**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO**

**CARACTERIZACIÓN POR MEDIO DE FOTOACÚSTICA, RAYOS X Y
ESPECTROFOTOMETRÍA DE LAS DISTINTAS PELÍCULAS QUE
INTEGRAN A UNA ESTRUCTURA ELECTROLUMINISCENTE BASADA EN
ÓXIDO DE ZINC (ZnO)**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES**

PRESENTA

M. en C. CARLOS ALDEBARÁN ROSALES CÓRDOVA

ASESORES DE TESIS: DR. ANTONIO DE ITA DE LA TORRE

DRA. ROSALBA CASTAÑEDA GUZMAN

Dedicatoria

Dra. Martha Córdova y Dr. Carlos Rosales, No existen palabras suficientes para expresarles lo mucho que los amo y lo agradecido que estoy con ustedes por ser mis mentores, compañeros, cómplices, amigos, instructores, PADRES. Por todas esas pláticas, ese tiempo compartido, por tenerme paciencia, escucharme, aconsejarme, enseñarme lo importante de la vida y convertirme en el hombre que soy ahora, sin ustedes a mi lado, jamás hubiera logrado llegar hasta aquí, le doy gracias a Dios por haberme permitido nacer en una familia donde el respeto, la confianza y la comunicación son el pilar de nuestra relación. Este logro, es el reflejo de lo mucho que me han dado, y es para ustedes, simplemente para ustedes.

A mi hermano el "conejo", porque a pesar que somos dos personas completamente distintas, siempre has estado ahí cuando te necesito, me has escuchado y sobre todo aconsejado, sé que siempre puedo contar contigo como tú conmigo.

Agradecimientos

En primera instancia, quiero agradecer a la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán, mi asesora externa, por permitirme realizar mi investigación doctoral en el CCADET, y ofrecerme todas las facilidades para ello, así como el tiempo para resolverme en repetidas ocasiones mis dudas con toda la paciencia del mundo, sin desesperarse, y por brindarme su confianza, muchas gracias doctora.

A mi asesor interno, el Dr. Antonio de Ita de la Torre, porque a pesar de que a veces parecía que no iba a cumplir con lo prometido, aún así me daba todo lo necesario para continuar con la investigación, por proporcionarme su tiempo, sus consejos, y en algunas ocasiones cumplir mis peticiones, porque dejamos de ser estudiante asesor, para convertirnos en amigos, muchas gracias Doc.

A la Dra. Citlali Sanchez Ake, por aceptarme en su equipo de trabajo y brindarme todas las facilidades para realizar los depósitos de las películas delgadas

Alejandro Esparza, Gina Flores, Marco Antonio Vasquez, y todos aquellos que me proporcionaron su apoyo en la investigación realizada para que esta, llegara a buen puerto.

A todos mis amigos, Yesiquita, Idiota, Momo, Rosa, por todos esos momentos de alegría y distracción que me llevaron a estar más fresco como lechuga para continuar con la investigación.

GRACIAS A TODOS!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

Índice Temático

Resumen.....	1
Introducción	3
Objetivos	6
Capítulo I. Óxido de Zinc (ZnO).....	7
I.1. Aspectos generales del ZnO	7
I.2. Propiedades físicas	8
I.2.1. Estructura cristalina	8
I.3. Propiedades mecánicas.....	10
I.4. Propiedades eléctricas	11
I.5. Métodos de obtención	11
I.5.1. Crecimiento en volumen	11
I.5.2. Crecimiento epitaxial o de capas delgadas	12
I.6. Aplicaciones Tecnológicas	12
Referencias	14
Capítulo II. Técnicas: Depósito y caracterización	16
II.1 Depósito	16
II.1.1 Depósito por láser pulsado (PLD)	16
II.1.1.1 Depósito por láser pulsado con dos pulsos.....	18
II.1.2 Erosión Catódica o Sputtering.....	19
II.2 Caracterización	21
II.2.1 Fotoacústica	21
II.2.1.1 Surgimiento y desarrollo	21
II.2.1.2. Descripción Teórica	25
II.2.1.3. Fotoacústica por láser pulsado	27
II.2.2 Rayos X (XRD)	30
II.2.3 Perfilometría	31
II.2.4 Espectroscopia por energía dispersiva (EDS)	32
II.2.5 Fotoluminiscencia	32
II.2.6 Efecto Hall	33
II.2.7 Espectroscopia de absorción UV - VIS.....	36
Referencias	38

Capítulo III. Metodología.....	44
III.1. Materiales	44
III.2 Aparatos	44
III.2.1. Depósito	44
III.2.1.2. Sputtering.....	45
III.2.2. Caracterización.....	45
III.2.2.1. Rayos X	45
III.2.2.2. Perfilometría	46
III.2.2.3. Espectroscopia por energía dispersiva.....	46
III.2.2.4. Fotoluminiscencia	46
III.2.2.5. Efecto Hall	46
III.2.2.6. UV - VIS.....	46
III.2.2.7. Fotoacústica	46
III.3. Procedimiento	46
III.3.1. Depósito por láser pulsado	46
III.3.1.1. Películas delgadas de ZnO y ZnO:Mn.....	46
III.3.1.2. Películas delgadas de BaTiO ₃	49
III.3.1.3. Multicapas.....	49
III.3.2 Caracterización de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Mn depositadas por medio de PLD	50
III.3.2.1 Rayos X	50
III.3.2.2 Perfilometría	50
III.3.2.3 Espectroscopia por energía dispersiva.....	51
III.3.2.4 Fotoluminiscencia	52
III.3.2.5 Efecto Hall	52
III.3.2.6 UV - Vis	52
III.3.2.7 Fotoacústica	53
III.3.3 Depósito por medio de erosión catódica de la película delgada de ITO.....	54
III.3.4 Caracterización fotoacústica de las películas delgadas de ITO y BaTiO ₃	55
Referencias.....	56
Capítulo IV. Resultados y Discusión	58

IV.1 Depósito por láser pulsado	58
IV.2 Caracterización de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Mn depositadas por medio de láser pulsado	59
IV.2.1 Rayos X	59
IV.2.2 Perfilometría	61
IV.2.3 Espectroscopia por Energía Dispersiva	62
IV.2.4 Fotoluminiscencia	63
IV.2.5 Efecto Hall	64
IV.2.6 UV - VIS.....	65
IV.2.7 Fotoacústica por laser pulsado	67
IV.2.8 Comparaciones	68
IV.2.8.1 Influencia del sustrato.....	69
IV.2.8.2 Influencia del láser	72
IV.2.8.3 Influencia de la presión parcial de oxígeno	75
IV.3 Depósito por medio de erosión catódica de la película de ITO	77
IV.4 Caracterización fotoacústica de la película delgada de BATiO ₃	78
IV.5 Caracterización fotoacústica de las multicapas	80
Referencias.....	82
Conclusiones generales.....	85
Trabajo a futuro	88

Índice de Figuras

Figura 1.1. Estructura cristalina del ZnO. Átomos: grises = zinc, negros = oxígeno	8
Figura 1.2. Estructuras cristalinas del ZnO: (a) sal de roca cúbica (b) blenda de zinc cúbica (c) wurzita hexagonal. Esferas grises y negras representan átomos de Zn y O respectivamente	9
Figura 1.3. ZnO con estructura Wurzita (a) cuatro átomos en la celda unitaria (dos de cada tipo) (b) coordinación tetraedral (c) simetría hexagonal con los parámetros de red “a” y “c” (d) vista aérea de (c).....	9
Figura 2.1. Esquema experimental de la cámara de vacío.....	17
Figura 2.2. Arreglo de las variantes de operación de depósito con dos láseres	18
Figura 2.3. Esquema básico de un sistema de erosión catódica con electrodos planares	20
Figura 2.4. Generación de regímenes por incidencia láser: a) Termoelástico b) Ablación.....	22
Figura 2.5. Esquema de la generación del método fotoacústico	28
Figura 2.6. Señal Fotoacústica. T_i = tiempo de arribo, p - p = pico a pico, Max = 1er. pico, Min = 1er mínimo	28
Figura 2.7. Modelo para las funciones de correlación	29
Figura 2.8. Esquema del cumplimiento de la ley de Bragg para un ángulo θ	31
Figura 2.9. Transiciones radiativas típicas observadas por fotoluminiscencia. E_c = Banda de conducción, E_v = Banda de valencia, E_d = Nivel de energía donador y E_a = nivel de energía aceptor	33
Figura 2.10. Esquema general del Efecto Hall.....	34
Figura 2.11. Muestra de forma irregular, para las mediciones de Hall.....	35
Figura 2.12. Proceso de absorción - transmisión en una muestra de espesor d	36
Figura 3.1. Configuración blanco - substrato a) vista aérea b) vista lateral.....	47
Figura 3.2. Vista superior de la configuración de los láseres (1 y 2) y la cámara de depósito. DH: Divisor de Haz conformado por una placa de cuarzo, ME: Medidor de energía, L1: lente de 50 cm de distancia focal, L2: Lente de 50 cm de distancia focal, E: Espejo, GP: Generador de pulsos con retardo variable.....	48
Figura 3.3. Esquema representativo del proceso de análisis de difracción de rayos X	50
Figura 3.4. Esquema general de la obtención del espesor de las películas delgadas	51
Figura 3.5. Diagrama de bloques del proceso de espectroscopia por energía dispersiva	51
Figura 3.6. Esquema del sistema experimental de fotoluminiscencia.....	52
Figura 3.7. Esquema de las mediciones de Hall por medio del método de Van der Pauw.....	52
Figura 3.8. Esquema del proceso de obtención de los espectros de absorción y transmisión.....	53
Figura 3.9. Esquema del diseño experimental empleado para las mediciones fotoacústicas, SR=sistema de refrigeración, PZT=sensor piezoeléctrico.....	54
Figura 3.10. Equipo de erosión catódica	55
Figura 4.1. Difractogramas de las películas de ZnO con distintos tiempos de depósito: rojo (50 minutos), negro (25 minutos)	59
Figura 4.2. Difractograma de los depósitos realizados	60

Figura 4.3. Acercamiento al plano (002)	61
Figura 4.4. Incorporación de Mn con respecto al retraso entre láseres. Retraso: muestra 1 = 0 μ s, muestra 2 = 5 μ s, muestra 3 = 10 μ s y muestra 4 = 1000 μ s.....	62
Figura 4.5. Espectros de fotoluminiscencia de las películas de ZnO y ZnO:Mn con distintos retrasos entre láseres.....	64
Figura 4.6. Espectros de absorción de las películas de ZnO y ZnO:Mn	66
Figura 4.7. Espectros de transmitancia de las películas de ZnO y ZnO:Mn.....	66
Figura 4.8. Análisis fotoacústico de las películas delgadas de ZnO (testigo) y ZnO:Mn.....	67
Figura 4.9. Difractogramas de las películas de ZnO depositas por medio de PLD con láser excímero sobre sustratos de vidrio y silicio. Un acercamiento al plano (110) de la estructura blenda en la esquina superior derecha.....	69
Figura 4.10. Análisis de correlación de las películas de ZnO depositadas sobre vidrio y silicio.....	71
Figura 4.11. Gráfica cuantil - cuantil de las distribuciones de los datos de las películas de ZnO depositadas sobre vidrio y silicio	72
Figura 4.12. Difractogramas de las películas de ZnO depositada sobre vidrio empleando Láser excímero —rojo y Nd:YAG —negro.....	73
Figura 4.13. Cambios estructurales del ZnO al emplear dos láseres: Nd:YAG=negro, Excímero=Azul	74
Figura 4.14. Gráfica cuantil – cuantil del ZnO depositado con distintos láseres	74
Figura 4.15. Difractogramas de las películas de ZnO depositadas a distintas presiones de oxígeno	75
Figura 4.16. Análisis fotoacústica de las películas de ZnO depositadas sobre vidrio empleando distintas presiones de oxígeno.....	76
Figura 4.17. Gráficas cuantil - cuantil de las películas de ZnO depositadas a distintas presiones de oxígeno	77
Figura 4.18. Análisis de correlación de la película de BaTiO ₃ depositada sobre vidrio a 100 °C.....	79
Figura 4.19. Análisis de correlación de la película de BaTiO ₃ depositada sobre vidrio a 400 °C.....	79
Figura 4.20. Análisis de correlación de la película de ITO sobre vidrio	80
Figura 4.21. Análisis de correlación de la señal fotoacústica de la película de BaTiO ₃ /ITO.....	81
Figura 4.22. Análisis de correlación de la señal fotoacústica de la película de ZnO:Mn/BaTiO ₃ /ITO	81
Figura 4.23. Esquema de la estructura de un dispositivo electroluminiscente	81

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Propiedades físicas del ZnO	10
Tabla 3.1. Parámetros empleados para el depósito de las películas de BaTiO ₃	49
Tabla 3.2. Parámetros empleados para el depósito de las multicapas.....	49
Tabla 4.1. Espesores del juego de películas	62
Tabla 4.2. Comparaciones específicas.....	63
Tabla 4.3. Propiedades eléctricas resultantes de las películas de ZnO y ZnO:Mn, resistivas $\approx$ Ohms, muy resistivas $\approx 10^2 - 10^3$ Ohms	65
Tabla 4.4. Parámetros de red (a) de la estructura blenda	70

RESUMEN

En el presente trabajo se planteó como objetivo general la obtención de las condiciones de depósito y la caracterización —por separado y conjuntamente— de las películas delgadas de ITO, BaTiO₃, ZnO, ZnO:Mn, las cuales pueden dar lugar al desarrollo de una metodología para obtener celdas electroluminiscentes.

Para esto, se realizaron varios juegos de películas delgadas por medio del depósito por láser pulsado (PLD), y para el caso particular del dopado, se empleó la variante de dos pulsos láser que inciden en distintos blancos, generando así el depósito de la película en conjunto con el dopado. En este punto es importante aclarar, que para la elaboración de la película delgada de ITO se utilizó otra técnica de depósito, ésta, conocida como erosión catódica.

Cada una de las películas de ZnO y ZnO:Mn se caracterizaron por diferentes técnicas para identificar distintas propiedades. A continuación se mencionan cada una de ellas.

- Rayos X: Se empleó para corroborar la cristalinidad de las películas delgadas, en donde cada película presentó una estructura tipo wurzita, orientada en los planos preferenciales (002) y (004).
- Perfilometría: Se midió el espesor de las películas, encontrando que todas se hallaban en el intervalo de 100 - 150 nm
- EDS: Esta técnica se utilizó para conocer el porcentaje de incorporación del elemento dopante en la estructura de la película delgada. Debido a que se sabe que el depósito no es homogéneo al emplear PLD como método, se utilizó un diseño estadístico con la intención de reducir al máximo la variabilidad. Se identificó una tendencia negativa en las películas, esto es, a mayor retraso entre láseres menor incorporación del elemento dopante. Para reconocer si las diferencias entre los promedios de incorporación eran estadísticamente significativos, se aplicó una prueba de hipótesis no paramétrica (debido a que los datos no seguían una distribución normal) y de comparaciones específicas
- Fotoluminiscencia: Se realizó un barrido en el intervalo de longitud de onda de 350 - 400 nm a todas las películas delgadas, encontrando una influencia directa de la incorporación del elemento dopante respecto a la emisión de luz
- Efecto Hall: Se midió la resistividad, movilidad y densidad de portadores de cada una de las películas delgadas, encontrando que éstas continuaron siendo

semiconductoras independientemente del porcentaje de incorporación del elemento dopante

- Espectroscopia UV - VIS: Por medio de esta técnica, se analizaron los espectros de absorción de cada una de las películas delgadas, encontrando que éste es constante en todo el intervalo
- Fotoacústica: En la investigación, esta técnica de caracterización es la de mayor relevancia, ya que a partir del empleo de la misma, es posible identificar cambios estructurales en las películas delgadas aunque se encuentren en un porcentaje diminuto, como lo fue la detección de la fase blenda a 300 °C en las películas de ZnO, y la afectación de la incorporación del elemento dopante a dicha fase.

La película delgada de BaTiO₃ únicamente se caracterizó por medio de fotoacústica con la intención de localizar su temperatura de Curie, la cual se sabe se presenta a 110 °C, situación que se encontró al emplear la temperatura de 400 °C al realizar el depósito.

Finalmente, se caracterizaron fotoacústicamente cada una de las multicapas que integran a la estructura electroluminiscente, esto, con la intención de conocer la influencia en los cambios estructurales al ir colocando película sobre película.

INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc (ZnO), debido a las características particulares que presenta, es uno de los semiconductores más empleados en distintas aplicaciones tecnológicas, como lo son: transductores piezoeléctricos, celdas solares, sensores químicos, varistores, catálisis, recubrimientos ópticos y materiales fotovoltaicos [1,2,3]. Éste, tiene una conductividad de tipo n, lo que permite sin dificultad la formación de estructuras de heterounión mediante el dopado con una variedad de elementos.

El ZnO cristaliza en cuatro fases estructurales: 1) Tipo Wurzita (B4), la más estable a temperatura ambiente debido a su ionicidad [4], 2) blenda (B3), que puede ser generada únicamente al emplear sustratos cúbicos en el depósito [5,6], 3) sal de roca (B1) y 4) cloruro de cesio (B2), fases que se han encontrado únicamente al emplear altas presiones ≈ 9 y 260 GPa respectivamente [3,6,8].

Se han utilizado distintos métodos de depósito para la producción de películas delgadas de ZnO [9,10]. En la presente investigación, se empleó el depósito por láser pulsado ("pulsed laser deposition", PLD) y su variante con dos pulsos láser, esto, para poder variar in-situ la cantidad de elemento dopante que se integra en la estructura. Una de las ventajas que presenta la técnica de PLD, es el espesor de las películas resultantes, siendo del orden de 100 – 150 nm, característica indispensable para las distintas etapas que involucran al dispositivo electroluminiscente.

En la literatura [11-13] se reportan diversas investigaciones acerca de la elaboración de películas delgadas de ZnO por medio de la técnica PLD, donde se ha detectado claramente la fase tipo Wurzita característica del material, pero no hay evidencia alguna de cualquiera de las otras tres fases mencionadas anteriormente. Motivo por el cual se creó que al emplear el método de caracterización denominado fotoacústica por láser pulsado, donde su característica principal es la alta sensibilidad a detectar cambios estructurales, podría observarse la presencia de alguna de estas fases.

El método fotoacústico que se emplea en el presente trabajo [14], utiliza láseres de pulsos cortos (ns), así como sensores piezoeléctricos para detectar las señales. Al emplear pulsos cortos es posible excitar un amplio espectro de vibración de la muestra, de modo que se puede obtener información en varias regiones del espectro en frecuencia, dependiendo del sensor piezoeléctrico utilizado.

El análisis de las mediciones fotoacústicas se obtiene correlacionando las distribuciones de las señales tomadas en tiempo real y graficando sus máximos. Esto es, se correlaciona la

distribución de la temperatura $i - \text{ésima}$, con la distribución la temperatura $i - \text{ésima} + 1$, y se grafica el máximo de correlación, dicho procedimiento se realiza sucesivamente hasta correlacionar el máximo de todas las distribuciones de las temperaturas tomadas, si la correlación es igual a 1, no existe cambio en el material a dicha temperatura, sin en cambio, si la correlación es menor que 1, entonces el material sufrió algún cambio.

La presente tesis está dividida en cuatro capítulos: *El capítulo I*, aborda lo referente al óxido de zinc, desde sus características generales, estructuras cristalinas, propiedades físicas, mecánicas y eléctricas, hasta las diversas aplicaciones en distintos ámbitos. *El capítulo II*, menciona las técnicas de depósito empleadas para realizar las películas delgadas, así como una descripción detallada de cada una de las técnicas de caracterización utilizadas. En el *capítulo III*, se presenta la descripción detallada de los pasos realizados para el depósito y caracterización de la películas delgadas. Finalmente, en el *capítulo IV*, se describen y analizan los resultados obtenidos en cada una de las técnicas de caracterización empleadas, dándole mayor énfasis a aquellos obtenidos por medio de fotoacústica por láser pulsado. Al final de cada capítulo se presenta la bibliografía pertinente.

Referencias

- [1] C. Jagadishand S.J. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications, 1st edition, Elsevier, Oxford (2006)
- [2] C. Klingshirn, Phys. Stat. Sol. b244, (2007) 3027-73
- [3] Ü. Özgür, Y. I. Alivoy, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V.Avrutin, S.J.Cho,and H.Morkoc, J.Appl. Phys. 98, (2005) 041301
- [4] R. J. Guerrero, N. Takeuchi, Phys. Rev. B. 66 (2002) 205205
- [5] H. Morkoc, Ü. Özgür, Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Winheim, 2009
- [6] D. Maouche, F.S. Saoud, L. Louail, Mater. Chem. Phys. 106 (2007) 11-15
- [8] A.B.M. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 550
- [9] A. Pérez-Pacheco, C. Prieto, R. Castañeda-Guzman, J. García-Lopez, Thin Solid Films 517 (2009) 5415-5418
- [10] M.Olvera, R. Asomoza, Sens. Actuators B, (1997) 45, 49
- [11] Z.G. Zhang, F. Zhou, X.Q. Wei, M. Liu, G. Sun, C.S. Chen, C.S. Xue, H.Z. Zhuang, B.Y. Man, Physica E 39 (2007) 253-257
- [12] M. Suche, S. Christoulakis, M. Katharakis, N. Vidakis, E. Koudoumas, Thin Solid Films 517 (2009) 4303-4306
- [13] S. Ventachalam, Y. Kanno, S. Velumani, Vacuum 84 (2010) 1199-1203
- [14] A. Pérez-Pacheco, R. Castañeda-Guzman, C. Oliva-Montes de Oca, A. Esparza-García, S.J. Pérez-Ruiz, Appl. Phys. A. (2011) 699-704

OBJETIVOS

Objetivo general

Obtener las condiciones de depósito y caracterizar las películas de ITO, BaTiO_3 , ZnO, ZnO:Mn, por separado y conjuntamente, que pueden dar lugar al desarrollo de una metodología para obtener celdas electroluminiscentes.

Objetivos específicos

- Estudiar las condiciones y propiedades de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Mn sobre vidrio y silicio
- Analizar la influencia del sustrato —vidrio y silicio—, láser y presión parcial de oxígeno en los cambios estructurales detectados por fotoacústica en las películas de ZnO
- Desarrollar las condiciones necesarias para obtener una película delgada de ITO como material conductor transparente por medio de erosión catódica, y compararlas con uno comercial
- Registrar las condiciones y propiedades requeridas de la película delgada de BaTiO_3 depositada en vidrio
- Reconocer las condiciones y propiedades de cada una de las multicapas que integran a una celda electroluminiscente

Capítulo I. Óxido de Zinc (ZnO)

En el presente capítulo se estudia al óxido de zinc, desde sus características generales, tipos de técnicas de depósito, estructuras que se presentan en el material en función del sustrato y presiones empleadas, propiedades físicas, mecánicas, eléctricas, y las diversas aplicaciones del material en distintos ámbitos. Es importante mencionar la relevancia que ha adquirido dicho material, gracias a la vasta gama de propiedades que presenta, razón por la cual en la presente investigación se empleó como material activo para el estudio de las distintas etapas que integran a un dispositivo electroluminiscente.

I.1. Aspectos generales del ZnO

El óxido de zinc —cuyo nombre mineral es zincite— es un material semiconductor de la familia II-VI de gran interés en la investigación debido a las propiedades que presenta, como lo son: una banda de energía prohibida de 3.37 eV, transparencia, alta sensibilidad electroquímica, energía de banda del excitón de 60 meV, abundancia en la naturaleza, nula toxicidad, control de la resistividad (en un intervalo de 10^{-3} a $10^{-5} \Omega \text{ cm}$) entre otras [1].

Éste ha sido estudiado durante muchos años, aunque en la última década ha despertado el interés de los científicos e investigadores debido a la mejora del entendimiento teórico y con esto, la esperanza de la generación de nuevas aplicaciones, como lo pueden ser: celdas solares, sensores de gas en forma de película delgada, varistores, en nanotecnología, láseres en la región ultravioleta y visible, fabricación de mono-cristales de alta calidad y el depósito de películas epitaxiales [2,3,4].

El ZnO tiene una conductividad del tipo n, lo que permite sin dificultad la formación de estructuras de heterounión mediante el dopado con una variedad de elementos del grupo III (Ba, Ga, Al). También es utilizado para formar compuestos ternarios dopándolo con elementos del grupo II (Be, Mg, Cd).

Cabe señalar que el ZnO ocupa ya un lugar envidiable en el mercado industrial. Decenas de miles de toneladas de ZnO son producidas industrialmente cada año para ser utilizadas en la industria del caucho (36 %), en la industria cerámica (26 %), en la industria química (desulfuración de gases, la fabricación de estearatos, fosfatos, 20 %), como elementos de traza en la alimentación animal (12 %), en la pintura (3 %) y el 3 % restante se utiliza para diferentes aplicaciones, como lo es: en la electrónica (ferritas, varistores), extremos de los fósforos, en la industria farmacéutica (propiedades fungicidas del ZnO para problemas en la piel, etc.) [5].

I.2. Propiedades físicas

I.2.1. Estructura cristalina

La unión química característica del ZnO se encuentra entre covalente y iónico. La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno genera una gran ionicidad, convirtiéndolo en uno de los elementos más iónicos de la familia [6]. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea la hexagonal tipo wurzita. Debido a los vínculos entre los átomos de Zn y O, las dos parejas de unión de los iones se denotan como Zn^{2+} y O^{2-} [7,8].

En la Figura 1.1 se muestra la estructura cristalina del ZnO. En condiciones ambientales, la fase termodinámicamente más estable es la estructura hexagonal wurzita —B4, grupo espacial $\text{P6}_3\text{mc}$ —, la cual se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y de zinc apilados a lo largo del eje “c”, con un desplazamiento entre ellos de 0.38 c, siendo “c” su parámetro de red en la dirección vertical. Los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son: $a = 3.253$ y $c = 5.213 \text{ \AA}$, con una proporción $c/a = 1.60 \text{ \AA}$ [9].

Figura 1.1. Estructura cristalina del ZnO. Átomos: grises = zinc, negros = oxígeno [10]

Adicionalmente a la fase wurzita, se sabe que el ZnO cristaliza en otras dos estructuras cúbicas: zinc-blenda y sal de roca —véase Figura 1.2. Para obtener la fase sal de roca es necesario emplear altas presiones ($\approx 9 \text{ GPa}$), mientras que para la fase zinc-blenda, un sustrato cúbico tiene que ser empleado para el crecimiento [11,12,13]. Los cálculos teóricos indican que una cuarta estructura, cloruro de cesio cúbico —B2—, se puede

generar al emplear presiones extremadamente altas — ≈ 260 GPa—, aunque esta fase aún no se ha observado experimentalmente.

Figura 1.2. Estructuras cristalinas del ZnO: (a) sal de roca cúbica (b) blenda de zinc cúbica (c) wurzita hexagonal. Esferas grises y negras representan átomos de Zn y O respectivamente [14]

La celda unitaria de la estructura Wurzita tiene cuatro átomos, dos de cada especie, y cada átomo está coordinado tetraédricamente. La red tiene simetría hexagonal y está caracterizada por los parámetros de red “a” y “c” —véase Figura 1.3. El volumen de la celda unitaria es aproximadamente $47.6 \text{ \AA}^3$, de esta forma, el ZnO tiene cerca de 8.4×10^{22} átomos/cm³.

Figura 1.3. ZnO con estructura Wurzita (a) cuatro átomos en la celda unitaria (dos de cada tipo) (b) coordinación tetraedra (c) simetría hexagonal con los parámetros de red “a” y “c” (d) vista aérea de (c) [15]

Como en cualquier semiconductor, los defectos puntuales afectan las propiedades eléctricas y ópticas del ZnO. Existen dos sitios intersticiales posibles en el ZnO tipo wurzita: uno que está coordinado de manera tetraédrica y el otro de manera octaédrica.

Los dos defectos más comunes son las vacancias de zinc y oxígeno, los cuales producen una desviación de la estequiometría favorable al zinc en el material. Las vacancias de oxígeno (V_o) tienen una energía de formación menor comparada con la que poseen los intersticios de Zn (Zn_i), por lo que deben existir en mayor cantidad en condiciones de abundancia de Zn [4].

Se han empleado múltiples técnicas para caracterizar al ZnO —rayos X, UV-VIS, Raman, fotoluminiscencia, efecto Hall, fotoacústica, entre otras. En la Tabla 1.1, se muestran un resumen de las principales propiedades.

Tabla 1.1. Propiedades físicas del ZnO

Propiedades	Símbolo (unidades)	Valor	Referencia
Parámetros de la red	a, c (Å)	3.253, 5.213	[9]
Temperatura de fusión	T_f (K)	>2250	[9,14]
Densidad	ρ (kg cm ⁻³)	5675	[9]
Entalpía de formación	ΔH (J mol ⁻¹)	6.5×10^5	[14]
Entropía de formación	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	100	[15]
Calor específico	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	41	[15]
Coeficiente de expansión térmica	α_a, α_c (K ⁻¹)	$6.5 \times 10^{-6}, 3 \times 10^{-6}$	[16]
Conductividad térmica	Λ (W m ⁻¹ K ⁻¹)	0.6	[14]
Módulo de corte	H (GPa)	44	[17]
Constantes elásticas	$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{15}, C_{16}$	20.70, 11.77, 10.61, 20.95, 4.48, 0.45	[9]
Energía de enlace del excitón	E_b (meV)	60	[18]
Masa efectiva de los electrones	m_n	0.28 m_0	[19]

I.3. Propiedades mecánicas

La piezoelectricidad que presenta el ZnO, es la característica mecánica más importante de este material, el origen de dicha propiedad se basa en la estructura cristalina en donde los átomos de oxígeno y los átomos de zinc por estar tetraédricamente unidos dan lugar al desplazamiento de la carga positiva y negativa generada por la presión externa que induce

una distorsión y que traslada los momentos dipolares locales que existen en el cristal. Esta propiedad ha sido ampliamente estudiada con la finalidad de lograr la detección de la fuerza en ondas acústicas y modulares óptico - acústicos [20,21]

I.4. Propiedades eléctricas

El ZnO posee una alta resistividad atribuida a la influencia de la incorporación de las moléculas de oxígeno entre las caras cristalinas que se obtienen durante el proceso de crecimiento, creando una barrera de potencial en estas zonas que producen un efecto negativo sobre el proceso de conducción. Su conductividad se atribuye a una desviación de la estequiometría de las películas dada por la falta de oxígeno o por un exceso de zinc en la red cristalina. Sin embargo, se tienen películas de ZnO de baja resistividad que se han usado en la fabricación de celdas solares como contactos conductores transparentes.

Otra propiedad que presenta el óxido de zinc, es su conductividad tipo n, ocasionada por la formación de defectos nativos como vacancias de oxígeno y zinc intersticial. En función del método de crecimiento empleado, la concentración de portadores varía entre 10^{16} y 10^{17} cm^{-3} [22] y la movilidad de electrones de 130 hasta $205 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente [23].

I.5. Métodos de obtención

Éste depende de la aplicación para la cual se requiera al ZnO. A continuación se mencionarán diferentes técnicas que generan diversos tipos de crecimiento. Existen dos tipos: el crecimiento en volumen y el crecimiento epitaxial.

I.5.1. Crecimiento en volumen

Es ideal para la obtención de monocristales de alta calidad, esta técnica utiliza las siguientes formas de crecimiento:

a) Crecimiento por tratamiento hidrotérmico: Se refiere a las reacciones heterogéneas en medio acuoso utilizando temperaturas superiores a 100°C y una presión de 1 bar.

b) Crecimiento por fusión: Consiste en colocar en una cápsula de cuarzo de fondo cónico la aleación del material que se requiera, calentar por encima de su temperatura de fusión y enfriarla muy lentamente a través de un gradiente de temperatura determinado.

c) Crecimiento en fase vapor: Se utiliza para producir estructuras de alta pureza y de alto rendimiento de materiales sólidos. El proceso consiste en suministrar uno o más

precursores volátiles, que reaccionan o se descomponen en la superficie del sustrato para producir el depósito.

I.5.2. Crecimiento epitaxial o de capas delgadas

Para obtener películas delgadas se pueden emplear distintas técnicas de depósito en función de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas que se quieran obtener.

Técnicas electroquímicas: Son métodos experimentales desarrollados para estudiar los fenómenos químicos y físicos que van asociados con la transferencia de electrones en la interface de un electrodo y la disolución [24].

Técnicas de depósito químico por fase de vapor: Método empleado para producir películas delgadas por condensación del material evaporado sobre diversas superficies [24].

Técnicas de oxidación: Consiste en oxidar la superficie del sustrato en una atmósfera rica en oxígeno y a temperaturas elevadas — 800 - 1100 °C [24].

Proceso sol - gel: Se forma una red de óxido a través de reacciones de policondensación — reacciones químicas en donde el polímero se origina mediante sucesivas uniones entre monómeros que forman moléculas condensadas durante el proceso de unión— de un precursor molecular en medio líquido [24].

Técnicas de crecimiento epitaxial utilizando haces moleculares: Es utilizado para obtener cristales que se lleva a cabo en vacío y a una baja velocidad de sedimentación. Este método requiere el control preciso de impurificación múltiple y de depósito de capas muy delgadas [24].

Depósito por láser pulsado: Como su nombre lo indica, se utilizan láseres para la ablación del blanco, éstos pueden estar en la región ultra violeta (UV), Visible (V) o Infrarrojo (IR). Las películas generadas son muy delgadas —del orden de 100 nm—, característica que no se puede obtener con otra técnica de depósito [24].

I.6. Aplicaciones Tecnológicas

Debido a las excelentes propiedades físico - químicas, eléctricas, estabilidad química, abundancia, inocuidad y procesamiento económico que presenta el ZnO, éste tiene una amplia gama de aplicaciones, como lo son:

- En la manufactura de caucho, en donde el ZnO activa la vulcanización, con el fin de volverlo más duro y resistente al frío. Es utilizado en los neumáticos de los autos

para evitar la deformación al contacto con el asfalto, debido a su conductividad térmica [25]

- En la manufactura del hormigón, en donde es utilizado para disminuir el tiempo de protección y procesamiento contra el agua. También es utilizado como pigmento blanco por su capacidad de filtrar y proteger contra la radiación solar UVA (longitud de onda entre 320 - 400 nm) y UVB (longitud de onda entre 280 - 320 nm) [25].
- Como recubrimiento anticorrosivo para el hierro galvanizado para que conserve su flexibilidad y adherencia sobre superficies [25]
- Se utiliza como semiconductor en los LEDS, electrodos transparentes, cristales líquidos, para el uso en dispositivos acústicos de transparencia electrónica, sensores de gases [24]
- Como material activo en las películas delgadas y en la fabricación de dispositivos emisores de luz [25]
- En la elaboración de varistores, celdas solares y películas conductoras transparentes [25]

Referencias

- [1] B. Ismail, M. Abaab, B. Rezing, Thin Solid Films. (2001) 383, 92
- [2] C. Jagadishand, S.J. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications, 1st edition, Elsevier, Oxford (2006)
- [3] C. Klingshirn, Phys. Stat. Sol. b. (2007) 244, 3027-73
- [4] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho and H. Morkoc, J. Appl. Phys. (2005) 98, 041301
- [5] N. Norbert, T. Evgenii, Zinc Oxide - A material for Micro and Optoelectronic Applications, Springer, 2005
- [6] A. Filipetti, V. Fiorentini, G. Capellini, A. Bosin, Phys. Rev. B, (1999) 59, 8026
- [7] J. R. Chelikowsky and J. K. Burdett, Phys. Rev. Lett. (1986) 56, 961-4
- [8] U. Philipose, S.V. Naira, S. Trudel, C.F. de Souza, S. Aouba, R. H. Hill and H.E. Ruda, Appl. Phys. Lett. (2006) 88, 263101
- [9] O. Madelung, Semiconductors - Basic Data, Springer (1996)
- [10] R. Baca, Desarrollo de una estructura electroluminiscente activada con corriente alterna de película delgada a base de ZnO:Zn, Tesis doctoral, Cinvestav, 2011
- [11] C.H. Bates, W.B. White, and R. Roy, Science. (1962) 137, 993
- [12] J. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, Phys. Rev. B. (2004) 69, 094306
- [13] A.B.M.A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.W. Ok, T.-Y. Seong, Appl. Phys. Lett. (2000) 76, 550
- [14] M. Mercedes, Preparación electroquímica de capas nanoestructuradas de ZnO para aplicaciones fotovoltaicas, Tesis doctoral, Universidad politécnica de valencia, 2012
- [15] M. Schumm, ZnO - based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloyin, doping, and nanostructures, Sigillum Universitatis herbipolensis, 2008
- [14] CRC Handbook of Chemistry and Physics 67th Edition, CRC Press, Inc. Florida (1986)
- [15] Base de datos "TAPP: Thermomechanical and Physical Properties", ESM software (1998)
- [16] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner, Materials Today (2004) 34

- [17] R.G. Munro “Elastic Moduli Data for Polycrystalline Ceramics”, NISTIR (2002) 6853
- [18] D.W. Palmer, www.semiconductors.co.uk (2004)
- [19] H.H. Chang, H.Y. Ueng, H.L. Hwang, Mat. Sci. Semicon. Proc. (2003) 6, 401
- [20] M. Catti, Y. Noel, R. Dovesi, J. Phys. Chem. (2003) 64, 2183
- [21] J. Molarius, J. Kaitila, T. Pensala, M. Ylilammi, J. Mater. Sci. Mater. El. (2003) 14, 431
- [22] Y. Lubianiker, I. Balberg, Phys. REv. Lett. (1997) 78, 2433
- [23] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch, Sol. State Commun. (1998) 399
- [24] M.Olvera, R. Asomoza, Sens. Actuators B, (1997) 45, 49
- [25] L. Wang, Materials Today, (2004) 26

Capítulo II. Técnicas: Depósito y caracterización

En el presente capítulo se aborda, en primera instancia, la descripción de las dos técnicas de depósito empleadas para producir películas delgadas, siendo estas: depósito por láser pulsado —"pulsed laser deposition", PLD— y Erosión catódica —Sputtering. Posteriormente, se hace una descripción detallada de cada una de las técnicas de caracterización utilizadas, dándole mayor énfasis a la técnica de caracterización denominada fotoacústica por láser pulsado, debido a que esta representa el mayor aporte de innovación en la presente investigación.

II.1 Depósito

II.1.1 Depósito por láser pulsado (PLD)

El empleo de esta técnica inició en el año de 1960, cuando Theodore Maiman construye el primer láser pulsado utilizando un cristal de rubí como medio activo [1]. Algunos años después, los distintos investigadores que se habían avocado al estudio de esta técnica, descubren que al emplear un láser pulsado de alta intensidad y enfocarlo sobre un material, éste es capaz de producir plasma. Es así, como Brech y Cross en el año de 1962 muestran el primer plasma inducido por láser sobre una superficie [2].

Distintos grupos de investigación [3, 4, 5] se han dedicado al depósito de películas delgadas a partir del empleo de un láser pulsado —PLD.

La técnica de PLD empleada en la presente investigación consiste en utilizar pulsos láseres de duración aproximada de 5 - 7 ns, los cuales son enfocados con una densidad de energía de 1 a 5 J/cm² en la superficie del blanco. Dichos pulsos son dirigidos hacia la cámara de vacío, atravesando una ventana —cuarzo— no absorbente en la longitud de onda utilizada en la luz láser, e incidiendo en el blanco, de manera que lo vaporiza, formando una nube visible luminosa —pluma. Véase Figura 2.1.

Figura 2.1. Esquema experimental de la cámara de vacío [6]

La pluma es un plasma en expansión formado por las especies eyectadas desde el blanco —átomos, electrones, iones, moléculas. La calidad de la película está determinada por la interacción entre la pluma y el sustrato. Esta interacción depende de los siguientes parámetros: tasa de depósito (usualmente del orden de 1 - 10 nm por pulso), energía del pulso, presión, tipo de gas ambiente, frecuencia de los pulsos del láser, temperatura del sustrato y distancia entre blanco - sustrato.

Una de las variables importantes a considerar al momento de hacer el depósito, es el gas que se encuentre dentro de la cámara de vacío, ya que, en función de éste, se podrá reproducir la estequiometría del blanco en las películas, y además, tiene una gran influencia en la energía cinética, distribución espacial e incluso en el tipo de especies presentes en el plasma, lo cual a su vez determina la morfología, composición y estructura de las películas [6]. También, es importante considerar la tasa de depósito, debido a que en función de ella, se obtiene la composición final de la película —calidad cristalina y morfología superficial.

Es importante mencionar que para evitar fracturas en el blanco debido al calentamiento de su superficie por la llegada de los pulsos del láser, se utiliza generalmente un porta blanco giratorio que permite cambiar la región en la cual incide la radiación láser, y de esta forma, se distribuye el gasto del blanco.

Se puede resumir en tres etapas el crecimiento de películas delgadas a partir del empleo de la técnica de PLD:

1. La vaporización del blanco por consecuencia de la interacción con los pulsos láser —produciendo una pluma altamente direccionada hacia adelante del blanco en una trayectoria normal a él.

2. El viaje de la pluma para ser depositada en el sustrato, involucrando una interacción física y química con el gas ambiente.
3. El material evaporado se condensa en un sustrato, en donde la película delgada nuclea y crece.

II.1.1.1 Depósito por láser pulsado con dos pulsos

En la Figura 2.2, se muestran las dos variables que existen en el depósito con dos láseres. A continuación se describe detalladamente cada una de ellas.

a) La primera es conocida como depósito por láser pulsado con haz cruzado ("cross beam pulsed laser deposition", CB - PLD)— Figura 2.2a. En esta variante, dos blancos están colocados tan cercanamente entre sí que las plumas de ablación láser colisionan e interaccionan una con otra —dependiendo de la sincronización entre los pulsos láser—, y las especies ligeras (átomos, iones y moléculas), son redirigidas hacia un sustrato colocado fuera de los patrones direccionales de ambas plumas. La idea de hacer colisionar las plumas fue inicialmente propuesto por Gapanov [7] , en la década de los 80.

Hoy en día, debido a la investigación que se ha continuado realizando con respecto a esta variante, se sabe, que las macropartículas pesadas son eyectadas de la superficie del blanco ablacionado, contrario a lo pensado en esos años, esto es que las macropartículas pesadas eran generadas por la condensación del material.

b) La segunda se denomina depósito por láser pulsado en paralelo ("dual-beam pulsed laser deposition", DB-PLD), en esta variante inciden dos pulsos laser en distintos blancos, los cuales están colocados paralelamente entre sí —Figura 2.2b. Un retardo variable puede utilizarse entre uno y otro láser durante el proceso de ablación.

Figura 2.2. Arreglo de las variantes de operación de depósito con dos láseres [6]

Es importante mencionar, que en la presente investigación se empleó la variante de ablación DB-PLD para la realización del dopado de ZnO con Mn —ZnO:Mn.

A consecuencia de la variabilidad entre los resultados de los depósitos de ZnO:Mn reportados [8, 9, 10], se obtuvieron condiciones propias de depósito, tomando en cuenta que las características de la película dependen fuertemente de la distribución y concentración del elemento dopante.

II.1.2 Erosión Catódica o Sputtering

El proceso de erosión catódica, comúnmente conocido como sputtering, fue descubierto hace más de 150 años por W. R Grove en el año de 1852 [11], el término sputtering, engloba a un gran número de técnicas, que van desde la simple descarga DC —corriente directa— en materiales conductores al más sofisticado de los magnetrones funcionando en RF —radio frecuencia.

La técnica consiste básicamente en el bombardeo de partículas energéticas, las cuales pueden ser: iones, átomos neutros, neutrones, electrones o fotones, sobre un sólido —llamado blanco.

Dependiendo de la energía cinética de las partículas que bombardean al blanco, se generará una erosión del material —en forma de vapor—, donde los átomos desprendidos se depositarán sobre un sustrato para formar láminas delgadas o recubrimientos.

La técnica de sputtering presenta ciertas ventajas en comparación con otras técnicas de depósito, como lo son: su versatilidad, flexibilidad, distintas posibilidades de personalización, los depósitos se pueden hacer a temperatura ambiente, entre otras. Su uso es ampliamente extendido a la industria de semiconductores, de medios de grabación, automotriz, cristalería, fabricación de sensores o sistemas ópticos.

El proceso físico de erosión catódica ocurre en el interior de una cámara de vacío, en donde se encuentran dos electrodos —cátodo (-) y ánodo (+)—, separados por un gas a baja presión —generalmente argón [12]. El material que se desea depositar, llamado blanco, se coloca sobre el cátodo mientras que el sustrato es ubicado enfrente de él con la intención de que intercepte el flujo de especies erosionadas. El bombardeo que se produce en el blanco ocurre debido a la generación de un voltaje DC (corriente directa) aplicado a los electrodos —véase Figura 2.3.

Figura 2.3. Esquema básico de un sistema de erosión catódica con electrodos planares [12]

Al momento de producirse la descarga eléctrica los átomos del gas comienzan a ionizarse, aparecen partículas con carga eléctrica (iones y electrones) y se genera un plasma. Los iones positivos del plasma son acelerados hacia el blanco, produciendo un bombardeo en su superficie. Los átomos desprendidos, viajan a la superficie del sustrato y ahí se condensan.

Dependiendo de la energía de los iones que llegan al blanco pueden ocurrir diferentes fenómenos:

- El ion puede ser reflejado y probablemente, neutralizado en el proceso
- El impacto del ion puede producir la expulsión de un electrón del blanco, este se denomina electrón secundario
- El ión puede llegar a ocultarse en el blanco, es decir, se presenta el fenómeno de implantación del ion
- El impacto del ion puede producir algún tipo de reestructuración en el blanco
- El impacto del ion puede provocar una serie de colisiones entre átomos del blanco, produciendo la expulsión de uno de estos, llevándose a cabo el proceso de sputtering

Los valores de las energías de los iones durante el bombardeo típicamente se encuentran entre 100 a 1000 eV, mientras que las energías desprendidas del blanco están de 10 a 40 eV [13]. Es importante mencionar que la energía de los iones incidentes se pierde en forma de calor en el blanco y solo un 5 % se trasmite a las partículas secundarias, de forma que la relación entre las partículas desprendidas, los electrones secundarios emitidos y los iones secundarios es de 100:10:1 [14].

II.2 Caracterización

II.2.1 Fotoacústica

II.2.1.1 Surgimiento y desarrollo

A finales del siglo XIX (1880), Graham Bell descubrió el efecto fotoacústico [15,16], el cual consiste básicamente en la generación de señales acústicas en materiales después de una excitación con luz modulada. Bell utilizó la luz solar modulada con un disco perforado y detectó la respuesta con un altavoz.

Investigaciones posteriores fueron mejorando dicha técnica hasta llegar a lo que se conoce actualmente como técnica convencional (microfónica) en la cual no se detecta el calor directamente, sino el efecto de calentar el aire encerrado en celdas —celdas fotoacústicas— en la parte posterior del material a medir. Este calor moverá la superficie posterior del material generando regiones de condensación – rarefacción en el aire encerrado en la celda, este efecto se traducirá en una onda acústica que podrá ser detectada con un micrófono en la región del audio.

Sin embargo el problema que existe al detectar el sonido con un micrófono es que los acoplamientos acústicos entre el aire caliente y el micrófono —aunque éste sea muy sensible— son malos, por las grandes diferencias entre las impedancias de los equipos. La técnica convencional tiene respuesta en la región del audio por lo que se utilizan micrófonos de electreto [17-19]. Una síntesis de este desarrollo y de los principales modelos teóricos relacionados con la fotoacústica convencional puede encontrarse en las referencias [20,21].

Conforme fue transcurriendo el tiempo, se intentaron dar soluciones al problema de los acoplamientos acústicos sin éxito, y no fue hasta que White [22], en 1963, sugirió la posibilidad de generar ondas elásticas en sólidos por irradiación con láser pulsado, argumentando que con el empleo de este tipo de láseres se simplifica la instrumentación utilizada en la técnica convencional [23,24].

Posteriormente Jackson [25], Tam [26] y Exebarria [27] fueron los primeros en emplear sensores piezoeléctricos (PZT) para detectar ondas mecánicas en fotoacústica. En la actualidad los sensores piezoeléctricos se pueden encontrar desde aquellos que responden en frecuencias de unos cuantos Hz hasta los MHz, además, los sensores pueden utilizarse en un gran número de condiciones experimentales y son fáciles de manejar.

El empleo de láseres pulsados presenta varias ventajas en comparación con la técnica microfónica, las cuales son:

- a) No se necesita contacto mecánico, la posición y la forma de la fuente pueden modificarse.

- b) Las ondas mecánicas pueden generarse en sólidos en altas temperaturas.
- c) El transductor puede utilizarse en un gran número de condiciones experimentales y son fáciles de manejar.
- d) La configuración del transductor puede ser muy compacta permitiendo construir dispositivos simples y así los especímenes no requieren celdas.
- e) Los transductores piezoeléctricos presentan buen acoplamiento acústico ya que se encuentran adosados al material.
- f) Mayor potencia con menor energía
- g) Los pulsos de los láseres pueden ser muy angostos temporalmente (μs -fs), así la onda acústica generada tendrá un amplio espectro y por lo tanto el monitoreo de la señal puede realizarse también en una región amplia del espectro, por ejemplo en las regiones ultrasónicas, se pueden utilizar los piezoeléctricos (PZT), los cuales son económicos.

Estas ventajas, es lo que convierte a la excitación con láser pulsado, en una técnica útil en la caracterización de los materiales.

Es importante considerar que al usar láser pulsado para irradiar materiales, hay que distinguir dos casos que dependen de la potencia óptica aplicada en la superficie del material: el régimen de ablación y el régimen termoelástico.

En el régimen de ablación se modifica la superficie irradiada debido a que la densidad de potencia es tan alta que ocurre fusión y evaporación, transfiriendo momento por el material removido del sólido, en este régimen las fuerzas generadas son normales a la superficie irradiada y se genera plasma.

En el régimen termoelástico no se modifica la superficie irradiada ya que los pulsos láser son de baja potencia. La fuente acústica generada por el calor depositado en la superficie del material debido a la expansión térmica, está caracterizada por dos fuerzas dipolares paralelas a la superficie [23]. Véase Figura 2.4.

Figura 2.4. Generación de regímenes por incidencia láser: a) Termoelástico b) Ablación [12]

A pesar de que es posible obtener información útil sobre los cambios estructurales¹ tanto en el régimen de ablación como en el termoelástico, es este último el de mayor interés en la presente investigación para caracterizar materiales, ya que representa una técnica no destructiva.

En general, el proceso físico generado por el empleo de pulsos electromagnéticos se define de la siguiente forma:

La energía del pulso electromagnético absorbida por el material, excitará a sus átomos y después de cierto tiempo estos se desexcitarán decayendo en energía radiativa y/o no radiativa —la componente radiativa del decaimiento vendrá representada por luz re-emitida, tal como fluorescencia, en tanto que la componente no radiativa será caracterizada por señales acústicas ultrasónicas, la señal de interés es esta última—, al final de todos los procesos lo que quedará será calor, este calor expandirá la zona iluminada, que pasado un tiempo se contraerá. Con esto, se tendrá una expansión - compresión que será la causa de la onda mecánica, la cual viajará dentro del material a la velocidad del sonido característico del material.

En la actualidad, la técnica fotoacústica ha sido empleada en la caracterización de una gran variedad de materiales sin importar la naturaleza del mismo [28,29]. La preparación de las muestras ha venido simplificándose de modo que, con las técnicas actuales la preparación es mínima, sin importar tamaño o forma. Sin embargo el desarrollo de la técnica ha evolucionado de forma distinta para cada tipo de material —gases, materia condensada, películas delgadas, líquidos y geles, plasmas— y por supuesto este desarrollo también está relacionado con avances técnicos en los campos de la electrónica, óptica (láseres) y computación.

GASES

El empleo de la técnica fotoacústica en los gases inicia desde finales del siglo XIX con Bell, Tyndall y Roentgen [30,31], en sus inicios el avance fue lento —como ha sucedido con la mayoría de las técnicas de caracterización—, hasta que en la tercera década del siglo XX los micrófonos de alta sensibilidad evolucionaron, situación que generó que las investigaciones crecieran con pasos agigantados, iniciando en 1938 con Viengerov [32], quien utilizó la absorción infrarroja en gases para medir concentraciones de especies gaseosas en mezclas

1 En la presente investigación se definen a los cambios estructurales como variaciones en el parámetro de red como lo son: transiciones de fase, cambio de estructura cristalina, cambio magnético, cambio de la posición de un átomo de la red, o del tamaño de la celda, evaporación y descomposición.

Posteriormente en 1939 aparece el primer analizador gaseoso fotoacústico automático [33], y en 1945 Viengerov [34] se desarrollo el primer instrumento —espectrófono— para infrarrojo de alta sensibilidad. Cinco años más tarde suceden dos eventos importantes: 1) el espectrófono se convierte en un versátil espectrofotómetro infrarrojo comercial 2) el efecto fotoacústico comenzó a ser aplicado como técnica habitual en estudios relacionados con tiempos de vida vibracionales de moléculas y procesos de desexcitación en gases [35].

En las últimas décadas, se ha podido medir las líneas de absorción del infrarrojo (IR) débiles, de muchos gases con interés biológicos, agrícolas y de la conservación del medio ambiente [36-38], gracias al desarrollo de las técnicas espectroscópicas ópticas. Y se han desarrollado dos configuraciones importantes para la detección de trazas de gases:

a) La espectroscopia fotoacústica basada en láseres de CO₂ [39]

b) Con celda y con excitación láser [40-42]

MATERIA CONDENSADA

A diferencia de los gases, el inicio formal del estudio sobre sólidos inicia hasta 1973, cuando Rosencwaig y Gerscho [43,44] formulan una teoría para el efecto fotoacústico en medios condensados, siempre y cuando se empleen fuentes de excitación continuas moduladas.

La utilización de láseres continuos y la detección con transductores piezoeléctricos, sumado a un vertiginoso desarrollo de los amplificadores electrónicos, ampliaron considerablemente el intervalo de aplicación de la técnica, dando lugar a una gran variedad de trabajos hasta principios de los 80's. Una síntesis de este desarrollo y de los principales modelos teóricos relacionados con la fotoacústica convencional puede encontrarse en las referencias [45,46].

PELÍCULAS DELGADAS

El empleo de la técnica fotoacústica convencional y de láser pulsado para este tipo de películas inicio desde 1978. A partir de ese año, numerosas investigaciones se han hecho al respecto [47-51], ya que las aplicaciones son amplias en este campo, debido a que se pueden hacer desde películas de metales hasta películas de aceite para estudios ambientales.

LÍQUIDOS Y GELES

Con lo que respecta a los líquidos y geles, los estudios han abarcado desde análisis de

corrosión [52], estudios: en contaminación [53], y comportamiento del agua al ser irradiada con pulsos cortos [54].

PLASMA

Tomando en consideración que después del invento del láser, una gran línea de investigación se realiza en el régimen de ablación por láser, y esto básicamente es la generación de plasma para un sinnúmero de aplicaciones, no es raro encontrar una gran variedad de trabajos donde la fotoacústica es la técnica de caracterización por excelencia, como lo demuestran algunos ejemplos que se pueden ver en las referencias [55-66].

II.2.1.2. Descripción Teórica

El uso de láseres pulsados de unos cuantos nanosegundos de ancho temporal como fuentes de luz y las cerámicas piezoelectricas como sensores, han logrado un gran avance en la técnica fotoacústica, por su gran sensibilidad y la optimización de alta relación señal-ruído —relación entre la señal acústica medida con el PZT, vista en el osciloscopio, y el ruido acústico aéreo y eléctrico que se puede introducir en la medición.

Bajo estas condiciones existe un buen acoplamiento acústico entre el material y el detector, lo cual ayuda a evitar el calentamiento de la muestra y así tener la posibilidad de trabajar con pequeños volúmenes de material para poder minimizar los efectos de la difusión térmica. Sin embargo, a pesar de que experimentalmente hay mucho trabajo desarrollado, el modelado matemático de la generación de ondas acústicas por incidencia de láser pulsado, aún no está terminado.

Existen numerosos trabajos que tratan el problema de generación de ondas acústicas en un medio originado por la absorción de luz [67], pero, para el modelo fenomenológico utilizado en la presente investigación, el cual se refiere a muestras que tienen baja absorción óptica y el pulso del láser de excitación es suficientemente corto para despreciar la difusión térmica, se emplea el desarrollado por Patel y Tam [68,69], el cual sigue siendo actual a pesar de su generalidad. Siendo la clave de este análisis la conversión rápida de calor de la energía absorbida por medio de procesos de desactivación no radiativos.

El análisis fotoacústico consiste básicamente en generar ondas acústicas en el material a partir de la excitación con luz de láser pulsado —pulso de 7 ns— y sensores piezoeléctricos para detectar las señales acústicas. Esta metodología ha demostrado una alta sensibilidad y una alta relación señal-ruído.

Las señales fotoacústicas dependen del manejo de diversos parámetros: tiempo de arribo, nivel del primer máximo o primer mínimo, ancho de los picos, señal pico-pico, y las posibles combinaciones de ellos. Las investigaciones reportadas [70-73], muestran que:

- Las variaciones de nivel del primer máximo o mínimo corresponden a las variaciones de la señal longitudinal generada en la superficie del material de prueba, y al realizar un análisis comparativo entre estas variaciones se observó que no existían diferencias apreciables
- El análisis pico – pico, mostraba un ligero corrimiento, el cual era despreciable
- Se descartó la posibilidad de utilizar el tiempo de arribo de la señal, debido a que era difícil determinar sin incertidumbre. De igual forma se descartaron las combinaciones donde este parámetro pudiera utilizarse
- El ancho de los picos puede cambiar cuando el material cambia, pero al mismo tiempo puede cambiar la posición, situación que llevo a concluir acerca de la complejidad para seguir el ancho de los picos

Al considerar en términos de energía, cualquiera de los parámetros mencionados, se desprecia la señal decreciente, la cual muestra los rebotes de la señal acústica entre las caras de los diferentes subsistemas en el método experimental

La señal fotoacústica de una muestra depende, en el método de acoplamiento directo [71,72], de la expansión térmica ΔV_{th} [73,74] del volumen irradiado V_0 , que para el caso isotrópico es:

$$(\Delta V)_{th} = \frac{\beta H}{C_p \rho} \quad (2.1)$$

donde β es el coeficiente de expansión volumétrico, C_p es el calor específico a presión constante por unidad de masa, ρ es la densidad y H es el calor depositado en el volumen V_0 . Esta expansión térmica local genera una onda de presión la cual viaja a la velocidad del sonido a través del material. Las pérdidas térmicas de V_0 son despreciables en la ecuación (2.2), de tal forma que la eficiencia acústica será:

$$M_{PA} = \frac{\beta}{C_p \rho} \quad (2.2)$$

Si la eficiencia acústica, la absorción óptica, el cambio de reflectividad de una muestra, cambian con el tiempo o posición, la señal fotoacústica también cambiará. Al monitorear

en tiempo real el calentamiento que produce el láser, es posible observar los cambios en la señal fotoacústica cuando cambia la cristalinidad del material, lo cual causa cambio en el valor de M_{PA} , el coeficiente de absorción óptico o reflectividad [75].

Los métodos de detección fotoacústica para detectar los cambios de cristalinidad en muestras, se basan en la excitación continua de radiación modulada o pulsada. En 1982, Tam demostró que la generación de señales fotoacústicas con luz pulsada puede también ser usada para detectar tales cambios [75]

Debido a que la señal eléctrica generada en el transductor es proporcional a la presión, la amplitud de las señales acústicas vienen dadas por:

$$PA = KE_{abs} \left[\frac{\beta}{C_p \rho} \right] \quad (2.3)$$

donde E_{abs} es la energía absorbida, β es el coeficiente de expansión volumétrico, C_p el calor específico, ρ es la densidad, A es la absorbancia de la muestra a la longitud h de onda de excitación, y K es una constante que incluye las propiedades termoelásticas del medio y la respuesta del detector.

En el diseño experimental se tienen controlados varios de los parámetros involucrados, como son la energía de excitación y la constante instrumental completa K , por lo que es de esperar que la fracción de la ecuación (2.3) sea la que presente cambios.

II.2.1.3. Fotoacústica por láser pulsado

La técnica fotoacústica de láser pulsado se basa en la interacción de materia con radiación electromagnética de baja energía. Al aplicarse luz modulada sobre un material de prueba, la energía cedida al material vía la absorción de ondas electromagnéticas, genera esfuerzos dentro de él, provocando expansión - compresión en la zona iluminada del material, lo que genera ondas de presión y por consiguiente ondas acústicas, ocasionadas por la disipación en forma de calor de la energía proveniente de los decaimientos no radiativos. Efecto que se puede observar en la Figura 2.5. Ésta técnica, es capaz de medir todos aquellos procesos de desactivación de tipo térmico que ocurren por entrega de calor al medio.

Figura 2.5. Esquema de la generación del método fotoacústico [12]

Las señales acústicas generadas en la muestra debido a la incidencia láser, es detectada por el sensor piezoeléctrico, el cual convierte la señal mecánica en eléctrica y de esta forma permite visualizar en el osciloscopio una curva de voltaje vs tiempo, ésta señal está representada por ondas transversales y longitudinales, y cuando existe un tiempo de arribo mayor, también por ondas acústicas superficiales —véase Figura 2.6. Debido a que hay una diferencia significativa (en tiempo) entre las ondas longitudinales —viajan en la dirección de la energía de excitación— con respecto a las ondas superficiales, por tal motivo es relativamente sencillo discriminarlas, situación que no ocurre para las ondas transversales, debido a que estas últimas llegan casi inmediatamente después de las longitudinales, lo cual ocasiona que estas se encuentren enmascaradas por las ondas longitudinales y por los picos subsecuentes que se deben a los rebotes de la señal en las caras de la muestra y el PZT.

Figura 2.6. Señal Fotoacústica. T_i = tiempo de arribo, $p-p$ = pico a pico, Max = 1er. pico, Min = 1er mínimo [12].

Las mediciones fotoacústicas en la presente investigación se obtienen promediando aproximadamente 200 señales —con el osciloscopio— tomadas en tiempo real cada cinco grados Celsius, posteriormente se correlaciona —Pearson— el promedio obtenido en la temperatura i —ésima con el promedio obtenido en la temperatura $i + 1$, este resultado muestra los cambios estructurales detectados en el material durante cinco

grados, este procedimiento se sigue sucesivamente hasta correlacionar el promedio de todas las temperaturas tomadas, finalmente se grafica cada una de las correlaciones obteniendo así la gráfica fotoacústica.

Debido a que el análisis de correlación de las señales fotoacústicas no es tan sencilla como parece, a continuación se explica el método empleado.

Sea $PA(t, T_1)$ la señal promedio de n señales a una temperatura T_1 en un intervalo de tiempo t . Cuando este procedimiento se repite para diferentes temperaturas, se obtienen las funciones $PA(t, T_2)$, $PA(t, T_3)$, etc. Se asume que la correlación [76,77] entre $PA(t, T_1)$ y $PA(t, T_2)$ revelará los cambios que ocurren en la muestra para esas temperaturas. Por lo tanto se puede construir una función $f(T)$ con los valores máximos de las funciones de correlación para cada temperatura (estos máximos representan el valor cuadrático medio de las señales [78,79]). Esta función $f(T)$ construida a través de las señales fotoacústicas promedio, contiene la información del comportamiento de la muestra como una función de la temperatura.

Las señales fotoacústicas promedia de cada una de las N temperaturas de medición, se guardan en una matriz $A(t, n)$. El índice t de los renglones indica el tamaño de la señal temporal. Estos datos fueron analizados usando un programa comercial (MATLABTM).

La función de correlación para determinar los cambios de fase debidos a la temperatura se basa en el modelo mostrado en la Figura 2.7. En este modelo $h(t)$ representa la función de transferencia entre la señal del láser y la señal fotoacústica (PA). La función $h(t)$ y $PA(t)$, para una temperatura dada, no cambian para sucesivos pulsos del láser, en cambio, tendremos diferentes señales $PA_i(t)$ correspondientes a diferentes T_i , de este modo tendremos reflejados en $PA_i(t)$ los cambios de $h(t)$ (denotados por $h_i(t)$), debidos a la temperatura.

Figura 2.7. Modelo para las funciones de correlación

Así, al calcular la correlación entre diversos $PA_i(t)$, tendremos una medida indirecta de los cambios que ha sufrido $h(t)$. Si la correlación es la misma, significará que $h(t)$ no ha cambiado, pese que hay una temperatura diferente. De este modo, aunque no pueda determinarse directamente $h(t)$, podremos advertir sus cambios debido a la variación en

la temperatura. La función $h(t)$ constituye una pseudo función propia del material, es decir, una función que refleja la composición y estructura del medio en estudio. De esta forma se pueden obtener dos tipos de análisis:

- a) Estándar: consiste en correlacionar la señal fotoacústica obtenida para la temperatura 1 con las señales de las temperaturas siguientes, lo que se podría interpretar como que tanto el sistema se aleja de la condición inicial a la temperatura 1.
- b) Estabilidad: consiste en realizar el análisis de correlación de la temperatura n con la temperatura $n+1$, posteriormente la correlación de la temperatura $n + 1$, con la temperatura $n + 2$, y así sucesivamente.

Los datos de las señales fotoacústicas se consideran un proceso aleatorio $\{x(t)\}$ continuo y estacionario (al utilizar un arreglo experimental controlado se asegura esta última exigencia) y además, se utiliza τ como una variable independiente, que representa sucesivos cambios de temperatura. De esta forma, la función de correlación es la siguiente:

$$R(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t)x(t+\tau) dt \quad (2.4)$$

Esta función refleja los cambios del material debido a la temperatura. Es bien sabido, que si el valor del coeficiente de correlación es igual 0, no existe correlación en absoluto, y si la correlación es igual a 1, esta es perfecta, lo que traducido a la investigación nos dice que si se obtiene un valor de 0 existieron muchos cambios en el material en las temperaturas analizadas, pero si es igual a 1, no existió cambio aparente entre dichas temperaturas.

II.2.2 Rayos X (XRD)

En la actualidad, la principal técnica para determinar la estructura cristalina de un material es difracción de rayos X. Ésta técnica empezó a utilizarse en el año de 1912, cuando Max Von Laue establece que un cristal se comporta como una rejilla de difracción tridimensional para una radiación incidente de una longitud de onda del mismo orden de magnitud que la distancia interatómica del cristal. Los rayos X utilizados en la técnica, tienen una energía entre 3 y 8 keV, lo cual corresponde a una longitud de onda entre 0.15 y 0.4 nm —estas distancias son equivalentes a las distancias interatómicas.

Cuando los rayos X interactúan con una fase cristalina, se obtiene un patrón de difracción característico de una estructura particular. El patrón de difracción de una muestra depende de la calidad cristalina del material. Si el material es cristalino, la periodicidad en la distribución atómica origina que la intensidad de la radiación difractada esté restringida

a ciertas direcciones, mientras que si el material es amorfo, la intensidad dispersada por el arreglo atómico será esparcida en todas direcciones.

Para que exista difracción se tiene que cumplir la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.5)$$

Esta ley relaciona la longitud de onda " λ " de los rayos X y la distancia interplanar " d " —definida por los índices h,k,l —, con el ángulo de incidencia " θ " del haz difractado. De esta manera, la ley de Bragg se cumplirá solamente para ciertos ángulos, para los cuales habrá interferencia constructiva. La interferencia constructiva se da, cuando un haz incidente interactúa con una familia de planos atómicos de un cristal separados una distancia " d ", —véase Figura 2.8.

Figura 2.8. Esquema del cumplimiento de la ley de Bragg para un ángulo θ [12]

II.2.3 Perfilometría

Por medio de una punta móvil que se pone en contacto con la muestra y recorre la superficie de la misma aplicando una fuerza constante (la longitud del barrido y la magnitud de la fuerza pueden variarse en función de las características de la muestra), es posible medir el espesor de las películas delgadas.

La punta está conectada a un transductor y convierte los desplazamientos —que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra—, en señales eléctricas que son transformadas a valores de altura contra desplazamiento. De esta forma se determinan cambios en el espesor. Para ello las muestras deben previamente ser preparadas colocando una máscara —no muy ancha— entre el substrato y la película, formando así un escalón. El intervalo de espesores que es posible medir depende del aparato empleado.

II.2.4 Espectroscopia por energía dispersiva (EDS)

La microscopia electrónica de barrido (MEB), utiliza diferentes señales provenientes de la interacción del haz de electrones con la muestra, para dar información acerca de ésta.

Cuando el haz de electrones incide en la muestra, ocurren diferentes procesos: generación de electrones secundarios (electrones que colisionan inelásticamente), reflexión de electrones, emisión de rayos X (EDS, del inglés Energy dispersive spectroscopy), emisión de radiación electromagnética en el espectro visible, infrarrojo, ultravioleta, etc.

Si al incidir el haz de electrones, éste tiene suficiente energía, entonces, al interactuar con los diversos átomos de la muestra bajo estudio, expulsará un electrón de las capas interiores. El átomo queda entonces como un ion en estado excitado, y el electrón incidente se aleja del átomo habiendo perdido al menos una energía E_k , donde, esta última es la energía de enlace del electrón expulsado de la capa K. El electrón expulsado deja el átomo con una energía que puede variar de unos pocos eV hasta varios keV.

El átomo, regresa a su estado base aproximadamente un picosegundo (ps) después de la interacción mediante un conjunto de transiciones permitidas de los electrones de las capas exteriores hacia las interiores —la diferencia de energía entre las capas electrónicas es característica de cada elemento. Al llevar a cabo los electrones dichas transiciones electrónicas, estos, emiten un fotón con la energía correspondiente a cada transición permitida. Es esta radiación característica la que es detectada para poder conocer los elementos que componen a la muestra en cuestión [80].

II.2.5 Fotoluminiscencia

La técnica de fotoluminiscencia (FL) es no destructiva y se define como la capacidad de un material para absorber y emitir fotones. Ésta se emplea para dos fines: a) detección de impurezas que se introducen en niveles poco profundos, b) detección de impurezas que se introducen en niveles profundos. Por lo tanto, es posible obtener información de algunos tipos de impurezas en las películas, siempre que la impureza produzca una recombinación radiativa.

La técnica consiste en el empleo de un láser —siempre y cuando la energía del haz: $h\nu > E_g$, con E_g = ancho de banda prohibida del semiconductor en estudio— sobre la muestra, generando así pares electrón - hueco, los cuales pueden recombinar por alguno de los diversos mecanismos existentes [81,82]. La energía del fotón generado depende del proceso de recombinación que se lleve a cabo (Figura 2.9), y esta energía desprendida será la luminiscencia —luz emitida por la muestra— característica de la película analizada.

Figura 2.9. Transiciones radiativas típicas observadas por fotoluminiscencia. E_c = Banda de conducción, E_v = Banda de valencia, E_d = Nivel de energía donador y E_a = nivel de energía aceptor [83]

La óptica en los equipos de fotoluminiscencia está diseñada para asegurar la máxima colección de la luz. Esta luz emitida por la muestra, es analizada por un monocromador y detectada con un fotodetector. El volumen analizado en las mediciones de fotoluminiscencia está determinado por la profundidad de absorción de la luz de excitación y la longitud de difusión de los portadores minoritarios de la muestra. La profundidad de absorción generalmente es del orden de micras, sin embargo, es posible limitar la zona de excitación utilizando una fuente de luz ultravioleta.

II.2.6 Efecto Hall

En 1879, el efecto Hall fue descubierto por E. H. Hall. Esta técnica es útil en la caracterización de semiconductores ya que permite medir la resistividad, movilidad y densidad de los portadores de carga [81,84,85].

El efecto Hall consiste en aplicar una corriente eléctrica a la muestra en estudio, para posteriormente someterlo a la acción del campo magnético—siendo éste perpendicular a la dirección de la corriente—, lo cual ocasiona que los portadores de carga se vean sometidos a una fuerza ($\vec{F}_m$) —Ec 2.6—, que los dirigirá hacia el extremo superior o inferior de la muestra (Figura 2.10).

$$\vec{F}_m = q\vec{V}_d \times \vec{B} \quad (2.6)$$

donde q es la carga del electrón, $\vec{V}_d$ velocidad de desplazamiento y $\vec{B}$ el campo magnético

Tomando en cuenta la ley de Ohm:

$$\vec{F}_m = q \left(\frac{\vec{J}}{qn} \right) \times \vec{B} = \frac{(\vec{J} \times \vec{B})}{n} \quad (2.7)$$

Figura 2.10. Esquema general del Efecto Hall [83]

Los portadores de carga se dirigirán hacia un extremo u otro según el signo de " q ", dando lugar a una acumulación de cargas, con lo que aparecerá un campo eléctrico transversal, conocido como el campo de Hall $-\vec{E}_H$. El equilibrio se alcanzará cuando la fuerza magnética se compense con la debida al campo de Hall:

$$\vec{F}_m = -\vec{F}_H = -q\vec{E}_H \quad (2.8)$$

luego,

$$\vec{E}_H = -(1/qn)\vec{J} \times \vec{B} = -R_H(\vec{J} \times \vec{B}) \quad (2.9)$$

La constante de proporcionalidad R_H se llama coeficiente de Hall, y viene dada por la expresión:

$$R_H = d \frac{V_H}{BI} \quad (2.10)$$

Con d en metros, V_H en volts, B en teslas (T , $1T = 1 \text{ Weber/m}^2 = 1 \text{ v s/m}^2$), e I en amperes, el coeficiente de Hall tiene unidades de $\frac{m^3}{C}$

Siendo el voltaje de hall:

$$V_H = \frac{BI}{qdp} \quad (2.11)$$

La medida del efecto hall, permite determinar la concentración de portadores y el tipo (signo) de los mismos.

Con la combinación de las ecuaciones 2.12 (a) y 2.12 (b), se tiene:

$$a) \quad p = \frac{1}{qR_H} \quad b) \quad n = -\frac{1}{qR_H} \quad (2.12)$$

Que son la densidad de portadores huecos (a) en un caso y electrones en el otro (b). En este caso se considera que el factor de dispersión de Hall es 1. Sin embargo, éste puede tomar valores entre 1 y 2. La movilidad de Hall está definida por:

$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho} = |R_H| \sigma \quad (2.13)$$

El esquema de la Figura 2.10 tiene una variedad de aplicaciones, pero la geometría más general para las mediciones de Hall corresponde a una muestra de forma irregular —Figura 2.11.

Figura 2.11. Muestra de forma irregular, para las mediciones de Hall [83]

Los fundamentos teóricos de la evaluación de las mediciones Hall para una muestra de forma irregular se basa en el mapeo desarrollado por van der Pauw [86,87], quien encontró que la resistividad, la densidad de portadores y la movilidad en una muestra de forma arbitraria puede ser determinado sin conocer la dirección de las corrientes. Sólo se requiere cumplir las siguientes condiciones: que los contactos estén en la periferia de la muestra, que los contactos sean muy pequeños, que la muestra sea uniforme en espesor y que además ésta sea continua. Para la muestra mostrada en la Figura 2.11, la resistividad está dada por:

$$\rho = \frac{\Pi d}{Ln(2)} \frac{R_1 + R_2}{2} \quad (2.14)$$

con d = grosor de la muestra.

Para obtener la ecuación de resistividad mencionada, se realiza el siguiente procedimiento:

Como se muestra en la Figura 2.11, en primer lugar se mide la tensión entre C y D , $V_{CD} = V_D - V_C$ haciendo pasar la corriente entre A y B , calculando R_1 :

$$R_1 = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (2.15)$$

Después se mide la tensión entre A y D , $V_{DA} = V_A - V_D$, haciendo pasar la corriente entre B y C . Calculando en este caso R_2 :

$$R_2 = \frac{V_{AD}}{I_{BC}} \quad (2.16)$$

II.2.7 Espectroscopia de absorción UV - VIS

Esta técnica, consiste en la medición de la atenuación de un haz de luz después de pasar a través de una muestra o después de la reflexión en la superficie de la muestra. Es útil para conocer la absorción, transmisión y reflexión de materiales semiconductores.

En la Figura 2.12. se muestra un haz de radiación monocromática de potencia P_o , en donde el proceso de absorción se lleva a cabo, y la potencia de la radiación de salida es P , lo cual ocasiona que la radiación transmitida sea obtenida con la siguiente expresión:

$$T = \frac{P}{P_o} \quad (2.17)$$

Con esto, la absorción α puede ser expresado como:

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[\ln \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.18)$$

donde d , es el espesor de la muestra bajo estudio

Figura 2.12. Proceso de absorción - transmisión en una muestra de espesor d

A partir del espectro de absorbancia, es posible obtener el ancho de banda prohibida de la muestra, para el caso en que se tengan transiciones directas [88]. Esto es posible sólo

cuando los fotones con energía mayor que la banda prohibida son absorbidos por el material a caracterizar.

Para obtener el ancho de banda de energía prohibida de la muestra, se necesita obtener su espectro de absorción y conocer el espesor de la película. De acuerdo a la ley de Tauc, la dependencia del coeficiente de absorción con la energía del fotón está determinada por la expresión (2.19) [89]:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.19)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón y E_g es el ancho de banda óptico de la muestra. Esta expresión es válida cuando las energías no son muy grandes y además se tiene una baja densidad de portadores en la muestra [89]. El ancho de banda prohibido de la muestra se obtiene de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, en donde se realiza un ajuste de los espectros de absorción y el punto donde cruza a las abscisas, corresponde a la brecha óptica del semiconductor.

Referencias

- [1] T. H. Maiman, Nature. (1960) 187, 493
- [2] F. Brech L. Cross, Appl. Spectrosc. (1962) 16, 59
- [3] Y. Ryu, S. Zhu, J. M. Wrobel., J. Crystal Growth. (2000) 216, 326
- [4] W. S. Hu, Z. G. Liu, J. S. Sun, N. Zhu, Q. Q. Xu, D. Feng, Ji Z. M., J. Phys. Chem. Solids (1997) 56, 849
- [5] V. Craciun, S. Amirhaghi , D. Craciun, Appl. Surf. Sci. (1995) 86, 99
- [6] M. Camacho, Depósito de películas delgadas de ZnO:Mn mediante la interacción de dos plasmas por láser, Tesis de licenciatura, UNAM, 2012
- [7] S.V. Gaponov, A. A. Gudkov, A. A. Fraerman, Sov. Phys. Tech. Phys. (1982) 27, 1130
- [8] P. Sharma, A. Gupta, F.J. Owens, A. Inouea, V. Rao, J. Magnetism and Magnetic Mater. (2004) 282, 115
- [9] X.Q. Wei, J.Z. Huang, M.Y. Zhang, Y. Du, Y.Man., Materials Science and Engineering B (2010) 16, 141
- [10] R. Mimouni, O. Kamoun, A. Yumak, A. Mhamdi, K. Boubaker, P. Petkova, M. Amlouk, J. Alloy. Compd. (2015) 645, 100-111
- [11] W. R. Grove, Phil. Trans Roy. Soc. London, (1852) 142, 87
- [12] A. Pérez, Síntesis y caracterización fotoacústica de películas delgadas, Tesis doctoral, UNAM, 2009
- [13] J. A. Thornton, Deposition technologies for Films and Coatings, Noyes Ed., Norwich, USA , (1982)
- [14] M. Vila, Tesis doctoral: Nitruro de silicio de la lámina delgada a las uniones cerámicas, Universidad Autónoma de Madrid, España (2003)
- [15] A. G. Bell, Am. J. Sci. (1880) 20, 305-324
- [16] Bell A.G. Philos Mag. (1881) 11, 5, 510
- [17] T. Korpium, R. Tilgner, J. Appl. Phys. (1980) 51, 6115
- [18] I. Bibi, T.E. Jenkins, Letter to the editor, J. Phys. C. Solid State Phys. (1983) 16 L57

- [19] J. Fernández, J. Exebarria, M. Tello, A. López Echarri, J. Phys. D: Appl. Phys. (1983) 16 269
- [20] Y.H. Pao, Academic Press. N.Y. (1977)
- [21] A. J. Rosancwaig, Willey N.Y. (1980)
- [22] R.M. White, J. Appl. Phys. (1963) 34, 3359
- [23] L.R.F, Rose, J. Acoust. Soc. Am. (1984) 75, 723
- [24] C.B. Scruby, T.J. Dewhurst, S.B. Palmer, J. Appl Phys. (1980) 34, 6210
- [25] W. Jackson, N. Amer, J. Appl Phys. (1980) 51, 3343
- [26] A.C. Tam, Reviews of Modern Phys. (1988) 58, 2
- [27] J. Exebarria, J. Uriarte, M.J. Fernández, A. Tello Gómez-Cuevas, J. Phys Solid State. (1984) 17, 6601
- [28] A. Pérea-Pacheco, D.R. Acosta-Najarro, R. Castañeda-Guzman, H. Cruz-Manjarrez, L. Rodriguez-Fernandez, J.C. Pineda-Santamaría, M. Aguilar-Franco, J. Appl. Phys, (2013) 113, 184307
- [29] A. Pérez-Pacheco, R. Castañeda-Guzman, C. Oliva-Montes de Oca, A. Esparza-García, S.J. Pérez-Ruíz, Appl. Phys. A. (2011) 699-704
- [30] J. Tyndall, Proc. R. Soc. Lond. (1881) 31, 307-317
- [31] W. Roentgen, Philos C. Mag. 11. (1881) 5, 308
- [32] M. Viengerov, L. Dokl, Akad. Nauk. URSS. (1938) 19, 687
- [33] A.H. Pfund, Science. (1939) 90, 326
- [34] M. Viengerov, L. Dokl, Akad. Nauk. URSS, (1945) 46, 182
- [35] J. Taine, *Chemical Physics Letters*, (1976) 41, 2, 297-300
- [36] J. Oomens, S. Bisson, M. Harting, T. Kulp, F.J.M. Harren, *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of Spie - the International Society for Optical Engineering*, (2000) 3916, 295-300
- [37] M.W. Sigrist, A. Bohren, IG. Calasso, M. Romann, *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of Spie - the International Society for Optical Engineering*, (2000)3916, 286-94

- [38] R. Berkelmans, K. Kuiper, S. Lintel Hekkert, P. Scheepers, P. Hollander, D.H. Parker, F.J.M. Harren, *AIP. American Institute of Physics Conference Proceedings*, (1999) 463, 579-81
- [39] S.M. Cristescu, D.C. Dumitras, D.C. Dutu, SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of Spie - the International Society for Optical Engineering, (2000) 4070, 457-64
- [40] A. Bohren, T. V. Lerber, M.W. Sigrist, OSA Trends in Optics and Photonics. Advanced Solid State Lasers. 34. Proceedings. Opt. Soc. America, (2000) 229-35
- [41] M. Nagele, M.W. Sigrist, Applied Physics B-Lasers & Optics, B70, (2000) 6, 895-901
- [42] A.M. Ferber, P. Olckers, H. Rogne, M.H. Lloyd, (2001) 34, 2, 44-46
- [43] A. Rosencwaig, A. Gersho, Science (1975) 190, 556-557
- [44] A. Rosencwaig, A. Gersho J. Appl. Phys., (1976) 47 (1), 64-69
- [45] Y.H Pao, Academic Press N.Y. (1977)
- [46] A. Rosancwaig, J. Willey, N.Y. (1980)
- [47] C.J.K. Richardson, M.J. Ehrlich, J.W. Wagner, Journal of the Acoustical Society of America, (2000) 107, 1987-93
- [48] J. Szurkowski, I. Pawelska, S. Wartewig, S. Pogorzelski, (2000) 97(6), 1073-82
- [49] K. Yoshino, A. Fukuyama, H. Yokoyama, K. Meda, P.J. Fons, A. Yamada, S. Niki, T. Ikari, Thin Solid Films, (1999) 343-344, 591-3
- [50] D. Schneider, T. Witke, T. Schwarz, B. Schoneich, B. Schultrich, Surface & Coatings Technology, (2000) 126, 136-41
- [51] C. Garcia-Segundo, M. Villagrán-Muniz, S. Muhl, J. Phys. D: Appl. Phys. (1998) 31, 165-171
- [52] A.C. Tam, C.K.N. Patel, Opt. Lett. (1980) 5 (1), 27-29
- [53] P. Hodgson, K.M. Quan, H.A. MacKenzie, S.S. Freeborn, J. Hannigan, E.M. Johnston, F. Greig, T.D. Binnie, Sensor and Actuators B, (1995) 29, 339-344
- [54] P. Sladky, R. Danielious, V. Sirutkaitis, M. Baudys, Czechoslovak Journal of Physics, B27, (1977) 9, 1075-8
- [55] Q. Zhong, Z. Zinxin, Chinese Physics, (1983) 3, (3), 613-16

- [56] S. Ghosh, V.K. Agarwal, *Physica Status Solidi B-Basic Research*, (1982) 110 (1), 37-40
- [57] S. Ghosh, *Indian Journal of Physics, Part A*, (1981) 55A, (2), 107-13
- [58] D.A. Hutchins, R.J. Dewhurst, S.B. Palmer, *Journal of the Acoustical Society of America*, (1981) 70, (5) 1362-9
- [59] T. Saito, Y. Hamada, T. Yamashita, M. Ikeda, S. Tanaka, *Journal of Applied Physics*, (1981) 52, (8), 5305-7
- [60] D.A. Hutchins, R.J. Dewhurst, S.B. Palmer, *Ultrasonics*, (1981) 19, (3) 103-8
- [61] A. Lehto, M. Jokinen, J. Jaarinen, T. Tiusanen, M. Luukkala, *Electronics Letters*, 17, 540-1 (1981)
- [62] A.M. Aindow, R.J. Dewhurst, D.A. Hutchins, S.B. Palmer, *Journal of the Acoustical Society of America*, (1981) 69, (2) 449-55
- [63] T. Inagaki, J.P. Goudonnet, E.T. Arakawa, *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, (1986) 3, (7), 992-5
- [64] S. Aithal, G. Rousset, L. Bertrand, P. Cielo, S. Dallaire, *Thin Solid Films*, (1984) 119, (2), 14 153-8
- [65] J.A. Sell, D.M. Heffelfinger, P.L.G. Ventzek, R.M. Gilgenbach, *Journal of Applied Physics*, (1991) 69, (3) 1330-6
- [66] S.J. Davies, C. Edwards, G.S. Taylor, S.B. Palmer, *Journal of Physics D-Applied Physics*, (1993) 26, (3), 329-48
- [67] C.K.N. Patel, Tam A.C., *Rev. Mod. Phys.* (1981) 53, 517-550
- [68] A. C. Tam, *Reviews of Modern Physics* (1986) 58 (2)
- [69] C. K. Patel, A.C. Tam, *Rev. Mod. Phys.* (1981) 53, 517
- [70] C.B. Scruby, R.J. Dewhurst, D.A. Hutchins, Palmer S.B., , *J. Appl Phys.*, (1980) 51 (12), 6210
- [71] A. Pérez, R. Castañeda, C. Oliva, A. Esparza, S.J. Pérez, *Applied physics A*. (2010) 100, 313-315
- [72] R. Castañeda, M. Villagrán, J.M. Saniger, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio*. (1999) 38, 439-442

- [73] R. Castañeda, M. Villagrán, A. Sandoval, *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. Proceedings of Spie - The International Society for Optical Engineering*, (1999) 3572, 327-330
- [74] R. Castañeda, M. Villagrán, J. M. Saniger, O. Pérez, *Applied Physics Letters*, (1998) 73, 623-625
- [75] C. Andrew, A.C. Tam. *Rev. Mod. Phys.*, (1986) 58, 2
- [76] R. Castañeda, M. Villagrán, J. Saniger, O. Pérez, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio*. (1999) 38 (5), 439-442
- [77] J. F. Bendat, A. Piersol, John Wiley & Sons, Inc. 2nd ed., New York, 63 (1993)
- [78] R. Castañeda, M. Villagrán, J. Saniger, O. Pérez, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio*. (1999) 38 (5), 439-442
- [79] J. F. Bendat, A. G. Piersol, John Wiley & Sons, Inc. 2nd ed., New York, 63 (1993)
- [80] Goldstein, I. Joseph, Lyman, E. Charles, Newbury, E. Dale, Lifshin, Eric, Echlin, Patrick, Sawyer, Linda, Joy, C. David y Michael, R. Joseph, *Scanning electron Microscopy and X - Ray Microanalysis*, Kluwer Academic / Plenum Publisers, Primera edición, 2003
- [81] Dieter K., Schroder, "Semiconductor material and device characterization", John Wiley and Sons, 3er edition, 2006
- [82] M. Nic, J. Jirat, B. Kosata, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, edición en línea, (2006)
- [83] M. Vásquez, *Estudio y Desarrollo de Diodos Emisores de Luz con Heterouniones de In/ZnO:Zn/SiP/Si/Al*, Tesis Doctoral, Cinvestav, 2013
- [84] *Instruction Manual, Modell 7065 Hall Effect Card*, Keithley Instruments, (1986)
- [85] American Society for Testing and Materials, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 1005, (1991)
- [86] L. J. van der Pauw, *Phil. Res. Repts.* (1958) 13, 1-9
- [87] L. J. van der Pauw, *Phil. Tech. Rev.* (1958) 20, 220
- [88] J. Tauc, *The optical properties of solids*, International School of Physics Enrico Fermi, New York Academic, (1966)

[89] M. A. Lucio-López, A. Maldonado, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2006) 90, 2362

Capítulo III. Metodología

En el presente capítulo se hace mención de cada uno de los materiales empleados tanto en las técnicas de depósito como en las de caracterización. Finalmente, se realiza la descripción detallada de los pasos utilizados para el depósito y la caracterización de cada una de las películas de ZnO, ZnO:Mn, ITO, BaTiO₃.

III.1. Materiales

- Pastilla de óxido de zinc con pureza del 99.99%, Kurt J. Lesker Company
- Pastilla de manganeso con pureza del 99.99 %, Kurt, J. Lesker
- Pastilla de ITO con pureza del 99.99%, Kurt, J. Lesker
- Pastilla de BaTiO₃ con pureza del 99.9%, Kurt, J. Lesker
- Vidrio Corning, espesor 0.8-1.1 mm, Knittel Glasser
- Silicio tipo N, con orientación (100) $\pm 1^\circ$, espesor 500 - 550 μm , diámetro $76.2 \pm .5$ mm, resistividad 1 - 20 ohm - cm, Wafer World, Inc

III.2 Aparatos

III.2.1. Depósito

III.2.1.1. PLD

III.2.1.1.1. Sistema de vacío

- Bomba turbomolecular: modelo ACT 600T S/N AM0 40121
- Bomba mecánica: modelo Pascal 2021C1

III.2.1.1.2. Láseres y retardador entre láseres

- Láser Excímero: Compex 100/200/300 series. Longitud de onda de 248 nm, con duración de pulso de 30 ns
- Láser Nd:YAG Continuum Surelite, modelo SL. Longitud de onda fundamental — 1024 nm— con una duración de pulso de 8 ns
- Generador de pulsos: Marca BNC modelo 575, con ocho canales y una resolución de 250 ps.

III.2.1.1.3. Controladores y medidores de presión

- La presión dentro de la cámara es medida mediante un sistema combinado de dos sensores: Medidor de presión tipo Pirani y medidor de ionización de cátodo, conectados a un controlador de vacío MKS modelo PDR900 Series 900 con las siguientes especificaciones:
 - a) Rango de medición; presión atmosférica a 5×10^{-10} Torr,
 - b) Máxima presión; 100 Torr
 - c) Repetibilidad; 1×10^{-9} a 10^{-3} Torr, ± 5 % de la lectura
 10^{-3} a 100 Torr, ± 2 % de la lectura
100 Torr a presión atmosférica, ± 25 % de la lectura
 - d) Precisión; 10^{-9} a 10^{-3} Torr, ± 20 % de la lectura,
 10^{-3} a 100 Torr, ± 5 % de la lectura
100 Torr a presión atmosférica, ± 25 % de la lectura
- Baratrón: Kurt J. Lester Company, Modelo SA015OMCCF, serie 85414230-5
- Controlador de flujo másico: MKS, modelo Mass-Flo® Series Mass Flow Controller

III.2.1.1.4. Sistema de calentamiento

- a) Horno: marca AJA, modelo SHQ-15A, con un controlador modelo SHQ-15A/25A

III.2.1.1.5. Cámara de vacío

- Cámara de depósito: cámara de vacío comercial de acero inoxidable —Intercovamex, armada
- Porta blanco: es posible colocar una o dos muestras del orden de 2.5 cm de diámetro. Un motor está conectado al porta blanco, con el fin de rotar la muestra y de esta forma, alargar la vida útil del blanco
- Porta sustrato: Cuenta con un atravesador que permite variar la distancia entre el blanco y el sustrato. El porta sustrato se conecta a un horno con el fin de calentar el sustrato durante el depósito
- Salidas y conexiones hacia el sistema de vacío

III.2.1.2. Sputtering

- Leica, EM MED020

III.2.2. Caracterización

III.2.2.1. Rayos X

- Difractómetro Bruker para polvos, D-8 discover

III.2.2.2. Perfilometría

- Perfilómetro Dekat IIA: resolución 0.5 nm, longitud de barrido de 50 micras a 300 nm e intervalo de medición de espesores de 50 a 655,000 Å.

III.2.2.3. Espectroscopia por energía dispersiva

- Microscopio Zeiss, Supra 55VP

III.2.2.4. Fotoluminiscencia

- Sistema SPX con doble monocromador modelo 1404, con longitud focal de 0.8 m
- Láser de He-Cd con longitud de onda de 325 nm y potencia de 5 mW
- Tubo fotomultiplicador S1

III.2.2.5. Efecto Hall

- Sistema de caracterización de semiconductores Keithley modelo 4200 SCS

III.2.2.6. UV - VIS

- Espectrofotómetro Cary modelo 5000, Series UV - Vis - NIR

III.2.2.7. Fotoacústica

- Láser Nd: YAG Continuum, modelo Surelite I operando a 10 Hz, 532 nm, y un ancho de pulso de 7 ns.
- Sensor piezoeléctrico: cerámica cilíndrica de 3 mm de diámetro y 4 mm de longitud, con sus dos caras plateadas, cuya frecuencia de resonancia es 240 kHz, este transductor fue encapsulado en un conector BNC (según diseño propuesto por Patel y Tam [1]), cuyas dimensiones son de 51 mm de largo, la carcasa tiene un diámetro exterior de 9.5 mm. Para mayores detalles sobre la instrumentación empleada, ver la referencia [2].
- Horno Thermolyne modelo 21100 en forma de tubo de 15.5 cm de longitud por 4.2 cm de diámetro interior, el cual está destapado de ambos extremos con una resolución de 0.5 ° C. El termopar usado fue tipo K.
- Osciloscopio marca Tektronix, 500 MHz, 5 GS/s, modelo TDS 5052B.

III.3. Procedimiento

III.3.1. Depósito por láser pulsado

III.3.1.1. Películas delgadas de ZnO y ZnO:Mn

El depósito de las películas delgadas se llevó a cabo de la siguiente forma:

a) En primera instancia lo que se hizo fue conectar los aparatos empleados —bomba rotatoria, medidor de presión, bomba turbomolecular y sistema de refrigeración—, y

posteriormente se prendieron, al mismo tiempo se supervisó que tanto la válvulas de paso como la de compuerta se encontraran cerradas

b) Se colocaron los sustratos (vidrio y silicio) en el porta sustratos, teniendo precaución de poner una máscara —escalón— en cada uno de ellos, ésto, con el objetivo de obtener dos regiones al finalizar el depósito: una, en donde se depositó la película delgada, y la segunda libre de depósito, para así, obtener una superficie con una diferencia de alturas, la cual representa el espesor de la película

c) Se abrió la cámara de depósito y se introdujo con mucha precaución el porta sustratos y el blanco (ZnO), posteriormente se cerró la cámara. La configuración blanco-substrato empleada en esta investigación se muestra en la Figura 3.1.

Figura 3.1. Configuración blanco - substrato a) vista aérea b) vista lateral [3]

d) Se abrieron las válvulas: del gas utilizado—oxígeno, medidor de presión tipo cátodo caliente, compuerta de la cámara de depósito y el baratrón

e) Se encendió el sistema de refrigeración, la bomba turbomolecular (para generar vacío del orden de 10^{-6} torr) y el horno. Para éste último, se esperó a que alcanzara la temperatura de 400 °C

f) Se prendió el medidor de presión tipo Baratron, para de esta forma alcanzar la presión de oxígeno deseada —1 mTorr

g) Una vez alcanzada la presión deseada, se cerraron las válvulas de los medidores cátodo caliente y baratrón, para así, evitar contaminarlos durante el depósito

h) Se introdujeron las condiciones de depósito del excímero —frecuencia 10 Hz, energía 60 mJ

i) Se iniciaron los pulsos con el excímero —lo cual produce la película delgada

En el caso del empleo de dos láseres para el dopado del material activo, se agregaron los siguientes pasos:

j) Se prendió el láser Nd:YAG (energía de 10 mJ, frecuencia de 10 Hz) y con ayuda del generador de pulsos se sincronizó (o se retrasó según fuera el caso) con el excímero. Es importante aclarar dos puntos: 1) el láser excímero incide sobre el material activo y el Nd:YAG sobre el elemento dopante 2) se emplearon distintos valores —0, 5, 10, 1000 μ s— de retraso del láser Nd:YAG respecto al excímero, esto, con la intención de conocer si el porcentaje de incorporación del elemento dopante estaba correlacionado al retraso entre láseres, y si es así, de qué forma —tendencia.

En la Figura 3.2, se muestra el esquema general del depósito y dopado de películas delgadas por medio de láser pulsado.

Figura 3.2. Vista superior de la configuración de los láseres (1 y 2) y la cámara de depósito. DH: Divisor de Haz conformado por una placa de cuarzo, ME: Medidor de energía, L1: lente de 50 cm de distancia focal, L2: Lente de 50 cm de distancia focal, E: Espejo, GP: Generador de pulsos con retardo variable [4]

Es importante hacer hincapié acerca de las condiciones de depósito —específicas para cada experimento—, ya que en función de estas, se obtienen las diferentes propiedades de las películas depositadas.

A continuación se mencionan las condiciones y los valores que se emplearon para realizar las películas delgadas:

I. Distancia entre blanco y sustrato: 4.5 cm

II. Distancia entre blancos: 1.8 ± 0.5 cm

III. Presión del gas ambiente (O_2): De acuerdo a la literatura [5,6], para lograr el crecimiento de películas delgadas cristalinas de ZnO se debe introducir una atmosfera de

O₂ dentro de la cámara de depósito. Debido a esto, en la presente investigación se realizaron diversos depósitos, variando la presión, para de esta forma encontrar la condición de presión de gas adecuada para la obtención de la película delgada cristalina de ZnO, siendo ésta de 1 mTorr.

IV. Temperatura de depósito: se mantuvo constante en 400 °C.

V. Tiempo de depósito: 50 minutos.

VI. Frecuencia de la generación de los pulsos del láser: El espesor de las películas está en función del número total de pulsos, por lo que es sumamente importante considerar la frecuencia de incidencia. Se emplearon 10 Hz.

VII. Retardo entre láseres: se empleó 5, 10, 100 y 1000 µs.

VIII. Energía de los láseres: Excímero - 60 mJ y Nd:YAG - 2.5 mJ.

III.3.1.2. Películas delgadas de BaTiO₃

Las películas de Titanato de bario fueron depositadas sobre vidrio empleando la misma configuración mencionada en el apartado II.3.1.1. Para encontrar las condiciones adecuadas de depósitos se variaron distintos parámetros —Temperatura, frecuencia, presión parcial de oxígeno—. En la Tabla 3.1, se muestran los parámetros más representativos. Cabe mencionar, que para los depósitos, sólo se uso el excímero para realizar la ablación del blanco, dejando apagado el Nd:YAG.

Tabla 3.1. Parámetros empleados para el depósito de las películas de BaTiO₃

Depósito	Láser	Presión O ₂	Temperatura	tiempo de depósito
1	Excímero (50 mJ, 10Hz)	100 mTorr	400 °C	18 min
2	Excímero (50 mJ, 10Hz)	100 mTorr	100 °C	18 min

III.3.1.3. Multicapas

En la Tabla 3.2, se muestran las condiciones empleadas para la realización de los depósitos de las multicapa

Tabla 3.2. Parámetros empleados para el depósito de las multicapas

Material	Sustrato	Láser	Tiempo de depósito	Presión (O ₂)	Temperatura de depósito
BaTiO ₃	ITO	Excímero	18 min	10 mTorr	400 °C
ZnO:Mn	BaTiO ₃ /ITO	Nd:YAG / Excímero	10 min	10 mTorr	400 °C
BaTiO ₃	ZnO:Mn/BaTiO ₃ /ITO	Excímero	18 min	10 mTorr	400 °C

III.3.2 Caracterización de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Mn depositadas por medio de PLD

III.3.2.1 Rayos X

Se empleó esta técnica de caracterización para confirmar la cristalinidad de las películas. La radiación que se manejó en el difractómetro fue de cobalto con un filtro de hierro, longitud de onda de $1.79 \text{ \AA}$, voltaje de 40 kV y corriente de 35 mA.

En la Figura 3.3, se muestra el esquema general del análisis de difracción de rayos X, por medio del cual se observó el difractograma característico de las películas de ZnO y ZnO:Mn. Se hizo incidir el haz de rayos X sobre cada una de las películas analizadas, en donde al cumplirse la ley de Bragg [7,8] se genera el fenómeno de difracción, de tal suerte que es posible conocer la estructura cristalina.

Figura 3.3. Esquema representativo del proceso de análisis de difracción de rayos X

III.3.2.2 Perfilometría

Como se mencionó en el apartado III.3.1.1, al momento de realizar el depósito se colocó una mascarilla en el sustrato para de esta forma tener una diferencia de alturas y poder medir el espesor a la película.

En la Figura 3.4, se muestra la descripción gráfica de la obtención del espesor de las películas delgadas, donde se observa que en primera instancia se colocó cada una de las películas en el porta muestras del aparato —es importante mencionar que para una mejor medición se sitúa una rondana encima de la película, con la intención de ejercer una pequeña presión sobre ésta y así evitar que se mueva— y posteriormente se realizó el barrido de la película, iniciando en la zona donde no existía depósito, y terminando en la zona donde había, de tal forma, que se obtuvo una gráfica de altura vs. desplazamiento, en donde se leyeron los cambios en el espesor de la película en cuestión. Siendo la diferencia de estos cambios, la altura buscada.

Figura 3.4. Esquema general de la obtención del espesor de las películas delgadas

III.3.2.3 Espectroscopia por energía dispersiva

Como se muestra en el diagrama de bloques de la Figura 3.5, lo primero que se realizó fue la eliminación de cualquier resto de grasa o suciedad que se pudiera encontrar en la superficie de la película, empleando un limpiador ultrasónico.

Una vez limpias las películas, se pegaron con cinta de carbono en el porta muestras y se procedió a analizarlas. En primera instancia se generó un vacío del orden de 10^{-5} torr, y posteriormente, con el empleo del programa Smart SEM se controló cada una de las variables —corriente, aumentos, escala, distancia entre el haz y la muestra, etc.

Se dividió cada película en cinco zonas —en los extremos y en el centro—, midiendo en cada una de ellas el porcentaje atómico y posteriormente sacando un promedio. Es importante aclarar, que en todas las películas se midió en las mismas zonas, esto, para eliminar la variabilidad que presenta el depósito heterogéneo de PLD.

Figura 3.5. Diagrama de bloques del proceso de espectroscopia por energía dispersiva

Como se mencionó en el apartado III.3.1.1, al momento de realizar el depósito de las películas de ZnO e incorporarles Mn, se fue variando el retraso entre los láseres, de tal

suerte que existe una correlación entre la incorporación de Mn y el retraso entre láseres, de forma que se graficó el porcentaje atómico vs. retraso entre láseres.

III.3.2.4 Fotoluminiscencia

La obtención de los espectros de emisión característicos de cada una de las películas de ZnO y ZnO:Mn, se realizó de la siguiente forma —veáse Figura 3.6—:

Al hacer incidir energía electromagnética en las películas se produjo en ellas una excitación de sus electrones, lo que se traduce en el salto de algunos electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Posteriormente se presenta la desexcitación, y con ella un nuevo salto de electrones, pero ahora de la banda de conducción a la banda de valencia, es en ese momento que el fotodetector percibe la longitud de onda que emite cada una de las películas. Obteniendo así, los espectros de emisión característicos.

Figura 3.6. Esquema del sistema experimental de fotoluminiscencia

III.3.2.5 Efecto Hall

Por medio del método de Van der Pauw [9], (Figura 3.7), se midió la resistividad eléctrica (ρ), movilidad de Hall (μ) y concentración de portadores (n) de cada una de las películas. Como contacto óhmico, se usó indio (In) metálico puro en las cuatro esquinas de las muestras y un campo magnético de 0.55 teslas. La linealidad de los contactos se verificó por mediciones de I-V usando un equipo Keithley 4200 SCS parameter analyzer.

Figura 3.7. Esquema de las mediciones de Hall por medio del método de Van der Pauw

III.3.2.6 UV - Vis

En la Figura 3.8, se aprecia el esquema de los pasos realizados en el análisis, en donde en primera instancia, se prendió el aparato para calentar la lámpara durante 45 min. Una vez

cumplido el tiempo, mediante la PC, se escogió el estudio a realizar —absorción y transmisión. Subsecuentemente se seleccionó la línea base de corrección —esto, para que los resultados sean sólo los de la película y no incluyan al sustrato—, una vez listos todos los pasos anteriores, se colocó la película en el aparato y se realizaron las mediciones para obtener así, los espectros.

Figura 3.8. Esquema del proceso de obtención de los espectros de absorción y transmisión

III.3.2.7 Fotoacústica

A un extremo de una varilla de cuarzo se adhirió con kola loca® cada una de las películas analizadas, se esperó unos minutos a que el pegamento endureciera, y posteriormente se adosó al otro extremo de la varilla el sensor piezoeléctrico. Realizados estos dos pasos, se introdujo la varilla al horno, y éste último se programa con una rampa de temperatura de calentamiento de $5.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, siendo el análisis desde temperatura ambiente hasta 490°C . La razón principal por la que se analizó la película hasta 490°C , responde a la experiencia que se tiene acerca del material, y también debido a esto, se posee conocimiento acerca de que los cambios estructurales que presente no se darán en intervalos cortos de temperatura, esto es, correlacionar promedios de Temperatura cada 5.5°C , arrojará todos los cambios estructurales significativos del material.

Una vez listo el arreglo, se incidió sobre la película el haz de láser con una longitud de onda de 532 nm, la onda generada es detectada por el sensor piezoeléctrico que se encuentra en el otro extremo de la varilla, el cual manda la señal al osciloscopio en donde se hace un promedio de ≈ 200 señales, de tal forma que se tiene el comportamiento del material a una temperatura T , este procedimiento se repitió cada 5.5°C hasta alcanzar la temperatura de análisis deseada, de tal suerte que se obtuvo n promedios de t temperaturas. Subsecuente con un software comercial —MatLab®—, se realizó el análisis de correlación entre las distribuciones de cada promedio, graficando únicamente el máximo de correlación, obteniendo la gráfica fotoacústica. En la figura 3.9, se muestra esquemáticamente el procedimiento mencionado anteriormente.

Figura 3.9. Esquema del diseño experimental empleado para las mediciones fotoacústicas, SR=sistema de refrigeración, PZT=sensor piezoeléctrico

Es importante mencionar que la técnica aún no está automatizada, por lo que se tuvo que guardar manualmente el promedio de las 200 señales de cada temperatura —desde T ambiente hasta 495 °C.

III.3.3 Depósito por medio de erosión catódica de la película delgada de ITO

Las películas delgadas de ITO sobre vidrio fueron depositadas por magnetrón sputtering DC con blanco de ITO.

En primera instancia, para eliminar cualquier partícula que se pudiera encontrar en la superficie de los sustratos utilizados —vidrio, cuarzo—, éstos se lavaron con jabón, se limpiaron con agua destilada y secaron con nitrógeno. Una vez que se tuvieron las condiciones de limpieza óptimas en los sustratos, se procedió a realizar el depósito. En primera instancia, se colocó el blanco —ITO— dentro del aparato mostrado en la Figura 3.10, subsecuentemente en la platina el sustrato (que es en donde se depositará la película), y se cerró la cámara de vacío, se activó el equipo y se esperó a que alcanzará un valor de vacío del orden de 10^{-5} torr.

Finalmente se establecieron las condiciones —corriente, tiempo de depósito, voltaje, velocidad de movimiento de la platina— necesarias para obtener la película delgada.

Figura 3.10. Equipo de erosión catódica

Es bien sabido, que en la técnica de depósito de películas delgadas por medio de erosión catódica, las condiciones empleadas son un factor determinante para obtener el resultado deseado, motivo por el cual, en la presente investigación, para poder conseguir una película delgada de ITO conductora y transparente se empleó un análisis de varianza factorial A x B, con A = oxígeno y B = tiempo de depósito.

La razón por la cual se emplearon únicamente los factores de oxígeno y tiempo de depósito para obtener la película delgada con las características mencionadas, se debe, a que antes de realizar el análisis de varianza factorial, se identificó por medio de prueba y error, que éstas dos variables estaban asociadas a la conductividad y transparencia respectivamente.

III.3.4 Caracterización fotoacústica de las películas delgadas de ITO y BaTiO₃

El procedimiento empleado para caracterizar las películas delgadas de ITO y BaTiO₃ por medio de la técnica fotoacústica por láser pulsado, fue, en términos generales, el mismo descrito anteriormente en la sección III.3.2.7, el único parámetro que se modificó para la película de BaTiO₃ fue: la temperatura máxima de análisis, siendo 140 °C, mientras que para la película de ITO, el máximo de temperatura analizado fue 500 °C.

cambiando únicamente la temperatura empleada, la cual fue desde ambiente hasta 140 °C.

Referencias

- [1] C. K. Patel, A. C. Tam. Rev. Mod. Phys. 53, 517 (1981)
- [2] R. Castañeda Guzmán, Análisis de transiciones de fase en materia condensada por fotoacústica de láser pulsado, Tesis Doctoral, UNAM, 2002
- [3] M. Camacho, Depósito de películas delgadas de ZnO:Mn mediante la interacción de dos plasmas por láser, Tesis de Licenciatura, UNAM, 2012
- [4] C. Sánchez - Ake, R. Camacho, L. Moreno, J. Appl. Phys. 112, 044904 (2012)

- [5] F. Claeysens, A. Cheesman, S. J. Henley, M. I. N. R. Ashfold, J. Appl. Phys. 92, 6886, (2002)
- [6] K. J. Saji, N. V. Joshy, M. K. Jayaraj, J. Appl. Phys. 100, 043302 (2006)
- [7] B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of X-ray diffraction, Prentice Hall, Nueva Jersey, 2001
- [8] M. Rodríguez-Gallego, La difracción de los rayos X, Alambra Universidad. Madrid, 1982
- [9] F76, Measuring Resistivity and Hall Coefficient and Determining Hall Mobility in Single-Crystal Semiconductors, Standard Test Methods, (1986)

Capítulo IV. Resultados y Discusión

El presente capítulo aborda los resultados obtenidos en cada una de las técnicas de caracterización, donde se encontró que todas las películas delgadas de ZnO depositadas presentan dos estructuras: i) hexagonal tipo wurzita orientada en los planos (002) y (004), y ii) cubica blenda, ésta última, no se había reportado experimentalmente, siendo los únicos resultados teóricos (simulaciones). Éstos resultados se lograron obtener gracias a la alta sensibilidad de la técnica fotoacústica para detectar fases minoritarias, y se confirmaron al calcular el parámetro de la red pertinente.

Es trascendental hacer hincapié en la importancia de la detección de la fase blenda de zinc, ya que de acuerdo a los distintos reportes, acerca del ZnO, la fase blenda sólo se presenta al depositar sobre sustratos cúbicos y a condiciones específicas, situación que a continuación se explica con detenimiento.

IV.1 Depósito por láser pulsado

Es bien sabido, y como se ha mencionado en los capítulos anteriores, independientemente de la técnica de depósito que se utilice, las condiciones que se empleen para realizar los depósitos de las películas delgadas son fundamentales para la obtención de las propiedades de cada una de ellas. En este caso en particular, la técnica de depósito por láser pulsado se decidió emplear ya que ofrece la ventaja de producir películas con un espesores ≈ 100 a 300 nm, y debido a que se estudiaron las distintas etapas de un dispositivo electroluminiscente se necesitan películas con el espesor antes mencionados, para poder así, romper la capa aislante y emitir luz. Ciertamente, también presenta desventajas la técnica de depósito empleada, siendo la de mayor peso, la heterogeneidad en el depósito, problema que se controló al utilizar variadas técnicas estadísticas en el análisis.

A continuación se presentan los resultados de cada una de las técnicas de caracterización utilizadas en las películas de ZnO y ZnO:Mn depositadas por medio de PLD.

IV.2 Caracterización de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Mn depositadas por medio de láser pulsado

IV.2.1 Rayos X

Con la intención de encontrar las condiciones adecuadas de depósito para obtener una película de ZnO cristalina, se realizaron diversas pruebas combinando las distintas variables —presión de oxígeno dentro de la cámara, temperatura, frecuencia, tiempo de depósito— que afectan las propiedades.

En la Figura 4.1, se muestran los difractogramas de las dos películas representativas de las combinaciones de variables adecuadas para la obtención de una película de ZnO cristalina, siendo la única diferencia en cuanto a las condiciones empleadas el tiempo de depósito.

La cristalinidad de ambas películas se confirmó al observar los dos picos característicos de la estructura tipo wurzita, el primero a $\approx 36^\circ$ y el segundo a $\approx 74^\circ$, éstos están asociados a los planos cristalográficos (002) y (004). Con lo que respecta a la diferencia entre un depósito y el otro en función del tiempo, es clara la discrepancia en intensidad de los picos, lo cual responde al espesor de cada película, ya que, a mayor tiempo de depósito mayor espesor, no obstante, las dos películas están orientadas en el plano preferencial (002). El tiempo de depósito seleccionado para los futuros depósitos fue de 50 minutos, ya que dicha película es un poco más gruesa, y por tanto, más fácil de manejar en las futuras técnicas de caracterización.

Figura 4.1. Difractogramas de las películas de ZnO con distintos tiempos de depósito: rojo (50 minutos), negro (25 minutos)

Es importante mencionar que la obtención de los valores indicados de cada una de las variables (distancia blanco – sustrato, energía del láser (es), presión parcial de oxígeno, etc.) para la generación de una película de ZnO cristalina no es trivial, para una descripción detallada véase [1]

Una vez reproducidas las condiciones adecuadas para la elaboración de una película de ZnO cristalina, y con la intención de conocer los efectos del elemento dopante (Mn) en la estructura y propiedades de la misma, se realizó una serie de depósitos, siendo los siguientes:

- película de ZnO (testigo)
- película de ZnO dopada con Mn sin retraso entre láseres
- película de ZnO dopada con Mn con retraso de 5 μs del láser Nd:YAG
- película de ZnO dopada con Mn con retraso de 10 μs del láser Nd:YAG
- película de ZnO dopada con Mn con retraso de 1000 μs del láser Nd:YAG

En la Figura 4.2, se muestran los difractogramas de las cinco películas mencionadas anteriormente, en donde se aprecian los dos planos cristalográficos —(002) y (004)— característicos de la estructura hexagonal tipo Wurzita, confirmando la cristalinidad de todas las películas independientemente del dopado.

Figura 4.2. Difractograma de los depósitos realizados

Debido a que no se observa detalladamente las diferencias entre una película y otra, se realizó un acercamiento al plano (002) —Figura 4.3—, en donde se observan variaciones respecto al desplazamiento, ensanchamiento e incremento de la intensidad de los pico en

función del aumento en el retraso entre los láseres, situación ya observada en investigaciones previas [2, 3].

Las dos razones principales por lo cual existe el ensanchamiento son: a) Decremento en el tamaño de grano de las películas depositadas y b) Presencia de un esfuerzo no homogéneo [4]. El desplazamiento responde a la heterogeneidad en las distribuciones de los átomos de las películas [5], mientras que la intensidad se debe a la presencia de un mayor número de planos en la estructura.

Figura 4.3. Acercamiento al plano (002)

IV.2.2 Perfilometría

Una vez corroborada la cristalinidad de cada una de las películas, se procedió a medir el espesor. En la Tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos, de donde derivan dos conclusiones importantes:

- i) los espesores de las películas independientemente del retraso entre los láseres se encuentran en valores menores a 200 nm
- ii) se presenta una correlación negativa entre el espesor de las películas de ZnO:Mn y el aumento en el retraso entre los láseres

El hecho de que los espesores se encontraran en el intervalo deseado — valores < 300 nm —, confirmó la capacidad de la técnica de PLD para producir películas delgadas de ese orden, y demostró, que ésta técnica es la ideal para la elaboración del material activo del dispositivo electroluminiscente.

Tabla 4.1. Espesores del juego de películas

Muestra	Espesor (nm)
ZnO (testigo)	152
ZnO: Mn (sin retraso)	173
ZnO:Mn (retraso de 5 μ s)	100
ZnO:Mn (retraso de 10 μ s)	85
ZnO:Mn (retraso de 1 ms)	80

IV.2.3 Espectroscopia por Energía Dispersiva

En la Figura 4.4 se muestra el promedio de incorporación de manganeso obtenido en cada una de las películas de ZnO dopadas, en donde se observa en términos generales una tendencia negativa —a mayor retraso entre láseres, menor incorporación del elemento dopante. Para conocer si la incorporación de manganeso entre los promedios es significativamente distinta, se aplicó una prueba de hipótesis por medio de un análisis de varianza de un solo factor con un $\alpha = 0.05$.

Los resultados obtenidos — $F (gl = 19) = 5.42$, $p = .009$ — demuestran que los promedios de incorporación de Mn entre una muestra y otra son distintos, lo que significa, que existe influencia del retraso entre láseres en la incorporación del elemento dopante.

Figura 4.4. Incorporación de Mn con respecto al retraso entre láseres. Retraso: muestra 1 = 0 μ s, muestra 2 = 5 μ s, muestra 3 = 10 μ s y muestra 4 = 1000 μ s

Para conocer entre que promedios existe influencia del retraso entre láseres a la incorporación de Mn, se aplicó una prueba de comparaciones específicas, conocida como Tukey. En la Tabla 4.2, se muestra los resultados obtenidos:

Tabla 4.2. Comparaciones específicas

		significancia
$\tau = 0 \mu s$	$\tau = 10 \mu s$	.010
$\tau = 0 \mu s$	$\tau = 1000 \mu s$	.022

De todas las posibles combinaciones, las únicas que salieron estadísticamente significativas son las mostradas en la Tabla 4.2, y al observar los promedios de incorporación mostrados en la Figura 4.4, es claro, que existe una mayor incorporación del elemento dopante al no emplear o emplear valores de retraso pequeños —0 y 5—, y como la prueba de comparaciones específicas lo confirma, al aumentar el retraso entre láseres disminuye el promedio de incorporación, y éste es significativamente menor.

IV.2.4 Fotoluminiscencia

En la Figura 4.5, se muestran los espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de las películas de ZnO y ZnO:Mn, empleando una longitud de onda de excitación de 512 nm

En el espectro del ZnO (negro), se observan dos picos principales muy bien definidos: i) el primero, corresponde a la emisión en el ultravioleta y tiene su máximo ≈ 380 nm, éste se debe a la presencia de excitones libres y una película de ZnO con orientación preferencial (002) [6], ii) el segundo —su emisión parece estar en verde—, lo pueden producir: ii.1) iones de zinc intersticial o vacancias de oxígeno [7-9], ii.2) vacancias de zinc y/o zinc intersticial [10]. En los últimos años, las vacancias de oxígeno han sido la explicación de los centros de recombinación que involucran a la emisión en verde del ZnO [11,12]. La relación entre la intensidad del pico próximo al borde de banda y el máximo asociado a defectos profundos puede usarse como un indicativo de la calidad cristalina de la película.

Es claro que la intensidad de fotoluminiscencia disminuye considerablemente al incorporarse Mn en la estructura, y esto se debe al incremento del proceso de recombinación no radiativa que aumenta debido a la incorporación de Mn [13]

Figura 4.5. Espectros de fotoluminiscencia de las películas de ZnO y ZnO:Mn con distintos retrasos entre láseres

IV.2.5 Efecto Hall

En la Tabla 4.3, se muestran los resultados de resistividad, movilidad y densidad de portadores obtenidos en las películas de ZnO y ZnO:Mn. Se observa una ausencia de mediciones en las propiedades eléctricas por medio del método de van de Pauw a las películas dopadas, debido a que éstas presentan una alta resistividad ocasionada por la incorporación de Mn a la estructura. Las razones principales [14] por las cuales esto sucede son: i) sustitución de Zn por Mn en la estructura, ii) alta concentración de portadores de carga en las fronteras de grano, iii) la incorporación y disposición del Mn es distinta para cada una de las muestras, causando una variación en la resistividad. Finalmente, en la película de ZnO se obtuvo una resistividad de $0.468 \, \Omega \, \text{cm}$, valor muy cercano al reportado [15,16].

Con lo que respecta a las condiciones de las propiedades eléctricas necesarias en la presente investigación para las películas de ZnO:Mn que se utilizarán como material activo en la producción del dispositivo electroluminiscente, independientemente del aumento de resistividad, éstas siguen siendo semi-conductoras, característica necesaria e indispensable, por lo que se confirma, que a pesar de los cambios en la estructura ocasionado por la introducción del Mn, no se afectan las propiedades de conducción necesarias.

Tabla 4.3. Propiedades eléctricas resultantes de las películas de ZnO y ZnO:Mn, resistivas $\approx$ Ohms, muy resistivas $\approx 10^2 - 10^3$ Ohms

Película	Resistividad (ρ)	Movilidad (μ)	Densidad (n)	Espesor
	(Ω cm)	($\text{cm}^2/\text{V s}$)	(cm^{-3})	(nm)
ZnO	0.468	7.3	1.81×10^{18}	152
ZnO:Mn (sin retraso)	Resistiva			173
ZnO:Mn (retraso 5 μs)	Resistiva			100
ZnO:Mn (retraso 10 μs)	Resistiva			85
ZnO:Mn (retraso 1000 μs)	Resistiva			80

IV.2.6 UV - VIS

Los espectros de absorción en el intervalo de 300 - 800 nm de cada una de las películas delgadas se muestran en la Figura 4.6. Se aprecia una absorción constante desde 800 hasta $\approx$ 375 nm en donde se presenta un ligero incremento. Al observar detenidamente dicho incremento, éste es mayor para las películas dopadas usando $\tau = 0$ y 5 μs en comparación con la película testigo y las dopadas empleando $\tau = 10$ y 1000 μs , ésto, en concordancia con los resultados obtenidos en EDS, donde fue significativa la diferencia en promedios de incorporación del elemento dopante para las películas con $\tau = 10$ y 1000 μs , por lo que para esta técnica en particular se observan dos grupos: ① con retraso de 0 y 5 ② con retraso de 10 y 1000, donde las cantidades altas —respecto a los promedios obtenidos en ésta investigación— de incorporación de Mn generan una mayor absorción a $\sim$ 375 nm.

Figura 4.6. Espectros de absorción de las películas de ZnO y ZnO:Mn

En la Figura 4.7, se muestran los espectros de transmitancia de las películas analizadas, donde se confirma el comportamiento descrito en la Figura 6. Se observa que el grupo ① presenta un incremento en su transmitancia, en respuesta a la mayor cantidad de Mn que contiene su estructura, mientras que el grupo ②—el cual presentó una diferencia significativa en el promedio de incorporación del elemento dopante con respecto al grupo ①—, tanto su espectro de absorción como de transmisión es muy similar al de la película testigo, indicando, al menos para las propiedades ópticas, cambios casi imperceptibles.

Figura 4.7. Espectros de transmitancia de las películas de ZnO y ZnO:Mn

El empleo de la técnica UV - Vis fue de suma importancia, esto, debido a que la técnica de caracterización empleada posteriormente (fotoacústica por láser pulsado), se basa en la

absorción de energía electromagnética, y era indispensable conocer la longitud de onda con la cual se excitaría al material. En este punto, es importante aclarar que a pesar que se observa una mayor absorción del material a ≈ 380 nm, se decidió excitar al material con una $\lambda = 532$ nm, ya que se aprecia con claridad que la absorción es constante en un amplio intervalo, y sólo se necesita garantizar que el material absorba, lo cual se corrobora al observar la Figura 4.6, y una segunda razón, responde la facilidad para alinear y trabajar con el espectro visible.

IV.2.7 Fotoacústica por laser pulsado

En la Figura 4.8, se muestra el análisis de correlación obtenido por medio de fotoacústica de las cinco películas delgadas analizadas —ZnO (testigo) y ZnO:Mn (distintos retrasos)—. Se observan dos picos bien definidos, el primero en el intervalo de $\approx 100 - 200$ y el segundo a $\approx 400 - 500$ °C.

Para el primer intervalo no se observa con claridad algún patrón o tendencia, simplemente una mayor o menor correlación entre las distribuciones que originan la gráfica. Sin embargo, en el segundo intervalo, se observa un desplazamiento de los picos hacia valores más altos de temperatura en las películas con mayor incorporación de Mn —retrasos de 0 y 5 μ s—, mientras que las películas con menor incorporación presentan el pico en la misma zona donde se encuentra el de la película testigo.

Figura 4.8. Análisis fotoacústico de las películas delgadas de ZnO (testigo) y ZnO:Mn

Los picos mencionados no se esperaban observar, debido a que en las distintas investigaciones acerca del ZnO no se hace mención acerca de algún cambio asociado a esas temperaturas, aunado a la ausencia de referencias en el empleo de la técnica

fotoacústica para el análisis de películas delgadas. Con la experiencia que se tiene respecto a la técnica fotoacústica en el equipo de trabajo, se sabe que esos dos picos que se observan se deben a cambios estructurales. Ciertamente, hasta este punto, no se tenía conocimiento exacto acerca de que estructura se estaba observando, siendo las hipótesis planteadas: i) el empleo de la técnica PLD para producir películas delgadas genera al menos otra fase —blenda y/o sal de roca— característica del ZnO, ii) el primer pico se debe a la ínfima presencia de la estructura cúbica sal de roca y iii) el segundo a la estructura cúbica blenda. La razón por la cual se supuso la presencia de las fases B1 y B3, se debe a la bien sabida y comprobada sensibilidad de la técnica.

Para confirmar o rechazar las hipótesis de investigación planteadas acerca de las supuestas estructuras observadas, se realizaron nuevos depósitos (de ZnO sólo) y diversas comparaciones —sustrato de vidrio vs. silicio, PLD con excímero vs. Nd:YAG, distintas presiones de O₂— con la intención de responder a las preguntas: ¿La aparición de esas fases se da sobre cualquier sustrato? ¿La longitud de onda, λ y presión de O₂ empleada para el depósito por medio de PLD influye en las fases observadas?. Es importante aclarar, que sólo se consideraron la comparación de las tres condiciones mencionadas —sustrato, presión parcial de oxígeno y λ —, debido a que se sabe que éstas son las que influyen fuertemente en la estructura cristalina, propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas [17,18].

A continuación se muestran las comparaciones realizadas, donde siempre en primera instancia se presentan los difractogramas de rayos x, y posteriormente el análisis de correlación.

IV.2.8 Comparaciones

Al realizar cada una de las comparaciones de los depósitos de ZnO realizados, se mantuvieron constantes todas las variables excepto la analizada, esto es, por ejemplo, al momento de efectuar el depósito para la comparación de los sustratos —silicio y vidrio—, se mantuvo constante la frecuencia, λ , presión parcial de oxígeno, distancia blanco – sustrato, temperatura etc., y así sucesivamente en función de la comparación que se llevó a cabo.

Las comparaciones realizadas fueron las siguientes:

- Entre sustratos: silicio y vidrio
- Entre presiones parciales de oxígeno: 10 y 100 millitorr
- Entre longitudes de onda: 1064 y 248 nm

IV.2.8.1 Influencia del sustrato

Se ha reportado que independientemente del sustrato que se emplee para realizar el depósito del óxido de zinc, la película presenta una estructura hexagonal tipo Wurzita orientada en el plano (002), lo que sugiere que la energía libre superficial de dicho plano, es la menor en estas películas [19,20].

A pesar de las distintas investigaciones que se han realizado para conocer la influencia del sustrato en la estructura cristalina de las películas de ZnO, no se ha encontrado referencia alguna con la técnica fotoacústica por láser pulsado, que, como ya se ha mencionado repetidas ocasiones, permite detectar cualquier cambio estructural presente en el material —debido a la sensibilidad de la técnica.

En la Figura 4.9, se muestran los difractogramas de las películas de ZnO depositas por medio de PLD con láser excímero sobre silicio y vidrio, en donde se aprecia con claridad que ambas presentan una estructura hexagonal tipo wurzita orientada en el plano preferencial (002). Al observar con detenimiento, se distingue otro pico diminuto pero no menos importante a $\approx 31^\circ$, el cual no pertenece a la estructura B4 sino a la estructura blenda [21,22,23] —situación que se confirmó al comparar los difractogramas contra cada uno de los picos característicos de la estructura wurzita y al obtener el parámetro de red reportado que se muestra en la Tabla 4.4.

Figura 4.9. Difractogramas de las películas de ZnO depositas por medio de PLD con láser excímero sobre sustratos de vidrio y silicio. Un acercamiento al plano (110) de la estructura blenda en la esquina superior derecha

Tabla 4.4. Parámetros de red (a) de la estructura blenda

Fase	Parámetro de red	Presente investigación	Dato Experimental	Simulación
Zinc blende (B3)	a(Å)	4.10	4.18 [24]	4.51 [25], 4.63 [26], 4.58 [27], 4.52 [28], 4.65 [28], 4.62 [29], 4.53 [30], 4.63 [31], 4.62 [32]

En la Figura 4.10, se muestran los cambios estructurales que presentan las películas de ZnO depositadas sobre vidrio y silicio al ser sometidas a un incremento de temperatura controlado desde ambiente hasta 490 °C.

Se observa un pico bien definido alrededor de los 300° C para las dos películas, presentando mayor variabilidad en aquella que fue depositada sobre silicio. Dicho pico, confirma la presencia de otra fase aparte de la hexagonal Wurzita, como se había apreciado en la Figura 4.8, y con los datos obtenidos en difracción de rayos X y el valor del parámetro de red calculado, se asume que este cambio estructural se debe a la transformación de la fase cúbica blenda a hexagonal Wurzita.

El pico que se aprecia aproximadamente a 150° C para la película depositada sobre silicio, se encuentra algunos grados recorrido hacia temperaturas mayores en aquella depositada sobre vidrio, estos cambios detectados, podrían deberse a vibraciones en la estructura generadas por la excitación del empleo del láser pulsado, y en respuesta a que las correlaciones son muy cercanas a uno entre los puntos que generan la gráfica, estos diminutos picos se pueden despreciar.

Figura 4.10. Análisis de correlación de las películas de ZnO depositadas sobre vidrio y silicio

Para saber si la diferencia era significativa en cuanto a la variabilidad en los cambios estructurales que se observan a 300 °C para las dos películas de ZnO, se realizó una prueba de hipótesis, donde en primera instancia se identificó a partir de una gráfica cuantil – cuantil (Q-Q plot) si las distribuciones de los datos eran normales.

En la Figura 4.11, se muestran las gráficas cuantil-cuantil de las películas delgadas de ZnO depositadas sobre silicio y vidrio, en donde queda claro que la variable dependiente en los dos sustratos no se distribuye normalmente, por lo que la prueba de hipótesis que se empleó fue no paramétrica —suma de rangos de Wilcoxon, con un $\alpha = 0.05$.

Figura 4.11. Gráfica cuantil - cuantil de las distribuciones de los datos de las películas de ZnO depositadas sobre vidrio y silicio

El valor de probabilidad encontrado fue 0.1367, sugiriendo así, una nula diferencia significativa en los cambios estructurales que se observan en el ZnO al someterlo a un incremento de temperatura independientemente del sustrato empleado, esto es, el cambio asociado a 300 °C es el mismo para las dos películas delgadas.

Una vez que se identificó estadísticamente que el sustrato no es factor en la aparición de los cambios estructurales detectados por fotoacústica, por razones de practicidad y costo, para la comparación de la influencia del láser y las distintas presiones de oxígeno, se emplearon en adelante películas depositadas sobre sustratos de vidrio.

IV.2.8.2 Influencia del láser

La literatura menciona que las películas de ZnO depositadas con excímero presentan superficies lisas y una densa estructura columnar, mientras que las depositas con Nd:YAG, muestran una estructura completamente diferente, con cristales muy pequeños y no uniformes. Cabe señalar, que éstas últimas, son más delgadas, aún empleando la misma fluencia y número de pulsos [33].

X. M. Fan et al., reporta que las películas de ZnO depositadas empleando como fuente el Nd:YAG, presentan sólo la estructura hexagonal tipo Wurzita orientada en el plano cristalográfico (002) [34], afirmación que difiere con los resultados de la presente investigación mostrados en la Figura 12, donde se puede notar, que independientemente de la longitud de onda empleada para producir la película delgada, se genera la fase blenda de zinc, la cual es detectada en 2θ alrededor de 31°.

Uno de los posibles motivos por los cuales en las distintas investigaciones sobre películas delgadas de ZnO no se ha reportado la presencia de la fase blenda, creemos, se debe al pequeño porcentaje de la misma en la estructura, y que, en ocasiones ésta es menor al 3 %, razón por la cual se dificulta el observarla en los difractogramas de rayos X.

Para tener una visión más clara de la fase blenda, se realizó el análisis fotoacústico de las películas delgadas, los cuales se presentan en la Figura 4.12.

Figura 4.12. Difractogramas de las películas de ZnO depositada sobre vidrio empleando Láser excímero —rojo y Nd:YAG —negro.

En la Figura 4.13, se muestra el análisis de correlación de las películas de ZnO depositadas sobre vidrio con distintos láseres, observándose que la fase de interés —asociada a la cúbica blenda— ubicada a 300°C está presente en ambas, en concordancia con lo mostrado por el análisis de rayos X, pero a diferencia de ésta última técnica, la fotoacústica permite apreciar con mayor claridad la presencia de la fase blenda, confirmando así, la alta sensibilidad de la técnica para la detección de fases minoritarias.

Es claro que se observan cambios estructurales antes y después de la fase de interés —blenda— pero estos se pueden despreciar, ya que su valor de correlación es alto, del orden de 0.85-0.9, lo cual indica que existe una alta probabilidad que se deban a un simple reacomodo en la estructura ocasionado por el calentamiento al cual es sometido el material.

Figura 4.13. Cambios estructurales del ZnO al emplear dos láseres: Nd:YAG=negro, Excímero=Azul

Para conocer si la diferencia en los cambios estructurales detectados por fotoacústica entre ambas películas es significativo, se utilizó una prueba de hipótesis, donde antes se verificó la normalidad de los datos.

En la Figura 4.14, se muestran las gráficas cuantil - cuantil de cada una de las películas depositadas sobre vidrio con distintos láseres, en donde se observa con claridad que ambas distribuciones no son normales, debido a esto, se empleó una prueba no paramétrica.

Figura 4.14. Gráfica cuantil – cuantil del ZnO depositado con distintos láseres

El valor de probabilidad arrojado por el paquete estadístico fue 7.198×10^{-11} , por lo que se rechazó la hipótesis nula, esto es, que el empleo de distintas longitudes de onda para producir películas delgadas influye en los cambios estructurales detectados por el método fotoacústico. Es importante mencionar que la prueba de hipótesis se realizó tomando en cuenta las distribuciones completas, por lo que se tendría que tener precaución en cuanto a la existencia de diferencia o no respecto al pico observado a 300 °C, para esto, habría que realizar un análisis en el intervalo donde se presenta dicha transición.

IV.2.8.3 Influencia de la presión parcial de oxígeno

En la Figura 4.15, se muestran los difractogramas de las películas de ZnO depositadas sobre vidrio empleando Nd:YAG y distintas presiones de oxígeno dentro de la cámara de vacío, en donde se observa que las dos películas presentan una estructura tipo wurzita orientada en el plano cristalográfico (002).

El plano cristalográfico (110) asociado a la estructura cúbica blenda, se aprecia independientemente de la presión de oxígeno empleada, es cierto, que para aquella depositada con 10 millitorr se observa con mucha mayor claridad, por lo que se podría pensar que existe una influencia de la presión parcial de oxígeno respecto a la cantidad de fase presente en la estructura. Para observar con mayor claridad la fase mencionada, se realizaron los análisis fotoacústicos respectivos de cada una de las películas.

Figura 4.15. Difractogramas de las películas de ZnO depositadas a distintas presiones de oxígeno

Los cambios estructurales que presentan las películas al someterlas a un incremento de temperatura controlado se muestran en la Figura 4.16, donde se aprecia que ambas guardan una relación en el pico de interés ubicado a 300 °C, existiendo un corrimiento hacia valores más altos de temperatura para aquella depositada con 1 millitorr.

Figura 4.16. Análisis fotoacústica de las películas de ZnO depositadas sobre vidrio empleando distintas presiones de oxígeno

En concordancia con lo mostrado en los difractogramas de rayos X, en los cambios estructurales mostrados en la Figura 16, se aprecia una influencia de la presión parcial de oxígeno. Para sustentar dicho argumento, se realizó una prueba de hipótesis, sin no antes —como en los casos anteriores— comprobar la normalidad de los datos.

En la Figura 4.17, se muestra las gráficas cuantil - cuantil de las películas depositadas sobre vidrio con distintas presiones de oxígeno, en donde se aprecia que la distribución de los datos no se asemeja a la de una normal, razón por la cual se empleó una prueba de hipótesis no paramétrica.

Figura 4.17. Gráficas cuantil - cuantil de las películas de ZnO depositadas a distintas presiones de oxígeno

El valor de probabilidad obtenido en la suma de rangos de Wilcoxon fue 7.38×10^{-11} , siendo claro que éste es menor al nivel de significancia seleccionado, razón por la cual se rechaza la hipótesis nula, indicando así, que si existe influencia en la presión parcial de oxígeno en los cambios detectados por medio de fotoacústica, esto es, a mayor presión empleada dentro de la cámara para realizar el depósito, la fase blenda de zinc se genera en mayor cantidad.

IV.3 Depósito por medio de erosión catódica de la película de ITO

A continuación se presentan las condiciones empleadas y los resultados de cada uno de los depósitos realizados.

*Primer depósito

Condiciones: corriente; 5.9 mA, voltaje; 265 v, tiempo de depósito; 2997 s, movimiento de platina constante, sin flujo de oxígeno. Se obtuvo una película con un espesor de 187 nm, resistividad de 600 ohms, y poca transparencia.

Debido a que esta película servirá como electrodo, se necesitan resistividades del orden de 20 - 30 ohms (resultados comparados con una muestra comercial del mismo material), por lo que en el siguiente depósito se agregó flujo de oxígeno para disminuir la resistividad, y se modificó el tiempo de depósito para mejorar la transparencia.

***Segundo depósito**

Condiciones: corriente; 5.9 mA, voltaje; 268 v, tiempo de depósito; 1379 s, movimiento platina constante, flujo de oxígeno; 100 ccm. En esta película no se pudo medir la resistividad ya que salió muy delgada, esto, ocasionado por el bajo tiempo de depósito, razón por la cual, se aumentó.

***Tercer depósito**

Condiciones: corriente; 5.9 mA, voltaje; 265 V, tiempo de depósito; 2997 s, movimiento de platina constante, flujo de oxígeno; 50 ccm. El espesor de película fue de 320 nm, y su resistividad muy alta. A pesar de haber disminuido el flujo de oxígeno, la resistividad continua siendo alta, aunque ya se pudo medir, debido al aumento en el tiempo de depósito y con ello un mayor espesor.

***Cuarto depósito**

Condiciones: corriente; 5.9 mA, voltaje; 265 V, tiempo de depósito; 2400 s, movimiento de platina constante, flujo de oxígeno; 25 ccm. La película disminuyó en espesor y resistividad, siendo los valores 240 nm y 140 Ω m, quedando así, muy cerca de los valores requeridos en la película de ITO.

***Quinto depósito**

Condiciones: corriente; 5.9 mA, voltaje; 271 V, tiempo de depósito; 1800 s, flujo de oxígeno 5 ccm. De esta forma, se obtuvo la película de ITO conductora y transparente con las condiciones similares a la de una comercial (espesor: 400 nm, resistividad: 20 Ω m), siendo los valores de nuestra película: espesor; 300 nm y resistividad: 10 Ω m.

IV.4 Caracterización fotoacústica de la película delgada de BaTiO₃

Se realizó la caracterización fotoacústica de la película delgada de BaTiO₃ depositada sobre un sustrato de vidrio, donde, en primer instancia, se identificó la temperatura de Curie o transición de fase, que con trabajos realizados anteriormente en el equipo de investigación se sabe se presenta a ≈ 110 °C. Para esto, se realizaron dos depósitos empleando distintas temperaturas: 100 y 400 °C.

En la Figura 4.18, se muestra la gráfica de correlación para la película de BaTiO₃ depositada a 100 °C, en donde se observa un comportamiento con constantes variaciones, lo que significa que durante el depósito, el sustrato sufrió cambios en su estructura,

pudiendo ser ocasionado por la incorporación de átomos de oxígeno, esto, en respuesta a que el depósito se realizó en una atmosfera controlada de dicho elemento. Es claro, que la principal transición se observa a 90 °C, siendo evidente que no es la temperatura que se esperaba (110 °C), demostrando así, que la fase estructural aún no está bien lograda.

Figura 4.18. Análisis de correlación de la película de BaTiO₃ depositada sobre vidrio a 100 °C

En la Figura 4.19, se observa el análisis de correlación de la película de BaTiO₃ depositada a 400 °C, donde se aprecia que a diferencia de la Figura 14, la transición de la fase principal se presenta a 110 °C, situación esperada y necesaria para confirmar el correcto depósito de la película [35]. A partir de los resultados mostrados, se sabe, que para lograr el adecuado deposito de la película de Titanato de Bario, se necesitan temperaturas cercanas a 400 °C.

Figura 4.19. Análisis de correlación de la película de BaTiO₃ depositada sobre vidrio a 400 °C

IV.5 Caracterización fotoacústica de las multicapas

Antes de mostrar los resultados de las multicapas, es importante tener en cuenta que cada una de las etapas que involucran al dispositivo electroluminiscente fueron depositadas a través de PLD —véase tabla 3.2—, por consecuencia, las primeras películas fueron sufriendo tratamientos térmicos de las subsecuentes, ocasionando así cambios en la estructura, los cuales se observaron a partir de los análisis fotoacústicos.

El análisis de correlación de la película de ITO se aprecia en la Figura 4.20, donde se observan muchos cambios estructurales, desde 100 hasta 500 °C, lo cual, para los objetivos de la investigación, no es relevante, ya que sólo se buscaba transparencia y conducción, además, como se mencionó anteriormente, se intenta observar la influencia de cada una de las multicapas, razón por la cual una vez obtenidas las características requeridas de la película, ésta se caracterizó fotoacústicamente, únicamente para utilizarla como referencia.

Figura 4.20. Análisis de correlación de la película de ITO sobre vidrio

En la Figura 4.21, se muestra el análisis fotoacústico de la primera multicapa —BaTiO₃/ITO—, en donde se observa un ensanchamiento del pico principal del BaTiO₃, esto ocasionado por la interacción con el ITO, lo que demuestra lo mencionado anteriormente respecto a la afectación del depósito de las multicapas.

Figura 4.11. Análisis de correlación de la señal fotoacústica de la película de BaTiO₃/ITO

En la Figura 4.22, se aprecia la caracterización fotoacústica de la segunda multicapa —ZnO:Mn/BaTiO₃/ITO—, donde se observa claramente que el cambio estructural a 110 °C asociado a la temperatura de Curie para el BaTiO₃ disminuye considerablemente al encontrarse encapsulado entre las películas de ZnO:Mn e ITO.

Con lo que respecta a la película de ZnO:Mn, ésta presenta dos cambios estructurales principales —como se mostró en la Figura 4.8. El primero ≈ 130 °C, se cree se debe a la fase sal de roca (es necesario realizar más investigación respecto a ello para confirmarlo), y el segundo ≈ 300 °C, qué, como se confirmó, se debe a la estructura blenda. Se aprecia, que dichos cambios estructurales se ven afectados al existir dos películas depositadas previamente sobre el sustrato, circunstancia que era de esperarse al depositar las multicapas.

Figura 4.22. Análisis de correlación de la señal fotoacústica de la película de ZnO:Mn/BaTiO₃/ITO

Finalmente, en la figura 4.23 se presenta el esquema general de la estructura del dispositivo electroluminiscente, éste, se compone de un electrodo transparente depositado sobre vidrio, en respuesta a que se necesita que la emisión de luz sea observable, después se tiene la capa aislante la cual encapsulara a la capa activa, es decir el material luminiscente, por último, se tiene el segundo electrodo. Estos electrodos se conectaran a una fuente de corriente alterna, la cual excitará al sistema y así se producirá el fenómeno de electroluminiscencia.

Figura 4.23. Esquema de la estructura de un dispositivo electroluminiscente

Referencias

- [1] M. Camacho, Depósito de películas delgadas de ZnO:Mn mediante la interacción de dos plasmas por láser, Tesis de licenciatura, UNAM, 2012
- [2] D. Chakraborti, J. Narayan, J. T. Prater, Appl. Phys. Lett. (2007) 90, 062504
- [3] S. Ramachandran, J. Nayaran, J. T. Prater, Appl. Phys Lett. (2006) 88, 242503
- [4] X. M. Fan, J. S. Lian, Q. Jiang, Z. W. Zhou, J. Mater. Sci. (2007) 42, 2678–2683
- [5] Y. Z. Peng, T. Liew, W. D. Song, C. W. An, K. L. Teo, T. C. Chong, J. Supercond. Novel Magn. (2005) 18(1), 97–103
- [6] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, Appl. Phys. Rev. (2005) 98, 041301
- [7] L. Bixia, F. Zhuxi, J. Yunbo, Appl. Phys. Lett. (2001) 79, 943
- [8] M. A. Reshchikov, J. Q. Xie, B. Hertog, A. Osinsky, J. Appl. Phys. (2008) 103, 103514
- [9] S. A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, J. Appl. Phys. (1998) 84, 2287
- [10] E. G. Bylander, J. Appl. Phys. (1978) 49, 1188
- [11] M. Anpo, Y. Kubokawa, J. Phys. Chem. (1984) 88, 5556
- [12] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J.A. Voigt, B. E. Gnade, J. Appl. Phys. (1996) 79, 7983
- [13] X. T. Zhang, Y. C. Liu, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, X. G. Kong, Journal of Crystal Growth. (2003) 254, 80–85
- [14] Ginley, David, Hosono, Hideo, Paine, C. David, Handbook of Transparent Conductors, 223, Springer, primera edición, 2010
- [15] L. Yaodong, L. Jianceshe, Applied Surface Science. (2007) 253 (1-2): 529-531
- [16] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakuri, H. Tampo, S. Niki, Thin Solid Films. (2003) 431-432:369-372
- [17] V. Craciun, S. Amirghahi, D. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, I. W. Boyd, Applied Surface Science. (1995) 86, 99-106
- [18] X. Q. Wei, J. Z. Huang, M. Y. Zhang, Y. Du, B. Y. Man, Materials Science and Engenieering. (2010) B 166, 141-146

- [19] A. Taabouche, A. Bouabellou, F. Kermiche, F. Hanini, S. Menakh, Y. Bouachiba, T. Kerdja, C. Bennazouz, M. Bouafia, S. Amara, *Advances in Materials Physics and Chemistry*. (2013) 3, 209-213
- [20] V. Craciun, J. Elders, J. G. Gardeniers, I. W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* (1994) 65
- [21] S. W. Hwang, *J. Korean, Phys. Soc.* (2007) 51, 862-865
- [22] M. P. Molepo, D. P. Joubert, *Phys. Rev. B*, (2011) 84, 094110
- [23] Y. M. Yu, D. J. Kim, Y. D. Choi, C. S. Kim, *Appl. Surf. Sci.* (2007) 253, 3521-3524
- [24] G. H. Lee, T. Kawazoe, M. Ohtsu, *Appl. Surf. Sci.* (2005) 239, 394
- [25] Y. Azzaz, S. Kacimi, A. Zaoui, B. Bouhafs, *Phys. B*. (2008) 403, 3154-31587
- [26] M.P. Molepo, D.P. Joubert, *Phys. Rev. B*. (2011) 84, 094110
- [27] J. Uddin, G.E. Scuseria, *Phys. Rev. B*. (2006) 74, 245115
- [28] B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih, N. Hamdadoy, *Solid State Commun*, (2006) 137, 395-399
- [29] M. R. Boufatah, A. E. Merad, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* (2014) 19, 179-185
- [30] H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoén, B. Partoens, *J. Phys. Condens. Matter*. (2010) 22, 125505
- [31] M. Kalay, H. H. Kart, S. O. Kart, T. Cagin, *J. Alloys Compd.* (2009) 484, 431-438
- [32] F. G. Kuang, X. Y. Kuang, S. Y. Kang, M. M. Zhong, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* (2014) 23, 63-71
- [33] V. Craciun, S. Amirghahi, D. Craciun, J. Elders, J.G.E. Gardeniers, Ian W. Boyd, *Applied Surface Science*. (1995) 86, 99-106
- [34] X. M. Fan, J. S. Lian, Z. X. Guo, H. J. Lu, *Applied Surface Science*. (2005) 239, 176-181
- [35] C.K.N. Patel, A.C. Tam, *Rev. Mod. Phys.* (1981) 53, 517-550

Conclusiones generales

Películas de ZnO y ZnO:Mn depositadas por medio de PLD

- Se confirmó por medio de rayos X, que las condiciones empleadas para el depósito de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Mn por medio de la técnica de PLD generan películas cristalinas y orientadas en los planos preferenciales (002) y (004). Siendo estas: distancia blanco - sustrato 4.5 cm, presión de oxígeno dentro de la cámara 1 mTorr, temperatura de depósito 400 °C, tiempo de depósito 50 minutos, frecuencia de la generación de pulsos 10 Hz y energía del láser excímero 60 mJ. En los casos de las películas dopadas in situ, se anexaron las siguientes variables: distancia entre blancos 1.8 cm, energía del láser Nd:YAG 2.5 mJ
- Al realizar el dopado de las películas de ZnO y utilizar distintos retrasos entre láseres, se encontró que la incorporación del elemento dopante es inversamente proporcional al retraso entre láseres, y ésta, resultó estadísticamente significativa para los promedios de incorporación entre 0.23 ($\tau=0 \mu\text{s}$) y 0.17 ($\tau=10 \mu\text{s}$) y entre 0.23 ($\tau=0 \mu\text{s}$) y 0.18 ($\tau=1000 \mu\text{s}$)
- Se identificó una relación directa respecto de la incorporación del elemento dopante y el espesor de la película: a mayor incorporación mayor espesor, y viceversa, ésto en congruencia con lo mencionado en el punto anterior, ya que, a mayor retraso entre láseres menor incorporación del elemento dopante, y, por ende, menor espesor
- La absorbancia y transmitancia es mayor en las películas delgadas de ZnO:Mn depositadas con un retraso $\leq 5 \mu\text{s}$ cuyos promedios de incorporación del elemento dopante son 0.23 ($\tau=0 \mu\text{s}$) y 0.19 ($\tau=5 \mu\text{s}$): , esto, en concordancia con los resultados obtenidos en los análisis estadísticos para la técnica de EDS
- Las películas delgadas de ZnO y ZnO:Mn depositadas por medio de PLD presentan dos espectros de fotoluminiscencia característicos, los cuales corresponden a la emisión en ultravioleta y verde respectivamente, al incorporarse el elemento dopante, la intensidad de los mismos disminuye significativamente en respuesta al incremento del proceso de recombinación no radiativa
- El cálculo del parámetro de red y el empleo de la técnica fotoacústica, demostraron la presencia de la fase blenda de zinc en cada una de las películas delgadas. La transformación de la fase cúbica blenda a hexagonal wurzita se presenta alrededor de 310 ° C en las películas de ZnO y ZnO:Mn independientemente del sustrato y longitud de onda para la ablación empleada.

- No se encontró diferencia estadísticamente significativa entre los cambios estructurales detectadas a 310 ° C en las películas delgadas de ZnO y ZnO:Mn depositadas con excímero sobre distintos sustratos, de tal suerte que, la fase blanda de zinc se genera independientemente del sustrato —vidrio o silicio— empleado para el depósito
- Las variables explicativas: presión parcial de oxígeno y longitud de onda empleada para la ablación, resultaron estadísticamente significativas, de modo que existe una influencia en los cambios estructurales detectados en las películas, esto es, al emplear mayor o menor presión parcial de oxígeno el porcentaje de fase presente en la película, disminuye o aumenta según sea el caso
- La técnica fotoacústica por laser pulsado es un método confiable y válido para la detección de fases minoritarias en películas delgadas depositadas por medio de PLD
- Se confirmó la baja sensibilidad de la técnica de rayos x para detectar fases minoritarias al ser incapaz de revelar con claridad la fase blanda de zinc en las películas delgadas
- Las distribuciones de los datos obtenidas a través de fotoacústica por láser pulsado en las películas delgadas depositadas por medio de PLD no son estadísticamente normales, información que no se había reportado previamente en ninguna investigación

Película de ITO depositadas a través de Erosión catódica

- Las condiciones ideales para la obtención de una película de ITO conductora y transparente con un espesor de 300 nm y resistividad de 10 Ω m son: corriente; 5.9 mA, voltaje; 271 V, tiempo de depósito; 1800 s, flujo de oxígeno 5 ccm
- Los valores obtenidos de resistividad y espesor en la película de ITO resultaron similares a los de una película comercial, logrando de esta forma las características deseadas

Caracterización fotoacústica de la película de BaTiO₃

- A través del análisis de correlación fotoacústico, se confirmó que la Temperatura de depósito idónea para la elaboración de una película delgada de Titanato de bario por medio de PLD que se integrará en una estructura electroluminiscente es de 400 °C, y las condiciones óptimas son: tiempo de depósito 30 min, presión parcial de oxígeno 100 mTorr, distancia blanco - sustrato 4.5 cm, frecuencia de la generación de pulsos 10 Hz y energía del láser excímero 50 mJ

Caracterización fotoacústica de las multicapas

- Por medio del análisis fotoacústico, se mostró que existe influencia de los depósitos de las multicapas sobre los cambios estructurales detectados para cada una de las películas por separado

Trabajo a futuro

Queda mucha investigación por realizar en el apartado de las películas delgadas depositadas por medio de PLD, a continuación se enumerarán las actividades que se consideran las más relevantes:

- Realizar juegos de películas delgadas de óxido de zinc empleando las mismas condiciones reportadas en la presente investigación y caracterizarlas por medio de fotoacústica por láser pulsado, esto, con la intención de corroborar ó refutar la hipótesis acerca de la formación de la fase sal de roca.
- Con la intención de identificar si existen diferencias estadísticamente significativas respecto a la incorporación del elemento dopante, se deberán emplear distintos valores de retraso entre los láseres al realizar in situ el dopado de las películas delgadas. Además de buscar explicaciones al fenómeno físico que ocurre al modificar el retraso entre los láseres y su relación con la incorporación del elemento dopante.
- En un nuevo juego de películas delgadas, utilizar distintos niveles de los factores: presión parcial de oxígeno y longitud de onda empleada para la ablación, de esta forma, se identificará con claridad la influencia de estos factores respecto a la fase blenda y sal de roca
- Elaborar nuevas películas delgadas, pero ahora utilizando como elemento dopante al Indio, caracterizarlas por medio de fotoacústica por láser pulsado, y observar las similitudes y/o discrepancias respecto a los resultados reportados de las películas delgadas dopadas con Mn
- Efectuar una caracterización fotoacústica más detallada acerca de la influencia de las multicapas en los cambios estructurales detectados e iniciar la construcción de un dispositivo electroluminiscente para así desarrollar una metodología que conlleve al correcto funcionamiento del dispositivo

Es importante aclarar, que los puntos anteriores, son simples ideas que el autor considera relevantes para el futuro estudio de las películas delgadas y de los dispositivos electroluminiscentes, no obstante, existen muchas otras vertientes para la continuación de la presente investigación.