \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_1 \cos \theta_i - N_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + N_2 \cos \theta_t} \\ t_s &= \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + N_2 \cos \theta_t} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Caso 2. Campo eléctrico *paralelo* al plano de incidencia (*polarización p*):

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{N_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \\ t_p &= \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{N_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Al ser cantidades complejas poseerán tanto magnitud como fase:

$$r_s = |r_s| e^{i\alpha_s}, \quad r_p = |r_p| e^{i\alpha_p}, \text{ etc.} \quad (2.28)$$

Satisfaciendo las relaciones de Stokes siguientes por separado para las polarizaciones  $s$  y  $p$

$$r_{12} = -r_{21}, \quad r_{12}^2 + t_{12}t_{21} = 1. \quad (2.29)$$

Donde los subíndices  $ij$  denotan que la onda incide del medio  $i$  hacia el medio  $j$ .

La *reflectancia*  $R$  y *transmitancia*  $T$  se definen como las componentes de los promedios temporales de los vectores de Poynting que son perpendiculares a la frontera, con

respecto a la componente normal del vector de Poynting incidente. Las cantidades  $R$  y  $T$  se obtienen por separado para cada polarización en términos de los coeficientes de Fresnel,

$$R = |r|^2, \quad T = \frac{\operatorname{Re}(N_2 \cos \theta_2)}{n_1 \cos \theta_1} |t|^2 \quad (2.30)$$

Si los medios son no absorbentes se tiene:

$$\begin{aligned} R_p &= r_p^2, & T_p &= \frac{n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i} t_p^2 \\ R_s &= r_s^2, & T_s &= \frac{n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i} t_s^2 \end{aligned} \quad (2.31)$$

Para incidencia normal  $\theta_i = \theta_r = 0$  se encuentra

$$r_p = -r_s = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}, \quad t_p = t_s = \frac{2n_1}{n_2 + n_1} \quad (2.32)$$

y

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 = \left( \frac{n_2/n_1 - 1}{n_2/n_1 + 1} \right)^2 \quad (2.33)$$

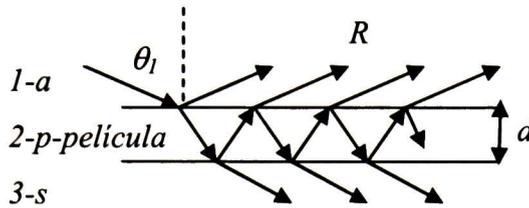
Entre mayor sea la razón  $n_2/n_1$  ( $>1$ ), mayor será la reflectancia. Un material con un índice de refracción *alto* tiene *alta* reflexión.

Para incidencia normal desde el aire hacia un medio con un índice de refracción complejo  $N = n + ik$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (2.34)$$

## 2.6.2 Películas Delgadas Sobre Substratos Opacos

Uno de los sistemas de mayor interés corresponde al formado por aire/película/substrato, con índices de refracción  $n_1$ ,  $N_2$  y  $N_3$ , respectivamente. Una onda incidente con ángulo de incidencia  $\theta_i$  efectuará reflexiones múltiples al interior de la película, Figura 2.10, lo cual da lugar a interferencia en la onda reflejada.



**Figura 2.10.** Reflexiones múltiples en una película sobre un sustrato.

Los coeficientes de Fresnel de este sistema para polarización *s* o *p* son:

$$r_{(p,s)} = \frac{r_{12(p,s)} + r_{23(p,s)}e^{i\beta}}{1 + r_{12(p,s)}r_{23(p,s)}e^{i\beta}} ; t_{(p,s)} = \frac{t_{12(p,s)}t_{23(p,s)}e^{i\beta/2}}{1 + r_{12(p,s)}r_{23(p,s)}e^{i\beta}} ; \beta = \frac{4\pi d}{\lambda} \sqrt{N_2^2 - n_1^2 \text{sen}^2 \theta_1} \quad (2.35)$$

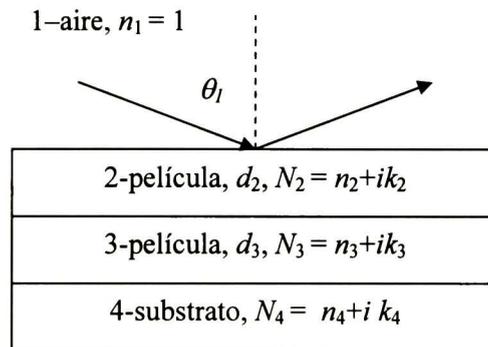
Donde  $\beta$ ,  $\lambda$  y  $d$  son el factor de fase, la longitud de onda y el espesor de la película, respectivamente. Los coeficientes  $r_{ij}$  y  $t_{ij}$  corresponden a la interfaz  $ij$  y están dados por expresiones similares a las ecuaciones (2.17) y (2.18).

Puesto que el sustrato es opaco, la medición accesible es únicamente la reflectancia,

$$R = |r|^2 , \quad (2.36)$$

para polarización *s* o *p*.

Otro sistema de interés es el de dos películas semi-transparentes con índices de refracción complejos  $N_2$  y  $N_3$ , espesores  $d_2$  y  $d_3$ , sobre un sustrato opaco, Figura 2.11.



**Figura 2.11.** Esquema para un sistema de dos películas sobre un sustrato opaco.

Los coeficientes de Fresnel para reflexión en este caso son:

$$r_{(p,s)} = \frac{\left(r_{12(p,s)} + r_{23(p,s)}e^{i\beta_2}\right) + \left(r_{12(p,s)}r_{23(p,s)} + e^{i\beta_2}\right)r_{34(p,s)}e^{i\beta_3}}{\left(1 + r_{12(p,s)}r_{23(p,s)}e^{i\beta_2}\right) + \left(r_{23(p,s)} + r_{12(p,s)}e^{i\beta_2}\right)r_{34(p,s)}e^{i\beta_3}} \quad (2.37)$$

donde los subíndices  $p$  y  $s$  son para polarización paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente.

Los coeficientes de Fresnel para cada interfase  $ab$  son:

$$\begin{aligned} r_{ab(p)} &= \frac{N_b \cos \theta_a - N_a \cos \theta_b}{N_b \cos \theta_a + N_a \cos \theta_b}, \\ r_{ab(s)} &= \frac{N_a \cos \theta_a - N_b \cos \theta_b}{N_a \cos \theta_a + N_b \cos \theta_b} \end{aligned} \quad (2.38)$$

cumpliéndose la ley de Snell,

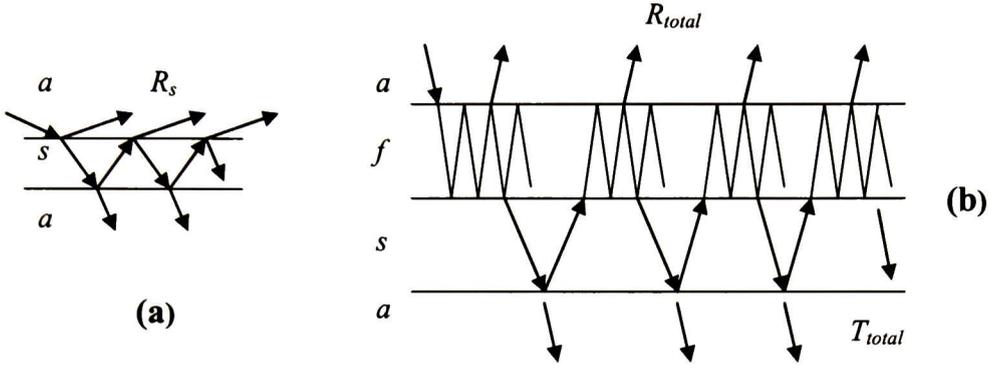
$$N_a \operatorname{sen} \theta_a = N_b \operatorname{sen} \theta_b \quad (2.39)$$

y los factores de fase son:

$$\beta_{2,3} = \frac{4\pi d_{2,3}}{\lambda} \sqrt{N_{2,3}^2 - n_1^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1} \quad (2.40)$$

### 2.6.3 Reflexión y Transmisión de una Capa sobre un Substrato Transparente

En el caso de películas depositadas sobre un substrato transparente como un vidrio portaobjetos, las reflexiones de la cara posterior del substrato deben tomarse en cuenta al analizar las mediciones de reflectancia y transmitancia, Figura 2.12 (a). Dado que el espesor del vidrio (1mm) es mucho mayor que la longitud de onda, en este caso lo que se debe sumar son las *intensidades* de los diferentes haces reflejados y transmitidos, a diferencia de los casos anteriores dónde se han sumado las *amplitudes* de los campos tomando en cuenta las diferencias de fase.



**Figura 2.12.** Esquema para el análisis de la reflexión y transmisión de (a) vidrio, (b) película-vidrio.

De este modo, las mediciones de  $R_s$  y  $T_s$  sobre un sistema aire-vidrio están dadas por:

$$R_s = R_{as} \left[ \frac{1 + (1 - 2R_{as})e^{-2\alpha t}}{1 - R_{as}^2 e^{-2\alpha t}} \right], \quad T_s = \frac{(1 - R_{as})^2 e^{-\alpha t}}{1 - R_{as}^2 e^{-2\alpha t}}. \quad (2.41)$$

En las expresiones anteriores  $t$  y  $\alpha$  son el espesor y coeficiente de absorción (pequeño) del vidrio, respectivamente. La cantidad  $R_{as}$  es la reflectancia de la interface aire/vidrio. Así, para un vidrio con índice de refracción de 1.5 a incidencia normal se tiene,  $R_{as} = 4\%$ , mientras que la reflectancia medida es  $R_s = 7.7\%$  debido a la reflexión en su cara posterior.

Para el caso de la Figura 2.12 (b), siendo la película y el substrato ( $\alpha = 0$ ) transparentes se obtiene

$$R_{total} = R_f + \frac{R_{as}(1 - R_f)^2}{1 - R_{as}R_f}; \quad T_{total} = \frac{(1 - R_f)(1 - R_{as})}{1 - R_{as}R_f}; \quad R_f = \left| \frac{r_{af} + r_{fs}e^{i\beta}}{1 + r_{af}r_{fs}e^{i\beta}} \right|^2. \quad (2.42)$$

En la expresión anterior  $R_f$  es la reflectancia debida a las reflexiones múltiples en la película,

$$R_f = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \beta}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \beta}; \quad \beta = \frac{4\pi d}{\lambda} n_f; \quad r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j}; \quad i, j = a, f, s. \quad (2.43)$$

El espectro  $R_f$  presentará máximos y mínimos debido a las oscilaciones de interferencia,  $R_{máx}$  y  $R_{mín}$ , localizados en longitudes de onda,  $\lambda_{máx}$  y  $\lambda_{mín}$ , respectivamente. En el caso de

observarse en cierta región espectral que  $R_f > R_s$ , se deduce que  $n_f > n_s$ , y por lo tanto se tiene:

$$\lambda_{m\acute{a}x} = \frac{4n_f d}{2m+1}; \quad m = 0, 1, 2, \dots; \quad R_{m\acute{a}x} = \left( \frac{n_f^2 - n_a n_s}{n_f^2 + n_a n_s} \right)^2. \quad (2.44)$$

$$\lambda_{m\acute{i}n} = \frac{4n_f d}{2m}; \quad m = 1, 2, \dots; \quad R_{m\acute{i}n} = \left( \frac{n_a - n_s}{n_a + n_s} \right)^2.$$

En el resultado anterior muestra que en un sistema transparente aire-película-substrato, los valores mínimos de la reflectancia, deben coincidir con la reflectancia del sistema aire-substrato en ciertas longitudes de onda  $\lambda_{m\acute{i}n}$ , lo cual indica la buena calidad óptica del sistema. Por su parte, los máximos de reflectancia permiten estimar el índice de refracción de la película y con las longitudes de onda correspondientes se estima su espesor. Cabe mencionar que en el caso  $n_f < n_s$ , en las ecuaciones anteriores los subíndices *máx* y *min* en  $R$  deben intercambiarse.

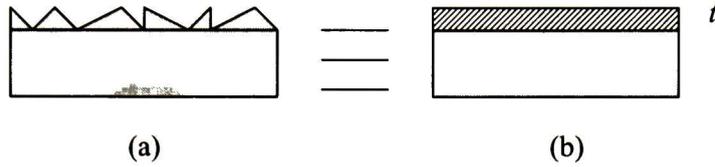
#### 2.6.4 Rugosidad Superficial

La mayoría de los materiales presentan en su superficie cierto grado de rugosidad, Figura 2.13 (a). El efecto de esta rugosidad sobre las mediciones ópticas comúnmente se representa como una capa adicional de cierto espesor  $t$  con una respuesta óptica efectiva que depende del ambiente (aire) y del material en la superficie, Figura 2.13 (b).

La expresión apropiada para la función dieléctrica efectiva  $\epsilon_B$  que representa la rugosidad es la de medio efectivo de Bruggemann,

$$f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_B}{\epsilon_a + 2\epsilon_B} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_B}{\epsilon_b + 2\epsilon_B} = 0. \quad (2.45)$$

Donde  $f_a$  y  $f_b$  son las fracciones de volumen del aire y del material en la superficie, con funciones dieléctricas  $\epsilon_a$  y  $\epsilon_b$ , respectivamente. Esta representación es aplicable cuando la longitud de onda es grande comparada con la rugosidad,  $t < 10$  nm.



**Figura 2.13.** Representación de la rugosidad superficial como una capa adicional.

También, cuando la interfaz entre dos películas no es abrupta, existe una región donde se mezclan los materiales de las películas, la cual también puede representarse por la expresión de Bruggemann.

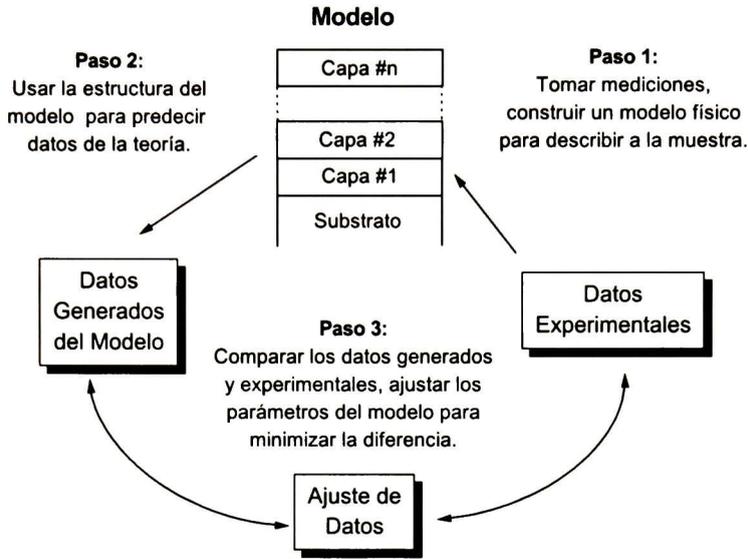
### 2.6.5 Análisis de Datos Ópticos

Como se ha visto en los párrafos anteriores, las mediciones ópticas espectrales de reflectancia, transmitancia, no miden directamente constantes ópticas o grosores de películas. Las mediciones de reflexión y transmisión determinan la razón de la intensidad del haz reflejado  $R$  y transmitido  $T$  al incidente, respectivamente. Por su parte, la elipsometría determina el cambio en el estado de polarización del haz incidente al reflejarse en la muestra. Dicho cambio se expresa en términos de la razón,

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta), \quad (2.46)$$

donde  $r_p$  y  $r_s$ , son los coeficientes complejos de reflexión de Fresnel para polarización paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente. La ecuación anterior define los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ .

Por lo tanto, para obtener información útil referente a la muestra, es necesario efectuar un análisis dependiente de un modelo de las cantidades medidas ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ,  $R$ ,  $T$ ). La Figura 2.14 muestra un diagrama del proceso a seguir para realizar el análisis de datos ópticos. Dicho proceso se describe a continuación.



**Figura 2.14.** Esquema general para el análisis de datos ópticos espectroscópicos.

**Paso 1.** Primero, se adquieren datos en el intervalo espectral y ángulos de incidencia deseados. Entonces se construye un modelo para la estructura óptica de la muestra. Por ejemplo, el modelo puede incluir un substrato y una sola película sobre él, o un substrato con rugosidad, o estructuras multicapas más complejas.

**Paso 2.** Como segundo paso, se utilizan las ecuaciones de Fresnel correspondientes al modelo supuesto para predecir los datos esperados para las longitudes de onda y ángulos de incidencia escogidos, suponiendo valores para los espesores y constantes ópticas de los materiales involucrados. Para estas últimas se pueden utilizar los valores reportados en las tablas, o bien utilizar una relación de dispersión apropiada.

Para semiconductores el modelo de oscilador de Lorentz se utiliza comúnmente para representar su respuesta óptica,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \frac{A_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j\omega}, \quad (2.47)$$

donde  $\epsilon_\infty$  es la constante dieléctrica de alta frecuencia,  $A_j$ ,  $\omega_j$  y  $\Gamma_j$ , representan la amplitud, posición y amortiguamiento del  $j$ -ésimo oscilador, respectivamente. Sin embargo, existen otras expresiones que son generalizaciones de la ecuación (2.47).<sup>38,39,40</sup> En el caso particular del NiO su función dieléctrica se describe apropiadamente con una expresión de este tipo.<sup>40</sup>

**Paso 3.** La tercera parte del proceso es comparar los valores medidos con las predicciones del modelo basado en las ecuaciones de Fresnel. El procedimiento de análisis usualmente se denomina ajuste de datos, ya que los parámetros ajustables del modelo se varían para encontrar el mejor ajuste de los datos generados a los datos experimentales. Los parámetros de ajuste a utilizar acordes al modelo seleccionado pueden ser: los grosores de las películas, los coeficientes de la relación de dispersión para sus constantes ópticas, fracciones de volumen, etc.

Existen diferentes algoritmos de ajuste siendo utilizado comúnmente el de Marquardt-Levemberg.<sup>41</sup> Los espectros ópticos en este trabajo se analizaron con un software comercial (FilmWizard<sup>TM</sup> SCI, Inc.). El objetivo del análisis es determinar sistemáticamente el modelo que exhibe la menor diferencia (mejor ajuste) entre los datos medidos y los calculados. La raíz del error cuadrático medio (RMSE) se utiliza para cuantificar la diferencia entre los datos experimentales y los predichos, considerando las desviaciones estándar de los datos experimentales  $\sigma^{Exp}$ . Por ejemplo,

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M - 1} \sum_{j=1}^N \left[ \left( \frac{\Psi_j^{Mod} - \Psi_j^{Exp}}{\sigma_{\tan \psi_j}^{Exp}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_j^{Mod} - \Delta_j^{Exp}}{\sigma_{\cos \Delta_j}^{Exp}} \right)^2 \right]}. \quad (2.48)$$

donde  $N$  es el número de longitudes de onda y  $M$  el número de parámetros.

Típicamente, primero se supone el modelo más simple. Entonces, sucesivamente se prueban modelos más complejos, hasta obtener un excelente ajuste de datos. El modelo debe ser lo suficientemente complejo para describir adecuadamente toda la estructura en los datos. Así mismo, debe haber información suficiente en los datos para determinar unívocamente todos los parámetros del modelo. Para ello, es conveniente realizar mediciones en un intervalo espectral amplio a diferentes ángulos de incidencia. Existe el riesgo de elaborar un modelo demasiado complejo de tal manera que algunos de los

parámetros estén correlacionados, en cuyo caso se obtendrán soluciones múltiples con casi el mismo valor RMSE del ajuste. Incrementando el nivel de complejidad en el modelo se debe obtener un mejor ajuste, de otro modo la complejidad no es necesaria. Generalmente, el modelo más simple que se ajuste a los datos es probablemente el mejor. De cualquier manera, al considerar datos adicionales y/o datos de diferentes muestras, es posible cambiar las firmas de sensibilidad de los parámetros, rompiendo la correlación.

## 2.7. Electrochromismo

El electrochromismo significa colorear mediante electricidad, esta propiedad puede ser encontrada entre diversos compuestos orgánicos e inorgánicos.<sup>22,42</sup>

Los óxidos de metales de transición exhiben electrochromismo y pueden ser fácilmente depositados como películas delgadas, las cuales son apropiadas para la construcción de dispositivos. Los metales de transición se encuentran ante todo en los grupos del 3 al 11 de la tabla periódica, con bandas  $d$  parcialmente llenas y el origen del electrochromismo se encuentran en su configuración electrónica. Cuando se forma un óxido de metal de transición, el nivel de Fermi podrá localizarse al interior de la banda prohibida o en las bandas de valencia dependiendo del estado de oxidación del metal. En el primer caso, si el ancho de banda es más grande que la energía de la radiación incidente se tendrá un óxido transparente. El ión metálico de ese material puede ser reducido (oxidado) por la inserción (extracción) de electrones (junto con iones positivos), y el nivel de Fermi se correrá al interior de la banda más alta (baja). El material empezará a interactuar con la radiación incidente y se volverá absorbente. Para materiales cristalinos, la condición de electrones libres puede presentarse, y el material cambiará de transparente a reflejante. Este comportamiento es más pronunciado en longitudes de onda en el infrarrojo.

Al pasar un material al estado absorbente mediante reducción se tiene electrochromismo *catódico*, mientras que si tal paso es mediante la oxidación se encuentra el electrochromismo *anódico*. La extracción e inserción de iones es llamada *intercalación* y *deintercalación*. Debido al trabajo bien establecido sobre electrochromismo para aplicaciones ópticas, los términos “blanqueado” y “coloreado” se usan con frecuencia.

Sin embargo, la nomenclatura anterior describe que realmente ocurre a un nivel microscópico y previene la ambigüedad debido a la dualidad del electrocromismo. Los óxidos de metales de W, Ti, V, Nb, Ta, y Mo exhiben electrocromismo catódico y los óxidos de V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh e Ir, exhiben electrocromismo anódico. En este trabajo se estudia el óxido de níquel.

### **2.7.1 Voltametría Cíclica (V.C.)**

El estudio de propiedades electrocromáticas se hace fundamentalmente aplicando la técnica de voltametría cíclica, la cual requiere una celda electroquímica como la que se muestra en la Figura 2.15, con los elementos correspondientes.

- Una celda de vidrio; misma que contiene la solución a utilizar y tres electrodos.
- El electrodo de trabajo; es donde ocurre la reacción de interés y es el transductor de una información química en señal eléctrica.
- El electrodo de referencia; es donde se tiene un potencial estable con respecto al cual se compara el potencial del electrodo de trabajo. Los tipos más comunes de electrodos de referencia son el electrodo de calomel saturado y el electrodo de plata-cloruro de plata.
- El electrodo auxiliar o contraelectrodo, es un conductor químicamente inerte tal como platino o grafito que permite la circulación de corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. No hay paso de corriente a través del electrodo de referencia.
- Dispositivo. Un potencióstato controla el potencial del electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia y mide la corriente en el electrodo de trabajo.

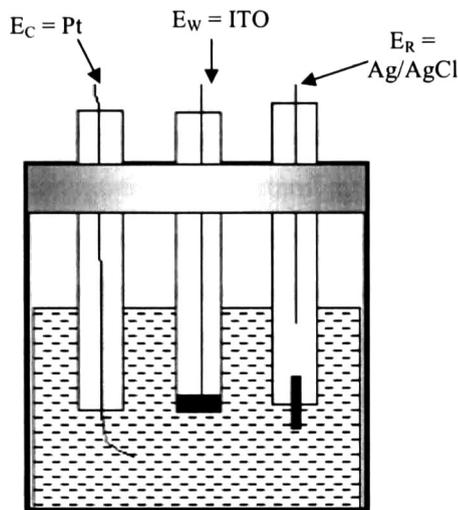


Figura 2.15. Diagrama esquemático de una celda electroquímica.

De manera ilustrativa en la Figura 2.16 (a) se muestra la variación del potencial aplicando una señal de forma triangular.

El potencial se varía linealmente desde  $E_o$  hasta  $E_f$ , cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original  $E_o$ , este ciclo de excitación puede ser repetido cuantas veces se requiera. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman *potenciales de cambio*. El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies. Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva.

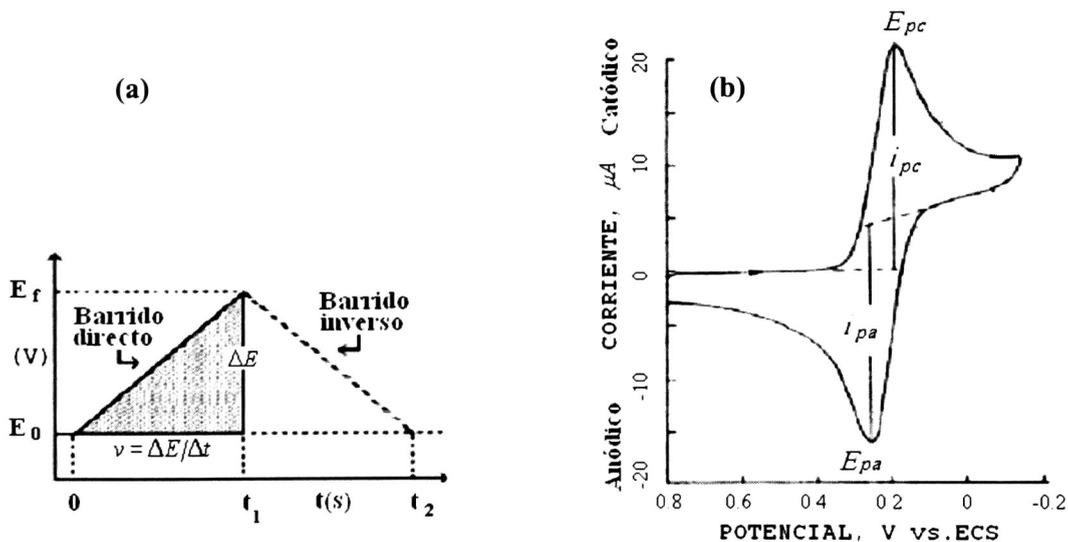


Figura 2.16. (a) Señal de excitación en voltametría cíclica, (b) Voltamograma característico.

En la Figura 2.16 (b) se muestra el voltamograma obtenido al aplicar el potencial a un sistema. En un estudio típico cuantitativo se acostumbra obtener voltamogramas en un amplio rango de velocidades de barrido ( $v$ ) e intervalos de potencial.

Comúnmente, en los voltamogramas hay una cierta cantidad de máximos en la corriente y por medio de la variación de las velocidades de barrido e intervalos de potencial se puede observar como estos aparecen y desaparecen, notando las diferencias que existen entre el primer y los barridos subsecuentes se determina cómo los procesos representados por los picos están relacionados, al mismo tiempo que de la dependencia de la velocidad de barrido y amplitud del pico explica el papel de la adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso en estudio.

En la Figura 2.16 (b) se muestra la respuesta típica para una voltametría cíclica de un sistema reversible, en la cual se indican los distintos parámetros que pueden dar información importante acerca del proceso:

$E_{pc}$  = potencial del pico catódico

$E_{pa}$  = potencial del pico anódico

$i_{pc}$  = intensidad del pico catódico

$i_{pa}$  = intensidad del pico anódico

La reacción para un sistema reversible:



Para comprender la forma de este voltamograma es necesario considerar la concentración de  $O$  como una función del potencial. Al principio no se observa intensidad de corriente entre los potenciales de 0.8 y menos de 0.4 V aproximadamente, ya que no hay especies reducibles u oxidables en este intervalo de potencial. Cuando el potencial toma el valor de un poco más de 0.4 V se desarrolla una intensidad catódica debida a la reducción de  $O$  luego se observa un rápido aumento de la intensidad en la medida que la concentración de  $O$  cerca de la superficie del electrodo disminuye. La intensidad del pico es debida a dos componentes: una es la intensidad inicial necesaria para ajustar la concentración superficial de reactivo a su concentración de equilibrio dada por la ecuación de Nernst y la segunda es la intensidad controlada por difusión. La primera intensidad disminuye rápidamente a medida que la capa de difusión se extiende hacia el exterior de la

superficie del electrodo. La intensidad anódica resulta de la reoxidación de  $R$  que se ha acumulado cerca de la superficie del electrodo durante el barrido inverso. Esta intensidad anódica da un pico y después disminuye a medida que se consume  $R$  en la reacción anódica.

La ecuación matemática que cuantifica la intensidad máxima, es la ecuación de *Randles-Sevcik*, y a 25 °C se escribe como:

$$I_p = -(2.99 \times 10^5) n (\alpha_c n_a)^{1/2} C_o D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.50)$$

donde  $I_p$  es la densidad de corriente pico en  $\text{Acm}^{-2}$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión en  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ,  $v$  es la velocidad de barrido en  $\text{Vs}^{-1}$  y  $C_o$  es la concentración de la especie  $O$  en  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Como se puede ver la densidad del pico de la corriente es proporcional a: la concentración de la especie electroactiva, la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y al coeficiente de difusión.

La corriente depende de dos factores: la cinética del electrón transferida y la razón con la cual se difunden las especies oxidación-reducción a la superficie.

En la Figura 2.16 (b), las concentraciones superficiales son gobernadas por la ecuación de Nernst, la concentración de las especies oxidadas (el pico  $I_{pc}$ ) en la superficie disminuirá cuando el potencial se vuelva más negativo. Considerando que la transferencia de electrones es rápida, la corriente  $I$  la cual es medida cuando el potencial disminuye estará directamente relacionada a la razón de difusión de las especies oxidadas a la superficie del electrodo

$$I = nFAJ \quad (2.51)$$

donde  $n$  es el numero de electrones,  $F$  es la constante de Faraday,  $A$  es el área de la superficie del electrodo,  $J$  es el flujo de las especies oxidadas en la superficie.

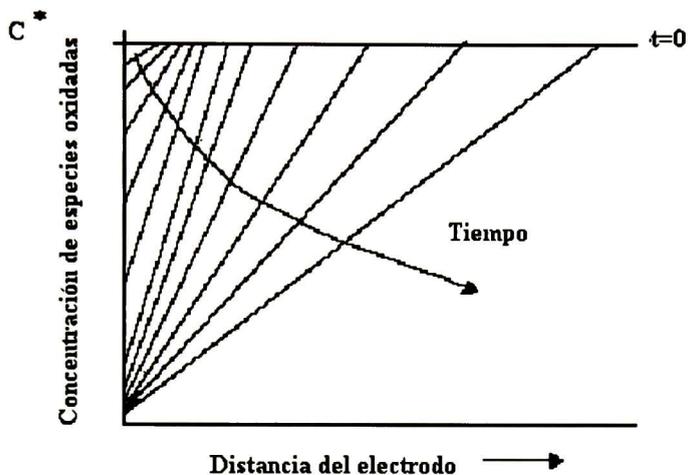
El flujo es gobernado por la ley de Fick

$$J = -D \left( \frac{dC}{dz} \right)_{z=0} \cong D \frac{(C^* - C_{x=0})}{\Delta z} \quad (2.52)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión de las especies,  $z$  es la distancia a la superficie del electrodo,  $(dC/dz)_{z=0}$  es el gradiente de concentración en la superficie,  $C^*$  es la concentración de las especies oxidadas en el volumen de la solución y  $C_{z=0}$  es su

concentración en la superficie. Como puede verse si el gradiente de concentración es grande, el flujo  $J$  será grande y por lo tanto la corriente alcanzará su máximo valor como en la ec. (2.41).

El cambio en el gradiente de concentración para la porción catódica del ciclo del voltamograma se muestra en la Figura 2.17.



**Figura 2.17.** Perfil de concentración de especies en el tiempo, en un experimento de voltametría.

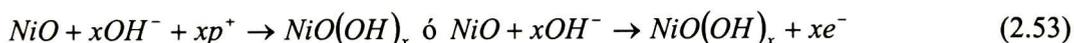
Antes de aplicar un potencial al electrodo ( $t = 0$ ) no hay un gradiente de concentración, y la solución (electrolito) tiene una concentración  $C^*$  uniforme. Cuando se aplica el potencial, la concentración de las especies oxidadas en la superficie tiende a agotarse. Esta concentración más baja en la superficie da lugar a un gradiente de concentración más alto (al menos inicialmente), de acuerdo a la ley de difusión de Fick, se tendrá más flujo a la superficie y por lo tanto una corriente catódica más alta. Entre mayor sea el potencial negativo, la concentración de las especies oxidadas en la superficie, eventualmente se irá a cero. Simultáneamente la concentración en el volumen de las especies oxidadas se incrementará y el gradiente de concentración empezará a disminuir.

## 2.7.2 Propiedades Electrocrómicas de Películas Delgadas

Las películas delgadas de materiales electrocrómicos necesitan de un soporte mecánico, y para ser moduladas requieren ser provistos de iones y electrones. Una película delgada puede ser depositada sobre un sustrato conductor eléctrico. En la Figura 2.18 (a) se ilustra el experimento de una medición electroquímica la cual requiere de usar un electrolito líquido como fuente de iones, un electrodo de referencia ( $E_R$ ) y el electrodo contrario ( $E_C$ ). Para aplicaciones en el visible el sustrato empleado es ITO. Para modular la respuesta óptica de la película se aplica un voltaje, del contra electrodo al ITO, siendo éste el electrodo de trabajo. Los iones se mueven a través de la película delgada. Por supuesto que el tamaño pequeño de los iones ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) facilita el proceso, así como la microestructura porosa de la película.

La importancia de emplear materiales electrocrómicos en la construcción de dispositivos es que abren un número de posibilidades de interés tecnológico en la modulación de la transmitancia óptica, reflectancia, absorbancia y emitancia óptica. Tales dispositivos pueden aplicarse en la construcción de ventanas, lentes de contacto, pantallas no emisoras, control térmico en satélites.

En este trabajo se realizará un estudio sobre  $NiO_x$ , el cual muestra el efecto electrocrómico. Se plantean reacciones probables; una de ellas;



con la oxidación de  $Ni^{2+}$  a  $Ni^{3+}$ , de manera similar;



En esta reacción, de tener enlaces libres de hidrógeno en las capas de  $NiO$  se pasa a establecer puentes de hidrógeno entre ellas.

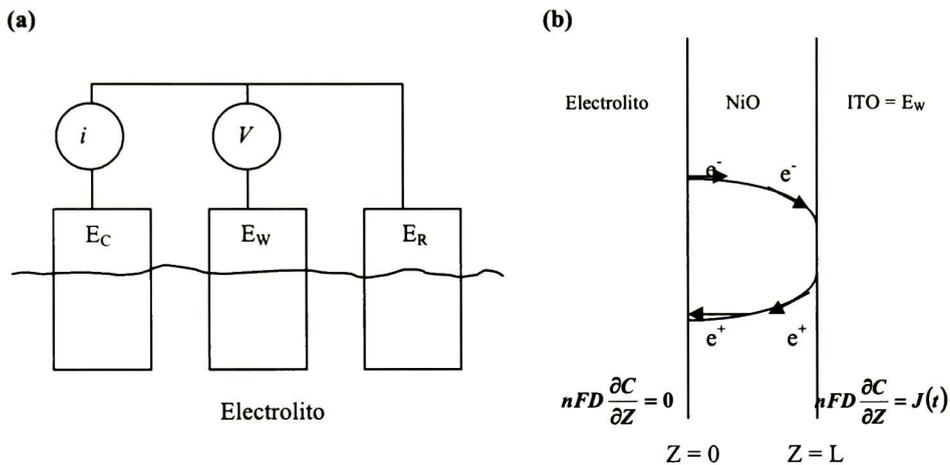
Mediante hidratación y conservándose la ionización  $Ni^{2+}$ , se tiene la reacción:



cambiando la estructura cristalina del  $NiO$  de cúbica a hexagonal del  $Ni(OH)_2$ .

Se ilustra en la Figura 2.18 (b) la representación esquemática del proceso electrocrómico: Se extraen electrones del  $NiO$ , mismos que llegan al conductor ITO, y fluyen a través de

él. En las fronteras de la película de NiO, se tiene una densidad de corriente electrónica cero en  $Z = 0$  mientras que se obtiene una densidad de corriente máxima en la frontera  $Z = L$ . A la par que se genera la corriente electrónica, también se genera la corriente iónica donde,  $Z$  representa el grosor de la película,  $J(t)$  corriente iónica y  $C(z,t)$  denota la concentración de  $\text{NiO}(\text{OH})_x$ .



**Figura 2.18.** El proceso electrocrómico del NiO.

# Capítulo 3    Compuestos Basados en

## Óxido de Níquel

Los metales de transición presentan la capa  $d$  parcialmente llena<sup>43</sup> y pueden formar compuestos como carburos, nitruros y óxidos. Los óxidos de metales de transición son semiconductores que presentan una gran variedad de propiedades. El ión metálico es muy pequeño comparado al ión oxígeno y por lo tanto éste es el que determina el tamaño de la celda unitaria. Debido a la diferencia de tamaño, los iones de oxígeno están en contacto entre sí, no así los del metal. Por esta razón los electrones de valencia del oxígeno, orbitales  $2p$ , se traslapan formando una banda relativamente ancha, llenando la banda de energía.<sup>44</sup> Puesto que los electrones de valencia de un ión metálico no entran en contacto con otro, los orbitales  $d$ , forman bandas de energía discretas o estados localizados. Esto conduce a una masa electrónica efectiva alta y una baja movilidad. Los óxidos de metales de transición son también conocidos por su alta dureza y un punto de fusión alto.<sup>44</sup>

### 3.1 Propiedades estructurales

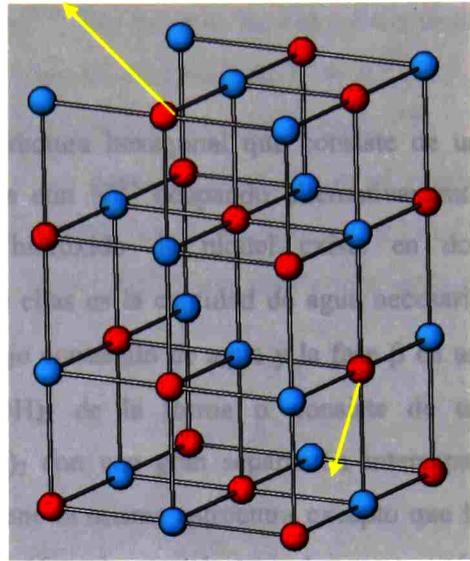
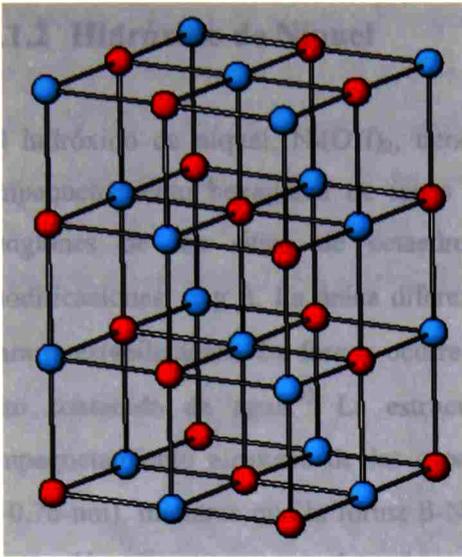
Por las formas tan diversas de obtener las películas delgadas de óxido de níquel es conveniente conocer las formas estructurales en las que se pueden presentar los diferentes compuestos posibles, ya que de ello dependerán las propiedades del material obtenido.

### 3.1.1 El Monóxido de Níquel

El monóxido de níquel corresponde a los metales de transición  $3d$  con una estructura del NaCl y es un aislante antiferromagnético a pesar de tener los orbitales  $3d$  parcialmente llenos.<sup>45</sup> El parámetro de red reportado es de  $4.173 \text{ \AA}$ ,<sup>46</sup> y tiene una densidad de  $6.67 \text{ g/cm}^3$ . No es posible obtener cristales estequiométricos de NiO, presentando generalmente deficiencia en Ni, lo que se traduce en un exceso de oxígeno al comparar con la composición estequiométrica.<sup>47</sup> El oxígeno extra no puede ser colocado al interior de la estructura NaCl; en vez de eso se crean vacancias de  $\text{Ni}^{2+}$ , dándole un carácter de conducción tipo  $p$ .<sup>48,49</sup> Además de las vacancias, usualmente se encuentran presentes defectos e impurezas en las muestras de NiO.<sup>47</sup> El ancho de banda óptico ha sido reportado alrededor de los 4 eV, y el índice de refracción es 2.33 en la energía fotónica de 2 eV.<sup>50</sup> La banda de valencia consiste de estados de níquel  $3d$  localizados aproximadamente a 2 eV del nivel de Fermi. La banda de conducción consiste de estados desocupados de  $3d$ ,  $4s$  y  $4p$ .<sup>51</sup>

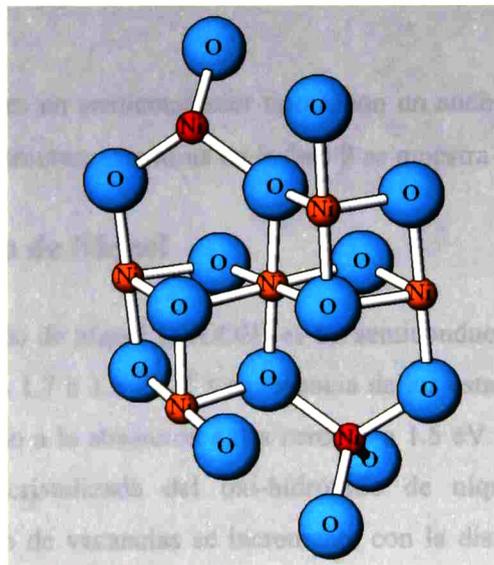
En la Figura 3.1 se muestra la celda unitaria del NiO, cada átomo de Ni está rodeado por seis vecinos de oxígeno. La red es una cúbica centrada en las caras (fcc), y la base consiste de un átomo de O en  $(0,0,0)$  y uno de Ni en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Hay cuatro unidades de NiO en cada cubo unitario.

El enlace de coordinación octaédrico del Ni para una fcc, se muestra en la Figura 3.1 (a), donde el níquel está rodeado por seis oxígenos, el NiO estequiométrico posee la estructura NaCl. También se pueden encontrar sitios tetraédricos, Figura 3.1 (b), esto originado por vacancias de níquel en un exceso de oxígeno.



**Figura 3.1.** Celda unitaria del NiO. En (a) se muestra el sitio octaédrico y en (b) Vacancias de Ni→NiOx, provocan el enlace tetraédrico

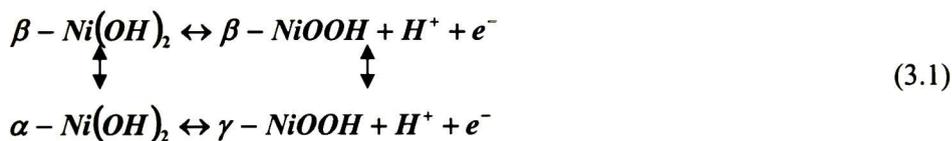
Como se mencionó anteriormente, el óxido de níquel comúnmente presenta un exceso de oxígeno provocando una descompensación local de carga, siendo entonces necesario que algunos de los iones de  $\text{Ni}^{2+}$  pasen a ser  $\text{Ni}^{3+}$ , dando lugar a un arreglo tipo de estructura espinela, Figura 3.2. De esta forma, dependiendo del oxígeno en exceso se puede tener una combinación de estructuras NaCl y espinela.



**Figura 3.2.** Estructura cristalina espinela, mostrando las relaciones catiónicas de coordinación tetraédrica y octaédrica.

### 3.1.2 Hidróxido de Níquel

El hidróxido de níquel,  $\text{Ni(OH)}_2$ , tiene una estructura hexagonal que consiste de un empaquetamiento hexagonal de iones hidroxilos con  $\text{Ni}^{2+}$  ocupando alternativamente renglones de los sitios de octaedros.<sup>52</sup> El hidróxido de níquel existe en dos modificaciones,  $\alpha$  y  $\beta$ . La única diferencia entre ellas es la cantidad de agua necesaria para la estabilización. La fase  $\alpha$  ocurre en un bajo contenido de agua y la fase  $\beta$  en un alto contenido de agua.<sup>53</sup> La estructura  $\text{Ni(OH)}_2$  de la forma  $\alpha$  consiste de un empaquetamiento aleatorio de las capas  $\text{Ni(OH)}_2$  con una gran separación intercapas ( $\sim 0.76$  nm), mientras que la forma  $\beta$ - $\text{Ni(OH)}_2$  tiene la misma estructura excepto que la separación intercapas es mucho más pequeña ( $\sim 0.46$  nm), y por lo tanto las capas están bien alineadas.<sup>52</sup> Esas dos fases podrían ser dehidratadas (oxidadas) a los correspondientes oxi-hidróxidos  $\gamma$  y  $\beta$  para las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente como lo propuso Bode.<sup>54,55</sup> El esquema de reacción está propuesto como



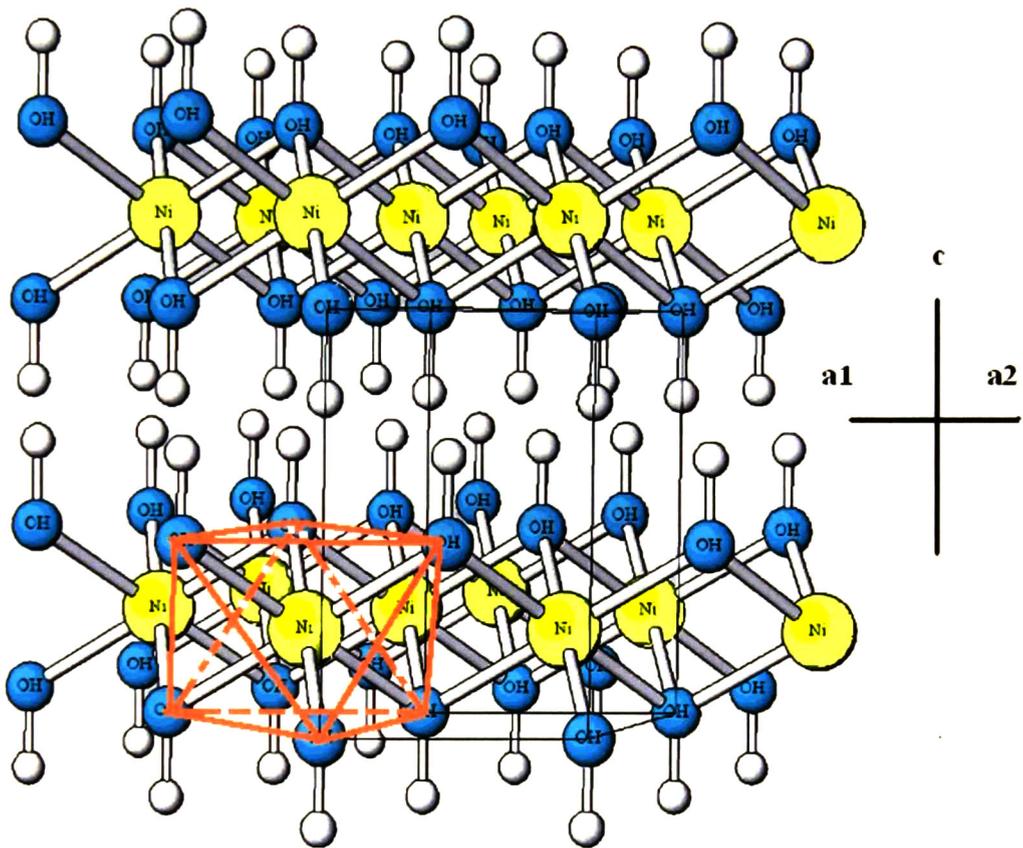
El hidróxido de níquel es un semiconductor tipo  $n$  con un ancho de banda alrededor de los 3.6 a 3.9 eV.<sup>56</sup> La estructura cristalina de la fase  $\beta$  se muestra en la Figura 3.3.

### 3.1.3 Oxi-hidróxido de Níquel

La fase del oxi-hidróxido de níquel ( $\text{NiOOH}$ ) es un semiconductor tipo  $p$ , con un ancho de banda de alrededor a 1.7 a 1.8 eV.<sup>56</sup> La presencia de los estados extra dentro del gap han sido sugerido debido a la absorción extra cercano a 1.5 eV para el oxi-hidróxido de níquel. La fase mal cristalizada del oxi-hidróxido de níquel tiene vacancias de protones.<sup>57,58</sup> El número de vacancias se incrementa con la disminución del tamaño de grano cristalino.<sup>57,58</sup> El índice de refracción de los hidróxidos a una longitud de onda de

633 nm es: 1.41 y 1.46 para  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente.<sup>59,60</sup> Por su parte, los hidróxidos tienen un índice de refracción de 1.54 y 1.74, un coeficiente de absorción de  $7.74 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  y  $1.01 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  para las fases  $\gamma$  y  $\beta$ , respectivamente a la misma longitud de onda.<sup>59,60</sup>

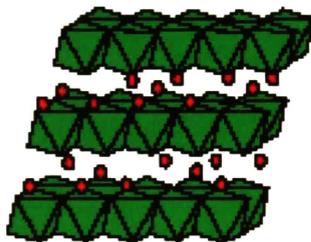
Las estructuras electrónicas de los hidróxidos y los oxi-hidróxidos tienen el mismo comportamiento del NiO debido a que ellos tienen la misma naturaleza de la transferencia de carga de los estados  $\text{Ni}_{3d}$  y  $\text{O}_{2p}$  como se reportó para otros compuestos de níquel.<sup>61</sup>



**Figura 3.3.** Estructura cristalina de la fase  $\beta$  del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

## 3.2 Propiedad electrocrómica del NiO

El electrocromismo en el  $\text{NiO}_x$  se ha atribuido a transformaciones que involucran los compuestos descritos en la sección anterior. Sin duda, tales transformaciones son tanto en composición como en su estructura. La fase  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  corresponde al compuesto estequiométrico la cual cristaliza en el sistema hexagonal, Figura 3.3. Los parámetros de la celda unitaria son  $a = 3.126 \text{ \AA}$  y  $c = 4.605 \text{ \AA}$ . Esta estructura corresponde a una estructura hexagonal compacta de iones hidroxilo con Ni(II) ocupando los intersticios octaédricos. Esto se puede visualizar como una estructura de capas, donde cada capa consiste de un arreglo plano hexagonal de iones Ni(II) con una coordinación octaédrica de oxígeno, tres átomos de oxígeno situados arriba del plano del níquel y tres abajo. Las capas se apilan a lo largo del eje  $c$ , quedando como se muestra en la Figura 3.4.



**Figura 3.4.** Apilamiento de capas en el  $\text{Ni(OH)}_2$ .

Por otro lado, durante el proceso de oxidación del  $\text{Ni(OH)}_2$  transparente al  $\text{NiOOH}$ , coloreado, entre el apilamiento pueden existir desplazamientos mayores y giros entre capas, lo que provoca distorsiones estructurales, como se ilustra en la Figura 3.5.

La reacción implicada se muestra en términos de la transformación entre dos tipos de capas;  $\text{Ni(OH)}_2$  (apilamiento gris) y la forma con pérdida de protones de  $\text{NiO}_x(\text{OH})_{2-x}$  (apilamiento blanco).<sup>8</sup> Dependiendo de la forma de obtención de películas basadas en estos compuestos más el tipo de electrolito considerado para la prueba electrocrómicas, se pueden obtener diversas estructuras considerando la extracción o inserción de cationes o moléculas de agua entre los apilamientos. De hecho las reacciones consideradas entre

$\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/ $\gamma$ <sub>2</sub>-2NiO<sub>2</sub>·NiOOH o  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/ $\beta$ -NiOOH, se pueden esquematzar como se presenta en la Figura 3.5.

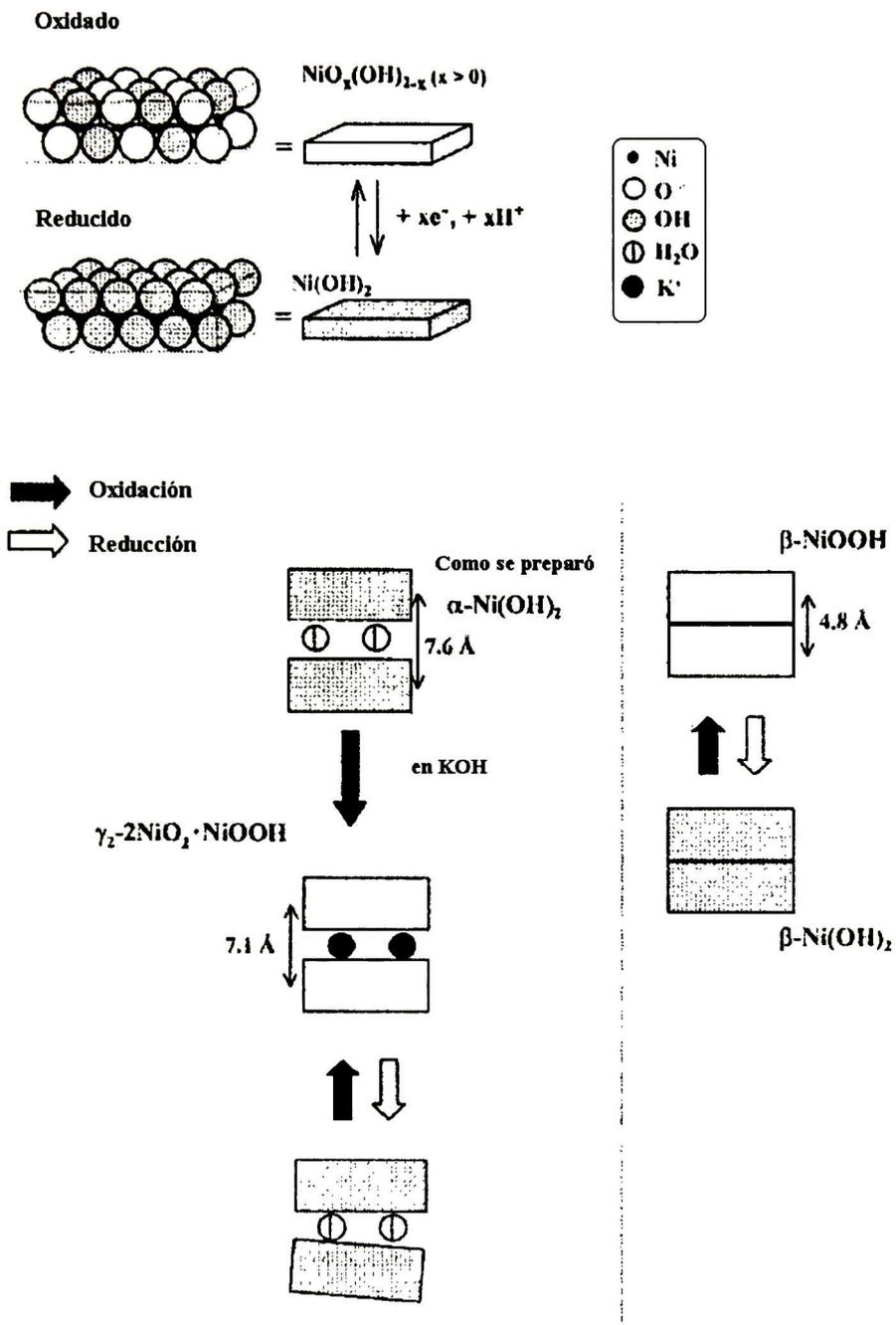


Figura 3.5. Distorsiones estructurales en los cambios de coloración.

# Capítulo 4

## Procedimiento Experimental

En este capítulo se describen las diferentes técnicas y metodología empleadas en la obtención de películas delgadas de Ni, NiO<sub>x</sub> y NiOH, así como las técnicas de caracterización: óptica, estructural y morfológica, aplicadas en el estudio de las películas. Además se especifican las condiciones particulares de experimentación.

### 4.1 Instrumentación Experimental

Las películas de níquel y óxido de níquel reactivo, se obtuvieron en un equipo de sputtering magnetrón dc, marca Intercovamex modelo V3. Para ello se elaboró un blanco de níquel de 1.5 pulgada de diámetro, con 30.2363 gr de níquel metálico en polvo, marca Spectrum con pureza al 99.8 % bajo una presión de 40 toneladas. El blanco se ubicó a 4.5 cm de separación al sustrato.

Para estudiar la atmósfera de depósito en la cámara de erosión con la introducción de gases reactivos: oxígeno e hidrógeno, se midieron los espectros de emisión óptica en el intervalo ultravioleta-visible, mediante un espectrómetro Ocean Optics 2000, con una fibra óptica de vidrio, colocándole frente a la ventana de la cámara.

El NiO térmico se obtuvo a partir de las películas de níquel metálico tratadas térmicamente en aire empleando una mufla sin rampa 1300 furnace marca Thermolyne.

La estructura cristalina de las películas se determina a partir de la obtención de los patrones de difracción de rayos X (DRX) con un difractorímetro Rigaku D/Max-2100, empleando la radiación de cobre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ ) a un ángulo de incidencia de 2.5 grados, aplicando un voltaje de 30 kV y una corriente de 16 mA.

Las propiedades ópticas de las películas se estudian a partir de mediciones de reflectancia ( $R$ ) y transmitancia ( $T$ ) a temperatura ambiente e incidencia normal utilizando un sistema Film Tek 3000, Scientific Computing International, Inc. (SCI). La región espectral considerada corresponde al Ultravioleta-Visible, comprendiendo el intervalo de longitudes de onda ( $\lambda$ ) de 240 a 840 nm (5.16-1.52 eV). En este mismo intervalo, también se empleó elipsometría con pasos de 0.05 eV, usando un sistema Uvisel a un ángulo de incidencia de 70°.

Usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) ambiental marca Philips modelo XL30ESEM acoplado a un espectrógrafo de energía dispersiva (EDS) de rayos X, se adquirieron imágenes morfológicas de las películas obtenidas en un área de  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$  y se determinó su composición química elemental. Las mediciones se realizaron al alto vacío  $\sim 1\times 10^{-6}$ , empleando un haz de electrones de energía 15 keV e incidiendo en un área de  $1.5\text{mm}\times 1.5\text{mm}$ . Mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) se obtuvieron imágenes topográficas que permiten determinar la rugosidad de las películas.

El estudio electrocrómico de las películas se realizó mediante el equipo PGZ301 VoltaLab, midiendo corriente-voltaje a diferentes razones de barrido.

## **4.2 Condiciones Experimentales**

### **4.2.1 Películas Delgadas de NiO<sub>x</sub> Reactivo**

La obtención de películas delgadas de un compuesto mediante erosión catódica magnetrón dc se puede lograr de manera distinta: erosionando con argón un blanco compuesto del material de interés o bien erosionar a la vez dos o más blancos cuyo depósito genere el compuesto requerido, otra forma es erosionar un blanco metálico en presencia de gases reactivos.

Empleando esta tercer opción se obtuvieron películas de NiO<sub>x</sub>, erosionando un blanco de níquel en un gas o en una mezcla de gases reactivos, O<sub>2</sub> u O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> respectivamente, en el primer caso sobre sustratos expuestos a temperatura ambiente y a 300 °C, mientras que aquellas generadas en una combinación de gases O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> únicamente se depositan a temperatura ambiente.

La Figura 4.1 muestra esquemáticamente el procedimiento general para la obtención de películas de NiO<sub>x</sub> reactivo y níquel metálico. Este esquema permite ilustrar las etapas correspondientes a la experimentación que incluye: (i) obtener una atmósfera controlada a diferentes razones de flujo de los gases; (ii) fijar los parámetros de erosión, (iii) se realiza el depósito sobre algún sustrato específico sujeto a cierta temperatura, (iv) se valoran sus propiedades y si interesa incrementar grosores se regresa a la etapa (ii), a variar los parámetros tiempo y/o potencia. En (i) si se introduce O<sub>2</sub> o la combinación de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> además del Ar se obtiene NiO<sub>x</sub> y realizando la erosión con solamente Ar se obtienen las películas de níquel metálico. Las películas de níquel son tratadas térmicamente para generar el NiO térmico.

La nomenclatura empleada para identificar los diferentes parámetros experimentales son:

$\phi$  = Flujo de gas.

$p$  = Presión.

$P$  = Potencia.

$d_{bs}$  = Distancia de separación del blanco al sustrato.

$T_s$  = Temperatura del sustrato.

$t_d$  = Tiempo de depósito.

$T_t$  = Temperatura de tratamiento.

$t_t$  = Tiempo de tratamiento.

Esta notación se usara con frecuencia durante la redacción de los diferentes capítulos.

Algunos de ellos se encuentran en el esquema experimental de la Figura 4.1.

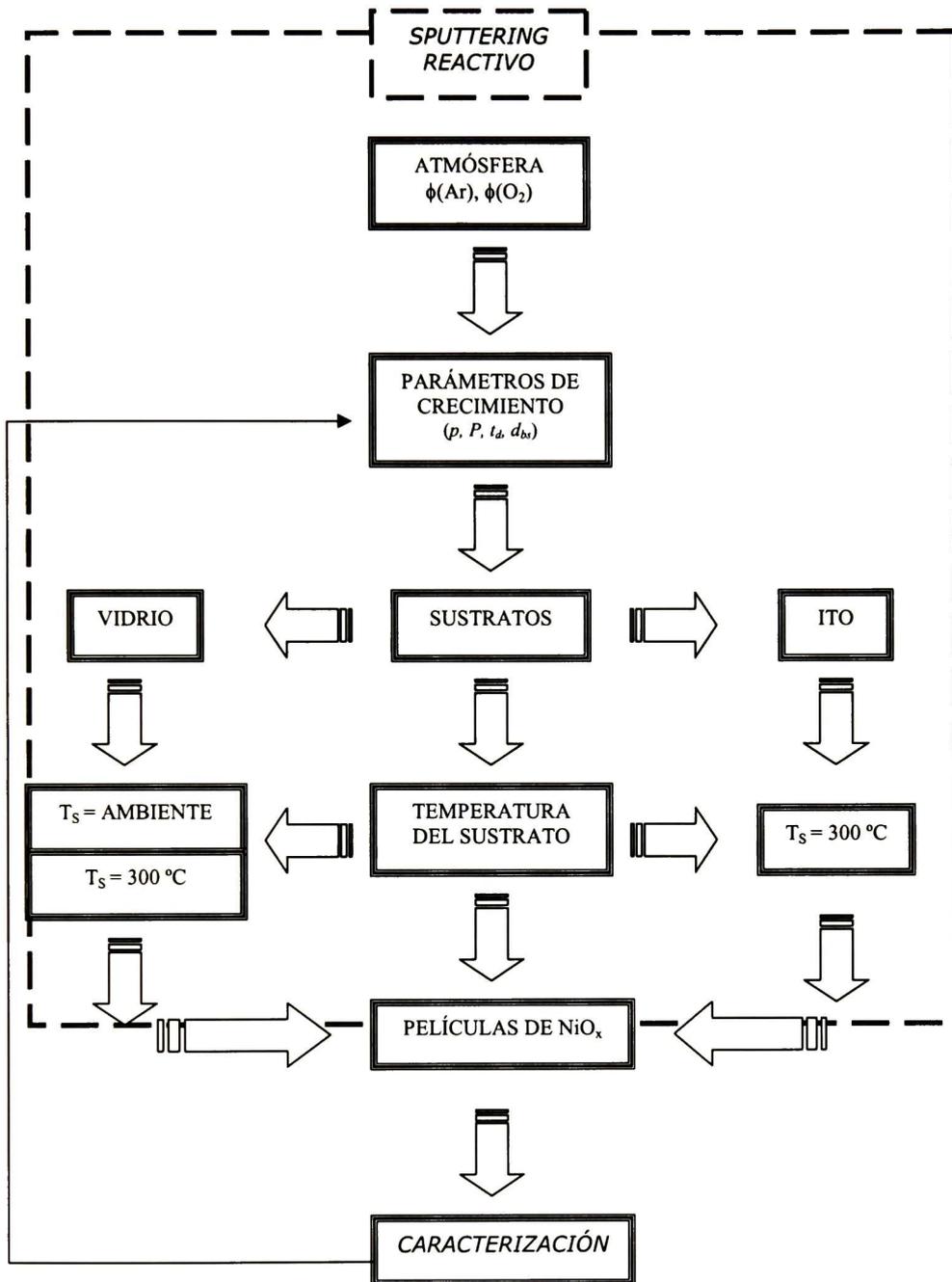


Figura 4.1. Diagrama experimental de obtención de películas delgadas.

Las condiciones particulares de depósito se listan en las diferentes tablas a continuación. La obtención de óxido de níquel reactivo se realiza en una atmósfera de gases de argón y oxígeno generada a diferentes razones de flujo ( $\phi$ );  $\phi_{Ar}$ , y  $\phi_{O_2}$ ; ambos de una pureza al

99.999%. Las películas se obtuvieron en las condiciones que se especifican en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Condiciones experimentales de películas de NiO<sub>x</sub> reactivo.

Muestra	Substrato	Razón de flujo Ar:O <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	Potencia (watts)	Tiempo (min)	Temperatura del substrato (°C)	
NiO <sub>x</sub>	Serie 1	Vidrio	20:23	30	3	Ambiente
		Vidrio	20:25	30	3	Ambiente, 300°C
		Vidrio	20:28	30	3	Ambiente
	Serie 2	ITO	20:25	60	4,5,6	300

Bajo este mismo esquema de erosión catódica reactiva se obtuvieron películas de óxido de níquel hidrogenadas. Dentro de la cámara al alto vacío, se hacen fluir argón como gas de arrastre, oxígeno e hidrógeno (pureza 99.5 %) como gases reactivos, Las proporciones entre los gases se miden y controlan con un flujómetro de masa a las razones de la Tabla 4.2. El depósito se realizó a una potencia de 60 W sobre vidrio corning y vidrios recubiertos con ITO a temperatura ambiente.

**Tabla 4.2.** Condiciones experimentales en películas de NiO<sub>x</sub> hidrogenado.

Muestra	Substrato	Razón de flujo Ar:H <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	Tiempo (min)
NiO(H)	Vidrio	6:4:2	2
	Vidrio	6:6:2	2
	Vidrio	4:6:2	2
	Vidrio	6:6:2	2
	Vidrio	6:6:2	3
	Vidrio	6:6:2	4
	ITO	6:4:2	2
	ITO	6:6:2	2
	ITO	4:6:2	1

Para el estudio electrocrómico se realizaron depósitos con las condiciones que se muestran en la Tabla 4.3, la temperatura del sustrato fue la del ambiente, excepto las películas sin hidrógeno que fue obtenida a 300 °C.

**Tabla 4.3.** Condiciones experimentales de películas de NiO<sub>x</sub> reactivo para su estudio electrocrómico.

Muestra	Razón de flujo Ar:H <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	Tiempo (min)
NiO(H)	4:0:5	4
	6:4:2	2
	6:6:2	2
	4:6:2	1
	11:0:10	2
	11:8:2	2
	11:7:3	2
	11:6:4	2
	11:5:5	2
	11:4:6	2

#### 4.2.2 Obtención de Películas Delgadas de Níquel

En la Figura 4.1, el diagrama ilustra el procedimiento de obtención de películas de níquel metálico, sólo introduciendo en la atmósfera de crecimiento el gas argón (Ar) con el cual se erosiona el blanco a una presión constante de  $4.9 \times 10^{-2}$  Torr con una potencia de 40 W. Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio corning, cuarzo y silicio variando el tiempo de depósito. En una primer etapa se consideraron tiempos cortos en intervalos de 10 seg y en una segunda tiempos largos de erosión en múltiplos de 1 min.

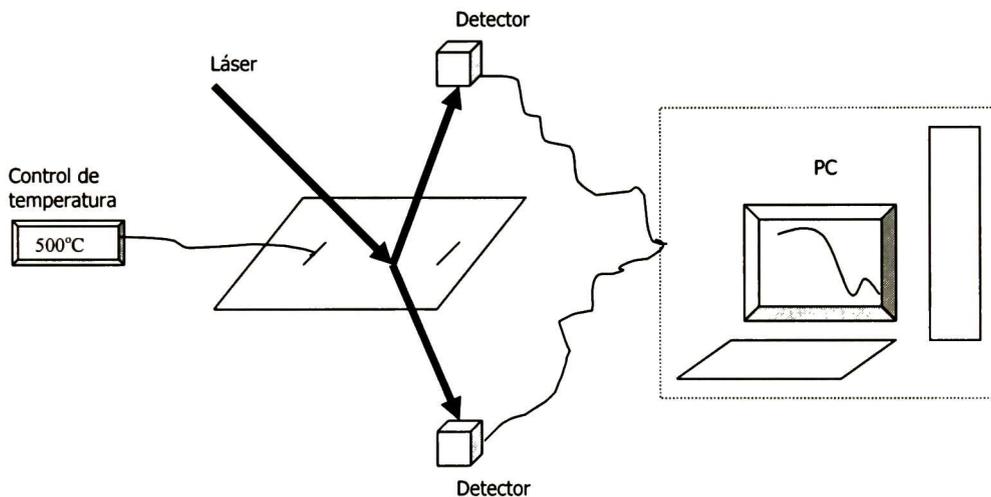
#### 4.2.3 Oxidación Térmica de Películas de Níquel

Para determinar la temperatura apropiada a la cual se oxidan las películas metálicas de níquel, se empleó un dispositivo del cual se muestra un esquema en la Figura 4.2. Este dispositivo incluye una resistencia variable, elemento que se empleó para controlar la razón de calentamiento: 7, 10 y 15 °C/min, en el intervalo de temperaturas considerado de temperatura ambiente hasta los 500 °C. Sobre la resistencia se coloca la película

registrando *in-situ* la reflexión y transmisión con luz láser (650 nm). Esta medición permitió realizar el estudio de la cinética de oxidación de las películas delgadas de níquel. Para conocer la cinética de oxidación de las películas de níquel metálico fueron tratadas térmicamente en la mufla anteriormente especificada, sometidas a dos procesos:

Oxidación en función de la temperatura: En este proceso se trabajó a diferentes temperaturas comprendidas en el intervalo de 350 a 500 °C, manteniendo constante el tiempo de tratamiento por 10 min para cada temperatura. Para una temperatura aplicada, a partir de las mediciones ópticas se determina el grosor de la capa de óxido formada.

Oxidación en función del tiempo: En este proceso, la muestra es tratada térmicamente en aire a una temperatura de 450 °C, por tiempos hasta de 130 min.



**Figura 4.2.** Diagrama experimental de Reflectancia y Transmitancia in situ.

A partir de los resultados obtenidos en la cinética de oxidación, se oxidaron térmicamente películas de níquel metálico bajo las condiciones que se especifican en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4.** Condiciones experimentales en películas de NiO<sub>x</sub> térmico.

PELÍCULAS DE NÍQUEL		PELÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL			
Sustrato	Tiempo de depósito (min)	Temperatura de tratamiento (°C)	Tiempo de tratamiento (min)		
Vidrio	3	425	30	45	60
		450	30	45	60

Para obtener películas de óxido de níquel térmico sobre ITO, se realizó un depósito de níquel durante 1 min y después un tratamiento térmico a 450 °C por media hora, lo cual corresponde a la etapa a. Repitiendo dos y tres veces la etapa a, se obtienen las etapas b y c, respectivamente. La etapa d está formada aplicando el proceso inicial de la etapa a, y después se deposita níquel metálico por un tiempo de 2 min, aplicando el tratamiento térmico indicado en la Tabla 4.5 donde se listan las condiciones de estas etapas.

**Tabla 4.5.** Condiciones experimentales en películas de NiO<sub>x</sub> térmico/ITO.

PELÍCULAS DE NÍQUEL		PELÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL	
Proceso	Sustratos	Tiempo de depósito (min)	Tratamiento térmico (T,t)→(°C, min)
Etapa a	ITO	1	450, 30
Etapa b	a/ITO	1	450, 30
Etapa c	b/ITO	1	450, 30
Etapa d	c/ITO	2	450,30

Se estudió la actividad electrocrómica de las películas de NiO<sub>x</sub> térmico y reactivo depositadas sobre ITO en una celda electroquímica. La cual consiste de un electrodo de trabajo, que contiene óxido de níquel hidratado (acuoso) depositado sobre el sustrato de ITO/vidrio, un contra-electrodo de platino, y un electrodo de referencia de calomel. En esta técnica, el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia fue ciclado con cierta velocidad de barrido. La corriente entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo es grabada durante el barrido del potencial. Para el electrolito se usó una solución de KOH a 1 molar haciendo un barrido de 0 a 0.6 V respecto al electrodo de calomel.

Los electrodos son ubicados en un depósito de vidrio. La celda contiene el analito (electrolito) se consideraron dos recipientes independientes para evitar cualquier probabilidad de contaminación de las especies liberadas en el electrodo de trabajo con el electrodo de referencia, para esto se construyó un puente a base de KCl saturado y agar.



**Figura 4.3.** Imagen de la celda empleada.

# Capítulo 5

## Análisis y Discusión de Resultados I

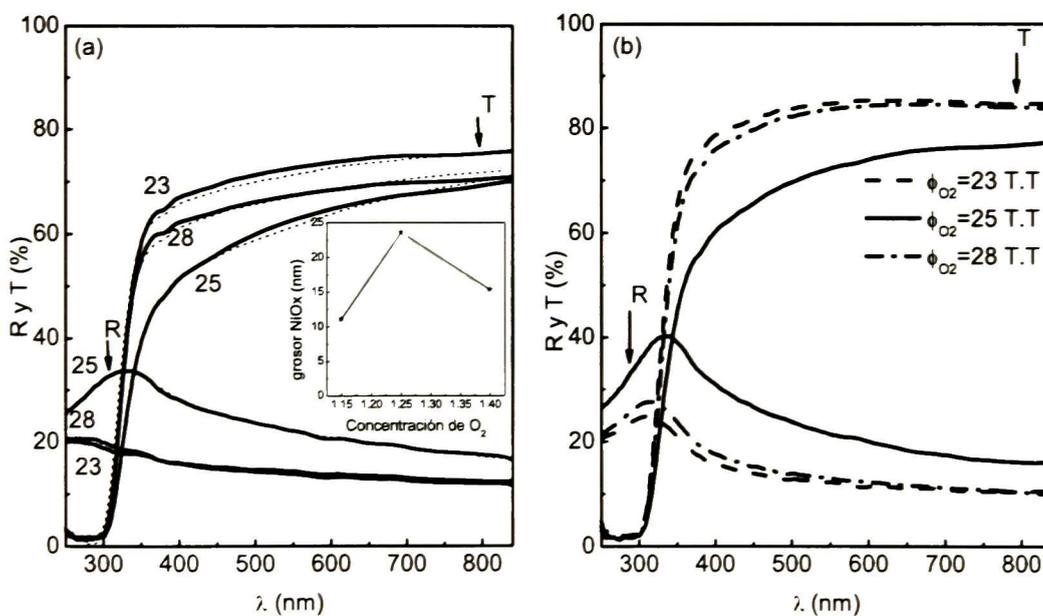
En este capítulo se analizan y discuten los resultados de obtención y caracterización de películas de  $\text{NiO}_x$ , erosionando un blanco de níquel en un gas o en una mezcla de gases reactivos:  $\text{O}_2$  u  $\text{O}_2+\text{H}_2$  respectivamente. En el primer caso sobre sustratos expuestos a temperatura ambiente y a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , en el segundo únicamente se depositan a temperatura ambiente. Además se estudian las condiciones del plasma sostenido en las diferentes razones de flujo de los gases reactivos y el efecto que este provoca en el depósito de las películas.

### 5.1 $\text{NiO}_x$ Reactivo en Flujos de Oxígeno

#### 5.1.1 Películas de $\text{NiO}_x$ /Vidrio a Temperatura Ambiente

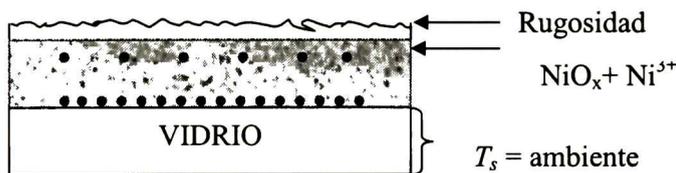
En la Figura 5.1, se muestran los espectros  $R$  y  $T$  para las películas crecidas en atmósferas con razones de flujo de gases distintas:  $\phi_{\text{O}_2}:\phi_{\text{Ar}} = 23:20, 25:20$  y  $28:20\text{ cm}^3/\text{min}$ , a temperatura ambiente de acuerdo con la Tabla 1. En (a), las mediciones son sobre películas tal y como se depositaron y en (b) se presentan las mediciones en películas tratadas térmicamente a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min. En la Figura 5.1 (a), para las razones de flujo de oxígeno a Ar de 1.15 ( $\phi_{\text{O}_2}/\phi_{\text{Ar}} = 23/20$ ) y 1.4 ( $\phi_{\text{O}_2}/\phi_{\text{Ar}} = 28/20$ ) se obtienen

películas con espectros de reflectancia muy similares, pero con cierta diferencia en sus espectros de transmitancia, mostrando que una menor concentración de oxígeno genera una película más transparente y con una mayor concentración de oxígeno la transmitancia es menor. La película depositada a una razón de flujo  $\phi_{O_2}/\phi_{Ar} = 25:20$ , es decir, con concentración de oxígeno de 1.25, muestra valores altos de la reflectancia para todo el intervalo de longitud de onda, con un máximo del 30 % situado en los 340 nm aproximadamente. Este máximo en  $R$  también lo presentan monocristales de NiO, por lo que su presencia puede indicar que el material depositado es más denso. En la Figura 5.1 (b) el efecto del tratamiento térmico a 450 °C por un tiempo de 30 min produce un incremento en los valores de  $R$  y  $T$ ; haciendo más agudo el máximo en  $R$  para la película obtenida con  $\phi_{O_2}/\phi_{Ar} = 1.25$ , máximo que aparece también en los espectros de las otras dos películas. Esto último, aunado al incremento en la transmitancia de las películas con  $\phi_{O_2}/\phi_{Ar} = 1.15$  y 1.4, puede deberse a dos factores: un incremento en el tamaño de grano, o bien que iones  $Ni^{3+}$  contenidos inicialmente en la película y responsables de la menor transmitancia y reflectancia, se reduzcan a iones  $Ni^{2+}$  durante el tratamiento térmico.



**Figura 5.1.** Reflectancia y Transmitancia en NiO<sub>x</sub> reactivo/vidrio con  $T_s$  ambiente (a) como se depositó, (b) con tratamiento térmico.

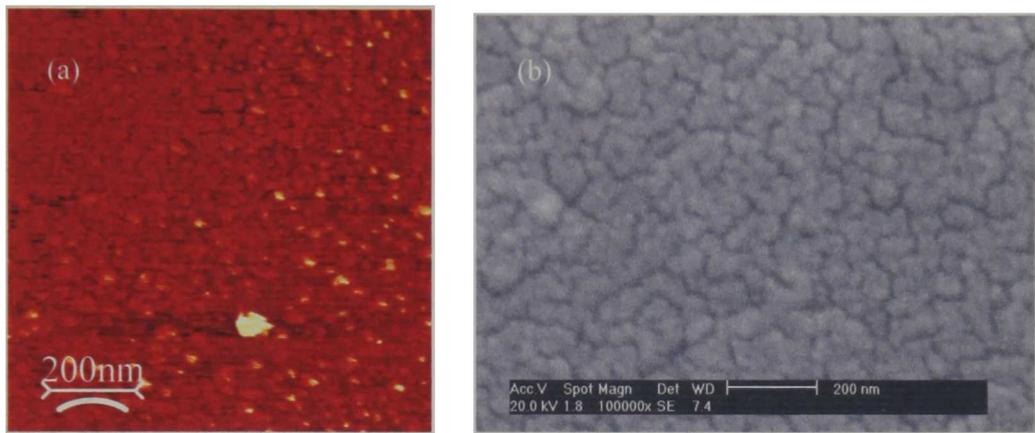
En la Figura 5.1 (a), se han incluido los mejores ajustes del modelo mediante el cual se determinó el grosor de las películas. Debido a que el depósito de las tres películas se realizó en las mismas condiciones de presión de trabajo, potencia y tiempo de erosión, es la concentración de oxígeno la que establece los cambios en ellas, la concentración de 1.25 generó un mayor grosor de película NiO de 23.6 nm depositada sobre el sustrato. Por otra parte, para la concentración de oxígeno de 1.15, el compuesto que forma la película puede contener una mayor proporción de níquel que de oxígeno, mientras que durante el depósito de la película obtenida con concentración de 1.4 de oxígeno, se pudo haber generado el compuesto sobre el blanco lo que disminuye la razón de depósito. Por lo anterior, la erosión realizada en atmósfera reactiva hace que se introduzca oxígeno en exceso en la película, lo cual provoca que algunos iones  $\text{Ni}^{2+}$  cambien su estado de oxidación a  $\text{Ni}^{3+}$ , de tal forma que pueden estar presentes compuestos adicionales como  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  y/o  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  inmersos en una matriz de NiO, compuesto con un estado de oxidación más estable.<sup>62</sup> Aquellos compuestos provocan que la película físicamente adquiera una tonalidad grisácea mate, como es el caso de las películas obtenidas con razones de flujo de 1.15 y 1.4. Al darle tratamiento térmico a las películas, se libera el oxígeno de exceso quedando únicamente la fase del NiO y haciéndose más transparentes. Un esquema de la situación descrita en el párrafo anterior se muestra en la Figura 5.2, donde se ha representado la matriz de NiO y regiones donde los iones  $\text{Ni}^{3+}$  forman los otros compuestos mencionados.



**Figura 5.2.** Modelo de capas NiO+Ni<sup>3+</sup>/vidrio con  $T_s$  ambiente.

En la Figura 5.3 (a) se muestra la imagen de AFM de la película de  $\text{NiO}_x$  a una razón de flujo  $\phi_{\text{O}_2}/\phi_{\text{Ar}} = 1.25$  depositada sobre vidrio a  $T_s$  ambiente, a partir de la cual se determinó una rugosidad de 0.39 nm. La temperatura ambiente del sustrato, induce la formación de tamaños de grano pequeños, lo que provoca una superficie de baja rugosidad. La Figura

5.3 (b) es una imagen obtenida mediante SEM para una película de  $\text{NiO}_x$  reactivo, con una morfología típica del  $\text{NiO}$ ,<sup>63</sup> obtenida también por SEM, la cual presenta granulaciones uniformes bien definidas, con regiones oscuras que asemejan fronteras de unión. Esto indica que la concentración de oxígeno de 1.25 en la atmósfera de depósito, es una razón apropiada para obtener películas de  $\text{NiO}$ .

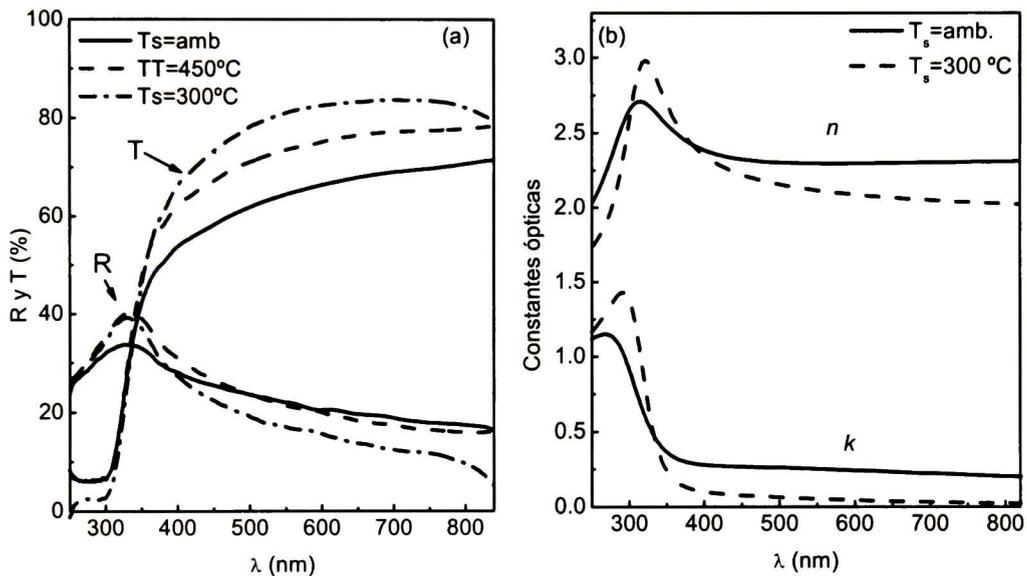


**Figura 5.3.** Imágenes de (a) AFM y (b) SEM de la película de  $\text{NiO}_x$  reactivo a  $T_s$  ambiente en  $P = 30$  W en  $\phi_{Ar}:\phi_{O_2} = 20:25$ .

### 5.1.2 Películas de $\text{NiO}_x$ /Vidrio con $T_s = 300$ °C

La Figura 5.4 (a) muestra los espectros  $R$  y  $T$  de películas obtenidas a una razón de flujo  $\phi_{Ar}:\phi_{O_2} = 20:25$  sobre sustratos de vidrio a temperaturas del ambiente y  $300$  °C. La película crecida a  $T_s$  ambiente fue tratada térmicamente post-depósito, también se presentan sus mediciones  $R$  y  $T$ . En la figura se observa que para las tres películas hay un máximo en la reflectancia alrededor de los  $350$  nm; para  $T_s$  ambiente el valor del máximo es menor pero su reflectancia en el resto del intervalo visible es mayor. La película obtenida a  $T_s$  ambiente presenta la menor transmitancia, la cual aumenta después del tratamiento térmico, tal y cómo se discutió anteriormente. Por su parte, la película obtenida a  $T_s = 300$  °C exhibe el mayor porcentaje de transmitancia. Este incremento de la transmitancia con la temperatura del sustrato, sugiere que la densidad de oxígeno en la película no se encuentra en equilibrio térmico bajo tales condiciones. Además, se ha reportado que la implantación aleatoria de átomos de oxígeno en la película durante su

crecimiento, tiene lugar mediante el impacto de iones energéticos de Ar con el oxígeno de la cámara.<sup>62</sup> Por ello, se tiene como regla que la densidad del gas implantado disminuye cuando la presión total del gas se incrementa y la energía cinética de los átomos de Ar disminuye. Lo anterior también ocurre cuando la temperatura del sustrato se incrementa ya que en estas condiciones es mayor la probabilidad de desorción del gas implantado. Ubicando en la Figura 2.6, las condiciones de obtención de las películas se tiene en este caso particular una presión de trabajo mayor respecto a la escala reportada y el cociente de la temperatura del sustrato a la temperatura de fusión del níquel es 0.2.



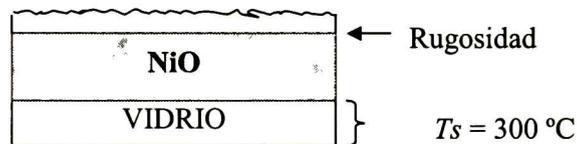
**Figura 5.4.** Efecto de la temperatura del sustrato en  $\text{NiO}_x$ /vidrio obtenido a  $\phi_{Ar}:\phi_{O_2} = 20:25$  en sus (a) Espectros de reflectancia y transmitancia y (b) Constantes ópticas.

En la Figura 5.4 (b) se muestran las constantes ópticas de las películas de  $\text{NiO}_x$  reactivo considerando el efecto que provoca la temperatura del sustrato. La película obtenida a temperatura ambiente constituida por  $\text{NiO} + \text{Ni}^{3+}$  muestra un coeficiente de extinción monótono y diferente de cero para todo el intervalo visible, característico de  $\text{NiO}$  con exceso de oxígeno.<sup>64</sup> En la misma figura se incluyen las constantes ópticas de la película obtenida con  $T_s = 300^\circ\text{C}$ , pudiéndose apreciar un máximo agudo en el índice de refracción ( $n$ ), indicativo de una mayor cristalinidad, y un coeficiente de extinción ( $k$ ) muy cercano a cero en el intervalo visible. Al realizarse la desorción de los átomos de

oxígeno y por lo tanto desaparecer las fases con iones  $\text{Ni}^{3+}$ , la absorción debida a tales fases se elimina obteniéndose películas transparentes. El borde de absorción en películas es menor cuando hay un exceso de oxígeno.

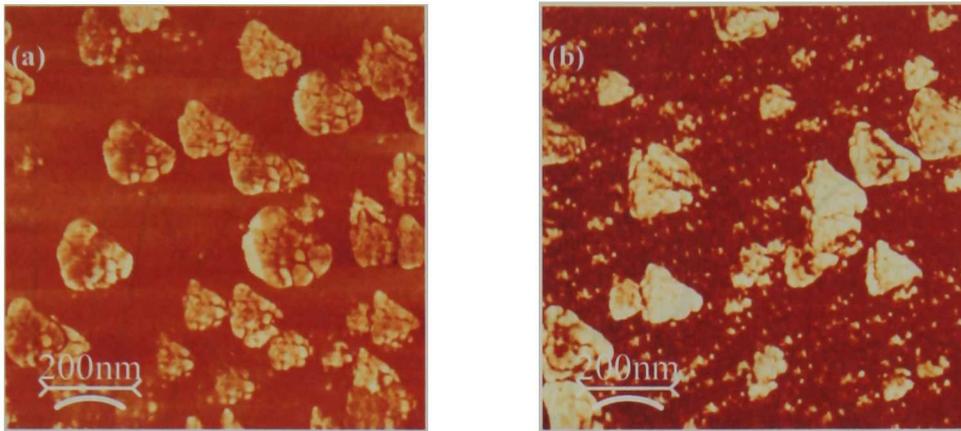
La temperatura del sustrato durante el depósito tiene un efecto importante sobre el índice de refracción. En general el máximo de  $n$  crece cuando la temperatura del sustrato se incrementa. Si las películas formadas en  $T_s$  ambiente son cristalinas entonces el tamaño de grano se incrementa sustancialmente con el incremento de la temperatura del sustrato. El incremento en  $n$  aparentemente se origina de la eliminación del poro durante el sinterizado.<sup>1</sup>

En la Figura 5.5 se muestra el sistema de capas empleado para la obtención de las constantes ópticas del NiO con  $T_s = 300^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.5.** Modelo empleado para el análisis óptico de películas de NiO reactivo a  $T_s = 300^\circ\text{C}$ .

La Figura 5.6 muestra la imagen de AFM obtenida de una película de NiO sobre vidrio con  $T_s$  de  $300^\circ\text{C}$ , donde se observa que la temperatura hace una película más densa y promueve la formación de aglomerados, con una rugosidad superficial de  $2.63\text{ nm}$ . Duplicando la potencia, se observan más condensados los aglomerados dando una superficie de  $2.33$  de rugosidad, esto debido a la uniformidad de los mismos, en promedio, tiende a disminuir la rugosidad.

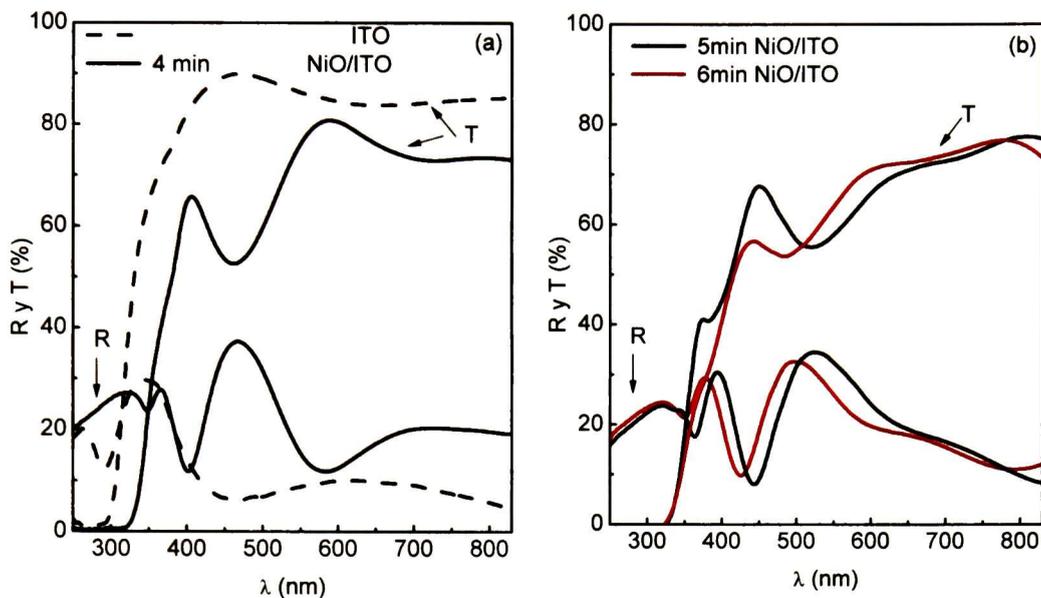


**Figura 5.6.** Imagen obtenida por AFM de NiO/vidrio a  $T_s = 300^\circ\text{C}$ . (a) Potencia a 30 W y (b) Potencia a 60 W, mismo tiempo de erosión  $t_e = 3$  min.

### 5.1.3 Películas de NiO<sub>x</sub>/ITO con $T_s = 300^\circ\text{C}$

En esta sección se estudian películas de NiO<sub>x</sub> reactivo depositadas sobre vidrios recubiertos con ITO. Estas películas para su aplicación en dispositivos electrocrómicos requieren ser de un grosor mayor que las previamente estudiadas, razón por la cual se incrementa la potencia a 60 watts y se fijan los otros parámetros involucrados en el depósito. A partir de esta sección en el desarrollo del capítulo, los depósitos son realizados a 60 W.

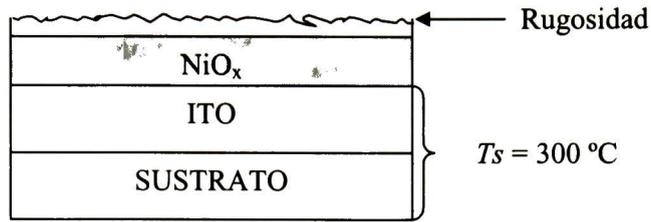
En la Figura 5.7 se presentan los espectros  $R$  y  $T$  del sustrato (ITO/vidrio) y de las películas depositadas sobre él, con las condiciones de la serie 2 de la Tabla 4.2. El tiempo de erosión fue de 4, 5 y 6 min, a potencia constante y una concentración de oxígeno de 1.25. La Figura 5.7 (a) muestra los espectros de  $R$  y  $T$  correspondientes al sustrato y la película obtenida a un tiempo de erosión de 4 min. En la Figura 5.7 (b) los espectros corresponden a depósitos realizados sobre ITO por tiempos de 5 y 6 min.



**Figura 5.7.** Espectros de reflectancia y transmitancia para películas de NiO depositadas durante diferentes tiempos de erosión sobre ITO/vidrio. En a) se incluyen los espectros del sistema ITO/vidrio.

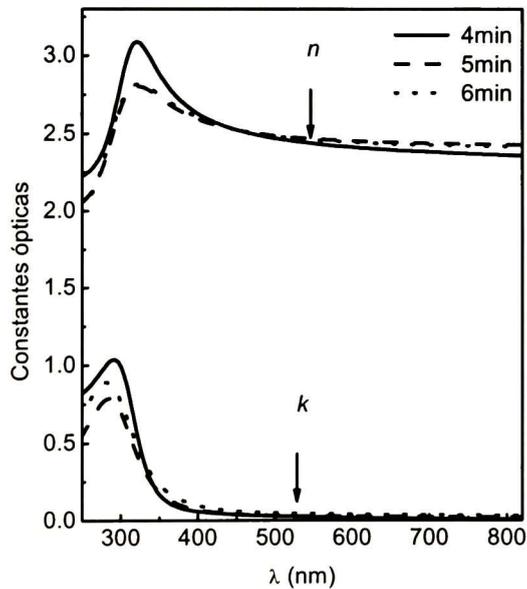
En la Figura 5.7 (a) los espectros ópticos del sistema ITO/vidrio corresponden a una película de 130 nm, valor obtenido en un trabajo previo donde también se determinaron sus constantes ópticas.<sup>65</sup> En la misma figura, los espectros de reflectancia y transmitancia del sistema NiO/ITO/vidrio, presentan oscilaciones de interferencia adicionales debido a la capa de NiO depositada. La correspondencia complementaria entre las oscilaciones de interferencia de  $R$  y  $T$  es indicativa de una buena calidad óptica del sistema. Dado que los espectros de la Figura 5.7 (b) son muy similares entre sí, se puede decir que las regiones analizadas en las muestras poseen valores de espesor muy cercanos. Lo anterior no necesariamente implica que se obtienen películas del mismo espesor para los tiempos de erosión de 5 y 6 min, ya que debe tenerse presente que con el sistema de erosión catódica empleado, las películas resultantes no poseen el mismo espesor a lo largo de todo el sustrato.

En la Figura 5.8 se muestra el sistema de capas empleado para analizar los espectros de la Figura 5.7. Los grosores obtenidos fueron de 140, 170 y 160 nm para 4, 5 y 6 min de depósito. La cristalinidad del sustrato (ITO) y la temperatura de depósito, 300 °C, favorecen la nucleación y crecimiento de película de NiO.



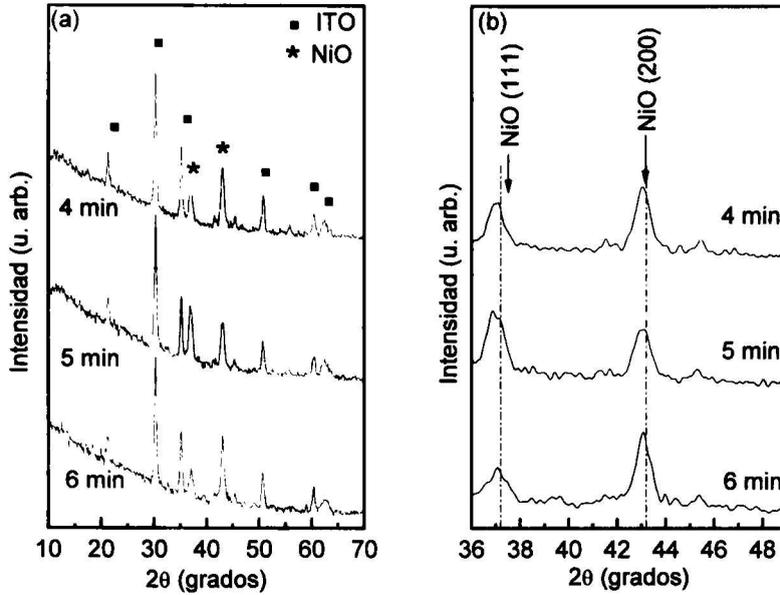
**Figura 5.8.** Modelo de capas de NiO/ITO.

En la Figura 5.9, se presentan las constantes ópticas calculadas a partir del análisis de las mediciones  $R$  y  $T$  de la Figura 5.7, donde se observan diferencias en los máximos tanto del índice de refracción como del coeficiente de extinción. Tal y como se discutió anteriormente en películas depositadas sobre vidrio, para estas condiciones la fase depositada corresponde al NiO, sin un exceso de oxígeno apreciable ya que para las tres muestras el coeficiente de extinción es muy pequeño para longitudes de onda mayores a 400 nm. Por su parte, las diferencias en los máximos de las constantes ópticas se pueden relacionar con la cristalinidad de las películas como se discutirá enseguida.



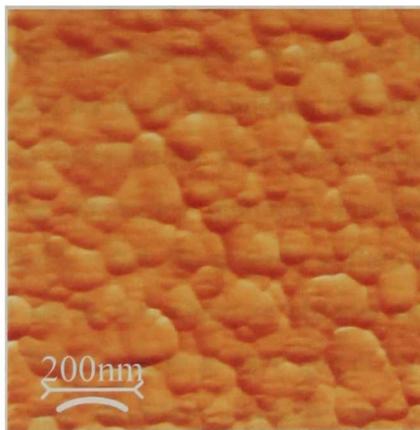
**Figura 5.9.** Constantes ópticas en función del tiempo de erosión de las películas NiO<sub>x</sub>/ITO a  $T_s = 300$  °C.

En la Figura 5.10 se presentan los difractogramas correspondientes a las películas analizadas en esta sección. En la Figura 5.10 (a) se cubre el intervalo  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ , donde se aprecian las líneas de difracción correspondientes a los planos tanto del ITO como del NiO. El óxido de níquel posee una estructura cristalina tipo cloruro de sodio, cuyos picos de difracción corresponden a los planos principales (111) y (200) los que están localizados en  $2\theta = 37.2$  y  $43.2^\circ$ , respectivamente. Para analizar cualitativamente en mayor detalle los datos, en la Figura 5.10 (b) se muestran los difractogramas en el intervalo de  $36$  a  $49^\circ$ . En el caso de la película obtenida a los 4 min, las intensidades relativas de los planos de difracción principales (111) y (200) son muy similares a las del NiO en polvo, es decir del 60 y 100 %, respectivamente. Por su parte, la película depositada por un tiempo de 5 min presenta una mayor intensidad en la línea (111) que la (200), lo que implica una orientación preferencial de los cristales en planos (111). Para la película obtenida en un tiempo de 6 min, se obtiene un texturizado en la dirección (200). Considerando el plano (200) se calculó el tamaño de grano cristalino, obteniéndose valores de 14.7, 12.8 y 15.5 nm para las películas de 4, 5 y 6 min de depósito, respectivamente, mediante la ecuación de Scherer. A partir de los resultados de difracción de rayos X, se concluye que para todos los tiempos considerados, el material depositado es invariablemente NiO, por lo que la concentración de oxígeno de 1.25 en la atmósfera de depósito es apropiada para depositar el NiO reactivo.



**Figura 5.10.** Difractogramas de películas de NiO<sub>x</sub> sobre ITO a  $T_s = 300\text{ °C}$ : (a) en el intervalo de 10 a 70 grados; (b) en el intervalo de los planos principales del óxido de níquel.

La Figura 5.11 presenta una imagen obtenida por AFM de la película depositada sobre ITO a temperatura de  $T_s = 300\text{ °C}$ , donde se forman aglomerados, promovidos por la temperatura, los que se desarrollan y se genera un rápido crecimiento de la película por la cristalinidad del ITO. La rugosidad calculada es de 5.11 nm y está directamente relacionada con la formación de los aglomerados y el grosor de la película.



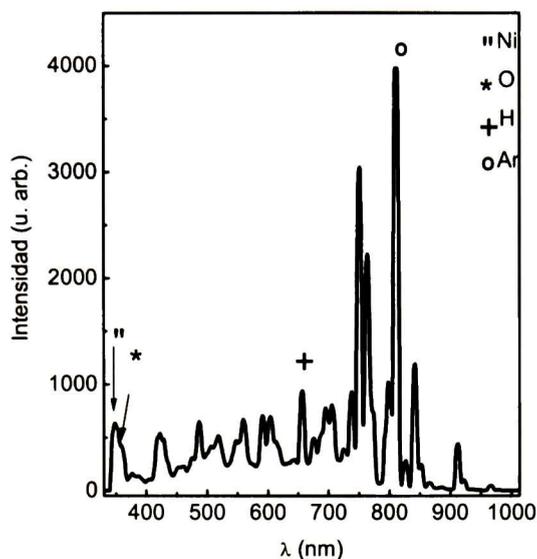
**Figura 5.11.** Imagen de AFM de la película NiO<sub>x</sub>/ITO con  $T_s = 300\text{ °C}$ .

## 5.2. Composición Química del Plasma y de Películas en Mezcla de Gases Reactivos O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>

Como se ha mencionado, la introducción de gases reactivos al interior de la cámara complica el proceso de erosión. En el presente caso, los átomos de níquel erosionados reaccionan con aquellas especies químicas que encontrarán en su recorrido hacia el sustrato. Además, en la medida en que se incrementan los gases, se incrementa la presión y los electrones en el sistema tienden a dispersarse por lo que los átomos de níquel están sujetos a colisiones múltiples y con ello pierden energía, lo que provoca una disminución en la calidad cristalina de la película. Así que al introducir los gases es necesario llevar el sistema a una presión de trabajo baja, al menos al valor en el cual se han realizado los depósitos previos  $4.9 \times 10^{-2}$  Torr. En esta sección, se analiza el efecto de la mezcla del gas de trabajo Ar con dos gases reactivos, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, introducidos en diferentes razones de flujo,  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2}$ , 6:4:2, 6:6:2, 4:6:2. Para tener una idea aproximada de las condiciones de la atmósfera de crecimiento generada, se analizan los espectros de emisión óptica presentes en las condiciones del plasma para cada situación experimental.

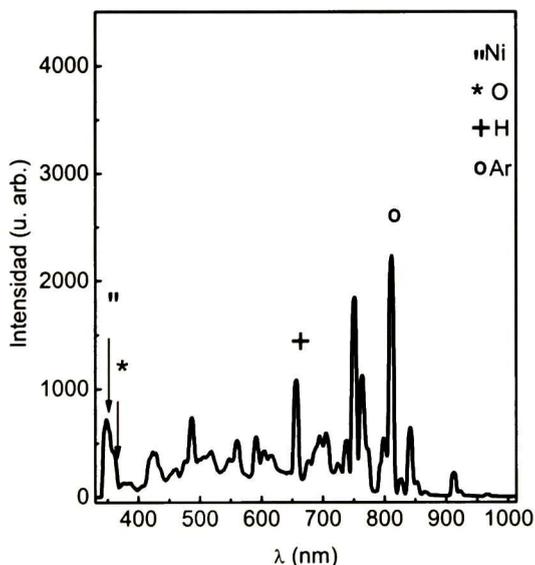
### 5.2.1 Emisiones Espectrales del Plasma

En la Figura 5.12, se presentan las emisiones espectrales de los elementos químicos contenidos en la atmósfera de crecimiento para la razón de flujo:  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:4:2$ . En dicha figura se han identificado las líneas de emisión más intensas en el intervalo visible, correspondientes a los gases introducidos y al blanco empleado. Las razones de las intensidades relativas de los elementos químicos involucrados son Ni/Ar = 0.15, Ni/H<sub>2</sub> = 0.6, Ni/O<sub>2</sub> = 1.5, O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 0.4. De acuerdo al flujo de los gases introducidos la proporción de O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> debió ser de 0.5, como se observa existe una disminución de la concentración del oxígeno. Teóricamente se sabe que el H<sub>2</sub> actúa como una atmósfera reductora y el O<sub>2</sub> como una atmósfera oxidante, en la combinación de ambos, probablemente el hidrógeno disminuye la concentración de oxígeno.



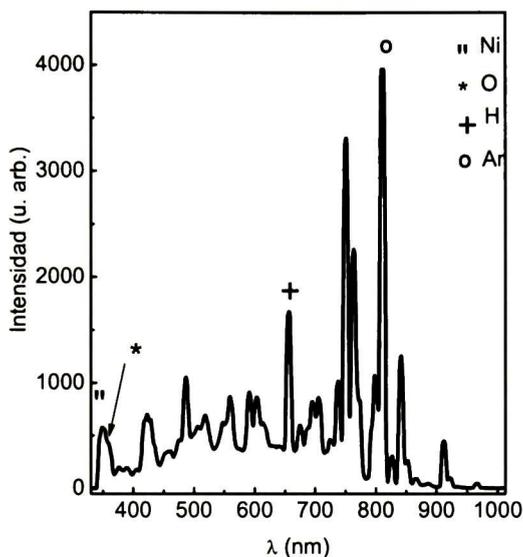
**Figura 5.12.** Intensidades de emisiones espectrales en el plasma sostenido en  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:4:2$ .

La Figura 5.13, corresponde a las emisiones espectrales en la atmósfera generada en los flujos  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:6:2$ . Las razones de las intensidades relativas son;  $Ni/Ar = 0.3$ ,  $Ni/H_2 = 0.625$ ,  $Ni/O_2 = 2$  y  $O_2/H_2 = 0.31$ . Como puede observarse en esta razón de flujo, la erosión del níquel es más alta, lo cual se desprende del valor de la proporción de níquel respecto al argón y al oxígeno. La emisión espectral indica que el contenido de hidrógeno es mayor, y la concentración de oxígeno disminuye.



**Figura 5.13.** Intensidades de emisiones espectrales en plasma sostenido en  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:6:2$ .

En la Figura 5.14 se muestran las emisiones espectrales de los elementos en la atmósfera generada con una razón de flujo  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 4:6:2$ , que corresponde a un menor flujo de argón. La razón de las intensidades relativas son:  $Ni/Ar = 0.15$ ,  $Ni/H_2 = 0.3$ ,  $Ni/O_2 = 1.375$  y  $O_2/H_2 = 0.23$ . Puede observarse que aunque el Ar introducido es menor, su línea de emisión es muy alta. Estas condiciones experimentales muestran que el erosionado es escaso y que existe una mayor concentración de hidrógeno.



**Figura 5.14.** Intensidades de emisiones espectrales en el plasma sostenido en  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 4:6:2$ .

La Figura 5.15, muestra las proporciones de emisión entre los elementos para esas razones, la proporción  $Ni/O_2$  en el plasma, fue mayor en las atmósfera 6:6:2 seguida de 6:4:2. La proporción de  $O_2/H_2$  fue de mayor a menor emisión en las diferentes atmósferas: 6:4:2, 6:6:2, 4:6:2.

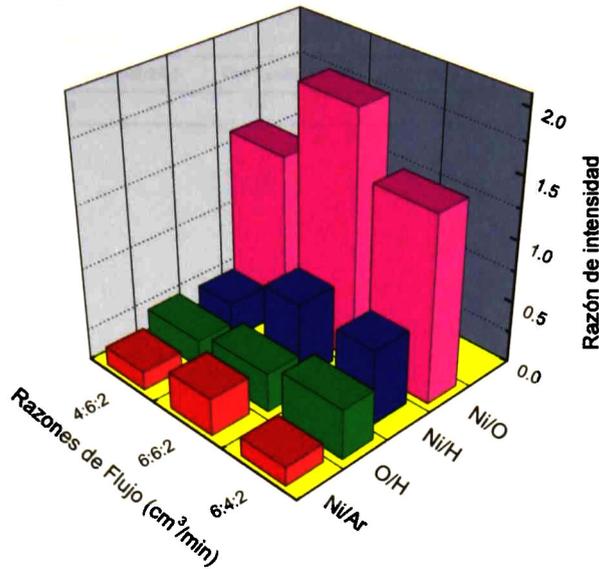


Figura 5.15. Proporciones entre los elementos en la emisión óptica del plasma a diferentes  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2}$ .

## 5.2.2 Espectroscopía de Energía Dispersa en Películas

La Figura 5.16 muestra las líneas de emisión obtenidas mediante EDS y los porcentajes de los elementos químicos que componen a la película crecida a una razón de flujo  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:4:2$  depositada sobre vidrio. Claramente se observa la presencia de los elementos que componen al vidrio, Si, O, Na, Mg, Al, Ca. Los porcentajes atómicos en peso para el Ni, Si y O se muestran en la tabla incluida en la figura. Para la cuantificación del O debe tenerse presente que este elemento se encuentra tanto en la película como en el sustrato, por lo cual no es posible determinar su concentración en la película. Su composición química está concentrada en la tabla que incluye la figura y en ella se observa en la columna porcentaje en peso una concentración de oxígeno muy baja y se considera que el compuesto formado puede ser NiO<sub>x</sub>, con alguna combinación de hidrógeno que con esta técnica no se detecta, o bien que ha disminuido la concentración de oxígeno.

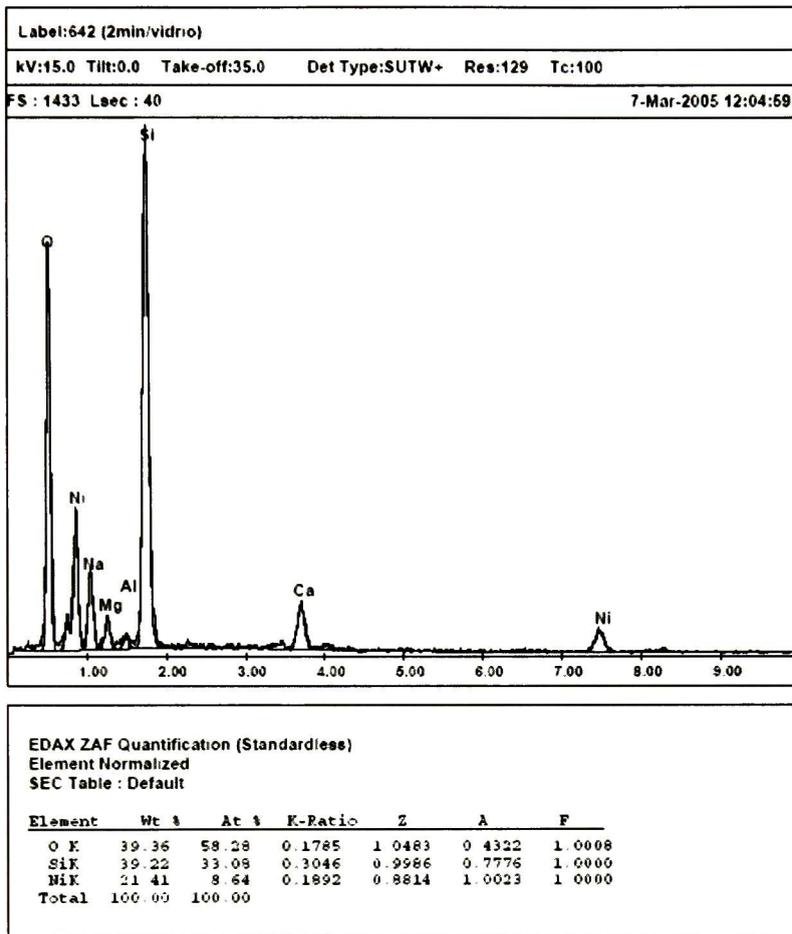


Figura 5.16. EDS de la película NiO<sub>x</sub>/vidrio obtenida en  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:4:2$ .

En la Figura 5.17 se muestran los elementos químicos presentes en una película obtenida al erosionar en una atmósfera generada en una razón de flujo;  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:6:2$ . En los datos contenidos en la columna porcentaje en peso se observa una disminución en la concentración de oxígeno y un incremento en la concentración en níquel, aproximadamente el 6 % respecto a la razón de flujo anterior. Este incremento es acorde con la Figura 5.15.

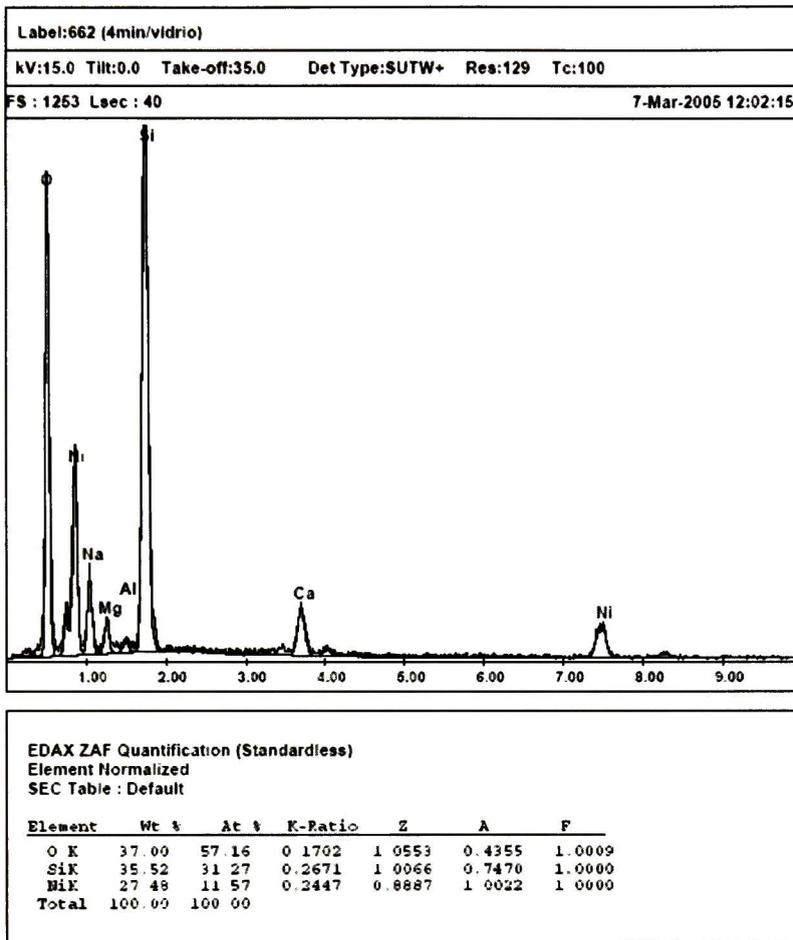


Figura 5.17. EDS de la película  $\text{NiO}_x/\text{vidrio}$ , obtenida en  $\phi_{\text{Ar}}:\phi_{\text{H}_2}:\phi_{\text{O}_2} = 6:6:2$ .

Los resultados de EDS para una película depositada sobre ITO a partir de una razón de flujo de  $\phi_{\text{Ar}}:\phi_{\text{H}_2}:\phi_{\text{O}_2} = 6:4:2$  se muestran en la Figura 5.18. La tabla de esa figura muestra que en la composición química de la película, el porcentaje en peso del oxígeno es bajo e incluso más bajo que el resultado obtenido en el análisis realizado de la película sobre vidrio, a pesar de que en este caso de manera adicional se tiene la contribución del ITO. La concentración de níquel es similar en depósitos sobre vidrio e ITO.

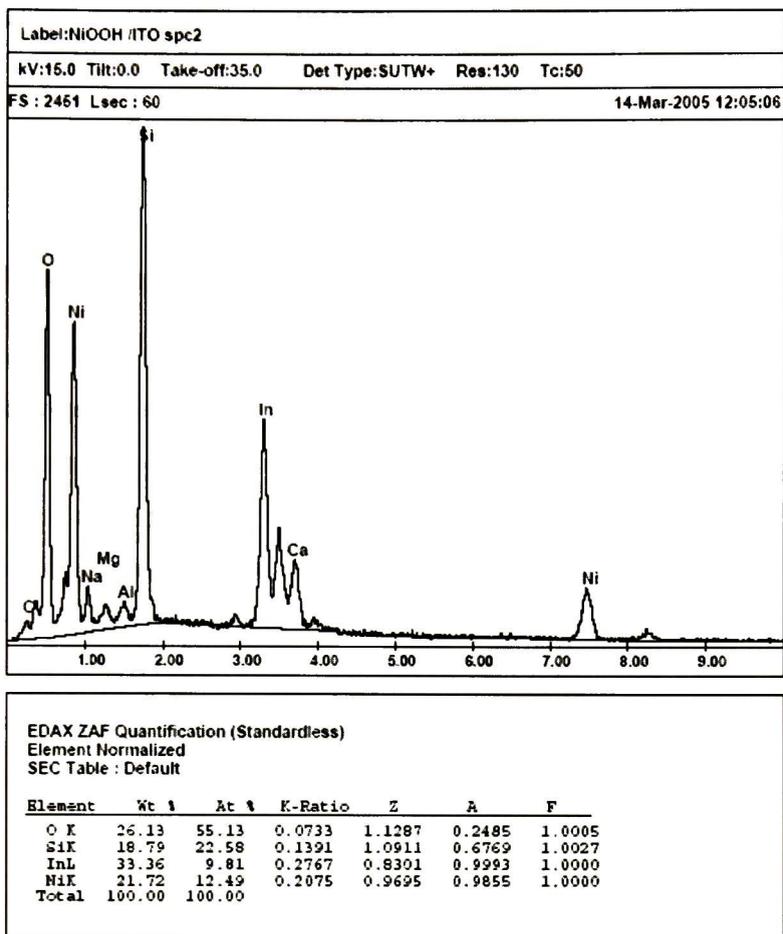


Figura 5.18. EDS del sistema NiO<sub>x</sub>/ITO, con la película obtenida a  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:4:2$ .

En la Tabla 5.1 citada a continuación se presentan concentrados los datos de interés obtenidos mediante el estudio de EDS de los elementos químicos que constituyen a las películas de NiO<sub>x</sub> crecidas en atmósferas reactivas. Estos datos fueron obtenidos de las Figura 5.16, 5.17 y 5.18.

Tabla 5.1. Concentración en peso de los elementos para diferentes películas.

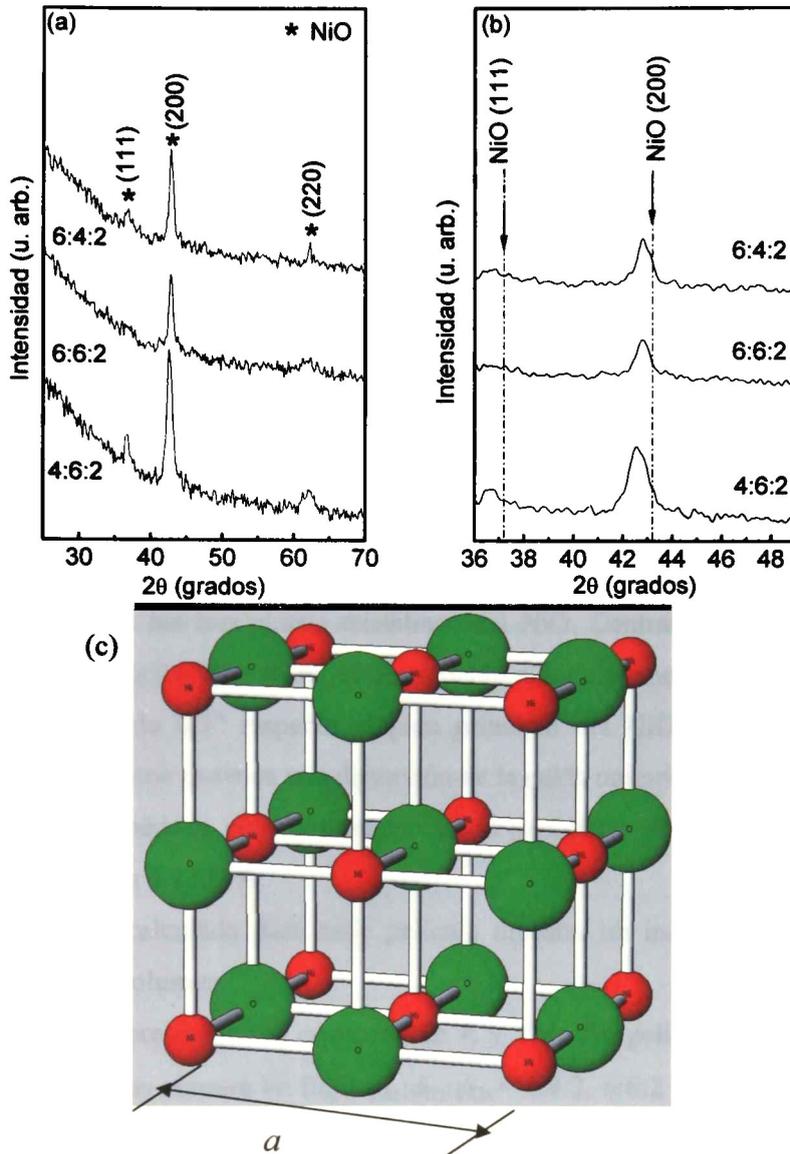
Elementos	$\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:4:2$ , NiO <sub>x</sub> /vidrio	$\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:6:2$ , NiO <sub>x</sub> /vidrio	$\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:4:2$ , NiO <sub>x</sub> /ITO
O (% en Peso)	39.36	37.00	26.13
Si (% en Peso)	39.22	35.52	18.79
Ni (% en Peso)	21.41	27.48	21.72

## **5.3 Depósito Reactivo en Mezclas de Oxígeno e Hidrógeno**

### **5.3.1 Películas Depositadas Sobre Vidrio a Temperatura Ambiente**

#### **5.3.1.1 Efecto de la Razón de Flujo de los Gases**

En la Figura 5.19 (a), se presentan los difractogramas de las películas obtenidas sobre vidrio a diferentes razones de flujo de los gases manteniendo constantes los parámetros involucrados en el proceso. En esos patrones aparecen picos bien definidos en el eje  $2\theta$ , a partir de los cuales es posible identificar las fases cristalinas presentes. En este caso se han identificado los picos característicos del NiO. En la Figura 5.19 (b) se muestran los difractogramas en el intervalo donde aparecen los picos de difracción más intensos del NiO. La estructura cristalina del NiO es del tipo NaCl, mostrada en la Figura 5.19 (c), que corresponde a una red cúbica centrada en las caras (fcc) con un parámetro de red  $a = 4.195 \text{ \AA}$ .



**Figura 5.19.** DRX de NiO<sub>x</sub>/Vidrio en atmósferas diferentes (a) intervalo de  $10 \leq 2\theta \leq 70$  (b) en el intervalo de los picos principales del óxido (c) Estructura cristalina del NaCl.

La identificación de la estructura cristalina se realiza a partir de la ley de Bragg,

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (5.1)$$

con la cual se determina la distancia interplanar  $d_{hkl}$ , sustituyendo los valores de  $\theta$  donde aparecen picos en el patrón de difracción y la longitud de onda empleada  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .

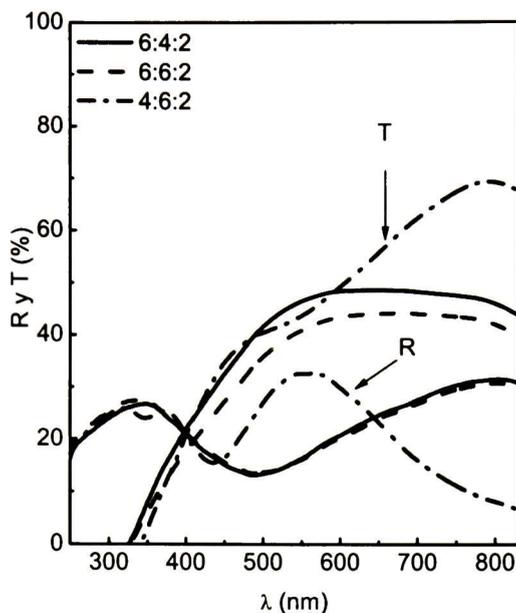
Para estructuras cúbicas,  $d_{hkl}$ , se relaciona con el parámetro de red  $a$  con la ecuación:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.2)$$

Los índices de Miller ( $hkl$ ) están asociados a los planos de la estructura cristalina; en una red fcc son todos pares o todos impares. En particular, para la muestra de NiO los picos de la Figura 5.19 (a) en  $2\theta = 37.2^\circ$ ,  $43.2^\circ$  y  $62.8^\circ$ , corresponden a los índices (111), (200) y (220), respectivamente. Para aquellas estructuras tipo NaCl, la línea más intensa es (200) con un empaquetamiento cerrado. En la Figura 5.19 (a) los difractogramas correspondientes a las películas obtenidas en las razones de flujo 6:4:2 y 6:6:2, prácticamente solo se aprecia el pico principal del NiO en la dirección (200), con un ligero corrimiento a ángulos menores, el tamaño de grano promedio es de 14 nm. Sus parámetros de red respectivos son: 4.2191 y 4.2225 Å. La película obtenida en una razón de flujo de gases 4:6:2, que corresponde a una mayor concentración de hidrógeno, su difractograma presenta los tres planos cristalinos del NiO. Centrando la atención en el pico principal de difracción  $2\theta = 42.6^\circ$ , el corrimiento a ángulos menores es más notorio, se encuentra desplazado  $0.7^\circ$  respecto al pico principal del NiO. Esto indica que la introducción de hidrógeno provoca una distorsión de la celda unitaria del mismo, pasando de ser cúbica a romboédrica con un aumento en el parámetro de red correspondiente, cuyo valor calculado es 4.2392 Å.

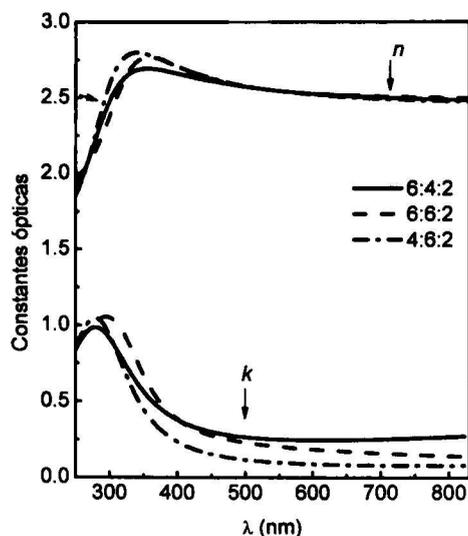
El parámetro de red calculado para cada película muestra un incremento ligeramente mayor que el NiO en volumen.

En la Figura 5.20 se presentan los espectros de  $R$  y  $T$  de las películas  $\text{NiO}_x$  obtenidas sobre vidrio a diferentes razones de flujo  $\phi_{\text{Ar}}:\phi_{\text{H}_2}:\phi_{\text{O}_2} = 6:4:2$ ,  $6:6:2$  y  $4:6:2$ . En promedio estas películas presentan valores altos de reflectancia y valores más bien bajos en la transmitancia. Las dos primeras razones de flujo, generaron películas muy similares entre sí, como se observa en la figura, mientras que la película obtenida en una atmósfera de 4:6:2, es una película ópticamente diferente, presenta tres oscilaciones de interferencia como un indicativo de un mayor grosor de  $\text{NiO}_x$ . El borde de absorción de ésta se encuentra ligeramente a menores energías.



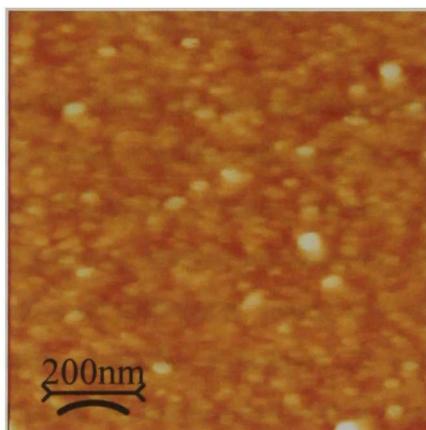
**Figura 5.20.** *R* y *T* de películas NiO<sub>x</sub>/vidrio obtenidas en atmósfera diferentes de Ar:H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>.

Estas razones de flujo 6:4:2, 6:6:2, y 4:6:2, generan una razón de crecimiento de película de 0.76, 0.61 y 1.34 nm/seg, ya que para un mismo tiempo de depósito de 2 min se obtienen grosores de 91.2, 73.2 y 161 nm, respectivamente, utilizando un modelo similar al de la Figura 5.5 y con las constantes ópticas de la Figura 5.21. El índice de refracción, muestra cambios ligeros en la región del máximo, respecto a los resultados de las Figura 5.4 y Figura 5.9. Por otro lado, de acuerdo con los datos de la Figura 5.15, se tiene un valor mayor de la razón O/H para las razones de flujo de 6:4:2 y 6:6:2, lo cual se puede relacionar con el hecho de que estas películas muestran un coeficiente de extinción mayor en la región visible del espectro, Figura 5.21. Sin embargo, también debe considerarse que las películas obtenidas con estas mezclas de gases muestran parámetros de red distintos a los del NiO, Figura 5.19 (b), razón por la cual no debe descartarse la presencia de óxidos de níquel con diferente contenido de hidrógeno. La película menos absorbente de esta serie es la obtenida en una razón de flujo 4:6:2.



**Figura 5.21.** El efecto de diferentes  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2}$  en las constantes ópticas de las películas  $NiO_x$ /vidrio.

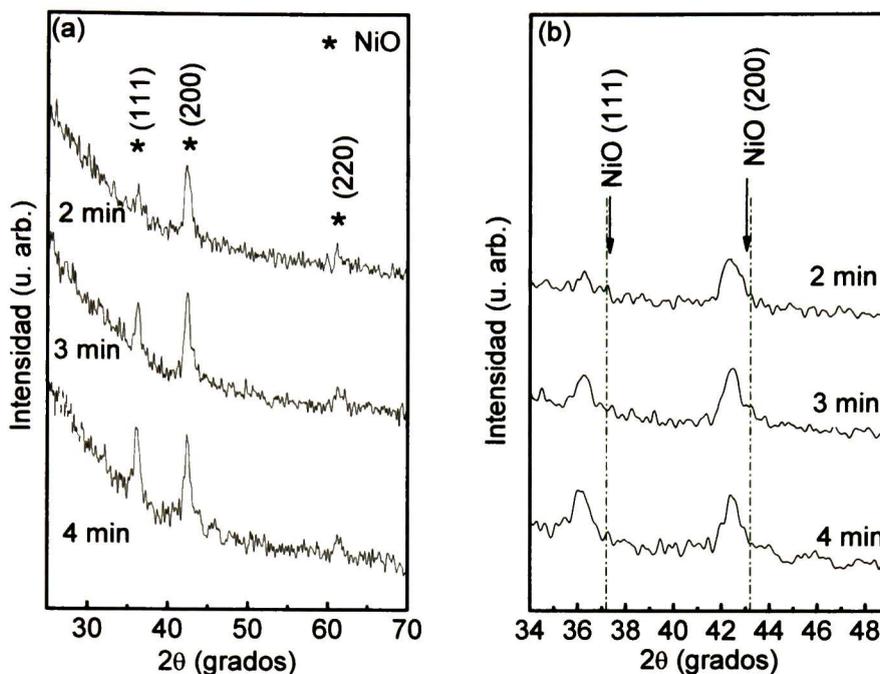
En la Figura 5.22 se muestra la imagen de AFM, de la película obtenida a una razón de flujo 6:4:2 se observa una superficie granular uniforme con una rugosidad de 0.6 nm



**Figura 5.22.** Imagen de AFM de la película  $NiO_x$ /vidrio obtenida en  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:4:2$ .

### 5.3.1.2 Películas Obtenidas con Razón de Flujo Constante

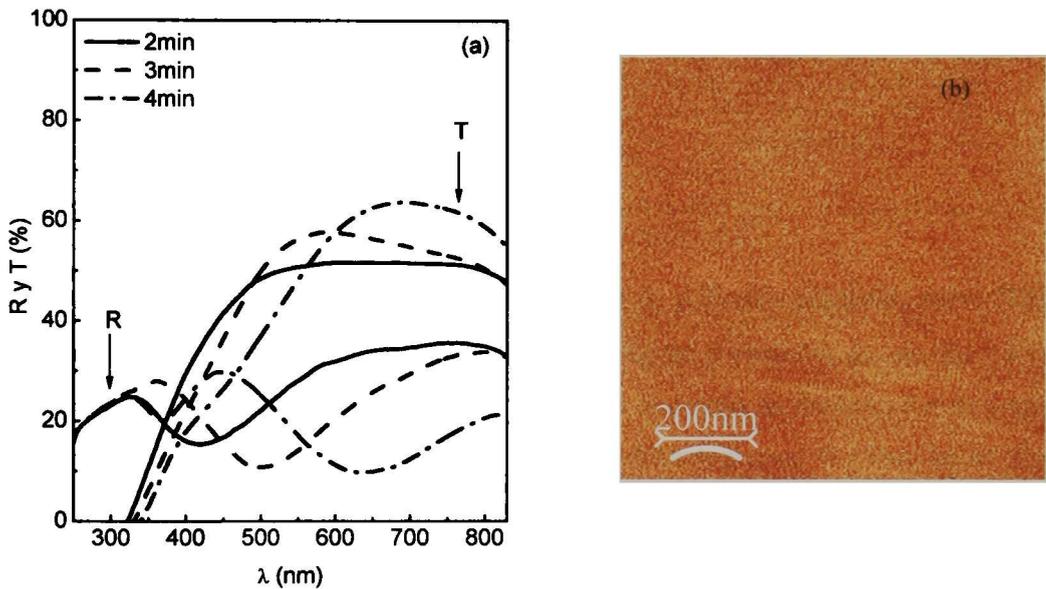
En la Figura 5.23, se muestran los difractogramas de películas de  $NiO_x$  sobre vidrio, obtenidas en una atmósfera de flujo de gases  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:6:2$ , variando el tiempo de depósito: 2, 3 y 4 min.



**Figura 5.23.** DRX de películas de NiO<sub>x</sub>, obtenidas en  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:6:2$ , en los intervalos a)  $25 \leq 2\theta \leq 70^\circ$  y b)  $34 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ .

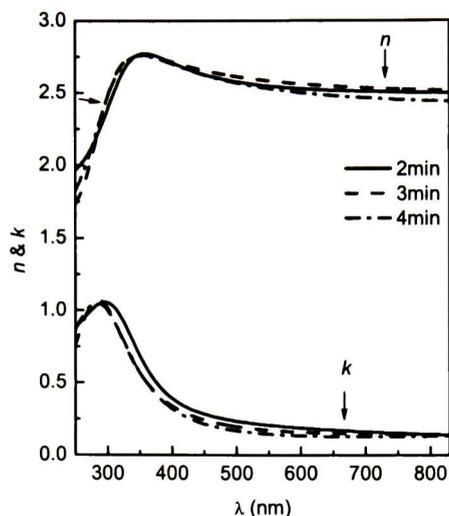
En la figura anterior, las líneas de difracción se han etiquetado de acuerdo a los planos característicos del NiO (111), (200) y (220). Sin embargo, para los tres tiempos de depósito dichas líneas están desplazadas hacia ángulos menores respecto a los encontrados para el NiO, tal y como se observó previamente. También debe resaltarse la asimetría que presentan los picos de difracción, siendo más notorio este efecto para el plano (200). Para las películas obtenidas a tiempos de erosión de 3 y 4 min, el corrimiento hacia ángulos menores de los planos (111) y (200) es de hasta 1 y 0.84°, respectivamente. Ese corrimiento a ángulos pequeños provoca un aumento en el parámetro de red a valores de 4.2225, 4.2216 y 4.23 Å para los tiempos 2, 3 y 4 min respectivamente. Adicionalmente, se observa que la línea (111) aumenta en intensidad con el tiempo de depósito, pasando de una orientación preferencial en la dirección (200) a una distribución más aleatoria. Como ya se ha citado, las variaciones en composición y estructura de las películas depositadas por erosión catódica se asocian con el tiempo de depósito los que tienen su origen principalmente en la contaminación del blanco por los gases reactivos.

En la Figura 5.24 (a), se presentan las mediciones de  $R$  y  $T$  para las películas depositadas sobre vidrio a una razón de flujo constante 6:6:2 en función del tiempo de depósito. La transmitancia promedio es de un 50% en los tres tiempos considerados, la reflectancia es similar en las dos películas de menor tiempo con un mismo número de oscilaciones, solo con un corrimiento de sus mínimos a mayores longitudes de onda. La película de mayor tiempo de depósito obtenida a 4 min, es ópticamente diferente y presenta tres oscilaciones de interferencia. Esta película tiene un grosor mayor y su borde de absorción se corre ligeramente a longitudes de onda mayores. En la Figura 5.24 (b) se muestra la imagen de AFM para una película obtenida bajo las condiciones ya descritas. La superficie presenta una granulación muy fina con una rugosidad promedio de 0.24 nm.



**Figura 5.24.** (a) Espectros de reflectancia y transmitancia de películas obtenidas en un  $\phi_{Ar}:\phi_{H2}:\phi_{O2} = 6:6:2$ , en función del tiempo (b) Imagen morfológica de AFM de película obtenida en este proceso.

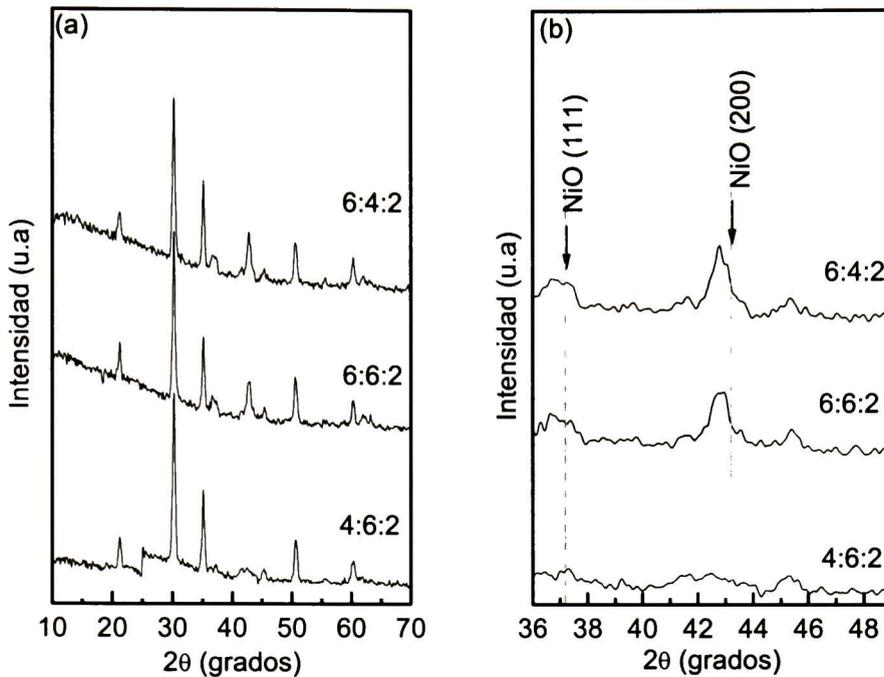
En la Figura 5.25 se presentan las constantes ópticas correspondientes a las películas para los diferentes tiempos de depósito. Prácticamente no hay cambios en el índice refracción y sólo se observan cambios ligeros en el coeficiente de extinción. Los grosores calculados para estas películas son 73, 93 y 126 nm para los tiempos de depósito de 2, 3 y 4 min, respectivamente.



**Figura 5.25.** Constantes ópticas de las películas NiO<sub>x</sub>/vidrio en función del tiempo de erosión obtenidas en atmósfera 6:6:2.

### 5.3.2 Depósitos sobre ITO

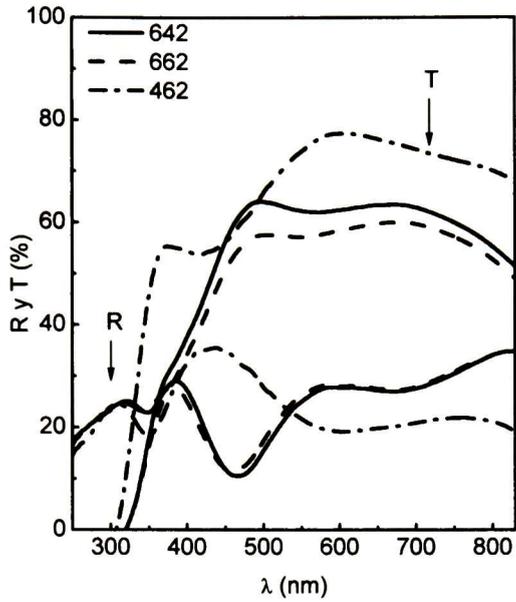
En la Figura 5.26, se muestran los difractogramas de películas obtenidas sobre ITO, a diferentes razones de flujo de los gases argón, hidrógeno y oxígeno;  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:4:2$ , 6:6:2 y 4:6:2, para las dos primeras razones de flujo el tiempo de depósito fue de 2 min y para la última razón de flujo de sólo 1 min. En los difractogramas se observan las líneas de difracción del ITO y las localizadas en 37.2 y 43.2° nuevamente se han etiquetado como las del NiO. Estos resultados son similares a los encontrados en reportes de películas obtenidas en mezclas de Ar/O<sub>2</sub> y Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.<sup>66,67,68,69,70</sup> El parámetro de red calculado a partir de la línea (200) es de 4.2376 y 4.2235 Å para las razones de flujo 6:4:2 y 6:6:2, respectivamente, con un tamaño de grano cristalino de 13 nm. Claramente, para la razón de flujo 4:6:2 no es posible determinar tales cantidades.



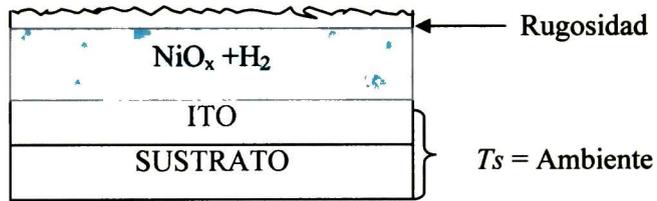
**Figura 5.26.** DRX de películas de  $\text{NiO}_x/\text{ITO}$  en función de las diferentes razones de flujo  $\phi_{\text{Ar}}:\phi_{\text{H}_2}:\phi_{\text{O}_2}$ , en los intervalos a)  $10 \leq 2\theta \leq 70^\circ$  y b)  $36 \leq 2\theta \leq 48^\circ$ .

En la Figura 5.27, se presentan los espectros  $R$  y  $T$  de las películas obtenidas sobre ITO, para las diferentes razones de flujo:  $\phi_{\text{Ar}}:\phi_{\text{H}_2}:\phi_{\text{O}_2} = 6:4:2$ ,  $6:6:2$  y  $4:6:2$ . Las películas obtenidas en las dos primeras razones de flujo de  $6:4:2$  y  $6:6:2$ , muestran espectros de reflectancia prácticamente iguales con una ligera diferencia en su transmitancia, siendo mayor para la razón de flujo de  $6:4:2$ . Por su parte, la película obtenida en una atmósfera de  $\phi_{\text{Ar}}:\phi_{\text{H}_2}:\phi_{\text{O}_2} = 4:6:2$  presenta un menor número de oscilaciones, debido al menor tiempo de depósito, con un borde de absorción observado en la transmitancia desplazado hacia longitudes de ondas cortas. Estos resultados son acordes con los obtenidos en las películas depositadas sobre vidrio con estas razones de flujo.

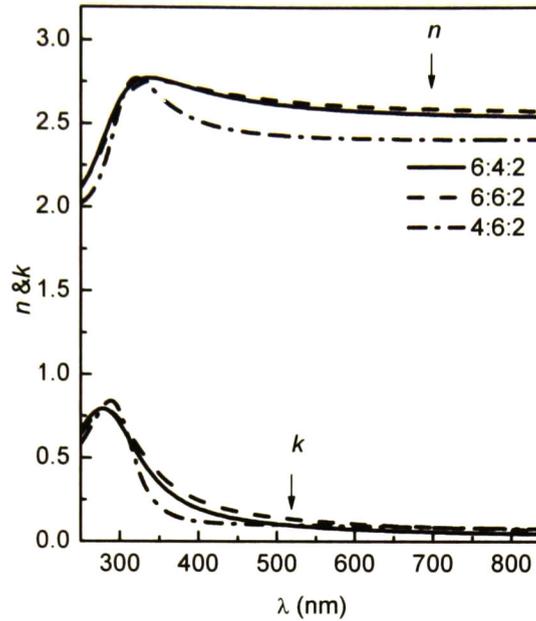
Para determinar las constantes ópticas de las películas depositadas sobre ITO, se consideró el modelo de capas de la Figura 5.28. El índice de refracción y coeficiente de extinción obtenidos se presentan en la Figura 5.29.



**Figura 5.27.** Efecto de las diferentes razones de flujo  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2}$  en la obtención de  $NiO_x/ITO$  y sus espectros de reflectancia y transmitancia.

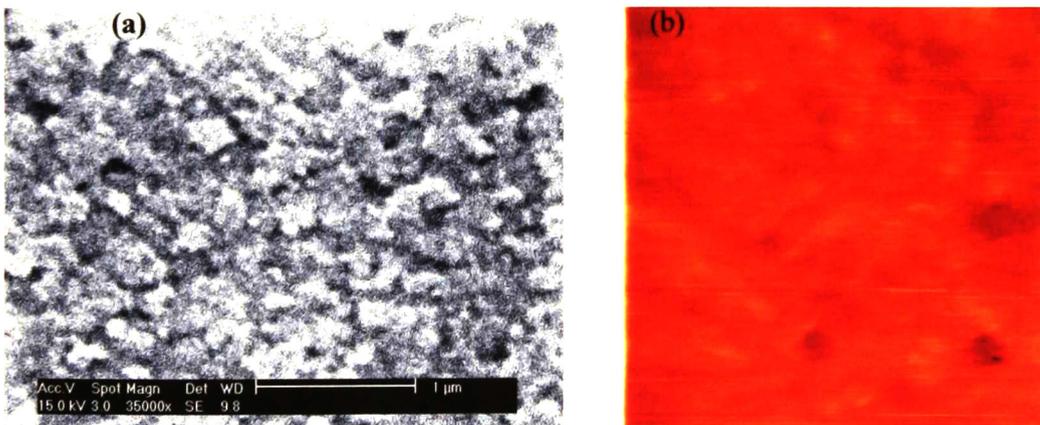


**Figura 5.28.** Modelo de capas  $NiO_x$  hidrogenado/ITO.



**Figura 5.29.** Constantes ópticas de las películas  $\text{NiO}_x/\text{ITO}$ , en función de las diferentes razones de flujo  $\phi_{\text{Ar}}:\phi_{\text{H}_2}:\phi_{\text{O}_2}$ .

La Figura 5.30 muestra imágenes de SEM y AFM de una película obtenida con una razón de flujo 6:4:2, sobre ITO. En la imagen de SEM, Figura 5.30 a), se observan una microestructura granular, y a partir de la imagen de AFM, Figura 5.30 (b), la rugosidad calculada es de 1.06 nm.



**Figura 5.30.** Imágenes de (a) SEM y (b) AFM para una película  $\text{NiO}_x/\text{ITO}$  obtenida en  $\phi_{\text{Ar}}:\phi_{\text{H}_2}:\phi_{\text{O}_2} = 6:4:2$ .

En la Tabla 5.2 se concentran a manera de resumen algunas de las propiedades que presentan las películas estudiadas a lo largo del presente capítulo, mostrándose algunos parámetros como, el ancho de banda prohibida (gap), parámetro red, tamaño de grano cristalino y rugosidad. En la Tabla 5.2 (a) se observa que la concentración de oxígeno es la apropiada para formar el NiO, ya que el valor en  $E_g$  prácticamente permanece constante y similar al gap del NiO  $\sim 3.8$  eV. Se observa que la temperatura  $T_s$  de 300 °C induce un tamaño de grano del orden de los 15 nm lo cual provoca un incremento en la rugosidad.

En la Tabla 5.2 (b) se muestra como a diferentes razones de flujo de los gases  $\phi_{Ar}$ : $\phi_{H_2}$ : $\phi_{O_2}$  el gap de las diferentes películas se reduce y la estructura cristalina presenta un parámetro de red mayor al correspondiente NiO. Son películas de baja rugosidad. Los parámetros de (c) muestran que las películas obtenidas corresponden a un mismo material, por lo cual los cambios más significativos son en el grosor y es debido, a los diferentes tiempos de erosión empleados.

**Tabla 5.2.** Valor de las propiedades físicas de películas de NiO<sub>x</sub> reactivo respecto a sus parámetros de obtención clasificadas por. (a) Flujo cte.  $\phi_{Ar}:\phi_{O_2}$ , diferentes sustratos y temperaturas, (b) Flujos diferentes  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2}$  sobre diferentes sustratos y (c)  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2}$  constante en función del tiempo.

(a)

PROPIEDADES	VIDRIO		ITO ( $T_s = 300^\circ\text{C}$ )		
	$\phi_{Ar}:\phi_{O_2} = 20:25$		$\phi_{Ar}:\phi_{O_2} = 20:25$		
	$T_s = \text{Amb.}$	$T_s = 300^\circ\text{C}$	4min	5min	6min
Grosor (nm)	23.6		140	170	160
Gap (eV)	3.79	3.76	3.79	3.76	3.79
Tamaño de Grano (nm)			14.7	12.8	15.5
Parámetro de red (nm)					
Rugosidad (nm)	0.39	2.63	5.11		2.4

(b)

PROPIEDADES	VIDRIO ( $T_s = \text{Amb.}$ )			ITO ( $T_s = \text{Amb.}$ )		
	$\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2}$			$\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2}$		
	6:4:2	6:6:2	4:6:2	6:4:2	6:6:2	4:6:2
Grosor (nm)	91.2	73.2	161	88.7	88.8	41.07
Gap (eV)	3.55	3.37	3.62	3.62	3.60	3.76
Tamaño de Grano (nm)	14.6	14.7	14.8	13.5	12.8	-
Parámetro de red (nm)	0.4219	0.4222	0.4239	0.4237	0.4223	0.4280
Rugosidad (nm)	0.6	0.24		1.06		

(c)

PROPIEDADES	VIDRIO ( $T_s = \text{Amb.}$ )		
	$\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:6:2$		
	2min	3min	4min
Grosor (nm)	73	93	116
Gap (eV)	3.43	3.59	3.52
Tamaño de Grano (nm)	10.7	11.9	10.7
Parámetro de red (nm)	0.4222	0.4221	0.4237
Rugosidad (nm)			

# Capítulo 6

## Análisis y Discusión de Resultados II

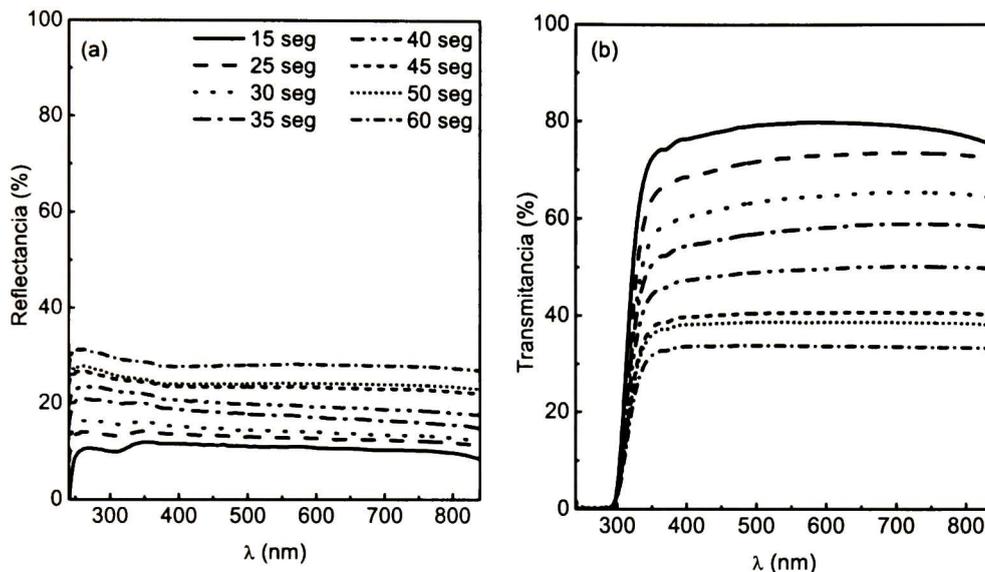
En esta sección se presentan los resultados de películas delgadas de níquel metálico empleando argón como gas de trabajo. Las películas obtenidas en tiempos cortos de erosión y/o potencias bajas, permiten conocer las etapas iniciales de depósito como la nucleación, cuyas propiedades difieren de las películas que presentan las etapas tanto de nucleación como de crecimiento lo que hace a estas últimas tener una superficie continua. Este tipo de películas se obtienen a tiempos largos o potencias altas. Sobre películas metálicas obtenidas en tiempos largos de erosión se estudió la cinética de oxidación y conociendo este proceso permitió generar películas delgadas de óxido de níquel térmico. Todo tipo de películas obtenidas: metálicas, películas en el proceso de la cinética y las películas de NiO térmico son estudiados óptica, estructural y morfológicamente.

### 6.1 Películas Delgadas de Níquel

#### 6.1.1 Películas de Níquel en la Etapa Inicial de Depósito

La Figura 6.1 muestra la reflectancia y transmitancia de películas de níquel obtenidas con tiempos de erosión entre 15 y 60 seg a una potencia de 16 watts. Las películas que constituyen esta serie presentan una apariencia grisácea mate. En la Figura 6.1 (a) puede observarse que la reflectancia es prácticamente constante en todo el intervalo de longitudes de onda; incrementando sus valores del 10 al 30% en la medida en que el

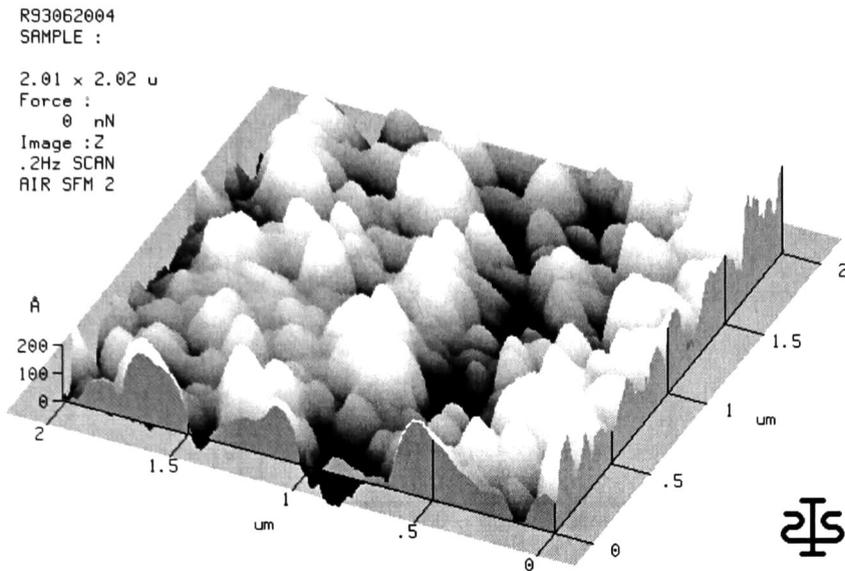
tiempo de depósito también se incrementa. Por su parte, la Figura 6.1 (b) muestra que la transmitancia también es casi constante en todo el intervalo visible. La película obtenida en 15 seg exhibe una transmitancia del 75 %, valor que disminuye con el tiempo de depósito. Como es de esperarse en películas metálicas delgadas, el valor de la transmitancia está relacionado con el grosor de la película.



**Figura 6.1.** Espectros de (a) Reflectancia y (b) Transmitancia para películas de níquel crecidas en tiempos de erosión  $15 \leq t_e \leq 60$  seg.

Esta propiedad de controlar la transmisión de la luz se relaciona con la nucleación, que corresponde a la etapa inicial de crecimiento de la película, donde el crecimiento de la película no es continuo ya que el depósito se realiza en forma de islas. Se considera que en el depósito de películas delgadas, con un grosor  $\sim 10$  nm, se encuentran en la fase de nucleación, por lo que sus propiedades y características son diferentes para las películas en el volumen. Esto aplica a las películas metálicas cómo se mostró en la Figura 2.6.

En la Figura 6.2, se muestra la imagen de AFM para una película crecida en tales condiciones y tratada térmicamente a  $500$  °C. Aún cuando esta película esta oxidada es clara la presencia de esas islas.



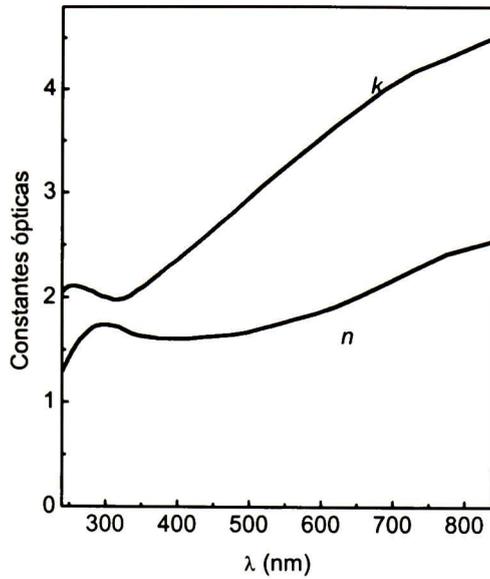
**Figura 6.2.** Imagen de AFM en película de Ni obtenida en  $t_e = 30$  seg expuesta a una  $T = 500$  °C.

En la Figura 6.3, se muestra el sistema físico de capas que representa el depósito de níquel: Rugosidad/Ni/Sustrato. Para determinar el grosor y las constantes ópticas del Ni se empleó el modelo del oscilador armónico de Lorentz introduciendo las constantes ópticas  $n$  y  $k$  del que aparecen en la base de datos del software SCI corporation.



**Figura 6.3.** Modelo de capas de películas delgadas de Ni metálico.

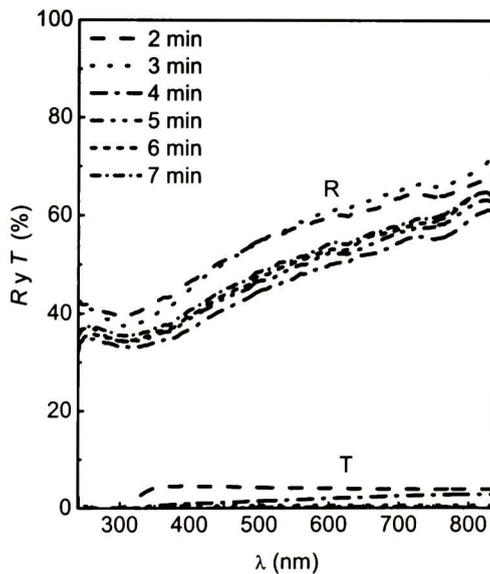
En la Figura 6.4, se muestran las constantes ópticas de la película de níquel obtenida en 10 seg de erosión: las constantes ópticas obtenidas son características del níquel metálico.



**Figura 6.4.** Constantes ópticas del Ni en película delgada en un  $t_e$  corto.

### 6.1.2 Películas de Níquel Continuas

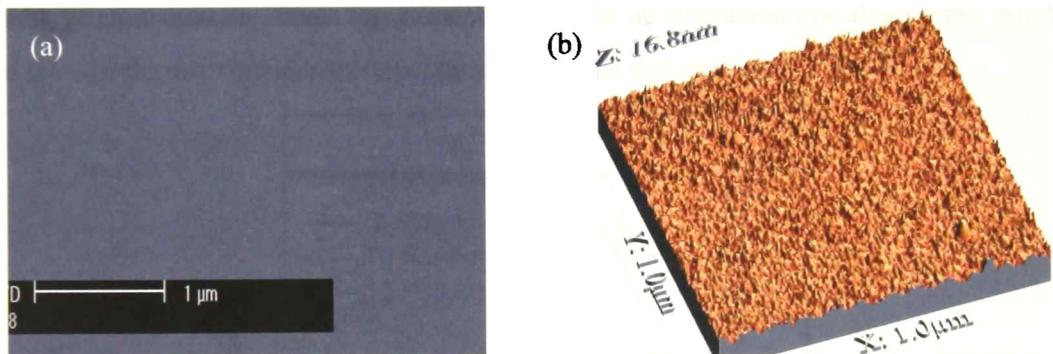
En la Figura 6.5 se presentan los espectros de  $R$  y  $T$  para películas de níquel obtenidas con una potencia de erosión de 40 watts por tiempos de 2 a 7 min.



**Figura 6.5.**  $R$  y  $T$  de películas de níquel metálico en función del tiempo de erosión en intervalos largos.

Claramente los espectros de la figura anterior difieren significativamente de los correspondientes a películas obtenidas en la etapa de nucleación, Figura 6.1. Para un tiempo de depósito de 2 min la transmitancia es menor al 5% y se anula completamente para tiempos de depósito mayores o iguales a 4 min. Por su parte, el cambio en los valores de la reflectancia es del orden del 10% al aumentar el tiempo de depósito de 2 a 7 min. La ausencia de transparencia en estas muestras indica que el grosor de la capa de Ni excede la profundidad de penetración de la luz, por lo tanto, las películas depositadas por tiempos mayores o iguales a 4 min son ópticamente semi-infinitas.

La Figura 6.6 muestra imágenes de la película obtenida durante un tiempo de erosión de 6 min. En la Figura 6.6 (a) se presenta la imagen obtenida por SEM donde se observa una superficie lisa y homogénea. En la Figura 6.6 (b) se presenta la imagen obtenida por AFM en un área de  $1 \mu\text{m}^2$  granulación fina con una rugosidad de 3 nm.



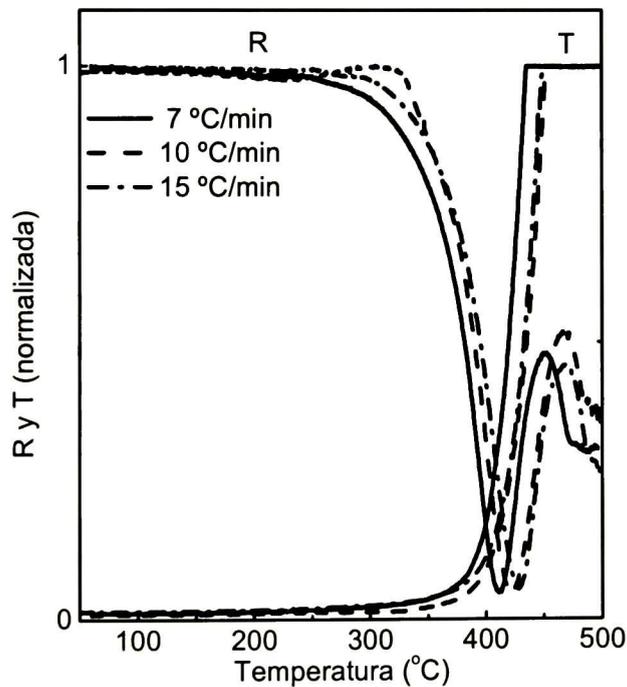
**Figura 6.6.** Imagen de (a) SEM y (b) AFM de la película de Ni metálico obtenida en  $t_e = 6$  min.

### 6.1.3 $R$ y $T$ in-situ de Películas de Níquel

La Figura 6.7 muestra el cambio en la reflectancia y transmitancia in-situ en función de la temperatura, sobre una película de níquel obtenida en 5 minutos de erosión a una potencia de 40 W. Las mediciones ópticas se obtuvieron para las razones de calentamiento de 7, 10 y 15 °C/min expuesta al aire. En esta figura los valores de reflectancia fueron normalizados a su valor inicial para cada razón de calentamiento. De aquí se puede ver que para temperaturas menores a los 300 °C la reflectancia exhibe un

valor constante. A los 300 °C hay una disminución en la reflexión con una suave caída hasta los 360 °C, valor muy cercano a la temperatura de Curie del níquel ( $\theta_C$ ). Para temperaturas más altas hay una fuerte caída en la reflexión con una razón de cambio máxima a los 400 °C, indicando un rápido crecimiento de la capa de óxido en la superficie metálica. El incremento en el grosor en la capa de óxido con la temperatura produce efectos de interferencia. Por ejemplo, para la razón de calentamiento de 15 °C/min, aparecen un mínimo alrededor de 428 °C y un máximo en 468 °C. Por su parte, la transmitancia comienza a ser apreciable a temperaturas cercanas a los 400 °C, debido a que la transformación de Ni en NiO disminuye el grosor de la capa metálica. La similitud de las curvas para las diferentes razones de calentamiento indica que el proceso de oxidación es el mismo en los tres casos.

De este resultado se puede concluir que el tratamiento térmico a temperaturas mayores de 300 °C es apropiado para estudiar la cinética de oxidación por medios ópticos. Sin embargo, tomando en cuenta las diferentes energías de activación por abajo y por arriba de  $\theta_C$  es preferible considerar temperaturas más altas que este valor.



**Figura 6.7.** Reflectancia in situ en función de la temperatura a diferentes razones de calentamiento.

Por otro lado, en el aspecto estructural se observa en la Figura 6.8 que toda película a las diferentes razones de calentamiento, invariablemente se oxidan totalmente obteniendo la estructura cristalina del NiO

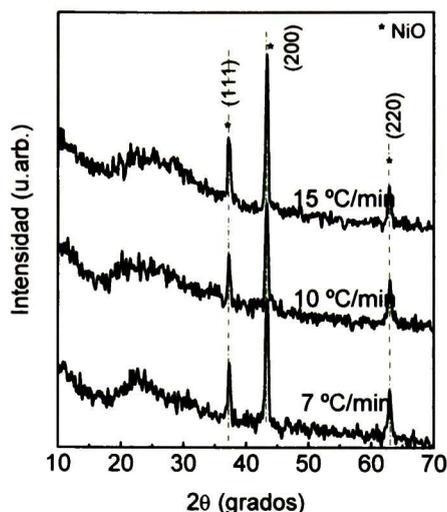


Figura 6.8. Difracción de rayos X en las películas oxidadas a diferentes razones de calentamiento.

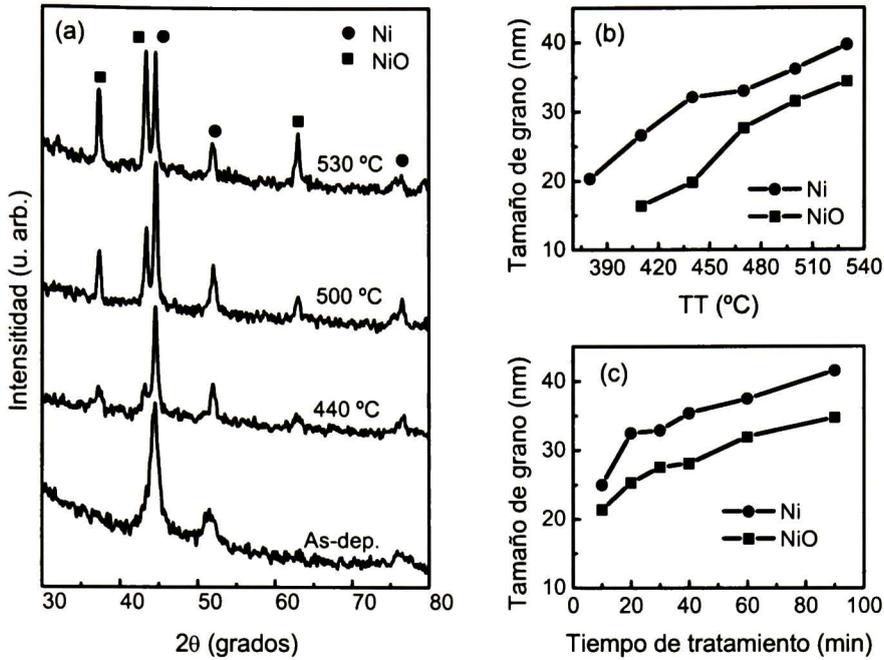
## 6.2 NiO<sub>x</sub> Térmico

En esta sección se estudia la cinética de oxidación de películas de Ni mediante espectroscopía elipsométrica, aprovechando el alto contraste óptico entre el Ni y el NiO transformado. La temperatura tiene una gran influencia en la difusión de sólidos, pero la rapidez con la cual se difundan las partículas, dependerá también de los defectos o microestructura que el sólido presente, estos últimos factores son a su vez dependientes del método de depósito. El proceso de oxidación de las películas es generado por los gradientes de temperatura y de concentración de carga o masa. Específicamente la ecuación de Arrhenius describe adecuadamente la relación entre cualquier tipo de coeficiente de difusión y la temperatura.<sup>71</sup>

### 6.2.1 Cinética de Oxidación Térmica de Níquel

De acuerdo con la Figura 6.7, para temperaturas mayores a la temperatura de Curie del níquel, los cambios son más significativos en la reflectancia y transmitancia debido a un rápido aumento en el grosor de la capa de NiO transformada. Por ello, se procede a dar tratamiento térmico en condiciones similares a películas de níquel.

En la Figura 6.9 (a) se muestran los patrones de difracción de rayos X para películas tratadas térmicamente a diferentes temperaturas durante 10 min, también se incluyen los datos obtenidos de una película de níquel. Para películas tratadas a 450 °C por diferentes tiempos, se obtuvieron patrones similares a los de la Figura 6.9 (a). Solamente las fases cristalinas de Ni con estructura fcc y el NiO tipo sal de roca son identificadas. Estos resultados descartan la formación de la fase Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la cual ha sido reportada que aparece en un intervalo de temperaturas de 300-500 °C en películas de níquel obtenidas por evaporación<sup>27</sup>. De la Figura 6.9 (a) los parámetros de red calculados para el Ni y el NiO son 3.5147 y 4.1922 Å, respectivamente, y no muestran ninguna dependencia con la temperatura de tratamiento. La película tal y como se depositó muestra solamente líneas de difracción correspondientes al níquel metálico con un tamaño de grano de  $L = 17.3$  nm, calculado con la formula de Scherer. El tamaño de grano calculado para el Ni y el NiO como función de la temperatura de tratamiento se muestran en la Figura 6.9 (b), y como función del tiempo de tratamiento a 450 °C en la Figura 6.9 (c). Debe mencionarse que para la película tratada a 380 °C no es posible obtener un valor del tamaño de grano del NiO. Claramente, al incrementar los parámetros de tratamiento, el tamaño de grano de Ni y NiO también se incrementa.



**Figura 6.9.** (a) Patrón de DRX para películas oxidadas en diferentes temperaturas por 10 min. Tamaño de grano del NiO y Ni en función de (b) temperatura de tratamiento y (c) tiempo de tratamiento en 450 °C.

Las mediciones de espectroscopía elipsométrica proporcionan el cambio en el estado de polarización que sufre un haz incidente de luz linealmente polarizado cuando es reflejado por una superficie. Este cambio es expresado como la razón entre los coeficientes de reflexión complejos de la polarización paralela  $r_p$  y perpendicular  $r_s$  al plano de incidencia<sup>72</sup>,

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta). \quad (2.46)$$

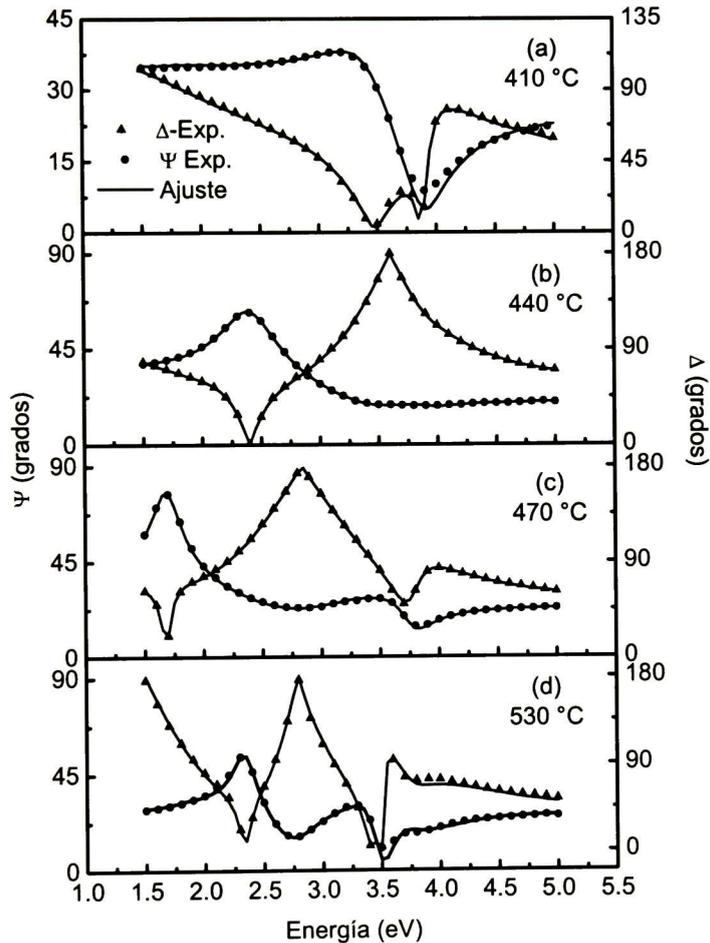
Las mediciones de espectroscopía elipsométricas son expresadas en términos de los ángulos elipsométricos,  $\Psi$  y  $\Delta$ , como una función de la energía incidente. Así, la construcción de un modelo físico para los coeficientes  $r_p$  y  $r_s$ , permite la determinación de diversos parámetros y ajustar los espectros calculados con la ec. (4.8) a las mediciones experimentales. Esto permite obtener las constantes ópticas, índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ), y grosores de las capas que forman la muestra.

En la Figura 6.10 se presentan los datos de espectroscopía elipsométrica de películas tratadas a diferentes temperaturas por 10 min. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas a los mejores ajustes obtenidos con un modelo que se describe más adelante. Solo algunos puntos experimentales se han graficado por propósitos de claridad. En la Figura 6.10, los espectros de  $\Psi$  y  $\Delta$  muestran oscilaciones de interferencia para energías más bajas a 3.5 eV, lo cual es indicativo de la presencia de una capa superficial transparente, que de acuerdo a los patrones de difracción de rayos X de la Figura 6.9 corresponde a la fase del NiO. Puede notarse que a diferentes temperaturas de tratamiento los espectros de  $\Psi$  y  $\Delta$  muestran grandes diferencias, principalmente a bajas energías. Tales diferencias son atribuidas a los efectos de interferencia debido tanto al incremento en el grosor de la capa de NiO y al alto contraste óptico entre Ni y NiO. Es necesario mencionar que todas las muestras son opacas y dependiendo de las condiciones de tratamientos pueden mostrar diferente coloración bajo reflexión.

Para analizar los espectros experimentales de la Figura 6.10, se consideró un sistema formado por aire/vacío+NiO/NiO/Ni. La ausencia de la transparencia en las muestras indica que el grosor de la capa de Ni excede la profundidad de penetración de la luz, siendo esta capa ópticamente semi-infinita. El procedimiento de ajuste fue obtenido con el software Film Wizard.<sup>73</sup> Para ello, la respuesta óptica de la capa de NiO,  $\epsilon_{NiO}$ , fue representada por una forma generalizada de la expresión del oscilador armónico de Lorentz incluida en el software.<sup>73,74</sup> En este caso, los parámetros de dos osciladores fueron usados más dos parámetros globales, la constante dieléctrica de alta energía ( $\epsilon_{\infty}$ ) y el coeficiente de amortiguamiento ( $\alpha$ ).<sup>74</sup> Los parámetros iniciales para el procedimiento de ajuste fueron obtenidos ajustando los espectros  $n$  y  $k$  de un monocristal de NiO.<sup>50</sup> Las constantes ópticas del Ni fueron tomadas de la base de datos del software. La capa de NiO+vacíos representa una rugosidad con una respuesta óptica modelada por una mezcla de vacíos y NiO de 50 %-50 % ( $\epsilon_{void} = 1$ ) usando la aproximación del medio efectivo de Bruggeman (EMA), la cual para un sistema de dos fases proporciona una función dieléctrica efectiva  $\epsilon$  dada por,<sup>72</sup>

$$f_{NiO} \frac{\epsilon - \epsilon_{NiO}}{\epsilon + 2\epsilon_{NiO}} + (1 - f_{NiO}) \frac{\epsilon_{void} - \epsilon}{\epsilon_{void} + 2\epsilon} = 0, \quad (6.1)$$

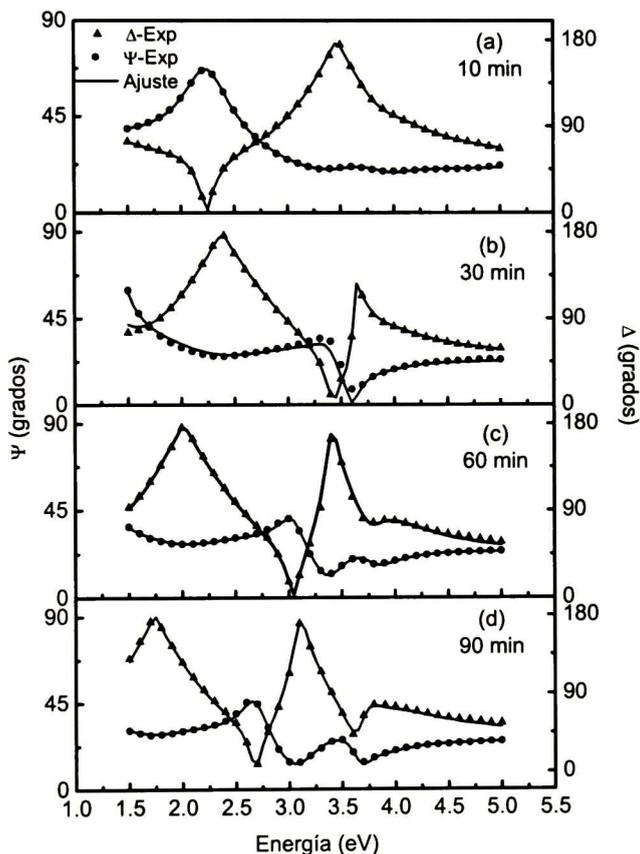
Donde,  $f_{NiO}$  y  $1 - f_{NiO}$  son las fracciones volumétricas ocupadas por NiO y vacíos, respectivamente. De este modo, los parámetros de ajuste son aquellos que representan la función dieléctrica del NiO, el grosor de la capa  $d_{NiO}$ , y el grosor de la capa de rugosidad  $d_r$ . El hecho de que 10 parámetros son necesarios puede ser cuestionable. Sin embargo, dado que 8 parámetros describen  $\epsilon_{NiO}$  para una muestra en particular, una vez obtenidos pueden ser fijados, lo cual deja que los dos últimos parámetros ( $d_r$  y  $d_{NiO}$ ) sean las incógnitas en el proceso de ajuste.



**Figura 6.10.** Espectros elipsométricos para películas tratadas térmicamente en tiempos de 10 min.

Los espectros elipsométricos para películas tratadas a 450 °C a diferentes tiempos se muestran en la Figura 6.11. Nuevamente, los símbolos y líneas corresponden a espectros

experimentales y los mejores ajustes, respectivamente. También se notan grandes diferencias cuando el tiempo de tratamiento se incrementa debido a los efectos de interferencia. Esto puede notarse en la similitud entre los espectros en la Figura 6.11 (a) y la Figura 6.10 (b), y también entre aquellas figuras, la Figura 6.11 (d) y Figura 6.10 (d). Por tal razón, el mismo modelo discutido en párrafos anteriores fue usado para ajustar los espectros de la Figura 6.11. Claramente, el modelo describe apropiadamente los espectros experimentales para los dos tipos de tratamiento térmico.



**Figura 6.11.** Espectros elipsométricos para películas tratadas a 450 °C por diferentes tiempos.

En las Figura 6.12 (a) y Figura 6.12 (b) se muestran por símbolos el valor del grosor de la capa de NiO,  $d_{NiO}$ , obtenido de los ajustes del espectro elipsométrico de la Figura 6.9 y Figura 6.10, respectivamente. La línea punteada en la Figura 6.12 (a) es solamente una guía visual. Puede observarse que el crecimiento de la capa de NiO con tratamiento térmico y tiempo, Figura 6.12 (a) y Figura 6.12 (b), pueden ser descritos por una proceso

controlado por difusión con una cinética parabólica cuya dependencia de la temperatura está dada por,<sup>75,71</sup>

$$d_{NiO}^2 = C_1 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)t + C_2, \quad (6.2)$$

Donde  $E_A$  es la energía de activación para el proceso de oxidación,  $t$  el tiempo de oxidación,  $T$  la temperatura absoluta,  $C_1$  y  $C_2$  son las constantes, y  $k$  es la constante de Boltzmann's. Escogiendo  $C_2 = 0$  en la ec. (6.2), y del ajuste lineal de la grafica de Arrhenius de la Figura 6.12 (c),  $C_1$  y  $E_A$  pueden ser obtenidos. Para el proceso de oxidación la energía de activación es  $E_A = 1.74$  eV, valor similar al obtenido por difusión en fronteras de grano.<sup>13,75</sup> Así que usando los valores  $C_1$  y  $E_A$  para una temperatura de tratamiento de 450 °C, la ec. (6.2) toma la forma,

$$d_{NiO}^2 = Bt, \quad B = 2.68 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}. \quad (6.3)$$

En la Figura 6.12 (b), la ec. (6.3) se ha graficado como una línea continua mostrando buena concordancia con los valores del grosor obtenidos de los ajustes de los espectros elipsométricos.

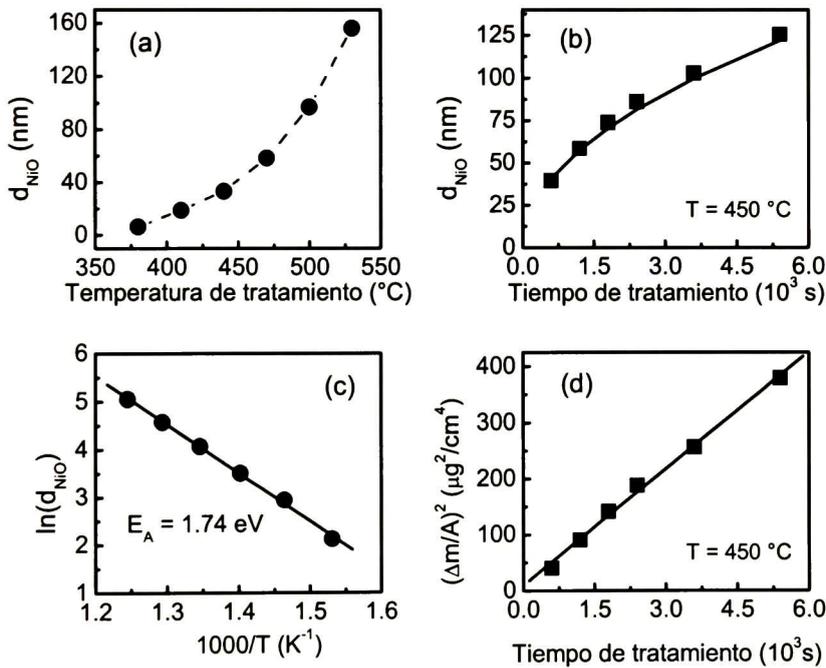
Se puede obtener información adicional sobre el proceso de oxidación calculando el cambio de masa como una función del tiempo. Para ello, considerando el volumen molar del níquel ( $V_{Ni} = 6.59 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) y el del óxido ( $V_{NiO} = 11.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), y despreciando los cambios laterales durante la oxidación, la razón esperada entre grosores es  $d_{NiO}/d_{Ni} = 1.69$ . Esto es, para una capa de de 1 nm de grosor, la capa de NiO formada tiene un grosor de 1.69 nm. Entonces, la transformación de Ni a NiO es acompañada con un cambio considerable en el volumen. Con esas consideraciones en mente, la masa ganada por unidad de área puede ser expresada como,

$$\frac{\Delta m}{A} = (\rho_{NiO} - 0.59\rho_{Ni})d_{NiO}, \quad (6.4)$$

donde  $\rho_{NiO}$  ( $6.67 \text{ g/cm}^3$ ) y  $\rho_{Ni}$  ( $8.9 \text{ g/cm}^3$ ) son la densidad de masas de NiO y Ni, respectivamente. En la mayoría de los experimentos, donde la masa ganada es medida como función del tiempo, la relación que gobierna la oxidación es<sup>71</sup>,

$$\left[\frac{\Delta m}{A}\right]^2 = k_p t, \quad (6.5)$$

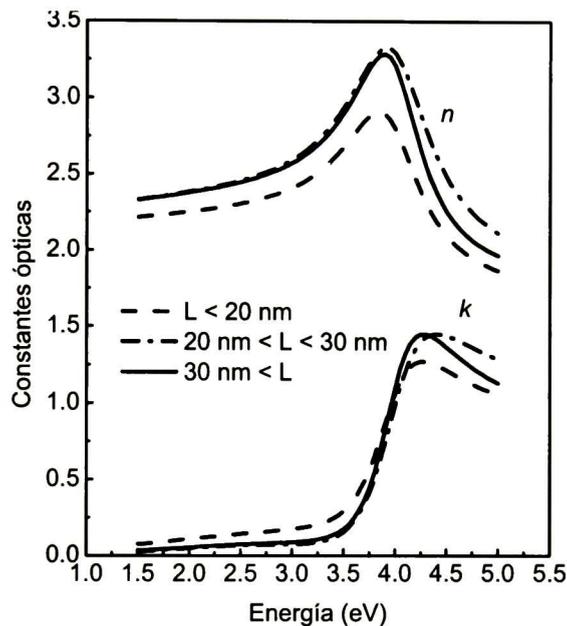
donde  $k_p$  es la constante de escala parabólica. Combinando las ecuaciones (6.4) y (6.5), el cambio de la masa específica con tiempo de tratamiento puede ser obtenido del grosor del óxido. El resultado se muestra en la Figura 6.12 (d) por los símbolos como una función del tiempo, y el ajuste lineal da  $k_p = 6.9 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ , la cual es comparable al valor reportado para una temperatura de oxidación de 500 °C obtenido por técnicas gravimétricas y manométricas.<sup>76</sup> Nótese que los valores del cambio específico de masa en la Figura 6.12 (d) son del orden de  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , lo cual muestra la habilidad de la espectroscopía elipsométrica para detectar indirectamente pequeños cambios de masa. Por otro lado, el grosor de la capa rugosa  $d_r$  varía en el intervalo de 2-20 nm y 7-18 nm con temperatura de tratamiento y tiempo, respectivamente, siguiendo la misma tendencia como el tamaño de grano del NiO en la Figura 6.9.



**Figura 6.12.** Grosor de la capa de NiO como una función de: (a) temperatura de tratamiento, (b) tiempo de tratamiento en  $T = 450$  °C; (c) Grafica tipo Arrhenius para los datos en (a); (d) Cambios en la masa específica al cuadrado como función del tiempo de tratamiento.

Las constantes ópticas obtenidas para la capa de óxido por diferentes condiciones de tratamiento, se muestran en la Figura 6.13. Los valores y la dependencia en energía de  $n$

y  $k$ , son similares a aquellas reportadas en la literatura para el monocristal y películas de NiO.<sup>50,77,78</sup> Se encontró que las constantes ópticas de las capas de NiO a diferentes condiciones pueden ser agrupadas de acuerdo al tamaño de grano. Hay una ligera dependencia de las constantes ópticas con el tamaño de grano; para pequeños  $L < 20$  nm, intermedios  $20 < L < 30$  nm, y más grandes  $L > 30$  nm. Calculando el coeficiente de absorción  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ , el ancho de banda obtenido por ajuste de la parte lineal de la curva  $(\alpha E)^2$  vs.  $E$  es 3.81 eV. La absorción casi plana para energías menores que 3.8 eV como se ha mencionado aumenta con el contenido de oxígeno.<sup>64</sup>

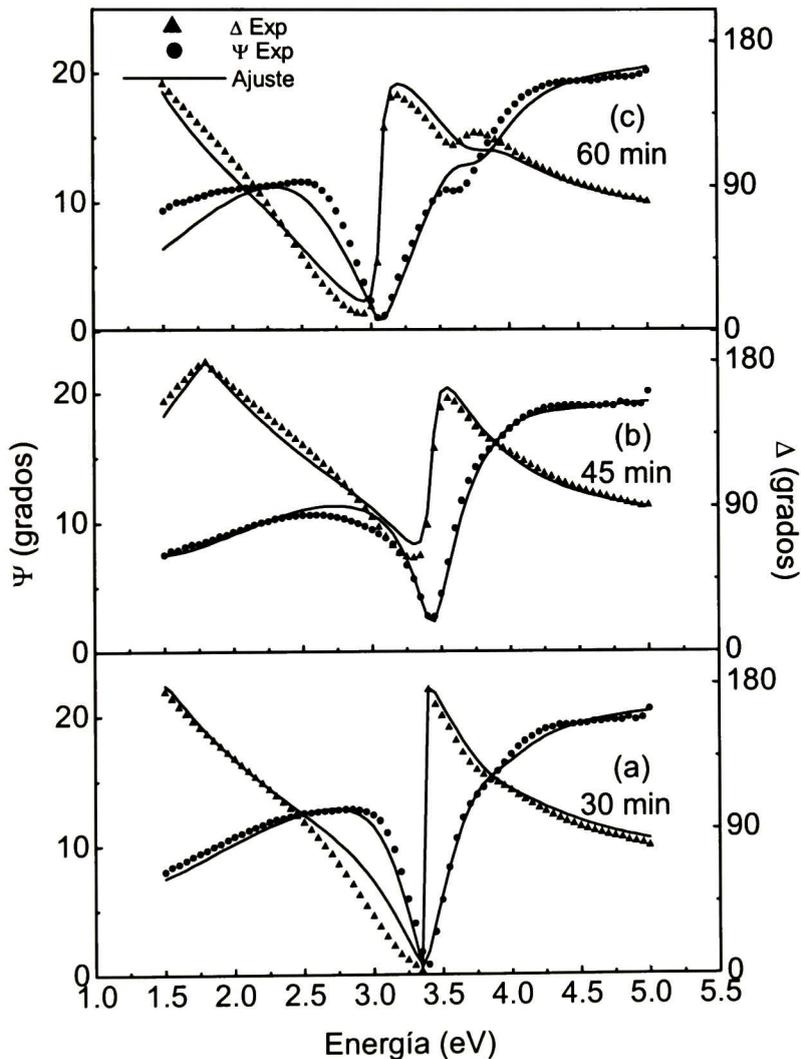


**Figura 6.13.** Constantes ópticas de la capa de NiO<sub>x</sub>/vidrio a) en función de la temperatura de tratamiento, b) en función del tiempo.

## 6.2.2 Oxidación de Níquel/Vidrio

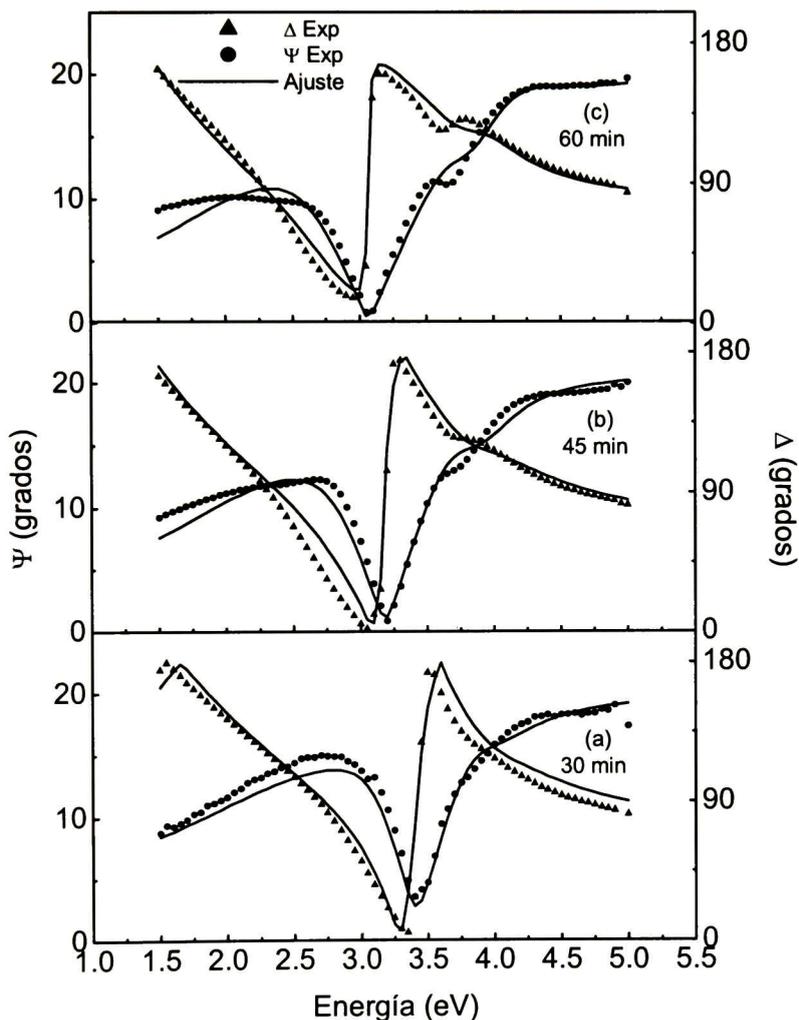
En la sección anterior se estudió el proceso de la cinética de oxidación en películas delgadas de níquel cuyo grosor inicial fue el suficiente para soportar la aplicación sucesiva de tratamientos térmicos. Es de interés obtener y analizar películas de níquel transformadas en óxido de níquel, mediante la aplicación de un solo tratamiento térmico con temperatura y tiempo específicos, que se encuentren en el margen previamente estudiado aplicando los resultados obtenidos en la cinética de oxidación. Para este

propósito, una película de níquel metálico obtenida en 3 min de erosión a una potencia de 40 watts, fue tratada térmicamente en las condiciones que se especifican en la Tabla 4.4. En la Figura 6.14 y Figura 6.15 se muestran los espectros elipsométricos de películas de níquel tratadas a temperaturas de 425 °C y 450 °C, por tiempos de 30, 45 y 60 min, también se muestran los mejores ajustes utilizando el modelo película/sustrato. En la Figura 6.14, los espectros obtenidos en (a) y (b) de las películas son similares en tiempos de tratamiento 30 y 45 min, y en (c)  $t = 60$  min se perfila una oscilación de interferencia adicional tanto en  $\Delta$  como  $\Psi$ .



**Figura 6.14.** Espectros elipsométricos en películas de  $\text{NiO}_x$  térmico a  $T = 425$  °C, en función del tiempo de tratamiento.

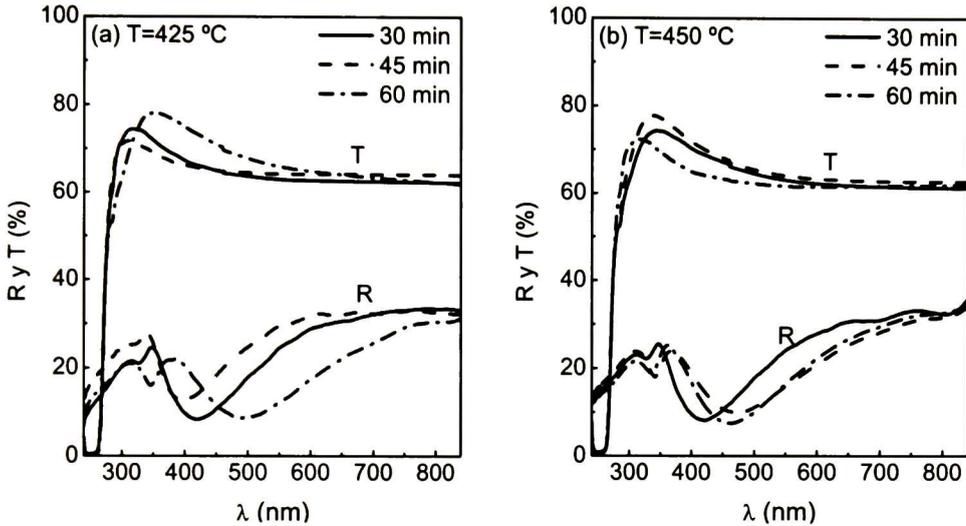
En la Figura 6.15, se presentan los espectros elipsométricos para una temperatura de tratamiento de 450 °C los cuales presentan la misma tendencia, donde a tiempos mayores de 45 y 60 min en (b) y (c) surge esa oscilación de interferencia. Así se tiene que los espectros aquí obtenidos son similares a los que se reportan en la Figura 6.11.



**Figura 6.15.** Espectros elipsométricos de películas de NiO<sub>x</sub> térmico a  $T = 450$  °C, en función del tiempo de tratamiento.

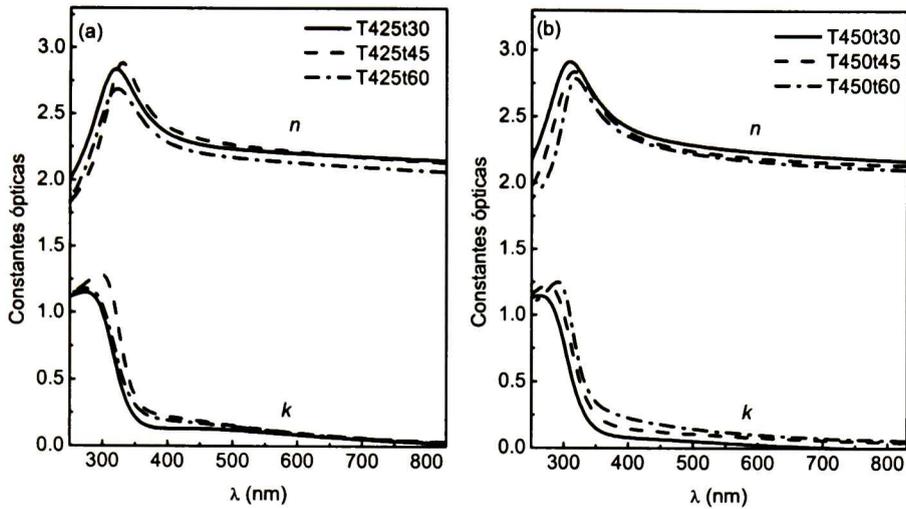
En la Figura 6.16 se muestran los espectros de  $R$  y  $T$  correspondientes a las películas tratadas a temperaturas en a) a 425 °C, y en b) a 450 °C, ambas temperaturas en tiempos de exposición de 30, 45 y 60 min. En la figura a) la reflectancia de las películas presentan

el mismo número de oscilaciones de interferencia, solo con desplazamientos en sus mínimos, la transmitancia es similar para los tiempos considerados. En la figura b) las películas presentan casi la misma reflectancia y transmitancia, para los tiempos de oxidación de 45 y 60 min, alcanzándose la oxidación total de las películas.



**Figura 6.16.** Efecto del tiempo de tratamiento en las mediciones  $R$  y  $T$  de la película Ni/Vidrio tratada térmicamente a) 425 °C y b) 450 °C.

En la Figura 6.17 se muestran las correspondientes constantes ópticas de las películas tratadas térmicamente cuyos espectros ópticos –elipsométricos,  $R$  y  $T$ , se mostraron en las figuras 6.14- 6.16. En la Figura 6.17 (a) se aprecia que alrededor de los 400 nm, el coeficiente de extinción tiende a incrementarse con el tiempo de tratamiento, el índice de refracción es ligeramente menor para la muestra tratada durante 60 min. En la Figura 6.17 (b) se muestran las constantes ópticas correspondientes a un tratamiento de 450 °C en tiempos de 30, 45 y 60 min, se observa que a mayor tiempo de tratamiento las películas tienden a ser más absorbentes en el intervalo visible, se observa también que con el tiempo de tratamiento a esa temperatura el índice de refracción disminuye, para toda longitud de onda considerada en este intervalo espectral.



**Figura 6.17.** Constantes ópticas en películas de NiO térmico (a)  $T = 425$  °C y (b)  $T = 450$  °C, en función del tiempo de tratamiento.

Los resultados de DRX, para estas películas analizadas se muestran en la Figura 6.18. Los rayos X en a) que corresponden a la película expuesta a una temperatura de oxidación de  $T = 425$  °C, muestran una intensidad relativa similar entre los planos principales del NiO (111) y (200) situados en  $2\theta = 37.3$  y  $43.2^\circ$  para todos los tiempos considerados, mostrando el comportamiento del NiO en polvo. La Figura 6.18 (b) muestra los difractogramas para las películas tratadas para una  $T = 450$  °C, en los tiempos de tratamiento de 30, 45 y 60 min. En todos los casos se observan planos que caracterizan una película de NiO. El tamaño de grano cristalino es prácticamente el mismo únicamente cambian al distribuirse de una orientación azarosa a una orientación preferencial (200). El tratamiento térmico de 450 °C, en los tiempos de 45 y 60 min favorece esta orientación preferencial. Según las constantes ópticas, las películas cuya orientación preferencial es 200, resultan ser más absorbentes, con un corrimiento en el borde de absorción a longitudes de ondas largas. En función de estos resultados y los obtenidos en la cinética de oxidación, estas películas presentan una transformación completa de Ni a NiO y en esta oxidación se obtiene un tamaño de grano cristalino de NiO menor a los 20 nm.

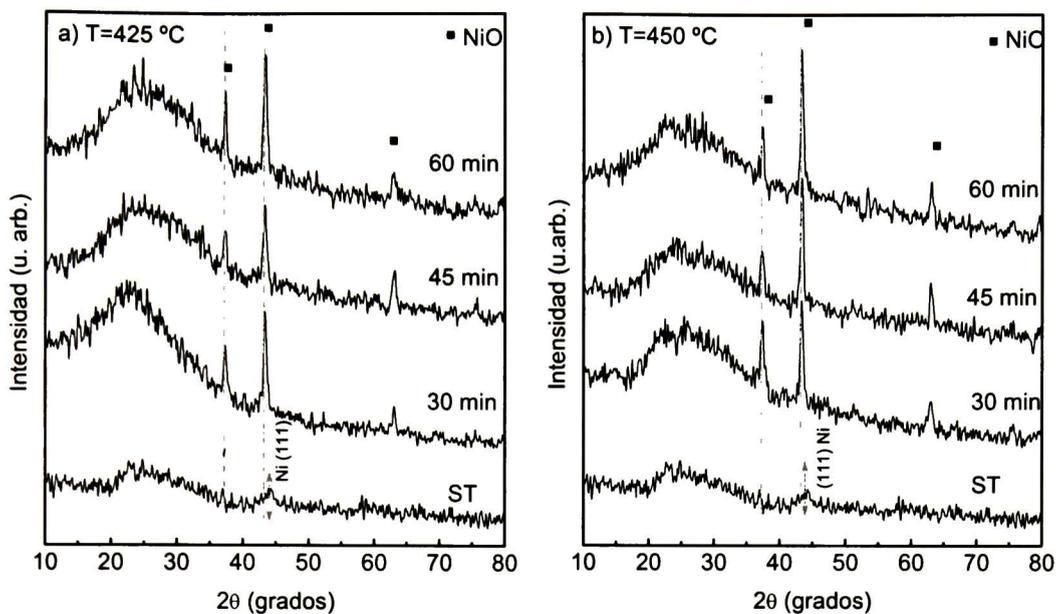


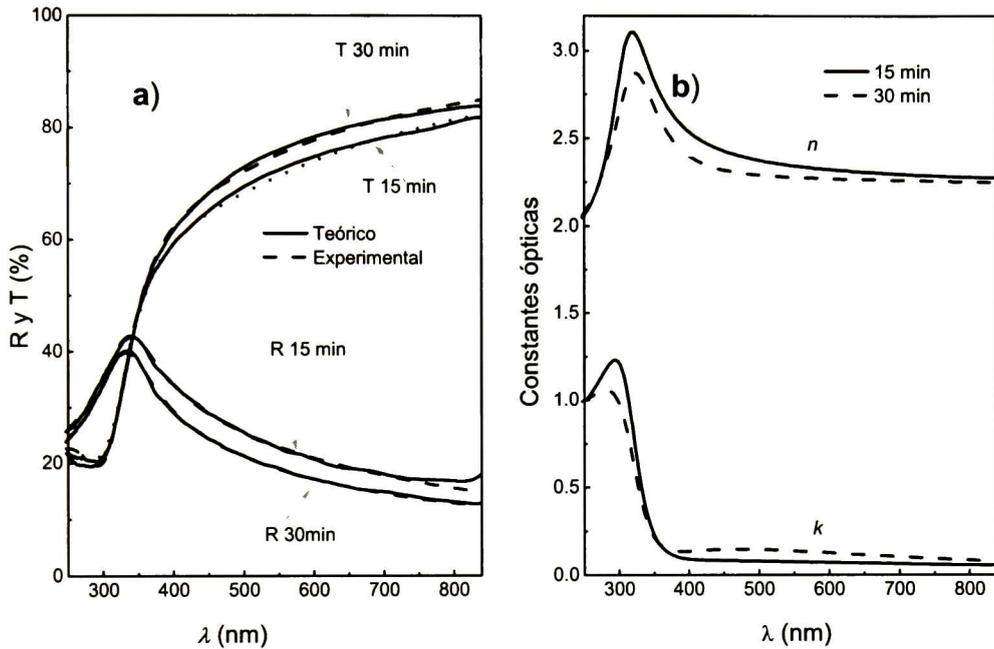
Figura 6.18. Patrón de DRX en películas de NiO/vidrio térmico, (a)  $T=425$  y (b)  $T=450$  °C, ambas a en función del tiempo de tratamiento.

### 6.2.3 Oxidación de Níquel/Cuarzo

Para corroborar los cálculos de las constantes ópticas de la película de NiO térmico obtenida sobre vidrio, y eliminar las interferencias provocadas por los bordes de absorción tanto de la película de NiO como del sustrato de vidrio, esto debido a que ambos absorben cercanos a la misma longitud de onda se procede a depositar níquel metálico sobre cuarzo y encontrar de esta manera las constantes ópticas típicas del NiO térmico.

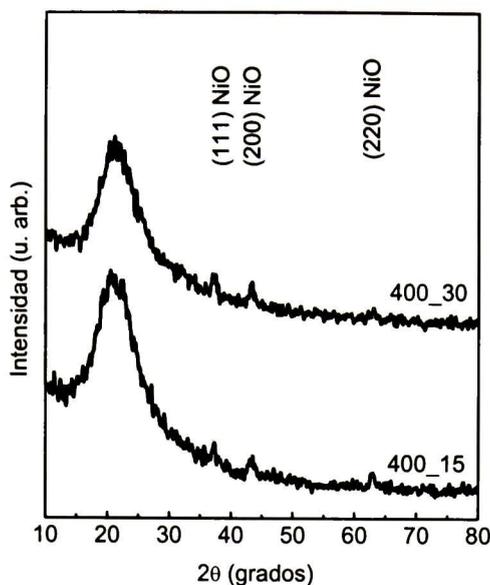
La Figura 6.19 (a) presenta los espectros  $R$  y  $T$  de una película de níquel crecida en 1 min de erosión a una potencia de 40 watts tratada a una temperatura de  $T = 400$  °C por tiempos de 15 y 30 min. En esta figura puede observarse un máximo en  $R$  en los 350 nm para las dos películas y la transmitancia en  $\lambda$  cortas coinciden en ambas mediciones, esta región es donde absorbe la película de NiO. En esta misma figura se presentan los mejores ajustes generados por el modelo NiO/Cuarzo, con lo cual se determinó un grosor de 27.5 y 28.5 nm para los tiempos 15 y 30 min, respectivamente. Esta variación muy probablemente esté relacionada a la geometría de depósito, debido a que las muestras

corresponden a diferentes regiones de la película obtenida. En la Figura 6.19 (b) se muestran las constantes ópticas correspondientes. El tiempo de tratamiento introduce cambios aparentes relacionados en las constantes ópticas, debido a una reflexión interna mayor en la película tratada por 30 min, el índice de refracción se desplaza ligeramente a valores bajos, esto mismo se manifiesta como un incremento ligero en absorbancia.



**Figura 6.19.** (a) Mediciones y ajustes de  $R$  y  $T$ , (b) Constantes ópticas, en películas de Ni/cuarzo tratadas térmicamente a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  en función del tiempo de tratamiento.

La Figura 6.20, muestra los difractogramas de NiO/Cuarzo, con la banda del sustrato y los planos característicos del NiO, indicando la existencia únicamente de esta fase.



**Figura 6.20.** DRX en función del tiempo de tratamiento, sobre la película de Ni/cuarzo obtenida en un  $t_e = 1$  min a tratada térmicamente a  $T = 400$  °C.

#### 6.2.4 Oxidación Térmica de Níquel sobre Sustratos Aislantes: Mediante el Mecanismo de Difusión de Ni en NiO por Frontera Grano

La oxidación térmica del níquel obtenida experimentalmente en las dos secciones anteriores, sobre sustratos aislantes: vidrio y cuarzo ambos transparentes en la región espectral del UV-VIS al igual que el NiO, son usados como soporte mecánico. Las propiedades ópticas son estudiadas en esa región. La oxidación ocurre cuando el níquel metálico reacciona con una atmósfera que oxida bajo la fuerza impulsora de la energía libre de la formación del óxido. Una escala continua de óxido se puede formar en la superficie del metal. Esto tiene la capacidad de crear una barrera de potencial entre el metal y el ambiente, pero la protección e integridad mecánica depende de la razón de transporte de los reactantes a través de la capa de óxido. Una vez que la escala de la barrera del óxido se haya formado, su crecimiento continúa a la temperatura considerada de 380 a 450 °C mediante una difusión iónica con migración simultánea de defectos

electrónicos (considerando que la escala del óxido no se agrieta de modo que las moléculas del gas puedan penetrar directamente al metal subyacente). Para un óxido continuo, adherente, y compacto en el cual los defectos electrónicos se difundan más fácilmente que los defectos iónicos, la razón de oxidación y su crecimiento es gobernado por la difusión de las especies iónicas que se mueven más rápidamente.

El flujo del material a través de la escala del óxido en el tiempo  $t$  es entonces inversamente proporcional a su grosor  $x$ , dando por resultado la ley parabólica<sup>79</sup>

$$x^2 = k_p t \quad (6.6)$$

La constante parabólica,  $k_p$ , se puede relacionar con los coeficientes de difusión en la red de la película.

Analizando el óxido a nivel microestructural, éste presenta una estructura de grano característico, poros, dislocaciones, grietas. En las temperaturas menores que  $T_m/2$ , donde  $T_m$  es el punto de fusión del óxido de níquel formado, el cual se oxidó más rápidamente de como lo predice la teoría de Wagner, claramente se demuestra que la razón de oxidación no se realiza por difusión en la red. Esas razones de oxidación relativamente rápida han sido atribuidas a la existencia de caminos de difusión de “corto circuito” tales como fronteras de grano, dislocaciones, porosidades en la red y rupturas. La difusión es más rápida a lo largo de esas rutas que a través de la red y tiende a dominar el proceso de oxidación a temperaturas bajas e intermedias. Si las fronteras de grano son las que dominan los caminos de corto circuito, entonces la estructura de grano, tamaño inicial y crecimiento del grano son sumamente importantes ya que ellos efectivamente controlan la razón de oxidación.

Al realizar la oxidación térmica del níquel el único óxido formado es el NiO, con una estructura cristalina cúbica del tipo NaCl y la cual presenta deficiencias metálicas con los defectos predominantes como los sitios catiónicos de vacancias de níquel. La razón de oxidación del níquel es controlado por la difusión hacia el exterior de cationes de níquel por el mecanismo de vacancia a través de la capa de NiO.

La constante de razón parabólica  $K_p$  se predice

$$k_p = 6.4 \left( D_{Ni}^* \right)^{1/2} \quad (6.7)$$

por la teoría de Wagner.  $(D_{Ni}^*)^n$  es el coeficiente de autodifusión para Ni en NiO a una presión parcial de oxígeno en la interface óxido-atmósfera.

La razón de oxidación observada puede ser considerada cuantitativamente por la difusión de fronteras de grano de los cationes de níquel a través del NiO. La constante de razón parabólica predicha, tomando en cuenta ambas difusiones, por fronteras de grano así como a través de la red para un arreglo de red de fronteras idealizado.

$$k_p \approx 6.4 \left\{ D_L^* + \frac{2(D_{gb}\delta)^*}{G_t} \right\} \quad (6.8)$$

donde  $D_L$  es el coeficiente de difusión de la red,  $D_{gb}$  el coeficiente de difusión de frontera, \* denota coeficientes de difusión,  $\delta$  es el ancho de la frontera y  $G_t$  es el tamaño de grano en un tiempo  $t^{80}$ .

La evidencia cuantitativa para controlar la razón de oxidación del níquel por la difusión de fronteras de grano es soportado por un cuerpo considerable de evidencias cualitativas centrada alrededor de la anisotropía de oxidación y los efectos de preparación de la superficie.

Varios investigadores han observado como la película de óxido inicial aumenta, la anisotropía de la razón de oxidación entre diferentes caras del cristal que soporta al metal.<sup>81,82,83</sup> Esto se piensa que está asociado con el tamaño de los cristalitas en la película delgada y las relaciones epitaxiales con el sustrato. Cuanto más pequeños son los cristalitas más grande es la frontera de grano, el medio por el cual la difusión es más rápida a través de la película, y por lo tanto la oxidación también es más rápida. Por tal razón, la oxidación térmica total se logra sobre este tipo de sustratos considerados, con una constante de razón parabólica  $k_p = 6.9 \times 10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ , como se especificó en la cinética de oxidación.

### 6.2.5 Oxidación de Níquel/ITO

Una vez determinadas las condiciones para formar por oxidación térmica el sistema NiO<sub>x</sub>/vidrio, se procedió a lograr su obtención sobre un sustrato de vidrio recubierto con ITO (InO:Sn), depositando una película de níquel metálico de 3 min de erosión a una

potencia de 40 watts. La película de ITO tiene un grosor de 130 nm, sus propiedades ópticas y estructurales fueron reportadas con anterioridad.<sup>65</sup>

### 6.2.5.1 El Contacto Metal-Semiconductor

Los primeros dispositivos semiconductores prácticos fueron los contactos metal-semiconductor en la forma de un rectificador de contacto, esto es, una capa metálica sobre una superficie semiconductor. Este dispositivo tuvo muchas aplicaciones a partir de 1904. En 1938, Schottky sugirió que el comportamiento del rectificador pudiera ser a partir de una barrera de potencial como un resultado de las cargas espaciales estables en el semiconductor. El modelo a partir de esta consideración es conocido como la *barrera de Schottky*. Los contactos metal-semiconductor también pueden ser no rectificante, esto es, el contacto tiene una resistencia despreciable sin importar la polaridad del voltaje aplicado. Tales contactos son llamados *contactos óhmicos*. Los dispositivos semiconductores así como los circuitos integrados necesitan contactos óhmicos para hacer las conexiones a otros dispositivos en un sistema electrónico. Consideremos el diagrama de las bandas de energía y las características corriente-voltaje del rectificador óhmico y los contactos metal-semiconductor.

La Figura 6.21 (a) muestra el diagrama de la banda de energía del metal níquel adyacente a un semiconductor tipo *n* ITO, aislados entre sí. Para este caso la altura de la barrera  $q\phi_{Bn}$  es simplemente la diferencia entre la función de trabajo del metal y la afinidad electrónica del semiconductor:

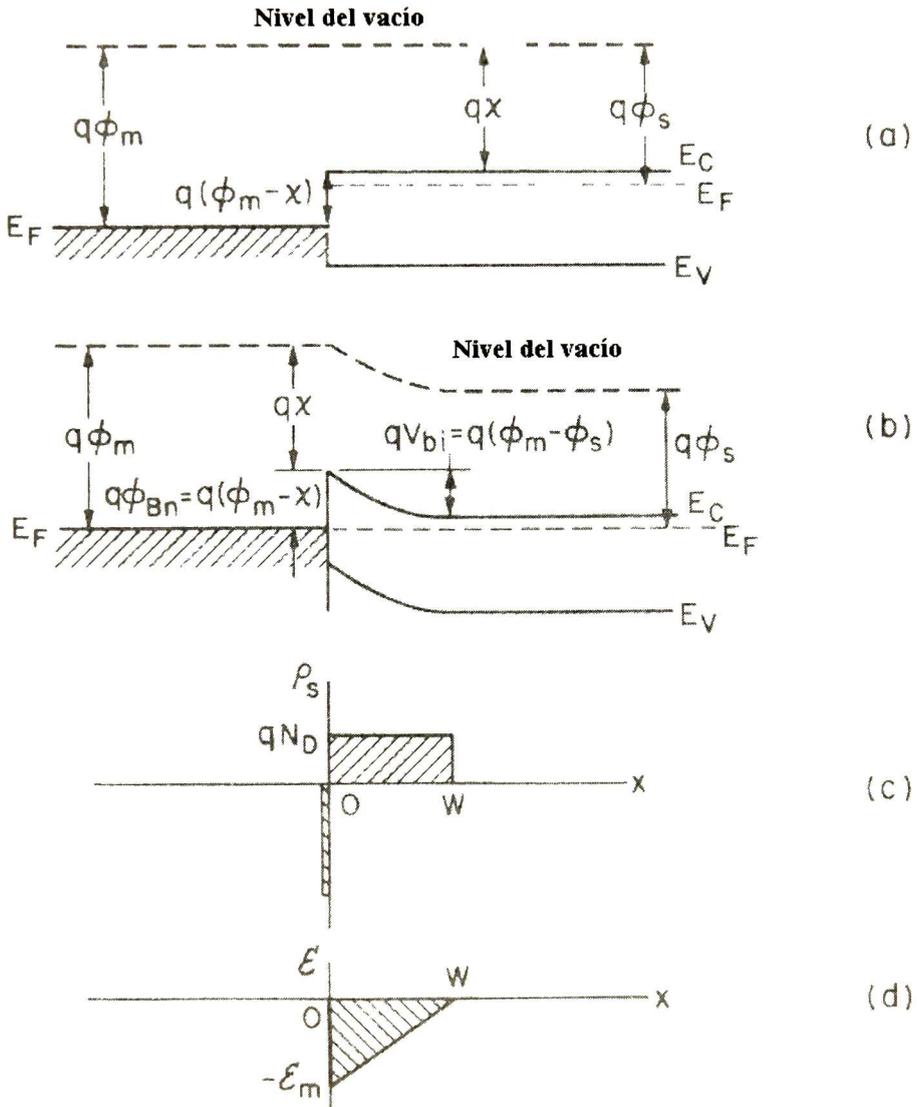
$$q\phi_{Bn} = q(\phi_m - \chi) \quad (6.9)$$

Para un contacto ideal entre un metal y un semiconductor tipo *p*, la altura de la barrera  $q\phi_{Bp}$  puede es,

$$q\phi_{Bp} = E_g - q(\phi_m - \chi) \quad (6.10)$$

donde  $E_g$  es el gap del semiconductor. Entonces, para un semiconductor dado y para cualquier metal, la suma de las alturas de la barrera de potencial en sustratos tipo  $n$  o tipo  $p$  se espera que sean igual al gap

$$q(\phi_{Bn} - \phi_{Bp}) = E_g \quad (6.11)$$

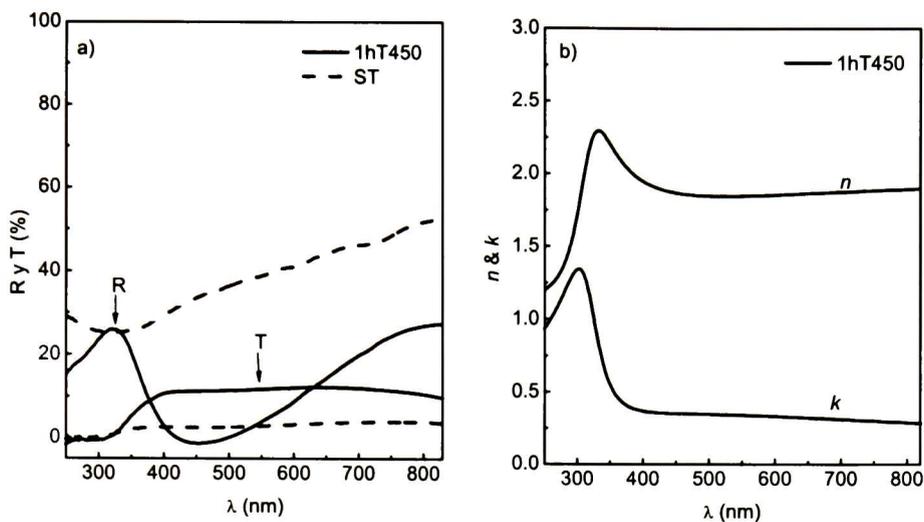


**Figura 6.21.** (a) Diagrama de banda de energía de un metal aislado adyacente a un semiconductor tipo  $n$  aislado bajo condiciones fuera del equilibrio, (b) Diagrama de banda de energía de un contacto metal semiconductor en equilibrio térmico, (c) Distribución de carga, (d) Distribución de campo eléctrico.

La Figura 6.21 (c) muestra la distribución de carga de un metal en contacto con un semiconductor tipo  $n$  con una carga superficial (negativa) en el metal y una carga espacial opuesta (positiva) en el semiconductor. Esta distribución de carga es idéntica a la unión  $p^+ - n$ , con una distribución de campo eléctrico idéntico a la Figura 6.21 (d)

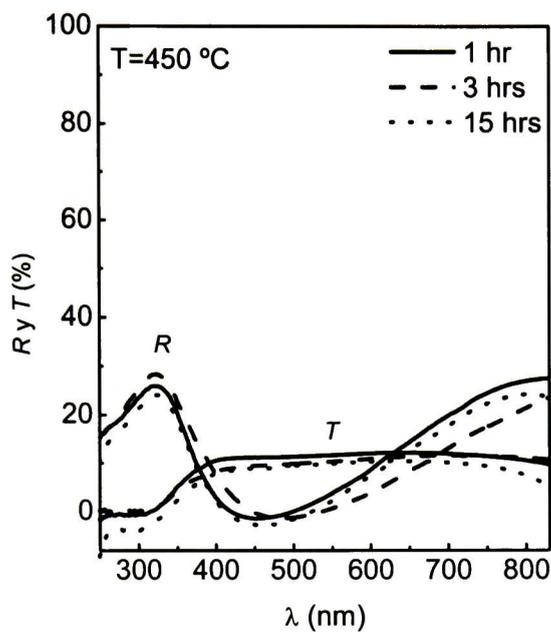
### 6.2.5.2 Oxidación Superficial

En la Figura 6.22 se muestran los espectros  $R$  y  $T$  correspondientes al sistema Ni/ITO/vidrio antes y después del tratamiento térmico a 450 °C por 1 hr. Antes del tratamiento se observa una alta reflectancia y cero transmitancia, mientras que después del tratamiento, la reflectancia presenta dos oscilaciones de interferencia y una transmitancia del 10 %. De acuerdo con resultados anteriores de esta sección, las condiciones del tratamiento debieran ser suficientes para oxidar completamente la capa de Ni depositada, exhibiendo  $T$  y  $R$  oscilaciones de interferencia con valores altos de  $T$ . Sin embargo, los resultados de la Figura 6.22 (a) indican una oxidación parcial, lo cual se puede representar por un sistema aire/NiO/Ni/ITO/vidrio, con un espesor de 30 nm para el NiO y con las constantes ópticas mostradas en la Figura 6.22 (b). En esta figura se puede observar que  $n$  y  $k$  presentan características diferentes a las encontradas previamente, siendo notorio el alto valor de  $k$  para  $\lambda > 400$  nm.

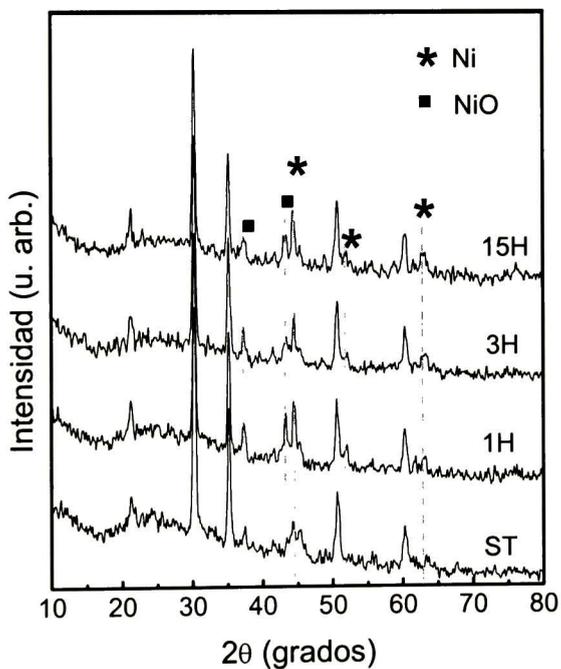


**Figura 6.22.** (a) Mediciones de  $R$  y  $T$  en película parcialmente oxidada y sin tratamiento térmico, (b) Constantes ópticas correspondientes a la película parcialmente oxidada.

Ante este resultado, la muestra se expuso a la misma temperatura por tiempos mayores sin observarse cambios significativos como se observa en los espectros ópticos de la Figura 6.23, para 1, 3 y 15 hrs. Puede observarse que prácticamente los espectros son similares entre sí, independientemente del tiempo de tratamiento térmico, la transmitancia para estas muestras es muy baja de lo que se infiere que existe una capa que resulta opaca, como lo es la capa metálica de níquel. Mediante difracción de rayos X, en la Figura 6.24 se muestran los planos característicos del Ni, NiO e ITO, los primeros señalados con los símbolos \* y  $\blacksquare$ , mientras que los no etiquetados corresponden al ITO; estos resultados permiten considerar que el sistema está compuesto por esas tres películas NiO/Ni/ITO.



**Figura 6.23.** R y T de películas de níquel térmicamente tratadas a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  en función del tiempo de tratamiento.



**Figura 6.24.** DRX de películas Ni/ITO, tratadas térmicamente a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  en función del tiempo de tratamiento.

**Tabla 6.1.** Grosos calculados de las películas en el tratamiento térmico de NiO/ITO.

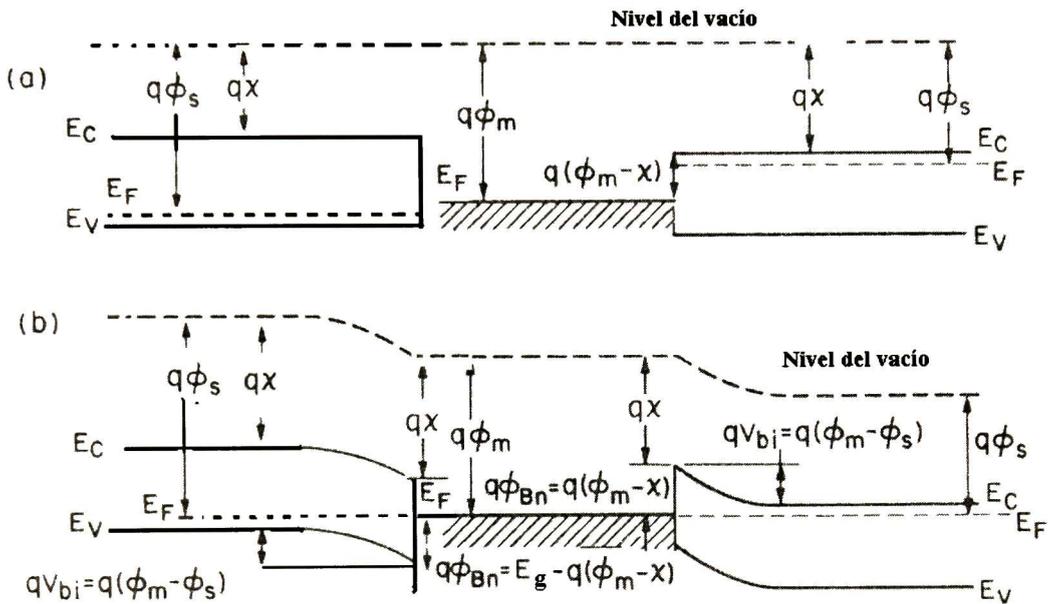
<b>MUESTRA</b>	<b>GROSOR DE NÍQUEL (nm)</b>	<b>GROSOR DE ÓXIDO DE NÍQUEL (nm)</b>
<b>ST</b>	66.9	
<b>1HT450r</b>	25	51.9
<b>3HT450</b>	26.5	56.0
<b>15HT450</b>	24.8	58.0

Modelando de manera apropiada este sistema de películas, y empleando las mediciones ópticas de la Figura 6.23, se calculan los grosos del NiO y del Ni, mismos que se concentran en la Tabla 6.1. En ella se observa que en promedio existe una película de 25 nm de níquel por oxidar, cuyo grosor es menor a la capa de óxido formada. En la película metálica contenida entre el ITO y el NiO, sobre su superficie: interface metal-oxido se concentra una densidad de carga superficial, cuyo grosor es pequeño comparado con la capa de óxido, es decir que  $x_0 < X$ , en estas condiciones se obtiene una razón de crecimiento bajo del tipo logarítmico, siendo este proceso de oxidación muy lento.

La razón de crecimiento lento o para fines prácticos inhibición del proceso, fue un resultado totalmente inesperado el cual mereció especial atención, por ello es necesario considerar la formación de alguna barrera de potencial que inhibe la oxidación de níquel depositado sobre ITO.

El ITO es un semiconductor tipo  $n$  con una alta concentración de electrones del orden de  $10^{20}$  a  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$ , los que tienden a migrar con facilidad a través de la estructura cristalina del níquel debido a su naturaleza metálica, incrementando su conductividad, y depositándose sobre su superficie un exceso de carga en la interface metal-óxido, razón por la cual, se tiene un gradiente de potencial que domina sobre la superficie del óxido debido a que el óxido de níquel tiene una conductividad tipo  $p$ , generando una unión tipo  $n-p$  con una caída en el potencial. Mientras que en la superficie, el campo eléctrico generado por la capa de adsorción de oxígeno y el NiO formado es de signo contrario y menor al campo eléctrico generado por la densidad superficial de carga. Razón por la cual se inhibe el crecimiento.

Para el sistema aire/NiO/Ni/ITO/vidrio, centrándose en las capas sólidas NiO/Ni/ITO; se puede describir como la heterounión de un semiconductor tipo  $p$ , una capa metálica y un semiconductor tipo  $n$ . Considerando sus interfaces como *barrera de Schottky*, de dos rectificadores acoplados, con las energías: de afinidad electrónica, su ancho de banda prohibida, función de trabajo, etc, como se muestra el esquema de la Figura 6.25.



**Figura 6.25.** Diagrama de banda de energía para el sistema: NiO/Ni/ITO (a) independientes entre sí, (b) en equilibrio térmico.

Donde *la función de trabajo* está definida como la energía requerida para remover un electrón desde el nivel de Fermi  $E_F$  a una posición justo fuera del material (el nivel de vacío). *La afinidad electrónica* es la energía requerida para remover un electrón desde el mínimo de la banda de conducción  $E_C$  al nivel de vacío. La diferencia en energía de los ejes de la banda de conducción en los dos semiconductores es representado por  $\Delta E_C$ , y la diferencia en energía en los ejes de la banda de valencia es representado por  $\Delta E_V$ .

En las interfaces se acumula una densidad de carga superficial sobre cada uno de los semiconductores, en el primero una carga negativa y en el segundo una carga positiva; formando un capacitor, cuya carga acumulada dependerá del grosor de esta capa, el níquel. Los electrones del níquel es más difícil extraerlos ya que presenta una función de

trabajo mayor que la del ITO:  $5.15 \text{ eV} > 4.8 \text{ eV}$ , esto en condiciones fuera del equilibrio, pero ambos en una heterounión se tiene que la función de trabajo del NiO/ITO se incrementa a  $5.4 \text{ eV}$ , mientras que depositado sobre vidrio tiene un valor de  $5.27 \text{ eV}$ .<sup>84</sup> Estos cambios generados están en función del tiempo de depósito, tal como ocurrió en los 3 min de depósito lo cual puede estar relacionado con el crecimiento del cristal y la flexión de la banda en la interface que varía dependiendo del sustrato.

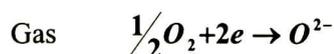
El níquel presenta un potencial constante, con un campo eléctrico menor que el formado en el óxido respecto al aire. Reduciendo el grosor de la capa de níquel, la carga acumulada por el capacitor es pequeña comparada con la densidad de carga superficial acumulada en las interfaces. De estas cargas resulta fácil saltar la barrera, generando un puente continuo, del níquel al óxido de níquel. Este efecto se puede constatar en la oxidación térmica

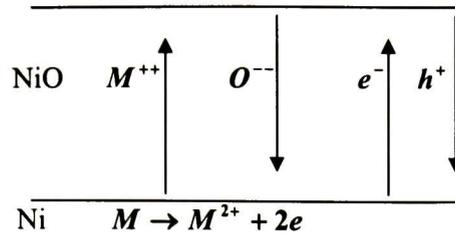
Para elucidar lo anterior, durante la difusión de especies eléctricamente cargadas, sus flujos están determinados por los gradientes en el potencial químico y por los campos eléctricos desarrollados por cargas espaciales. En general para cualquier especie  $i$  (o defecto) difundiéndose la densidad de corriente está dada por:

$$J_i = \frac{D_i C_i}{kT} \left[ -\frac{d\mu_i}{dx} + q_i E \right] \quad (6.12)$$

donde  $C_i$  es su concentración (número de partículas por unidad de volumen),  $\mu_i$  su potencial químico ( $kT \ln C_i + \text{cte}$ , para partículas ideales que no interactúan),  $D_i$  su coeficiente de difusión, y  $q_i$  su carga (o carga efectiva en caso de un defecto). Para campos tales que  $qEa \gg kT$ , donde  $a$  es la distancia del salto iónico, se inhibe el proceso de oxidación total.

La Figura 6.26 muestra las diferentes especies que puede transportar la película de NiO durante la oxidación del Ni. En general el óxido de níquel puede ser considerado como un compuesto que tiene un enlace predominantemente iónico, lo cual es apropiado para considerar el transporte de iones y de electrones por separado. Si el transporte de iones metálicos domina sobre iones de oxígeno, o si las corrientes electrónicas son generadas por electrones o huecos depende del defecto puntual generado durante el transporte y de la estructura del óxido.





**Figura 6.26.** Esquema de representación de difusión de especies a través de una película de Ni parcialmente oxidada.

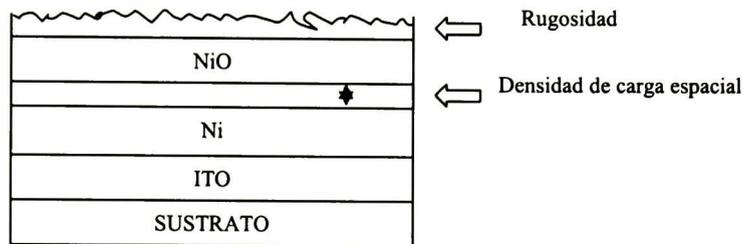
Como se ha mencionado, la inhibición del proceso de oxidación se asocia a la formación de una densidad de carga espacial por una alta concentración de defectos, lo cual se representa en la Figura 6.27, En este caso se considera que el ITO contribuye a dicha densidad de carga espacial o barrera de difusión con electrones de exceso. Debido a que no existe un equilibrio de difusión de las diferentes especies químicas en la interfaces NiO/Ni y aire/NiO, habiendo una mayor concentración en la primera que en la segunda, entre ambas interfaces existe un potencial, que compite con la densidad de concentración de carga espacial acumulada sobre la interface interior NiO/Ni. El potencial entre las interfaces disminuye con la distancia como  $1/r$  si es mayor que el potencial de la densidad de carga acumulada, lo cual no permite la migración de partículas o bien se requiere una energía mayor para promover una carga hacia el interior del NiO.

Las barreras de difusión son capas de películas delgadas usadas para prevenir que dos materiales entren en contacto directo para evitar reacciones entre ellas. Las capas de pintura y electro-depósitos son ejemplos de barreras prácticas empleadas para proteger los materiales subyacentes del ataque atmosférico. En una forma similar, las barreras de difusión son usadas en los sistemas metalizados de películas delgadas. Idealmente, una barrera X, emparedada entre dos materiales A y B puede poseer los siguientes atributos<sup>1</sup>

- Puede constituir una barrera cinética para el cruce de A y B. En otras palabras la difusividad de A y B en X es pequeña.
- Ser estable termodinámicamente con respecto a los materiales A y B, empleándose a altas temperaturas. Es decir, la solubilidad de X en A y B pudiera ser pequeña.

- Adherencia alta y baja resistencia de contacto con A y B y poseer una alta conductividad térmica y eléctrica.

Si el grosor de la densidad de carga espacial es menor al grosor del NiO formado, y por lo tanto presenta un campo eléctrico mayor al campo generado entre el oxígeno adsorbido superficialmente y el níquel, el proceso de oxidación se inhibe o bien tiende a ser demasiado lento.



**Figura 6.27.** Esquema de representación de película de Ni parcialmente oxidada.

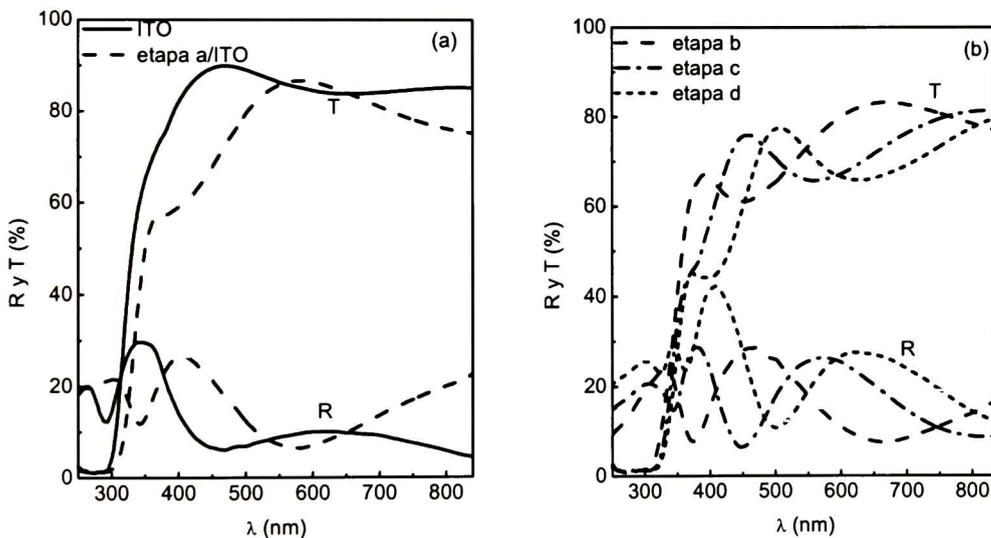
En la Tabla 6.2 se muestran las energías características de los materiales involucrados, lo cual determina la facilidad o no de la difusión de las diferentes partículas analizadas.

**Tabla 6.2.** Energías características para los materiales del sistema NiO/Ni/ITO.

	NiO	Níquel	ITO
Afinidad electrónica	1.455 eV	1.160 eV	4.1 eV
Función de Trabajo	5.2 eV	5.01 eV	4.8 eV
Ancho de banda	3.8 eV		3.6 eV
Parámetro de red	4.195 Å	3.5238 Å	10.16 Å
Densidad	6.67 g/cm <sup>3</sup>	8.9 g/cm <sup>3</sup>	7.180 g/cm <sup>3</sup>

### 6.2.5.3 Oxidación Total

Al inhibirse la oxidación térmica en películas de Ni depositadas por 3 min sobre ITO, por el efecto de carga espacial, se consideró realizar depósitos de Ni por 1 min y oxidando a 450 °C por 1 hora, lo que constituye la etapa a. Repitiendo la etapa a dos o tres veces conduce a las etapas b y c, respectivamente. En la Figura 6.28 se muestran los espectros de *R* y *T* para dichas etapas a, b y c. La etapa d esta compuesta por la etapa a más un depósito de Ni por 2 min y tratamiento a 450 °C por 1 h. En la Figura 6.28 (a) se presentan las mediciones de *R* y *T* del sustrato ITO/vidrio y la obtenida del proceso a, NiO/ITO/vidrio, cuyos espectros presentan un corrimiento en las oscilaciones de interferencia debido a la capa de NiO. La alta transmitancia de este sistema, mayor al 80%, indica que el Ni ha sido oxidado efectivamente. Se observa también que el borde de absorción se desplaza a longitudes de ondas largas.

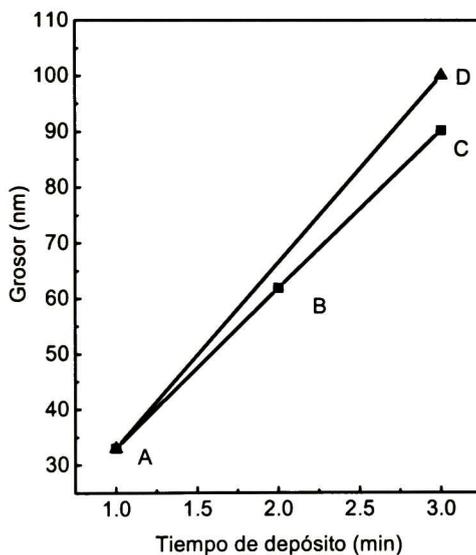


**Figura 6.28.** Mediciones de *R* y *T* en función del (a) Sustrato y NiO en la etapa a, (b) NiO térmico obtenido en las etapas; b, c y d.

En la Figura 6.28 (b) se muestran los espectros *R* y *T* de las etapas b, c y d, los cuales presentan un desplazamiento de las oscilaciones de interferencia hacia mayores longitudes de onda, debido al incremento del grosor de la capa de NiO obtenida. Para la etapa d, aún cuando el grosor del níquel depositado en el segundo depósito es del orden

de 60 nm logra oxidarse totalmente sobre una etapa a previa. De esto se puede concluir que en capas delgadas de níquel sobre ITO el efecto de carga espacial durante la oxidación puede transitar, lográndose la oxidación total. Así mismo, en los sistemas Ni//NiO/ITO/vidrio la capa de NiO previamente formada, que es un excelente conductor de huecos y el cual presenta una función de trabajo similar, los electrones de níquel se promueven fácilmente a la banda de conducción del óxido de níquel y de manera más rápida se oxida totalmente la película.

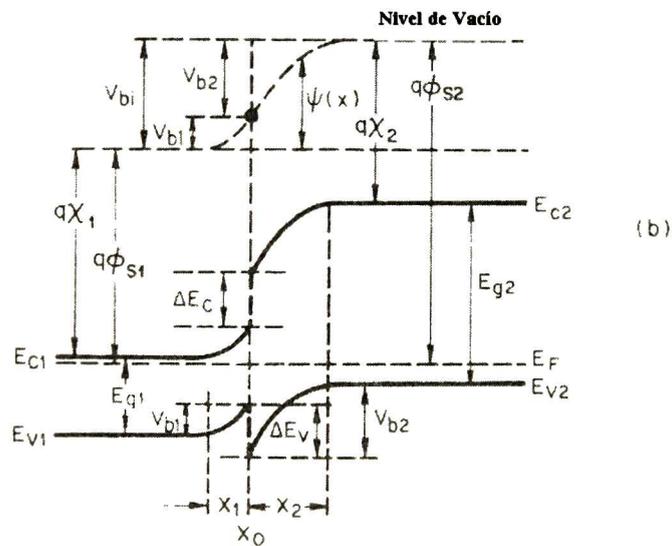
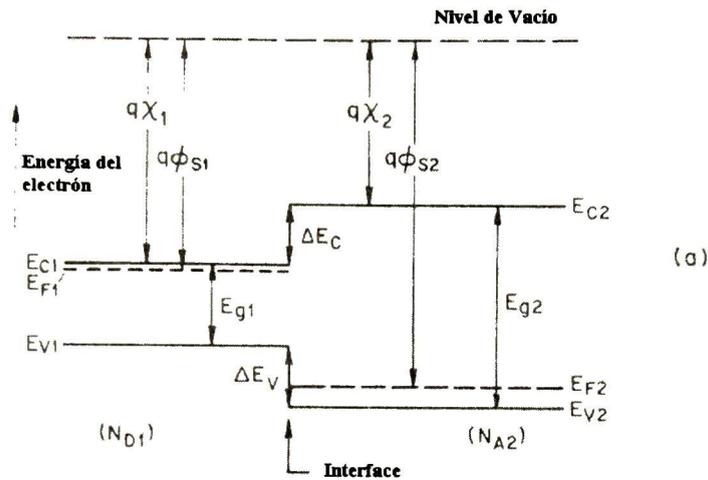
Los grosores del NiO térmico obtenido sobre ITO durante las etapas a, b y c, se presentan en la Figura 6.29, donde se aprecia un crecimiento proporcional debido a que el incremento del grosor es similar en cada una de esas etapas, la etapa d genera un grosor de NiO similar al de la etapa c.



**Figura 6.29.** Grosor de las películas de NiO<sub>x</sub>/ITO térmico, en función de los procesos acumulados.

Considerando el caso de estas películas como una heterounión, misma que está definida como una unión formada entre dos semiconductores similares, tales como el NiO tipo *p* sobre ITO tipo *n*. Las heterouniones presentan características únicas que no estén fácilmente disponibles de las uniones convencionales *p-n*. Las heterouniones han sido estudiadas desde 1951, y han tenido múltiples aplicaciones especialmente en dispositivos fotónicos.

La Figura 6.30 (a) muestra el diagrama de la banda de energía de dos piezas aisladas de semiconductores previas a la formación de la heterounión. Los dos semiconductores son considerados que tienen diferentes gap de energía  $E_g$ , diferentes permitividades dieléctricas  $\epsilon_s$ , diferentes funciones de trabajo  $q\phi_s$  y diferentes afinidades electrónicas  $q\chi$ . La figura a muestra que  $\Delta E_C = q(\chi_1 - \chi_2)$ .



**Figura 6.30.** (a) Diagrama para dos semiconductores aislados. (b) Diagrama de bandas de energía de una heterounión ideal n-p en equilibrio térmico.

En la Figura 6.30 (b) muestra el diagrama de bandas en el equilibrio de una heterounión ideal formada entre esos semiconductores. En este diagrama se considera que existen un número despreciable de trampas o centros de generación–recombinación en la interface de dos semiconductores similares. Esta consideración es válida solamente cuando las heterouniones son formadas entre semiconductores con constantes de red muy cercanas entre sí. Hay dos requisitos básicos en la construcción del diagrama de bandas de energía: 1) El nivel de Fermi debe ser el mismo en ambos lados de la interface en equilibrio térmico, y 2) el nivel de vacío debe ser continuo y paralelo a los ejes de las bandas. Debido a esos requisitos, la discontinuidad en los ejes de la banda de conducción  $\Delta E_C$  y los ejes de la banda de valencia  $\Delta E_V$  no serán afectados por el dopamiento a lo largo del ancho del gap y la afinidad electrónica  $q\chi$  no son funciones del dopamiento (es decir como un semiconductor no degenerado). La construcción total del potencial  $V_{bi}$ , es igual a la suma de los potenciales parciales contruidos ( $V_{b1}+V_{b2}$ ), donde  $V_{b1}$  y  $V_{b2}$  son los potenciales electrostáticos en equilibrio de los semiconductores 1 y 2, respectivamente. El ancho de los agotamientos y capacitancia en una condición intrínseca arbitraria, puede ser obtenido resolviendo la ecuación de Poisson para el paso de la unión de un lado a otro de la interface. Una condición frontera es la continuidad del desplazamiento eléctrico, esto es,  $\epsilon_1\xi_1 = \epsilon_2\xi_2$  donde  $\xi_1$  y  $\xi_2$  son los campos eléctricos en la interface ( $x = x_0$ ) en los semiconductores 1 y 2, respectivamente. Obtenemos

$$\begin{aligned}
 x_1 &= \left[ \frac{2N_{A2} \epsilon_1 \epsilon_2 (V_{bi} - V)}{qN_{D1} (\epsilon_1 N_{D1} + \epsilon_2 N_{A2})} \right]^{1/2} \\
 x_2 &= \left[ \frac{2N_{D1} \epsilon_1 \epsilon_2 (V_{bi} - V)}{qN_{A2} (\epsilon_1 N_{D1} + \epsilon_2 N_{A2})} \right]^{1/2}
 \end{aligned} \tag{6.13}$$

y

$$C = \left[ \frac{qN_{D1}N_{A2} \epsilon_1 \epsilon_2}{2(\epsilon_1 N_{D1} + \epsilon_2 N_{A2})(V_{bi} - V)} \right]^{1/2} \tag{6.14}$$

donde  $V = V_1 + V_2$ .

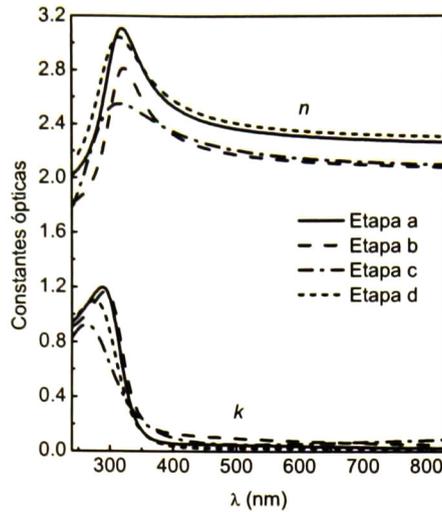
Con esta posibilidad de obtener una capa de NiO estable sobre ITO, en el proceso de oxidación del níquel, dicha capa de NiO permite proteger en primer lugar la superficie de impurezas y sirve además de máscara en el proceso de difusión posterior. Si la capa de níquel es muy pequeña, de manera casi instantánea sus portadores reaccionan con el oxígeno generando la primera capa de óxido convirtiéndose ésta en el medio de difusión de las especies de níquel y oxígeno contribuyendo a la oxidación superficial. En esta situación existe un campo eléctrico estacionario de tal manera que en una dirección y otra los defectos provocan una densidad de corriente estacionaria. En esta forma de oxidación por etapas, en la etapa a el NiO térmico formado enmascara al ITO, no permitiendo la difusión de electrones del ITO. Así se muestra en el esquema de la Figura 6.31.



**Figura 6.31.** Esquema de representación para el proceso de oxidación térmica por etapas.

En la Figura 6.31, para películas con un grosor de 30 nm o menos de níquel depositadas sobre ITO se oxidan totalmente, esto en principio porque el grosor de la capa de NiO superficial formada al inicio del proceso de oxidación, contiene una mayor cantidad de defectos que la densidad de carga acumulada, por otro lado el potencial de las dos interfaces es menor a la energía de activación, entonces los iones de níquel se difunden con facilidad a través del NiO y por eso el proceso de oxidación es más rápido.

En la Figura 6.32, se muestran las constantes ópticas para las películas obtenidas en cada una de las etapas. El índice de refracción es el mismo para las películas de las etapas a y d, con propiedades físicas y estructurales similares para el óxido térmico obtenido. La etapa b y c tienen un índice de refracción algo menor, lo cual puede estar relacionado con una microestructura diferente que da lugar a una menor densidad. Además, para estas etapas el borde de absorción se corre ligeramente a longitudes de onda menores, lo que se observa en el máximo del coeficiente de extinción.



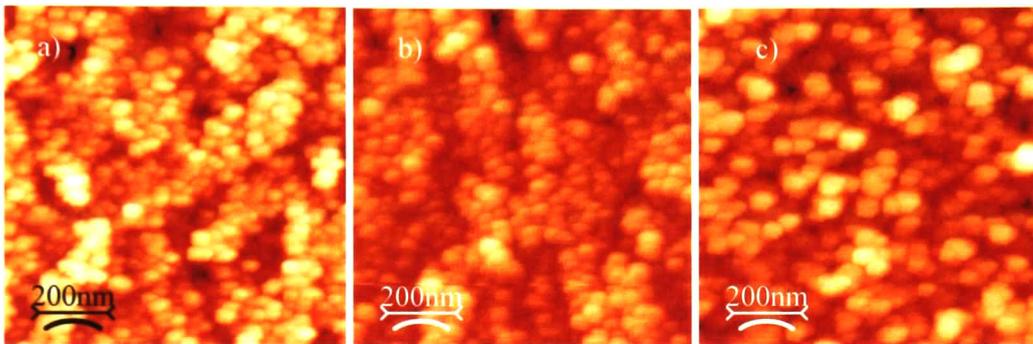
**Figura 6.32.** Constantes ópticas de las películas NiO<sub>x</sub>/ITO en función de los procesos acumulados en las diferentes etapas.

En la Figura 6.33 se muestra la imagen de AFM para una película de NiO<sub>x</sub> térmico/ITO obtenida en la etapa a, se aprecian granulaciones pequeñas altamente regulares en toda la superficie, pero con espacios entre las granulaciones, esta imagen es muy similar a la película del compuesto de NiO<sub>x</sub> reactivo, lo cual indica que independientemente de la metodología empleada para obtener el NiO<sub>x</sub>, reactivo o térmico presentan una morfología superficial similar.



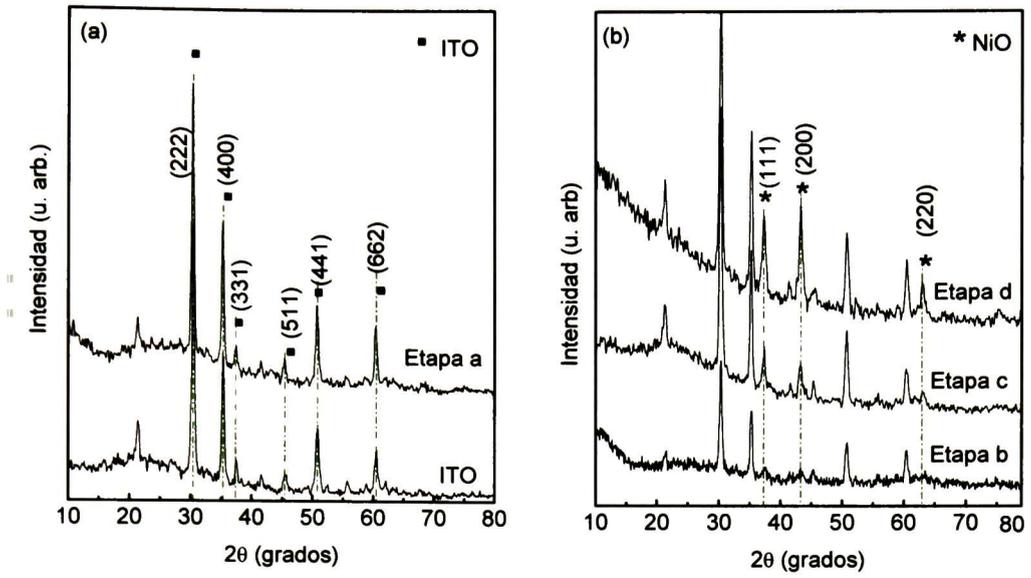
**Figura 6.33.** Imagen de SEM de la película NiO<sub>x</sub>/ITO obtenida en la etapa a.

En la Figura 6.34, se muestra la imagen obtenida mediante AFM de la morfología superficial de las películas en las tres primeras etapas. Se observan aglomerados que crecen en función del número de capas de NiO, a partir de estas imágenes se encontró que la rugosidad de las películas también aumenta,  $RMS = 2.183, 2.985$  y  $4.079$  nm, para las etapas a, b y c respectivamente. Lo anterior puede deberse a dos posibles causas: 1) que de una etapa a otra se parte de una rugosidad previa y que la nueva película adquiera esa información superficial, o bien, 2) que en función del grosor de la película de NiO<sub>x</sub> térmico se incremente la rugosidad superficial.



**Figura 6.34.** Imágenes de AFM de películas NiO<sub>x</sub>/ITO obtenidas en los tres primeros procesos acumulados (a) etapa a, (b) etapa b y (c) etapa c.

En la Figura 6.35, se muestran los difractogramas correspondientes a las películas obtenidas en las diferentes etapas y el sustrato empleado, en a) corresponden al ITO y a la película crecida en la etapa a, en ambas se observan básicamente los planos del ITO, debido a que la película de NiO es muy delgada. En b) se muestran los rayos X para las películas de las etapas subsecuentes b, c y d, en este orden los planos correspondientes al NiO presentan una mayor intensidad, debido al incremento en el grosor de la película. Se observa que el NiO térmico presenta la misma estructura cristalina en cada una de las películas de las etapas, lo que indica que se puede incrementar por capas el óxido de níquel manteniendo la misma calidad estructural.



**Figura 6.35.** DRX de películas de NiO/ITO térmico en función del número de procesos acumulados: etapas.

# Capítulo 7 Análisis y Discusión de Resultados III

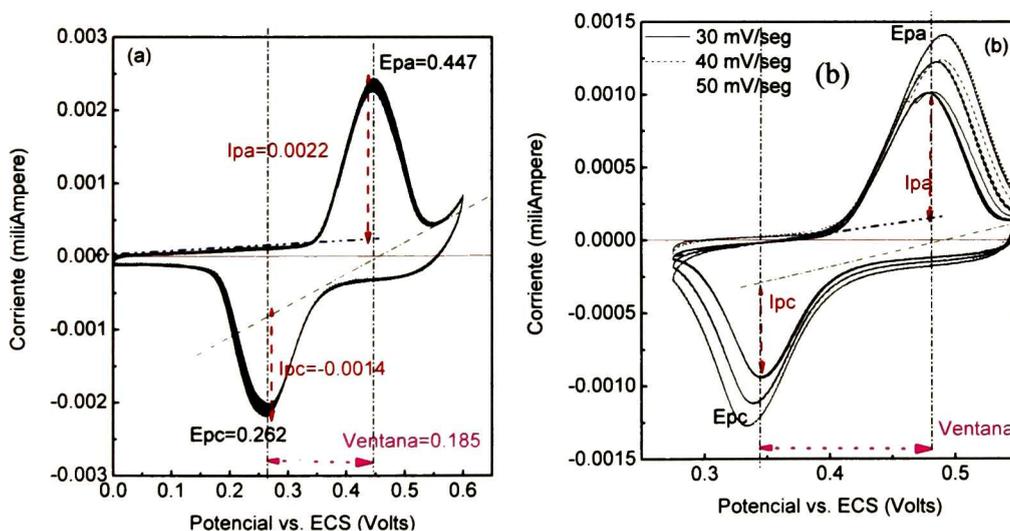
## 7.1 Análisis Voltamétrico de las películas NiO<sub>x</sub>/ITO

En los dos capítulos anteriores, se presentaron y discutieron los resultados ópticos y estructurales de las películas de óxido de níquel obtenidas por diferentes procesos; térmico y reactivo, en este último con y sin la incorporación de hidrógeno. Las películas obtenidas sobre ITO, sirviendo éste como un contacto transparente en una celda de tres electrodos, fueron sometidas a un barrido de potencial aplicado mediante voltametría cíclica y se registraron los cambios en la corriente. Los voltamogramas cíclicos están caracterizados por un conjunto máximos en la corriente, que en el caso de películas de NiO<sub>x</sub> las reacciones se presentan en el intervalo de 0 a 0.6 V, por lo que las reacciones de oxidación-reducción del níquel estarán en función de la calidad estructural de la película, considerando que la concentración de oxígeno en el electrolito sea constante.

### 7.1.1 Películas Obtenidas a Diferentes Razones de Flujo $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2}$

En la Figura 7.1 se muestran los voltamogramas registrados sobre la película de NiO<sub>x</sub>/ITO obtenida a una razón de flujo  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 4:6:2$ . En la Figura 7.1 (a) el

voltamograma se obtuvo en una razón de barrido de 100 mV/seg con 30 ciclos y en la Figura 7.1 (b) los voltamogramas corresponden a diferentes razones de barrido, aplicando 10 ciclos a la misma película. Se observa en a) que para valores pequeños de voltaje la corriente inicial es casi cero, aproximadamente en 0.37 V la corriente incrementa rápidamente para alcanzar un valor máximo, región donde ocurre la oxidación del Ni. El valor alcanzado es proporcional a la concentración de especies electro-activas que compiten con los procesos de difusión y adsorción, cuantitativamente relacionadas al ancho del pico. La reacción de oxidación  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$  se obtiene en un potencial de  $E_{pa} = 0.447$  V y la reducción  $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$  en  $E_{pc} = 0.262$  V. Entre ambos procesos existe un intervalo de 0.185 V. Entre menor es el tiempo de switcheo la intercalación-deintercalación de carga se hace más rápida. En la Figura 7.1 (b) se observa que al aumentar la razón de barrido, el máximo de la corriente anódica se incrementa y se corre a mayor voltaje, incrementándose el ancho medio de ese pico, lo que probablemente esté relacionado con una mayor cantidad de especies químicas introducidas en la película. Un comportamiento similar presenta el pico de la corriente catódica y su máximo se desplaza a voltajes menores.



**Figura 7.1.** Medición de I contra V en la película obtenida en  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 4:6:2$  en función de (a) Su activación y (b) Ciclos de diferente velocidad.

La posición del pico de corriente puede usarse para obtener la información sobre el orden de magnitud del coeficiente de difusión  $D$  del ión en el material. Esto es porque la posición máxima del pico da el tiempo que toma para que los iones sean transportados entre los electrodos:

$$t = L/v \quad (7.1)$$

donde  $t$  es el tiempo del pico,  $L$  la distancia entre los electrodos y  $v$  es la velocidad de los iones. La velocidad y el campo eléctrico entonces dan la movilidad de los iones de acuerdo a

$$v = \mu E = \frac{\mu V}{L} \quad (7.2)$$

donde  $\mu$  es la movilidad de los iones y  $V$  es el potencial aplicado sobre la muestra. El coeficiente de difusión  $D$  y la movilidad están relacionados por,

$$\mu kT = qD \quad (7.3)$$

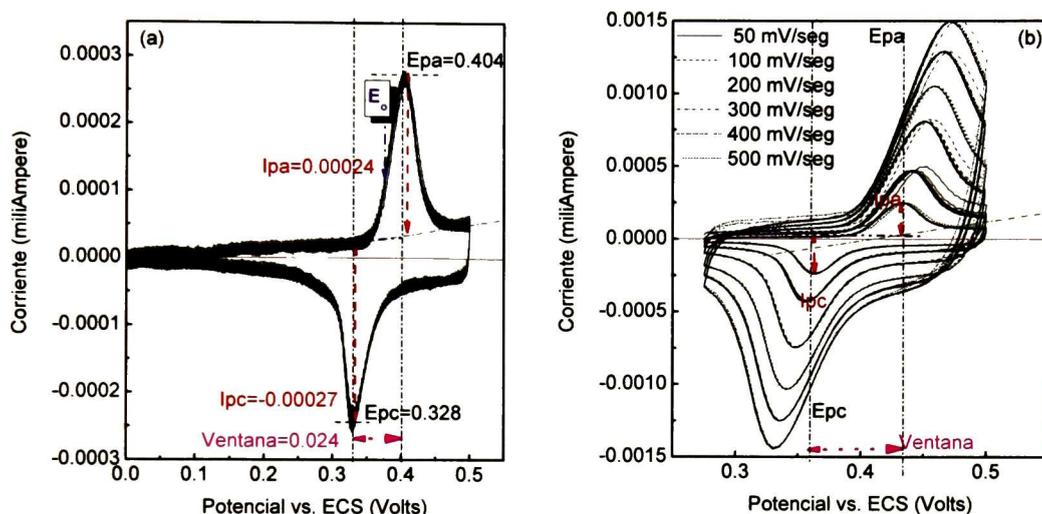
donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta y  $q$  la carga elemental. Combinando las ecs., se obtiene

$$D = \frac{L^2 kT}{tqV} \quad (7.4)$$

Inicialmente en el ciclado, las intensidades de ambos picos aumentan sugiriendo una modificación de la naturaleza de la película o de su morfología, se pudo observar que en la medida en que la velocidad de barrido se incrementó, el pico anódico y catódico se desplaza a mayor y menor voltaje respectivamente y sus máximos se incrementaron.

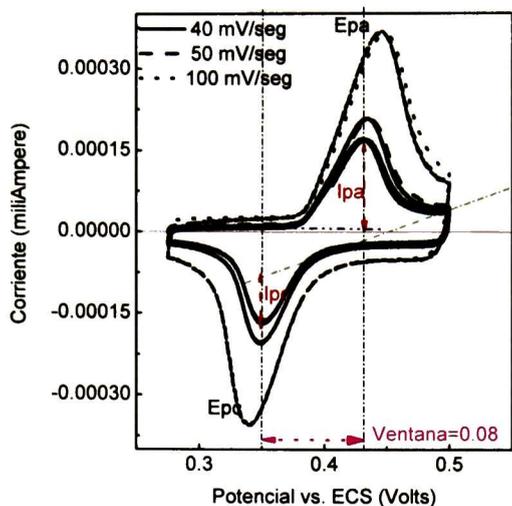
En la Figura 7.2 se muestran los voltamogramas para la película de  $\text{NiO}_x/\text{ITO}$  depositada en una razón de flujo de gases  $\phi_{\text{Ar}}:\phi_{\text{H}_2}:\phi_{\text{O}_2} = 6:4:2$ . La Figura 7.2 (a) corresponde a la medición con una velocidad de barrido de 100 mV/seg por 30 ciclos, en el gráfico se señalan los parámetros más representativos, las reacciones de oxidación reducción del Ni están separadas por 0.076 V. En la Figura 7.2(b) se muestran los voltamogramas para diferentes velocidades de barrido aplicado en 10 ciclos cada uno. En (a) se muestra una reacción de oxidación centrada en un potencial de 0.404 V y la reducción en 0.328 V, como se observa en la escala de la corriente estas reacciones iniciales o de activación son muy bajas. En la Figura 7.2 (b) se aprecia que las intensidades en la corriente tanto

anódica como catódica se incrementan desplazándose sus máximos en función de la velocidad de barrido en el voltaje, así para razones altas, por ejemplo de 500 mV/seg, es fácilmente llevar a cabo la reacción con una intercalación de carga rápida, como se ve en la reacción de oxidación cuando cae la corriente en el barrido inverso del voltaje, pero velocidades altas deforma la simetría del pico anódico. Puede observarse una reacción estable con los picos catódicos los cuales resultan altamente simétricos en intensidad.



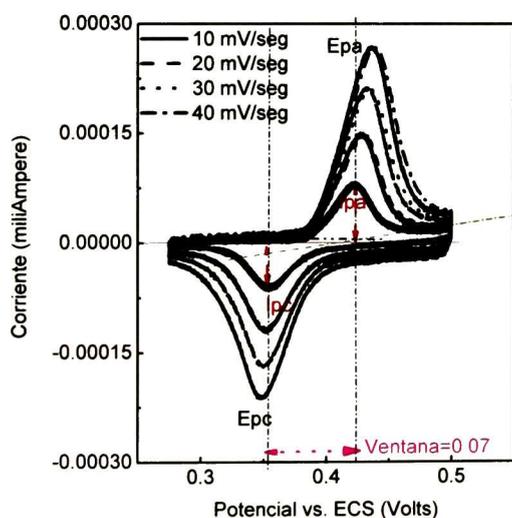
**Figura 7.2.** Medición de I contra V de la película obtenida en  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:4:2$ , en función de (a) Su activación y (b) Ciclos a diferentes velocidades de barrido.

En la Figura 7.3 se muestra el voltamograma obtenido a diferentes razones de barrido sobre la película NiO<sub>x</sub>/ITO que se creció a en una razón de flujos de gases  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:6:2$ , según se observa en el gráfico las densidades de especies activas en la película son mayores conforme la velocidad de barrido se incrementa, en esta película se observa que para una razón de 100 mV/seg las intensidades de corriente son del orden de 0.0004 mA. Para esta película se obtiene  $E_{pa} - E_{pc} = 0.08$  V, valor muy similar al obtenido para la razón de flujos  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:6:2$  de 0.076 V, Fig. 7.2, lo que esta de acuerdo con lo obtenido en el Capítulo 5 donde mostró que las propiedades ópticas y estructurales de las películas obtenidas con tales razones de flujos son muy similares.



**Figura 7.3.** I contra V en función de la velocidad sobre la película obtenida en  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 6:6:2$ .

En la Figura 7.4 se presenta el voltamograma de la película NiO<sub>x</sub>/ITO obtenida con temperatura aplicada al sustrato. Puede observarse que el proceso oxidación-reducción es altamente reversible, siendo asimétrico la concentración de especies activas en la reacción, se observa que en la velocidad de barrido de 40 mV/seg, la oxidación en el pico anódico tiende a ser mayor respecto a la reducción.



**Figura 7.4.** I contra V en función de la velocidad sobre la película obtenida  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 4:0:5$ .

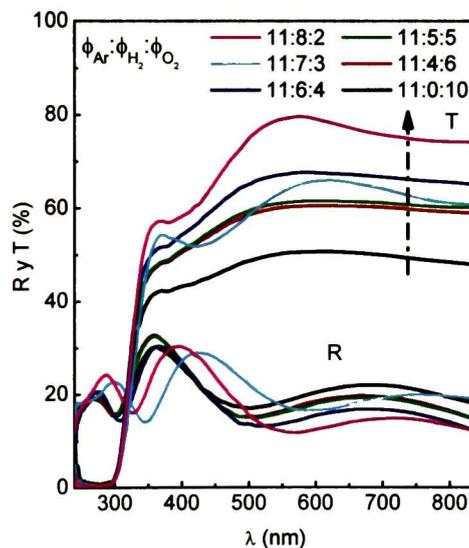
Puede considerarse en todos los casos aquí considerados que en ciclado con el electrolito de KOH 1 molar conduce a una hidroxilación de las películas y que el proceso faradaico de la oxidación-reducción del níquel involucra de manera necesaria la intercalación-deintercalación de protones. Los procesos de  $\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$  está asociado a un cambio reversible en coloración de transparente a oscuro.

A partir de las mediciones ópticas  $R$  y  $T$  de las películas obtenidas a las razones de flujo 6:4:2, 6:6:2 y 4:6:2, estudiadas en la sección 5.3.2 se determinó el grosor cuyos valores fueron 88.68, 88.85 41.07 nm, también la película obtenida a  $T_s = 300$  y 4:0:5 previamente caracterizada, su grosor fue de 141.85 nm. De acuerdo con los voltamogramas anteriores, el grosor de las películas de  $\text{NiO}_x$  no es un factor determinante en su actividad electrocromica debido a que la reacción se da en la superficie de la película. Las películas con hidrógeno tuvieron un tamaño de grano cristalino más pequeño y las especies que reaccionan con la película tienen la probabilidad de penetrar un poco más al interior de la película.

### 7.1.2 Películas Obtenidas a Diferentes Razones de Flujo $\phi_{\text{H}_2}:\phi_{\text{O}_2}$

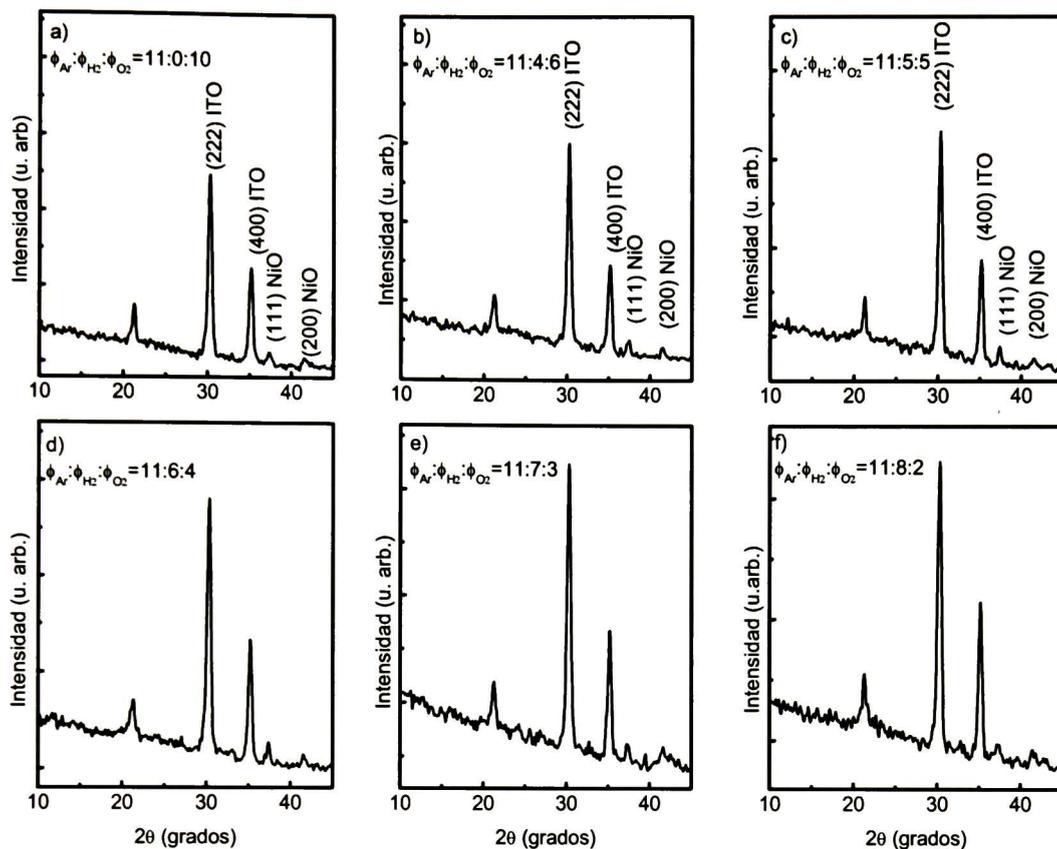
Empleando los resultados de las películas previamente analizadas, es conveniente obtener nuevos depósitos con un tiempo de erosión constante de 2 min en atmósferas generadas en las razones de flujo de gases de  $\text{Ar}:\text{H}_2:\text{O}_2$ , como los que se concentran en la Tabla 3 de la sección 4.2.1, donde se mantiene una razón de flujo constante de argón de  $11 \text{ cm}^3/\text{min}$  variando las razones de  $\text{H}_2:\text{O}_2$  de 0:10, incrementando el hidrógeno y disminuyendo el oxígeno en la misma proporción. En la Figura 7.5 se presentan los espectros de reflectancia y transmitancia a incidencia normal para este nuevo conjunto de muestras. En la Figura 7.5 se muestran las mediciones de  $R$  y  $T$  de esta la serie de películas, donde se puede observar en todas que sus oscilaciones de interferencia en  $R$  son similares, solo para aquellas obtenidas en una atmósfera de crecimiento a una razón de flujo mayor de hidrógeno;  $\phi_{\text{Ar}}:\phi_{\text{H}_2}:\phi_{\text{O}_2} = 11:7:3$  y  $11:8:2$ , las películas obtenidas en esas condiciones muestran las oscilaciones en  $R$  desplazadas a mayores longitudes de onda, lo que las hace diferentes en grosor respecto a las otras películas. Los cambios son muy notorios en transmitancia, como puede observarse, la película que se depositó sin hidrógeno

(11:0:10) es la que tiene más baja transmitancia y físicamente presenta una coloración grisácea, mientras que la de mayor concentración de hidrógeno (11:8:2), es altamente transparente. De allí que el efecto de transparencia la está aportando el hidrógeno al disminuir la concentración de oxígeno lo que se manifiesta en las constantes ópticas. Por las condiciones de crecimiento de las películas, en aquellas sin hidrógeno el oxígeno se encontrará en exceso provocando la presencia de iones  $\text{Ni}^{3+}$ , los cuales dan lugar a cierta concentración (pequeña) de fases como  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  inmersos en una matriz de  $\text{NiO}$ , como se discutió en Capítulos anteriores. Los óxidos de níquel con estado de oxidación alto tienen la característica de ser cromóforos y esto da la coloración oscura. Por otro lado, si se introduce el hidrógeno el cual tiende a disminuir el contenido de oxígeno, el metal estará predominantemente en un estado  $\text{Ni}^{2+}$ , formando únicamente fases como  $\text{NiO}$  o  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .



**Figura 7.5.** Reflectancia y Transmitancia sobre películas crecidas en función de la concentración distinta de gases,  $\phi_{\text{Ar}}:\phi_{\text{H}_2}:\phi_{\text{O}_2}$ .

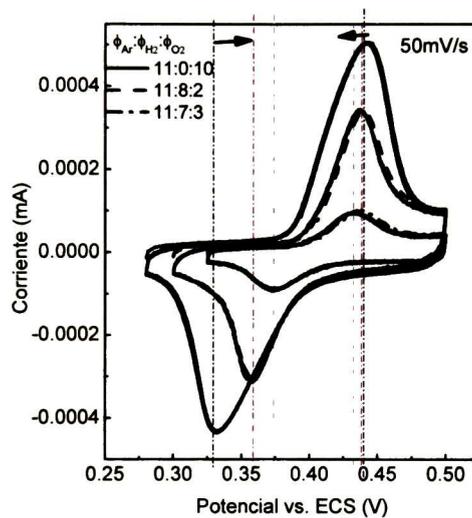
En la Figura 7.6 se muestran los difractogramas correspondientes a películas con espectros ópticos mostrados en la Figura 7.5. En esta figura se observan los planos característicos del ITO y los del óxido de níquel aunque estos últimos con intensidades muy bajas. Esto puede asociarse principalmente al hecho de que las películas  $\text{NiO}_x$  son muy delgadas y también a un tamaño de grano muy pequeño.



**Figura 7.6.** Difracción de Rayos X en películas obtenidas en diferentes razones de flujo  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2}$ .

En la Figura 7.7 (a) se muestran los voltamogramas corriente-voltaje con una razón de barrido constante de 50 mV/seg, para una misma cantidad de ciclos aplicado a tres películas obtenidas en las condiciones de razones de flujo ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ) de los gases  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 11:0:10$ ,  $11:8:2$  y  $11:7:3$ . Esos voltamogramas muestran la reacción oxidación-reducción del Ni en estas películas de  $\text{NiO}_x$ . Como se observa aquella película que no contiene hidrógeno, cuya concentración de oxígeno es alta es la que adsorbe mayor cantidad de especies iónicas que provocan la reacción, lo cual indica que tiene una mayor capacidad de almacenar carga o bien que su morfología superficial tiene las condiciones de permeación, siendo probablemente más porosa. En la medida en que la concentración de hidrógeno es alta y que disminuye la presencia de oxígeno en la atmósfera de depósito, la película presenta una reacción de oxidación-reducción

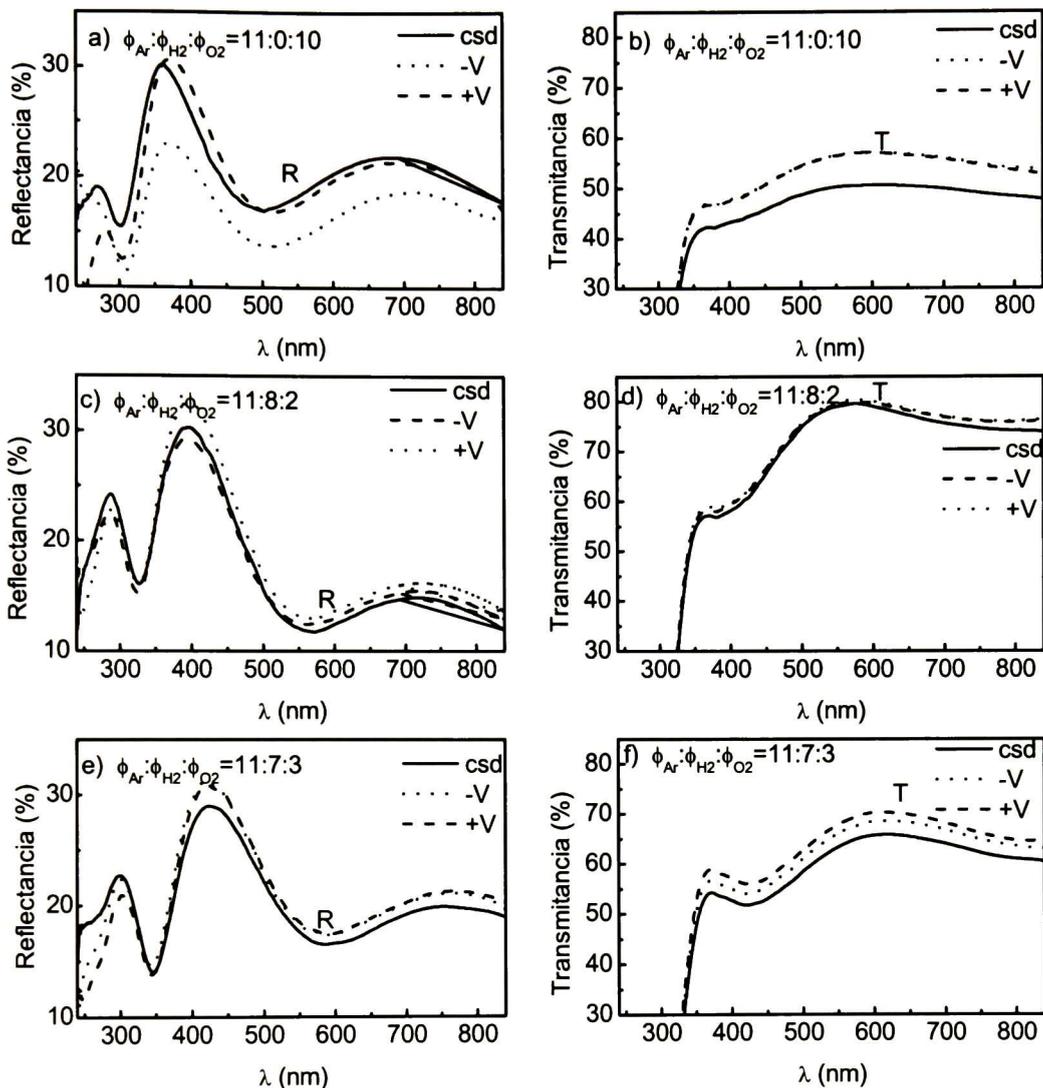
disminuida. Algo que es importante señalar es que la posición del pico anódico prácticamente permanece constante para las tres películas, pero el pico catódico se desplaza hacia valores más bajos de voltaje. Esto da una idea de que en las tres películas prácticamente a un mismo voltaje, se obtiene el máximo de la corriente anódica, los extremos en concentración de hidrógeno y oxígeno son los que presentan una mayor densidad de carga, 11:0:10 y 11:8:2, solo que para extraer esa carga, se requieren diferentes potenciales, como se observa en el pico catódico, donde para la película obtenida a 11:0:10 se requiere un mayor voltaje, es decir una mayor energía para romper los enlaces y extraer nuevamente la carga.



**Figura 7.7.** Mediciones de  $I$  contra  $V$  a barrido constante sobre películas obtenidas en diferentes razones de flujo;  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 11:0:10, 11:8:2$  y  $11:7:3$ .

En la Figura 7.8 se muestran los espectros de  $R$  y  $T$  de las películas obtenidas en  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 11:0:10, 11:8:2$  y  $11:7:3$ , mismas que presentaron una mayor reacción oxidación-reducción en la Figura 7.7. Las mediciones en  $R$  y  $T$  en línea continua son las mediciones de las películas tal y como se depositaron (csd), las mediciones en línea segmentada con un potencial (-) y las mediciones en línea punteada con un potencial (+). En la Figura 7.8 (a) La película obtenida en las condiciones de 11:0:10, la cual no contiene hidrógeno es sensible al potencial aplicado positivamente de 0 a 0.6 V, su reflectancia se ve disminuida en la misma proporción en todo el intervalo de longitud de onda considerado, mientras que haciendo el recorrido de 0.6 a 0 V, la medición es muy

similar a la obtenida como se depositó, por otro lado en b) la transmitancia para esta película es muy baja del orden del 45 %, pero este valor se incrementa aplicándole a la película un potencial positivo y vuelve a su estado inicial al aplicarle el voltaje negativo esto implica que en la obtención de la película 11:0:10, con un exceso de oxígeno, el níquel se encuentra como  $\text{Ni}^{2+}$  y que al aplicarle el potencial positivo este se presenta como  $\text{Ni}^{3+}$ , regresando al estado inicial de la película, lo cual muestra una simetría en la reacción oxidación-reducción, donde cualitativamente la intercalación de carga es la misma que la deintercalación. En este sentido, la transmitancia de la película obtenida en la razón de flujo 11:0:10 aplicándole un voltaje, equivale a la transmitancia de la película obtenida a una razón 11:4:6 en la Figura 7.5. En la Figura 7.8 (c) se muestran las mediciones de reflectancia para la película obtenida a 11:8:2 como se depositó y aplicándole un potencial positivo y negativo en el intervalo de 0 a 0.6 V, puede observarse que para un potencial positivo la reflectancia se vuelve más prominente, ligeramente mayor y para el potencial negativo su reflectancia es ligeramente menor que la película como se depositó. La transmitancia asociada a esta película en d) tanto para la película sometida o no a voltajes son muy similares entre sí, su valor es muy alto aproximadamente un 75 %. Para la película crecida en las condiciones de 11:7:3, la reflectancia de la película aplicándole los voltajes (+) y (-), resulta ser mayor, a excepción de longitudes de onda cortas donde tienen una caída por debajo de esta. Esta película, cuya transmitancia es del orden del 65 %, aplicándole un potencial positivo, su transparencia se incrementa en un 10 %, pero aplicándole un potencial negativo disminuye en un 5% respecto a la anterior, lo cual implicaría que la carga intercalada en el potencial positivo no es extraída completamente de la película.



**Figura 7.8.**  $R$  y  $T$  en función del potencial aplicado para las películas obtenidas  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 11:0:10$ ,  $11:8:2$  y  $11:7:3$ .

De esto, pudiera establecerse una reacción química similar tanto en el momento de crecimiento de la película así como al momento de aplicarle la diferencia de potencial al interior del electrolito KOH. Para la película que se creció en una mayor concentración de hidrógeno 11:8:2, puede observarse que sus mediciones ópticas de transmitancia prácticamente se presentan inalterables y fue la película de mayor transmitancia. Para fines de aplicación en algunos casos se requiere que las películas sean transparentes, pero que puedan llevar a cabo la reacción de hidroxilación. La película obtenida en las

condiciones de flujo  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 11:7:3$ , si presenta un incremento en la transmitancia al aplicarle el voltaje, sin embargo en la voltametría su reacción tanto de oxidación-reducción es muy baja, indicando que esa reacción ocurre superficialmente por lo que se considera que la densidad de la película es más alta.

De estos resultados puede concluirse que mediante la técnica de depósito, se pueden obtener películas coloreadas o transparentes, como en el caso 11:0:10 y 11:8:2, respectivamente o bien un término medio como la película 11:7:3 en que la morfología superficial puede ser alterable y llevar a la película tanto al estado blanqueado como coloreado. En la película obtenida en condiciones de  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 11:0:10$ , que en la etapa de crecimiento no tiene hidrógeno tiene la capacidad de adsorber hidrógeno del electrolito y la inserción de protones  $k^+$  a su interior, razón por la cual la transmitancia se incrementa del orden del 10 %. La película que se obtuvo en  $\phi_{Ar}:\phi_{H_2}:\phi_{O_2} = 11:8:2$ , la de mayor cantidad de hidrógeno en la atmósfera, al parecer también de mayor cantidad en la película, debido a que su transmitancia no cambió significativamente aunque si presentó las reacciones de oxidación-reducción, indicaría que solamente acepta los protones.

# Capítulo 8

## Conclusiones y Perspectivas

### 8.1 NiO Reactivo en atmósfera de oxígeno

Mediante erosión catódica reactiva se obtuvieron películas de NiO estable bajo diferentes condiciones de flujo de oxígeno y temperatura en el sustrato. La transmitancia de las películas depende de la temperatura de sustrato, siendo menos transparentes las depositadas a temperatura ambiente que las obtenidas a 300 °C. También aumentando el flujo de oxígeno se obtienen películas menos transparentes. De este modo, a partir de los resultados de este trabajo es posible fijar los parámetros de depósito para obtener películas con propiedades ópticas requeridas.

### 8.2 Erosión Catódica Reactiva con Mezcla de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>

La combinación de hidrógeno y oxígeno en la atmósfera de depósito produce cambios estructurales que distorsionan la celda unitaria. Los planos de difracción del NiO se desplazan a ángulos menores debido a un incremento en su parámetro de red. Esta modificación estructural produce un incremento del ancho del máximo del índice de refracción. Adicionalmente, existe un aumento de la absorción óptica en el visible con la introducción de hidrógeno, lo que puede atribuirse a una modificación en la composición de las películas; NiO<sub>x</sub>.

### 8.3 Cinética de Oxidación

La cinética de oxidación de películas delgadas de níquel ha sido estudiada por elipsometría espectroscópica en el intervalo de temperatura de 380-530 °C. Usando un modelo apropiado se determinó el grosor de la capa de óxido como una función de la temperatura y el tiempo de tratamiento. La energía de activación obtenida de 1.74 eV está de acuerdo con el valor reportado por técnicas gravimétricas, lo cual aunado a la dependencia parabólica del espesor con el tiempo, indica que la oxidación es por difusión del Ni a través de las fronteras de grano. A partir de este estudio se encuentra que se pueden obtener películas de NiO con buena calidad óptica por oxidación térmica de películas delgadas de níquel metálico en el intervalo de temperatura aquí estudiado.

Por otro lado, el estudio de la oxidación de películas de níquel depositadas sobre ITO revela el desarrollo de carga espacial (dependiente del espesor de Ni) que inhibe la oxidación total de las películas. Sin embargo, la oxidación de películas muy delgadas de Ni es posible, lo cual resulta apropiado para formar contactos NiO/ITO que pueden aplicarse como inyectores de huecos en películas orgánicas para diodos emisores de luz.

### 8.4 Electrochromismo en NiO<sub>x</sub>/ITO

Los voltamogramas de las películas de NiO<sub>x</sub>/ITO presentan los máximos de corriente anódica y catódica asociados con las reacciones de oxidación y reducción del Ni. Sin embargo, los valores de corriente obtenidos son pequeños indicando que tales reacciones tienen lugar sólo en la superficie de las películas. Lo anterior explica los cambios pequeños en transmitancia que se obtienen al someter las películas a diferentes potenciales.

## 8.5 Perspectivas

- Determinar las propiedades eléctricas de las películas obtenidas bajo las diferentes condiciones para evaluar su posible aplicación como sensores de gases y humedad. En particular, las películas que resultaron opacas podrían ser promisorias para estas aplicaciones.
- Explorar la aplicación de las películas opacas como sensores ópticos de gas.
- Ampliar el estudio de las condiciones de depósito para determinar los parámetros de presión total y flujos de gases que permitan obtener películas con menor tamaño de grano. Con esto se propone obtener un efecto electrocrómico mayor.
- Utilizar sputtering magnetrón rf para depositar películas de NiO a partir de un blanco del mismo material bajo diferentes condiciones.

# Bibliografía

- 
- <sup>1</sup>Milton Ohring; *The Materials Science Of Thin Films*, Academic Press, 1992 Boston.
- <sup>2</sup>Fujiii, E.; Tomozawa, A.; Torii, H.; and Takayama, R., *Jpn. J. Appl Phys.*, 35, 1996, L328.
- <sup>3</sup>Sato, H.; Minami, T.; Takata, S.; and Yamada, T., *Thin Solid Film*, 27, 1993, 236.
- <sup>4</sup>Kitao, M.; Izawa, K.; Urabe, K.; Komatsu, T.; Kuwano, S.; and Yamada, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33,1994, 6656.
- <sup>5</sup>Kumagai, H.; Matsumoto, M.; Toyoda, K.; and Obara, M., *Journal of Materials Science Letters*, 15, 1996, 1081.
- <sup>6</sup>Fujii, E.; Tomazawa, A.; Fujii, S.; Torii, H.; Hattori, M; and Takayama, R., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32,1993, L1448.
- <sup>7</sup>M. Gomez, A. Medina, W. Estrada, *Solar Energy Mater and Solar Cells* 64 (2000) 297.
- <sup>8</sup>M. Chigane, M. Ishikawa, H. Inoue, *Solar Energy Mater and Solar Cells* 64 (2000)65.
- <sup>9</sup>A. Azens, L. Kullman, G. Vaivars, H. Nordborg, C.G. Granqvist, *Solid State Ionics* 449 (1998), 113-115.
- <sup>10</sup>M. Chigane, M. Ishikawa, *J. Chem. Soc.* 94 (1998) 3665.
- <sup>11</sup>X.G. Wang, Y. S. Jang, N. H. Yang, Y. M. Wang, L. Yuan, S. J. Pang, *Solar Energy Mater and Solar Cells* 63 (2000) 197.
- <sup>12</sup>P.K. Sharma, M.C.A. Fantini, A. Gorenstein, *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 457.
- <sup>13</sup>R. Haugsrud, *Corros. Sci.* 45 (2003) 211.
- <sup>14</sup>R. Haugsrud, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1289.
- <sup>15</sup>S. Geng, F. Wang, and S. Zhang, *Surf. Coat. Technol.* 167 (2003) 212.
- <sup>16</sup>R. Peraldi, D. Monceau, S. Jean, and B. Pieraggi, *Mat. High Temp.* 20 (2003) 649.
- <sup>17</sup>S.-H. Song and P. Xiao, *Scripta Mater.* 44 (2001) 601.
- <sup>18</sup>S.V. Kumari, M. Natarajan, V.K. Vaidyan, and P. Koshy, *J. Mater. Sci. Lett.* 11 (1992) 761.
- <sup>19</sup>R. Karmhag, G.A. Niklasson, and M. Nygren, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 1186.
- <sup>20</sup>R. Karmhag, G.A. Niklasson, and M. Nygren, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 3012.

- 
- <sup>21</sup>B.C. Sales and M.B. Maple, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1636.
- <sup>22</sup>C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 2002.
- <sup>23</sup>I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone, and L. Spiess, *Thin Solid Films* 9, (2002), 418.
- <sup>24</sup>A. Neubecker, T. Pompl, T. Doll, W. Hansch, and I. Eisele, *Thin Solid Films*, 19, (1997), 310.
- <sup>25</sup>M. Ando, Y. Sato, S. Tamura, and T. Kobayashi, *Solid State Ionics* 121 (1999) 307.
- <sup>26</sup>G. Wakefield, P.J. Dobson, Y.Y. Foo, A. Loni, A. Simons, and J.L. Hutchison, *Semicond. Sci. Technol.* 12 (1997) 1304.
- <sup>27</sup>B. Sasi, K.G. Gopchandran, P.K. Manoj, P. Koshy, P. Prabhakara Rao, and V.K. Vaidyan, *Vacuum* 68 (2003) 149.
- <sup>28</sup>J.L. Vossen y W. Kern, *Thin Film Processes*, Academic Press (1978).
- <sup>29</sup>Chapman B. *Glow Discharge Processes* New York: Wiley pp10-13 (1980).
- <sup>30</sup>Sigmund P. *Phys. Rev.* 184 383 (1969).
- <sup>31</sup>H.R. Kaufman, J.J. Cuomo y J.M E. Harper *J Vac. Sci. Technol.* 21, 725 (1982).
- <sup>32</sup> H. F. Winters *Radiation Effects on Solid Surfaces, Advances in Chemistry Series* No, 158 ed. M. Kaminsky (1976).
- <sup>33</sup> E.V. Kornelsen *Can. J. Phys* 42, 364 (1964).
- <sup>34</sup> H.F. Hagstrum *Phys. rev.* 96, 325 (1954)
- <sup>35</sup>*Handbook of Thin Film Process Technology*, 1995 IOP Publishing LTD.
- <sup>36</sup>J. A. Thornton and A. S. Penfold, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15 (1978) 171.
- <sup>37</sup> N. Cabrera and F. Mott. H.H. Wills Physical Laboratory, University of Bristol (1947).
- <sup>38</sup> G. E. Jellison, Jr., F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* 69, 371 (1996).
- <sup>39</sup> G. E. Jellison, Jr., F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* 69, 2 137 (1996).
- <sup>40</sup> E. Zawaideh, U. S. Patent No. 5889592, 30 Mar. 1999.
- <sup>41</sup> W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C* (Cambridge University, Cambridge, 1988).
- <sup>42</sup>Monk P.M.S., Mortimer R.J. and Rosseinsky D. R., *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, V.C.H. Weinheim, 1995.

- 
- <sup>43</sup>N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, New York, 1976.
- <sup>44</sup>H. P. Myers, *Introductory Solid State Physics*, Taylor & Francis, London, 1990.
- <sup>45</sup>N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori, *Electronic Conduction in Oxides*, 2 ed. Springer, Berlin, 2000.
- <sup>46</sup>D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73 ed. CRC Press, Florida, 2000.
- <sup>47</sup>P. Kofstad, *Oxidation of Metals*, 44, 3 (1995).
- <sup>48</sup>D. Adler and J. Feinleib, *Physica Review B (Solid State)*, 2, 3112 (1970).
- <sup>49</sup>P. Lunkenheimer, A. Loidl, C.R. Otterman, and K. Bange, *Phys. Rev. B* 44, 3 (1995).
- <sup>50</sup>R.J. Powell and W. E. Spicer, *Physical Review B (Solid State)*, 2 (1970), 2182.
- <sup>51</sup>H.A.E. Hagelin-Weaver, J.F. Weaver, G. B. Hoflund, and G. N. Salaita, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 134, 139(2004).
- <sup>52</sup>R.S Jayashree, P. Vishnu Kamath, and G. N. Subbanna, *J. Electrochem. Soc.* 147, 2029 (2000).
- <sup>53</sup>D. M. MacArthur, in *Power Sources 3*, edited by D. H. Collins Oriel Press, Newcastle (1971).
- <sup>54</sup>H. Bode, K. Dehmelt, and J. Witte, *Electrochimica Acta*, 11, 1079 (1966).
- <sup>55</sup>H. Bode, K. DEhmelt, and J. Witte, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 366, 1 (1969).
- <sup>56</sup>M.K. Carpenter and D. A. Corrigan, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1022 (1989).
- <sup>57</sup>M.C. Bernard, R. Cortes, M. Keddama, H. Takenouti, P. Bernard, and S. Senyari, *J. Power Sources*, 63,247 (1996).
- <sup>58</sup>M.C. Bernard, P. Bernard , M. Keddama S., Senyari and H. Takenouti, *Electrochim. Acta*, 41, 91 (1996).
- <sup>59</sup>W. Visscher, *Journal De Physique*, 44, (1983), 213.
- <sup>60</sup>W. Visscher and E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* 154, (1983), 69.
- <sup>61</sup>J. Zaanen, G. A. sawatzky, and J. W. Allen, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 54, 607 (1986).
- <sup>62</sup> K.M.E. Miedzinska, B.R. Hollebone and J.G. Cook. *J. Phys. Chem. Solids* 49 (1988) 1355.

- 
- <sup>63</sup>I. Bouessay, A. Rougier, B. Beaudoin, J.B. Leriche, *Appl. Surf. Sci.* 186 (2002) 490-495.
- <sup>64</sup>R. Newman and R. M. Chrenko, *Phys. Rev.* 114 (1959) 1507.
- <sup>65</sup>Cuauhtémoc Trejo Cruz, *Tesis de Maestría*, Cinvestav-Querétaro (2005).
- <sup>66</sup>E. L. Miller, R E. Rocheleau. *J. Electrochem. Soc.* 144, (1997), 1995.
- <sup>67</sup>F. Ferreira, M.H. Tabacniks, M. C. A. Fantini, I. C. Faria, A. Gorenstein. *Solid State Ionics* 86-88 (1996) , 971.
- <sup>68</sup>K. Yoshimura, T. Miki, S. Tanemura. *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995), 2440.
- <sup>69</sup>M. Kitao, K. Izawa, K. Urabe, T. Komatsu, S. Kuwano, S. Yamada. *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 6656 (1994).
- <sup>70</sup>D. A. Wruck, M. Rubin. *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) , 1097.
- <sup>71</sup>D.R. Poirier and G.H. Geiger, *Transport Phenomena in Materials Processing*, pág. 431.
- <sup>72</sup>G.E. Jellison Jr., *Thin Solid Films* 234 (1993) 416.
- <sup>73</sup>FilmWizard Software, Scientific Computing International, Inc. 1999.
- <sup>74</sup>E. Zawaideh, U. S. Patent No. 5889592, 30 Mar. 1999.
- <sup>75</sup>A. Atkinson, *Rev. Mod. Phys.* 57 (1985) 437.
- <sup>76</sup>R. Haugsrud, *Corros. Sci.* 45 (2003) 211.
- <sup>77</sup>M. Ghanashyam and A.K. Bhattacharya, *Int. J. Mod. Phys. B* 15 (2001) 191.
- <sup>78</sup>S. Zhao, C.-G Ribbing, and Wäckelgård, *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cells* 84 (2004) 193.
- <sup>79</sup>N. Birks and G.H. Meier, *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals* Edward Arnold, London 1983, Chap 3.
- <sup>80</sup>A. Atkinson, R. I. Taylor, and A. E. Hughes, *Philos. Mag.* A45, (1982) 823.
- <sup>81</sup>J.V. Carthcart, G.F. Petersen, and C.J. Sparks, Jr. *J. Electrochem. Soc.* 116, (1969) 664.
- <sup>82</sup>J.M. Perrow, W. W. Smeltzer, and J.D. Embury, *Acta Met.* 16, (1968) 1209.
- <sup>83</sup>R. Herchl, N.N. Khoi, T. Homma, and W. W. Smeltzer, *Oxid. Metal.* 4, (1972) 35.
- <sup>84</sup>Akihiko Nakasa, Mami Adachi, Hisano Usami, Eijii Suzuki, Yoshio Taniguchi, *Thin Solid Films*, 498 (2006) 240-243.

---

# **ANEXO I**

## **ARTÍCULO PUBLICADO**

# The oxidation kinetics of nickel thin films studied by spectroscopic ellipsometry

A.M. López-Beltrán<sup>a,b</sup>, A. Mendoza-Galván<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratorio de Investigación en Materiales, Cinvestav, A.P. 1-798, Querétaro, Qro. 76001, México

<sup>b</sup> Universidad Autónoma de Sinaloa, Ángel Flores y Riva Palacio S/N, Col. Centro, Culiacán, Sin. 80000, México

Received 9 April 2005; received in revised form 10 November 2005; accepted 14 November 2005

## Abstract

Thin nickel films deposited by d.c. magnetron sputtering on glass substrates were thermally annealed in air at temperatures in the range of 380–530 °C. The annealed samples were analyzed by ex situ spectroscopic ellipsometry. X-ray diffraction data reveal that during the oxidation process only the Ni and NiO phases are present. Thus, using an appropriate model that describes the ellipsometric spectra, the thickness of the NiO layer was obtained as a function of annealing temperature with an activation energy of 1.74 eV. Furthermore, a parabolic kinetics was found for the NiO thickness dependence on annealing time.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Oxidation; Ellipsometry; Nickel oxide

## 1. Introduction

Oxidation of nickel has been a subject of great interest for many decades. The literature reports kinetics studies mainly in the high temperature range 500–1400 °C, most of them carried out by thermogravimetric techniques [1–4], and some few using electrical measurements [5,6]. In those works it has been established that for temperatures higher than 1100 °C, the oxidation of nickel is parabolic with activation energies about 2.29–2.6 eV, which is associated to Ni bulk diffusion. For lower temperatures, the kinetics gradually changes into a sub-parabolic behavior. The temperature range at which this change occurs depends on factors like the purity of Ni and the sample preparation that affects the grain size of the oxide [1]. However, lowering the temperature at 600–500 °C the oxidation kinetics again has a parabolic rate law. For the latter temperature range, the outward transport of Ni is through short circuit transport mechanisms including dislocations and grain boundaries, with an activation energy around 1.56–1.78 eV. Lower activation energies of 1.5 and 1.34 eV have been obtained for 5 μm and 15 nm Ni particles, respectively [7,8].

An interesting work on the oxidation of nickel around its Curie temperature ( $\theta_C=358$  °C) reports activation energies of 2.65 and 1.6 eV below and above  $\theta_C$ , respectively, with a non-parabolic behavior [9].

Nickel oxide is attractive for its physical properties such as electrochromism [10], gas and moisture sensitivities [11–13], and transparent p-type contact [14]. In those works diverse reactive methods are used to obtain NiO films but reports on thermally obtained films are scarce [15]. In this work the ability of spectroscopic ellipsometry to detect small changes in thicknesses is used to study the oxidation kinetics of sputtered nickel thin films in the temperature range of 380–530 °C. This is possible because the high optical contrast between Ni and NiO allows to obtain the oxide thickness as a function of the annealing parameters of temperature and time. Thus, studying the oxidation process by an optical technique can provide the suitable annealing conditions at which films with good optical quality can be obtained for future applications.

## 2. Experimental details

Thin nickel films were deposited on Corning 2947 glass substrates by d.c. magnetron sputtering from a target made with nickel powder of 99.8% purity. During deposition the work pressure in the chamber was  $4.6 \times 10^{-2}$  Torr in an argon flux

\* Corresponding author. Tel.: +52 442 441 4922; fax: +52 442 441 4938.  
E-mail address: [amendoza@qro.cinvestav.mx](mailto:amendoza@qro.cinvestav.mx) (A. Mendoza-Galván).

and the power was 40 W. The nickel deposition was performed for 15 min obtaining a film thickness of about 160 nm as was determined by profilometry. In order to determine the temperature range at which the oxidation is achieved, in situ near-normal optical reflection during heating was obtained using light with a wavelength of 650 nm from a diode laser and detected with a silicon detector, at a heating rate of 15 °C/min. In order to study the oxidation process, a set of nickel metallic films were thermally annealed in air at several temperatures in the range of 380–530 °C for 10 min. Another set was annealed at 450 °C for different times between 10 and 90 min. The films after heat treatments were analyzed by ex situ spectroscopic ellipsometry in the energy range of 1.5–5.0 eV (steps of 0.05 eV), using a Jobin Yvon DH10 Uvisel system at an angle of incidence of 70°. X-ray diffraction data (XRD) were obtained with a diffractometer Rigaku D/max-2100 with copper radiation at an incidence angle of 1.5°.

Spectroscopic ellipsometry (SE) measurements provide the change in the polarization state that an incident linearly polarized light beam suffers when it is reflected by a surface. This change is expressed as the ratio between the complex reflection coefficients for polarization parallel  $r_p$  and perpendicular  $r_s$  to the plane of incidence [16],

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta). \quad (1)$$

The SE measurements are expressed in terms of the ellipsometric angles  $\Psi$  and  $\Delta$  as a function of the photon energy. Thus, the construction of a physical model for the coefficients  $r_p$  and  $r_s$  allows the determination of several parameters by fitting the calculated spectra with Eq. (1) to the experimental measurements. In particular, the optical constants, refractive index ( $n$ ) and extinction coefficient ( $k$ ), and thicknesses of unknown layers can be obtained.

### 3. Results and discussion

Fig. 1 shows the in situ reflectance as a function of temperature for a heating rate of 15 °C/min. In this figure the

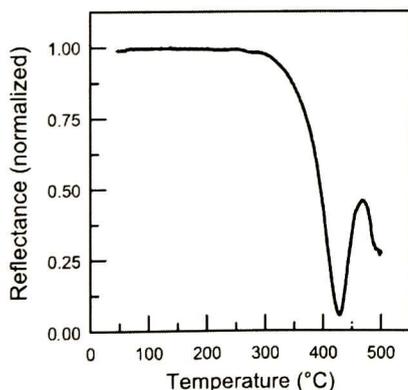


Fig. 1. Temperature dependence of the in situ reflectance for a heating rate of 15 °C/min.

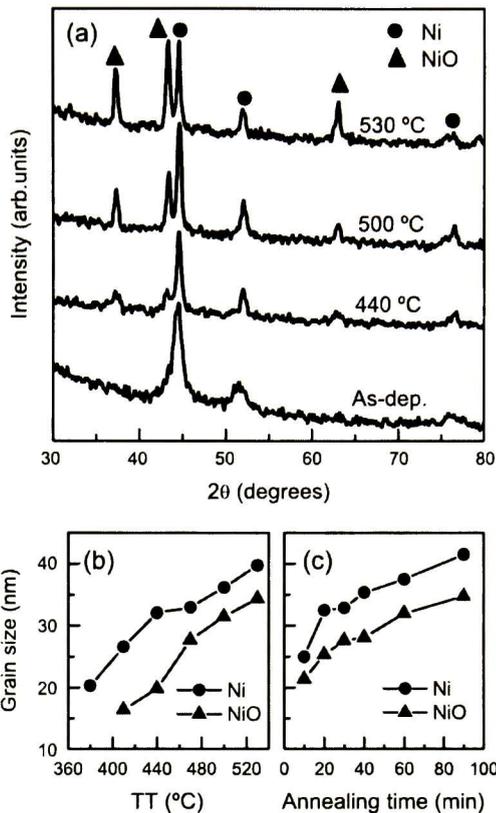


Fig. 2. (a) XRD patterns for films oxidized at different temperatures for 10 min. Grain size of NiO and Ni as a function of: (b) annealing temperature and (c) annealing time at 450 °C.

reflectance values were normalized to the initial value. It can be seen that for temperatures lower than 300 °C the reflectance exhibits constant values. At 300 °C there is a decrease in reflection with a slow rate up to about 360 °C, value very close to  $\theta_C$  of nickel. For higher temperatures there is a steep decrease in the reflection with a maximum rate change at 400 °C, indicating a faster growth of the oxide layer on the metallic film. The continuous increase in the thickness of the NiO layer with temperature produces interference effects, a minimum around 428 °C and a maximum at 468 °C. From this result it was concluded that thermal annealing at temperatures above of 300 °C were suitable to study the oxidation kinetics by optical means. However, taking into account the different activation energies below and above of  $\theta_C$  it was preferred to consider temperatures higher than this value.

In Fig. 2(a) are shown the XRD patterns for films annealed at different temperatures for 10 min, also is included the pattern obtained from an as-deposited nickel film. Only the crystalline phases of the fcc structure of Ni and the rock salt of NiO were identified. For films annealed at 450 °C for different times, similar patterns were obtained as those of Fig. 2(a). These results discard the formation of the Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase, which have been reported to appear in the temperature range of 300–500 °C for

evaporated Ni films [15]. From Fig. 2(a) the calculated lattice parameters for Ni and NiO were 3.5147 and 4.1922 Å, respectively, and did not show any dependence on annealing temperature. The as-deposited film shows only diffraction lines corresponding to metallic Ni with a grain size of  $L=17.3$  nm, calculated with the Scherrer formula. The grain sizes calculated for Ni and NiO as a function of annealing temperature are shown in Fig. 2(b), and as a function of annealing time at 450 °C in Fig. 2(c). It must be mentioned that for the film annealed at 380 °C it was not possible to obtain a reliable value of NiO grain size. Clearly, in increasing the annealing parameters, the grain size of Ni and NiO also increases.

Fig. 3 shows the SE data of several films annealed at different temperatures for 10 min. The symbols correspond to experimental data and the lines to fitted spectra with the model described below. Only some experimental points were plotted for clarity purposes. In Fig. 3, the spectra of  $\Psi$  and  $\Delta$  show interference oscillations for energies lower than 3.5 eV. The latter one indicates the presence of a transparent surface layer, which according to the XRD patterns of Fig. 2 corresponds to the NiO phase. It must be noticed that annealing at different temperatures the spectra of  $\Psi$  and  $\Delta$  show large differences, mainly at low energies. Such differences are attributed to interference effects due to both, the increasing thickness of the NiO layer and the high optical contrast between Ni and NiO. It must be mentioned that all the samples were opaque and

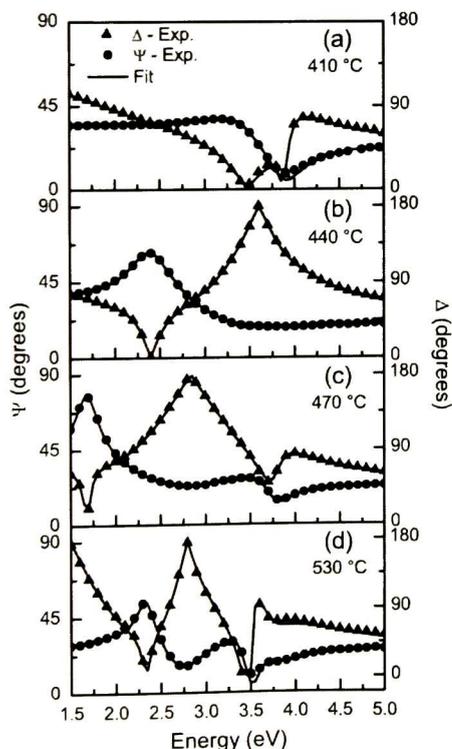


Fig. 3. Ellipsometric spectra for films annealed at different temperatures for 10 min.

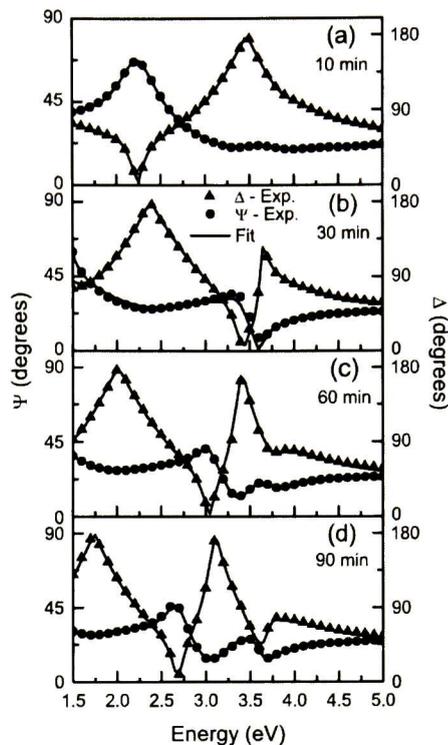


Fig. 4. Ellipsometric spectra for films annealed at 450 °C for different times.

depending on annealing conditions they showed different coloration under reflection.

In order to analyze the experimental spectra of Fig. 3, an air/voids+NiO/NiO/Ni system was considered. The absence of transparency in the samples was indicative that the thickness of the Ni layer exceeded the penetration depth of the light, this layer being optically semi-infinite. The fitting procedure was carried out with the Film Wizard software [17]. For that, the optical response of the NiO layer,  $\epsilon_{\text{NiO}}$ , was represented by a generalized form of the Lorentz harmonic oscillator expression included in the software [17,18]. In this case, the parameters of two oscillators were used plus two global parameters, the high energy dielectric constant ( $\epsilon_{\infty}$ ) and the damping coefficient ( $\alpha$ ) [18]. The initial parameters for the fitting procedure were obtained by fitting the  $n$  and  $k$  spectra of a NiO single crystal [19]. The optical constants of Ni were taken from the software database. The voids+NiO layer represented a rough layer with an optical response modeled by a 50–50% mixture of voids ( $\epsilon_{\text{void}}=1$ ) and NiO using the Bruggeman's effective medium approximation (EMA), which for a two-phase system provides an effective dielectric function  $\epsilon$  given by [16],

$$f_{\text{NiO}} \frac{\epsilon - \epsilon_{\text{NiO}}}{\epsilon + 2\epsilon_{\text{NiO}}} + (1 - f_{\text{NiO}}) \frac{\epsilon_{\text{void}} - \epsilon}{\epsilon_{\text{void}} + 2\epsilon} = 0, \quad (2)$$

where,  $f_{\text{NiO}}$  and  $1 - f_{\text{NiO}}$  are the volume fractions occupied by NiO and voids, respectively. Thus, the fitting parameters were those representing the NiO dielectric function, the layer thickness  $d_{\text{NiO}}$ , and the thickness of the rough layer  $d_r$ . The fact that ten parameters were necessary could be questionable.

However, once the eight parameters describing  $\epsilon_{\text{NiO}}$  for a particular sample were found their values were maintained fixed, leaving only the two last parameters ( $d_t$  and  $d_{\text{NiO}}$ ) as unknowns for the fitting process.

The ellipsometric spectra of films annealed at 450 °C for different times are shown in Fig. 4. Again, the symbols and lines correspond to experimental and best-fit spectra, respectively. Also, large differences are noted as the annealing time increases due to interference effects. The similarity can be noticed between spectra in Figs. 4(a) and 3(b), and also between those in Figs. 4(d) and 3(d). For that reason, the same model discussed in the previous paragraph was used to fit the spectra of Fig. 4. Clearly, the model describes appropriately the experimental spectra for both annealing procedures.

In Fig. 5(a) and (b) are shown by the symbols the thickness values of the NiO layer,  $d_{\text{NiO}}$ , obtained from fitting the ellipsometric spectra of Figs. 3 and 4, respectively. The broken line in Fig. 5(a) was drawn only as a guide for the eye. It can be

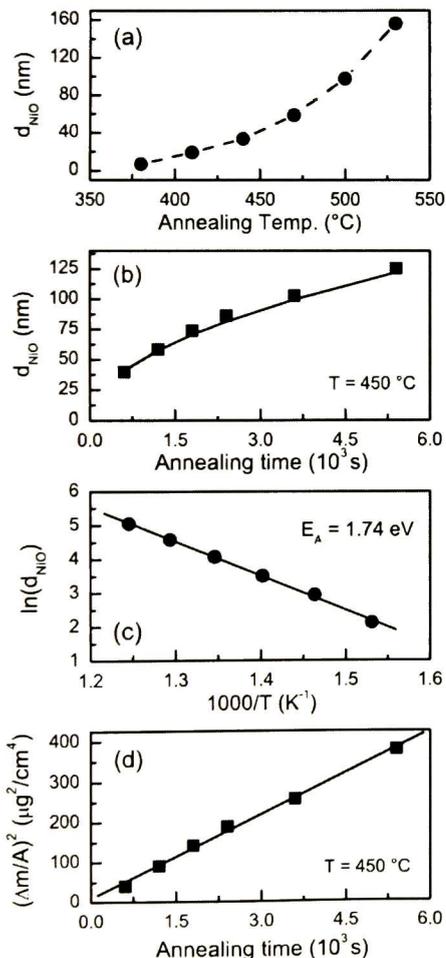


Fig. 5. Thickness of NiO layer as a function of: (a) annealing temperature, (b) annealing time at 450 °C; (c) Arrhenius plot for the data in (a); (d) squared specific mass change as a function of annealing time.

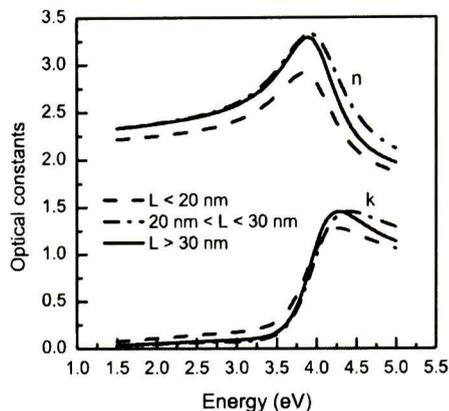


Fig. 6. Optical constants of NiO layers with different grain size ( $L$ ).

noticed that the growth of the NiO layer with annealing temperature and time, Fig. 5(a) and (b), can be described by a diffusion controlled process with a parabolic kinetics with a temperature dependence given by [20,21],

$$d_{\text{NiO}}^2 = C_1 \exp(-E_A/kT)t + C_2, \quad (3)$$

where  $E_A$  is the activation energy for the oxidation process,  $t$  the oxidation time,  $T$  the absolute temperature,  $C_1$  and  $C_2$  are constants, and  $k$  is the Boltzmann's constant. Setting  $C_2=0$  in Eq. (3), and from the linear fit to the Arrhenius plot of Fig. 5(c),  $C_1$  and  $E_A$  were calculated. For the oxidation process it was obtained an activation energy of  $E_A=1.74$  eV, value similar to that reported for grain boundary diffusion [1,20]. Therefore, using the  $C_1$  and  $E_A$  values for an annealing temperature of 450 °C, Eq. (3) can be expressed as,

$$d_{\text{NiO}}^2 = Bt, \quad B = 2.68 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}. \quad (4)$$

In Fig. 5(b), Eq. (4) has been plotted as a continuous line which shows a good agreement with the thickness values obtained from fitting the ellipsometric spectra.

Further insight on the oxidation process was obtained by calculating the mass change as a function of time. For that, considering the molar volumes of nickel ( $V_{\text{Ni}}=6.59 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) and nickel oxide ( $V_{\text{NiO}}=11.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), and neglecting lateral changes during oxidation, the expected ratio of thickness is  $d_{\text{NiO}}/d_{\text{Ni}}=1.69$ . That is, for a nickel layer of 1 nm thick, the NiO layer formed has a thickness of 1.69 nm. Hence, the transformation of Ni to NiO is accompanied with a considerable volume change. With those considerations in mind, the mass gain by unit area can be expressed as,

$$\frac{\Delta m}{A} = (\rho_{\text{NiO}} - 0.59\rho_{\text{Ni}})d_{\text{NiO}}, \quad (5)$$

where  $\rho_{\text{NiO}}$  ( $6.67 \text{ g/cm}^3$ ) and  $\rho_{\text{Ni}}$  ( $8.9 \text{ g/cm}^3$ ) are the mass densities of NiO and Ni, respectively. In most of the experiments, where the mass gain is measured as a function of time, the relationship governing oxidation is [21],

$$\left[\frac{\Delta m}{A}\right]^2 = k_p t, \quad (6)$$

where  $k_p$  is the practical parabolic scaling constant. Combining Eqs. (5) and (6) the specific mass change with annealing time was obtained from the oxide thickness. The result is shown in Fig. 5(d) by the symbols as a function of time, and the linear fit gives  $k_p = 6.9 \times 10^{-14} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$ , which is comparable to the value reported for an oxidation temperature of 500 °C obtained by gravimetric and manometric techniques [1]. It must be noticed that the values of the specific mass change in Fig. 5(d) are in the microgram per square centimeter range, which shows the ability of SE to indirectly detect small mass changes.

By its side, the thickness of roughness layer  $d_r$  varied in the range of 2–20 nm and 7–18 nm with annealing temperature and time, respectively, following the same trend as that of NiO grain size in Fig. 2.

The optical constants obtained for the oxide layer for annealing at different conditions, are shown in Fig. 6. The values and energy dependence of  $n$  and  $k$  are similar to those reported in the literature for NiO single crystal and films [19,22,23]. It was found that the optical constants of the NiO layers at different condition could be grouped according to their grain size. There is a weak dependence of the optical constant with the grain size: for small  $L < 20$  nm (dash), intermediate  $20 < L < 30$  nm (dash-dot), and larger  $L > 30$  nm (solid). Calculating the absorption coefficient  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ , the band gap obtained by fitting the linear portion of the curve  $(\alpha E)^2$  vs.  $E$  is 3.81 eV. The featureless absorption for energies lower than 3.8 eV has been reported to increase with oxygen content [24].

#### 4. Conclusions

The oxidation kinetics of nickel thin films has been studied with spectroscopic ellipsometry in the temperature range of 380–530 °C. For this, using an appropriate model the thickness of the oxide layer has been found as a function of annealing temperature and annealing time. The activation energy obtained of 1.74 eV agrees with the value reported by gravimetric techniques, and the parabolic dependence with time indicates that the diffusion of Ni is through grain boundaries. Therefore, NiO films can be obtained with good optical quality annealing metallic nickel thin films in the temperature range studied here.

#### Acknowledgments

The authors acknowledge the technical assistance of P. García-Jiménez, M. A. Hernández-Landaverde, R. Flores-Farías, and E. Morales-Sánchez. This work was partially supported by CONACYT of México.

#### References

- [1] R. Haugrud, Corros. Sci. 45 (2003) 211.
- [2] R. Haugrud, Corros. Sci. 45 (2003) 1289.
- [3] S. Geng, F. Wang, S. Zhang, Surf. Coat. Technol. 167 (2003) 212.
- [4] R. Peraldi, D. Monceau, S. Jean, B. Pieraggi, Mater. High Temp. 20 (2003) 649.
- [5] S.-H. Song, P. Xiao, Scr. Mater. 44 (2001) 601.
- [6] S.V. Kumari, M. Natarajan, V.K. Vaidyan, P. Koshy, J. Mater. Sci. Lett. 11 (1992) 761.
- [7] R. Karnhag, G.A. Niklasson, M. Nygren, J. Appl. Phys. 85 (1999) 1186.
- [8] R. Karnhag, G.A. Niklasson, M. Nygren, J. Appl. Phys. 89 (2001) 3012.
- [9] B.C. Sales, M.B. Maple, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1636.
- [10] C.G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, Amsterdam, 2002, p. 339.
- [11] I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, Thin Solid Films 418 (2002) 9.
- [12] A. Neubecker, T. Pompl, T. Doll, W. Hansch, I. Eisele, Thin Solid Films 310 (1997) 19.
- [13] M. Ando, Y. Sato, S. Tamura, T. Kobayashi, Solid State Ionics 121 (1999) 307.
- [14] G. Wakefield, P.J. Dobson, Y.Y. Foo, A. Loni, A. Simons, J.L. Hutchison, Semicond. Sci. Technol. 12 (1997) 1304.
- [15] B. Sasi, K.G. Gopchandran, P.K. Manoj, P. Koshy, P. Prabhakara Rao, V.K. Vaidyan, Vacuum 68 (2003) 149.
- [16] G.E. Jellison Jr., Thin Solid Films 234 (1993) 416.
- [17] FilmWizard Software, Scientific Computing International, Inc. 1999.
- [18] E. Zawaideh, U. S. Patent No. 5889592, 30 Mar. 1999.
- [19] R.J. Powell, W.E. Spicer, Phys. Rev., B 2 (1970) 2182.
- [20] A. Atkinson, Rev. Mod. Phys. 57 (1985) 437.
- [21] D.R. Poirier, G.H. Geiger, Transport Phenomena in Materials Processing, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 1994, p. 491.
- [22] M. Ghanashyam, A.K. Bhattacharya, Int. J. Mod. Phys. B 15 (2001) 191.
- [23] S. Zhao, C.-G. Ribbing, Wäckelgård, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 84 (2004) 193.
- [24] R. Newman, R.M. Chrenko, Phys. Rev. 114 (1959) 1507.

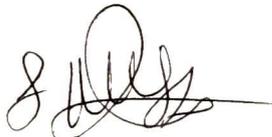
EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DE LA C. ANA MARÍA LÓPEZ BELTRÁN TITULADA: "OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE NÍQUEL POR EROSIÓN CATÓDICA Y SUS PROPIEDADES ÓPTICAS, ESTRUCTURALES Y ELECTROCRÓMICAS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS OCHO DÍAS DEL MES DE SEPTIEMBRE DEL AÑO DOS MIL SEIS.



DR. ARTURO MENDOZA GALVÁN



DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ



DR. JOSÉ MARTÍN YAÑEZ LIMÓN



DR. RAFAEL RAMÍREZ BON



DR. GERARDO MARTÍNEZ MONTES



CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000008784