

## Métodos de medición de espesores de películas delgadas basadas en óxidos semiconductores

E. Villegas, R. Parra y L. Ramajo\*

*Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)*

*Av. Juan. B. Justo 4302, Mar del Plata, Argentina.*

*\*Dirección Postal: B7608FDQ*

*TE: +54 223 4664999*

*FAX: +54 223 481-0046*

*e-mail: lramajo@fi.mdp.edu.ar*

Received 11 September 2017; accepted 8 February 2018

Las películas transparentes basadas en óxidos de Ti, Sn y Zn tienen gran importancia en dispositivos electrónicos tales como sensores, celdas solares y películas conductoras haciendo que las técnicas de caracterización sean altamente relevantes. Este trabajo tiene como objetivo identificar las ventajas y desventajas de los métodos directos, tales como perfilometría e indirectos, elipsometría y espectrofotometría, para cuantificar espesores de películas delgadas de óxidos de Ti, Sn y Zn. Las películas se depositaron por *spray-pyrolysis* sobre sustratos de vidrio a 425°C. En todos los casos, los espesores obtenidos variaron entre 150 y 300 nm, con una diferencia inferior al 10 % y 20 % entre las técnicas espectrofotometría y elipsometría, respectivamente, con respecto al valor obtenido mediante perfilometría.

*Descriptores:* Películas delgadas; medidas de espesor; TiO<sub>2</sub>; SnO<sub>2</sub>; ZnO.

Transparent films based on Ti, Sn and Zn oxides are of great importance in electronic devices such as sensors, solar cells and conductive films, then the characterization techniques are highly relevant. The aim of this work is to identify the advantages and disadvantages of direct methods, such as profilometry, and indirect methods such as ellipsometry and spectrophotometry used to quantify film thickness. In this work, films were deposited by spray-pyrolysis on glass substrates at 425°C. Thicknesses varied between 150 and 300 nm. Thicknesses calculated by means of spectrophotometry and ellipsometry, led to differences below 10 % and 20 %, respectively, with respect to the value measured by profilometry.

*Keywords:* Thin films; Thickness measurement; TiO<sub>2</sub>; SnO<sub>2</sub>; ZnO.

PACS: 06; 78; 81

### 1. Introducción

Las películas transparentes de óxidos de cinc, estaño y titanio, han sido ampliamente estudiadas durante las últimas décadas debido a sus aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, sensores y en tecnología energética de fuente solar [1]. Lo que ha permitido un avance significativo en la búsqueda de mejores propiedades electro-ópticas de estos materiales. Dicho avance se ha logrado mediante la adición de diferentes dopantes, tales como Nb, Al, In, Ti [2-6]. La investigación en esta área incluye la optimización de las diferentes técnicas de síntesis física y química para lograr películas delgadas con propiedades de conductividad y transparencia, así como también, bajo costo de procesamiento y fácil escalamiento a nivel industrial [7-8].

Al igual que las técnicas de síntesis especializadas para estas películas y sistemas, se cuenta también con técnicas de caracterización para obtener información acerca de la conductividad, estructura, transparencia y dimensiones físicas de los recubrimientos [9]. Para la determinación de las propiedades eléctricas como la conductividad y la concentración de portadores de carga, se realizan generalmente medias de corriente-tensión, empleando una configuración de Van der Pauw y efecto Hall, que además permite conocer la movilidad de los portadores de carga. Para conocer las dimensiones

físicas de las películas, específicamente su espesor, parámetro que es importante para la determinación de algunas de sus propiedades, se usan técnicas directas como la perfilometría o indirectas como elipsometría [10-14]. Esta última es una técnica óptica que consiste en medir el cambio en el eje de polarización de la luz incidente para determinar parámetros como índices de refracción y de extinción, y a partir de éstos obtener un valor muy aproximado del espesor de la película, para determinar el valor de las constantes ópticas en un amplio rango de longitudes de onda, es necesario usar un elipsómetro espectral, el cual permite variar la longitud de onda y el ángulo del haz incidente. Otra técnica indirecta es emplear espectrofotometría UV-Vis para determinar la cantidad de luz que absorbe y atraviesa la película, y con estos parámetros determinar de una manera muy precisa el espesor de las películas delgadas [15]. Para la medida de espesor de películas delgadas, en las que el espesor es menor a 150 nm, se usa la técnica de reflectometría de rayos X [16,17], la cual se usa para medir densidad, espesor, y rugosidad de películas delgadas de una o varias capas. Existen accesorios para adaptar un difractómetro convencional para realizar estas experiencias, el cual puede ser usado en caso de que no se tenga acceso o disponibilidad de radiación sincrotrón.

Este trabajo tiene como objetivo analizar las ventajas y desventajas de los métodos directos, tales como perfilometría

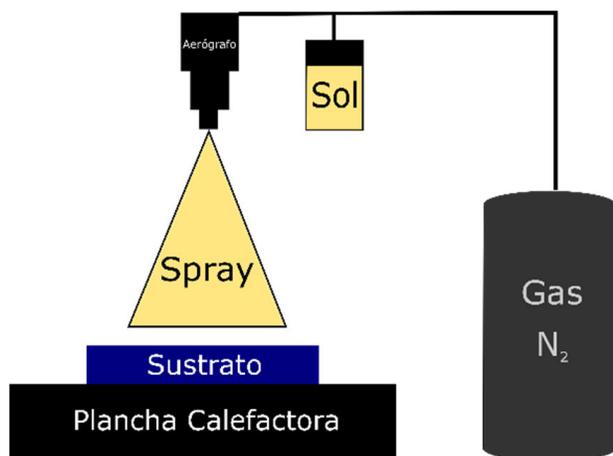


FIGURA 1. Esquema del arreglo experimental.

e indirectos, elipsometría y espectrofotometría, para cuantificar espesores de películas delgadas de óxidos de Ti, Sn y Zn depositadas por spray-pyrolysis sobre sustratos de vidrio.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparación de las Muestras

Las películas delgadas de óxidos de titanio (TiO<sub>2</sub>), estaño (SnO<sub>2</sub>) y zinc (ZnO) fueron depositadas por spray-pyrolysis sobre sustratos de vidrio sodocálcico de  $7 \times 2.5$  cm [5] (ver Fig. 1), a partir de isopropóxido de titanio, 2-etilhexanoato de estaño (II) y acetato de zinc. En todos los casos se prepararon soluciones en 20 ml de etanol y con la adición de acetilacetona (Acac) en una relación molar  $M^{+n}$ :Acac 2:1. La solución se depositó sobre sustratos, previamente lavados y secados, a 425°C empleando un aerógrafo Sparmax operado mediante corriente de N<sub>2</sub> a 1.5-2 bar. Con el fin de evitar la difusión de iones sodio desde el sustrato a la película, éstos fueron recubiertos con una película de sílice (SiO<sub>2</sub>). Para tal fin, la película de SiO<sub>2</sub> se depositó por inmersión empleando un sol de TEOS seguido de un tratamiento térmico a 500°C. Con el fin de facilitar las medidas por perfilometría, se colocó una máscara de vidrio sobre una región de los sustratos para generar un escalón entre la zona recubierta y la sin recubrir.

### 2.2. Caracterización

Un perfilómetro marca KLA Tecnor E-100 fue empleado para medir el escalón hecho con una máscara a las películas en el momento de hacer la deposición. Para las medidas de espectrofotometría, se usó el equipo UV-VIS-NIR Shimadzu 3600 Plus, mientras que la elipsometría se realizó empleando un elipsómetro marca Stokes ellipsometer LSE-MS, con radiación de luz incidente de 628 nm.

### 2.3. Cálculos

Para determinar los diferentes parámetros ópticos, a partir de los espectros de UV-Visible, usamos el modelo propuesto por

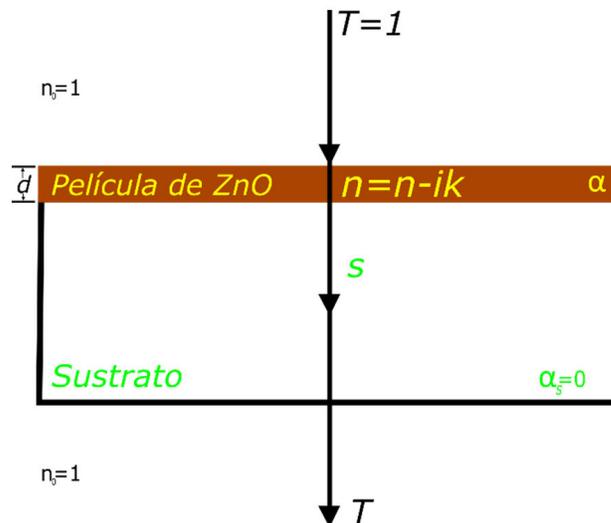


FIGURA 2. Modelo que comprende una película delgada sobre un sustrato transparente finito.

Swanepoel (1983) [6]. Este modelo considera una película delgada de espesor  $d$ , índice de refracción  $n$  y coeficiente de extinción  $k$  depositada sobre un sustrato transparente finito (Fig. 2). El coeficiente  $k$  puede ser hallado de la siguiente forma:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}, \quad (1)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda incidente y  $\alpha$  el coeficiente de absorción. Se supone además que el espesor del sustrato es mucho mayor que  $d$ , con un índice de refracción  $s$ ; un coeficiente de absorción  $\alpha = 0$ , y que el índice de refracción del aire es  $n_0 = 1$ .

Los diagramas de transmitancia permiten distinguir diferentes zonas de absorción de la película en todo el espectro. En la región de baja absorción se puede obtener el valor del índice de refracción  $n$  de la forma [6]:

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (2)$$

donde

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}. \quad (3)$$

Los valores de  $T_M$  y  $T_m$  corresponden a unos picos máximos y mínimos consecutivos del espectro de transmitancia. Estas oscilaciones, observables en la Fig. 3, corresponden a la interferencia de las reflexiones entre la interfase de la muestra con el sustrato. Con estas franjas de interferencia se puede decir que:

$$2nd = m\lambda \quad (4)$$

Aplicando la Ec. 4 para cada par de máximos o mínimos adyacentes se tiene:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}, \quad (5)$$

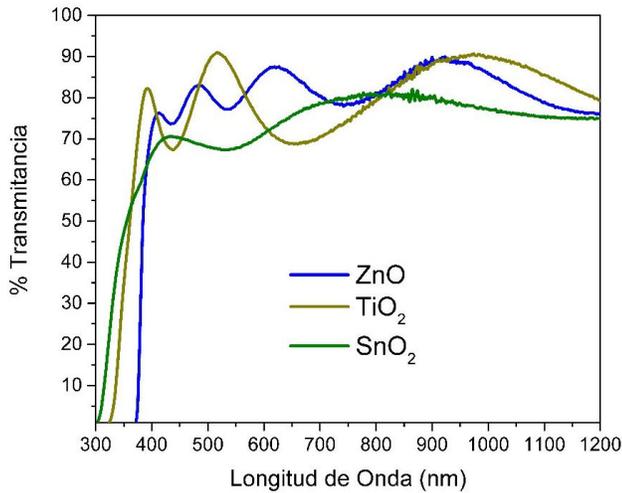


FIGURA 3. Espectros de Transmitancia correspondientes a películas delgadas de TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> y ZnO.

donde  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  son las longitudes de onda de los picos correspondientes al máximo y mínimo de transmitancia y  $n_1$ ,  $n_2$  sus índices de refracción.

### 3. Resultados y Discusiones

En la Fig. 3 se muestra el espectro de transmitancia en el rango de 300 a 1200 nm, para las películas delgadas de TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> y ZnO depositadas por spray-pyrolysis y considerando un índice de refracción del sustrato  $s$ , dado por el fabricante, de 1.54. Se observan, en todos los casos, valores de transmitancia por encima del 70 %, y una oscilación debida a la interferencia por reflexión en la interfase sustrato - muestra, la cual será útil para el posterior cálculo de las constantes ópticas de cada una de las muestras.

A partir de los valores de la Fig. 3 se determinan los valores de  $T_M$  y  $T_m$ . El cálculo se realiza empleando un ajuste de esplines cúbicos sobre las curvas de transmitancia como

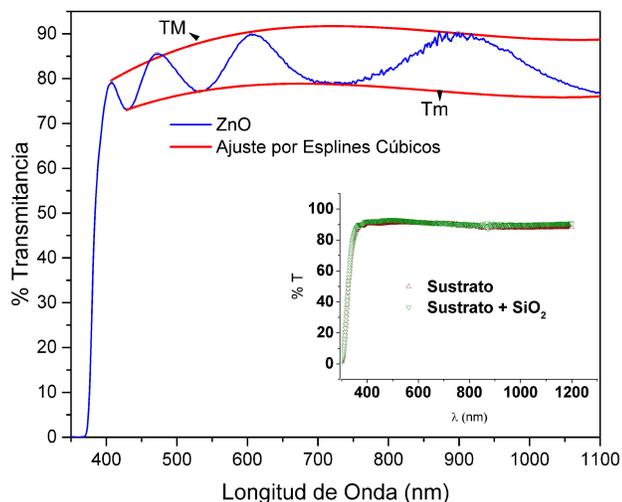


FIGURA 4. Ajuste por esplines cúbicos para determinar  $T_M$  y  $T_m$

TABLA I. Valores de espesor obtenidos por diferentes métodos (perfilometría  $d_p$ , espectrometría  $d_u$  y elipsometría  $d_e$ ), valor de índice de difracción obtenido por espectroscopia de transmisión, perfilometría ( $d_p$ ), espectrometría ( $d_u$ ), elipsometría ( $d_e$ ), y valores de difracción de referencia ( $n_{ref}$ ).

	$d_p \pm 5$ (nm)	$d_u$ (nm)	$d_e \pm 1$ (nm)	$n$	$n_{ref}$
TiO <sub>2</sub>	453	496	533	2.58	2.5 [1]
SnO <sub>2</sub>	446	401	376	1.78	1.92 [18]
ZnO	164	155	188	2.01	1.92 [19]

se indica en la Fig. 2, a fin de obtener las envolventes de las que se deducen  $T_M$  y  $T_m$  en todo el rango de longitudes de onda (ver Fig. 4).

Aplicando las Ecs. 2 y 3, se determina el valor del índice de refracción  $n$  para cada muestra. A partir del índice de refracción, se calcula el espesor de las películas mediante la Ec. 5 por espectrofotometría. Para realizar este cálculo se toma como valor de longitud de onda el valor correspondiente a un pico máximo y su pico mínimo adyacente en cada curva de espectrofotometría.

La Tabla I presenta los valores de espesor obtenidos por las técnicas de perfilometría ( $d_p$ ), espectrometría ( $d_u$ ) y elipsometría ( $d_e$ ). El valor de espesor que se obtiene por perfilometría puede ser considerado como valor de referencia, ya que la técnica determina un resultado directo del espesor de la película. En general se puede observar, en la Tabla I, que las películas de TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> tiene valores similares de espesor y que todas las técnicas siguen la misma tendencia.

Para determinar el valor del espesor para cada película usando la técnica de elipsometría, se toma como parámetro de entrada el índice de refracción  $n$  hallado anteriormente con las Ecs. 2 y 3, a partir de las curvas de espectrofotometría. Teniendo en cuenta que por medio del método de Swanepoel se puede calcular el valor del índice de refracción para cualquier longitud de onda, hemos escogido el valor de  $\lambda = 628$  nm, que es el valor de la longitud de onda del láser del haz incidente del elipsómetro. Al ingresar el valor de  $n$  como parámetro de entrada al *software* del elipsómetro, este determina diferentes valores de espesores que corresponden a las soluciones armónicas de las ecuaciones usadas por el *software* para determinar el valor del espesor. Teniendo en cuenta estos valores se escogió el segundo armónico ya que fue el que más se aproximó al valor de referencia. Como los sustratos fueron previamente recubiertos con una capa de SiO<sub>2</sub>, se puede observar en el recuadro de la Fig. 2 que las propiedades ópticas de los sustratos recubiertos no cambian con respecto a los sustratos sin recubrir, por lo tanto, la técnica de elipsometría toma el valor de índice de refracción  $n$  como el total del sustrato y la capa de SiO<sub>2</sub>.

En la Tabla II se muestran los valores del error relativo de los espesores a partir de cada una de las técnicas con respecto al valor de perfilometría que se ha tomado como referencia para los tres diferentes sistemas. Se observa que la técnica de

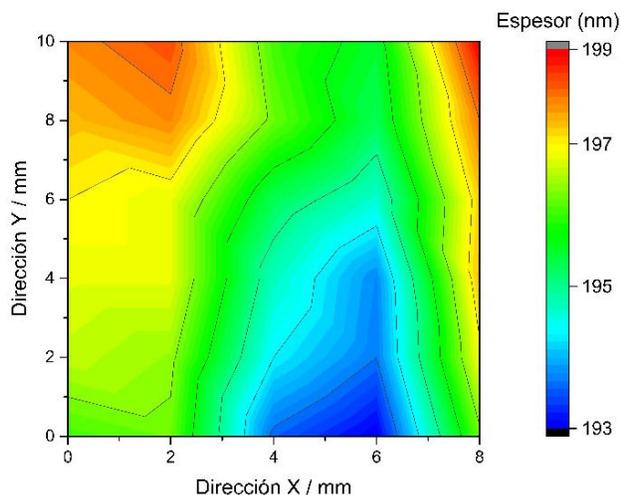


FIGURA 5. Perfil de rugosidad obtenido por elipsometría para el sistema ZnO.

TABLE II. Error relativo entre las distintas técnicas.

	$d_u$ %	$d_e$ %
ZnO	5.5	14.6
TiO <sub>2</sub>	9.5	17.6
SnO <sub>2</sub>	10.1	15.7

elipsometría fue la que presentó una mayor diferencia ( $\sim 15\%$ ) con respecto al valor de referencia, mientras que la técnica de espectrofotometría mostró mayores diferencias en los sistemas con mayor espesor.

Finalmente, la Fig. 5 muestra el diagrama de superficie de nivel obtenido por elipsometría para la muestra de ZnO. Esta técnica permite también determinar la rugosidad de la

muestra en una región de  $8 \times 10$  mm, mostrando una rugosidad menor al 5% para la muestra analizada. Lo que permite inferir que las películas obtenidas por spray-pirólisis son uniformes. Por otra parte, este tipo de medidas permite realizar un barrido en las direcciones  $x$  e  $y$ , a fin de cuantificar el espesor en cada punto de la muestra dentro de una región determinada, con una resolución de hasta 1 mm.

#### 4. Conclusiones

Se depositaron películas delgadas basadas en TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> y ZnO con alta transparencia y se midió el espesor por diferentes métodos. Los valores de espesor obtenidos mediante la técnica de espectrofotometría complementada con el modelo de Swanepoel mostraron un error menor al obtenido con la técnica de elipsometría, considerando como patrón el valor obtenido por perfilometría. Esto sugiere que la técnica de espectrofotometría es más precisa, sin embargo, la técnica de elipsometría también puede ser usada como complemento ya que se pueden obtener valores con errores menores al 20%.

Del mismo modo en que se usa el índice de refracción obtenido con la espectrofotometría, también podemos emplear el valor del espesor de la muestra como parámetro de entrada en la técnica de elipsometría y de esta forma obtener el valor de las constantes ópticas.

#### Agradecimientos

Se agradece al Grupo de Fluidos del Instituto de Física de Arroyo Seco de la Universidad del Centro de la Provincia de Buenos Aires, UNICEN en la ciudad de Tandil, por facilitar el uso del elipsómetro. Este trabajo es financiado por ANCyPT (PICT'15 2305) y CONICET.

- R.M. Pasquarelli, D.S. Ginley, R. O'Hayre, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 5406.
- P. P. Edwards, A. Porch, M. O. Jones, D. V. Morgan R. M. Perks, *The Royal Society of Chemistry* (2004) 2995.
- S.I. Inamdar, V.V. Ganbavle, K.Y. Rajpure, *Superlattices and Microstructures* **76** (2014) 253.
- Qing Hua Li, Deliang Zhu, Wenjun Liu, Yi Liu, Xiao Cui Ma, *Applied Surface Science* **254** (2008) 2922.
- L. Filipovic, S. Selberherr, G.C. Elise Brunet, *Stephan Steinhauer Proceedings of the World Congress on Engineering*, Vol. **II** (2013) July 3-5, London, U.K.
- R. Swanepoel *J. Phys. E: Sci. Instruments* **16** (1983) 1214-1222.
- R. Menon, A. Chowdhuri, M. Tomar IEEE SENSORS 2009 Conference
- V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, *Sens. Actuators B: Chem.* **120** (2007) 551-559.
- U. T. Nakate, P. Patil, R.N. Bulakhe, C.D. Lokhande, N. Kale, Mu. Naushad, *Journal of Colloid and Interface Science* **480** (2016) 109.
- S. Bhachu *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **24** (2014) 5075.
- D. Ge, E. Lee, L. Yang, Y. Cho, M. Li, D. S. Gianola, S. Yang *Adv. Mater.* **27** (2015) 2489.
- P. Karthick *et al.*, *Thin Solid Films.* **631** (2007) 1.
- G. Korotcenkov, B.K. Cho, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **63** (2017) 1.
- G. Korotcenkov, I. Borisb, V. Brinzaric, S.H. Hand, B.K. Cho, *Sensors and Actuators B* **182** (2013) 112.
- X. Li, X. Fan, *International Journal of Chemical Engineering and Applications* **5** (2014) 359.
- C. Bérenger *et al.* *Spectrochimica Acta Part B* **113** (2015) 132.
- X. Díez-Betriu *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **536S** (2012) S445.
- S. Kurtaran, S. Aldag, G. Ofoglu, I. Akyuz, F. Atay, *J Mater Sci: Mater Electron* (2016) DOI 10.1007/s10854-016-4862-1
- A. Benhaoua, A. Rahal, B. Benhaoua, M. Jlassi, *Superlattices and Microstructures* **70** (2014) 61-69