



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

Unidad Mérida

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA**

**“Recubrimiento multicapa de AZO como antirreflejante  
de radiación VIS y bloqueo de NIR y UV”**

TESIS

Que presenta

**Zuleyma Garduño Hernández**

Para obtener el grado de

**Maestra en Ciencias**

en la especialidad de

**Física Aplicada**

Director(es) de Tesis:

**Dr. Román Ernesto Castro Rodríguez**

Mérida, Yucatán, México

Diciembre de 2022

---

# Recubrimiento multicapa de AZO como antirreflejante de radiación VIS y bloqueo de UV y NIR

*Por:*

ZULEYMA GARDUÑO HERNÁNDEZ

CINVESTAV UNIDAD MÉRIDA.  
Noviembre 2022

---

*Con todo mi cariño para mi madre y mi padre, por siempre creer en mí y por darme la fuerza en los días malos para no detenerme en la búsqueda de mis sueños. Todo este trabajo es por y para ustedes, los voy a amar siempre.*

# Agradecimientos

---

---

Estoy profundamente agradecida con el Dr. Román Ernesto Castro Rodríguez por haberme guiado en la elaboración de este trabajo. Su energía y entusiasmo por la investigación científica fueron una gran motivación a lo largo de mi maestría. También agradezco la oportunidad de poder trabajar con usted; por su infinita paciencia y disposición de compartir sus conocimientos.

Al Dr. Germán Daza por su gran ayuda, apoyo y acompañamiento, en el desarrollo de los depósitos, análisis e interpretación de datos y resultados.

Los análisis fueron realizados en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN; financiado por los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822.

Se agradece a la Dra. Patricia Quintana por el acceso a LANNBIO.

Al M.C. Daniel Aguilar Treviño por la obtención de los difractogramas.

Al Dr. Victor Rejón Moo por su apoyo en mediciones de SEM.

Al M. en C. Mario Herrera y Ing. Oswaldo Gomez por su colaboración, apoyo moral, enseñanza, asesoramiento técnico y explicación en el uso del equipo del laboratorio.

A la Sra. Lourdes Pinelo por su asistencia secretarial.

Al CINVESTAV Unidad Mérida por el acceso a sus instalaciones donde se desarrollo toda esta investigación y a cada uno de los Profesores que participaron en mi desarrollo profesional durante mi maestría.

Al CONACYT por la beca que me otorgó durante el tiempo de la maestría.





# Resumen

---

---

La presente tesis está dirigida a un revestimiento antirreflejante (ARC) sobre la superficie de un sustrato de vidrio transparente que comprende una, dos y tres capas de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) que tienen un espesor óptico a una longitud de onda de aproximadamente 520 nanómetros. Para revestimientos con tres capas, el recubrimiento incluye una capa externa (en contacto con el sustrato) que tiene un índice de refracción mayor que el de la superficie (en contacto con el aire) de la muestra y un espesor óptico aproximadamente a un cuarto de longitud de onda de 520 nanómetros. Adicionalmente, el recubrimiento incluye una capa adicional intermedia donde esta capa tiene un índice de refracción intermedia al de la primera y la película exterior. El revestimiento se forma solo en una superficie de un sustrato transparente. La presente tesis proporciona una estructura ARC de banda ancha, de películas delgadas en multicapas aplicable a sustratos transparentes. La estructura utiliza las excelentes propiedades de absorción ultravioleta (UV) de las películas de óxido de zinc (ZnO) para proporcionar un rechazo UV para longitudes de onda inferiores a 380 nm al mismo tiempo que proporciona propiedades ARC en la región visible del espectro solar y un rechazo de la radiación cercano al infrarrojo (NIR) a partir de los 600 nm. La estructura proporciona un valor de reflexión inferior al 12% en la región visible del espectro, bloquea el 99% de la radiación UV por debajo de 380 nm y rechazo de un 25% de la radiación NIR. En todos los casos se incluyen la contribución del efecto óptico del sustrato.

**Palabras clave:** Películas delgadas nanoestructuradas, revestimientos antirreflejantes, pulverización catódica por radio frecuencia, óxido de zinc dopado con aluminio, reflectancia, transmitancia.



# Abstract

---

---

The present thesis is directed to an anti-reflective coating (ARC) on the surface of a transparent glass substrate comprising one, two and three layers of aluminum doped zinc oxide (AZO) having an optical thickness at a wavelength of about 520 nanometers. For coatings with three layers, the coating includes an outer layer (in contact with the substrate) that has a refractive index greater than that of the surface (in contact with air) of the sample and an optical thickness approximately one quarter of a wavelength of 520 nanometers. Additionally, the coating includes an additional intermediate layer where this layer has a refractive index intermediate that of the first and the outer film. The coating forms only on one surface of a transparent substrate. This thesis provides a broadband ARC structure of multilayer thin films applicable to transparent substrates. The structure uses the excellent ultraviolet (UV) absorption properties of zinc oxide (ZnO) films to provide UV rejection for wavelengths below 380nm while providing ARC properties in the visible region of the solar spectrum and superior radiation rejection near infrared (NIR) from 600 nm. The structure provides a reflection value of less than 12% in the visible region of the spectrum, blocks 99% of UV radiation below 380nm and rejects 25% of NIR radiation. In all cases, the contribution of the optical effect of the substrate is included.

**Keywords:** Nanostructured thin films, antireflective coatings, RF:Sputtering, aluminum doped zinc oxide, reflectance, transmittance.



# Prólogo

---

---

Esta tesis describe el trabajo realizado sobre el crecimiento de nanoestructuras de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) así como su caracterización en forma de películas delgadas depositadas sobre un sustrato rígido transparente en una, dos y tres capas. La técnica de pulverización catódica por radio frecuencia con magnetrón (RFMS) se utilizó para el crecimiento, centrándose en la obtención de películas delgadas que muestran cambios en sus estructuras morfológicas y cristalográficas para modificar sus propiedades ópticas. La intención es buscar películas delgadas de AZO con posibles aplicaciones como óxidos transparentes conductores (TCO), como capas antirreflejantes (ARC) de la radiación VIS, bloqueadores de radiación UV y capas ventanas de la radiación NIR, dispositivos optoelectrónicos y en general en materiales que involucran procesos fotónicos.

El uso de RFMS para el crecimiento de películas se debe a su versatilidad, simplicidad, eficiencia y su alto nivel de reproducibilidad a cualquier escala industrial, también tiene características de depósito que permiten un crecimiento óptimo, así como el ajuste de propiedades estructurales, ópticas y eléctricas en las películas. Para este trabajo, esta técnica de depósito RFMS se combinó con la rotación simultánea de precesión y movimiento de bamboleo sobre el sustrato. Se pretende con esto lograr películas con características de dispersar luz atenuada en diferentes capas del grosor de la película para regular su índice de refracción.

A la técnica de crecimiento de AZO nanoestructurado como el usado en este trabajo, que utiliza RFMS en sustratos de vidrio con movimiento de precesión y efecto simultáneo de oscilación (bamboleo) alrededor de un eje simétrico sobre la superficie del sustrato, la llamaremos en adelante depósito por “Plano Oscilante acoplado en GLAD” (GLADOS). GLADOS puede entenderse como la incorporación de un grado de libertad adicional a la técnica de depósito de sustrato oblicuo a un flujo de vapor y con rotación azimutal.

## Organización de la tesis

La presente tesis esta estructura de la siguiente manera.

El Capítulo 1 ofrece una introducción sobre el tema, especificando el estado del arte y las posibles aplicaciones e intereses de estas películas delgadas, así como áreas vulnerables y oportunidades.

---

El Capítulo 2 se describe igualmente las propiedades y características del óxido de zinc, así como el efecto de su impureza controlada con átomos metálicos como el aluminio. Las características de las películas nanoestructuradas se describen de la misma manera. La física involucrada en la interacción de la luz con la materia igualmente se discute, en particular la interacción de la luz con películas delgadas que conducen a la comprensión del comportamiento de la luz al cambiar de un medio con índice de refracción diferente a otro medio.

El Capítulo 3 se detalla el método de crecimiento RFMS para películas delgadas, también se detalla el uso de la técnica GLAD y su modificación GLADOS. También se describen los métodos de caracterización de las propiedades físicas de las películas obtenidas.

El Capítulo 4 detalla el método experimental llevado a cabo en el desarrollo del trabajo, así como los detalles de sus caracterizaciones físicas.

El Capítulo 5 presenta los resultados y la discusión de los mismos.

El Capítulo 6 describe las conclusiones obtenidas. Finalmente se encuentra el Apéndice A que documenta el programa que se empleó para el ajuste de los espectros de transmitancia de arreglos de más de dos capas de AZO, y se listan las referencias utilizadas.

# Justificación

---

---

Los recubrimientos antirreflejantes (ARC) juegan un papel clave en el acoplamiento de la luz dentro y fuera de dispositivos optoelectrónicos, fotovoltaicos, componentes ópticos, y diodos emisores de luz [1]. Convencionalmente una capa ARC con espesor óptico de un cuarto de longitud de onda del promedio de la luz visible para una incidencia de luz casi normal, ha sido utilizada en diferentes dispositivos [2]. Además, se requiere que el índice de refracción de un ARC sea cercano a 1.0 ya que los dispositivos optoelectrónicos están en su mayoría rodeados de aire. Sin embargo, el índice de refracción de cualquier material denso o poroso es aún grande para que coincida con el índice de refracción del aire. Para superar la limitación del índice de refracción, muchos intentos se han realizado, utilizando técnicas de nano estructuración para obtener recubrimientos de índice de refracción graduado para permitir las propiedades de antirreflejo deseado [3].

Por ejemplo, capas múltiples nanoestructuradas depositadas oblicuamente con un perfil adaptado de un índice de refracción han sido utilizados como ARC [4]. Sin embargo, el alto costo la fabricación podría dificultar aplicaciones prácticas de ARC. También se han reportado la obtención de ARC depositando diferentes morfologías de nanoestructuras en los sustratos [5]. Se ha demostrado la formación de un gradiente de índice de refracción atenuado dentro de capas tipo nano tubos en películas delgadas, crucial para reducir considerablemente el efecto de reflexión de la luz desde la interfase aire/película hasta la interfase película/substrato [6].

La presente tesis se refiere en general a un ARC en la región visible del espectro solar y que bloqueé la radiación ultravioleta, y más particularmente a un revestimiento de este tipo que utiliza AZO que bloqueé también parte de la radiación NIR [7], [8].

Hay varias áreas en las que es deseable tener una superficie clara, incolora y transparente que sea ARC y rechace la radiación UV. Por ejemplo, un vidrio bloqueador de rayos UV de baja reflexión se puede utilizar en vidriados para enmarcar y conservar obras de artes y fotografías. Tal vidrio también podría usarse para lentes de corrección de la visión. La gama de aplicaciones para este tipo de vidrio sería más amplia si se pudieran impartir o dotar al vidrio propiedades ARC y de bloqueo de radiación UV a un costo razonable y ampliamente reproducible [9], [10], [11].

Además, es deseable lograr las propiedades ARC y de bloqueo de UV sin impartir color a la superficie transparente. También es ventajoso proporcionar tales propiedades con un revestimiento en solo un lado de la superficie transparente. Por consideraciones económi-



---

cas, se prefiere que el revestimiento se deposite a gran escala mediante un equipo de RFMS o pulverización catódica DC del tipo que se utiliza típicamente para revestir vidrio arquitectónico [12].

Toda la radiación ultravioleta daña los ojos, la tapicería y las obras de arte como pinturas y fotografías. La radiación se vuelve menos dañina a longitudes de onda más largas, pero durante períodos prolongados, incluso las longitudes de onda largas, es decir, la luz en la región violeta del espectro visible provocará la decoloración de ciertos pigmentos. Del mismo modo, las exposiciones más cortas a las longitudes de onda UV causan daños. En consecuencia, es deseable extender la región de bloqueo de UV tanto como sea posible hacia el espectro visible, definitivamente hasta longitudes de onda de 380 nanómetros (nm), sin comprometer el rendimiento de la luz visible.

Por otra parte, la reducción de la carga de calor solar que ingresa a un edificio o el vehículo a través de sus ventanas es importante en el mínimo de la carga de un aire acondicionado y fomento del confort personal. Películas de bloqueo de infrarrojos se han fabricado usando metalizado o películas de polímeros teñidos y pilas de polímeros multicapa que refleja o absorbe la radiación infrarroja no deseada. Idealmente tales películas transmiten toda la luz en la región de longitud de onda sensible a el ojo humano, normalmente de alrededor de 380 a alrededor de 700 nanómetros (nm), y rechazan la radiación solar fuera de la porción visible del espectro.

Las películas de polímeros metalizados [13] y teñidos sufren un rendimiento reducido cuando se usan durante períodos prolongados en aplicaciones de películas para ventanas, ya que son susceptibles a la degradación UV y al ataque químico de diversas fuentes. Su mecanismo de falla es típicamente no uniforme, creando una mala apariencia visual después de una exposición prolongada. Además, la reflectividad de las capas de metal se origina en una capa delgada y si esta capa se daña, el rendimiento de la película disminuye. El infrarrojo que rechaza la película se puede hacer a partir de un espejo de cuarto de onda que tiene su banda reflectante en el infrarrojo cercano. Se han descrito películas de rechazo de infrarrojos hechas de capas alternas de óxidos metálicos [14].

Para muchas aplicaciones, es deseable que la película reflectante infrarroja (IR) refleje tanta radiación solar como sea posible en la porción IR del espectro mientras mantiene una transparencia esencialmente completa en la región visible del espectro. Un problema con las películas poliméricas de cuarto de onda es que sin una compensación adecuada para eliminar los sobre tonos, aparecerán reflejos de orden superior en fracciones del reflejo de primer orden y exhibirán iridiscencia y color visible.

Recientemente, películas delgadas de ZnO transparentes y bien alineadas en forma de nanotubos (NanoRods NR) están emergiendo como una estructura ARC prometedora para suprimir reflexión especular. La técnica Glancing Angle Deposition (GLAD) es uno de los métodos de depósito físico útil para crecer material nanoestructurados a bajo costo, por ejemplo, en la obtención de arreglos de NR de películas delgadas. Al rotar el sustrato en direcciones tanto polar como azimutal, la nanoestructura deseada puede fabricarse como arreglos en forma de columnas con diferentes formas, como NR e in-

---

cluso nanoestructuras multicapas. Este método ofrece un control totalmente en 2D de nanoestructuras con la capacidad adicional de auto alineación. Como puede verse en la figura 1, a diferencia de los métodos de evaporación convencionales, el sustrato se inclina contra un flujo de vapor. En la etapa inicial del depósito, los núcleos se forman aleatoriamente en el sustrato y producen regiones con sombreado automático en las que el flujo de vapor no puede alcanzarse directamente, lo que da como resultado la creación de un arreglo de nanoestructuras verticales o inclinadas.

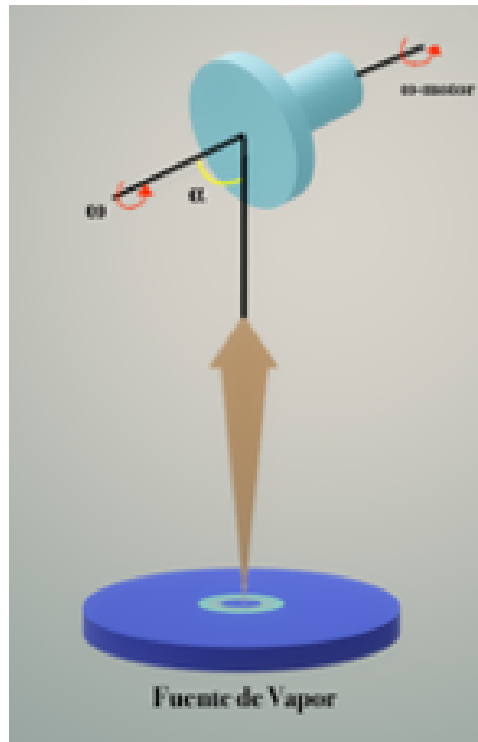


Figure 1: **Esquema funcional de la técnica GLAD.**

La técnica GLAD tiene las siguientes ventajas en términos de fabricación de nanoestructuras: 1) puede formar una serie de nanoestructuras alineados verticalmente, 2) el tamaño y la densidad de la nanoestructura pueden controlarse por el ángulo de incidencia del vapor, 3) no existe prácticamente límite para ningún material, siempre que el material se pueda evaporar y puedan formar nanoestructuras alineados verticalmente, 4) la forma, alineación y orientación de las nanoestructura pueden cambiarse fácilmente programando los procedimientos de rotación, 5) el efecto de sombreado introduce un alineamiento automático, donde se pueden mediar el tamaño y la orientación de las nanoestructuras, 6) las nanoestructuras se pueden esculpir en arreglos bidimensionales (2D).

En la técnica de depósito GLAD para la presente tesis empleamos como fuente de evaporación la técnica RFMS con la incorporación de GLADOS, el cual adiciona un grado de libertad al añadir una oscilación al plano del sustrato en la técnica GLAD asistida con movimiento de precesión de este, teniendo como finalidad lograr nanoestructuras con propiedades ópticas ajustables. Para este trabajo, se decidió usar en el sustrato con diferentes velocidades de movimiento de precesión, simultáneamente con una frecuencia

fija de oscilación del plano del sustrato expuesto al flujo de vapor. Esto permite que la inclinación del sustrato al flujo de vapor incidente sea controlada periódicamente en tanto este mismo mantiene una velocidad de precesión alrededor de la línea de incidencia de los átomos que llegan y se condensan en el sustrato como puede observarse en la figura 2.

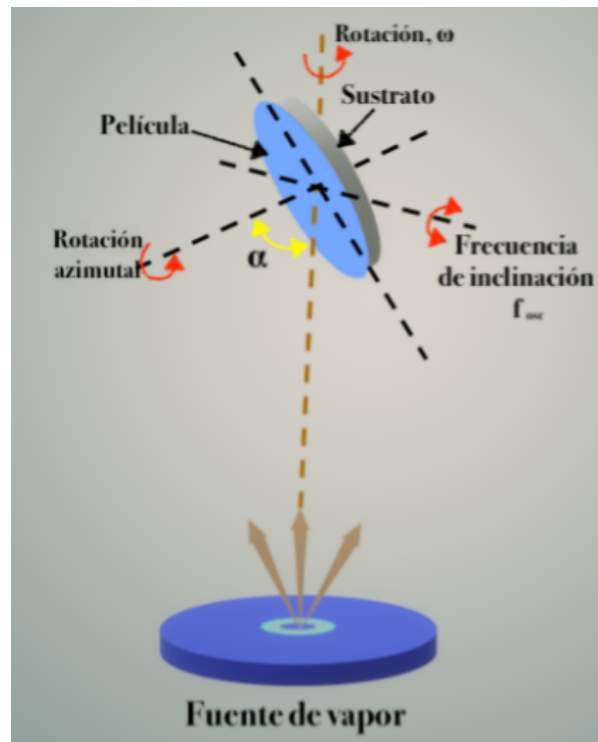


Figure 2: Esquema funcional de la técnica GLADOS.

# Objetivos

---

---

Esta tesis tiene como objetivo principal obtener películas delgadas de AZO empleando la técnica RFMS acoplado con GLADOS para atenuar y ajustar propiedades ópticas en diferentes estratos del espesor de una película de AZO con el fin de proyectar sus posibles aplicaciones tecnológicas como ARC de multicapas de AZO en la región VIS del espectro solar y que simultáneamente proporcione bloqueos de radiación UV y radiación NIR.

En particular, lograr una estructura multicapa de tres películas delgadas de AZO nanoestructuradas con la técnica de depósito GLADOS, de banda ancha y ARC en la región VIS del espectro aplicable a sustratos transparentes. Se busca hacer uso de las propiedades de absorción de UV del ZnO para proporcionar un rechazo de UV para longitudes de onda inferiores a 380 nm, al mismo tiempo que proporcione propiedades ARC en la región VIS del espectro solar y que haga uso de las propiedades de ventana de reflexión (similares a ventanas tipo Bragg) para proporcionar un rechazo de radiación NIR para longitud de onda superiores a 600 nm. La estructura deberá proporcionar un valor de reflexión inferior al 12 % en la región visible del espectro y bloquean el 99 % de la radiación UV por debajo de 380 nm y simultáneamente bloquea 25% de la radiación NIR por encima de 600 nm. En todos los casos se incluye el efecto óptico del sustrato.

Por objetivos específicos tenemos:

- Deposito de películas delgadas de una, dos y tres capas de AZO por el método de RFMS combinando diferentes velocidades de rotación de sustrato simultáneamente con una frecuencia fija de oscilación de este.
- Caracterizar las propiedades de las películas delgadas obtenidas por medio de métodos de Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Difracción de Rayos-X (XRD).
- Determinar las morfologías transversales obtenidas, así como esfuerzos residuales en cada una de ellas. Determinar propiedades ópticas como el índice de refracción y el band gap de las películas obtenidas.
- Cuantificar el índice de refracción en diferentes estratos del espesor de las películas.
- Correlacionar las propiedades anteriormente medidas con los diferentes parámetros usados en GLADOS.

- 
- Analizar y determinar basándose en los resultados obtenidos las posibles aplicaciones tecnológicas de las películas.

# Contents

---

---

<b>Agradecimientos</b>	<b>iii</b>
<b>Resumen</b>	<b>iv</b>
<b>Abstract</b>	<b>vi</b>
<b>Prólogo</b>	<b>viii</b>
<b>Justificación</b>	<b>xi</b>
<b>Objetivos</b>	<b>xv</b>
<b>1 Análisis de literatura</b>	<b>1</b>
1.1 Estado del arte . . . . .	1
1.2 Óxidos conductores transparentes . . . . .	4
1.3 Películas delgadas nanoestructuradas . . . . .	5
1.4 Óxido de Zinc . . . . .	7
<b>2 Fundamentos ópticos</b>	<b>11</b>
2.1 Interacción luz-materia . . . . .	11
2.2 Interferencia de una película delgada . . . . .	15
2.2.1 Interferencia de una película en paralelo . . . . .	15
2.3 Reflexión y refracción en películas delgadas . . . . .	19
<b>3 Detalles experimentales del método de depósito y técnicas de caracterización</b>	<b>21</b>
3.1 Técnicas de depósito de películas delgadas . . . . .	21
3.1.1 Técnica de pulverización catódica. . . . .	22
3.2 Método de depósito con ángulo oblicuo . . . . .	25
3.2.1 Método OAD . . . . .	25
3.2.2 Método GLAD . . . . .	26
3.2.3 Método GLADOS . . . . .	27
3.3 Técnicas de caracterización . . . . .	29
3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX) . . . . .	30
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	31

---

3.3.3	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) . . . . .	32
3.3.4	Método de las 4 puntas . . . . .	33
3.3.5	Espectroscopia Ultravioleta-Visible . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Desarrollo experimental</b>	<b>41</b>
4.1	Descripción del equipo experimental y materiales utilizados . . . . .	41
4.1.1	Equipo experimental de pulverización catódica por radio frecuencia RFMS . . . . .	41
4.1.2	Sustrato . . . . .	42
4.1.3	Blanco cerámico de AZO . . . . .	43
4.2	Protocolo para uso del sistema RFSM. . . . .	43
4.3	Películas de AZO por la técnica GLADOS . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Resultados y Análisis</b>	<b>53</b>
5.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) . . . . .	53
5.2	Difracción de Rayos-X (XRD) . . . . .	59
5.3	Mediciones eléctricas . . . . .	61
5.4	Espectroscopía UV-VIS . . . . .	62
5.4.1	Recubrimientos de una sola capa . . . . .	63
5.4.2	Recubrimientos de multicapa de AZO . . . . .	68
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>77</b>
6.1	Futuros trabajos . . . . .	78
<b>A</b>	<b>Programa: Ajuste para los espectros de <math>T(\lambda)</math></b>	<b>79</b>
	References . . . . .	85

# Lista de Siglas

---

---

RFMS	Pulverización catódica por radio frecuencia con magnetrón
TCO's	Transparent Conductor Oxides
ARC	Recubrimientos antireflejantes
UV	Ultravioleta
NIR	Cercano al infrarrojo
IR	Infrarrojo
$\text{In}_2\text{O}_3$	Óxido de indio
$\text{SnO}_2$	Óxido de estaño
ZnO	Óxido de zinc
ITO	Óxido de indio dopado con estaño
AZO	Óxido de zinc dopado con aluminio
Al	Aluminio
Ga	Galio
In	Indio
Ar	Argón
OEM	Onda electromagnética
NTF	Nanostructured thin films
OAD	Oblique Angle Deposition
GLAD	Glancing Angle Deposition
GLADOS	Oscillating Plane- Glancing Angle Deposition
OEM	Onda Electromagnética





# Lista de Figuras

---

---

1	Esquema funcional de la técnica GLAD. . . . .	xiii
2	Esquema funcional de la técnica GLADOS. . . . .	xiv
1.1	Gráfico que ilustra los valores de transmitancia para ciertos materiales plásticos absorbentes de UV. . . . .	3
1.2	Esquemas de una película delgada sobre un sustrato a), y de un sistema multicapa b), con indicación de los grosores relativos de películas y sustrato. . . . .	6
1.3	Celda unitaria de las estructuras cristalinas del ZnO: a) estructura cúbica tipo sal de roca, b) estructura cúbica tipo zincblenda y c) estructura hexagonal tipo wurzita. Los círculos rojos y azules representan a los iones de zinc y oxígeno, respectivamente. . . . .	7
2.1	Espectro electromagnético. . . . .	11
2.2	Propagación de una onda electromagnética. . . . .	12
2.3	Fenómenos de reflexión, transmisión y absorción. . . . .	13
2.4	Imagen representativa de un modelo sustrato/película/aire y la trayectoria de la luz al incidir en la interfase aire/película. . . . .	16
2.5	Espectro típico de transmitancia con interferencia en una película/sustrato. . . . .	18
3.1	Diagrama general de un sistema de pulverización catódica. . . . .	23
3.2	Diagrama del sistema de pulverización catódica con corriente directa [15]. . . . .	24
3.3	Imágenes de SEM de la parte superior y de perfil de películas delgadas nanoestructuradas crecidas por la técnica OAD. Barra de escala = 500 nm a) Sigzags de SnO <sub>2</sub> , b) Hélices y c) Postes verticales de TiO <sub>2</sub> . Imagen tomada de [16] . . . . .	25
3.4	a)Diagrama experimental del método OAD y b)Efecto de sombreado durante la deposición del ángulo oblicuo: (arriba) nucleación inicial para formar centros de sombreado; y (abajo) estructuras columnares formadas debido al efecto de sombreado. . . . .	26
3.5	Diagrama del método GLAD . . . . .	27

3.6	Estructuras básicas depositadas por el método GLAD: a) poste inclinado; b) cheurón; c) poste vertical. [17] . . . . .	27
3.7	Rotaciones de un cuerpo solido según los ángulos de Euler: a) movimiento de precesión, b) movimiento de nutación y c) movimiento azimutal. . . . .	28
3.8	Configuración esquemática del sistema experimental: depósito por RFMS. El sustrato ejecuta un bamboleo con $f_{osc}$ inducido por el movimiento de desajuste y de precesión. b) Representación esquemática del diseño experimental del movimiento de desajuste. El ángulo $\phi$ representa el ángulo de desajuste respecto a plano horizontal del sustrato [18]. . . . .	29
3.9	Esquema de difracción de rayos X por un cristal. . . . .	30
3.10	Equipo de SEM del CINVESTAV Unidad Mérida. . . . .	32
3.11	Diagrama gráfico del funcionamiento de AFM [19] . . . . .	33
3.12	Dos posibles configuraciones de los contactos para la técnica de Van der Pauw. . . . .	34
3.13	Esquema experimental para medir transmitancia. . . . .	36
3.14	Diagrama de la absorción de un haz de luz atravesando un material con un espesor $l$ . . . . .	37
3.15	Equipo de Espectrometría UV-Vis del CINVESTAV Unidad Mérida. . . . .	37
3.16	Diagrama de la estructura de bandas en un semiconductor . . . . .	38
3.17	Gráfico que muestras la obtención de la energía de banda prohibida para una lámina delgada de ZnO con transiciones directas. . . . .	39
4.1	Sistema experimental: RFMS . . . . .	42
4.2	Valores de índices de refracción a $\lambda=700$ nm para películas delgadas de AZO en función de la frecuencia de desajuste y movimiento de precesión del sustrato [18]. . . . .	47
4.3	Imagen representativa de un modelo sustrato/película/aire y la trayectoria de la luz al incidir en la interfase aire/película y película/sustrato. . . . .	49
4.4	Imagen representativa del modelo con tres capas de películas delgadas de AZO. . . . .	50
5.1	Patrones de difracción de Rayos X. La línea punteada indica la posición de los picos en el patrón característico del ZnO. . . . .	59
5.2	Acercamiento a los picos correspondientes de los planos a) (002) y b) (103). La línea punteada representa la posición estándar de los picos en el patrón característico del ZnO. . . . .	60
5.3	Mediciones de Transmitancia para películas AZO con una capa a longitudes de onda de 300 - 1100 nm. . . . .	64
5.4	Espectros ajustados de Transmitancia para películas AZO con una capa respectivamente a longitudes de onda de 300 - 1100 nm. . . . .	65

## LISTA DE FIGURAS

---

5.5	Borde de absorción de las películas de una capa de AZO. . . . .	66
5.6	Espectros ajustados de Reflectancia para películas AZO con una capa respectivamente a longitudes de onda de 400 - 1100 nm. . . . .	67
5.7	a) Espectros ajustados del índice de refracción para películas AZO con una capa respectivamente a longitudes de onda de 400 - 1100 nm. b) índice de refracción y coeficiente de extinción en función de la velocidad de precesión calculados a una longitud de onda de 700 nm. . . . .	68
5.8	Arreglo experimental de películas de dos capas de AZO. . . . .	69
5.9	Arreglo experimental de películas de tres capas de AZO. . . . .	69
5.10	Arreglo experimental de las muestras M9 y M10. . . . .	70
5.11	Mediciones de Transmitancia para películas AZO con a) dos y b) tres capas respectivamente a longitudes de onda de 300 - 1100 nm. . . . .	71
5.12	Espectros ajustados de Transmitancia para películas AZO con a) dos y b) tres capas respectivamente a longitudes de onda de 300 - 1100 nm. . . . .	72
5.13	Borde de absorción de las películas tres capas de AZO. . . . .	73
5.14	Espectros sin oscilaciones de Reflectancia para películas AZO con a) dos y b) tres capas respectivamente a longitudes de onda de 400 - 1100 nm. . . . .	74
5.15	Valores de índices de refracción a $\lambda=700$ nm para películas delgadas de AZO de a) dos y b) tres capas. . . . .	74
5.16	Valor de la medida de peso solar óptico de absorbancia y reflectancia (SWA y SWR respectivamente). . . . .	76



# Lista de Tablas

---

---

1.1	Propiedades del ZnO a temperatura ambiente. . . . .	8
4.1	Parámetros y propiedades de los sustratos de vidrio. . . . .	42
4.2	Parámetros generales utilizados en el sistema experimental. . . . .	46
4.3	Parámetros del movimiento de precesión para el depósito de películas delgadas de AZO nanoestructuradas de una, dos y tres capas con una frecuencia de movimiento de desajuste $f_{osc}=0.5$ Hz y un tiempo de depósito de 40 minutos por capa, con excepción de M9 y M10 donde el tiempo de depósito de cada capa fue de 20 y 13.3 minutos respectivamente. M0 es la muestra de referencia (sin movimiento de precesión ni frecuencia de oscilación). M8 cambio de frecuencia de desajuste de 0.5Hz a 0.45 Hz. . . . .	51
5.1	Imágenes magnificadas x50000 SEM de películas delgadas de AZO	55
5.2	Valores de la rugosidad media cuadrática de las películas de una y tres capas de AZO. . . . .	57
5.3	Imágenes superficiales en 3D obtenidas de AFM de películas de una y tres capas de AZO . . . . .	58
5.4	Parámetros de difracción de rayos x de las muestras de AZO . . . . .	60
5.5	Resultado del análisis estructural de las muestras de una capa de AZO. . . . .	61
5.6	Valores obtenidos de las mediciones eléctricas para las películas de AZO de una y tres capas. . . . .	62
5.7	Espesor óptico para las muestras de una sola capa de AZO. . . . .	63
5.8	Valores de constantes ópticas a $\lambda=700$ nm para películas delgadas de AZO . . . . .	68
5.9	Valores de constantes ópticas a $\lambda=700$ nm para películas delgadas de dos y tres capas de AZO . . . . .	75
5.10	Mediciones de SWA para la región del ultravioleta y SWR para las regiones visible y cercano al infrarrojo. . . . .	76

# Análisis de literatura

## 1.1 Estado del arte

### Recubrimientos antirreflejantes multicapa

En las ultimas décadas, se tiene un importante avance en la investigación acerca de recubrimientos antirreflejantes, multicapa y de banda ancha. En estos trabajos se explora las variaciones de la estructura básica de tres o cuatro películas, y generalmente están dirigidas al uso de mezclas de materiales o la sustitución de dos o más películas por una película para evitar el uso de materiales con un índice de refracción  $n$  específico.

Otros trabajos se refieren a la adición de películas a la estructura básica o la sustitución de dos o más películas por una película en la estructura básica con el fin de ampliar el rango espectral efectivo. Una patente de EE. UU. No. 4,422,721, está dirigida a incorporar películas de óxido conductoras transparentes, como el óxido de indio y estaño (ITO), en la estructura básica para calentar el substrato revestido, aislar la electricidad estática y evitar la penetración de radiación electromagnética en ondas de radio y frecuencias de microondas.

### Vidrio absorbente UV

Los vidrios planos y los vidrios ópticos más comunes absorben la radiación UV hasta cierto punto. El vidrio “soda lime” común, por ejemplo, comienza a absorber en la región violeta del espectro, pero la absorción aumenta gradualmente. El vidrio utilizado para acristalamientos artísticos, frecuentemente de 2 mm de espesor, no absorbe completa-

mente la radiación UV hasta los 320 nm.

Ciertos óxidos metálicos se pueden incorporar en formulaciones de vidrio para impartir propiedades de bloqueo de rayos UV. Los materiales más utilizados son el óxido de cerio, el óxido de titanio, el óxido de neodimio y el óxido de erbio. Tales formulaciones son variadas y complejas, pero los problemas predominantes al diseñar las formulaciones son similares.

Por otro lado, no todos los óxidos pueden acomodarse en una matriz de vidrio, se pueden acomodar algunos óxidos, pero solo en ciertas proporciones, y/o en presencia de otros componentes que pueden ser indeseables para el propósito para el que se va a utilizar el vidrio. Invariablemente, los materiales adecuados para bloquear eficazmente la radiación UV de longitud de onda larga, por ejemplo, superior a 400 nm, también absorberá la radiación visible y, por lo tanto, agregará color. Esto sucede ya sea como resultado de su efecto sobre la estructura del vidrio o debido a la presencia de impurezas en los óxidos. Este color puede ser neutralizado por la adición de otros componentes, pero con pérdida de transmisión de luz visible. En todos los casos, el aumento de la absorción con longitudes de onda decrecientes es lo suficientemente gradual como para que no se pueda lograr un bloqueo completo en longitudes de onda superiores a 350 nm sin absorber la porción azul del espectro visible e impartir un color de transmisión amarillo al vidrio. Patente de EE. UU. números 1.536.919; 1.634.182; 3.499.775; y 4.701.425 se refieren a los problemas descritos anteriormente.

## Plásticos y Resinas

Los materiales de bloqueo UV más efectivos producidos en los últimos años han sido resinas y plásticos especialmente formulados. El rendimiento típico de dos materiales plásticos diferentes, producidos por Rohm and Haas Company Filadelfia, Pensilvania, denominados UF3 y UF4, se muestra en la Fig. 1.1. El material de bloqueo de longitud de onda más corta UF4 no imparte un tinte perceptible a la luz transmitida. El material de bloqueo de longitud de onda más larga UF3 imparte un ligero tinte amarillo.

Las formulaciones de resina se basan típicamente en resinas de siloxano de silicio que contienen aditivos apropiados. Están diseñados para recubrirse sobre vidrio por centrifugado o recubrimiento por rodillo y luego se curan con calor. El desempeño de tales productos se compara con los materiales plásticos UF3 y UF4.

Los productos de plástico y resina tienen un borde de absorción más marcado, es decir, el cambio de bloqueo de UV a transmisión, lo cual es deseable, que los productos de vidrio que absorben UV. Sin embargo, tanto los plásticos como las resinas tienen la desventaja básica de que son relativamente blandos y, por lo tanto, se deteriorarán con la limpieza repetida. Por lo tanto, deben protegerse colocándolos en ensamblajes laminados con



## 1.1 Estado del arte

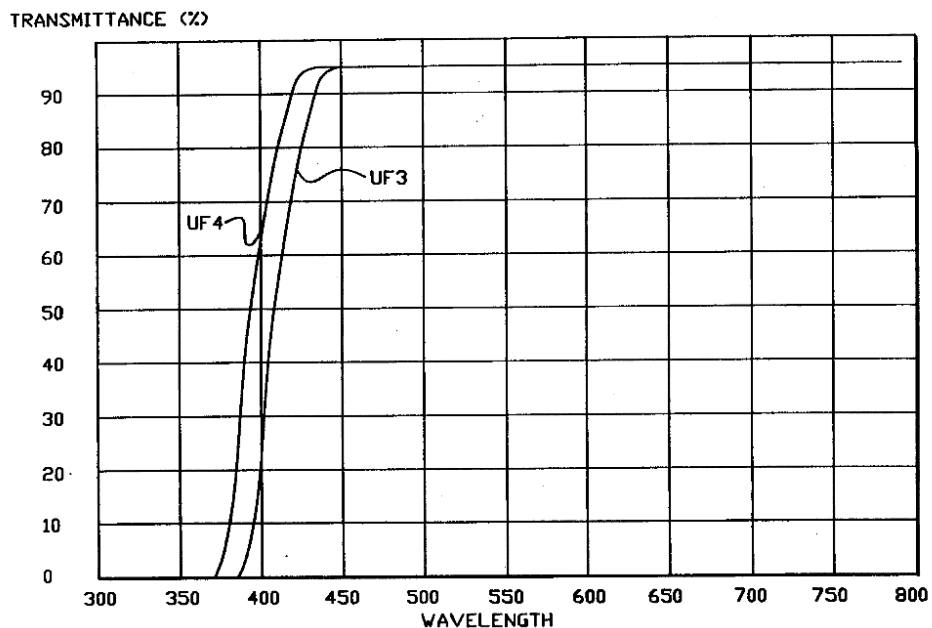


Figure 1.1: Gráfico que ilustra los valores de transmitancia para ciertos materiales plásticos absorbentes de UV.

vidrio, o dotándolos de recubrimientos duros. Estas medidas aumentan significativamente el costo del producto terminado.

### Reflectores UV multicapa

También es posible rechazar la radiación UV utilizando un reflector UV formado por una pila de materiales dieléctricos transparentes UV de alto y bajo índice de refracción, por ejemplo, óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). Para reproducir el nivel de bloqueo y la pendiente del borde absorbente del material UF4, por ejemplo, se requieren al menos diecisiete películas individuales. Si bien la transmisión de luz visible a través de un reflector UV puede optimizarse mediante el uso de la conocida estructura de filtro de paso de longitud de onda larga, una reflexión verdaderamente baja, generalmente inferior al 0,5%, solo puede lograrse en una porción estrecha del espectro visible. Además, no está claro si dicha estructura podría integrarse en una estructura multicapa antirreflejante de banda ancha. Incluso si tal solución fuera posible, aún quedan cuestiones económicas y de compatibilidad con operaciones de pulverización catódica en línea a gran escala.

### Absorción UV por materiales de película delgada

Algunos de los materiales de óxido discutidos anteriormente en relación con el vidrio absorbente de UV también podrían absorber la radiación UV en su forma pura. Esto es cierto para el óxido de titanio. Este es un material de alto índice de refracción útil en ciertos tipos de recubrimientos multicapa antirreflejantes. El óxido de titanio es un fuerte

absorbente de la radiación UV, al menos en la medida en que comienza una absorción significativa a una longitud de onda de aproximadamente 450 nm. Sin embargo, el aumento de la absorción con la disminución de la longitud de onda es muy gradual. Un valor típico a 380 nm para el coeficiente de extinción  $k$ , la parte imaginaria del denominado índice de refracción complejo ( $n - ik$ ) de los materiales absorbentes de UV, es 0,005. Esto es equivalente a un coeficiente de absorción de  $16 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , lo que significa que una película debería tener un grosor del orden de 10,000 nm para absorber el 99% de la luz en esta longitud de onda. Para poner esto en perspectiva, una película de  $\text{TiO}_2$  con un espesor óptico de la mitad de la longitud de onda a 520 nm tiene un espesor de aproximadamente 110 nm. Esto es típico del grosor de este material cuando se utiliza como componente de revestimientos antirreflejantes multicapa.

## 1.2 Óxidos conductores transparentes

La gran importancia de que un material posea alta conductividad eléctrica (alrededor de  $10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y tenga una alta transparencia óptica (más del 80%) en la región visible del espectro se debe al gran impacto en aplicaciones tecnológicas, pero no es posible tener ambas propiedades intrínsecas en un material estequiométrico, sin embargo, ambas propiedades son obtenidas cuando el material es depositado en forma de película delgada. La única forma para obtener conductores transparentes es creando una degeneración electrónica en un óxido de banda prohibida amplia (con  $E_G > 3 \text{ eV}$ ) mediante la inyección controlada de dopantes no estequiométricos y/o apropiados [20]. Los óxidos más empleados son: cadmio, estaño, indio, zinc y sus aleaciones en forma de película delgada obtenidas por diversas técnicas de deposición.

Los óxidos conductores transparentes (TCO's, por sus siglas en inglés) son materiales con que poseen alta conductividad eléctrica y transparencia óptica y existen de tipo  $n$  y tipo  $p$ . El primer TCO fue reportado por Bandeker en 1907 el cual fue una película transparente conductora de óxido de cadmio (CdO) que fue depositada mediante la oxidación térmica de pulverización catódica del cadmio. El interés tecnológico en los TCO's ha incrementado bastante en las últimas décadas debido a que se han utilizado ampliamente en dispositivos optoelectrónicos, como electrodos transparentes de celdas solares [21] y las pantallas planas [22].

Entre los materiales más utilizados para TCO's podemos encontrar al óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), etc, los cuales son ampliamente investigados ya que la incorporación de distintos dopantes, modifican a conveniencia sus propiedades eléctricas pero afectando y deformando simultáneamente la estructura cristalina de la celda unitaria de la película delgada al inducir en ella defectos estructurales como vacancias de oxígeno O, posiciones intersticiales del Zn y deformaciones por difer-

### 1.3 Películas delgadas nanoestructuradas

---

encias de los radios iónicos entre el átomo de Zn con el átomo metálico incorporado en su lugar (esto en el caso de ZnO), mientras que su característica nanoestructurada modifica sus propiedades ópticas.

En la actualidad, el ITO es uno de los TCO's más importantes por las óptimas propiedades de baja resistividad de corriente continua, alta transmitancia en la región visible (90%) y alta reflectancia infrarroja [23], sin embargo, este material posee desventajas como su toxicidad y bajo costo [24]. El ZnO dopado con Aluminio se ha considerado como una de las alternativas más prometedoras dentro de los TCO's atribuida a sus abundantes recursos, bajo coste y no toxicidad, además de sus favorables propiedades ópticas y eléctricas [25], [26].

### 1.3 Películas delgadas nanoestructuradas

En la actualidad la investigación y desarrollo de los nanomateriales o materiales nanoestructurados ha sido de gran interés debido a sus aplicaciones potenciales en diversas áreas como industrial, biomédica, optoelectrónica, etc. [27], [28]. Un material nanoestructurado en 0D es una nanopartícula o "Quantum dots", 1D son nanotubos o nanoalambres y en 2D son películas delgadas.

Las películas delgadas son capas de materiales con espesores que van desde algunos nanómetros (nm) hasta varios micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). La creciente demanda de películas delgadas de alta calidad en distintos sectores del mercado moderno impulsa a realizar múltiples estudios sobre las mismas, desde métodos de depósito por métodos físicos y químicos, hasta el desarrollo de técnicas de caracterización. Las propiedades básicas de estas películas, tales como su composición, su fase cristalina, morfología, orientación, espesor y nanoestructura, son controladas por las condiciones de depósito y del método empleado. Todo esto da como resultado, propiedades únicas de un material producto de un proceso de crecimiento. Para el depósito de materiales en películas delgadas existen diversas técnicas, como por ejemplo disoluciones sol-gel, técnicas electroquímicas, tratamientos superficiales mediante laser, implantación iónica y múltiples más. Debido a que su espesor es en extremo delgado y frágil, estas películas no se suelen emplear aisladas, sino que se hallan soportadas sobre otros sólidos de mayor grosor y distintas propiedades físicas o químicas que denominamos sustratos. De todas estas las que más proliferan son las que se basan en la formación de un vapor del material que se quiere depositar y su condensación sobre un sustrato.

En términos generales las películas delgadas se emplean para dos finalidades: optimizar alguna o varias de las propiedades de los sustratos a los que recubren o incluso dotarlos de propiedades nuevas. En este caso, nos solemos referir a las películas delgadas con

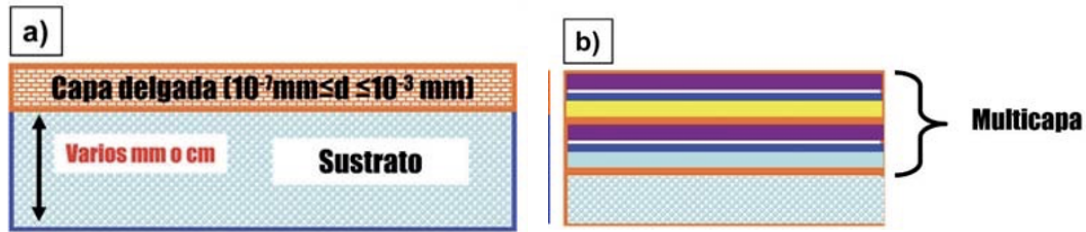


Figure 1.2: Esquemas de una película delgada sobre un sustrato a), y de un sistema multicapa b), con indicación de los grosores relativos de películas y sustrato.

él término “recubrimiento”<sup>1.2a</sup>. La segunda aplicación general es la fabricación de dispositivos con propiedades fisicoquímicas específicas y singulares, que guardan muy poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del sustrato, los cuales los llamamos sistemas multicapa <sup>1.2b</sup>.

Las películas nanoporosas y nanoestructuradas son importantes desde el punto de vista aplicado en microelectrónica, fotónica y materiales ópticos. La capacidad de minimizar la reflexión, controlar comportamiento de la luz y ajustar el índice de refracción para modificar las características fotónicas puede proporcionar mejoras en dispositivos fotónico, reflectores omnidireccionales, recubrimientos antirreflejantes y materiales absorbentes de band gap ancho. TCO nanoestructurados se han empleado para usos en celdas solares fotovoltaicas. Por ejemplo, la técnica GLAD se utiliza para fabricar recubrimientos ópticos de ITO con una nanoestructura porosa y columnar. Los recubrimientos de ITO nanoestructurados de bajo índice de refracción también se pueden combinar con películas metálicas para formar una estructura de reflector omnidireccional (ODR) capaz de lograr una alta reflectividad interna en un amplio espectro de longitudes de onda. Tales estructuras ODR conductoras de alto rendimiento en la superficie posterior de una celda solar de película delgada pueden aumentar potencialmente la salida de corriente y voltaje al dispersar los fotones no absorbidos y emitidos nuevamente en la región activa del dispositivo.

El Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV, Unidad Mérida, existe un grupo de investigación científica llamado “Grupo de Películas Delgadas de Materiales Nanoestructuradas Bidimensionales” (2D-NaTFM) el cuál basa su investigación en la preparación, caracterización y aplicaciones potenciales de películas delgadas esculpidas (STF) para lograr propiedades físicas graduadas en materiales con diferentes técnicas de depósito, como técnica GLAD y GLADOS. Los STF son películas delgadas logradas con nano ingeniería columnar en las que la dirección de la columna puede cambiar fácilmente y con frecuencia durante el crecimiento. STF de prácticamente cualquier material pueden prepararse mediante depósito direccional de vapor sobre cualquier superficie. Las películas delgadas

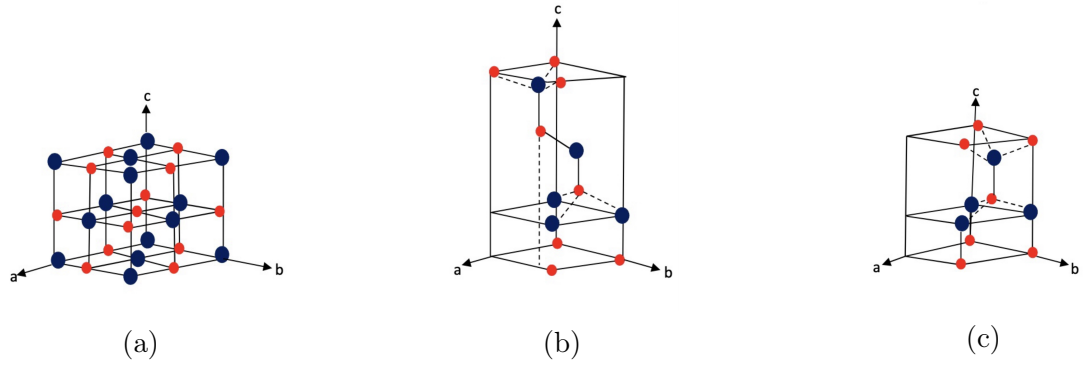


Figure 1.3: Celda unitaria de las estructuras cristalinas del ZnO: a) estructura cúbica tipo sal de roca, b) estructura cúbica tipo zincblenda y c) estructura hexagonal tipo wurzita. Los círculos rojos y azules representan a los iones de zinc y oxígeno, respectivamente.

son ampliamente utilizadas en la industria desde el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos, pantallas táctiles hasta recubrimientos grado alimenticio producidos a gran escala.

## 1.4 Óxido de Zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un material muy interesante debido a la amplia gama de aplicaciones tecnológicas, baja costo, no tóxico, disponibilidad de recursos y alta estabilidad fisicoquímica. El ZnO es un compuesto inorgánico color blanco que se encuentra en su estado natural en la zincita, es un semiconductor binario del grupo II-VI, posee una energía de band gap  $E_G = 3.37$  eV en el rango espectral UV, puede ser encontrado con las siguientes estructuras: hexagonal tipo wurzita, cúbica tipo zincblenda y tipo sal roca, como se muestra en la figura 1.3. El ZnO cristaliza en condiciones normales de presión y temperatura en una estructura hexagonal wurzita, con parámetros de red  $a = b = 0.325$  nm y  $c = 0.5207$  nm. La densidad de masa específica es  $d = 5.675$  gcm<sup>-3</sup>[29]. En la Tabla 1.1 se muestra un resumen de las propiedades del ZnO a temperatura ambiente.

El interés asociado a las investigaciones del ZnO radica en el gran potencial que tiene para ser usado como electrodos de película delgada de TCO [30] y como semiconductor de banda ancha para dispositivos emisores de luz (LED) [31]. Por las diversas posibles aplicaciones de este material, se busca la forma de manipular sus propiedades intrínsecas con el fin de mejorar tanto sus propiedades ópticas como eléctricas, una manera de lograrlo es dopando al material con elementos del grupo III. El ZnO dopado con elementos como Al, Ga y In mostró mejoras en su conductividad tipo  $n$  [32], [33]. Otra alternativa, se obtiene al depositar al material en películas delgadas de forma nanoestructurada por medio de diversas técnicas, ya que al llevar al material a escalas nanométricas se pueden controlar las propiedades mecánicas, químicas, ópticas y eléctricas que es el resultado

Table 1.1: **Propiedades del ZnO a temperatura ambiente.**

Propiedad	Valor
Parámetros de red	
$a_0$	0.325 nm
$c_0$	0.5207 nm
Fase estable	Wurzita
Densidad ( $\rho$ )	5.606 g/cm <sup>3</sup>
Peso molecular	81.39 g/mol
Conductividad térmica	60 W/m·K
Punto de fusión	1977 °C
Constante dieléctrica estática	8.656
Índice de refracción (n)	2.008-2.029
Band gap ( $E_g$ )	3.37 eV
Concentración intrínseca de portadores	10 <sup>6</sup> ato/cm <sup>3</sup>
Masa efectiva de los electrones ( $\mu_n$ )	0.24
Movilidad de los electrones ( $\mu_0$ )	200 cm <sup>2</sup> /V · s
Masa efectiva de los huecos	0.59
Movilidad de los huecos ( $\mu_p$ )	50 cm <sup>2</sup> /V · s

del confinamiento cuántico. Existen diversas técnicas de depósito, lo cual nos permite controlar tanto la morfología superficial, el tamaño y orientación de las nanoestructuras [34].

El ZnO dopado con Al (AZO) es un semiconductor tipo n, el cual tiene un ancho de banda similar al ZnO,  $E_G = 3.37$  eV, posee baja resistividad y es ampliamente transparente (aproximadamente 80 %) en el rango del espectro visible. Debido a sus propiedades es considerado como una alternativa al material de óxido conductor transparente (TCO) o usarlo como remplazo de materiales ya existentes, como ya se mencionó antes, un ejemplo el uso de películas delgadas de AZO como electrodos transparentes ya que sus elementos constituyentes, el Zn y Al son materiales más económicos y además con baja toxicidad en comparación en el ITO que es el que se usa generalmente para esta aplicación [35].

El óxido de zinc (ZnO) es un material que rara vez, o nunca, se usa en estructuras de películas multicapa depositadas por evaporación térmica. Esto se debe principalmente a la disponibilidad de otros materiales con un índice de refracción más alto que son igual de fáciles de depositar y más duraderos. Sin embargo, en el campo del revestimiento de vidrio arquitectónico, donde las películas se depositan mediante pulverización reactiva de DC desde blancos metálicos, el ZnO se usa comúnmente debido a las altas tasas de depósito que se pueden lograr.

El borde de absorción UV de las películas de ZnO por RFMS es muy pronunciado y el coeficiente de extinción  $k$  aumenta muy rápidamente en la región de 400 nm a 380 nm. Tras el fuerte aumento de la absorción con la disminución de la longitud de onda,  $k$  se

## 1.4 Óxido de Zinc

---

vuelve uniforme en un valor de aproximadamente 0,4 en longitudes de onda entre 370 y 300 nm. A este valor, una película de al menos unos 250 nm de espesor haría que la transmisión a su vez cayera por debajo del 99% en longitudes de onda para las que el valor  $k$  ha alcanzado un máximo. Una película de ZnO de 250 nm de espesor es ópticamente dos veces más gruesa que las películas más gruesas utilizadas en las estructuras de revestimiento antirreflejos convencionales [36].

El índice de refracción de las películas de ZnO por RFMS en la región visible del espectro se encuentra en el rango entre aproximadamente 1,85 y 1,91. Como se mostrará, este valor junto con el espesor necesario para proporcionar una absorción UV adecuada hace que sea imposible incorporarlos como componentes de película en estructuras de película antirreflejante de banda ancha mientras se proporciona el nivel requerido de absorción UV.





# Fundamentos ópticos

## 2.1 Interacción luz-materia

El espectro electromagnético, es una herramienta importante para dar una visión general de los tipos de medidas y procesos físicos característicos de varias regiones de interés que involucran las propiedades ópticas de los semiconductores. El espectro electromagnético se representa en la figura 2.1, desde los rayos gamma (de mayor frecuencia, de mayor energía) hasta las radiofrecuencias (la de menor frecuencia, menor energía). El espectro de luz visible para el ojo humano se encuentra en un rango de 400 700 nm. Los valores de frecuencia inferiores al espectro visible se le conocen como rayos infrarrojos, y los superiores como ultravioleta.

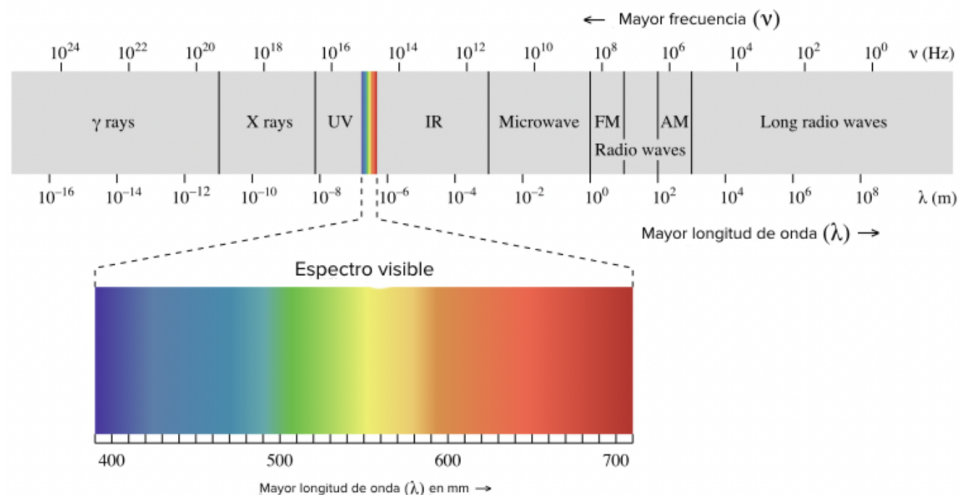


Figure 2.1: Espectro electromagnético.

La radiación electromagnética, como la luz solar, está compuesta por partículas llamadas fotones, que transportan cantidades específicas de energía determinadas por las propiedades espectrales de su fuente. La energía asociada a un fotón está cuantizada y se expresa mediante la ecuación de Planck:

$$E(\lambda) = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

donde  $h$  es la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío.

La luz es un haz de ondas electromagnéticas que lleva, por tanto, asociados un campo eléctrico  $\vec{E}$  y un campo magnético  $\vec{B}$ , ambos campos con perpendiculares entre sí y perpendiculares a la dirección de propagación  $\vec{v}$  de las ondas como se muestra en la figura 2.2

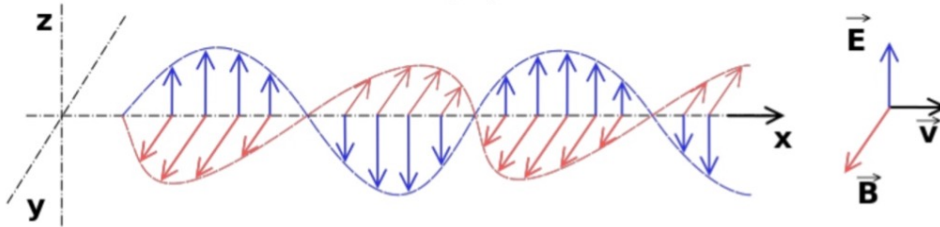


Figure 2.2: Propagación de una onda electromagnética.

Las propiedades ópticas de un material se pueden definir como cualquier propiedad que implique la interacción entre la radiación electromagnética o la luz y un medio material. La luz incidente puede ser reflejada, absorbida o reflejada. Dado que la energía total debe conservarse:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (2.2)$$

donde  $I_0$  es la intensidad incidente ( $\text{W}/\text{m}^2$ ). Los subíndices hacen referencia a parte de la luz transmitancia  $I_T$ , absorbancia  $I_A$ , reflejada  $I_R$ , como se muestra en la figura 2.3.

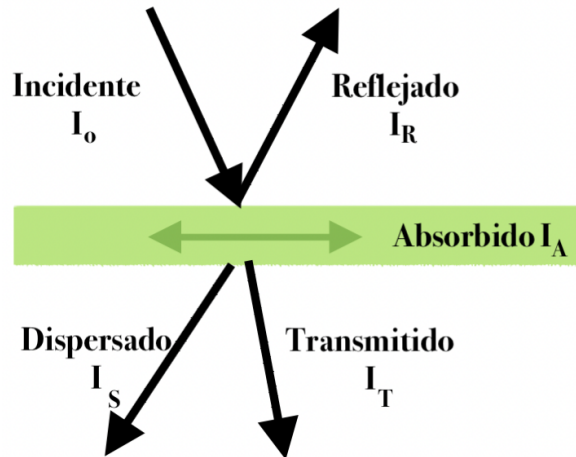


Figure 2.3: **Fenómenos de reflexión, transmisión y absorción.**

O bien escrita como la ley de conservación de la energía de Kirchhoff:

$$T(\lambda) + A(\lambda) + R(\lambda) = 1 \quad (2.3)$$

donde  $T(\lambda)$ ,  $A(\lambda)$  y  $R(\lambda)$  representan la fracción de cada intensidad transmitida, absorbida y reflejada entre la intensidad incidente y suelen llamarse Transmitancia, Absorbancia y Reflectancia respectivamente para una longitud de onda específica. De acuerdo con  $T(\lambda)$ ,  $A(\lambda)$  y  $R(\lambda)$  los materiales se pueden clasificar como:

- Transparentes: se caracterizan por poseer poca absorción y reflexión.
- Traslúcidos: se caracterizan por la dispersión de la luz dentro del material.
- Opacos: se caracterizan por poca transmisión.

### Constante ópticas

Para lograr un conocimiento básico sobre las propiedades ópticas es importante conocer la interacción de la luz sobre los materiales y la naturaleza de dichos materiales. Dentro de las propiedades ópticas de los materiales se suelen encontrar constantes ópticas en materiales dieléctricos, metales y semiconductores. Una de las constantes ópticas más importantes de un material es su índice de refracción, que por lo general depende de la longitud de la OEM, a través de una relación denominada dispersión. En materiales donde una OEM pierde energía durante su propagación, el índice de refracción se vuelve una cantidad compleja, definida como:

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad (2.4)$$

La parte real,  $n(\lambda)$ , suele ser el índice de refracción, y la parte imaginaria,  $k(\lambda)$ , se llama coeficiente de extinción. Usando la definición del índice de refracción en un medio como

la relación entre la velocidad de la luz  $c$  y su velocidad en el medio  $v$ , es decir,  $n = c/v$ , y las ecuaciones de Maxwell, obtenemos la conocida formula de Maxwell para el índice de refracción de un medio como:

$$n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (2.5)$$

donde,  $\epsilon_r$  y  $\mu_r$  son la permitividad relativa (constante dieléctrica) y permeabilidad relativa del material respectivamente. Para sustancias no-magnéticas,  $\mu_r = 1$ , por lo que, el índice de refracción se simplifica ( $n = \sqrt{\epsilon_r}$ ) y podemos relacionar la constante dieléctrica con las propiedades ópticas del material. En consecuencia, el índice de refracción de un medio esta dado por:

$$\begin{aligned} n(\lambda) &= \sqrt{\epsilon_r(\lambda)} \\ &= \sqrt{\epsilon'_r(\lambda) + i\epsilon''_r(\lambda)} \end{aligned} \quad (2.6)$$

donde  $\epsilon'_r(\lambda)$  y  $\epsilon''_r(\lambda)$  son la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica respectivamente. De la ecuación 2.6 obtenemos:

$$\begin{aligned} n^2 + k^2 &= \epsilon'_r(\lambda) \\ 2nk &= \epsilon''_r(\lambda) \end{aligned} \quad (2.7)$$

En términos explícitos,  $n(\lambda)$  y  $k(\lambda)$ , se obtienen como:

$$n(\lambda) = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ \left( \epsilon_r'^2(\lambda) + \epsilon_r''^2(\lambda) \right)^{\frac{1}{2}} + \epsilon_r'(\lambda) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

$$k(\lambda) = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ \left( \epsilon_r'^2(\lambda) + \epsilon_r''^2(\lambda) \right)^{\frac{1}{2}} - \epsilon_r'(\lambda) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

Las constantes ópticas  $n(\lambda)$  y  $k(\lambda)$  puede ser determinadas midiendo la reflectancia desde la superficie de un material como función de la polarización y ángulo de incidencia. Para la incidencia normal, el fenómeno de la Reflectancia,  $R(\lambda)$ , fue explicado y postulado por Fresnel [37] mediante la ecuación:

$$R(\lambda) = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{n_2 + n_1)^2 + k^2} \quad (2.10)$$

Por otro lado, el coeficiente de extinción está asociado con el coeficiente de absorción  $\alpha(\lambda)$  del material mediante la siguiente ecuación:

## 2.2 Interferencia de una película delgada

---

$$k(\lambda) = \frac{\lambda\alpha(\lambda)}{4\pi} \quad (2.11)$$

En la práctica, a menudo se usa el coeficiente de absorción  $\alpha(\lambda)$  en lugar de  $k(\lambda)$  empleando la ley de Beer-Lambert como:

$$T(\lambda) = e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (2.12)$$

donde  $T(\lambda)$  es la medida de la transmitancia,  $x$  es el espesor del medio.

## 2.2 Interferencia de una película delgada

Las películas delgadas son capas de materiales con espesores que van desde algunos nm hasta varios  $\mu\text{m}$ . Cuando se hace incidir luz sobre la superficie de la película, se presentan fenómenos ópticos como la reflexión y la refracción. El haz refractado viaja en el medio material y vuelve a sufrir una reflexión y una refracción en la superficie inferior de la película. De esta manera, varios rayos reflejados y refractados son productos por un solo rayo incidente. A medida que se mueven, se superponen entre sí y producen un patrón de interferencia, tal como se muestra en la figura 2.4.

### 2.2.1 Interferencia de una película en paralelo

Si un haz de luz monocromático AB incide a un ángulo  $i$  sobre la superficie de una película delgada de espesor  $t$  e índice de refracción  $n$  como se muestra en la figura 2.4, en B parte del rayo se refleja (R) y una parte se refracta a lo largo de BC. En C, el haz BC vuelve a sufrir reflexión parcial (CD) y refracción parcial (T), el haz reflejado CD nuevamente sufre reflexión parcial (DE) y refracción parcial (R'). El haz refractado R' viaja sobre el aire. Son los rayos refractados R y R' los que interfieren para producir un patrón de interferencia.

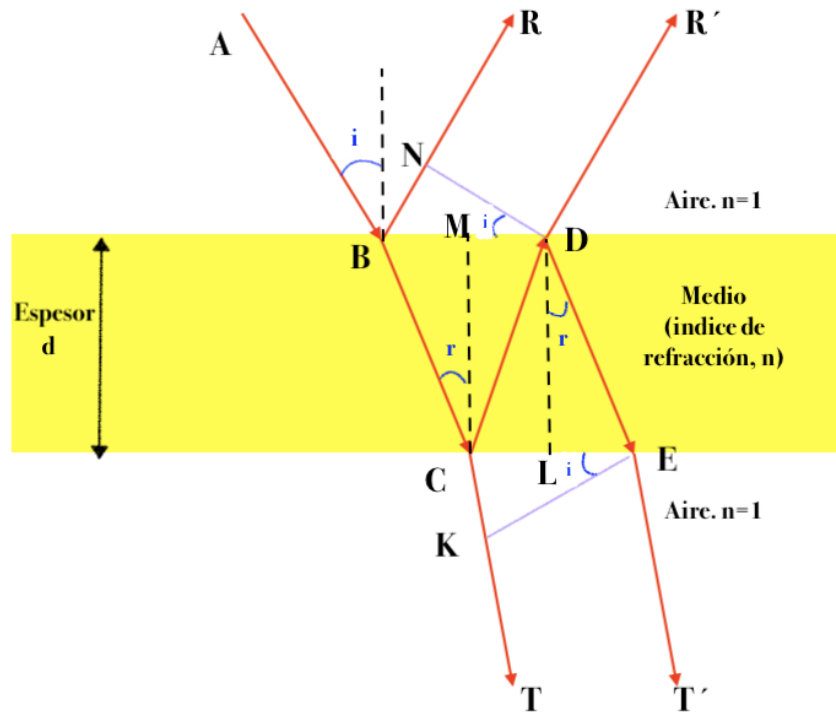


Figure 2.4: Imagen representativa de un modelo sustrato/película/aire y la trayectoria de la luz al incidir en la interfase aire/película.

La diferencia de camino óptico entre los dos rayos reflejados es:

$$\Gamma = n(BC + CD) - BN$$

Geoméricamente, el  $\text{sen } i = BN/BD$  para el  $\triangle BDN$ , además  $BC=CD$  dado que  $\triangle BMC=\triangle MCD$ , por lo tanto:

$$\Gamma = 2nBC - BDi$$

El  $\text{cos } r = d/BC$  para el  $\triangle BMC$ , además  $BD=2BM$  entonces:

$$\Gamma = \frac{2nd}{\text{cos } r} - 2BMi$$

La  $\text{tan } r = BM/d$  para el  $\triangle BMC$ , por lo cual:

$$\Gamma = \frac{2nd}{\text{cos } r} - 2t(\text{tan } r)i \quad (2.13)$$

Por otra parte, de acuerdo con la Ley de Snell,  $n_1i = n_2r$ , donde  $n_1=1$  por tratarse del aire y  $n_2=n$  que es el índice de refracción del medio, entonces:  $n = \frac{i}{r}$ . Sustituyendo en

## 2.2 Interferencia de una película delgada

---

la ecuación 2.13:

$$\begin{aligned}
 \Gamma &= \frac{2nd}{\cos r} - 2nt(\tan r) \sin r \\
 &= \frac{2nd}{\cos r} - \frac{2d \operatorname{sen}^2 r}{\cos r} \\
 &= \frac{2nd}{\cos r} (1 - n \sin^2 r) \\
 &= \frac{2nd}{\cos r} \cos^2 r
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

Finalmente, obtenemos

$$\Gamma = 2nd \cos r \tag{2.15}$$

Cuando un rayo se refleja desde un medio más denso (rayo R1 en B), un cambio de trayectoria de  $\lambda/2$  ocurren por rayo. Por lo tanto, la diferencia de camino óptico entre los dos rayos reflejados es:

$$\Gamma = 2nd \cos r + \lambda/2 \tag{2.16}$$

Para que los rayos reflejados produzcan un patrón de interferencia constructiva, se debe satisfacer que,  $\Gamma = h\lambda$ , donde  $h$  es un múltiplo entero de  $\lambda$ , sustituyendo esta condición en la ecuación 2.16 obtenemos:

$$2nd \cos r = [h - 1/2]\lambda \tag{2.17}$$

Para que los rayos reflejados produzcan un patrón de interferencia destructiva, se debe satisfacer que,  $\Gamma = [(2h - 1)/2]\lambda$ , es decir, la diferencia de camino óptico sea un múltiplo entero impar de  $\lambda$ . Entonces:

$$2nd \cos r = h\lambda \tag{2.18}$$

Haciendo un análisis análogo, obtenemos las condiciones para interferencia constructiva y destructiva para los rayos transmitidos  $T$  y  $T'$ , dados por las ecuaciones 2.19 y 2.20 respectivamente:

$$2nd \cos r = [h - 1/2]\lambda \tag{2.19}$$

$$2nd \cos r = h\lambda \tag{2.20}$$

En general, los espectros de Transmitancia presentan interferencias, así como se muestra en la figura 2.5, con base a estas interferencias generamos dos patrones de transmitancias  $T_M$  y  $T_m$  que representan la envolvente con los valores máximos y mínimos de interferencias respectivamente.  $T_M$  es la contribución de la reflexión en la interface película/vidrio y  $T_m$  es la contribución de la reflexión en la interfase aire/película. Si identificamos a  $\lambda_M$  y  $\lambda_m$  como las longitudes de onda para las envolventes  $T_M$  y  $T_m$  respectivamente. Generalizando la ecuación 2.17 y 2.18, obtenemos:

$$2nd \cos r = (h - l)\lambda \quad (2.21)$$

donde  $l = 0$  o  $\frac{1}{2}$  para interferencia constructiva y destructiva, respectivamente. Para el caso donde  $\cos r = 1$  en la ecuación 2.21, las condiciones de interferencia para rayos reflejados pueden reescribirse como

$$2nd = (h - l)\lambda \quad (2.22)$$

donde,  $l = 0$  o  $\frac{1}{2}$ , para  $\lambda_M$  y  $\lambda_m$  (interferencias destructivas y constructivas respectivamente),  $nd$  se define como trayectoria o espesor óptico y  $h$  se define como el orden de interferencia, el cual satisface la siguiente condición

$$h = \frac{1}{2} \left( \frac{\lambda_M}{\lambda_m - \lambda_M} \right) \quad (2.23)$$

Para condiciones de antirreflexión, es decir, interferencia destructiva 2.23 se suele escribir como:

$$nd = \frac{1}{2}h\lambda \quad (2.24)$$

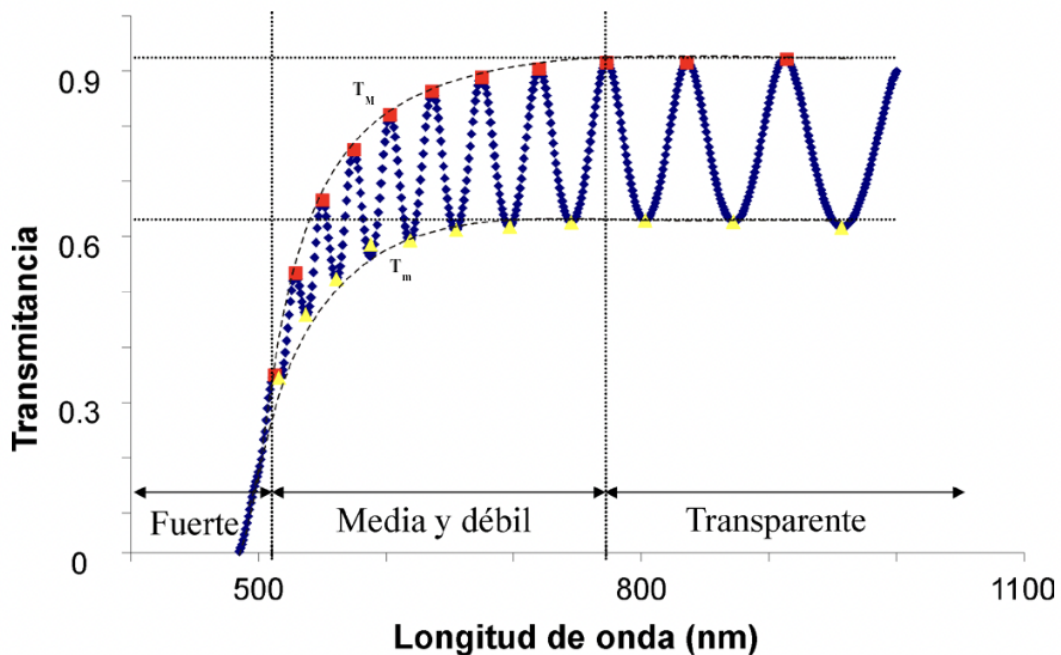


Figure 2.5: Espectro típico de transmitancia con interferencia en una película/sustrato.



## 2.3 Reflexión y refracción en películas delgadas

La reflectividad de una película delgada en el aire será diferente de la de una placa gruesa, ya que también deben considerarse los efectos de interferencia de la superficie inferior. Para la luz en incidencia normal sobre un sólido transparente, la reflectividad está dada por:

$$R = \frac{2r_1^2 - 2r_1^2 \cos 2\delta}{1 - 2r_1^2 \cos 2\delta - r_1^4} \quad (2.25)$$

con:

$$r_1 = \frac{n_0 - n_f}{n_0 + n_f}$$

$$\delta = \frac{2\pi n_f d}{\lambda}$$

donde  $n_0$  y  $n_f$  son los índices de refracción de aire y del material de la película respectivamente y  $d$  es espesor de la película.

Cuando la película delgada tiene un espesor óptico de  $n_f d = 1/\lambda, 3/4\lambda, \dots$  la ecuación 2.25 se reduce a:

$$R = \frac{(n_f^2 - n_0 n_s)^2}{(n_f^2 + n_0 n_s)^2} \quad (2.26)$$

La reflectancia muestra máximos y mínimos. Cuando  $n_0 < n_f > n_s$  la reflectividad del sustrato será máximo y cuando  $n_0 < n_f < n_s$  la reflectividad tendrá un mínimo.

Rayleigh observó que, en una película delgada sobre la superficie de un vidrio, la reflectancia puede reducirse. Este efecto se puede explicar imaginando una película delgada de un material con un índice de refracción  $n_f$  entre el aire ( $n_0$ ) y el vidrio ( $n_s$ ). En este caso, el haz de luz se refleja ahora dos veces en las interfaces aire/película y película/vidrio.

Poner  $R(\lambda)$  igual a cero produce un valor del índice de refracción de una película que no dará ninguna reflexión en absoluto, el índice de refracción óptimo para la película está dado por:

$$n_f = \sqrt{n_0 n_s} \quad (2.27)$$

La reflexión de la luz que pasa a través de un medio con un índice de refracción graduado fue estudiada por primera vez en 1879 por Rayleigh, quien demostró analíticamente que la reflexión se reduce significativamente si el medio, cuyo índice graduado es función del inverso del cuadrado del espesor, tiene un espesor mayor que la longitud de onda de la luz [38].



## Detalles experimentales del método del depósito y técnicas de caracterización

En este capítulo se describen los métodos de depósito empleados en el crecimiento (3.1) y técnicas de caracterización (3.3) de las películas delgadas de AZO que son objeto del presente trabajo. Todas las películas se fabricaron en un sistema de pulverización catódica por radio frecuencia con magnetrón RFMS tipo magnetrón en presencia de Ar como gas reactivo. Las películas delgadas crecidas se caracterizaron estructural, morfológica, óptica y eléctricamente mediante diferentes técnicas de caracterización experimentales cuyos fundamentos y características se describen a continuación.

### 3.1 Técnicas de depósito de películas delgadas

Las propiedades principales de las películas delgadas nanoestructuradas, tales como su composición, fase cristalina, morfología, orientación, espesor y nanoestructura, son controladas por la técnica/método y condiciones de depósito empleadas en su fabricación. Todo esto da como resultado, propiedades únicas de una película delgada producto de un proceso de depósito seleccionado. Los métodos más utilizadas para depositar películas delgadas son:

1. Métodos físicos: crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE, por sus siglas en ingles), pulverización catódica (PVD, por sus siglas en ingles) y depósito por ablación con láser pulsado (PLD por sus siglas en ingles).

2. Métodos químicos: Depósito de baño químico (CBD, por sus siglas en ingles), rocío pirolítico, depósito por vapor químico (CVD, por sus siglas en ingles) y depósito de capas atómicas (ALD, por sus siglas en ingles).

De la gran variedad de técnicas de crecimiento de películas delgadas uno de los métodos más empleados es la deposición física en fase vapor asistida por plasma, en general, el proceso de esta técnica es la evaporación de un material (en fase sólida o líquida) en forma de moléculas o átomos que son transportados en forma de vapor a través de un sistema en vacío o baja presión hasta un sustrato, donde el material es condensado. Las principales configuraciones para los sistemas de PVD son: evaporación al vacío, baño de iones y pulverización catódica [39].

En este trabajo de tesis, se empleó la técnica de RFMS para el crecimiento de todas las películas delgadas de AZO. La elección de esta técnica se basó en las ventajas que ofrece en comparación con otras técnicas, por ejemplo: la posibilidad de crecer películas de buena calidad a temperatura ambiente lo cual nos permite utilizar sustratos económicos (polímeros o vidrio), se puede trabajar con materiales como metales, semiconductores, aislantes, etc., las muestras tienen un área de recubrimiento grande y fuerte adhesión al sustrato. En las últimas décadas, esta técnica se ha convertido en el proceso dominante para la deposición de películas delgadas debido a que se obtienen películas delgadas de pureza relativamente alta y de bajo costo, además de la gran importancia en aplicaciones en el sector tecnológico e industrial.

### **3.1.1 Técnica de pulverización catódica.**

Esencialmente el proceso de la técnica de pulverización catódica consta de un blanco (sobre un cátodo) del material que se desea depositar y un sustrato (unido al ánodo) sobre el que se depositará dicho material dentro de una cámara evacuada a un alto nivel de vacío, la cual es posteriormente llenada con un gas inerte (generalmente Ar). Se aplica una diferencial de potencial entre el cátodo y ánodo para generar un plasma, que es la ionización del gas dentro de la cámara. Posteriormente, estos iones contenidos en el plasma se aceleran y bombardean a los átomos de la superficie del blanco. En este proceso, debido a las colisiones entre los iones del Ar y los del blanco, los átomos del blanco son expulsados en todas las direcciones dentro de la cámara, para finalmente adherirse al sustrato y quedan depositados en forma de una película delgada. El diagrama de este sistema está representado en la figura 3.1.

### 3.1 Técnicas de depósito de películas delgadas

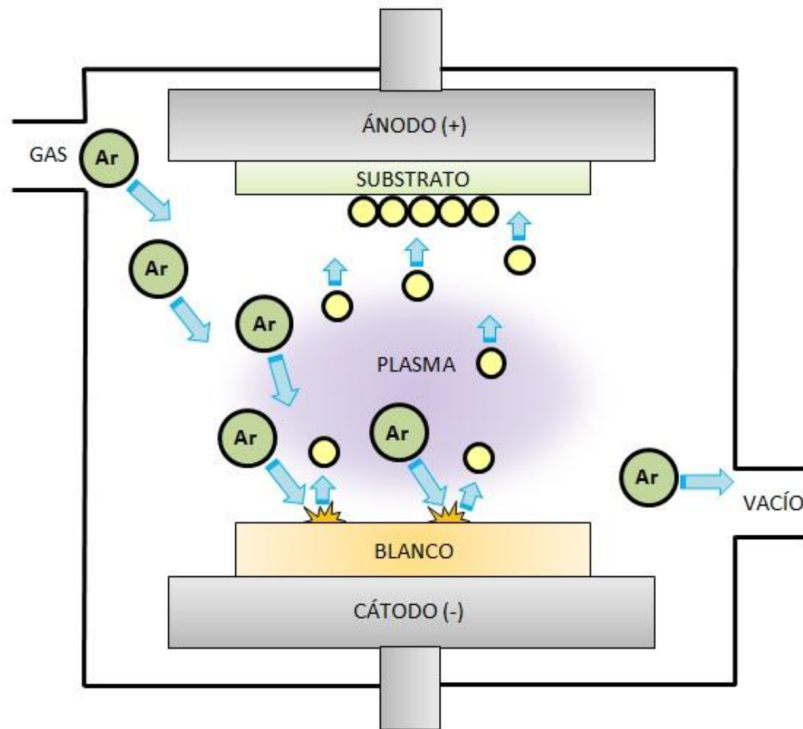


Figure 3.1: **Diagrama general de un sistema de pulverización catódica.**

El depósito de películas delgadas de ZnO por pulverización catódica o sputtering puede ser a partir de un blanco metálico de Zinc inmerso en una atmósfera de oxígeno reactivo utilizando la técnica de pulverización catódica por corriente directa o erosionando directamente el material de un blanco cerámico de ZnO mediante RFMS. La técnica de pulverización catódica por corriente directa nos da la ventaja de tener una rápida tasa de crecimiento y la obtención de películas delgadas con alta pureza. Por otro lado, la técnica de RFMS favorece el crecimiento estequiométrico debido al mejor control sobre los parámetros de depósito dentro de la cámara de vacío donde se realiza el depósito [40].

#### **Pulverización catódica por corriente directa.**

La pulverización catódica por corriente directa es un proceso generado con dos electrodos (cátodo u ánodo) colocados dentro de una cámara de vacío y una fuente externa de potencial de alto voltaje generando de esta forma una descarga eléctrica como puede apreciarse en la figura 3.2. Este proceso se da bajo un alto vacío para llegar a una condición de densidad adecuada para que el electrón tome la suficiente energía para ionizar a uno de los átomos del gas de Ar, que al colisionar con el blanco producen un ion y un electrón secundario, los cuales son acelerados por el campo eléctrico hacia el cátodo y ánodo respectivamente, y una nueva ionización ocurrirá.

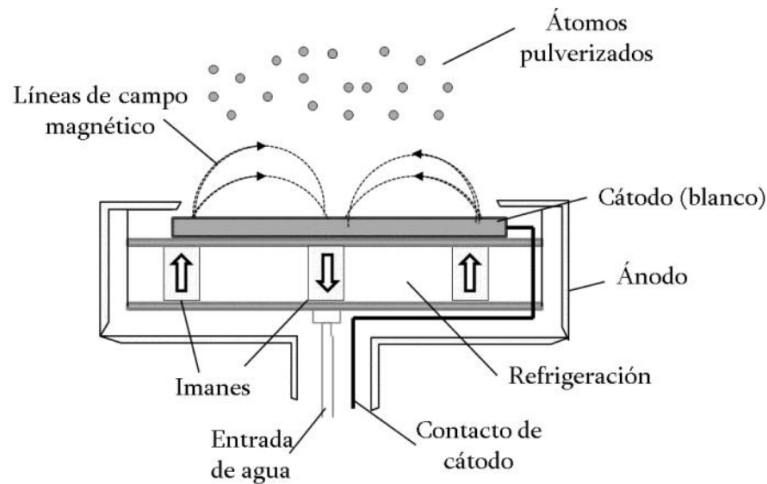


Figure 3.2: Diagrama del sistema de pulverización catódica con corriente directa [15].

Los electrones secundarios son las partículas responsables de que la ionización continúe, mientras que los átomos desprendidos del blanco viajan en todas direcciones, haciendo posible que una parte de ellos se adhieran al sustrato y la otra parte experimenten muchas colisiones con los átomos del gas y vuelven hacia el cátodo, provocando el efecto conocido como re-depósito o back-coating.

La mayor desventaja de esta técnica es que no permite el depósito de películas delgadas conductoras, semiconductoras y aislantes de alta calidad, ya que inicialmente el blanco se encuentra a un alto potencial eléctrico negativo y este es neutralizado por la carga transmitida por los iones positivos que inciden durante el bombardeo.

### Pulverización catódica por radio frecuencia (RFMS)

El depósito de películas por medio de la técnica de RFMS, se basa en los mismos principios que la técnica de pulverización catódica por corriente directa, pero al emplear una corriente alterna de radiofrecuencia, tenemos rangos de depósito menores y por lo tanto, depósitos con mayor homogeneidad y calidad cristalina.

Para entender el proceso de descarga por radiofrecuencia consideramos que al aplicar un voltaje alterno de baja frecuencia entre los electrodos (cátodo y ánodo) sería el equivalente a un sistema que se comporta como si tuviera dos cátodos y podría verse como una sucesión del RFMS con una polaridad que se alterna. Este efecto se produce a partir de una frecuencia aproximada a 50 KHz y se reduce cuando el sistema trabaja a frecuencias del orden de MHz, esto es indicativo de que hay una fuente adicional de ionización que no proviene de los electrones secundarios emitidos por los electrodos [41].

## 3.2 Método de depósito con ángulo oblicuo

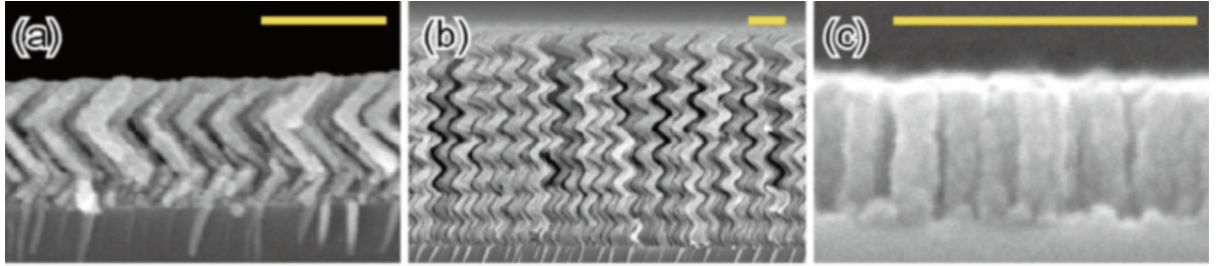


Figure 3.3: Imágenes de SEM de la parte superior y de perfil de películas delgadas nanoestructuradas crecidas por la técnica OAD. Barra de escala = 500 nm a) Sigzags de  $\text{SnO}_2$ , b) Hélices y c) Postes verticales de  $\text{TiO}_2$ . Imagen tomada de [16]

## 3.2 Método de depósito con ángulo oblicuo

El depósito de películas delgadas en ángulo oblicuo o método OAD (por sus siglas en inglés, Oblique Angle Deposition) es una técnica empleada para fabricación películas delgadas nanoestructuradas de ingeniería para nanodispositivos ópticos de próxima generación. Estas técnicas se basan en implementar variables de movimiento sobre el sustrato. Por ejemplo, si se emplean la deposición de ángulo oblicuo (OAD) y sí se agrega una rotación sobre el eje azimutal del sustrato (método GLAD), entonces, al controlar los parámetros de movimiento podemos obtener una gran variedad de nanoestructuras, por ejemplo: columnares y helicoidales, como se muestra en la figura 3.3. Las películas depositadas por esta técnica muestran la anisotropía óptica, la porosidad, dependiendo de las morfologías controladas a nanoescala.

### 3.2.1 Método OAD

La técnica de depósito con ángulo oblicuo, se utiliza principalmente en procesos de depósito por evaporación y pulverización catódica. OAD, es un método de depósito geométrico, donde el flujo de vapor tiene un ángulo incidente  $\theta$  con respecto a la dirección normal de la superficie del sustrato inclinando el sustrato, como se muestra esquemáticamente en la figura 3.4a. En la etapa inicial de depósito, el flujo de vapor incidente forma núcleos a nanoescala distribuidos aleatoriamente sobre el sustrato, a las cual llamamos islas nucleadas iniciales que proporcionan una región "autosombreada" donde el flujo de vapor incidente subsiguiente ya no puede depositarse, a medida que avanza el depósito, el área de depósito sobre el sustrato se ve limitada por la región autosombreada ocasionando que el depósito se de sobre la parte superior de las islas creando nanobarras inclinadas porosas que se muestran en la figura 3.4b.

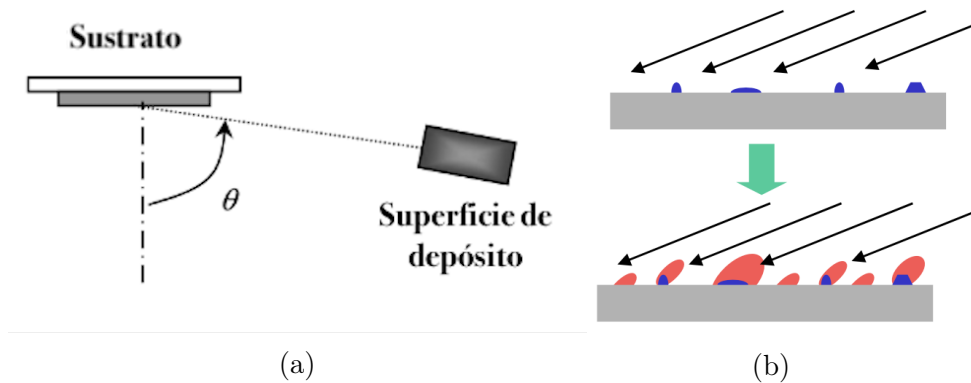


Figure 3.4: a) Diagrama experimental del método OAD y b) Efecto de sombreado durante la deposición del ángulo oblicuo: (arriba) nucleación inicial para formar centros de sombreado; y (abajo) estructuras columnares formadas debido al efecto de sombreado.

Con esta técnica obtenemos películas delgadas porosas con estructura nanocolumnar. Las nanocolumnas se inclinan hacia fuera de la superficie normal a la dirección del haz de evaporación incidente. El tamaño y la densidad de las nanocolumnas cambian en función del ángulo de incidencia [42].

### 3.2.2 Método GLAD

El método GLAD (Glancing Angle Deposition, por sus siglas en inglés), cuenta con un grado de libertad adicional al método OAD, se añade un movimiento de rotación  $\omega$  alrededor del eje normal al plano del sustrato. Esto modifica el ángulo  $\theta$  percibido para cada diferencial de área del sustrato, cambiando la dinámica de sombreado y el crecimiento de la nanocolumna seguirá la ubicación de origen. Por lo tanto, la manipulación de la orientación del sustrato puede esculpir el crecimiento de la columna, lo que lleva al término película delgada esculpida, que a menudo se utiliza en la literatura. La figura 3.5 muestra el diagrama del sistema de la fuente de evaporación y el sustrato en modo GLAD. Donde  $\theta$  describe el ángulo formado entre la línea normal al sustrato y el flujo de vapor incidente y  $\omega$  describe la velocidad de rotación alrededor del eje normal del sustrato.



## 3.2 Método de depósito con ángulo oblicuo

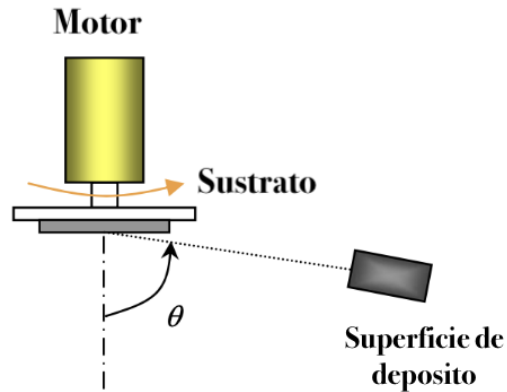


Figure 3.5: Diagrama del método GLAD

Se puede obtener una amplia gama de películas delgadas altamente porosas con diferentes estructuras columnares cambiando parámetros de depósito como: el ángulo del sustrato con respecto al flujo de vapor, la velocidad de rotación de las muestras, la presión de la cámara de vacío y la temperatura. La figura 3.6 muestra algunas estructuras nanocolumnares obtenidas por este método. Al combinar estos tipos de estructura es posible crear nuevos resultados de material, como películas de un solo material que tienen capas de índice de refracción altas y bajas ajustando la densidad de la película.

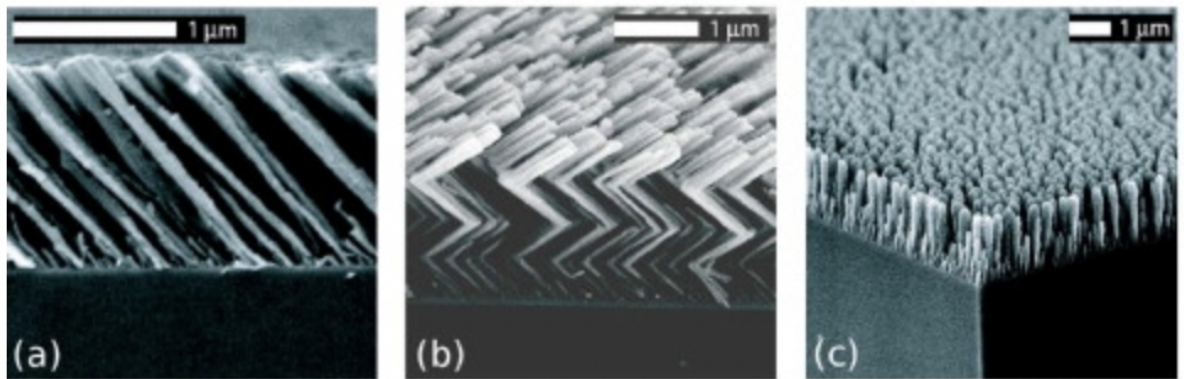


Figure 3.6: Estructuras básicas depositadas por el método GLAD: a) poste inclinado; b) cheurón; c) poste vertical. [17]

### 3.2.3 Método GLADOS

En la técnica GLAD dos parámetros importantes para el depósito de películas nanoestructuradas son: un ángulo de inclinación fijo del sustrato respecto a su línea normal y la rotación azimutal del propio sustrato como se muestra en la figura 3.5. Para el depósito de nuestras películas nanoestructuradas de AZO, la técnica GLAD fue modificada para generar dos movimientos simultáneos en el sustrato: una de movimiento de precesión y

otra de desajuste periódico sin rotación azimutal del sustrato, es decir, sin rotación del sustrato alrededor de su eje de simetría.

Para explicar los movimientos del sustrato e identificar la rotación de precesión en el espacio, usamos el modelo de un sistema de cuerpo rígido en modo de representación de ángulos de Euler referidas en un sistema de ejes fijos  $(x, y, z)$ , como se ve en la figura 3.7. El cuerpo rígido está representado por el sólido plano en forma de moneda (sustrato) como se indica con la flecha en la figura 3.7a. La primera rotación del cuerpo sólido como el señalado en la figura 3.7a, se le conoce como un “movimiento de precesión” generando un ángulo de Euler  $\phi$  formado entre el eje- $x$  hasta un eje- $x_1$  llamado comúnmente como eje-Nutal o eje-N sobre el plano del sustrato, el segundo movimiento de rotación es realizado alrededor del eje-N conocido como “movimiento de nutación” y suele representarse con el ángulo de Euler  $\theta$  medida con la inclinación del eje de simetría (eje- $x_3$ ) del cuerpo rígido con respecto al eje- $z$  como se muestra en la figura 3.7b, finalmente la tercera rotación del cuerpo rígido se realiza alrededor del propio eje de simetría (llamado también eje azimutal) generando el “movimiento azimutal”, representado con el ángulo de Euler  $\psi$  formado entre el eje-N y el eje- $x_1$  como muestra la figura 3.7c.

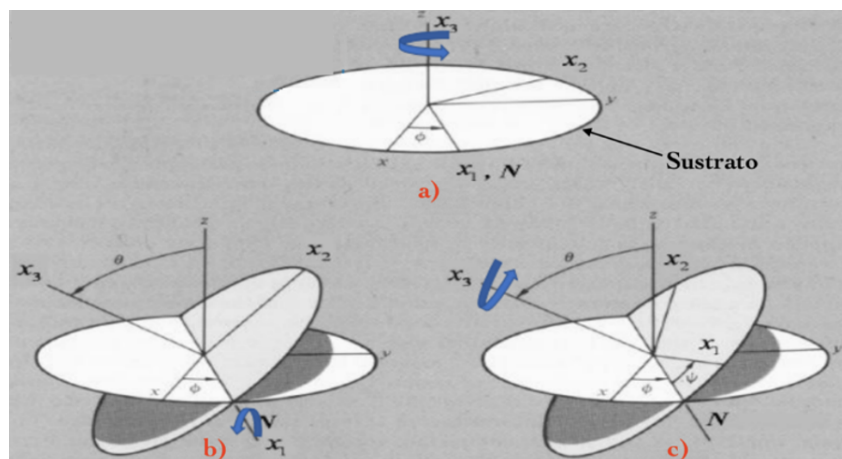


Figure 3.7: **Rotaciones de un cuerpo sólido según los ángulos de Euler: a) movimiento de precesión, b) movimiento de nutación y c) movimiento azimutal.**

Para el diseño y construcción de nuestro sistema experimental, se tomaron en consideración solo dos movimientos de rotación de Euler: el de precesión (giro mantenido alrededor del eje- $z$ ) y el de nutación, con la particularidad de que este último se realiza ejecutando movimientos alrededor del eje-N de derecha a izquierda y viceversa repetidas veces. Generando así, un ángulo de nutación  $\theta$  que va de  $-70$  grados si el sentido del movimiento del eje- $x_3$  es de derecha a izquierda, y luego un ángulo de nutación de  $+70$  grados si el sentido del movimiento del eje- $x_3$  es de izquierda a derecha medidos sobre el plano  $z$ - $x_3$  y ejecutando dichos movimientos en intervalos de tiempos repetidos

### 3.3 Técnicas de caracterización

periódicamente (frecuencia de oscilación del movimiento de desajuste).

Por lo que, en términos de observación física, los movimientos de nutación periódicos en el sustrato dan la apariencia de que el sustrato realiza un movimiento continuo de bamboleo sobre un eje arbitrario de simetría que se encuentra en la superficie del sustrato (eje de desajuste como se ve en la figura 3.8, pasando por el centro de este, y ejecutándose simultáneamente el movimiento de precesión en el sustrato).

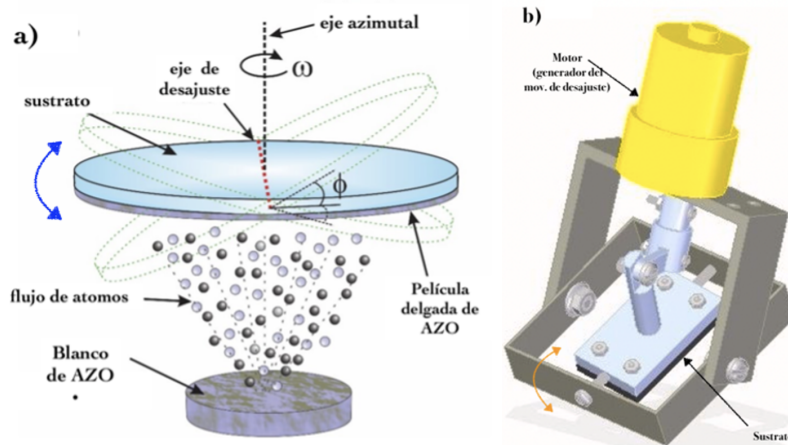


Figure 3.8: Configuración esquemática del sistema experimental: depósito por RFMS. El sustrato ejecuta un bamboleo con  $f_{osc}$  inducido por el movimiento de desajuste y de precesión. b) Representación esquemática del diseño experimental del movimiento de desajuste. El ángulo  $\phi$  representa el ángulo de desajuste respecto a plano horizontal del sustrato [18].

Es importante señalar que también el movimiento de precesión alrededor del eje-z puede ser ejecutado en una dirección u otra eligiendo arbitrariamente un giro horario o anti-horario alrededor del eje-z. La figura 3.8a es una representación esquemática de dichos movimientos, mientras que la figura 3.8b representa el diseño mecánico del sistema experimental para la realización del movimiento de desbalance del sustrato.

### 3.3 Técnicas de caracterización

Existen diferentes técnicas de caracterización física que nos permiten conocer las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas que poseen los materiales. En la siguiente sección describiremos la física de las técnicas de caracterización que empleamos para conocer las propiedades de nuestras películas delgadas nanoestructuradas de AZO.

### 3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica, no destructiva, empleada en el análisis de la estructura cristalina de los materiales sólidos que nos información acerca del ordenamiento y espaciado de los átomos en el material, lo que nos permite identificar las fases cristalinas de la muestra y a su vez determinar el tamaño y la orientación de los cristales, esto es posible por el hecho de que cada material cristalino tiene cierto patrón de difracción propio. La importancia de esta técnica es debido a las diversas aplicaciones tecnológicas que se le pueden dar al material, ya que muchas propiedades físicas como conductividad eléctrica, carácter piezoeléctrico, etc. dependen fuertemente de ella [43].

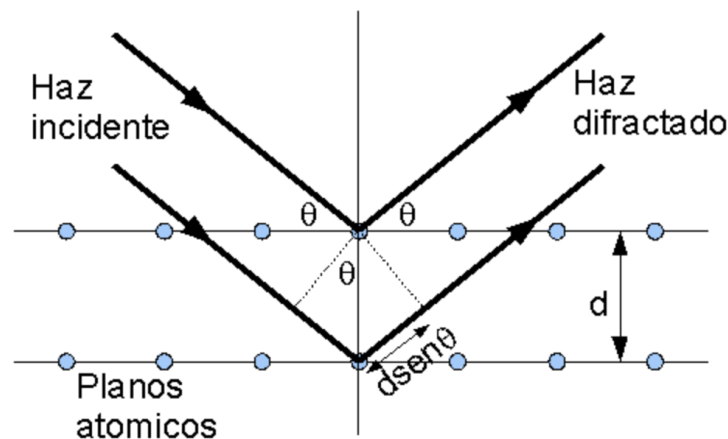


Figure 3.9: Esquema de difracción de rayos X por un cristal.

Max Von Laue en 1912 sugirió que debido a que la longitud de onda de los rayos X es comparable con la magnitud de la distancia que hay entre los puntos de red de un cristal, la red sería capaz de difractar los rayos X. Cuando los rayos X viajan a través de una estructura cristalina, son difractados por las diversos planos atómicos o moleculares dentro de ese cristal, como se muestra en la figura 3.9. Estos rayos difractados sufren interferencias constructivas o destructivas. Para que ocurra interferencia constructiva se debe cumplir la ley de Bragg. Si  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los rayos X en una estructura cristalina que tiene una distancia entre planos de  $d$ , entonces la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X difractados se calcula como:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

donde  $n$  se define como el orden de difracción, el cual por lo general tomamos  $n = 1$ . La ecuación 3.1 es llamada como Ley de Bragg. Después de la difracción, la intensidad de los rayos X se puede evaluar con precisión y generar un patrón de difracción. En caso de interferencia destructiva, la ley de Bragg no se cumple y, por lo tanto, la intensidad del haz de rayos X es demasiado baja para generar un pico. Sin embargo, cuando la

### 3.3 Técnicas de caracterización

---

orientación del material de muestra y/o el detector es tal que se cumple la ley de Bragg, se produce una interferencia constructiva y se forma un pico. Estos datos gráficos brindan información sobre el espaciado entre planos del material que se investiga. Por otra parte, la distancia entre los planos  $d$  se relaciona con los parámetros de red, los índices de Miller ( $hkl$ ) y las dimensiones de la celda unitaria (tipo hexagonal, para el caso del AZO) del cristalito por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{3}{4} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

donde  $a$  y  $c$  son los parámetros de la red unitaria hexagonal. Con la ecuación de Scherrer [3.3](#) determinamos el tamaño promedio del cristalito

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (3.3)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente (longitud de onda de los rayos X,  $\lambda=1.5405981 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  es el ancho de la altura media del pico máximo de difracción de la muestra (FWHM) medido en radianes y  $\theta_B$  es la mitad del ángulo del pico máximo de la posición del pico de difracción, el valor 0.9 es el factor constante del cristal. Y finalmente para determinar el volumen de la celda se emplea la ecuación:

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} \quad (3.4)$$

Una aplicación de la técnica de XRD es la identificación de la fase en la que se encuentra este material y se hace comparando las posiciones de los picos de los difractogramas y sus intensidades con alguna referencia, como la base de datos del JCPDS (Joint Comité on Powder Diffraction Standards).

#### 3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en ingles) es una de las técnicas de caracterización que nos permite conocer la morfología tanto superficial como estructural de un material mediante la obtención de imágenes superficiales y/o de perfil con una alta resolución esta la escala nanométrica.

Los principios fundamentales de esta técnica se basan en hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones que transportan cierta cantidad de energía cinética, la cuál se disipa en señales producidas por la interacción entre electrón-muestra debido a la desaceleración de los electrones por el choque. Estas señales son captadas por detectores específicos que nos proporcionan la información de la naturaleza de la muestra. Tenemos señales

## Detalles experimentales del método de depósito y técnicas de caracterización

de los electrones secundarios que son utilizados para obtener imágenes de morfología y topografía de la muestra, señales de los electrones retrodispersos para mostrar contrastes en la composición de la muestra, la señal de los rayos X produce espectros e imágenes acerca de la composición química de la muestra.



Figure 3.10: **Equipo de SEM del CINVESTAV Unidad Mérida.**

Las aplicaciones mas comunes del SEM es para generar imágenes de alta resolución de formas de objetos (SEI) y para mostrar variaciones espaciales en las composiciones químicas como la adquisición de mapas elementales o análisis químicos puntuales utilizando (EDS). En la figura 3.10 se muestra el equipo de SEM utilizado en la caracterización de nuestras muestras.

### **3.3.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

La técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en ingles) tiene como principal aplicación la obtención de imágenes de la topografía de una muestra, además nos permite obtener información acerca de sus propiedades mecánicas como: rigidez, rugosidad, fuerza máxima, disipación de energía, fuerzas de largo alcance, dureza, adhesión y módulo de elasticidad. Todo esto con una alta resolución a nivel micro y nano escala.

El sistema AFM consta de los siguientes componentes: un punta de sondeo en el extremo de un cantiléver, un dispositivo de detección de movimiento en cantiléver, un bucle de retroalimentación para monitorear el movimiento de cantiléver, un dispositivo de escaneo de cerámica piezoeléctrico para el escaneo de muestras y un sistema de adquisición, visualización y procesamiento de imágenes controlado por computadora, ver diagrama



### 3.3 Técnicas de caracterización

#### 3.11.

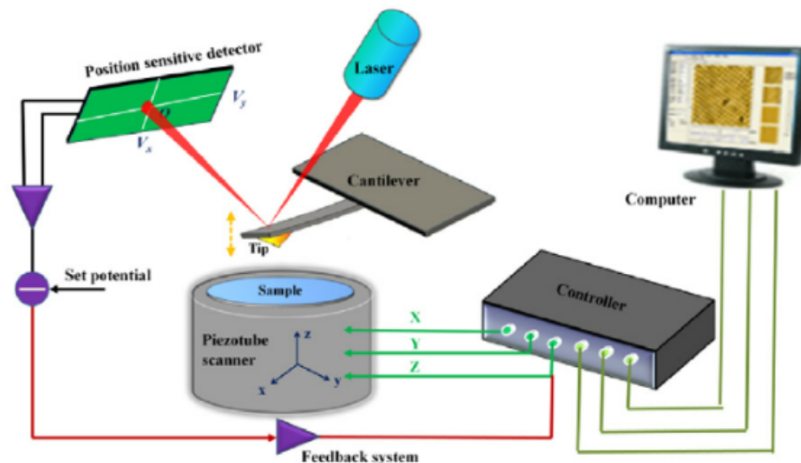


Figure 3.11: Diagrama gráfico del funcionamiento de AFM [19]

El proceso de esta técnica se basa en utilizar una punta de sondeo en un extremo de un cantiléver o viga voladiza en forma de resorte para interactuar con la muestra. La interacción entre la punta y la muestra da lugar a fuerzas repulsivas o atractivas que nos proporcionan información sobre la topografía de la muestra. Cuando la punta y la muestra están cerca el uno del otro, la fuerza atractiva desvía el cantiléver hacia la muestra, y cuando la punta entra en contacto con la muestra, la fuerza repulsiva desvía el cantiléver lejos de la muestra. El sistema en cantiléver actúa como sensor de fuerza. Un rayo láser detecta estas desviaciones, esto se debe a que el rayo láser incidente se refleja en la superficie del cantiléver y cualquier desviación de este causará cambios en la dirección del haz reflejado. Se utiliza un detector de desviación de alta resolución para registrar estas desviaciones.

El sistema cuenta además con un bucle de retroalimentación que mantiene un punto de ajuste predefinido que está determinado por el instrumento. En este caso, la retroalimentación controla la desviación del cantiléver. El escáner XYZ piezoeléctrico es responsable de los movimientos entre la punta y la muestra en las direcciones  $x, y, z$ . El escáner piezoeléctrico nos da acceso para hacer imágenes en tres dimensiones.

#### 3.3.4 Método de las 4 puntas

Para el análisis de las propiedades eléctricas presente en nuestras películas delgadas de AZO y arreglos multicapa de AZO, se estudió la resistividad eléctrica, movilidad electrónica y densidad de portadores de carga haciendo uso del método de Van Der Pauw o método de las 4 puntas.

La importancia de la técnica del método Van der Pauw proviene de la capacidad para

## Detalles experimentales del método de depósito y técnicas de caracterización

medir con alta precisión propiedades eléctricas de un material, esta técnica nos permite medir la resistividad y el coeficiente Hall, siempre y cuando las muestras cumplan ciertas características, como que sean muestras solidas, con un espesor del orden de micro o nano metros, con una forma de área arbitraria y que los electrodos puedan ser colocados sobre su periferia. Con la información que esta técnica nos proporciona, nosotros calculamos propiedades como: la resistividad de material, a que tipo de dopaje pertenece la muestra, es decir, si es tipo  $p$  o tipo  $n$ , la densidad y movilidad de portadores mayoritarios de carga.

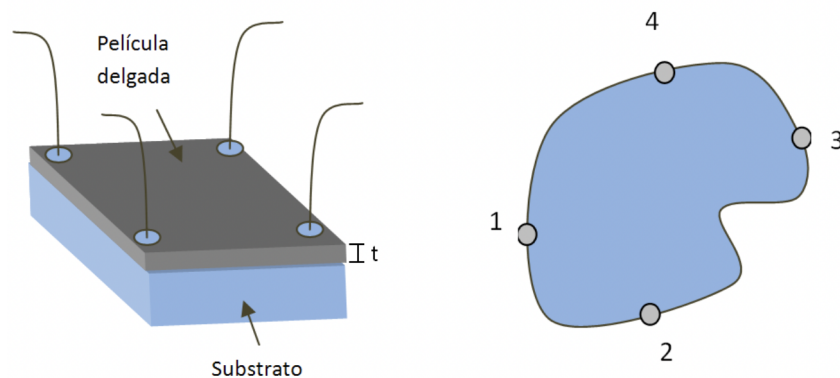


Figure 3.12: Dos posibles configuraciones de los contactos para la técnica de Van der Pauw.

Este método emplea cuatro puntos colocados en la periferia de la muestra como se muestra en la figura 3.12. Para calcular la conductividad eléctrica  $\sigma$ , se deben medir las resistencias horizontales y verticales de Van der Pauw  $R_{ij,kl}$ , por lo que se aplica lo siguiente a la medición de la resistencia horizontal:

$$R_{\perp} = R_{12,34} = \frac{V_3 - V_4}{I_{12}} \quad (3.5)$$

donde  $V_3$  es el voltaje medido contra tierra,  $I_{12}$  es la corriente aplicada entre los contacto 1 y 2, comenzando en 1 y terminando en 2. Si se hacen cambios cíclicos se determina la resistencia vertical de Van der Pauw.

Teniendo ambas resistencias  $R_{\perp,||}$  y si se conoce el espesor  $t$  de la muestra, entonces la resistividad  $\rho$  de la superficie se calcula resolviendo numéricamente la fórmula de Van der Pauw:

$$e^{R_{\perp} \cdot \frac{\pi t}{\rho}} + e^{R_{||} \cdot \frac{\pi t}{\rho}} = 1 \quad (3.6)$$

La conductividad eléctrica es la recíproca de la resistencia, se puede calcular de acuerdo



### 3.3 Técnicas de caracterización

---

con la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.7)$$

Para la medición de la densidad de portadores de carga  $n$  y su movilidad  $\mu$ , aplicamos un campo magnético externo  $\vec{B} = B\hat{z}$  perpendicular a la superficie de la muestra y nos basamos en el principio físico del Efecto Hall. El voltaje Hall  $V_H$  se define en términos de la densidad de portadores de carga,

$$V_H = \frac{IB}{ent} \quad (3.8)$$

La polaridad  $V_H$  indica el tipo de material del que está hecha la muestra; si es positivo, el material es de tipo  $p$  y, si es negativo, el material es de tipo  $n$ .

Se puede demostrar que la resistividad de un material semiconductor [44] está dado por:

$$\rho = \frac{1}{e(n\mu_s + p\mu_p)} \quad (3.9)$$

donde  $n$  y  $p$  son la concentración de electrones y huecos en el material respectivamente, y  $\mu_n$  y  $\mu_p$  son la movilidad de los electrones y huecos respectivamente. En general, en el material hay mucha diferencia en órdenes de magnitud entre las dos concentraciones, por lo que esta ecuación 3.9 se puede simplificar como

$$\rho = \frac{1}{e(n\mu)} \quad (3.10)$$

o bien, la movilidad de los portadores de carga es:

$$\mu = \frac{1}{en\rho} \quad (3.11)$$

El equipo utilizado para realizar las medidas de resistividad fue proporcionado por el Departamento de la Facultad de Ingeniería Física de la UADY a cargo de la Dra. Milennis Acosta Díaz.

#### 3.3.5 Espectroscopia Ultravioleta-Visible

La espectroscopia es una técnica analítica basada en la absorción o transmisión de radiación UV y Vis por parte de las moléculas del material. En esta técnica se ilumina la muestra con rayos electromagnéticos de varias longitudes de onda en el rango del espectro (UV-Vis), dependiendo del material o sustancia que se este analizando, la muestra absorbe parcialmente cierta cantidad de luz y el resto es transmitido, la luz transmitida se registra como una función de la longitud de onda mediante de un detector adecuado, el

cuál produce el espectro único de la muestra. El proceso de esta técnica se esquematiza en la figura 3.13.

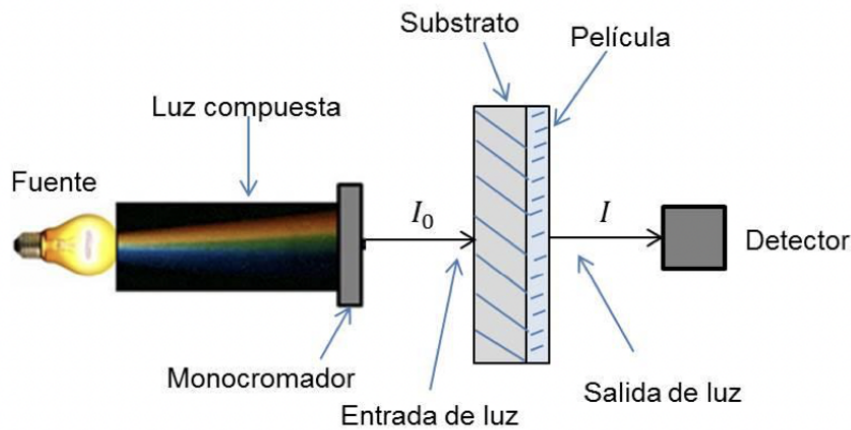


Figure 3.13: **Esquema experimental para medir transmitancia.**

En un espectrofotómetro, la transmitancia se mide dividiendo el espectro de intensidad de la luz transmitida a través de una muestra ( $I_0$ ) por el espectro de intensidad de la luz transmitida a través del blanco ( $I$ ). Se define la transmitancia como

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.12)$$

Por otra parte, la absorción, también conocida como densidad óptica, es la cantidad de luz absorbida por la muestra y se relaciona con la transmitancia por medio de la siguiente ecuación

$$A = -2.303 \ln T \quad (3.13)$$

Cuando un haz de luz incide sobre un material, la intensidad de luz transmitida  $I$  es proporcional a la intensidad de luz incidente  $I_0$  y el espesor del material como se muestra en la figura 3.14, entonces:

$$dI = -\alpha I dl \quad (3.14)$$

donde  $\alpha$  se define como el coeficiente de absorción propio del material. Integrando la ecuación 3.14, obtenemos la conocida Ley de Beer-Lambert que establece una relación exponencial entre la razón de las intensidades de luz transmitida y la luz que incide sobre el material, con el coeficiente de absorción  $\alpha$  y el espesor  $l$  del material, dada como:

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha l) \quad (3.15)$$

### 3.3 Técnicas de caracterización

---

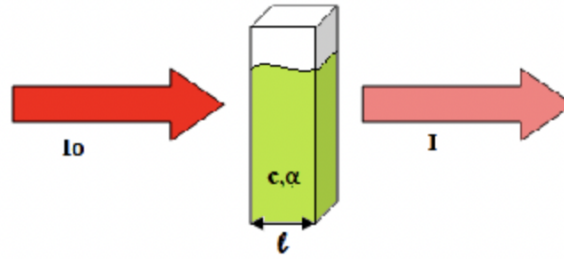


Figure 3.14: Diagrama de la absorción de un haz de luz atravesando un material con un espesor  $l$ .

El coeficiente de absorción  $\alpha$  es empleado para la determinación de la  $e_g$  de materiales semiconductores y aislantes.

Se empleó esta técnica de espectrofotometría UV-Vis en modo de absorción y transmisión para determinar algunas de las propiedades ópticas de las películas de ZnO y arreglos multicapa de AZO, calculando de forma indirecta como función de la longitud de onda, algunas constantes ópticas como: el coeficiente de absorción  $\alpha(\lambda)$ , la energía de banda prohibida  $E_g$  y el índice de refracción  $n(\lambda)$ . Se utilizó un espectrómetro UV-visible Agilent 8453 como se muestra en la figura 3.15, de la empresa Agilent Technologies Deutschland GmbH en un rango del espectro de 190 a 1100 nm.



Figure 3.15: Equipo de Espectrometría UV-Vis del CINVESTAV Unidad Mérida.

### Medición del ancho de energía de la banda Prohibida ( $E_g$ )

Se le denomina energía de banda prohibida de un semiconductor a la energía mínima necesaria para excitar un electrón desde su estado ligado a un estado libre que le permita participar en la conducción. En el diagrama de estructura de bandas de un semiconductor mostrado en la figura 3.16 vemos que menor nivel de energía de un semiconductor se denomina "banda de valencia" (EV) y el nivel de energía en el que un electrón puede ser considerado libre se llama "banda de conducción" (EC). La banda prohibida ( $E_g$ ) es la diferencia de energía entre el estado ligado y el estado libre, es decir, entre la energía de la banda de valencia y la energía de la banda de conducción. Por lo tanto, la energía de la banda prohibida es la energía mínima necesaria para excitar el electrón de manera que pueda participar en la conducción.

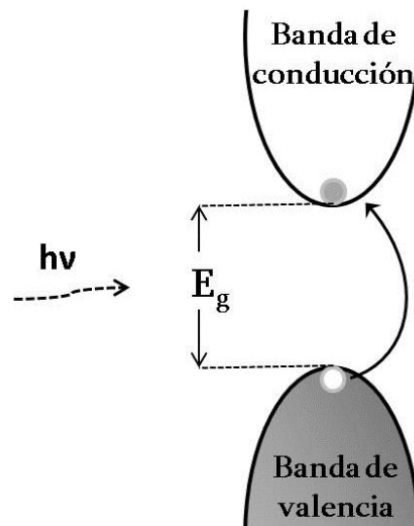


Figure 3.16: Diagrama de la estructura de bandas en un semiconductor

El cálculo de la energía de la banda prohibida se obtuvo mediante el método gráfico de Tauc, el cual requiere el valor del coeficiente de absorción  $\alpha$ , que en esta tesis  $\alpha$  se ha obtenido a partir de las medidas de transmitancia por espectrofotometría UV-VIS, el cual está dado por:

$$\alpha = \frac{1}{l} \log \frac{1}{T} \quad (3.16)$$

donde  $l$  que es el espesor del material se obtuvo mediante las imágenes de perfil dadas por SEM. Una vez conocido el valor de  $\alpha$ , el valor de  $E_g$ , se determina a partir de la expresión

$$(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} = C(hv - E_g) \quad (3.17)$$

### 3.3 Técnicas de caracterización

donde  $h\nu$  es la energía de los fotones incidentes,  $C$  es una constante de proporcionalidad. El exponente,  $n$ , nos indica la naturaleza del material en base a la transición electrónica que presenta, podemos tener un  $n$  igual a  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$ , 2, 3 para transiciones permitidas, prohibidas directas, permitidas indirectas y prohibidas indirectas, respectivamente.

En el método de Tauc, se gráfica  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}}$  vs  $h\nu$ , y finalmente se realiza un ajuste a la región lineal de la gráfica de Tauc, cuya intersección con el eje de energía del fotón incidente corresponderá al valor de la  $E_g$  de la forma en que se muestra en la figura 3.17.

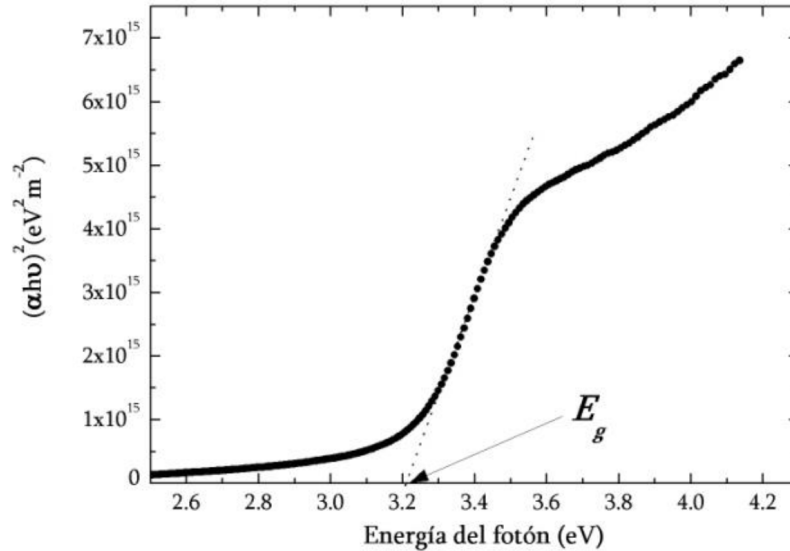


Figure 3.17: Gráfico que muestra la obtención de la energía de banda prohibida para una lámina delgada de ZnO con transiciones directas.

### Medición del peso óptico solar de transmitancia

Una de las aplicaciones de los TCO's más empleada es su utilización como primera capa en una celda solar, por lo que se medirá el peso óptico solar de la transmitancia (SWT, por sus siglas en inglés) como referencia de rendimiento y potencial aplicación de la película de AZO.

El SWT es la relación de los fotones disponibles que se transmiten y el total de los fotones disponibles inicialmente, que puede ser estimada al normalizar el espectro de transmitancia con el espectro solar de flujo fotónico y es integrada en el rango de longitud de onda del espectro solar que se requiera. Su fórmula está dada por la ecuación

$$SWT(\lambda) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) T(\lambda) d\lambda} \quad (3.18)$$

Donde  $S(\lambda)$  es el flujo espectral fotónico y  $T(\lambda)$  es la transmitancia. El espectro  $S(\lambda)$

## **Detalles experimentales del método de depósito y técnicas de caracterización**

utilizado fue el A.M.1.5G (Air Mass 1.5 Global), el cual es un parámetro de referencia establecido por la norma ISO 9845-1, 1992, y se encuentra en un documento único en la norma ASTM G-173-03. Está definido como la cantidad de luz emitida del Sol que desciende a la superficie terrestre, en ciertas condiciones atmosféricas, normal directa y hemisférica para una superficie inclinada de 37 grados.

---

## Desarrollo experimental

En este capítulo se presentan las características de los materiales utilizados, el proceso de manipulación del equipo y los detalles experimentales del proceso de depósito que se empleó para obtener las películas de AZO por RFMS con el método GLADOS.

### 4.1 Descripción del equipo experimental y materiales utilizados

Para el depósito de las películas de AZO nanoestructuradas sobre sustratos de vidrio se utilizó el equipo experimental de RFMS.

#### 4.1.1 Equipo experimental de pulverización catódica por radio frecuencia RFMS

El equipo experimental de RFMS fue diseñado y construido por los auxiliares del Laboratorio de "Películas Delgadas de Materiales Nanoestructuradas Bidimensionales (2D-NaTFM)" dentro de las instalaciones del CINVESTAV Unidad Mérida.

Este sistema mostrado en la figura 4.1 está compuesto por: bomba de vacío mecánica, bomba de vacío turbo-molecular, dos cañones con magnetron Lesker's Torus 3", sensor de vacío, fuente de radiofrecuencia Advance-Energy, controladores de carga y potencia, válvulas de paso/control para los gases, sistema de enfriamiento líquido para el magnetron, porta-sustrato, shutter y el espacio de confinamiento generado por medio de una campana de vidrio.



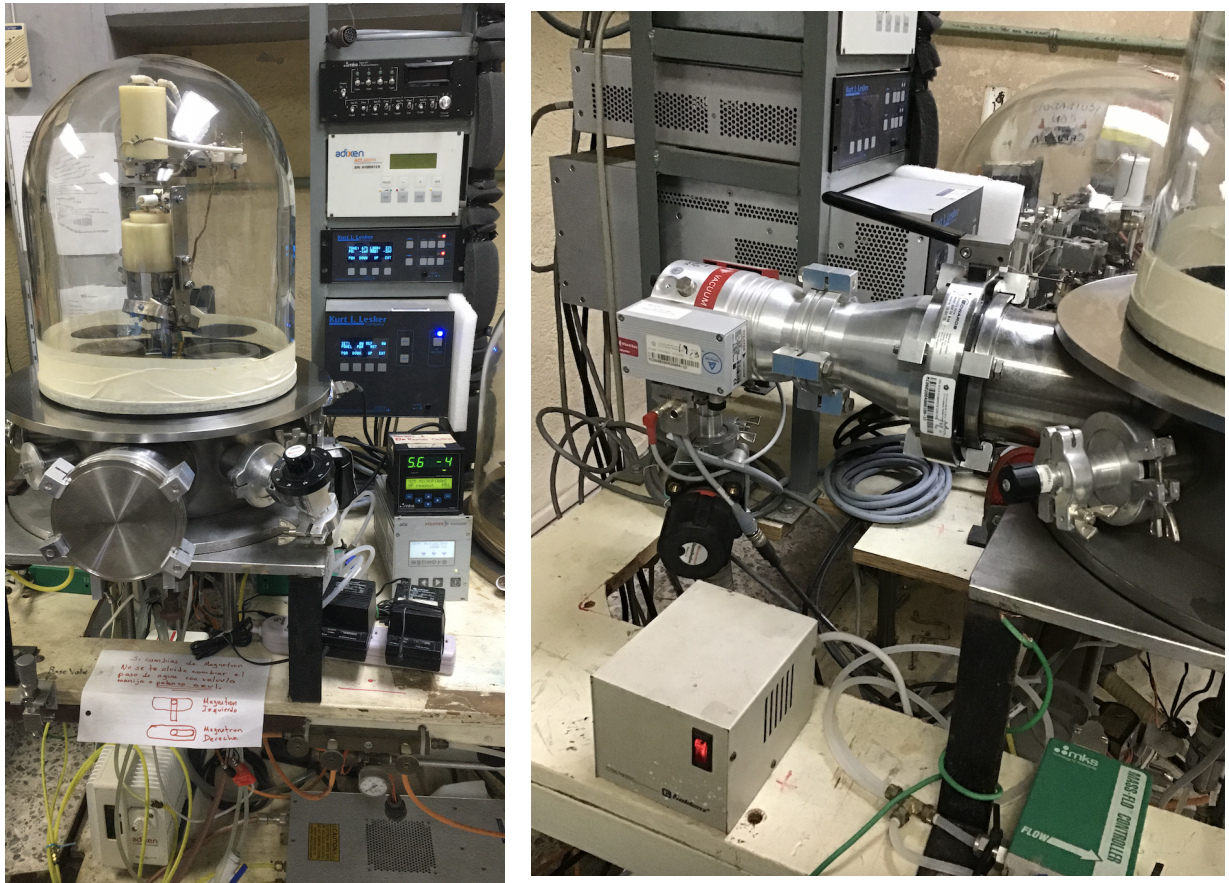


Figure 4.1: Sistema experimental: RFMS

#### 4.1.2 Sustrato

Todas la películas de AZO nanoestructuradas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio comercial Corning 2947. Las propiedades y los parámetros para su uso experimental de este material se especifican en la tabla 4.1.

Table 4.1: Parámetros y propiedades de los sustratos de vidrio.

Parámetro	Valor
Area	2.5 x 2.5 mm <sup>2</sup>
Espesor	1 mm
Indice de refracción	1.5
Densidad	2.23 gcm <sup>3</sup>
Constante dieléctrica	4.6
Punto de fusión	500 °C
Conductividad térmica (23°C)	1.14 W/mK

En general, para la elección de material se debe tomar en cuenta que el sustrato sea una superficie completamente limpia, no porosa y no presenten cambios químicos ni físicos en



## 4.2 Protocolo para uso del sistema RFSM.

---

el rango de temperatura en que cual se realiza el deposito.

### Limpieza de los sustratos

Todos los sustratos se sometieron a un proceso de limpieza previo al depósito, el cual es descrito a continuación:

- Se lavan con jabón líquido para eliminar impurezas de fabricación, grasa, polvo o restos de corte.
- Se sumergen en agua destilada y se le aplica ultrasonido por 10 minutos. Se secan los sustratos con oxígeno comprimido.
- Se sumergen en acetona y se le aplica ultrasonido por 10 minutos. Se secan con oxígeno comprimido.
- Se sumergen en alcohol isopropílico y se le aplica ultrasonido por 10 minutos. Se secan con oxígeno comprimido.

### 4.1.3 Blanco cerámico de AZO

Se utilizó un blanco cerámico comercial de 3" diámetro y 1/4" de espesor, compuesto de  $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ , con pureza del 98.2% de la marca Cathay Advance Materials Limited.

## 4.2 Protocolo para uso del sistema RFSM.

En el Laboratorio de 3D-NTF del CINVESTAV Unidad Mérida se tiene una guía/manual el cual describe a detalle cada uno a uno los pasos que se deben seguir para la manipulación del equipo experimental de pulverización catódica en el depósito de películas de AZO nanoestructuradas, el cual se en-lista a continuación:

1. Revisar que todas las válvulas del sistema estén cerradas (la válvula de paso bomba mecánica a la bomba turbo, la válvula de la bomba turbo a la cámara de vacío y válvula de escape de la cámara de vacío).
2. Revisar que esté conectado el magnetrón a usar.
3. Encender el sistema de enfriamiento y verificar que esté funcionando correctamente.
4. Conectar el cable de alimentación general del sistema.
5. Encender el medidor de presión y el controlador de la bomba turbo.
6. Colocar el sustrato en el sistema y verificar que este a una distancia de 6 *cm* del target.

7. Verificar que el medidor de presión este configurado en Aire (SEPT UP, CALIBRATION, GAS TYPE, AIR)
8. Encender la bomba mecánica.
9. Abrir la válvula de la bomba mecánica a la bomba turbo y abrir la válvula de la bomba turbo a la cámara de vacío.
10. Esperar a que el medidor de presión llegué a un valor de  $8 \times 10^{-1}$  Trr.
11. Encender la bomba turbo y esperar a que el medidor de presión llegué a un valor de  $5 \times 10^{-5}$  Trr.
12. Estrangular cerrando parcialmente la válvula de la bomba turbo.
13. Cambiar la configuración del medidor de presión de AIR  $\rightarrow$  AR (SEPT UP, CALIBRATION, GAS TYPE, AR).
14. Encender la fuente del magnetrón y configurar las condiciones estipuladas de trabajo.
15. Lentamente, abrir la válvula del Argón a la cámara de vacío hasta observar que el valor de la presión de vacío llegue a  $2 \times 10^{-2}$  Trr. Esperar de 30 a 60 segundos y luego pulsar el botón de ignición. En caso de que no iniciase esperar 30 segundos más y volver a pulsar el botón de ignición.
16. Reducir la presión de trabajo a  $1 \times 10^{-2}$  Trr cerrando lentamente la válvula del Argón.
17. Colocar el shutter sobre el target por 5 minutos (pre-sputtering)
18. Colocar el sustrato sobre el área efectiva de crecimiento y realizar el crecimiento por el tiempo estipulado
19. MULTICAPA. Se se realiza una película dos o tres capas, después del primer crecimiento, apagar la fuente del magnetrón y esperar 10 minutos y repetir el proceso a partir del paso 15 dependiendo del número de capas que se necesiten depositar.
20. Al finalizar el tiempo de depósito apagar la fuente del magnetrón.

## Apagado del equipo

1. Finalizar el depósito cerrando completamente la válvula de paso de la Bomba Turbo a la cámara de vacío.
2. Cerrar la válvula de Argón.
3. Apagar la fuente del magnetrón y su complemento

### 4.3 Películas de AZO por la técnica GLADOS

---

4. Apagar la bomba turbo y la bomba mecánica.
5. Esperar que la bomba turbo se detenga completamente.
6. En caso de "YA NO HACER MÁS DEPÓSITOS", apagar el medidor de presión y el controlador de la bomba turbo. Desconectar el cable de alimentación del sistema y el sistema de enfriamiento.  
Si se "CONTINUA CON LOS DEPÓSITOS" saltarse este paso y continuar con el paso 17.
7. Esperar 30 minutos para termorregular la cámara de vacío a temperatura laboratorio, sustraer la muestra y colocar nuevo sustrato. Comenzar con el siguiente depósito partiendo del paso 6.

Este proceso para el uso del equipo experimental se realiza en cada uno de los depósitos de las películas de AZO.

### 4.3 Películas de AZO por la técnica GLADOS

Se depositaron películas de una, dos y tres capas de AZO sobre sustratos de vidrios de borosilicato de  $6.5 \text{ cm}^2$  en atmósfera de Ar mediante la técnica de depósito RFMS utilizando evaporación con incidencia variable de átomos sobre la superficie del sustrato con diferentes ángulos oblicuos de llegada de estos átomos sobre la superficie del sustrato: GLADOS. Se usó un blanco de cerámica de AZO de 75 mm de diámetro con un 99.99% de ZnO puro y un 2.0% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como blanco para el depósito de las películas. Antes de la preparación de las muestras, se realizó un pretratamiento del sustrato de vidrio descrito en la sección 4.1.2.

Para evitar contaminación, la cámara de vacío se evacuó inicialmente a una presión base por debajo de  $1 \times 10^{-6}$  Torr y se llevó a cabo un pre-sputtering previo de 5 min con presión de Ar de 10 mTorr para limpiar la superficie del blanco, luego se disminuye la presión del gas argón a una presión parcial de 10 mTorr que se mantiene fija para todos los depósitos de las películas. La potencia de radio frecuencia para la pulverización catódica en el sistema experimental fue de 80 W y la temperatura del sustrato ( $T_s$ ) se mantuvo a temperatura ambiente de la radiación inducida por el plasma sobre el sustrato (120 °C) durante los procesos de crecimientos. La distancia blanco-sustrato fue de 6 cm y el sustrato se configura en una geometría de la superficie del sustrato perpendicular al flujo de átomos del blanco antes del inicio de los movimientos de precesión y de desajuste en cada uno de los depósitos. La Tabla 4.2 se reportan los parámetros utilizados en los depósitos de las películas.

Table 4.2: **Parámetros generales utilizados en el sistema experimental.**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
<b>Sputtering</b>	
Potencia de radiofrecuencia	80 W
<b>Sustrato</b>	
Área	6.25 $cm^2$
Espesor	$1 \pm 0.1$ mm
Temperatura promedio	$\sim 120$ °C
Distancia blanco/sustrato	6 cm
<b>Presión</b>	
Vacío	$5 \times 10^{-5}$ Torr
Pre-sputtering	$1 \times 10^{-2}$ Torr
Depósito (Ar)	$1 \times 10^{-2}$ Torr

Este trabajo surge como continuidad a un trabajo previo realizado en el Laboratorio 2D-NaTFM del Departamento de Física Aplicada con el empleo de la técnica GLADOS. En uno de los trabajos se ha encontrado que el índice de refracción de películas de AZO obtenidas puede variar en un ancho de valores entre 1.7 y 2.2 con la sola variación de los parámetros de depósito involucrados en la dicha técnica.

Sabemos que el índice de refracción  $n$  es una propiedad óptica muy importante en los materiales por ser la responsable de regular la velocidad de la luz en el material y por ende regular o manipular los fenómenos de Reflexión, Transmitancia y Refracción de la luz cuando esta interactúa (incide) con un material. El índice de refracción al igual que la Reflectancia y Transmitancia son propiedades ópticas que dependen de la longitud de onda de la luz  $\lambda$ , por lo que suelen representarse como  $n(\lambda)$ ,  $T(\lambda)$  y  $R(\lambda)$  respectivamente. Así mismo  $n(\lambda)$  depende del espesor  $d$  de la película, de las interfaces aire/película y película/sustrato, así como de las interfaces internas entre dos o más capas de películas intercaladas una sobre otra, de la rugosidad de la superficie de la película y de la porosidad de la película, entre otras. Para abordar este trabajo, nos propusimos obtener películas nanoestructuradas con una, dos y tres capas de AZO, cada capa o película con diferentes valores de índice de refracción con el fin de obtener películas con características ópticas y morfológicas diferentes e idóneas para su uso como base en la fabricación de recubrimientos antirreflejantes (ARC) sobre sustratos transparentes.

En la referencia [18] se reportan películas de una sola capa con estructuras nano columnares de AZO utilizando técnica experimental de RFMS asistida con GLADOS instalada en el Laboratorio 2D-NaTFM. Los movimientos de desajuste del sustrato reportados en un trabajo previo en este Laboratorio y con valores de frecuencias de 0.35, 0.5 y 0.75 Hz, se relacionaron con los índices de refracción obtenidas y evaluada a  $\lambda=700$  nm en función con las velocidades de precesión de 15, 30 y 45 rpm del sustrato. En la figura 4.2 los datos experimentales del índice de refracción son comparados con una

### 4.3 Películas de AZO por la técnica GLADOS

película de referencia depositada en modo de incidencia de vapor normal al sustrato y sin ningún movimiento tanto de precesión ni azimutal (sustrato en posición normal el flujo de vapor sin movimiento alguno).

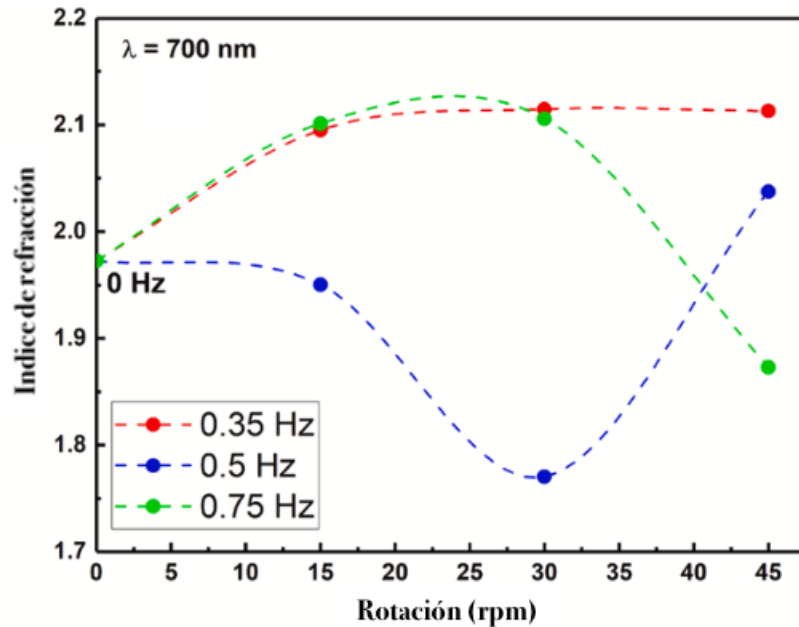


Figure 4.2: Valores de índices de refracción a  $\lambda=700$  nm para películas delgadas de AZO en función de la frecuencia de desajuste y movimiento de precesión del sustrato [18].

Para esta tesis, la elección de los parámetros experimentales se tomó las mismas reportadas en la figura 4.2 para el movimiento de precesión y frecuencias de desajuste del sustrato. Sin embargo, la frecuencia de desajuste se consideró con valor fijo de 0.5 Hz, ya que a esta frecuencia se obtiene un mayor ancho de valores de índice de refracción para rotaciones de 15, 30 y 45 rpm. Se optó usar los mismos parámetros de rotaciones para el depósito de la películas en esta tesis, no solo para el de una capa, sino también para las de dos y tres capas de películas con el propósito de estudiar los efectos sobre los espectros de la Transmitancia  $T(\lambda)$  y de la Reflectancia  $R(\lambda)$  de la luz entre longitudes de onda comprendidas de 300 a 1100 nm, así como la variación del índice de refracción  $n(\lambda)$  en función de estos parámetros de depósito preestablecidos de 0.5 Hz para la frecuencia del movimiento de desajuste del sustrato y 15, 30, 45 rpm para el movimiento de precesión de este.

Como se ha visto, el índice de refracción es una propiedad física que nos permite entender los efectos de lo que el medio le hace a un haz de luz cuando este irrumpe en este, como por ejemplo los efectos de Reflexión, Transmitancia, Refracción y Dispersión de la luz. En particular el fenómeno de Reflexión sucede por causas de cualquier interfaz existente que separe dos medios y está relacionado con los índices de refracción de dichos medios

por la ley de Fresnel [37]. En el modo de incidencia normal de la luz en una interface que separa dos medios con índice de refracción  $n_1$  y  $n_2$ , la ley de Fresnel está dada por la ecuación 2.10, donde el coeficiente de extinción  $k(\lambda)$  que representa el efecto total del medio sobre la radiación que pasa por este está relacionado con el coeficiente de absorción  $\alpha(\lambda)$  del medio por la ecuación 3.16.

Para el caso donde la interface es aire/película y si  $n_1$  es el índice de refracción del aire y  $n_2=n$ , la ecuación de Fresnel se reduce a la ecuación 2.26 con  $n_0 = 1$ . Resolviendo la ecuación 2.10 para  $n(\lambda)$ , obtenemos:

$$n(\lambda) = \frac{1 + R(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \sqrt{\frac{4R(\lambda)}{(R(\lambda) - 1)^2} - 4k^2(\lambda)} \quad (4.1)$$

donde  $R(\lambda)$  se relaciona con  $T(\lambda)$  y la absorbancia  $A(\lambda)$  por la ecuación 2.3.

Para el rango de longitud de onda de 300 a 1000 nm, utilizamos datos de un solo espectro de transmitancia que permite una medición "virtual" de la absorbancia  $R(\lambda)$  y la reflectancia  $R(\lambda)$  como segundas variables. La ley de Beer-Lambert dada por la ecuación 2.12 relaciona la atenuación de la luz con las propiedades del material a través del cual viaja la luz. La absorbancia mide la capacidad de un medio para absorber la luz que lo atraviesa y se puede calcular a partir de la expresión:

$$A(\lambda) = \log_{10}[T^{-1}(\lambda)] \quad (4.2)$$

y la Reflectancia puede entonces ser calculada a partir de la ecuación 2.3. El coeficiente de absorción  $\alpha(\lambda)$  también se pueden extraer de los datos de transmitancia de la ley de Beer-Lambert mediante:

$$\alpha(\lambda) = 2.303d^{-1}A(\lambda) \quad (4.3)$$

donde  $d$  es el espesor de la película y  $A(\lambda)$  es la absorbancia. Los fenómenos de absorción óptica que se dan en los semiconductores implican interacciones entre la radiación electromagnética y los electrones para realizar transiciones de la banda de valencia a la banda de conducción, eliminando parte de la energía de la radiación electromagnética.

El modelo de cálculo para el índice de refracción en una capa de película delgada sobre un sustrato es mostrado en la figura 4.3a, donde  $d$  y  $n$  es el espesor y el índice de refracción del medio (película),  $n_s$  y  $n_0$  el índice de refracción del sustrato y aire respectivamente. En este modelo el sustrato es generalmente de un espesor de varios ordenes de magnitud mayor a  $d$  y con un índice de refracción igual 1.5. Las interfaces son aire/película y

### 4.3 Películas de AZO por la técnica GLADOS

película/sustrato donde acontecen los fenómenos de Reflexión y Refracción de la luz señalado por las líneas con flechas.

Cuando haces de luz reflejadas en la superficie aire/película están en fases se dice que se crean interferencias constructivas con la luz y sucede el fenómeno de la Reflexión, en caso contrario se crean interferencias destructivas y no habrá luz reflejada en la superficie. Los fenómenos de Reflexión en interfaces se cumplen obedeciendo la condición de la “trayectoria óptica” o “distancia óptica” (llamado también “espesor óptico”) de la luz que explican las formaciones de interferencias constructivas o destructivas en los espectros de Transmitancia y/o Reflectancia. Estos arreglos pueden ser también aplicados en modelos de dos o más películas superpuestas unas sobre otras como se muestra en la figura 4.3b.

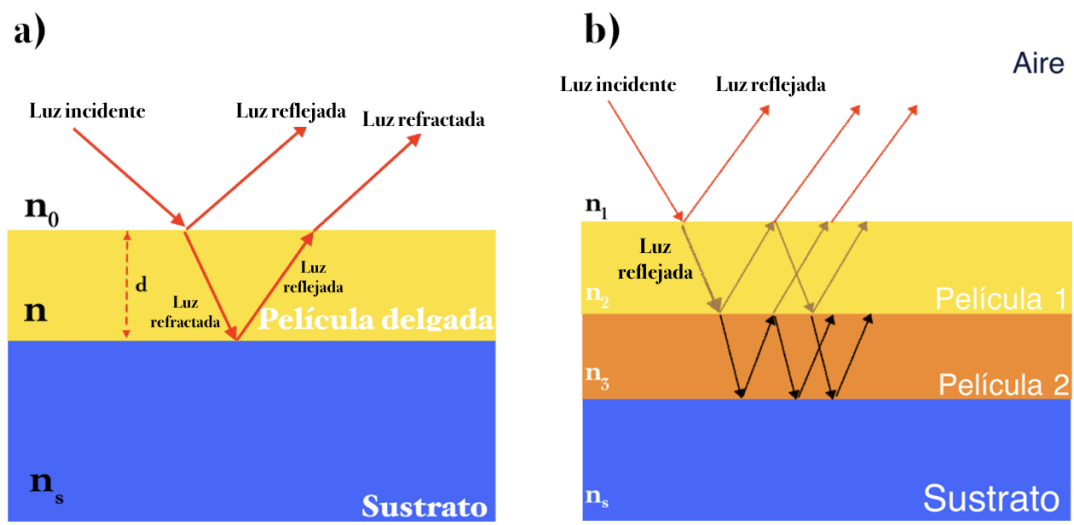


Figure 4.3: Imagen representativa de un modelo sustrato/película/aire y la trayectoria de la luz al incidir en la interfase aire/película y película/sustrato.

Para nuestros arreglos experimentales del depósito de dos y tres capas de películas de AZO nanoestructuradas, se propuso la integración de las capas estas con una reducción gradual de sus índices refracción  $n$  donde la configuración final es  $n_1 > n_2 > n_3$  como se muestra en la figura 4.4. La razón para esta configuración entre dos y tres capas fue con el propósito de lograr obtener una reducción gradual de la reflexión interna en las interfaces y por consiguiente una disminución en la reflexión total de la luz en la interface aire/película. Razón por la que, en muestras de dos capas y de acuerdo con la figura 4.4, se tomaron para la primera capa la velocidad del movimiento de precesión  $\omega$  de 45 rpm (por ser el de mayor índice de refracción como reportado en la figura 4.4) y para la segunda capa se tomó  $\omega=15$  y 30 rpm para las muestras M4 y M5 respectivamente. Para muestras con tres capas y siguiendo la misma analogía anterior, se depositaron películas de AZO nanoestructuradas solo en la modalidad secuencial de  $\omega = 45, 15$  y 30 rpm para la primera, segunda y tercera capa respectivamente (muestras M6, M7 y M8

respectivamente).



Figure 4.4: **Imagen representativa del modelo con tres capas de películas delgadas de AZO.**

En crecimientos de películas por la técnica GLADOS, los sentidos de giro del movimiento de rotaciones del sustrato juegan un papel importante en los cambios de las propiedades ópticas durante el crecimiento de dichas películas. En nuestro caso, en las muestras de dos capas se mantuvo el mismo sentido de giro en el movimiento de precesión del sustrato en cada capa. Para las muestras de tres capas, adicional al depósito de las películas todas con el mismo sentido de giro del movimiento de precesión, se exploró el efecto del contragiro del sustrato como el caso de las muestras M7 y M8. Así mismo, en la muestra M8, el primer depósito de la película a 45 rpm fue cambiado a otra frecuencia del movimiento de desajuste de 0.45 Hz.

En resumen, el sustrato fue rotado con movimiento de precesión a diferentes velocidades de rotación simultáneamente asistido con el movimiento periódico de desajuste del sustrato a una frecuencia fija. Las morfologías de las nanoestructuras con una, dos y tres capas de AZO se obtuvieron utilizando 0.5 Hz como parámetro de depósito fijo para el movimiento periódico de desajuste del sustrato y 15, 30 y 45 rpm como parámetros de depósito variables para los movimientos de precesión, todas depositadas con un tiempo de 40 minutos por capa, como es reportado en la Tabla 4.3 donde al igual se señalan los sentidos de giros en el movimiento de precesión del sustrato. En algunos depósitos con tres capas, el sentido de giro del movimiento de precesión para alguna capa fue contrario al usado en los depósitos de la capa anterior o posterior.



### 4.3 Películas de AZO por la técnica GLADOS

Table 4.3: **Parámetros del movimiento de precesión para el depósito de películas delgadas de AZO nanoestructuradas de una, dos y tres capas con una frecuencia de movimiento de desajuste  $f_{osc}=0.5$  Hz y un tiempo de depósito de 40 minutos por capa, con excepción de M9 y M10 donde el tiempo de depósito de cada capa fue de 20 y 13.3 minutos respectivamente. M0 es la muestra de referencia (sin movimiento de precesión ni frecuencia de oscilación). M8 cambio de frecuencia de desajuste de 0.5Hz a 0.45 Hz.**

Muestra	Tiempo total de deposito $t$ [min]	Rotación del sustrato $\omega$ [rpm]	Sentido $\omega$
<b>Películas de una sola capa</b>			
M0	40	0	-
M1	40	15	↻
M2	40	30	↻
M3	40	45	↻
<b>Películas de dos capas</b>			
M4	80	45	↻
		30	↻
M5	80	45	↻
		15	↻
<b>Películas de tres capas</b>			
M6	120	45	↻
		15	↻
		30	↻
M7	120	45	↻
		15	↻
		30	↻
M8	120	45	↻
		15	↻
		30	↻
M9	120	45,15,30	↻, ↻, ↻
		45,15,30	↻, ↻, ↻
M10	40	45	↻
		15	↻
		30	↻

Las oscilaciones de desajuste y el movimiento de precesión simultáneas del sustrato conducen a la nucleación uniforme de átomos de AZO en toda la superficie del sustrato durante el proceso de adsorción-condensación. Por tanto, los centros de nucleación de los átomos del AZO están dispuestos de tal forma que dejan pequeños espacios entre ellos (Porosidad), generando el crecimiento con diferentes morfologías de nanoestructuras a lo largo de la sección transversal de la película (estructuras columnares, verticales o inclinadas).



---

## Resultados y Análisis

### 5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para determinar la morfología superficial y de la sección transversal de las películas de una, dos y tres capas de AZO se realizaron mediciones de SEM con ampliaciones de 50000x para ambas muestras de sección transversal y superficial. Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 32. El equipo utilizado para la caracterización morfológica de las películas delgadas de AZO es el microscopio electrónico de barrido Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) (JEOL- 7600 F).

En la Tabla 5.1 se presenta en la primera y segunda columna la vista en sección transversal y superficial respectivamente de las imágenes de SEM de las todas las muestras. En la primera columna, en algunas imágenes se proyecta una ampliación de porciones de secciones transversales para el realzar con mayor detalle sus características geométricas. La barra horizontal de referencia corresponde a 100 nm usado para la determinación de los espesores y de las dimensiones de las formas geométricas nanoestructuradas. Para las muestras de una sola capa de AZO, M0 muestra un espesor de 430 nm, mientras que las muestras M1, M2 y M3 presentan una significativa reducción en su espesor de hasta 110 nm como es el caso de la muestra M3 que tiene un espesor de 320 nm, mientras que las muestras M1 y M2 muestran espesores de 340 nm y 380 nm respectivamente. Evidenciando que al incorporar la técnica GLADOS durante el proceso de crecimiento se obtienen películas con menor espesor a pesar de mantener el mismo tiempo (40 minutos) de depósito en todos los crecimientos, es decir, que el aumento en la velocidad de precesión manteniendo a una frecuencia fija del movimiento de oscilación a 0.5 Hz el espesor de la

muestra disminuye.

Las muestras M4 y M5 de dos capas presentan espesores de 690 nm y 640 nm respectivamente. Como M4 es el resultado de M3 más M1 se pudiese esperar un espesor de 660 nm (espesor de M3 más M1) sin embargo este resultado de 690 nm explica que la razón de depósito de M1 sobre M3 es mayor que la razón de depósito de M1 sobre un sustrato de vidrio. Análogamente en M5 que resulta de M3 más M2 se pudiese esperar un espesor de 700 nm (espesor de M3 mas M2) sin embargo este resultado de 640 nm explica que la razón de depósito de M2 sobre M3 es menor que la razón de depósito de M2 sobre un sustrato de vidrio. Concluyendo que los espesores de las muestras M4 y M5 dependen de la rotación de precesión con la cual es depositada la segunda capa, puesto que la primera capa es la misma para ambas muestras.

La muestra M6 correspondiente a tres capas de AZO tiene un espesor de 840 nm, mientras que las muestras M7 y M8 muestran espesores de 940 nm y 960 nm respectivamente. Un análisis de espesores análogo al de las muestras M4 y M5 nos confirma que el efecto de la rotación de precesión de capas subsecuentes una de otra afecta los espesores de las muestras M6, M7 y M8.

La muestra M9 al ser dos veces la muestra M6, pero con menor tiempo (20 minutos) de depósito por capa, su espesor fue de 886 nm similar a la M6. Finalmente, la muestra M10 a pesar de ser un arreglo de tres capas, pero con mucho menor tiempo (13.3 minutos) de depósito por capa y con el afán de comparar el espesor con muestras de tiempo de 40 minutos de depósito, mostró un espesor de 318 nm similar a M3.

Estos resultados de muestras multicapas como los explicados anteriormente, predicen la imposibilidad de controlar los valores de los espesores ópticos necesarios para efectos de sus usos como dispositivos antirreflejantes. Lograr recubrimientos antirreflejantes efectivos implicaría encontrar los parámetros óptimos de depósito para cada capa usando la técnica GLADOS.

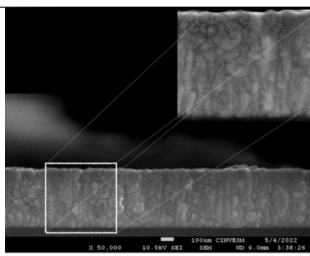
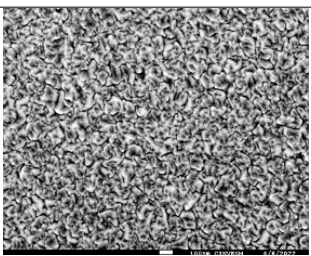
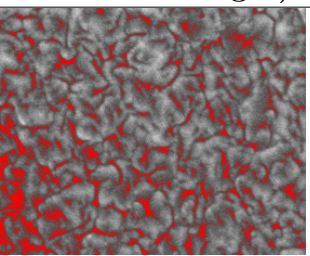
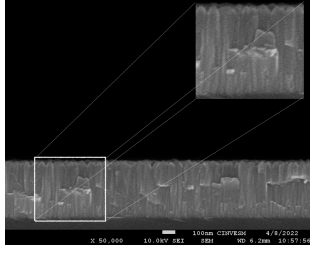
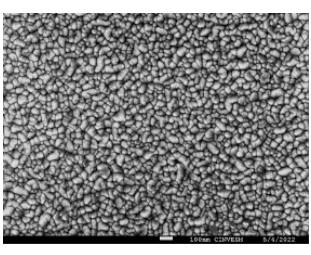
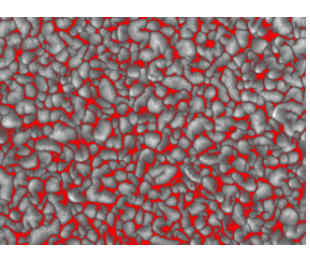
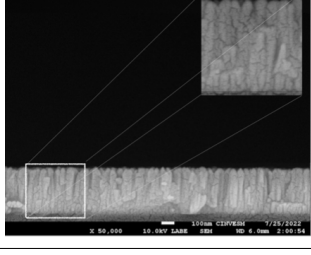
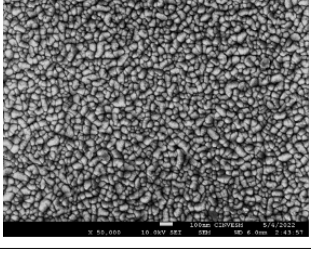
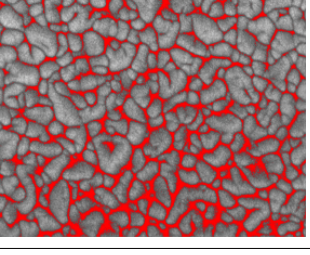
Las imágenes de sección transversal también nos permiten apreciar sobre el sustrato matrices de nano columnas en arreglos verticales con una morfología continua, además se observa diferente rugosidad en la superficie de las películas. Las muestras presentan estructuras nano columnares con cambio de diámetro a lo largo de la columna. Las diferentes estructuras de nano columnas verticales son formadas como consecuencia de las diferentes combinaciones de movimientos precesión y movimiento de desajuste sobre el sustrato. Además, debido a la variación en la longitud de las nanocolumnas y la disminución gradual de la forma de las puntas hacen que las muestras presenten porosidad que varía con la profundidad, lo que puede conducir a una disminución gradual del índice de refracción desde la superficie del sustrato hasta la interface película/aire. Por tanto, las muestras podrían presentar características antirreflectantes de banda ancha ya que

## 5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

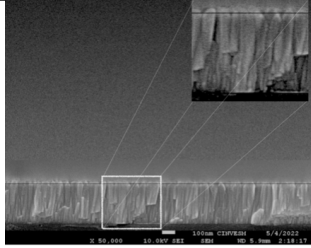
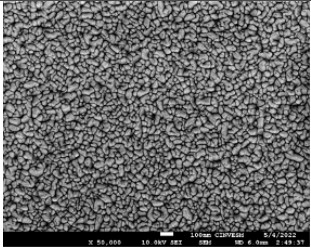
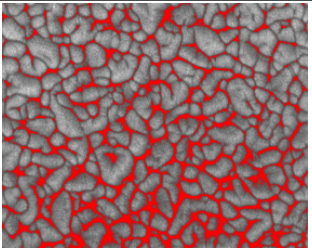
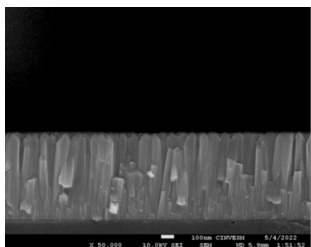
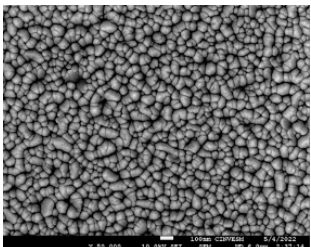
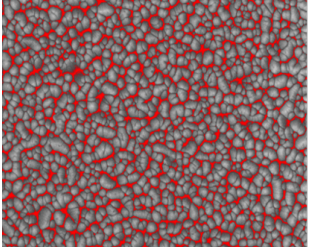
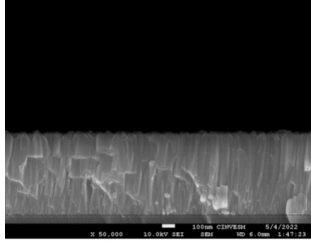
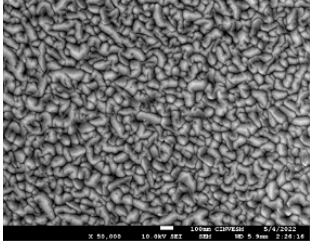
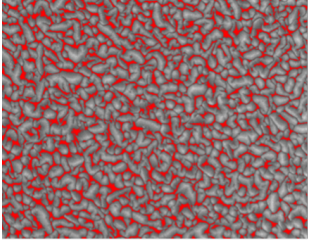
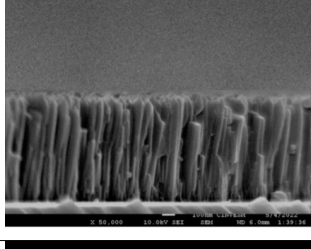
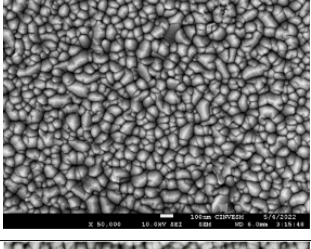
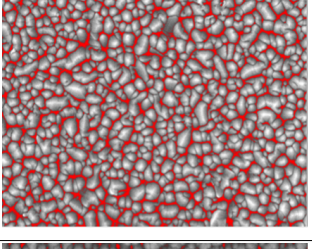
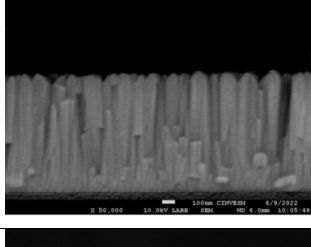
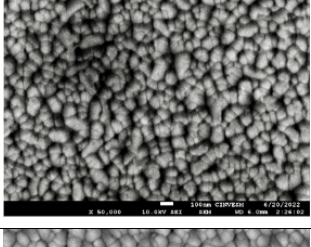
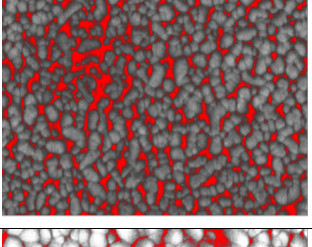
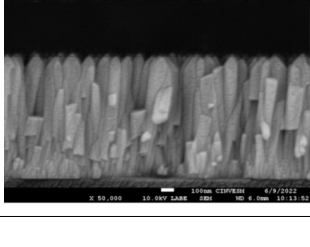
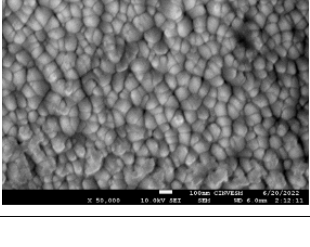
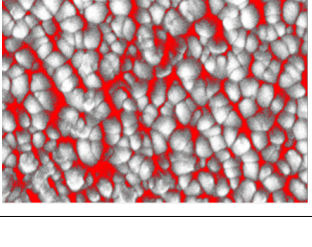
esta característica está relacionada principalmente con el perfil graduado del índice de refracción efectivo (Rayleigh, 1879).

Para la determinación del porcentaje de porosidad presente en las muestras su uso el programa ImageJ.app, el cual nos permite hacer un ajuste de imagen a cada una de las imágenes superficiales obtenidas por SEM, que se basa en las diferentes escalas de grises identificando las zonas con tonos mas oscuros como la zona de ausencia de nanoestructuras y calcula un valor promedio de porosidad, el cual se muestra en tono rojo en la tercera columna de la Tabla 5.1. Los espesores y porcentajes de Porosidad son reportados en la Tabla 5.8, 5.9.

Table 5.1: Imágenes magnificadas x50000 SEM de películas delgadas de AZO

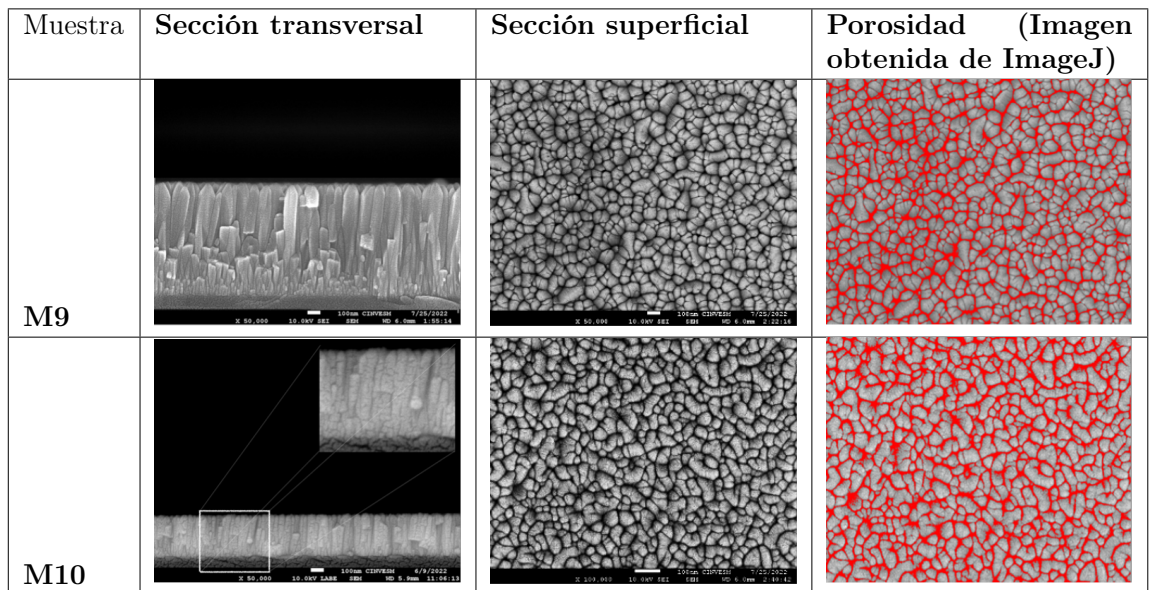
Muestra	Sección transversal	Sección superficial	Porosidad (Imagen obtenida de ImageJ)
M0			
M1			
M2			



Muestra	Sección transversal	Sección superficial	Porosidad (Imagen obtenida de ImageJ)
M3			
M4			
M5			
M6			
M7			
M8			

Imágenes magnificadas x50000 SEM de películas delgadas de AZO

## 5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)



Imágenes magnificadas x50000 SEM de películas delgadas de AZO

Mediante la técnica de AFM se realizó también un análisis morfológico para las muestras de una y tres capas de AZO. En la Tabla 5.2 se reportan los resultados de la rugosidad media cuadrática, altura y volumen promedio de los picos de las películas obtenidas. En esta tabla se observa que la muestra con menor rugosidad es M3 y la que presenta mayor rugosidad es M8.

Table 5.2: Valores de la rugosidad media cuadrática de las películas de una y tres capas de AZO.

Muestra	Rugosidad	Volumen de los picos ( $\mu\text{m}^3$ )	Altura promedio de los picos (nm)
M1	5.42	$1.09 \times 10^7$	36.2
M2	4.78	$6.65 \times 10^6$	32.5
M2	3.75	$5.44 \times 10^6$	48.0
M6	10.4	$6.10 \times 10^7$	76.2
M7	9.6	$3.13 \times 10^7$	76.4
M8	12.9	$5.0 \times 10^7$	85.5

Para las películas de una y tres capas de AZO se obtuvieron las Imágenes superficiales en 3D mediante la caracterización de AFM en un área de  $2 \mu\text{m}^2$  como se puede observar en las imágenes superiores presentes en la Tabla 5.3, las imágenes inferiores presentan un corte a la mitad del eje- $z$  con el fin de tener una mejor perspectiva de la rugosidad de la superficie. Esas imágenes reflejan el tipo de texturizado de cada una de las muestras, que como es sabido también tiene influencia sobre las características del efecto de antirreflejante. En las películas de una sola capa de AZO ya altura promedio de los picos disminuye con forma aumenta la velocidad de precesión, M1 tiene picos con altura de 36.2 nm mientras que M3 tiene picos con altura de 28 nm, tales muestras fueron a 15 y 45 rpm respectivamente.



Sin embargo, para películas de 3 capas de AZO presentan alturas de sus picos alrededor de 76 nm.

Table 5.3: Imágenes superficiales en 3D obtenidas de AFM de películas de una y tres capas de AZO

M1	M2	M3
M6	M7	M8



## 5.2 Difracción de Rayos-X (XRD)

Para determinar las propiedades estructurales de las películas de AZO de una sola capa se realizó la caracterización de rayos-X con un Difractómetro SIEMENS D-5000. La figura 5.1 muestra los patrones de difracción para las películas M0, M1, M2 y M3 respectivamente, que fueron obtenidos con una velocidad de 1.0°, 3 segundos de tiempo de paso, 0.02° tamaño de paso entre 20° y 70°, las líneas discontinuas en la posición de los picos corresponden a los planos del patrón estándar del ZnO (JPCDS 36-1451).

Las muestras de AZO presentan una estructura tipo wurtzita típica del ZnO, con un pico de mayor intensidad en el plano (002) indicativo de un crecimiento preferencial a lo largo del eje-*c* y un pico de menor intensidad en el plano (103).

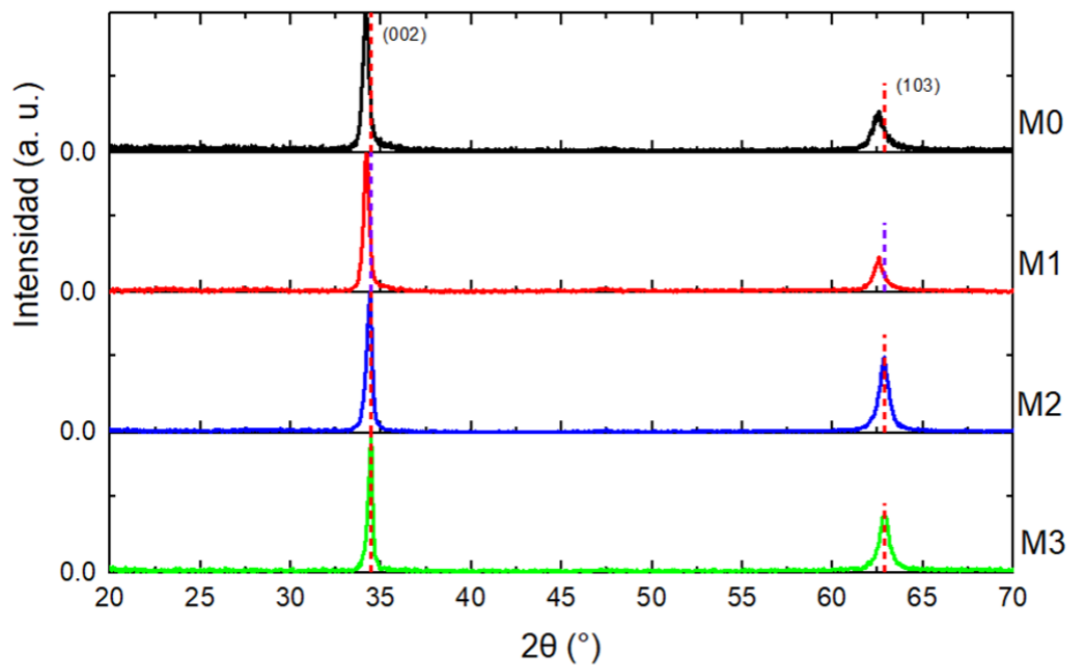


Figure 5.1: **Patrones de difracción de Rayos X. La línea punteada indica la posición de los picos en el patrón característico del ZnO.**

Los patrones de difracción también muestran que los picos en las muestras M0, M1 y M2 presentan corrimientos pequeños a la izquierda con respecto a los picos del patrón estándar para el ZnO, mientras que la muestra M3 presenta un pequeño corrimiento a la derecha con respecto al patrón estándar, tal como son señalados en la figura 5.2 y cuantificados en la Tabla 5.4 donde se señala además el término  $\beta$  como el ancho de cada pico de difracción a la mitad de su altura.

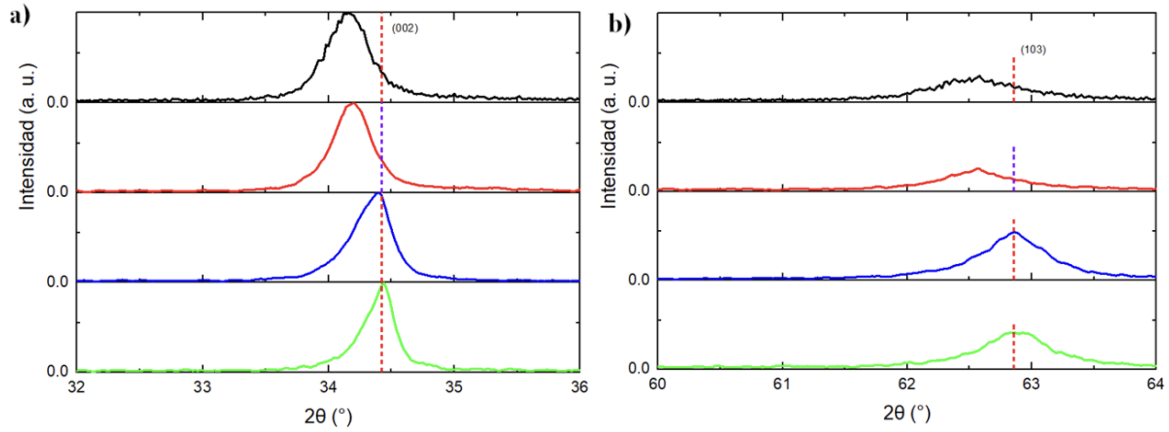


Figure 5.2: Acercamiento a los picos correspondientes de los planos a) (002) y b) (103). La línea punteada representa la posición estándar de los picos en el patrón característico del ZnO.

Table 5.4: Parámetros de difracción de rayos x de las muestras de AZO

Muestra	$\theta$ (°)		$\beta$ (°)
	Plano (002)	Plano (103)	
ZnO (estandar)	34.42	62.86	-
M0	34.16	62.57	0.3998
M1	34.20	62.56	0.3605
M2	34.40	62.84	0.3426
M3	34.44	62.89	0.2935

El corrimiento de los picos en todas muestras es evidencia de una deformación expansiva para las muestras M0, M1 y M2 y una deformación de compresión para M3 en la red cristalina en la dirección del eje- $c$ . Como consecuencia de esta deformación es evidente un estrés inducido en la celda unitaria de las muestras que se presenta durante el proceso de crecimiento. Durante el depósito de la película se crean imperfecciones estructurales debido principalmente a la vacancia de átomos de oxígeno dentro de la estructura cristalina o también, por posibles átomos de zinc intersticiales en la celda unitaria, adicionalmente la sustitución de aluminio por átomos de zinc en la estructura de la celda unitaria también contribuye a los efectos de contracciones de expansión o relajación en la celda unitaria.

Los parámetros de red para el ZnO en la estructura hexagonal tipo wurtzita para cada plano ( $hkl$ ) fueron determinados usando la ecuación 3.2, la distancia interplanar  $d$  se determina a partir de la ley de Bragg 3.1 con  $\lambda=1.5405$  Å, el tamaño de grano con la ecuación de Scherrer 3.3 y el volumen de la celda unitaria con la ecuación 3.4. La Tabla 5.5 muestra los valores obtenidos de los parámetros estructurales para las muestras de una sola capa de AZO.

### 5.3 Mediciones eléctricas

Table 5.5: Resultado del análisis estructural de las muestras de una capa de AZO.

Muestra	$2\theta$ ( $^\circ$ )	Parámetro de red $a = b$ ( $\text{Å}$ )	Parámetro de red $c$ ( $\text{Å}$ )	$\beta$ ( $^\circ$ )	Tamaño de grano (nm)	Estrés sobre el eje- $c_{002}$ (%)	Volumen ( $\text{Å}^3$ )
ZnO (estándar)	34.42	3.249	5.206	-	0	0	47.61
M0	34.16	3.233	5.245	0.399	20.7	0.731	47.49
M1	34.20	3.246	5.239	0.360	23.0	0.624	47.82
M2	34.40	3.244	5.209	0.372	22.3	0.056	47.48
M3	34.44	3.253	5.204	0.293	28.3	-0.055	47.71

Los tamaños de granos calculados para las muestras de una sola capa se encuentran entre un rango de 30-20 nm. Al comparar los parámetros de red  $a$  y  $c$  de las muestras de AZO se observa que para las muestras M0, M1 y M2 ambos parámetros son mayores, mientras que para la muestra M3 son ligeramente menores. Los valores de estrés calculadas a las películas de una sola capa por diferencia en sus parámetros de red  $c$ , nos indican una mayor relajación de la red cristalina en películas M0, M1 y M2 y una pequeña compresión en la muestra M3.

Los resultados de la estructura cristalina de las películas de AZO obtenidas a partir de su espectro de difracción, mostraron el desplazamiento de los picos respecto a los picos estándares del ZnO, y dado que la naturaleza cristalina del ZnO crecidas por técnicas físicas no son de carácter estequiométrico, esto señala que dichas películas son posibles mezclas de celdas unitarias de ZnO estequiométricas y no estequiométricas, es decir, que celdas unitarias pueden tener defectos estructurales intrínsecos como posibles vacancias de oxígeno y/o posiciones de zinc intersticiales así como defectos estructurales extrínsecos como sustituciones iónicas del aluminio en posiciones de zinc y/o posiciones intersticiales de aluminio o combinaciones de todas ellas. Dichos defectos estructurales podrían inducir los efectos del estrés en dichas películas durante sus crecimientos como ha sido reportado en la Tabla 5.5.

### 5.3 Mediciones eléctricas

Los cambios presentes en la estructura electrónica del ZnO son ocasionados debido a diferentes factores, en primer instancia e tiene los efectos por la incorporación de Al como dopante en la red cristalina del ZnO, sin embargo, en este caso se analizara el efecto que tiene el al adicionar la técnica GLAD durante el proceso de deposito de las películas delgadas.

Para determinar las propiedades eléctricas que presentan las muestras de una y tres capas de AZO se realizó la medida de resistividad eléctrica mediante la técnica de Van

der Pauw y la medida del voltaje Hall mediante la aplicación de un campo magnético para determinar los valores del número de portadores ( $n$ ) y movilidad en las muestras de una y tres capas de AZO. En la Tabla 5.6 se muestran los valores obtenidos para estas mediciones.

Table 5.6: Valores obtenidos de las mediciones eléctricas para las películas de AZO de una y tres capas.

Muestra	Resistividad ( $\Omega - cm$ )	Movilidad ( $cm^2/V \cdot s$ )	Número de portadores ( $cm^{-3}$ )	Coefficiente de Hall
M0	$1.14 \times 10^{-2}$	3.93	$1.40 \times 10^{20}$	$-4.47 \times 10^{-2}$
M1	$5.68 \times 10^{-3}$	4.69	$2.3 \times 10^{20}$	$-2.66 \times 10^{-2}$
M2	$4.81 \times 10^{-3}$	3.13	$4.15 \times 10^{20}$	$-1.51 \times 10^{-2}$
M3	$8.2 \times 10^{-3}$	4.14	$1.83 \times 10^{20}$	$-3.41 \times 10^{-2}$
M6	$7.3 \times 10^{-3}$	3.07	$2.79 \times 10^{20}$	$-2.24 \times 10^{-2}$
M7	$9.04 \times 10^{-3}$	1.65	$4.18 \times 10^{20}$	$-1.49 \times 10^{-2}$
M8	$1.8 \times 10^{-2}$	1.14	$3.05 \times 10^{20}$	$-2.05 \times 10^{-2}$

Como puede observarse en la Tabla 5.6, los valores experimentales de las resistividades en las películas están en el rango de  $10^{-3} \Omega\text{-cm}$ , con valores de movilidad y número de portadores también dentro del rango de los valores característicos de los TCO's el cual se entre el rango de  $10^{-2} \Omega\text{-cm}$  hasta  $10^{-4} \Omega\text{-cm}$ . El signo del coeficiente Hall nos indica la naturaleza electrónica de las películas, en este caso se obtuvo un coeficiente de valor negativo indicando que todas las muestras, tanto de una como de tres capas de AZO son de tipo- $n$ . Por otra parte, los valores del número de portadores están en un rango de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  indicando que las muestras tanto de una como de tres capas de AZO están degeneradas debido a los cambios en su estructura cristalina.

## 5.4 Espectroscopía UV-VIS

Se han utilizado muchos métodos para obtener las constantes ópticas de películas transparentes, como el método envolvente [45], la relación de Kramers-Kronig [46], el método de elipsometría [47] y el método de transmisión de espectroscopía UV-VIS.20 [48].

En particular EM necesita dos franjas de interferencia al menos en la región transparente y de absorción débil, mientras que la relación K-K involucra una región de espectro completo y el resultado constante óptico obtenido no es preciso. La espectroscopía UV-VIS se ha utilizado para determinar las constantes ópticas de las películas de ZnO en las últimas décadas.

En este trabajo, reportamos el crecimiento de películas de AZO con morfología nano columnar depositadas sobre sustrato de vidrio de borosilicato mediante una técnica de deposición RFMS con sustrato en modo GLADOS. Llevamos a cabo mediciones de trans-

## 5.4 Espectroscopía UV-VIS

mitancia para investigar la dependencia de la relación entre el desajuste y la rotación simultánea del sustrato con las propiedades ópticas de película depositadas. Las nano columnas AZO se consideraron como un medio de dispersión de la luz incidente, luego con de los datos de transmitancia se extrajeron coeficientes de absorción a partir de la ley de Beer-Lambert, luego se calculó el coeficiente de extinción para determinar el índice de refracción usando la ecuación de Fresnel. Así, mediante el modelo de interferencias entre interfaces paralelas, se calcularon los “espesores ópticos” de las películas.

El sustrato de vidrio es de varios órdenes de magnitud más grueso que el espesor de las películas delgadas nanoestructuradas y su índice de refracción es de 1.5. El medio de incidencia de la luz es el aire con un índice de refracción de 1.0. Los espectros de transmitancia óptica  $T(\lambda)$  se midieron con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR.

### 5.4.1 Recubrimientos de una sola capa

Consideremos primero las propiedades ópticas de las películas de AZO de una sola capa particularmente sus propiedades de Transmitancia, Reflectancia y de Absorción UV. Luego se mostrará cómo se desarrolló las muestras multicapas para permitir que el material de AZO se incorpore en ella para proporcionar ARC en la región VIS y un bloqueo UV y NIR eficaz. Las propiedades ópticas de las películas de AZO se determinaron midiendo los valores de transmitancia y reflectancia de películas que tienen un espesor óptico de aproximadamente  $4/5$  de longitud de onda en la región media del espectro visible como reportado en la Tabla 5.7.

Table 5.7: **Espesor óptico para las muestras de una sola capa de AZO.**

Muestra	Índice de refracción para $\lambda=520$ nm	Espesor de la película (nm)	$\lambda_M$ (nm)	$\lambda_m$ (nm)	Orden de interferencia	$\lambda=520$ nm	Espesor óptico
	$n$	$d$			$h = \frac{\lambda_M}{2(\lambda_m - \lambda_M)}$	$\frac{1}{2}h\lambda$	$nd$
<b>M0</b>	1.849	430	389	439	3.89	1011.4	795.20
<b>M1</b>	1.756	340	375	442	2.79	727.6	597.14
<b>M2</b>	1.708	380	386	467	2.38	619.5	649.16
<b>M3</b>	1.772	320	385	450	2.86	770.0	567.21

La figura 5.3 muestran los espectros de  $T(\lambda)$  para películas de AZO nanoestructuradas de una sola capa en la región de longitudes de ondas de 300 - 1100 nm y señaladas como muestras M0, M1, M2 y M3 respectivamente. La región de fluctuación (región de oscilaciones) en los espectros en la figura 5.3 es principalmente el efecto de la interferencia debido a las reflexiones de la luz en las interfaces aire/película y película/sustrato. Esto indica que las interfaces afectan los espectros de  $T(\lambda)$ .

En la figura 5.3 las zonas de oscilaciones en la región transparente (400 nm – 1100 nm) muestran un patrón de franjas de interferencia bien definido, que indica una superficie

homogénea de las muestras, como también se observan en las imágenes SEM previamente mostradas. Estas franjas de interferencia se deben a múltiples reflexiones de la luz que se producen entre la superficie de una capa en contacto con el sustrato (transmitancia máxima  $T_M$ ) y la superficie libre de una capa con el aire (transmitancia mínima  $T_m$ ) como indican las flechas en la imagen de la figura 5.3. Las bandas de interferencia muestran valores de  $T_M$  y  $T_m$  cuando se varía la longitud de onda o el espesor como reportado en análisis SEM y en la Tabla 5 donde todas las películas muestran diferentes espesores. Por lo tanto, como las muestras están en el aire y se depositan sobre vidrio,  $T_M$  se puede aproximar la transmitancia del sustrato a un 90%.

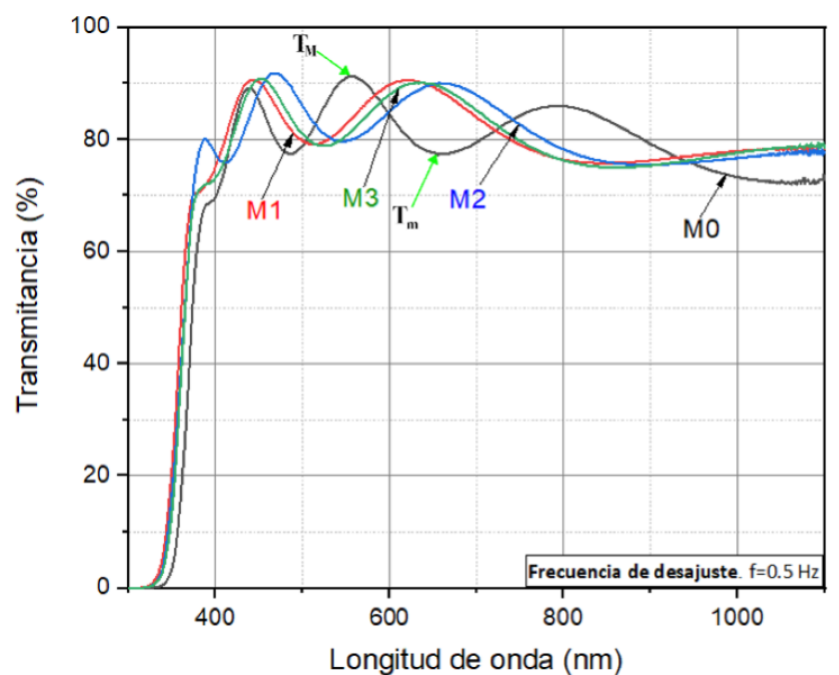


Figure 5.3: Mediciones de Transmancia para películas AZO con una capa a longitudes de onda de 300 - 1100 nm.

Generalmente en estos espectros  $T(\lambda)$  de la figura 5.3 no es posible apreciar un comportamiento definido comparativo entre ellos debido a las oscilaciones de las interferencia. Así que, con el fin de reducir el efecto de estas oscilaciones, se pueden aplicar ajustes gráficos como el reportado en la Ref. [49]. En la figura 5.4, los espectros  $T(\lambda)$  de las muestras sin el efecto de las oscilaciones ahora pueden ser comparadas en toda la región del visible. La muestra M0 obtuvo el porcentaje menor de transmitancia de 80.25%, mientras que las muestras M1, M2 y M3 logran hasta 81.25% de transmitancia como se pueden apreciar en la figura insertada en figura 5.4. Para efectos de comparación, en todos los valores porcentuales se considera la transmitancia total: aire/película/sustrato, es decir, sin la resta del espectro de transmisión del sustrato. Mostrando este resultado que la adición simultánea de la rotación de precesión del sustrato con la frecuencia de desajuste aumenta la transmitancia en las muestras y por consiguiente reducen pérdidas por reflexión

## 5.4 Espectroscopía UV-VIS

hasta 12% aproximadamente como se señala en la muestra M2. Esto señala que dichas películas son óptimas para ser usadas como TCO's con características antirreflejantes en la zona visible en la fabricación de celdas solares y no tanto como un dispositivo eficiente de bloqueo de la radiación UV.

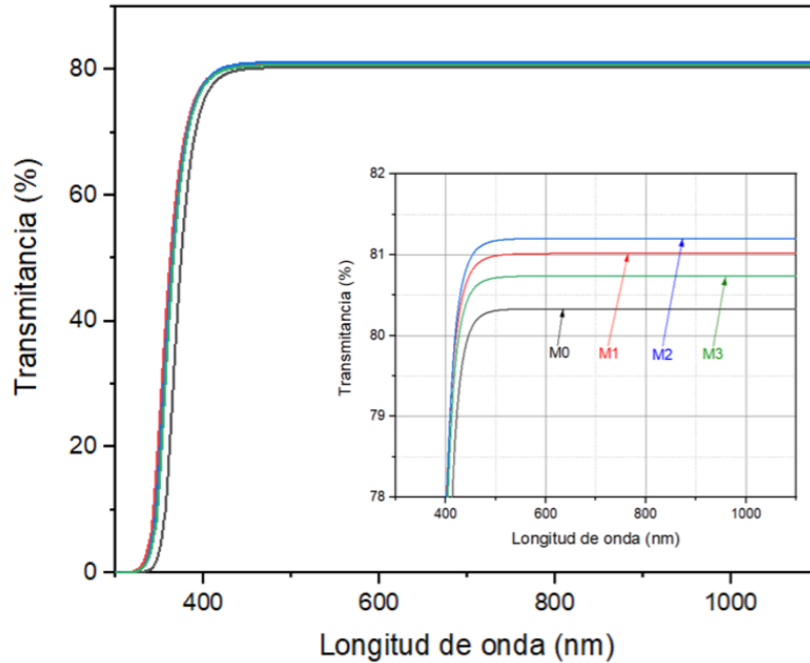


Figure 5.4: Espectros ajustados de Transmitancia para películas AZO con una capa respectivamente a longitudes de onda de 300 - 1100 nm.

Por otra parte, en la figura 5.5 se observan bordes de absorción correspondientes a las muestras M0, M1, M2 y M3. Longitudes de onda entre 300 y 380 nm son considerados zona de región de radiación UV. La flecha negra señala la longitud de onda  $\lambda=368$  nm correspondiente a la energía de banda prohibida ( $E_G=3.37$  eV) del ZnO. Los espectros de Transmitancia de las muestras se encuentran en el UV cercano y están limitadas por el borde  $\lambda_G$ . Todos los bordes de absorción se encuentran corridas a la izquierda de  $\lambda_G$  como señala la flecha rosa horizontal indicando que las bandas prohibidas de estas muestras son mayores que el valor estándar del ZnO ya que absorben fotones con energía mayor a 3.37 eV. Como se puede observar en la figura 5.5, las  $\lambda_G$  de las muestras pasan de una longitud de onda corta, desde valor cercano a los 340 nm para la muestra M0 y hasta un valor de longitud de onda más corta aproximado a 325 nm para las muestras M1, M2 y M3. Esto indica, que la muestra M0 es el mejor bloqueador de radiación UV entre este conjunto de muestras. Como se puede observar, las pendientes del borde de absorción de las películas se hacen más pronunciadas a medida que disminuye el espesor óptico como se observa para las muestras M1, M2 y M3 que tienen un espesor óptico menor que M0, como se reporta en la Tabla 5.7.

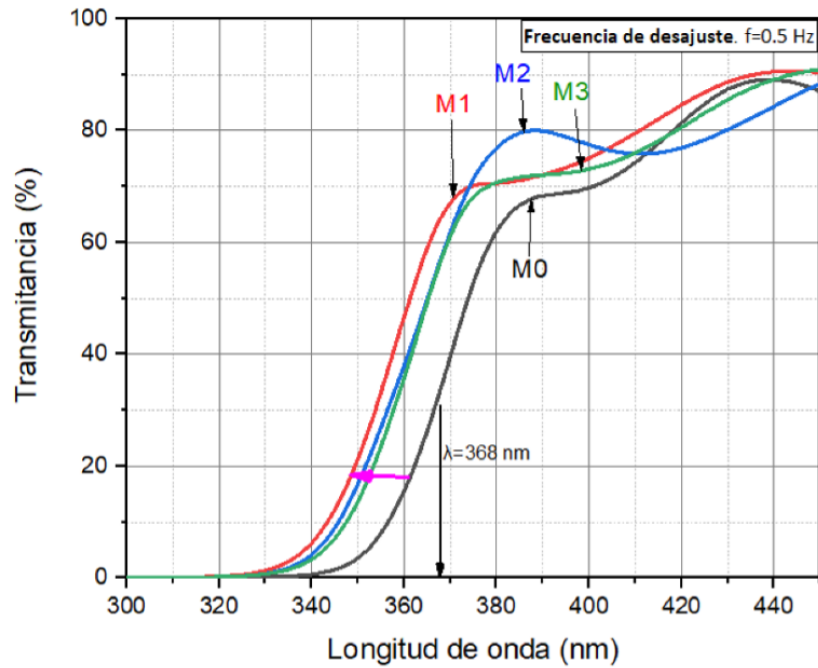


Figure 5.5: Borde de absorción de las películas de una capa de AZO.

En la región transparente a una longitud de onda superior a  $\lambda_G$ , la parte imaginaria del índice de refracción complejo de AZO (coeficiente de extinción) es insignificante y, por lo tanto, el AZO no es absorbente. Todas las muestras exhiben espectros de reflexión significativamente más bajos sobre la región de longitud de onda transparente, aproximadamente un 10% en el rango de longitud de onda de 400 a 1100 nm. Cuando la energía del fotón incidente es mayor que la energía de la banda prohibida de ZnO (la longitud de onda de la luz incidente es menor a 368 nm), la luz incidente solo puede penetrar una profundidad limitada a las nanoestructuras AZO cerca de la interfaz con el aire.

Los espectros de reflectancia  $R(\lambda)$  sin los efectos de oscilaciones para las muestras M0, M1, M2 y M3 se muestran en la figura 5.6 confirmando la baja reflectancia óptica de las muestras. La muestra M0 obtuvo el porcentaje mayor de reflectancia de 10.3%, mientras que las muestras M1, M2 y M3 logran hasta 9.8% de reflectancia como se pueden apreciar en la imagen insertada en la figura 5.6. Mostrando este resultado que la adición simultánea de la rotación de precesión del sustrato con la frecuencia de desajuste disminuye la reflectancia en la región del visible y por consiguiente aumenta la transmitancia como se señala los espectros de transmitancia mostrado en la figura 5.3. La muestra M2, es sin duda la que menor reflectancia presenta.

En consecuencia, M2 tienen el índice de refracción efectivo más bajo en la interfaz, lo que conduce al espectro de reflexión más bajo. Además, debido a la variación en la longitud de las nano columnas y la disminución gradual en la forma de las puntas, el factor de llenado (área de la superficie dividida entre el área superficial de las nano estructuras) de



## 5.4 Espectroscopía UV-VIS

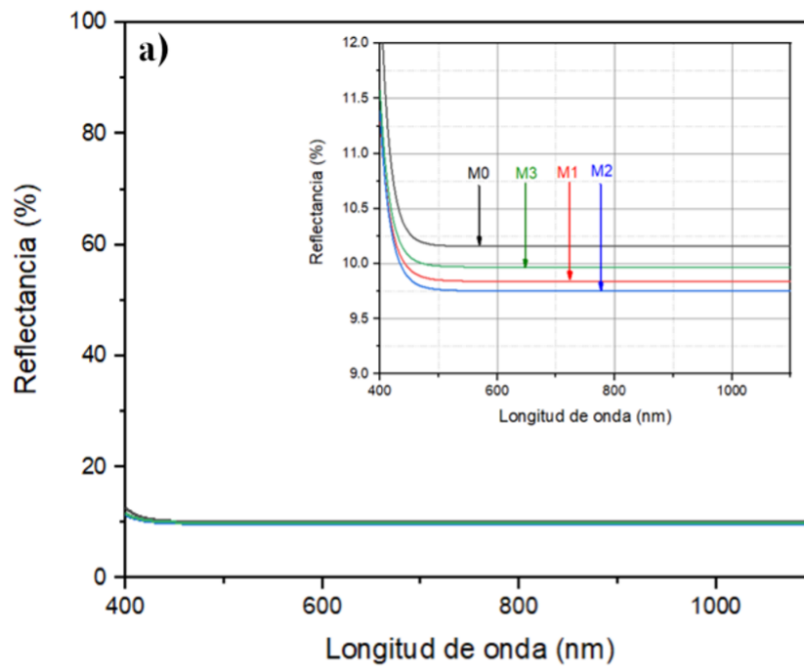


Figure 5.6: **Espectros ajustados de Reflectancia para películas AZO con una capa respectivamente a longitudes de onda de 400 - 1100 nm.**

cada muestra varía con la profundidad, lo que puede conducir a una disminución gradual del índice de refracción desde la superficie del sustrato hasta la interface con el aire. Por lo tanto, las muestras podrían presentar características antirreflejantes de banda ancha, ya que esta característica está relacionada principalmente con el perfil graduado del índice de refracción.

La figura 5.7 muestra el índice de refracción y el coeficiente de extinción de las ecuaciones (4.1) y 2.11 respectivamente en el rango de longitud de onda de 400 nm a 1100 nm. Podemos observar que el índice de refracción de las muestras disminuyen cuando aumenta la longitud de onda. Este fenómeno también se atribuye a la dispersión de la luz y a la disminución de la absorbancia, respectivamente.

Los valores obtenidos del índice de refracción a una longitud de onda  $\lambda=700$  nm para las muestras M0, M1, M2 y M3 van desde un valor máximo de 1.85 para la muestra M0 a un valor mínimo de 1.71 para la muestra M2 manteniéndose constante en la región transparente de luz visible, Estos valores son inferiores en comparación con el índice de refracción teórico del ZnO en la región visible  $n_{ZnO}=2.03$ . Además, el valor del coeficiente de extinción es considerablemente bajo. Este comportamiento puede explicarse por la menor densidad de la muestra. La reducción del índice de refracción con el espesor óptico se debe al aumento de la porosidad (es decir, aire) dentro de la estructura de las películas AZO.

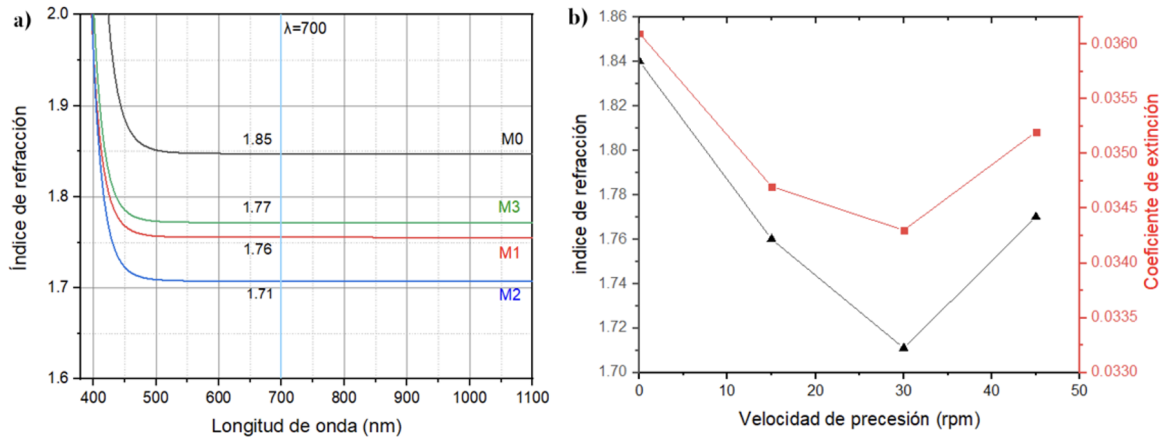


Figure 5.7: a) Espectros ajustados del índice de refracción para películas AZO con una capa respectivamente a longitudes de onda de 400 - 1100 nm. b) índice de refracción y coeficiente de extinción en función de la velocidad de precesión calculados a una longitud de onda de 700 nm.

La naturaleza porosa de las nano columnas de las películas produce un índice de refracción más bajo correspondiente a un medio de refracción efectivo de Bruggeman [50] entre la película y el aire con un mayor aumento de la porosidad.

Como hemos visto los valores de porosidad, mostrados en la Tabla 5.8, muestran que la porosidad aumenta significativamente a medida que disminuye el espesor óptico, por lo tanto, los factores de llenado disminuyen en las muestras reduciendo el efecto de reflexión como observamos en la figura 5.7.

Table 5.8: Valores de constantes ópticas a  $\lambda = 700$  nm para películas delgadas de AZO

Muestra	Espesor (nm)	$E_G$ (eV)	Coeficiente de extinción ( $k$ )	Índice de refracción ( $n$ )	Porosidad (%)
M0	430	3.51	0.0361	1.85	8.7
M1	340	3.65	0.0347	1.76	13.3
M2	380	3.63	0.0343	1.71	14.9
M3	320	3.69	0.0352	1.77	14.2

## 5.4.2 Recubrimientos de multicapa de AZO

### Descripción de los arreglos de dos y tres capas de AZO

Los arreglos experimentales para depósito de películas de dos y tres capas de AZO se basaron en las posibles combinaciones de las muestras M1, M2 y M3, con la condición de tener arreglos con un índice de refracción gradual.

Para arreglos de dos capas como se muestran en la figura 5.8, se tomaron para la primera la muestra M3 y para la segunda capa se tomó M2 Y M3 respectivamente, obteniendo

## 5.4 Espectroscopía UV-VIS

así las muestras M4 y M5. Todas las capas se depositaron con el mismo sentido de giro del movimiento de precesión y 40 minutos de depósito.

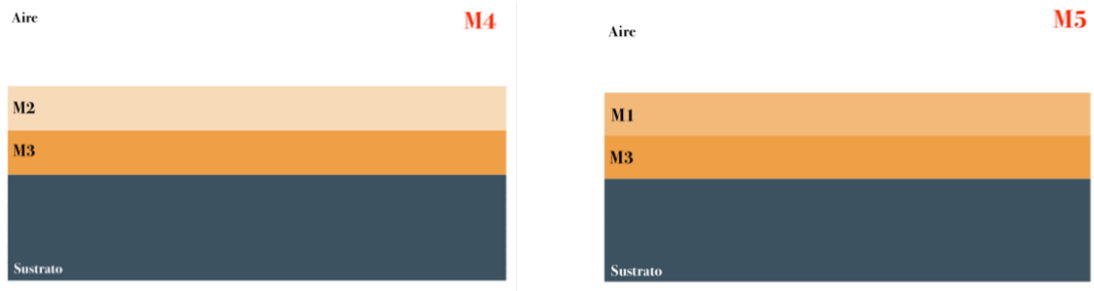


Figure 5.8: Arreglo experimental de películas de dos capas de AZO.

Para arreglos con tres capas y siguiendo la misma analogía anterior, se depositaron películas de AZO solo en la modalidad secuencial de M3, M1 y M2 para la primera, segunda y tercera capa respectivamente, tal como se muestra en la figura 5.9. En la muestra M6 todas los movimientos de precesión de las tres capas de AZO se realizaron en un solo sentido de giro, en la muestra señalada como M7 la segunda capa fue obtenida con anti giro respecto a las otras dos capas, en la muestra M8 la segunda y tercera capa fueron depositadas en sentido anti giro respecto a la primera capa, pero la frecuencia de desajuste del sustrato en la primera capa de M8 fue disminuida en 10% alcanzando un valor de 0.45 Hz con respecto a las dos subsecuentes capas que mantuvieron la misma frecuencia de desajuste en 0.5 Hz.



Figure 5.9: Arreglo experimental de películas de tres capas de AZO.

La muestra M9 es un arreglo de 6 capas, se depositó dos veces la configuración de la muestra M6 cambiando el tiempo de depósito de 40 min a 20 min por capa, logrando así tener el mismo tiempo total de depósito de las muestras M6, M7 y M8. La muestra 10 tiene la misma configuración de M6 cambiando el tiempo de depósito de 40 min a 13.3 min por capa, logrando así tener el mismo tiempo de depósito de las muestras M1, M2 y M3. M9 y M10 se muestran en la figura 5.10.

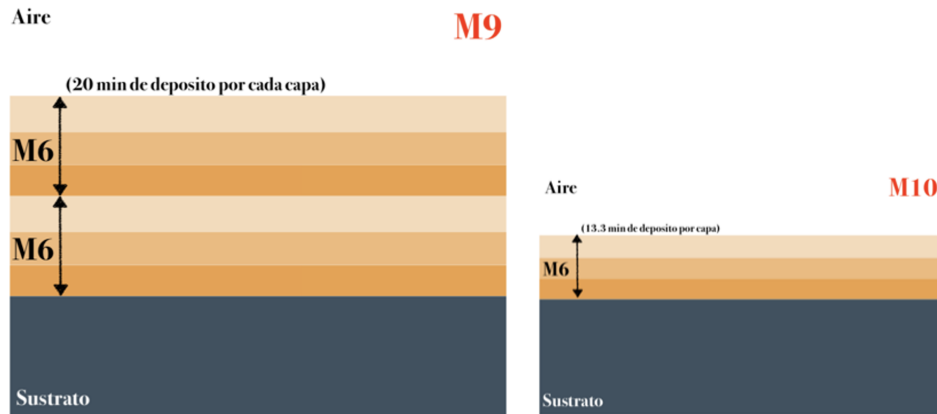


Figure 5.10: Arreglo experimental de las muestras M9 y M10.

La figura 5.11 muestra los espectros de  $T(\lambda)$  para muestras M4 y M5 y M6, M7, M8, M9 y M10, los cuales presentan un incremento en el número de interferencias en la región del visible a medida que se depositan más de una capa, así, por ejemplo, para muestras con dos capas de AZO el número de interferencias es mayor que en las muestras con una sola capa y para muestras con tres capas de AZO el número de estas interferencias son aún mayores que para dos capas. Este efecto es una consecuencia de la contribución de las interferencias internas múltiples entre las interfaces de las diferentes películas de AZO. Indicando que el incremento en el número de capas (interfaces) contribuyen en un aumento en el número de interferencias afectando por consiguiente también al espectro de  $T(\lambda)$ .

El aumento en el número de las oscilaciones para las muestras de dos y tres capas de AZO respectivamente confirma que cualquier variación o combinación entre el movimiento de precesión del sustrato y la periodicidad de su movimiento de desajuste, producen películas con diferentes nanoestructuras y espesores, y por consiguiente, con diferentes propiedades ópticas.

## 5.4 Espectroscopía UV-VIS

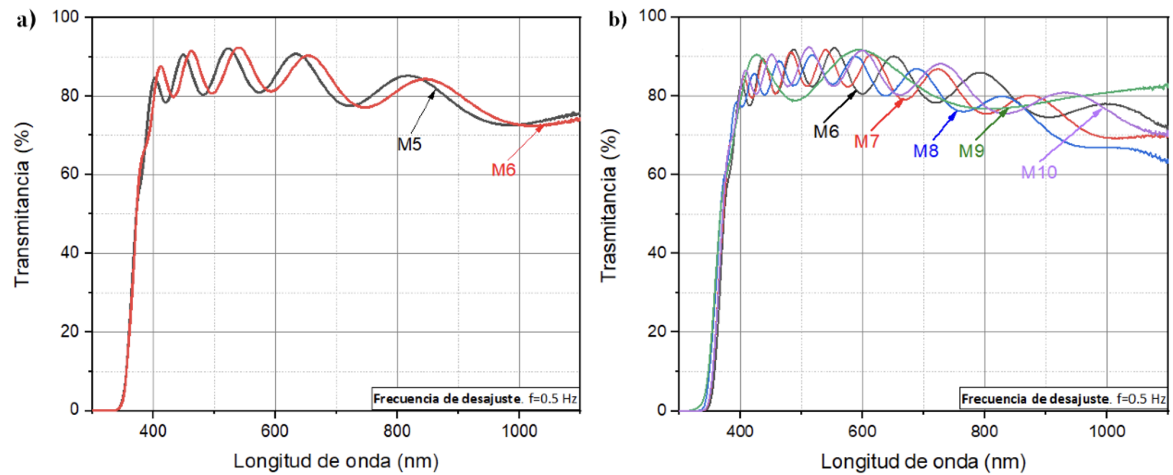


Figure 5.11: Mediciones de Transmitancia para películas AZO con a) dos y b) tres capas respectivamente a longitudes de onda de 300 - 1100 nm.

Para muestras de dos y tres capas no fue posible aplicar el ajuste de la eliminación de las oscilaciones como para muestras de una sola capa. Para esto, en esta tesis se propone un nuevo desarrollo para ajustar la eliminación de las oscilaciones mediante un programa desarrollado en Python (Apéndice A). En la Fig. 46 se observan los espectros de Transmitancia de las muestras con dos y tres capas respectivamente sin el efecto de las interferencias a fin de observar espectros con mayor definición, que nos permitan comparar valores ópticos promedios entre ellos.

En la figura 5.12a se comparan los espectros  $T(\lambda)$  para las muestras M4 y M5 de dos capas de AZO. Ambas muestran porcentajes de transmitancia de aproximadamente 86% en el intervalo de longitudes de onda entre 400 y 600 nm, la transmitancia muestra un decaimiento monótono desde el 86% en 600 nm hasta 76% en 1100 nm. Los resultados son indicativos de una mayor contribución a la reflexión luz en la región NIR entre 600 nm a 1100 nm de aproximadamente hasta 10% adicional a la reflexión de la luz si las muestras tuviesen una transmitancia constante, como el caso de las muestras de una sola capa de AZO. Estos resultados indican que las muestras transmiten la luz en la región visible de 400 nm a 600 nm de hasta 86% y contribuyendo a un mayor bloqueo de la luz en la región NIR de 600 nm a 1100 nm mostrando su potencial como material de ventana inteligente que elimina o refleja el calor infrarrojo de la radiación solar.

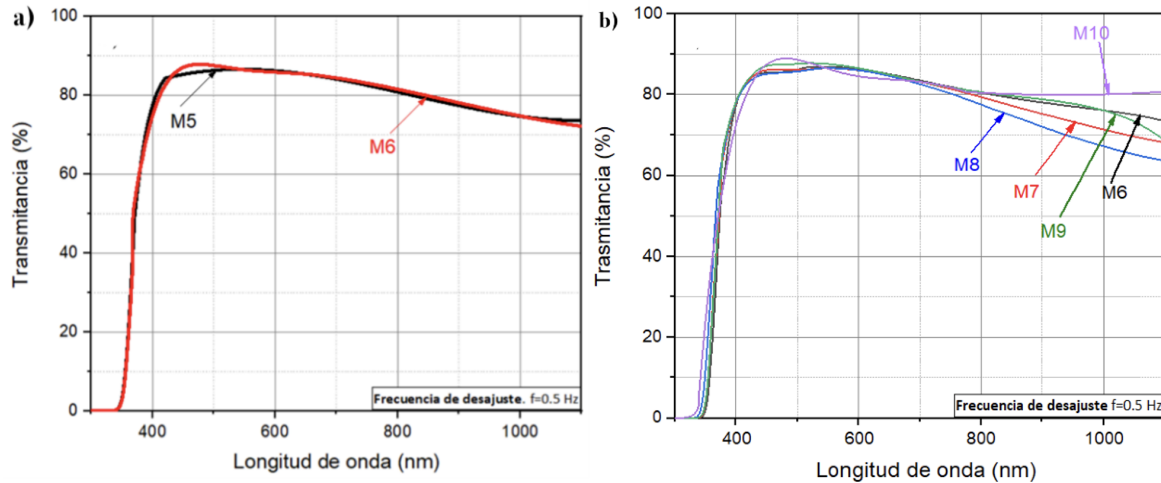


Figure 5.12: Espectros ajustados de Transmitancia para películas AZO con a) dos y b) tres capas respectivamente a longitudes de onda de 300 - 1100 nm.

En la figura 5.12b las muestras M6, M7, M8, M9 y M10 muestran porcentajes de Transmitancia de aproximadamente 87% en el intervalo de longitudes de onda entre 400 y 600 nm, pero a partir de los 600 nm la transmitancia también muestra un decaimiento hasta los 1100 nm. Los resultados en la  $T(\lambda)$  para muestras con tres capas de AZO son indicativos de mayor contribución a la reflexión luz NIR en la región entre 600 nm a 1100 nm de aproximadamente hasta 16% adicional a la reflexión de la luz si las muestras tuviesen una transmitancia constante, como el caso de las muestras de una sola capa de AZO. En particular la muestra M8 presenta un mayor porcentaje de reflexión de la luz en la región NIR mostrando mayor potencial de aplicación en uso como un dispositivo bloqueador de la radiación NIR como ventana inteligente.

Para las muestras con tres capas de AZO como se muestra en la figura 5.13 se observa el corrimiento entre el borde de absorción de las muestras M6 a M10. Las muestras M6, M7 y M9 tiene un borde de absorción inicial a longitudes de onda similar al de la muestra M0, mientras que para la muestra M8 es similar al de la muestra M3. Particularmente la muestra M10 presenta el mayor borde de absorción de entre todas las muestras y similares a la de M1 con pendiente de borde de absorción menor que la de M1. En todos los casos observados desde la muestra M0 hasta la M10 los  $E_G$  fueron superiores al valor estándar del ZnO.

## 5.4 Espectroscopía UV-VIS

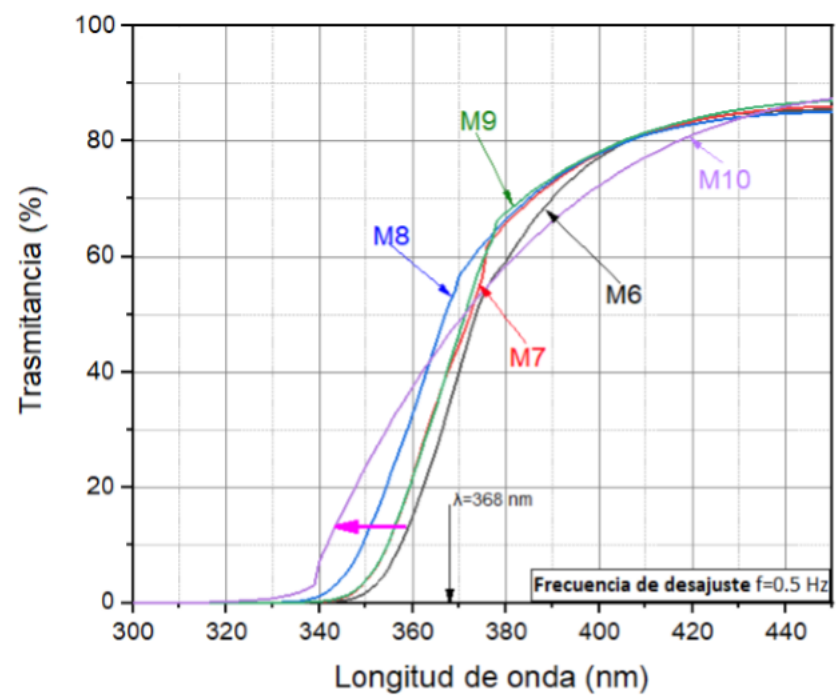


Figure 5.13: Borde de absorción de las películas tres capas de AZO.

Los espectros de reflectancia  $R(\lambda)$  sin los efectos de oscilaciones para las muestras M6, M7, M8, M9 y M10 se muestran en la figura 5.14, confirmando la baja reflectancia óptica de las muestras. Para las muestras de dos capas, la reflectancia crece con la longitud de onda a partir de los 600 nm alcanzando valores de 14% a los 1100 nm indicando el efecto de la reflexión de luz en la región NIR-IR. Este efecto de reflexión de la luz en la región NIR-IR se ve más acentuada en las muestras de tres capas de AZO M6 hasta M10. En el recuadro dentro de la figura 5.14b, la combinación de intercalar películas de tres capas como la muestra M8 conlleva a obtener mayor reflexión del calor infrarrojo de la radiación solar confirmando el uso de estas muestras como aplicación para ventanas inteligentes, similar a un espejo tipo Bragg.

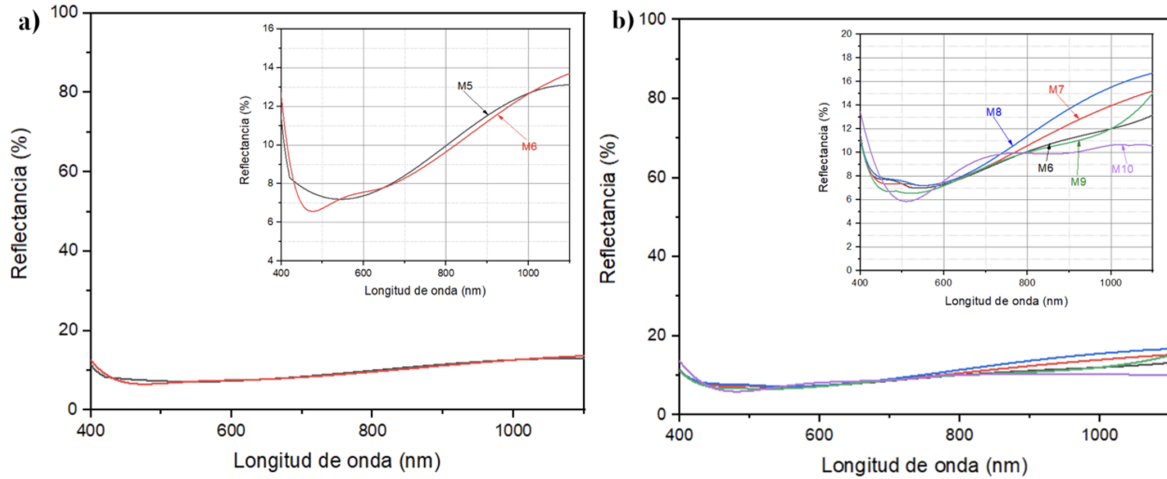


Figure 5.14: Espectros sin oscilaciones de Reflectancia para películas AZO con a) dos y b) tres capas respectivamente a longitudes de onda de 400 - 1100 nm.

La figura 5.15 muestra el índice de refracción de las muestras de dos y tres capas respectivamente en el rango de longitud de onda de 400 nm a 1100 nm. Podemos observar que los valores obtenidos del índice de refracción a una longitud de onda  $\lambda=700$  nm para las muestras dos capas van desde un valor máximo de 2.33 para la muestra M5 a un valor mínimo de 2.31 para la muestra M4, para las muestras de tres capas van desde un valor máximo de 2.50 para la muestra M10 a un valor mínimo de 2.36 para la muestra M6. A diferencia de las películas de una sola capa donde el índice de refracción mantenía un comportamiento constante en la región transparente de luz, las películas de dos y tres capas a partir de la longitud de onda de 600 nm, el comportamiento del índice de refracción empieza a cambiar (aumenta).

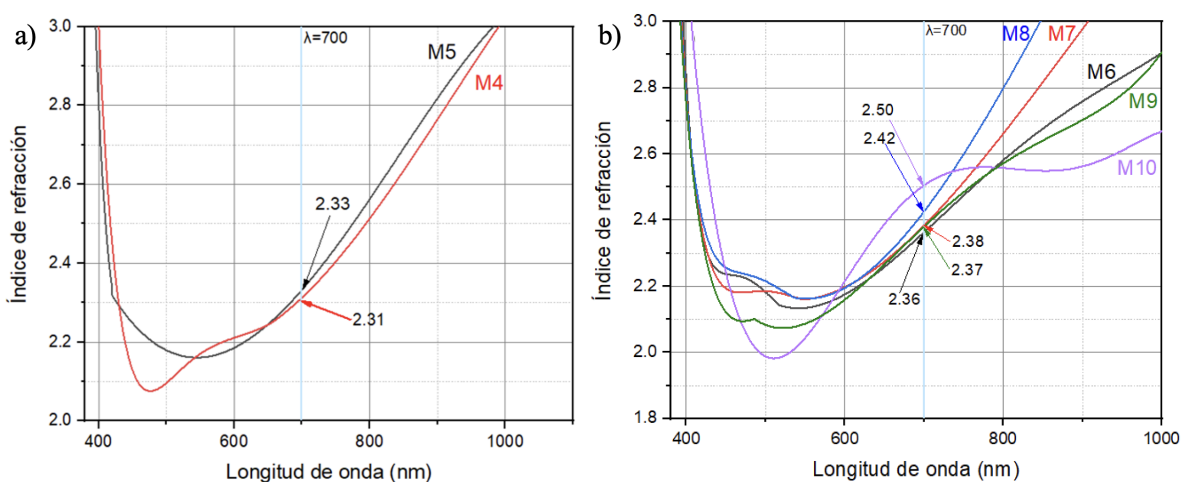


Figure 5.15: Valores de índices de refracción a  $\lambda=700$  nm para películas delgadas de AZO de a) dos y b) tres capas.



## 5.4 Espectroscopía UV-VIS

La estructura nano columnar en muestras de tres capas es visiblemente mas definida en comparación de muestras de una sola capa pero mantienen una porosidad similar (<19%), en comparación con películas de una sola capa donde el índice de refracción se mantenía en un valor constante después de pasar la región de absorción, muestras con mas de una capa de AZO tienden a tener un índice de refracción variable, es decir, llegan a un índice de refracción mínimo  $n_{min}$  alrededor de  $\lambda=550$  nm y empieza a aumentar, confirmando el aumento en la reflectancia en la región NIR. Los valores del porosidad e índice de refracción son reportados en la Tabla 5.9. Los valores de band gap encontrados mantienen un valor superior al band gap estándar del ZnO.

Table 5.9: **Valores de constantes ópticas a  $\lambda=700$  nm para películas delgadas de dos y tres capas de AZO**

Muestra	Espesor (nm)	$E_G$ (eV)	Índice de refracción ( $n$ )	Porosidad (%)
M4	690	3.52	2.31	12.6
M5	640	3.52	2.33	13.3
M6	840	3.48	2.36	12.3
M7	940	3.52	2.38	13.2
M8	960	3.59	2.42	14.1
M9	886	3.51	2.37	19.5
M10	320	3.53	2.50	25.5

### Mediciones de SWT

A partir del espectro de transmitancia para las muestras de una, dos y tres capas de AZO se realizó una medida de peso óptico solar de la transmitancia (SWT) en la región ultravioleta entre 300 nm a 400 nm, región visible entre 400 nm a 700nm y la región cercana al infrarrojo entre 700 nm a 1100 nm. Se tomó como referencia los datos estándar para la irradiación espectral solar de referencia a la masa del aire 1.5: normal directa y hemisférica para una superficie inclinada de 37 grados [51].

Para la determinación de bloqueo de radiación UV se determinó el peso solar óptico de la absorbancia SWA igual a 1-SWT. Para la determinación del porcentaje de reflectancia en la región visible se determinó el peso solar óptico de reflectancia SWR igual a 1-SWT. Para la determinación del porcentaje de reflectancia en la región NIR se determinó el peso solar óptico de reflectancia SWR de igual manera que en la región visible.

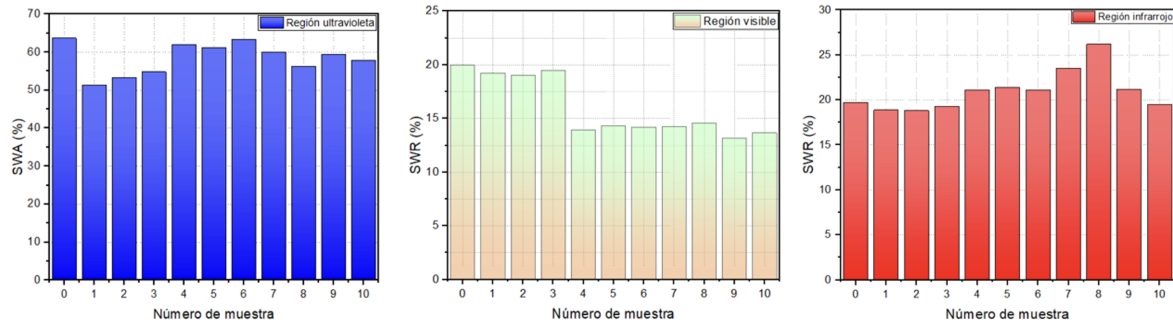


Figure 5.16: Valor de la medida de peso solar óptico de absorbancia y reflectancia (SWA y SWR respectivamente).

Los valores de SWT en las diferentes regiones del espectro solar se reportan en la Tabla 5.10. Para las películas de AZO depositadas en la región ultravioleta, la absorbancia se encuentra en un rango de 51.4% para M1 hasta 63.7% para M0, indicando que las muestras M0, M4, M6 y M7 son las mejores absorbentes de radiación ultravioleta, por lo tanto, son las muestras que mejor bloquean esta radiación. Para la radiación visible el porcentaje de reflectancia va desde 18.8% para M2 hasta 26.2% para la muestra M8, por lo tanto, es la muestra M2 la que mejor efecto de anti reflexión presenta. En la región infrarroja los porcentajes de reflectancia van desde 13.21% para M9 hasta 20.02% para M0, observamos que muestras de una sola capa presentan mejor efecto de reflectancia al calor. Dichos valores se presentan en la Fig. 5.16.

Table 5.10: Mediciones de SWA para la región del ultravioleta y SWR para las regiones visible y cercano al infrarrojo.

Muestra	SWA Ultravioleta (%)	SWR Visible (%)	SWR NIR (%)
M0	63.7	19.7	20.02
M1	51.4	18.9	19.23
M2	53.4	18.8	19.06
M3	54.8	19.3	19.51
M4	62.0	21.1	13.95
M5	61.2	21.4	14.34
M6	63.3	21.1	14.22
M7	60.1	23.5	14.26
M8	56.2	26.2	14.60
M9	59.5	21.2	13.21
M10	57.9	19.5	13.69

---

## Conclusiones

- En este trabajo de tesis se depositaron películas de ZnO:Al sobre sustratos de vidrios de borosilicato de 6.5 cm<sup>2</sup> en atmósfera de Ar mediante la técnica de pulverización catódica por radiofrecuencia utilizando evaporación con incidencia variable de átomos sobre la superficie del sustrato con diferentes ángulos oblicuos de llegada de estos átomos sobre la superficie del sustrato: GLADOS.
- Se fabricaron 11 muestras de AZO, distribuidas en tres series (4 muestras de una capa de AZO, 2 muestras con dos capas de AZO y 5 muestras con tres capas de AZO), con un tiempo de depósito de 40 minutos por capa con la excepción de las últimas dos muestras el cual varió el tiempo de depósito por capa a 20 minutos y 13.3 minutos respectivamente (las especificaciones por muestra se presentan en la Tabla 4) y se estudiaron las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las muestras obtenidas.
- Las imágenes obtenidas por SEM evidenciaron que al incorporar la técnica GLADOS durante el proceso de crecimiento se obtienen películas con menor espesor a pesar de mantener el mismo tiempo (40 minutos) de depósito en todos los crecimientos, es decir, que el aumento en la velocidad de precesión manteniendo a una frecuencia fija del movimiento de oscilación a 0.5 Hz el espesor de la muestra disminuye.
- Las imágenes de AFM mostraron que las películas de AZO de una sola capa poseen menor rugosidad media cuadrática que las películas de tres capas, cambiando el valor de 5 nm a 10 nm.

- Los resultados de las pruebas de difracción de rayos X demostraron que todas las películas AZO depositadas son policristalinas y presentan una fuerte orientación preferencial en la dirección (002) lo que no indica que tienen una sola fase correspondiente al óxido de zinc con estructura cristalina hexagonal o wurzita, evidencia que se consiguió desarrollar películas de buena calidad cristalina.
- El tamaño de grano fue del orden de entre  $\sim 20$  nm y  $\sim 28$  nm para las películas depositadas en vidrio y CTA, respectivamente.
- El corrimiento de los picos en todas muestras es evidencia que con forme al aumento de la velocidad de precesión durante el proceso de crecimiento se redujo la deformación expansiva de la red cristalina en la dirección del eje-*c*, como consecuencia de esta deformación es evidente un estrés inducido en la celda unitaria.
- Todas las películas resultaron altamente transparentes en la región visible, con transmitancias superiores al 80%, más aún, se observó que las muestras de una sola capa son óptimas para ser usadas como TCO's con características antirreflejantes en la zona visible en la fabricación de celdas solares y no tanto como un dispositivo eficiente de bloqueo de la radiación UV, mientras que las muestras de dos y tres capas transmiten la luz en la región visible de 400 nm a 600 nm de hasta 86% y contribuyendo a un mayor bloqueo de la luz en la región NIR de 600 nm a 1100 nm mostrando su potencial como material de ventana inteligente que elimina o refleja el calor infrarrojo de la radiación solar.

### 6.1 Futuros trabajos

Este trabajo de tesis habré un camino para explorar mas parámetros en el técnica de GLADOS y arreglos multicapa para encontrar los parámetros óptimos para obtener un recubrimiento que elimine o refleje un porcentaje mayor del 80% del calor infrarrojo de la radiación solar.

---

# Programa: Ajuste para los espectros de $T(\lambda)$

Este programa fue creado por el Lic. Jesús David Torres Díaz.

## Programa aproximación curvas

### Setup

Se utilizarán los siguientes módulos:

- Pandas
- Matplotlib
- Scipy

Se importó `scipy.signal` para poder llamar la función `savgol_filter` que es lo que se utilizó para la aproximación de las curvas; la documentación de `Scipy` se encuentra en el siguiente link: <https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/signal.html>.

Para conocer más sobre `savgol_filter` entrar al siguiente link: [https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.signal.savgol\\_filter.html#scipy.signal.savgol\\_filter](https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.signal.savgol_filter.html#scipy.signal.savgol_filter).

```
[1]: import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import scipy.signal
from scipy.signal import savgol_filter
```

```
[2]: nombre_archivo='C3'
```

```
[3]: df=pd.read_csv(nombre_archivo+'.csv')
```

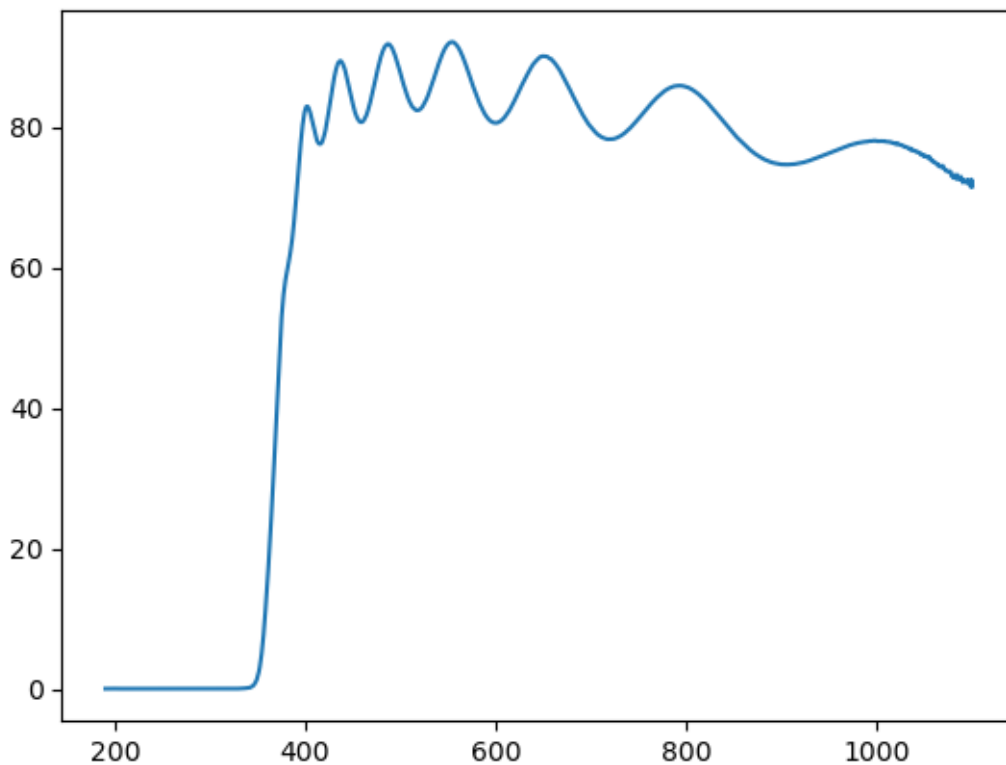
```
[4]: df.columns
```

```
[4]: Index(['Wavelength (nm)', 'Transmittance(%)', 'Std.Dev.'],  
         dtype='object')
```

```
[5]: eje_x='Wavelength (nm)'  
     eje_y='Transmittance(%)'
```

```
[6]: x=df[eje_x]  
     y=df[eje_y]
```

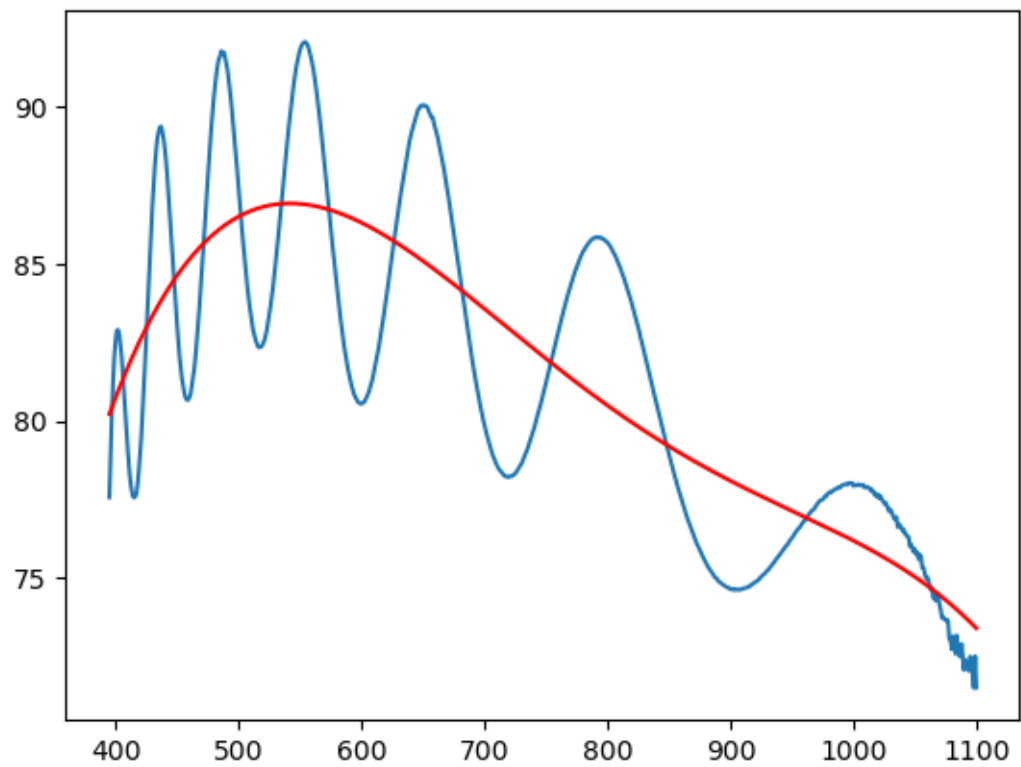
```
[7]: plt.plot(x,y)  
     plt.show()
```



```
[8]: l=395  
     orden=4
```

```
[9]: x = df[eje_x][df[eje_x]>=l]  
     y = df[eje_y][df[eje_x]>=l]  
     yhat = scipy.signal.  
           savgol_filter(y,window_length=len(x),polyorder=orden)
```

```
[10]: plt.plot(x,y)
plt.plot(x,yhat, color='red')
plt.show()
```



```
[11]: data = { eje_x: list(x),
               'New_'+eje_y: list(yhat)
             }

df_nueva = pd.DataFrame(data)
```

```
[12]: df_nueva
```

```
[12]:
```

	Wavelength (nm)	New_Transmittance(%)
0	395	80.215539
1	396	80.322117
2	397	80.427626
3	398	80.532074
4	399	80.635464
..	...	...
701	1096	73.551296
702	1097	73.512558
703	1098	73.473493
704	1099	73.434099
705	1100	73.394372

[706 rows x 2 columns]

```
[13]: df_faltante=df.copy()
df_faltante=df_faltante[[eje_x,eje_y]][df_faltante[eje_x]<1]
```

```
[14]: df_faltante.rename(columns={eje_y: 'New_'+eje_y},inplace=True)
```

```
[15]: df_final=pd.concat([df_faltante, df_nueva])
```

```
[16]: df_final.reset_index(inplace=True,drop=True)
```

```
[17]: df_final
```

```
[17]:
```

	Wavelength (nm)	New_Transmittance(%)
0	190	0.010000
1	191	0.013607
2	192	0.012725
3	193	0.011973
4	194	0.012441
..	...	...
906	1096	73.551296
907	1097	73.512558
908	1098	73.473493
909	1099	73.434099
910	1100	73.394372

[911 rows x 2 columns]

```
[18]: df_junta=df.merge(df_final,on=eje_x,how='left')
```

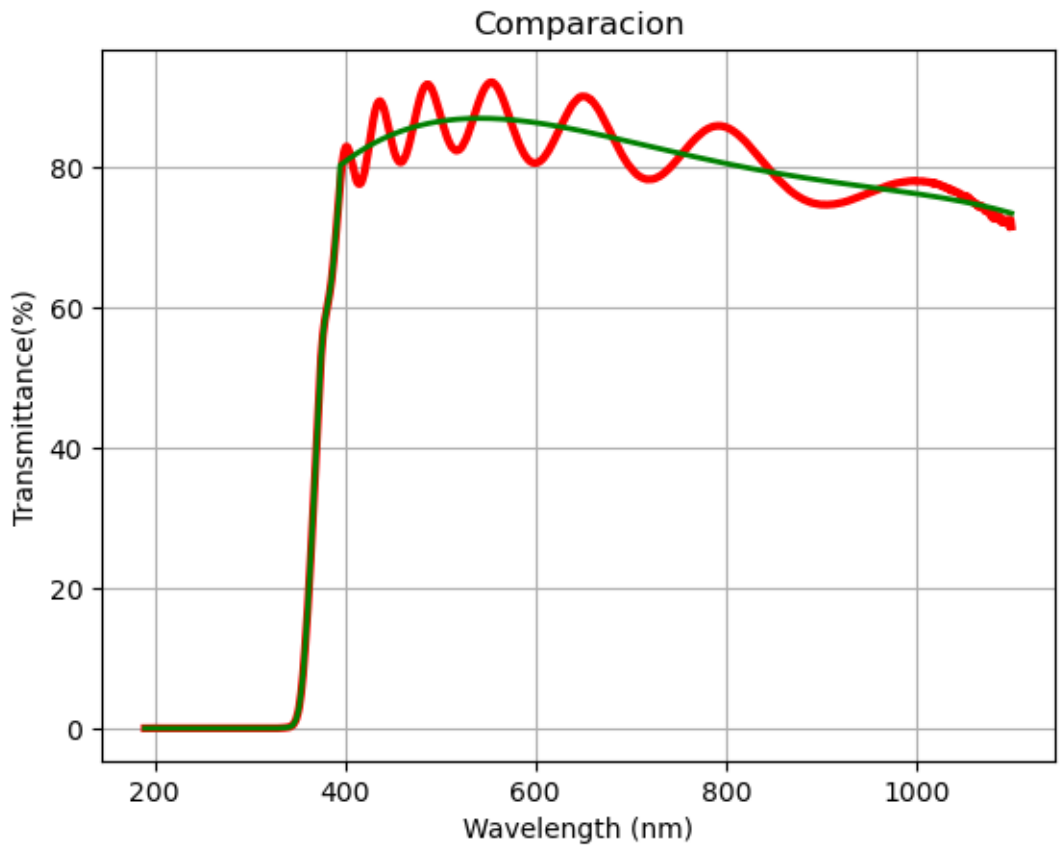
```
[19]: df_junta.to_csv(nombre_archivo+'_new.csv',index=False)
```

```
[20]: x = df_junta[eje_x]
y1 = df_junta[eje_y]
y2 = df_junta['New_'+eje_y]

plt.plot(x,y1,'-',linewidth=3,color='r')
plt.plot(x,y2,'-',linewidth=2,color='g')
plt.grid()
#plt.axis('equal')
plt.xlabel(eje_x)
plt.ylabel(eje_y)
plt.title('Comparacion')
plt.savefig(nombre_archivo+'.pdf',format='pdf')

plt.show()
```







# References

---

- [1] M. Z. Pakhuruddin, Y. Yusof, K. Ibrahim, and A. A. Aziz, "Fabrication and characterization of zinc oxide anti-reflective coating on flexible thin film microcrystalline silicon solar cell," *Optik*, vol. 124, no. 22, pp. 5397–5400, 2013.
- [2] G. Sinha and R. K. Yadav, "Optimization of multilayer antireflection coating for visible spectrum on silicon substrate for solar cell application," *Journal of Optical Technology*, vol. 82, no. 12, pp. 827–830, 2015.
- [3] C. O'Dwyer and C. M. Sotomayor Torres, "Epitaxial growth of an antireflective, conductive, graded index ito nanowire layer," *Frontiers in Physics*, vol. 1, p. 18, 2013.
- [4] J. S. Yu and J. W. Leem, "Tailoring of optical properties of porous nanocolumnar structures and their device applications by oblique angle deposition," in *Quantum Sensing and Nanophotonic Devices X*, vol. 8631. SPIE, 2013, pp. 232–240.
- [5] A. K. Sood, A. W. Sood, R. E. Welsler, G. G. Pethuraja, Y. R. Puri, X. Yan, D. J. Poxson, J. Cho, E. F. Schubert, N. K. Dhar *et al.*, "Development of nanostructured antireflection coatings for eo/ir sensor and solar cell applications," 2012.
- [6] J. Cai and L. Qi, "Recent advances in antireflective surfaces based on nanostructure arrays," *Materials Horizons*, vol. 2, no. 1, pp. 37–53, 2015.
- [7] E. Chanta, D. Wongratanaphisan, A. Gardchareon, S. Phadungthitidhada, and P. Ruankham, "Effect of zno double layer as anti-reflection coating layer in zno dye-sensitized solar cells," *Energy Procedia*, vol. 79, pp. 879–884, 11 2015.
- [8] Y. F. Makableh, H. Alzubi, and G. Tashtoush, "Design and optimization of the antireflective coating properties of silicon solar cells by using response surface methodology," *Coatings*, vol. 11, no. 6, 2021. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2079-6412/11/6/721>
- [9] H. Raut, A. G. Venkatesan, S. Nair, and S. Ramakrishna, "Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review," *Energy Environmental Science*, vol. 4, pp. 3779–3804, 08 2011.
- [10] M. Hou, J. Xu, Z. Lian, and H. Yu, "Fabrication of antireflective and self-cleaning ti6al4v surface with micro-nano-hierarchical structures," *Journal of Materials Engineering and Performance*, 09 2022.
- [11] D. S. B. Gandla and M. Tech, "Effect of sputtered zinc oxide as anti- reflection coating in amorphous silicon solar cell," 2016.
- [12] B. R. Kumar and T. S. Rao, "Investigations on opto-electronical properties of dc reactive magnetron sputtered zinc aluminum oxide thin films annealed at different temperatures," *Applied surface science*, vol. 265, pp. 169–175, 2013.
- [13] J. Reed, "Final technical report - polymeric multilayer infrared reflecting mirrors." [Online]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/1297913>
- [14] G. K. Dalapati, A. K. Kushwaha, M. Sharma, V. Suresh, S. Shannigrahi, S. Zhuk, and S. Masudy-Panah, "Transparent heat regulating (thr) materials and coatings for energy saving window applications: Impact of materials design, micro-structural, and interface quality on the thr performance," *Progress in materials science*, vol. 95, pp. 42–131, 2018.

- 
- [15] C. Klingshirn, "Zno: From basics towards applications," *physica status solidi (b)*, vol. 244, no. 9, pp. 3027–3073, 2007. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.200743072>
- [16] H. Kwon, S. Lee, and J. K. Kim, "Three-dimensional metal-oxide nanohelix arrays fabricated by oblique angle deposition: Fabrication, properties, and applications," *Nanoscale research letters*, vol. 10, p. 369, 09 2015.
- [17] M. T. Taschuk, M. M. Hawkeye, and M. J. Brett, "Chapter 13 - glancing angle deposition," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, third edition ed., P. M. Martin, Ed. Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. 621–678. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815520313000132>
- [18] L. Daza, I. Perez-Quintana, B. Cruz-Muñoz, M. Herrera-Salvador, and R. Castro-Rodríguez, "Twisted-motion substrate with sustained azimuthal rotation effect on the growth of azo thin films by rf-sputtering," *Optik*, vol. 234, p. 166561, 2021. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402621002862>
- [19] A. García and K. Kikut Cruz, "Microscopía de fuerza atómica como herramienta en la investigación de asfaltos," *Infraestructura Vial*, vol. 22, pp. 20 – 27, 12 2020. [Online]. Available: [http://www.scielo.sa.cr/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2215-37052020000200020&nrm=iso](http://www.scielo.sa.cr/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2215-37052020000200020&nrm=iso)
- [20] K. Chopra, S. Major, and D. Pandya, "Transparent conductors: a status review," *Thin Solid Films*, vol. 102, no. 1, pp. 1–46, 1983. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609083902560>
- [21] K. Tabuchi, W. W. Wenas, A. Yamada, M. Konagai, and K. Takahashi, "Optimization of zno films for amorphous silicon solar cells," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 9 R, pp. 3764–3769, 1993, cited By :64. [Online]. Available: [www.scopus.com](http://www.scopus.com)
- [22] C. Beneking, B. Rech, S. Wieder, O. Kluth, H. Wagner, W. Frammelsberger, R. Geyer, P. Lechner, H. Rübél, and H. Schade, "Recent developments of silicon thin film solar cells on glass substrates," *Thin Solid Films*, vol. 351, no. 1, pp. 241–246, 1999. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609098017933>
- [23] G. Fang, D. Li, and B.-L. Yao, "Fabrication and vacuum annealing of transparent conductive azo thin films prepared by dc magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 68, no. 4, pp. 363–372, 2002. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X02005444>
- [24] A. Chipman, "A commodity no more," *Nature*, vol. 449, no. 7159, p. 131, 2007.
- [25] F. Ruske, M. Roczen, K. Lee, M. Wimmer, S. Gall, J. Hüpkens, D. Hrunski, and B. Rech, "Improved electrical transport in Al-doped zinc oxide by thermal treatment," *Journal of applied physics*, vol. 107, no. 1, p. 013708, 2010.
- [26] W. Lin, R. Ma, J. Xue, and B. Kang, "Rf magnetron sputtered zno: Al thin films on glass substrates: A study of damp heat stability on their optical and electrical properties," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, no. 20, pp. 1902–1905, 2007.
- [27] C. Klingshirn, "Zno: material, physics and applications," pp. a European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry 8(6): 782–803, 2007.
- [28] D. Cotter, R. Manning, K. Blow, A. Ellis, A. Kelly, D. Nasset, I. Phillips, A. Poustie, and D. Rogers, "Nonlinear optics for high-speed digital information processing." *Science (New York, N. Y.)*, vol. 286, pp. 1523–1528, 12 1999.
- [29] C. Klingshirn, B. Meyer, A. Hoffmann, and J. Geurts, *Zinc Oxide - From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, 01 2010, vol. 120, pp. 7,8.
- [30] Y. Yamaguchi, M. Yamazaki, S. Yoshihara, and T. Shirakashi, "Photocatalytic zno films prepared by anodizing," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 442, no. 1, pp. 1–3, 1998. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072897003549>
- [31] R. P. Wang, G. Xu, and P. Jin, "Size dependence of electron-phonon coupling in zno nanowires," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 113303, Mar 2004. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.113303>

- 
- [32] C. G. Granqvist, "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, no. 17, pp. 1529–1598, 2007. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702480700205X>
- [33] G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, A. Tintinelli, and G. Giunta, "A novel method for the preparation of nh<sub>3</sub> sensors based on zno-in thin films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 25, no. 1, pp. 588–590, 1995, proceedings of the Fifth International Meeting on Chemical Sensors. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0925400595851283>
- [34] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, no. 25, pp. R829–R858, jun 2004. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/r01>
- [35] E. Fortunato, L. Raniero, L. Silva, A. Goncalves, A. Pimentel, P. Barquinha, H. Águas, L. Pereira, G. Gonçalves, I. Ferreira, E. Elamurugu, and R. Martins, "Highly stable transparent and conducting gallium-doped zinc oxide thin films for photovoltaic applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, pp. 1605–1610, 12 2008.
- [36] J. Muth, R. Kolbas, A. Sharma, S. Oktyabrsky, and J. Narayan, "Excitonic structure and absorption coefficient measurements of zno single crystal epitaxial films deposited by pulsed laser deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 11, pp. 7884–7887, 1999.
- [37] J. Jackson, *Classical Electrodynamics*. Wiley, 1962. [Online]. Available: <https://books.google.com/cu/books?id=-RsIAQAIAAJ>
- [38] L. Rayleigh, "On reflection of vibrations at the confines of two media between which the transition is gradual," *Proceedings of the London Mathematical Society*, vol. 1, no. 1, pp. 51–56, 1879.
- [39] D. M. Mattox, "6 - physical sputtering and sputter deposition (sputtering)," in *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, D. M. Mattox, Ed. Westwood, NJ: William Andrew Publishing, 1998, pp. 343–405. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815514220500073>
- [40] Z. Li and W. Gao, "Zno thin films with dc and rf reactive sputtering," *Materials Letters*, vol. 58, no. 7, pp. 1363–1370, 2004. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X03007845>
- [41] H. Pulker, "Chapter 6 - film formation methods," in *Coatings on Glass (Second Edition)*, second edition ed., H. Pulker, Ed. Amsterdam: Elsevier, 1999, pp. 103–317. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444501035500091>
- [42] Y. Zhao, D. Ye, G.-C. Wang, and T.-M. Lu, "Designing nanostructures by glancing angle deposition," in *Nanotubes and Nanowires*, A. Lakhtakia and S. Maksimenko, Eds., vol. 5219, International Society for Optics and Photonics. SPIE, 2003, pp. 59 – 73. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1117/12.505253>
- [43] C. G. Granqvist, "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, no. 17, pp. 1529–1598, 2007. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702480700205X>
- [44] S. Sze, Y. Li, and K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 2021. [Online]. Available: <https://books.google.com.mx/books?id=svYkEAAAQBAJ>
- [45] W. Rojas, M. Chaparro, L. Pardo, and M. Cruz, "Cálculo de constantes ópticas de películas delgadas de silicio compensado a través del método de swanepoel," *arXiv preprint arXiv:1908.00359*, 2019.
- [46] J. López-Caballero, J. Polo, D. M. Bastidas, E. Cano, and J. M. B. Rull, "Aplicación de las relaciones de kramers-kronig al estudio de la validez de las medidas de impedancia del titanio en la solución de ringer," *Revista de metalurgia*, vol. 40, no. 4, pp. 304–311, 2004.
- [47] R. Archer, "Determination of the properties of films on silicon by the method of ellipsometry," *JOSA*, vol. 52, no. 9, pp. 970–977, 1962.
- [48] Y. Ruiz Barrera *et al.*, "Crecimiento y funcionalización de películas delgadas de zno depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (spray pirolisis)," 2015.

- 
- [49] E. A. Martín-Tovar, E. Denis-Alcocer, E. C. y Díaz, R. Castro-Rodríguez, and A. Iribarren, “Tuning of refractive index in Al-doped ZnO films by rf-sputtering using oblique angle deposition,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, no. 29, p. 295302, jun 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/29/295302>
- [50] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi, “Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials,” *Appl. Opt.*, vol. 20, no. 1, pp. 26–30, Jan 1981. [Online]. Available: <https://opg.optica.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-20-1-26>