

# Diseño y construcción de un sistema para la supervisión in-situ del crecimiento de una película delgada de ZnO fabricada por rociado pirolítico

Germán Comina<sup>(1)</sup>; Juan Rodríguez<sup>(2,1)</sup> [jrodriguez@ipen.gob.pe](mailto:jrodriguez@ipen.gob.pe); José Solís<sup>(2,1)</sup> [jsolis@ipen.gob.pe](mailto:jsolis@ipen.gob.pe); Walter Estrada<sup>(2,1)</sup> [westrada@ipen.gob.pe](mailto:westrada@ipen.gob.pe)

(1) *Universidad Nacional de Ingeniería. Facultad de Ciencias, Av. Tupac Amaru 210, Lima 25, Perú*

(2) *Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN), Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú*

## Resumen

Se implementó un sistema que supervisa in-situ el espesor y calcula el perfil de una película delgada fabricada por la técnica de rociado pirolítico. El sistema se basa en la medición de la reflexión de un haz láser que proviene del sistema película-sustrato, el patrón de interferencia se utilizó para calcular el espesor de la película delgada. El perfil de la película se determinó a partir de los patrones de reflexión para puntos separados 0.5 cm ubicados en línea recta sobre el sustrato. Se estudió el crecimiento de una película delgada de ZnO fabricada por rociado pirolítico usando este método. Se encontró que las medidas de espesor in-situ tienen buena relación con las medidas ex-situ usando profilometría y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las micrografías SEM muestran que la superficie de la película esta formada por partículas de forma alargada, las cuales se hacen más redondas y grandes cuando la película se hace más gruesa. Éste hecho se relaciona con un incremento en la componente difusa del espectro de transmisión y reflexión para el rango visible de la película y con la tendencia del factor de rugosidad hallado in-situ.

## 1. Introducción

El espesor de una película delgada es un parámetro importante que debe ser supervisado y controlado. Existen diferentes técnicas para determinar el espesor de una película delgada in-situ, durante su fabricación. Esta información en tiempo real es útil para optimizar la fabricación de la película, y por lo tanto modificar o detener el proceso de depósito cada vez que sea necesario. Se han usado diferentes técnicas para determinar el espesor in-situ como: interferometría láser [1,2], reflectometría láser [3,4,5], elipsometría [6], etc. Por lo general éstas técnicas se usan para técnicas de fabricación de películas en vacío, como evaporación, pulverización por bombardeo catódico (sputtering), deposición química en fase vapor (CVD) [7,8], crecimiento epitaxial de haz molecular [9], etc. Sin embargo, hasta donde tenemos conocimiento no se ha reportado en la literatura ningún estudio sobre el crecimiento in-situ de películas delgadas fabricadas por rociado pirolítico. Uno de los problemas que aparecen cuando se quiere utilizar reflectometría óptica para medir in-situ el espesor de una película fabricada por rociado pirolítico es la interferencia causada por la fluctuaciones

térmicas en ambas caras del sustrato; otro problema es la dispersión de la luz que incide sobre la película, producido por la nube que se forma cuando se rocía el sustrato con la solución precursora.

La técnica de rociado pirolítico, es una técnica simple y de bajo costo para fabricar películas delgadas. Con ésta técnica se puede cambiar la morfología de la película producida, controlando la solución precursora y las condiciones de depósito. Por ejemplo, cambiando los parámetros de fabricación, se han fabricado películas porosas para aplicaciones en foto-electrocatalisis y sensores de gas [10,11].

Un requerimiento esencial para aplicar el modelo teórico que permite determinar el espesor, es que la película no debe ser rugosa [12], sin embargo, como se mostrará mas adelante, nuestro método puede ser aplicado para películas que tienen cierto grado de rugosidad.

En éste artículo se muestra el estudio del crecimiento de películas delgadas de ZnO fabricadas por rociado pirolítico; donde el crecimiento ha sido supervisado in-situ usando reflectometría láser. También se han realizado mediciones ex - situ del espesor y la morfología usando profilometría de contacto, espectroscopia visible de reflexión

y transmisión, y microscopía electrónica de barrido.

## 2. Principios de la Reflectometría Láser

Es un hecho conocido que las reflexiones múltiples de un láser en una película delgada producen patrones de interferencia [12], y que éstos pueden utilizarse para medir el espesor de la misma. La oscilación en la intensidad de la reflectancia especular se debe a las interferencias constructivas y destructivas, las cuales se observan cuando el espesor de la película varía. El número de oscilaciones se incrementa cuando aumenta el espesor de la película. Zuiker *et al.* [13] desarrolló un método para cuantificar la rugosidad y el efecto del espesor en la atenuación de la amplitud de las oscilaciones de la reflectancia. Mientras se incrementa la rugosidad de la superficie de la película se reduce la reflectividad promedio y la amplitud de oscilación.

La absorción en el rango visible de las películas de ZnO es despreciable [14], por tanto la atenuación de la reflectancia se atribuye al incremento de la dispersión de la luz láser sobre la superficie de la película. El cual se asocia al factor de rugosidad de la película. Se asume que el espesor,  $d$ , y el factor de rugosidad,  $\sigma$  de la película son funciones del tiempo, las cuales se representan por [15, 16]:

$$d = d_o + v_d t \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_o + v_\sigma t \quad (2)$$

donde,  $t$  es el tiempo de fabricación,  $d_o$  y  $\sigma_o$  son dos parámetros por ajustar;  $v_d$  y  $v_\sigma$  son las razones de crecimiento del espesor y del factor de rugosidad de la película, respectivamente. El desfase ( $\phi$ ) que tiene un haz de luz que viaja a través del aire, pasando por la película de ZnO, con índice de refracción  $n_1$ , regresando al aire luego de que se refleja en la interfase de la película con el sustrato es:

$$\phi = 4\pi n_1 d / \lambda \quad (3)$$

La reflectividad normal para la luz visible de longitud de onda  $\lambda$ , en un sistema formado por aire-película-sustrato, considerando que el factor de rugosidad  $\sigma \ll \lambda$ , esta dada por [15]:

$$r = \frac{r_{01} e^{-8(\pi\sigma/\lambda)^2 n_0^2} + t_{01} e^{-2(\pi\sigma/\lambda)^2 (n_1 - n_0)^2} t_{10} e^{-2(\pi\sigma/\lambda)^2 (n_0 - n_1)^2} e^{i\phi} r_{12}}{1 - r_{12} r_{10} e^{-8(\pi\sigma/\lambda)^2 n_1^2} e^{i\phi}} \quad (4)$$

donde  $r_{ij}$  y  $t_{ij}$  son los coeficientes de amplitud de Fresnel de reflexión y

transmisión para una superficie lisa, e  $i$  y  $j$  representan el medio, 0 para el aire, 1 para la película de ZnO y 2 para el sustrato de vidrio. En el presente trabajo se utilizaron el índice de refracción del aire,  $n_o$ , y del sustrato de vidrio,  $n_2$ , para una longitud de onda de  $\lambda=632.8$  nm igual a 1.00 y 1.64, respectivamente. El índice de refracción del sustrato de vidrio se obtuvo a partir de mediciones de transmitancia *ex-situ* [17]. Para incidencia normal  $r_{ij}$  y  $t_{ij}$  se reducen a:

$$r_{ij} = (n_i - n_j) / (n_i + n_j) \quad (5)$$

$$t_{ij} = 2n_i / (n_i + n_j) \quad (6)$$

La reflectancia  $R$  que se ajustará se obtiene combinando las ecuaciones Ec.(1) - Ec.(6) a través de la siguiente relación:

$$R = r r^* \quad (7)$$

donde  $r^*$  es el complejo conjugado de  $r$ . Dando como resultado una ecuación de 5 parámetros ( $n_1$ ,  $d_o$ ,  $v_d$ ,  $\sigma_o$  y  $v_\sigma$ ), los cuales se pueden obtener al ajustar  $R$  a las medidas experimentales.

## 3. Procedimiento Experimental

Se fabricaron películas delgadas de ZnO, utilizando el sistema de fabricación por rociado pirolítico de nuestro laboratorio. El diagrama del sistema se puede observar en la figura 1.

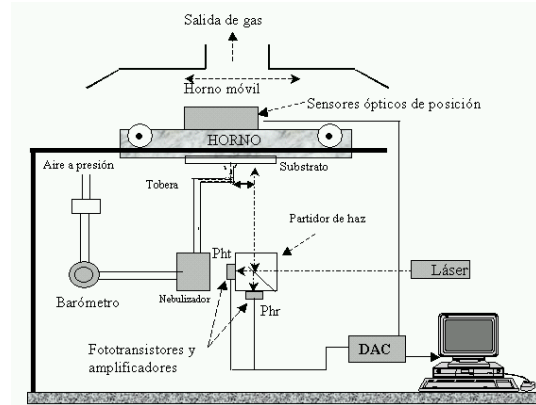


Figura 1. Diagrama esquemático del sistema de fabricación de películas delgadas por rociado pirolítico y del sistema para la supervisión in-situ del crecimiento de la película por reflectometría láser.

El proceso consiste en formar un aerosol de una solución, la cual es rociada sobre el sustrato que esta a una temperatura lo suficientemente alta para evaporar a los solventes y producir la pirólisis. El sistema de rociado pirolítico usado en este trabajo esta descrito en detalle en una publicación

anterior [10]. Para tener una reacción pirólitica homogénea en el sustrato caliente, el horno se hace oscilar perpendicularmente a la salida de la tobera. La posición del horno se supervisa usando sensores ópticos. La solución que se utilizó es una disolución de Acetato de Zinc (0.1M) en una mezcla de etanol y agua en una proporción de volumen de 3 a 1. Ésta solución se roció sobre sustratos de vidrio a 350 °C. El problema debido a la dispersión del láser provocado por la nube formada por la solución a la salida de la tobera para medir la reflectancia, se solucionó midiendo la reflectancia a 1cm fuera de la nube (ver Figura 1).

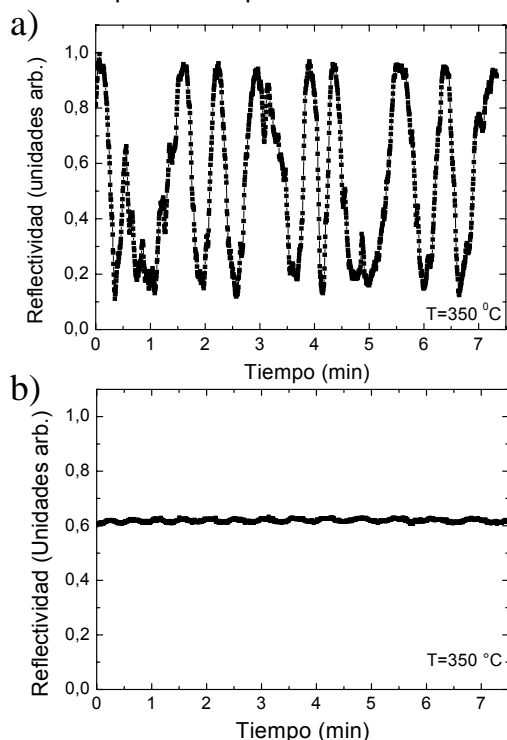
Para supervisar el espesor de la película se montó un sistema óptico (ver Figura 1). Se utilizó un partidor de haz para dividir el haz del láser He-Ne ( $\lambda=632.8$  nm) en dos haces (ver figura 1): el haz transmitido, se llama REFERENCIA, y el reflejado MUESTRA. Se utilizaron dos foto-detectores (Pht y Phr) para medir la intensidad de ambos haces. No se observó interferencia debida al partidor de haz. Se utilizó una tarjeta de adquisición (Keithley, modelo DAS-1600), para medir las señales de los fototransistores Phr (MUESTRA) y Pht (REFERENCIA). Para reducir el efecto de la variación de la intensidad del láser, se consideró como la señal de reflexión al cociente MUESTRA/REFERENCIA. Se normalizaron los datos experimentales usando un espejo de aluminio como referencia para la reflectancia, esta medición se realizó antes de iniciar cada depósito.

En la Figura 2, se muestra la reflectancia en función del tiempo para un sustrato de vidrio sin ningún tratamiento y uno al que se le ha pulido mecánicamente la cara que está en contacto con el horno, las mediciones se realizaron a 350 °C.

El sustrato sin tratamiento produce un patrón oscilante de interferencia debido al efecto de la temperatura sobre el espesor del sustrato (Fig. 2a), por otro lado no se observaron oscilaciones en el sustrato pulido (Fig. 2b) debido a que la cara pulida anula los haces reflejados. Todas las mediciones en el presente trabajo se realizaron con sustratos pulidos, para evitar la sobre posición de las oscilaciones debidas al crecimiento de la película con las oscilaciones debidas al efecto de la temperatura en el sustrato.

Para asegurar que la medición de la reflectancia se realice en siete puntos fijos, separados 0.5cm, se construyó un circuito basado en el Microcontrolador PIC16F84 y 8

sensores ópticos. Dicho circuito detecta la posición del horno y envía la información en forma digital a la PC. Se utilizaron la intensidad reflejada del láser en cada punto, mientras el sustrato se movía con el horno, para calcular el espesor de la película en cada punto. Ésta información se utilizó para obtener el perfil de la película.



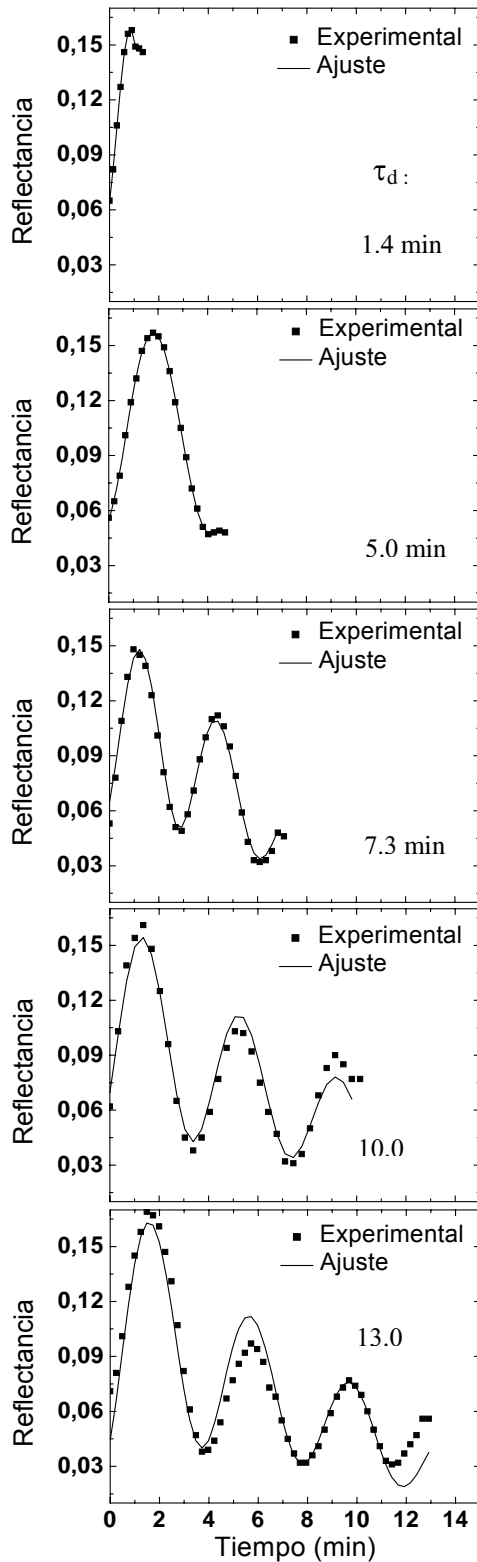
**Figura 2.** Reflectancia normal in-situ en función del tiempo para (a) un sustrato de vidrio sin tratamiento, y (b) un sustrato de vidrio al que se le ha pulido mecánicamente la cara posterior, la cual esta en contacto con el horno; ambos sustratos se mantuvieron a 350°C.

También se realizaron mediciones ex - situ del espesor. Se utilizó un perfilómetro (Stilus 400 Alpha-Step) para medir el espesor y un microscopio electrónico de barrido (SEM Philips 300 operado a 20 kV) para medir el espesor y analizar la morfología. Las mediciones ópticas se realizaron utilizando un espectrofotómetro de doble haz con esfera integradora (Lambda 9, Perkin Elmer). Las mediciones de realizaron en el rango de longitud de onda:  $200 < \lambda < 800$  nm.

#### 4. Resultados

En la Figura 3 se muestran los resultados experimentales y de ajuste de la reflectancia in-situ de las películas de ZnO durante su crecimiento sobre un sustrato de vidrio a 350 °C; la presión de aire en el sistema de roció se mantuvo a 140 kPa, y los tiempos de

depósito,  $\tau_d$ , fueron 1.4, 5, 7.3, 10 y 13 minutos, respectivamente como se indica en la Figura 3.



**Figura 3.** Reflectancia normal mediad in-situ como función del tiempo para el ZnO depositadas a las mismas condiciones; se muestran también los tiempos de depósito  $\tau_d$ . La línea sólida es la curva de ajuste.

Con el sistema, es posible supervisar la reproducibilidad del proceso de fabricación. Se observaron oscilaciones y la atenuación en la señal de la reflectividad, mientras la película crecía. En la tabla 1 se presentan los parámetros de ajuste obtenidos, los espesores,  $d$  (Eq. (1)), y los factores de rugosidad,  $\sigma$  (Eq. (2)), calculados.

**Tabla 1.** Parámetros de ajuste ( $\sigma_0$ ,  $v_\sigma$ ,  $d_0$ ,  $v_d$ ,  $n_1$ ) para películas de ZnO obtenidas a diferentes tiempos de depósito,  $\tau_d$ . El espesor,  $d$ , el factor de rugosidad superficial,  $\sigma$ , se calcularon usando las Eqs. (1) y (2), respectivamente.

$\tau_d$ (min)	$\sigma_0$ (nm)	$v_\sigma$ (nm/min)	$d_0$ (nm)	$v_d$ (nm/min)	$n_1$	$d$ (nm)	$\sigma$ (nm)
1.4	$-16 \pm 7$	$23 \pm 11$	$24 \pm 5$	$69 \pm 14$	$1.85 \pm 0.007$	$96 \pm 16$	$8 \pm 13$
5.0	$-8 \pm 4$	$7.5 \pm 0.9$	$13 \pm 1$	$37.9 \pm 0.3$	$1.85 \pm 0.002$	$191 \pm 2$	$27 \pm 6$
7.3	$-6 \pm 3$	$6.8 \pm 0.6$	$-152 \pm 1$	$53.6 \pm 0.4$	$1.84 \pm 0.003$	$227 \pm 3$	$42 \pm 5$
10.0	$12 \pm 4$	$3.1 \pm 0.4$	$25 \pm 2$	$42.6 \pm 0.5$	$1.88 \pm 0.01$	$443 \pm 5$	$43 \pm 6$
13.0	$14 \pm 4$	$3.1 \pm 0.4$	$14 \pm 2$	$41.2 \pm 0.6$	$1.90 \pm 0.02$	$546 \pm 8$	$54 \pm 7$

En la tabla 2 se muestran los espesores de las películas medidos al final del proceso de fabricación, además de los espesores correspondientes medidos utilizando perfilometría y las micrografías SEM de las secciones transversales. Se puede ver que existe una buena correlación entre las medidas in-situ y ex-situ. El índice de refracción de las películas de ZnO,  $n_1$ , concuerda con el que se reporta en la literatura [14].

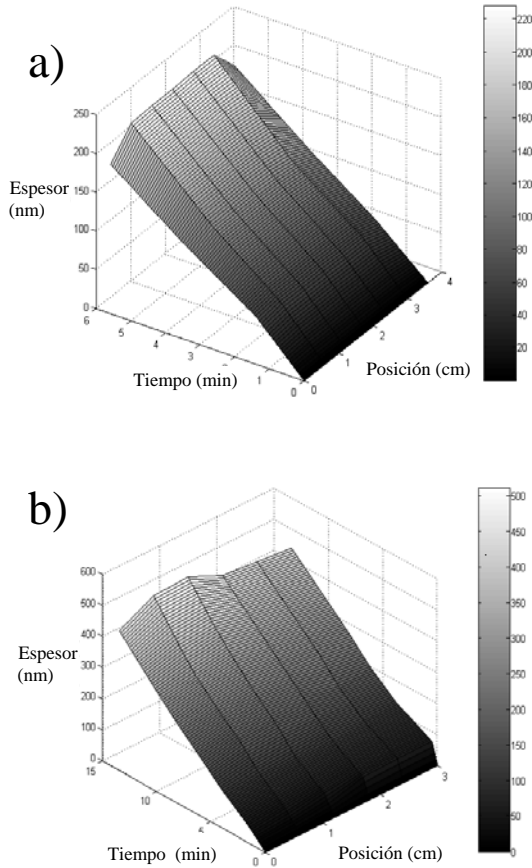
El sistema permite obtener el espesor en varios puntos alineados sobre la película. Con ésta información fue posible obtener el perfil durante el crecimiento de la película. Los resultados se observan en la Figura 4.

**Tabla 2.** Espesores medidos por reflectometría láser (in-situ), perfilometría y microscopía electrónica de barrido.

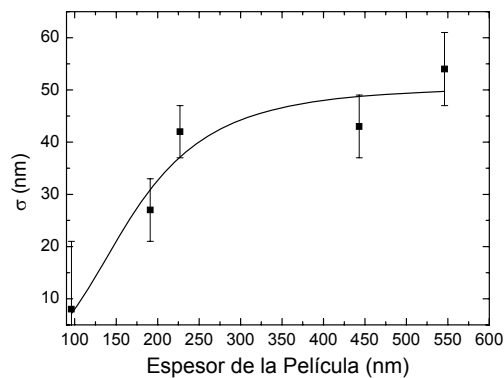
$\tau_d$ (min)	In-situ (nm)	Alpha Step (nm)	SEM (nm)
1.4	$96 \pm 16$	$120 \pm 6$	
5.0	$191 \pm 2$	$160 \pm 8$	
7.3	$227 \pm 3$	$210 \pm 12$	$233 \pm 20$
10.0	$443 \pm 5$	$310 \pm 18$	$310 \pm 20$
13.0	$546 \pm 8$	$548 \pm 28$	$633 \pm 20$

Se graficó el factor de rugosidad superficial,  $\sigma$ , en función del espesor para la películas

de ZnO (Fig.5). Se observa que  $\sigma$  se incrementa con el espesor, llegando a ser casi constante para espesores mayores de 300 nm. Los valores de  $\sigma$  están en el rango de  $\lambda/12$  y  $\lambda/10$  lo cual satisface la hipótesis,  $\sigma \ll \lambda$ , utilizada en el método teórico [13].



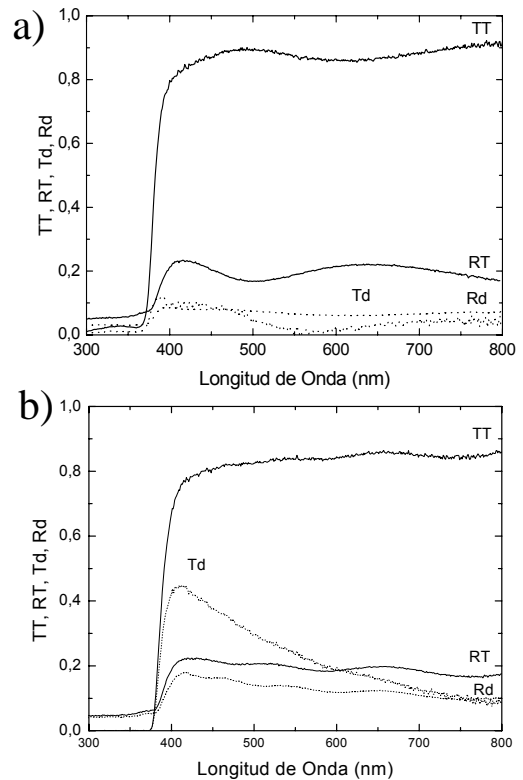
**Figura 4.** Perfil, calculado in-situ para películas de ZnO mientras crecen, para tiempos de depósito de (a) 5 minutos y (b) 13 minutos.



**Figura 5.** Factor de rugosidad superficial  $\sigma$  para películas de ZnO vs. Espesor de la película.

En la Figura 6 se muestran las transmitancias espectrales, total (TT) y

difusa (Td), y las reflectancias, total (RT) y difusa (Rd), para las películas de ZnO con espesores de : 183 nm (Fig. 6(a)) y 551 nm (Fig. 6(b)) obtenidas a 350 °C. Como tendencia general, la película de mayor espesor (Fig. 6(b)) muestra la menor transmitancia total y una transmitancia difusa mayor que la película de menor espesor (Fig. 6(a)); un comportamiento similar se observa en las reflectancias. Éstos resultados concuerdan con el comportamiento observado en el factor de rugosidad, el cual se incrementa con el espesor de la película (Fig. 5).

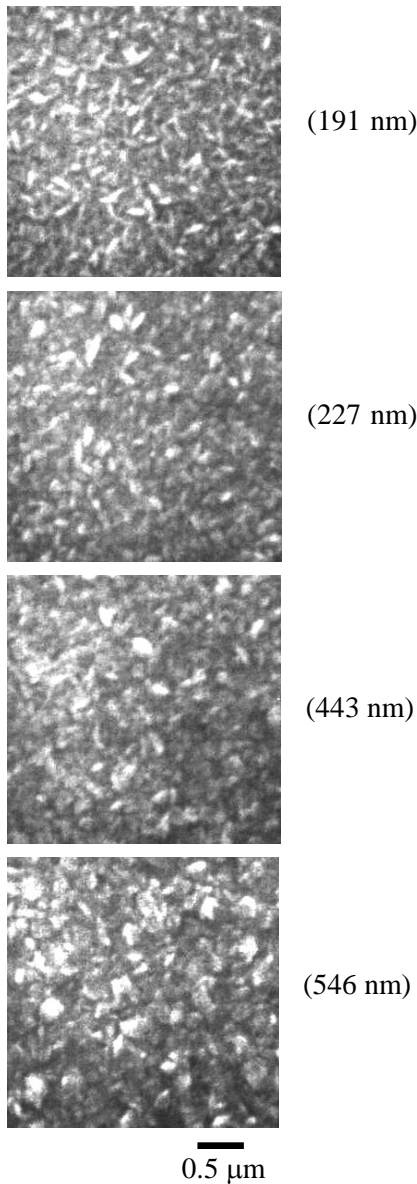


**Figura 6.** La reflectancia y transmitancia total (línea sólida) y difusa (línea punteada) para películas de ZnO depositadas por rociado pirolítico a 350 °C y con un tiempo de depósito,  $\tau_d$ , (a) 5 min y (b) 13 min. TT y RT son la transmitancia y reflectancia total. Td y Rd son la transmitancia y reflectancia difusa.

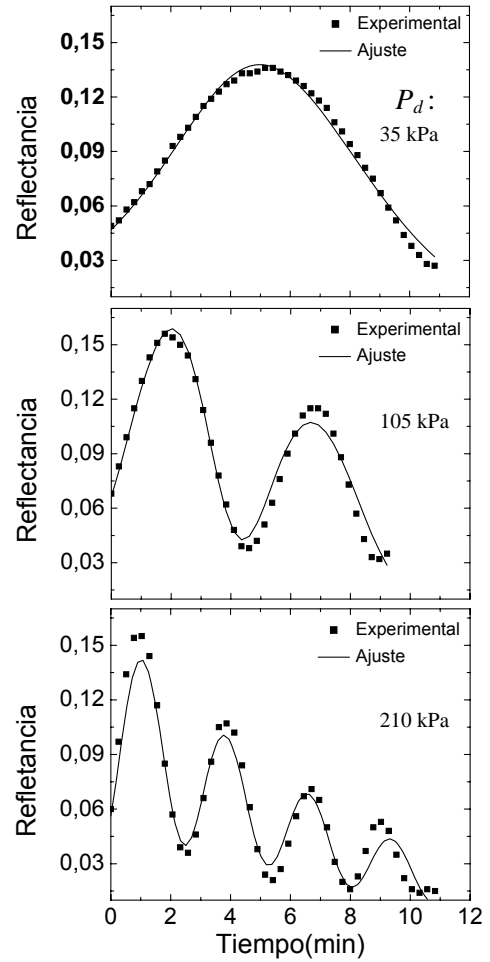
En la figura 7 se observan las micrografías SEM de las películas de ZnO para diferentes espesores. La película mas delgada tiene partículas de forma alargada de aproximadamente 200 nm de tamaño; estas partículas crecen y se tornan redondas conforme el espesor de las películas se incrementa; éste hecho explica la característica difusa de las películas más gruesas.

En la Figura 8, se muestran las reflectancias medidas in-situ y sus correspondientes

curvas de ajuste para las películas de ZnO, fabricadas con diferente presión de depósito. Las películas se fabricaron a una temperatura de 350 °C durante 10 min, y un rango de presiones entre:  $35 < P_d < 210$  kPa. Se observa que la película se vuelve más gruesa conforme la presión se incrementa, el cual es un resultado esperable. La Tabla 3. muestra los parámetros de ajuste, el espesor calculado  $d$  y el factor de rugosidad  $\sigma$ . El factor de rugosidad  $\sigma$  para películas fabricadas a 105 kPa y 210 kPa, es 47 nm y 74 nm, respectivamente. Por tanto se infiere que existe un incremento en la rugosidad de la película con la presión.



**Figura 7.** Micrografías SEM de las películas de ZnO con el espesor indicado.



**Figura 8.** Reflectancia normal in-situ de películas de ZnO fabricadas a 350°C durante 10min a las presiones de depósito indicadas. La línea sólida es la curva de ajuste.

**Tabla 3.** Parámetros de ajuste ( $\sigma_0$ ,  $v_\sigma$ ,  $d_0$ ,  $v_d$ ,  $n_1$ ) para películas de ZnO obtenidas a diferentes presiones de depósito  $P_d$ . El espesor,  $d$ , el factor de rugosidad superficial,  $\sigma$ , se calcularon usando las Eqs. (1) y (2), respectivamente.

$P_d$ (kPa)	$\sigma_0$ (nm)	$v_\sigma$ (nm/min)	$d_0$ (nm)	$v_d$ (nm/min)	$n_1$	$d$ (nm)	$\sigma$ (nm)
35	$-30 \pm 8$	$7 \pm 1$	$21 \pm 11$	$11 \pm 2$	$1.834 \pm 0.008$	$151 \pm 24$	$46 \pm 13$
105	$-28 \pm 2$	$8.2 \pm 0.5$	$34 \pm 3$	$30.2 \pm 0.8$	$1.872 \pm 0.005$	$320 \pm 8$	$50 \pm 5$
210	$16 \pm 4$	$4.4 \pm 0.4$	$60 \pm 2$	$60.4 \pm 0.9$	$1.89 \pm 0.02$	$672 \pm 10$	$74 \pm 6$

## 5. Conclusiones

Se implementó un sistema que supervisa el espesor y calcula el perfil de una película delgada fabricada por la técnica de rociado pirolítico. Este sistema se basa en la medida de la reflexión que se produce en la interfase película-sustrato, de un haz láser. El patrón de interferencia que se obtuvo durante el depósito se usó para calcular el espesor y el perfil.

Se estudió el crecimiento de las películas de ZnO fabricadas, sobre un sustrato de vidrio, usando la técnica de rociado pirolítico.

Se encontró que el valor de espesor calculado usando reflectometría láser se correlaciona muy bien con los espesores *ex-situ*. Las micrografías SEM, muestran que al inicio la superficie de la película está formada por partículas de forma alargada, con tamaño aproximado de 200 nm, y conforme la película se hace más gruesa la forma de las partículas se hace redonda y más grande. Este hecho se relaciona con un incremento de la componente difusa de la reflectancia y la transmitancia espectral óptica y esto se relaciona con el incremento del factor de rugosidad calculado *in-situ*.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de ingeniería; del International Program for Physical Science (IPPS) de la Universidad de Uppsala-Suecia, y del Instituto Peruano de Energía Nuclear; para la realización del presente trabajo. Además los autores agradecen al Lic. Luyo por las micrografías SEM.

## Referencias

1. H. M. Tong, K.D. Hsuen, and K. L. Saenger, *Rev. Sci. Instrum.* 62 (1991) 422
2. P.H. Shelley, K. S. Booksh, L.W. Burgess and B. R. Kowalski, *Appl. Spectroscopy* 50 (1996) 119.
3. R. Azoulay, Y. Raffle, R. Kuszelewics, G. Le Roux, L. Dugrand and J. C. Michel, *J. Crystal Growth* 145 (1994) 61.
4. T. Farrel and J. V. Armstrong, *Appl. Surf. Science* 86 (1995) 582.
5. A. Rebey, T. Boufaden and B. El Jani, *J. Crystal Growth* 203 (1999) 12.
6. *Handbook of Thin Film Materials*, Vol 2: Characterization Spectroscopy, ed. by

Hari Singh Nalwa, Academic Press, New York, 2001.

7. R.W. Collings, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1988) 2025.
8. C. H. Wu, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 2977.
9. B. Johs, C. Herzinger, J.H. Dinan, A. Cornfeld, J.D. Benson, D. Doctor, G. Olson, I. Ferguson, M. Pelczynski, P. Chow, C.H. Kuo, and S. Johnson, *Thin Solid Films* 313-4 (1998) 490.
10. M. Quintana, E. Ricra, J. Rodríguez, and W. Estrada, *Catalysis Today* 76 (2002) 141.
11. F. Paraguay, M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis, and W. Estrada, *Thin Solid Films* 373 (2000) 137.
12. F. A. Jenkins and H. E. White, *Fundamentals of Optics* (McGraw-Hill, NY, 1957).
13. C. D. Zuiker, D. M. Gruen, and A. R. Krauss, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 3541.
14. F. Paraguay, W. Estrada, D.R. Acosta, E. Andrade, and M. Miki-Yoshida, *Thin Solid Films* 350 (1999) 192.
15. J. Luo, X. Ying, P. Wang, and L. Chen, *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) 1871.
16. *Handbook of Thin Film Technology*, eds. L.I. Maisell and R. Glang, McGraw Hill, New York, 1970.
17. R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214.-Diaz, J.A. Herrera-Melian, J. Perez-Peña, G. Colon, J.A. Navío, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 161.