



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Depósito y Caracterización de Películas Delgadas
de Galato de Zinc impurificadas con Manganeso**

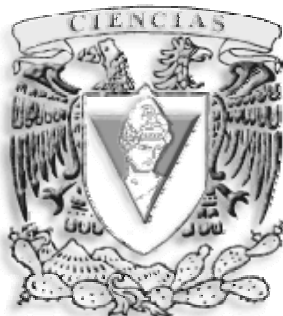
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

ISMAEL ARTURO GARDUÑO WILCHES



Tutor: Dr. Armando Ortiz Rebollo

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedico este trabajo a mi abuelita, que con todo el cariño que una madre puede tener por su hijo, me ha cuidado y me ha apoyado en todo lo que he emprendido.

Agradecimientos

Deseo agradecer a mi papá, Arturo Garduño Chavarria, por haber creído en mí cuando inicié esta carrera, por haberme estado siempre al pendiente de mí durante todo este tiempo y por ser el mejor papá que me pudo tocar.

A mi mamá, Susana Wilches Montes, que ha seguido mis estudios con interés, que siempre me ha dado buenos consejos y que nunca ha dejado de mostrarme su gran cariño —te quiero mamá.

Al Dr. Armando Ortiz Rebollo, director de esta tesis, que me aceptó como su alumno, me permitió aprender de él y me ha enseñado como es la verdadera vida de un científico.

A mi novia, Michel Duque Vega, quien fue mi principal apoyo durante la realización de este trabajo, se encargó de levantarme el ánimo en los momentos de tensión, sufrió conmigo muchos de los pormenores e incluso ayudó a la edición del mismo.

A mi abuelita, mi tía Lety y mi hermana Fernanda, que siempre se han preocupado por mí y han mostrado interés en mis proyectos.

A mis amigos: Juan o Juanete, Ezequiel “el colega”, Paty (o Trapy para los cuates), Laura (la abuelita), Paco, Ivan, David, Mariana “Motita”, Christofer, Tula, Tonantzin *et.al.* Con quienes he compartido muchas de las mejores experiencias que he tenido; así como Monserrat, Abdellah, Octavio y Marel que con su experiencia me han aconsejado durante todo este tiempo.

A la I.Q. Leticia Baños, quien hizo gala de su gran paciencia al ayudarme a obtener todos los espectros de rayos-x.

Índice

Introducción	1
Antecedentes	6
Capítulo I	
I.1 Características físicas del galato de zinc con estructura cristalina de espinel	10
I.2 Fotoluminiscencia autoactivada	16
I.3 Fotoluminiscencia asociada a iones con estructura electrónica d^n	24
Referencias	28
Capítulo II	
II.1 Procesos de depósito de películas delgadas: físicos y químicos	30
II.2 Proceso de rocío pirolítico ultrasónico (USSP)	35
II.3 Parámetros importantes del proceso de rocío pirolítico	38
II.4 Preparación de muestras	43
Capítulo III	
III.1 Estructura cristalina	49
III.2 Morfología superficial, espesor e índice de refracción	62
III.3 Composición química relativa	64
III.4 Absorción por enlaces Zn-O, Ga-O y Mn-O	68
III.5 Fotoluminiscencia a temperatura ambiente	73
III.6 Fotoluminiscencia como función de la temperatura	83
Referencias	90
Conclusiones	91
Apéndice A: Difracción de rayos-x	94
Apéndice B: Perfilometría	96
Apéndice C: Elipsometría	98
Apéndice D: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	102
Apéndice E: Fotoluminiscencia	105
Apéndice F: Espectroscopia por dispersión de energía (EDS)	107
Apéndice G: Microscopía de fuerza atómica	109
Bibliografía	111

Introducción

La necesidad de cubrir una superficie con una capa delgada de un material determinado es cada vez mayor. Esto tiene aplicaciones en muchas de las ramas de la ciencia y la tecnología como lo son: la aplicación de anticorrosivos, obtención de películas antireflejantes o de placas radiográficas. De aquí que se requiera obtener recubrimientos de calidad a costo bajo.

Una de las industrias que mayor uso hace de películas delgadas e incluso ha aportado grandes conocimientos sobre su obtención y propiedades es la electrónica. Esta requiere producir materiales de calidad y pureza altas, pues reducir el tamaño de los distintos componentes en circuitos electrónicos es necesario y la existencia de impurezas y/o dislocaciones en un material pueden afectar de manera sustancial el comportamiento del mismo. En particular, esto ha llevado a la industria electrónica a innovar en los distintos aspectos de la producción de películas delgadas, aportando métodos nuevos de producción, o variaciones de los ya existentes, y produciendo nuevos materiales con propiedades nuevas que cubran sus necesidades.

Existen distintos métodos para obtener los recubrimientos. Todos estos procesos tienen como principales objetivos la obtención del recubrimiento, la cobertura de superficies grandes y que el costo y el tiempo invertidos sean mínimos. Con base en lo anterior, se han desarrollado una gran variedad de métodos, físicos y químicos, capaces de cubrir estas necesidades mediante el uso de infraestructura compleja. Tal como el uso de sistemas de vacío, la realización de procesos previos y posteriores al depósito, obtención de materiales precursores y tratamientos térmicos a temperaturas altas. Todos estos procesos, aunque pueden aumentar en buena medida la calidad del depósito, realmente son costosos y consumen tiempo.

De los distintos procesos para la obtención de materiales, el de rocío pirolítico es un método que cubre buena parte de los requerimientos antes mencionados. Este se lleva a cabo a presión atmosférica, eliminando la necesidad de sistemas de vacío; requiere, en general, de un generador de rocío precursor y un medio para llevarlo a la superficie a recubrir (substrato) en donde el rocío se descompone para producir el recubrimiento; haciendo del rocío pirolítico un método económico y capaz de cubrir superficies grandes. A pesar de que este proceso tiene como puntos en contra la introducción de impurezas en la película debido contacto con el medio ambiente, y el uso de procesos térmicos previos al depósito que mejoren la calidad de las películas obtenidas, sus aplicaciones se encuentran en muchas de las ramas de la industria que no requieren de estándares altos de calidad en los materiales.

Por otra parte, los distintos materiales que son utilizados en la aplicación de películas delgadas o recubrimientos, tienen determinado su uso con base a las distintas propiedades físicas que poseen. En particular, los materiales luminiscentes tienen aplicación en ramas de la electrónica como lo son televisores y diodos emisores de luz (LED) así como aplicaciones en la medicina y señalamientos. Dentro de las propiedades de estos materiales es necesario que sean estables bajo condiciones extremas, como lo son temperaturas altas o bajas, o bajo el bombardeo de electrones energéticos, y que sus propiedades ópticas cubran ciertos requerimientos, como el ser transparentes a ciertas longitudes de onda o absorber fotones de determinada energía.

Las propiedades luminiscentes de un material le dan al mismo diversas aplicaciones, siendo un ejemplo de ello el sulfuro de zinc (ZnS), que se ha mantenido en el ramo de la televisión por mucho tiempo, a pesar de su falta de estabilidad bajo las condiciones de presión y bombardeo electrónico, que se presentan en un cinescopio de televisión. En base a esto es que se han buscado nuevos materiales luminiscentes con

propiedades que les permitan no solo reemplazar al ZnS sino ser aplicados en otras ramas de la ciencia. Uno de los materiales luminiscentes más prometedores en este sentido es el galato de zinc (ZnGa_2O_4) pues sus propiedades luminiscentes le dan cierta versatilidad, además de que es un compuesto estable bajo condiciones extremas (presión baja, humedad, bombardeo de electrones, etc.). La emisión intrínseca del ZnGa_2O_4 se encuentra en la región azul del espectro electromagnético¹; además, la introducción de pequeñas cantidades de manganeso en el galato de zinc provoca que este cambie su emisión de la intrínseca a una emisión en el verde²; así como la introducción de europio provoca que el material emita en la región roja del espectro: propiedades que le dan la versatilidad antes mencionada. Este material también presenta estabilidad a presiones y temperaturas bajas así como bajo el bombardeo de electrones: haciendo del galato de zinc un material prometedor en las áreas de la electrónica o de señalización.

En esta tesis se plantea la posibilidad de producir galato de zinc mediante el proceso de rocío pirolítico, teniendo como objetivo encontrar las condiciones necesarias para la preparación de dicho material no impurificado e impurificado con manganeso. Ya que a la fecha el galato de zinc no ha sido obtenido mediante el proceso de rocío pirolítico, esto permitirá tener una nueva forma de producir galato de zinc en forma de película delgada, que le de la capacidad de ser aplicado en la industria al aprovechar las ventajas del método; también dará pauta para producir diversos compuestos sólidos mediante esta forma de sintetizar materiales.

El material preparado en forma de película delgada se someterá a un proceso de caracterización que permita conocer algunas de sus propiedades; proceso que se lleva a cabo mediante mediciones de:

¹ J. S. Kim, **The origin of emission color of reduced and oxidized ZnGa_2O_4** , Solid State Communications 129 (2004) 163-167

² V.Ramesh Kumar, **EPR, luminescence and IR studies of Mn activated ZnGa_2O_4 phosphor**, Journal of physics and chemistry of solids 65 (2004) 1367-1372

-Difracción de rayos-x: que permite determinar si el material obtenido es cristalino y, en su caso, su estructura cristalina.

-Fotoluminiscencia: utilizada para conocer las condiciones de preparación del material en las cuales se obtiene emisión.

-Perfilometría: la cual permite conocer el espesor del recubrimiento.

-Elipsometría: mediante la cual se determinan, simultáneamente, el índice de refracción y el espesor del depósito.

-Espectros de absorción en el infrarrojo (FTIR): utilizado para reconocer los enlaces que se tienen en el material y sus modos de vibración.

-Microscopias de barrido y de fuerza atómica: que permiten conocer la morfología superficial del depósito.

-Espectroscopia dispersiva de energía: utilizada para conocer la composición química relativa del material depositado.

En base a lo anterior es que este trabajo de tesis queda estructurado. Mostrando en su primer capítulo una explicación teórica que enseña las propiedades del material a depositar. Siendo el segundo capítulo el que presente las características del proceso de rocío pirolítico y su posición respecto de los demás métodos de depósito; así como el proceso seguido para la obtención del material. Mostrándose por último, en el tercer capítulo, los resultados del proceso realizado para el cumplimiento de los objetivos.

Antecedentes

Los materiales luminiscentes son aquellos compuestos que emiten radiación electromagnética una vez que han absorbido energía en alguna de sus formas; es decir, se han excitado de alguna forma. Dependiendo de la forma de la energía absorbida, recibe nombre distinto la emisión de luz: tal como la fotoluminiscencia en la cual la energía es absorbida en forma de radiación electromagnética, como la luz ultravioleta; la cátodo-luminiscencia en donde la energía es absorbida al bombardear el material con un haz de electrones; la electroluminiscencia, que se obtiene al excitan el material sometándolo a un campo eléctrico; la quimio-luminiscencia, donde se absorbe la energía producida por reacciones químicas, etc. Los materiales luminiscentes pueden encontrarse en diversos lugares de la vida diaria y son tan comunes que la mayoría de la veces pasan desapercibidos. Tal es el caso de la maquina de rayos X que se encuentra en el hospital. O en las lámparas de luz blanca e incluso en lugares insospechados como el detergente para lavar la ropa.

Los materiales luminiscentes, han sido estudiados y utilizados ampliamente desde principios del siglo veinte. Estos encontraron su aplicación en cinescopios de televisores, monitores de computadoras, lámparas, señales de transito, etc. Recientemente, también se les ha dado aplicación en la medicina, pues se ha encontrado que radiar la sangre con luz ultravioleta puede ayudar a inhibir el crecimiento de bacterias y hongos, o lograr una mejor oxigenación de la sangre, ¡la sangre es luminiscente!; y en la detección de explosivos ya que el TNT junto con varios compuestos volátiles tienen picos de emisión bien definidos en el intervalo que va del infrarrojo cercano al rojo permitiendo así ser detectados al radiarlos con luz ultravioleta.

Muchos materiales muestran luminiscencia, tales como los compuestos: ZnS, YAG:Tb y ZnGa₂O₄. El sulfuro de Zinc (ZnS) que, por ejemplo, ha sido el más

utilizado en cinescopios de televisión, tiene la inconveniencia de descomponerse al ser bombardeado por el haz de electrones y de ser poco estable a presiones bajas. Produciendo un gas de azufre que reduce el camino libre medio de los electrones, evitando que lleguen a la pantalla lo cual, a su vez, produce fallas en las imágenes. Por otra parte el YAG:Tb se ha observado que es un buen emisor cuando se tiene en forma de polvo pero en forma de película delgada no lo es, lo que le da menos posibilidades de aplicación.

En los últimos años el ZnGa_2O_4 ha sido ampliamente estudiado, no solo como material luminiscente sino como semiconductor. Y, a diferencia de otros materiales, ha mostrado estabilidad a presiones y temperaturas bajas, así como ante la incidencia de un haz de electrones (lo cual lo hace ideal para monitores de televisión y otras aplicaciones). Por otra parte, se ha reportado que tanto en polvo, como película delgada el ZnGa_2O_4 es un buen emisor. Estas propiedades lo convierten en un centro de atención para la investigación de materiales luminiscentes.

En cuanto al depósito de películas delgadas se refiere, se han desarrollado varios métodos que, dependiendo de los procesos involucrados en el depósito de las películas, se clasifican como físicos o químicos. Todos los métodos son diferenciados por la forma en la que producen el recubrimiento; teniendo en común la necesidad de producir películas de calidad en tiempos cortos y con un gasto de energía mínimo. Requisitos que son necesarios para que pueda utilizarse el método en la obtención de cantidades grandes del material a un costo bajo. Este objetivo puede lograrse haciendo que la infraestructura sea lo menos compleja posible; por ejemplo, los métodos físicos más utilizados como el espurreo (sputtering en inglés) o el método de depósito por láser pulsado requieren de una cámara de vacío para obtener las películas delgadas, y, tanto estos como algunos de los procesos químicos, requieren de la producción de un material

precursor así como del recocido de las películas por periodos de tiempo largos (alrededor de 24hrs), a temperaturas del orden de los 1000 °C. El reducir estos tiempos y la energía utilizada es lo que hace al método atractivo para la industria.

El proceso de rocío pirolítico se compone principalmente de tres fases: la fase de generación del rocío, la de transporte de material y la de pirolisis. En la primera, una solución en la que se tienen disueltas a una concentración determinada algunas sales de los materiales a depositar, es expuesta a un haz ultrasónico el cual rompe la tensión superficial de la solución, generando pequeñas gotas que portan cierta cantidad de las sales. En la segunda fase, mediante el flujo de algún gas, las gotas generadas son transportadas hacia la cámara en donde se va a llevar a cabo el depósito (sobre un sustrato). En la tercer fase las gotas son sometidas a temperaturas relativamente elevadas (las cuales dependen de los materiales a depositar) que permiten la evaporación del solvente y la sublimación de las sales que transporta, permitiendo que llegue al sustrato un gas compuesto por especies que reaccionarán sobre éste, generando el compuesto deseado. Como puede verse, este método no requiere de cámaras de vacío para realizar el depósito. Es posible que el material se encuentre cristalizado una vez realizado el depósito y aunque sea necesario recocer las películas esto se lleva a cabo a temperaturas menores a los 1000° C y puede ser por intervalos de tiempo menores a los utilizados en los métodos antes mencionados.

En el presente trabajo de tesis, se propone utilizar el método de rocío pirolítico para la obtención del compuesto $ZnGa_2O_4$. Pues es un proceso económico que no ha sido utilizado para la preparación este material. Se estudiarán las propiedades físicas del material depositado, mediante un proceso de caracterización que involucra mediciones de: difracción de rayos X, elipsometría, perfilometría, espectroscopia infrarroja, obtención de espectros de excitación y emisión foto-luminiscentes, espectroscopia por

dispersión de energía y observaciones en microscopio de fuerza atómica. Los resultados obtenidos en esta caracterización serán comparados con los resultados reportados hasta ahora, con la finalidad de saber si el material depositado es ZnGa_2O_4 y cual es su calidad.

Capítulo I

I.1 Características físicas del galato de zinc con estructura cristalina de espinel

Es sabido que, en los materiales sólidos, los átomos o moléculas que los componen están oscilando alrededor de ciertas posiciones fijas, y que dependiendo del grado de orden que exista en el acomodo de estas es que se clasifica a los sólidos. Para el caso en el que los componentes del sólido se encuentren oscilando alrededor de posiciones, que a su vez, están colocadas en el espacio formando estructuras cuya periodicidad no es de largo alcance, es decir forman estructuras cuya probabilidad de repetirse en alguna otra parte del sólido es baja, se dice que el sólido es amorfo. Por otra parte, cuando las posiciones forman una estructura (llamada celda unitaria) que al ser desplazada en las tres direcciones espaciales genera el sólido, de tal modo que esta estructura se encuentra en cualquier parte del mismo; entonces se dice que se tiene un material cristalino (o que el material tiene periodicidad a largo alcance). Para ejemplificar esto último se puede suponer que los átomos se colocan en los vértices de un cubo, formando una celda unitaria cúbica (Fig. I.1a), si este cubo se desplaza a lo largo de los tres ejes una distancia igual a la longitud de una de sus aristas, entonces es posible generar un sólido (Fig. I.1b).

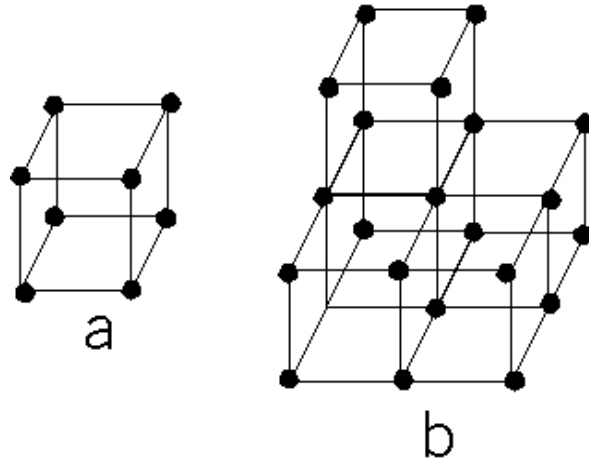


Fig. I.1: (a) Celda unitaria, (b) estructura cúbica simple

A este tipo de estructura se le conoce como cúbica simple y como ésta existen la estructura cúbica centrada en las caras y la cúbica centrada en el cuerpo, junto con una gama completa de estructuras, dentro de las cuales se encuentra la estructura de espinel, característica del ZnGa_2O_4 .

La estructura de espinel se llama así porque es propia del mineral que lleva el mismo nombre: MgAl_2O_4 . Es relativamente compleja, pues se compone de tres elementos distintos: A, B y oxígeno. Donde los elementos A y B pueden ser aquellos con números de valencia +2 y +3 respectivamente, formando entre ellos una molécula de la forma AB_2O_4 . El acomodo de los átomos para generar la celda unitaria esta representada en la figura I.2. Esta se determina al colocar 32 átomos de oxígeno en posiciones correspondientes a una red cúbica centrada en las caras, e introducir los 16 átomos del elemento B en la mitad de los intersticios octaedrales y a los 8 átomos del elemento A en un octavo de los intersticios tetraedrales. Las posiciones de los átomos de oxígeno dentro de la celda unitaria están determinadas por el parámetro u , y tanto éste como el parámetro a , que es la constante de red, son los números necesarios para caracterizar esta estructura. Estos parámetros han sido

calculados experimentalmente para el ZnGa_2O_4 obteniéndose los valores: 0.262 y 8.33 Å respectivamente [1].

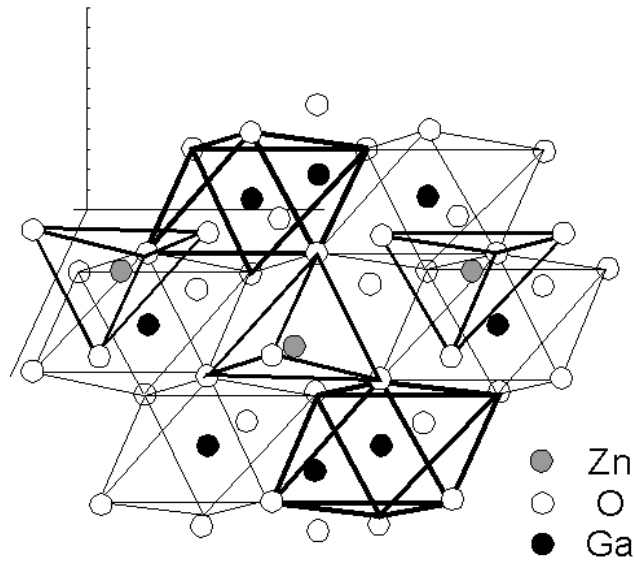


Figura I.2: Parte de una celda unitaria correspondiente a la estructura de espinel.

Una característica de los materiales cristalinos es el hecho de que presenten difracción de Bragg producida por los planos cristalinos. Estos planos dependen del arreglo que tienen los átomos en el espacio, por lo que cada material presenta distintos planos y, como consecuencia, distintos patrones de difracción. Los planos cristalinos, a su vez, son identificados mediante los índices de Miller que en este trabajo nos permitirán reconocer los distintos compuestos depositados.

La difracción de Bragg se da al reflejarse un haz de rayos-x en los planos cristalinos. Los distintos planos cristalinos son generados por los puntos de la red, es decir: al igual que tres puntos en el espacio definen un plano, si se considera que los átomos se encuentran fijos dentro de la red, entonces tres de estos podrán definir un plano. Tomando a un átomo de la red como el origen y si, a partir de este, se obtienen tres vectores unitarios que se encuentren en ciertas direcciones preferenciales con los cuales puedan obtenerse los

diversos puntos de la red mediante combinaciones lineales, estos vectores determinarán los tres ejes coordenados con los que pueda determinarse la posición de los átomos en el espacio. Al ser extendidos los planos generados por los átomos, estos tendrán un punto en común con cada uno de los tres ejes previamente obtenidos; los inversos de los números asignados a tales puntos, multiplicados por el mínimo común múltiplo de los mismos determinará los llamados índices de Miller, por ejemplo: si el plano interseca a los ejes en los puntos 1, 2 y 3, los inversos de éstos serán: $1/1$, $1/2$, $1/3$; que al multiplicarlos por el mínimo común múltiplo de 1, 2 y 3, se obtienen los números: 6, 3 y 2. Estos números serán los índices de Miller de este plano y se representarán de la forma (632). Llevando a cabo estos procedimientos para la estructura de espinel, se tiene que algunos de los planos que son característicos de ella tienen los siguientes índices de Miller: (311), (222), (400), (220), (422), (111) y (511) [5,6], y en base a ellos, posteriormente, será posible mostrar la existencia de la estructura de espinel en el material depositado.

El hecho de tener un arreglo periódico de átomos, genera un potencial con la misma periodicidad que, visto para cualesquiera dos átomos de la red y tomando en cuenta que es atractivo, diverge en las zonas en las que se encuentran las cargas positivas y tiene un máximo local en la zona interatómica. Esto le da al potencial la forma de pozos de potencial periódicos. Entonces, con base en el teorema de Bloch, el cual indica que para un solo electrón en un potencial periódico la solución de la ecuación de Schrödinger también es periódica y tiene la misma periodicidad que el potencial; es posible encontrar una función de onda que corresponda, o se aproxime, a la del electrón dentro del tipo de potencial que produce el ZnGa_2O_4 . Una vez encontrada la función de onda, es posible determinar la relación de dispersión: relación entre el número de onda y la energía que el electrón puede tener. Para una cadena periódica de pozos de potencial cuadrados, en una dimensión,

Kronig y Penney determinaron esta relación de forma exacta. La cual, al ser graficada, muestra la existencia de las llamadas bandas de energía, al hacer visible un conjunto de zonas en el eje de las energías dentro de las cuales puede encontrarse la energía de un electrón con un número de onda determinado, llamándolas así bandas permitidas. Estas zonas, a su vez, están separadas por zonas de energías no permitidas para los electrones, llamadas bandas prohibidas. El arreglo de bandas es generado por el hecho de tener un potencial periódico y no por la forma que tenga el potencial, de aquí que se deduzca que para cualquier material cristalino exista este arreglo de bandas de energías prohibidas y permitidas.

Dado que cada banda, en general, está compuesta por los distintos estados correspondientes a cada átomo, y tomando en cuenta que el principio de exclusión de Pauli impide a dos electrones encontrarse en el mismo estado, el número de electrones por banda de energía queda limitado. Entonces, en el momento de llenar las distintas bandas, estas se llenarán comenzando por la de menor energía. Tomando en cuenta que el número de electrones es finito, entonces es posible tanto que la última banda quede completamente llena como que no se llene por completo; este último caso permite a los electrones en esta banda, moverse dentro de la misma como si fuesen electrones libres, lo que ayuda a explicar la diferencia entre los materiales que son buenos conductores de aquellos que no lo son.

Las últimas dos bandas del material son las responsables de casi todas las propiedades del mismo. La última es llamada banda de conducción; en tanto que la última banda completamente llena es llamada banda de valencia. Una vez acomodados los electrones en las distintas bandas, es posible que un electrón pase de la banda de valencia a la de conducción mediante la absorción de energía, dejando a su vez un estado no ocupado

en la banda de valencia (hueco), el cual puede ser ocupado por cualquier otro electrón en la banda de valencia o por un electrón que, al encontrarse en la banda de conducción, pierda cierta cantidad de energía que le permita ocupar ese estado. La energía mínima para que un electrón pase desde la banda de valencia a la banda de conducción es igual al ancho de la banda prohibida la cual, para el caso del ZnGa_2O_4 , tiene valores desde 4.4 hasta 4.7 eV [2], e incluso se ha estimado un valor hasta de 5 eV [7] (la longitud de onda de un fotón con esta energía quedaría en el intervalo de 248nm a 281nm). Este proceso de absorción y liberación de energía, cuando es en forma de fotones, será el responsable de las propiedades foto-luminiscentes del ZnGa_2O_4 , que serán tratadas en detalle mas adelante.

Haciendo un acercamiento hacia las moléculas de un material, se observa que las contribuciones a su energía interna están dadas por las energías de rotación de la molécula, de la vibración de los átomos que la componen y del movimiento de los electrones de los mismos. La energía de estos movimientos está cuantizada, por lo que si ΔE es la diferencia de energías entre cualesquiera dos estados; entonces la molécula es capaz de absorber o emitir un fotón de frecuencia tal que cumpla con la relación: $\Delta E = h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia del fotón. El tipo de fotones que pueden ser absorbidos por los electrones se encuentran en el intervalo que va de 10^4 a 10^6 cm^{-1} (2×10^{-1} a 20eV), que está en la zona UV-Visible del espectro; para las vibraciones de los componentes de las moléculas la energía de los fotones absorbidos se encuentra en la zona de 10^2 a 10^4 cm^{-1} (2×10^{-3} a 0.2 eV), zona del infrarrojo del espectro; y para las rotaciones de la molécula está en el intervalo de 1 a 10^2 cm^{-1} (microondas, 2×10^{-5} a 2×10^{-3} eV). Ahora, como en un material sólido las moléculas no giran, entonces sólo se considerarán los otros dos procesos. El proceso electrónico ya ha sido tratado tomando en cuenta el hecho de que

las moléculas a su vez están constituyendo un material mas complejo; sin embargo, el proceso de absorción de fotones mediante el cambio de estado de un modo de vibración, que se sigue llevando a cabo a pesar de pertenecer la molécula a un sólido, permite obtener información sobre la estructura del material y representa un método más de caracterización; pues cuando dos átomos se unen, tanto sus masas como la fuerza que los mantiene unidos establecen los diferentes modos de vibración así como las frecuencias de estos, permitiendo que un enlace dado absorba fotones en frecuencias determinadas. Entonces, al hacer incidir un haz de luz infrarroja sobre el material, este absorberá los fotones de ciertas frecuencias. Así, para el ZnGa_2O_4 , se ha reportado que algunos máximos de absorción se localicen en: 578.54, 465.72, 445.48, 727.03 y 1018.69 cm^{-1} [8], dentro de otros, que posteriormente serán comparados con los datos obtenidos de las muestras, a modo de saber que tipo de enlaces se tienen en el material depositado.

I.2 Fotoluminiscencia auto activada

El proceso que se lleva a cabo para que un material emita radiación luminiscente consta principalmente de tres pasos: absorción de energía, transferencia de energía —que puede o no llevarse a cabo dependiendo del material— y emisión de radiación. Como ya se ha mencionado anteriormente, la energía absorbida por el material puede realizarse en distintas formas; sin embargo, para este trabajo, la forma de la energía absorbida será la de radiación electromagnética, cuya longitud de onda se encuentra principalmente en el intervalo UV-Visible del espectro.

La entidad atómica responsable de la emisión recibe el nombre de centro emisor. Este centro emisor puede formarse dentro de los constituyentes del material o puede ser introducido como impureza: permitiendo al material (que en su forma pura no emite o lo hace en una determinada longitud de onda) emitir radiación electromagnética o bien, emitir en una longitud de onda diferente a aquella en la que emitía inicialmente. En el caso en el que el centro emisor se forma durante la síntesis del material entonces se dice que la fotoluminiscencia es auto-activada.

Observando el espectro de absorción de un material luminiscente, pueden hacerse notar distintos comportamientos: uno es la absorción de gran intensidad a partir de una frecuencia determinada, otra es la existencia de bandas de absorción centradas en ciertas frecuencias y por último se observa la absorción de líneas espectrales. Dado que la absorción de energía puede darse en tres lugares distintos: el centro emisor, la estructura cristalina que constituye al material y un centro absorbente; entonces, es posible determinar la forma en la que el material absorbe la radiación electromagnética.

La red cristalina que constituye al material comienza a absorber radiación cuando la energía del fotón ($E = h\nu$) es igual a la energía de la banda prohibida (E_g) que separa a las bandas de valencia y de conducción. En principio, el borde inferior de frecuencias de la banda de absorción correspondiente a la red estará determinado por la diferencia en energía entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia. En tanto que el borde superior de esta banda será igual a la diferencia de energías entre el máximo de la banda de conducción y el mínimo de la banda de valencia. Como resultado de esta absorción se tiene la formación de un par electrón-hueco, los cuales pueden moverse como partículas libres: el electrón con energía dentro de la banda de conducción y el hueco con

energía dentro de banda de valencia. Lo anterior muestra el porque de la existencia de una banda de absorción de intensidad grande a partir de una frecuencia definida.

Por otra parte, el proceso de absorción de energía en los átomos, conocidos como centros absorbentes, es más complicado. Para entenderlo de una forma sencilla es necesario introducir el modelo de coordenada de configuración. En este modelo, el átomo absorbente a estudiar se encuentra fijo y todos aquellos átomos a los que se encuentra ligado están moviéndose a lo largo de la línea que los une con el átomo absorbente; el movimiento de cada uno de estos átomos, a su vez, es considerado oscilatorio, se encuentra en fase con el movimiento de los demás: se mueven hacia y desde el átomo absorbente al mismo tiempo. El hecho de que el movimiento sea oscilatorio muestra que el potencial que une a estos átomos es parabólico o que la fuerza de restitución es de la forma $F = -kx$, donde k es la constante de restitución y x la posición respecto del punto de equilibrio; teniendo como consecuencia la existencia de estados de energía discretos cuyos volores están determinadas por la relación:

$$E = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right); n = 0, 1, 2, \dots$$

De las funciones de onda asociadas a los estados, para este análisis, solo son de interés las propiedades que muestran que, en el estado de energía mínima, la probabilidad de que el sistema se encuentre en la posición de equilibrio es mayor que en cualquier otra. Mientras que para los estados con energías mayores esta probabilidad es mayor en los puntos de retorno, cerca de la parábola (Fig. I.3).

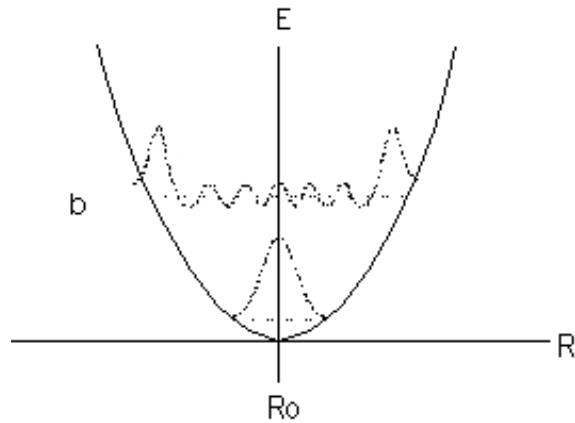


Fig. I.3. Energía como función de la posición del estado base del átomo (b). Se observan los estados de vibración base y excitado; y la probabilidad de estos como función de la posición.

En el momento en que el átomo absorbe un fotón, uno de sus electrones de valencia cambia de su estado original a un estado de energía mayor dentro del mismo: alterando el enlace y llevando el sistema a un estado excitado. Como consecuencia de esto, el punto de equilibrio cambia de R_0 a R_0' . Por lo que, dependiendo de la intensidad de las fuerzas entre los átomos, la diferencia $\Delta R = R_0 - R_0'$ será mayor o menor. Aunque el potencial sigue siendo parabólico en el estado excitado —cumpliéndose las mismas propiedades sobre los estados de vibración correspondientes a este tipo de potencial—, su energía mínima es mayor que la del estado base.

En la figura I.4 se observa el arreglo de parábolas descrito anteriormente; para la figura I.4a ($\Delta R \neq 0$) las transiciones se realizan del estado base de vibración hacia la parábola del estado excitado, lo que permite explicar la existencia de una banda de absorción. La intensidad de esta banda está íntimamente relacionada con la probabilidad de encontrar al sistema en una posición dada —determinada por la función de onda del estado base de vibración—. Como se ve en la figura I.3, esta probabilidad es mayor para R_0 y menor para otras posiciones por lo que la intensidad de la absorción será mayor cuando $h\nu$

sea igual a la diferencia de energías, con el sistema en la posición R_0 , entre el estado base de vibración y el estado excitado siendo menor para otras posiciones.

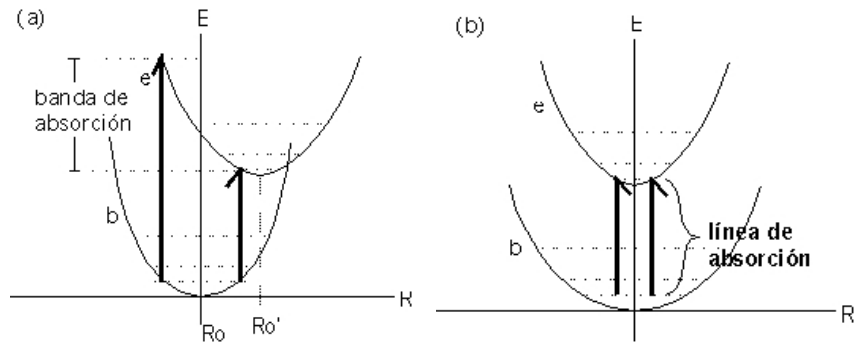


Figura 1.4: Proceso de absorción de energía: a) se muestra la banda de absorción debida al desplazamiento del punto de equilibrio; b) la energía absorbida siempre es la misma por lo que el fotón tiene la misma frecuencia observándose la línea de absorción.

En la figura 1.4b, $\Delta R = 0$ lo que indica la transición desde el estado base de vibración de la parábola inferior hacia el estado base de vibración de la parábola superior. En este caso la diferencia de energías es la misma, de ahí la existencia de las líneas de absorción.

Cabe remarcar que para ciertos materiales, aunque la energía que el electrón absorbe no es suficiente para llegar a la banda de conducción, se pueden producir excitones los cuales están formados por el electrón excitado y por el hueco generado en la banda de valencia, que al tener cargas de signos contrarios, se atraen uno al otro quedando enlazados mediante la interacción colombiana. Estos excitones, se pueden estudiar como un átomo de hidrógeno inmerso en un medio cuya constante dieléctrica es distinta a la del vacío. Por lo cual pueden tener energías de enlace menores a las de la energía de la banda prohibida. La energía de este enlace tiene un valor bien establecido por lo que se necesitan fotones con una frecuencia fija para formarlos, dando lugar a líneas de absorción.

Una vez que se ha absorbido la energía, lo que sigue es saber, que es lo que el material hace con ella. Con base a los intereses del trabajo presente, se pueden clasificar los procesos realizados con esta energía en dos grupos. Uno de los cuales está conformado por los procesos en los que no se emite radiación llamándolos procesos no radiativos, mientras que el segundo grupo es el de los procesos radiativos.

Comenzando por los procesos en los que se emite radiación (Fig. I.5), el sistema, después de absorber la energía se relaja colocándose en el estado de energía mínima del estado excitado para después emitir al regresar a la banda de valencia. Una vez absorbida la energía, el electrón se relaja dispersando energía en la generación de fonones; y ya que se encuentra en el estado de energía mínima del estado excitado, el átomo emite, de manera espontánea, un fotón que tiene una energía igual a la diferencia de energías entre la energía mínima del estado excitado y la energía correspondiente al borde de la parábola del estado base en la posición en la que se realizó la emisión. Esto se da cuando $\Delta R \neq 0$: obteniéndose una banda de emisión (Fig. I.5a). En el caso en el que $\Delta R = 0$, el fotón emitido tiene una energía igual a la diferencia entre las energías mínimas de los estados base y excitado, de donde se obtienen las líneas de emisión (Fig. I.5b). Estas también se dan cuando se recombinan los excitones. Ya que emiten un fotón de la misma energía que tenía el fotón absorbido. Tanto el ancho de la banda de emisión, como el de la de absorción, depende de la diferencia ΔR ; pero como la emisión es espontánea, la intensidad ahora depende tanto de la probabilidad de encontrar al sistema en una posición determinada como de la probabilidad de transición entre los dos estados, es decir del tiempo de vida media del estado excitado.

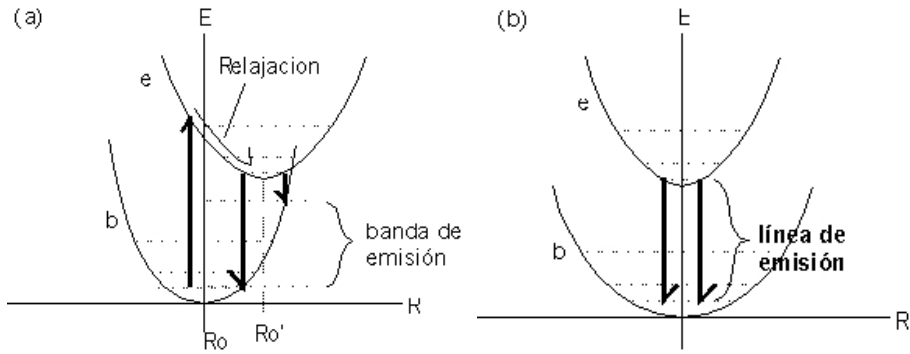


Figura I.5: a) se muestra el proceso de absorción, relajación y emisión, haciéndose notar la banda de emisión; b) líneas de emisión obtenidas al tener $\Delta R = 0$.

En el párrafo anterior se habló de la emisión de un solo átomo; pero, cuando lo que ha absorbido la energía es la red entonces se generan pares electrón-hueco que son responsables de la posterior emisión. El electrón que ahora se encuentra en la banda de conducción pierde energía, mediante la generación de fonones, hasta llegar a la energía mínima permitida para la banda de conducción. Lo mismo sucede con los huecos que, a su vez, alcanzan el máximo de la banda de valencia. Dado que los portadores libres son fermiones, generan distribuciones alrededor del mínimo de la banda de conducción y del máximo de la banda de valencia; en esa situación los electrones y los huecos se pueden recombinar emitiendo fotones que, por la diferencia de energías entre el electrón y el hueco, tienen energías similares a la de la brecha prohibida. A esto se le llama recombinación de pares electrón-hueco (Fig. I.6.c).

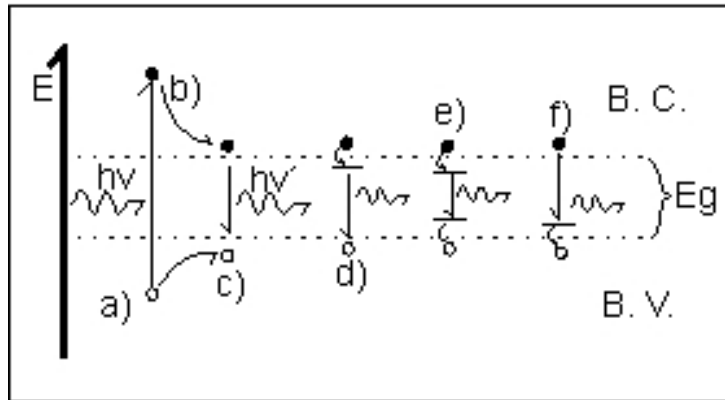


Figura 1.6: Se muestran los procesos realizados por el material (las flechas curvas son procesos no radiativos y las rectas son radiativas) a) absorción de energía; b) relajación; c) emisión directa; d), e), f): diferentes procesos dependiendo de los estados introducidos en la banda prohibida debidos a impurezas.

En el caso de transiciones en las que no se emite radiación, un electrón en la banda de conducción pierde energía con la generación de fonones o la pierde al interactuar con ellos, lo que le permite regresar a la banda de valencia sin emitir.

Para el caso en el que la energía ha sido absorbida por el mismo centro emisor o por un centro absorbente puede haber distintas formas de regresar al estado base. Esto se debe a que, una vez excitado el átomo, cuando ΔR es grande, entonces es posible que las parábolas correspondientes a los estados base y excitado se intersequen; con lo que si el átomo al interactuar con un fonón logra absorber energía de este, entonces es posible que alcance el punto en el que se cruzan ambas parábolas cambiando de estado y regresando, sin emitir, al mínimo de energía permitido para el estado base. Este fenómeno depende directamente de la temperatura del material, tendiendo como consecuencia directa la existencia de una temperatura para la cual la emisión es máxima.

Para el caso de parábolas que no se intersecan aun es posible una transición no radiativa. Los átomos vecinos tienen frecuencias de vibración cuantizadas (fonones) que

dependen de la temperatura y del material, lo que deja bien determinada la energía máxima que pueden tener esos fonones. Cuando la diferencia entre las energías mínimas de los estados base y excitado; es del orden de 4 ó 5 veces el valor máximo de energía que pueden alcanzar los fonones, entonces la energía absorbida puede ser utilizada para generar algunos de estos fonones de gran energía.

Por último, uno de los procesos que son realizados con la energía absorbida es la transferencia de la misma, que puede llevarse a cabo mediante la emisión de fotones así como mediante la interacción por campos electromagnéticos. Es posible insertar en el material elementos químicos que, al tener un espectro de emisión que se traslape con el espectro de absorción del centro emisor, pueda transmitir parte de la energía absorbida a este último. Esta energía es transmitida al emitir un fotón que posteriormente es absorbido por el centro emisor. Por otra parte, no es necesario que el centro absorbente emita un fotón para excitar al átomo emisor; estos pueden interactuar eléctricamente de manera bipolar o cuadrupolar transmitiendo la energía de uno a otro. Estos procesos de transferencia de energía, como se mencionó anteriormente, pueden no llevarse a cabo; pues depende de la existencia del elemento absorbente en la red original o de que alguno de los átomos constituyentes tenga la capacidad de realizar este proceso.

I.3 Fotoluminiscencia asociada a iones con estructura electrónica d^n

En esta sección se analizarán los procesos involucrados en las emisiones luminiscentes que se llevan a cabo en el $ZnGa_2O_4$ y en el $ZnGa_2O_4:Mn$ (impurificado con Manganeso) tomando en cuenta que las configuraciones electrónicas de los centros

emisores —el galio y el manganeso. respectivamente— son tales que algunos de sus electrones se encuentran alguna capa “d” de su estructura electrónica.

El ZnGa_2O_4 es un semiconductor que muestra, en su espectro de excitación, una banda cuyo máximo localizado entre 240 y 260 nm [4, 9] —el espectro de excitación es la parte del espectro de absorción que es utilizada para la emisión de radiación, el resto es utilizado en otros procesos— y tiene un espectro de emisión con un máximo entre 400 y 430 nm. Esto se asocia a dos situaciones a) vacancias de oxígeno en la red o, b) por una concentración alta de éste [4]. La absorción se da por transiciones electrónicas entre los niveles de los átomos de oxígeno y los de galio que se encuentran en el material, mediante la transferencia de carga desde los estados 2p del oxígeno hacia los estados 4p del galio, que son principales constituyentes de la banda de conducción —el galio tiene una estructura electrónica $\text{Ar}3d^{10}4s^24p^1$, esto es que los niveles 3d se encuentran completamente llenos—. El desdoblamiento de estados electrónicos en los átomos generado por el campo eléctrico que el material produce en el punto donde se encuentra el átomo, coloca un estado que, en el diagrama de bandas de energía se encuentra dentro de la banda prohibida cerca de los iones de galio y cerca de la banda de conducción; por lo que, una vez que se ha absorbido la energía, los electrones decaen a ese nivel de antienlace sin emitir radiación, para posteriormente decaer desde éste nivel hacia la banda de valencia (Fig. I.6d), de ahí que la longitud de onda de la radiación emitida sea menor a la de la radiación absorbida.

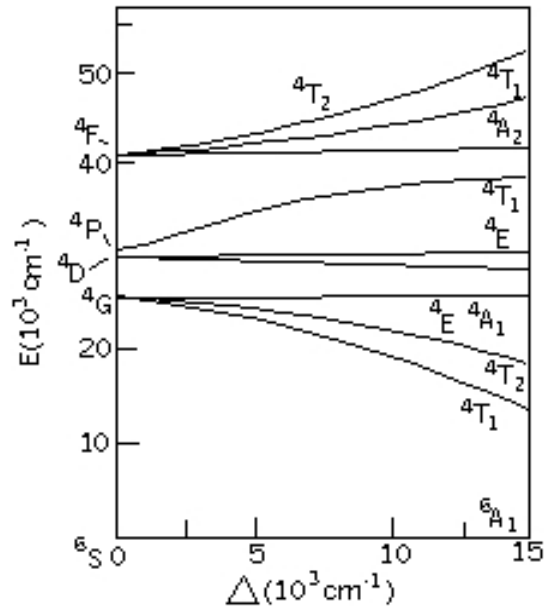


Figura I.7. Diagrama de Tanabe-Sugano: se grafica la energía de los estados contra la intensidad del campo eléctrico. Se observa el desdoblamiento de los estados del Mn²⁺ que se encuentra dentro de un arreglo octaedral.

Cuando el ZnGa₂O₄ se impurifica con Mn²⁺, este entra sustituyendo, a algunos de los átomos de zinc; ahora, como la estructura electrónica del Mn es Ar3d⁵4s² — los estados 4s están completamente llenos, mientras que los estados 3d no lo están— los electrones de enlace 4s² no experimentan alteración alguna, como ser transferidos o llevados a la banda de conducción, una vez que se ha absorbido energía; mientras que los estados 3d al ser desdoblados por el campo eléctrico del material permiten a los electrones moverse en estos nuevos niveles. En la figura I.7 se muestra este desdoblamiento para el Mn, los estados del átomo libre pueden verse en Δ = 0 (donde Δ es la intensidad del campo eléctrico generado por el cristal en la localidad del átomo). Mientras que cuando Δ ≠ 0 la diferencia de energía entre los nuevos estados es mayor conforme Δ crece. El estado base es el ⁶A₁ y desde éste los electrones pueden saltar hacia los nuevos estados mediante la absorción de energía. Las transiciones entre el nivel ⁶A₁ y los niveles superiores mostrados en la figura no está

permitida; pues el superíndice es un indicador del espín del electrón y ninguno de los estados superiores tiene un espín igual al del estado base; sin embargo, la transición se lleva a cabo aunque con una probabilidad muy pequeña, de ahí que las intensidades tanto de la absorción como de la emisión sean bajas. En este material los centros absorbentes siguen siendo los átomos de galio —por lo que se espera que el espectro de excitación siga mostrando un máximo entre 250nm a 260nm— posteriormente mediante un proceso de transferencia de energía ésta se transmite a los átomos de Mn ya sea por la recombinación de un par electrón-hueco, de un electrón con un hueco atrapado o por la recombinación de un ion donador y uno aceptor [8] para llevar a cabo, por último, la emisión debida a transiciones electrónicas intra-atómicas en el Mn. La longitud de onda de la emisión depende fuertemente de sus alrededores; por ejemplo: cuando los alrededores forman un tetraedro, la intensidad del campo eléctrico local es débil y la emisión es verde, mientras que cuando los alrededores forman un octaedro el campo eléctrico local es fuerte y la emisión se localiza en el naranja-rojo. Esto último es de importancia para el presente trabajo; pues en la estructura de espinel se tienen arreglos tanto octaédricos como tetraédricos, y dado que el Mn puede tener valencia +2 y +3, entonces no solo puede ocupar los sitios del zinc sino que también puede ocupar los sitios del galio; aunque con una baja probabilidad por ser la valencia +2 la más estable.

Referencias

- [1] Ravindra Pandey, Julian D. Gale, Suresh K. Sampath, Jose M Recio. Atomistic stimulation study of Spinel Oxides: Zinc Aluminate and Zinc Gallate. J. Am. Ceram. Soc. **82** (12) 1999
- [2] J. J. Robbins, C. Fry, C. A. Wolden. An interrogation of the zinc oxide-gallium oxide phase space by plasma enhanced chemical vapour deposition. Journal of Crystal Growth **263** (2004) 283-290
- [3] A. Ortiz, J. C. Alonso, E. Andrade, C. Urbiola. Structural and Optical Characteristics of Gallium Oxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis. Journal of the Electrochemical Society, **148** (2) F26-F29 2001.
- [4] J. S. Kim, H. L Park, C. M. Chon, H.S. Moon, T. W. Kim. The origin of emission color of reduced and oxidized $ZnGa_2O_4$ phosphors. Solid State Communications **129** (2004) 163-167.
- [5] Jong Su Kim, Jin Su Kim, Hong Lee Park. Optical and structural properties of nanosized $ZnGa_2O_4: Cr^{3+}$ phosphor. Solid state communications **131** (2004) 735-738.
- [6] Suresh K Sampath, D. G. Kanhere, Ravindra Pandey. Electronic structure of spinel oxides: zinc aluminate and zinc gallate. J. Phys.: Matter **11** (1999) 3635-3644.
- [7] R. Reshmi, K. Mini Krishna, R Manoj, M. K. Jayaraj. Pulsed laser deposition of $ZnGa_2O_4$ phosphor films. Surface & Coatings Technology **198** (2005) 345-349.
- [8] V. Ramesh Kumar, K. V. Narasimhulu, N. O. Gopal, Ha-Kyun Jung. EPR, luminescence and IR studies of Mn activated $ZnGa_2O_4$. Journal of Physics and Chemistry of Solids **65** (2004) 1367-1372

[9] In-Keung Jeong, Hong Lee Park, Sun-il Mho. Two Self Activated Optical Centers of Blue Emission in Zinc Gallate. Solid State Communications, Vol 105, No. 3. (1998) 179-183.

Capítulo II

II.1 Procesos de depósito de películas delgadas: físicos y químicos.

La necesidad de depositar una capa delgada de determinado material sobre una superficie dada cada vez es de mayor importancia. Esto es necesario tanto para evitar que se forme óxido en las carrocerías de los automóviles o en el casco de los barcos, como para producir circuitos electrónicos, dentro de muchas otras aplicaciones. Para cubrir una superficie determinada con un material deseado se han desarrollado diversos procesos de depósito de películas delgadas (las películas se consideran delgadas si su espesor va desde el grosor de una mono-capa atómica hasta los 100 nm), los cuales están divididos en dos ramas principales: procesos físicos y procesos químicos; aunque también es posible encontrar procesos que involucren a estas dos ramas los cuales son llamados procesos mixtos.

Los procesos químicos son aquellos en los que un precursor lleva a cabo una reacción química sobre la superficie a cubrir permitiendo el depósito de una película sobre ella.

Cuando el precursor es un líquido, el proceso es conocido como chapado y puede llevarse a cabo de las siguientes formas:

- En la primera de ellas, se genera un campo eléctrico en una solución que tiene disueltos iones del material con el cual se va a cubrir la superficie. Este campo es generado por un par de electrodos; de los cuales, el electrodo negativo es aquel material cuya superficie se desea recubrir. Esto hace que los iones

positivos que se hallan en la solución se vean guiados hacia este electrodo: quedando adheridos a él;

- En la segunda, se coloca dentro de la solución un agente reductor que, al encontrarse uniformemente distribuido en la solución genera un potencial director. El cual es uniforme a lo largo de la superficie a cubrir obligando a los iones a adherirse a ella;
- Otro método en el que el precursor es un líquido es el de Sol-Gel; en este, son disueltos compuestos de los elementos necesarios para obtener el material, los cuales son sujetos a procesos de hidrólisis y polimerización para obtener una suspensión coloidal. Para producir películas delgadas es posible utilizar los procesos de (spin coating) o (dip-coating). Al dejar la solución en un molde se puede obtener un material de depósito con el cual, al ser comprimido y horneado, se obtiene una cerámica o vidrio. También es posible obtener cerámicas en polvo ultra-fino y uniforme mediante la precipitación de la solución, rocío pirolítico o técnicas de emulsión;

Lo anterior es muy utilizado en la industria para evitar la corrosión en materiales expuestos a condiciones extremas o para dar un mejor acabado a piezas artesanales.

Cuando es necesario depositar materiales complejos lo más común es que se utilice un precursor gaseoso. A este tipo de depósito se le llama depósito químico de vapores (chemical vapor deposition o CVD, por sus siglas en inglés) y a pesar de que tiene muchas variantes todas tienen en común los siguientes procesos:

- Introducción en la cámara de reacción de los gases precursores, que son compuestos gaseosos de los elementos que formarán el material a depositar;

- Descomposición de los gases precursores, con la generación de especies químicamente activas;
- Reacción química heterogénea de las especies activas, generadas por la descomposición de los gases precursores, sobre la superficie del sustrato con la formación de la película del material que se desea depositar. El sustrato en general se encuentra a temperaturas que varían de los 300 a los 1000 °C;
- Remoción de los gases residuales de la reacción;

Las variantes de este proceso están determinadas por la forma en la que se provee la energía para la descomposición de los gases precursores. Por el tipo de gases utilizados, así como por la presión en el reactor a la que se lleva a cabo el proceso. Esta última puede ir del alto vacío hasta varias atmósferas; de aquí que se obtengan los siguientes casos:

- APCVD y LPCVD: La primera es aquella en la que la presión a la que se lleva a cabo el proceso es la atmosférica, mientras que la segunda se lleva a cabo a presiones menores a esta. Muchos tipos de procesos CVD pueden hacerse a presión atmosférica y a presiones bajas, salvo aquellos que necesitan de presiones específicas para llevarse a cabo. El proceso APCVD tiene como ventaja la rapidez de depósito y como desventaja la no uniformidad en espesor de la película. Mientras que para el proceso LPCVD se tiene una uniformidad mejor en el espesor de la película, aunque con una velocidad de depósito menor;
- TCVD: Es el proceso convencional, en este se utilizan temperaturas elevadas (900°C a 1000°C) para descomposición de los gases precursores. Es claro que el sustrato se encuentra a la misma temperatura del proceso;

- PCVD: Los gases precursores son descompuestos por fotones de energía grande con el consecuente depósito de la película. Una de sus ventajas es la disminución de la temperatura del sustrato, cuyo valor óptimo será aquel en el que las especies adsorbidas en su superficie tendrán la movilidad suficiente para reaccionar y formar núcleos;
- PECVD: En este caso la descomposición de los gases precursores se consigue mediante el establecimiento de un plasma dentro de la cámara de depósito. Este plasma se obtiene generalmente al aplicar un campo eléctrico oscilante a un gas inerte entre dos electrodos. La energía de las partículas ionizadas que interactúan con las moléculas de los gases precursores es absorbida por estos: rompiendo los enlaces y descomponiendo las moléculas. Con este método se obtiene un mayor flujo de masa hacia el sustrato aumentando la tasa de depósito y mejorando la homogeneidad de la película;
- MOCVD: En esta variante lo que cambia es el tipo de gas precursor pues se usan gases metal-orgánicos que son descompuestos mediante temperaturas altas.

Los procesos físicos utilizan métodos mecánicos o termodinámicos para producir una película delgada. Estos, en general, requieren de colocar el material a depositar en un ambiente donde los elementos que le componen sean capaces de dejar su superficie. Recorriendo una cierta distancia hasta llegar a la superficie del sustrato que, por lo general, se encuentra a una temperatura tal que da movilidad a las partículas que llegan a él. De tal manera que pueden ser adsorbidos químicamente o difundirse en el material del sustrato con el resultado del depósito de una película con excelente adhesión. Dentro de los más conocidos se encuentran

los procesos de evaporación térmica, evaporación por haz de electrones, depósito por láser pulsado y espurreo (sputtering).

- El proceso de evaporación térmica es de los mas sencillos pues el material se calienta (en algunos casos hasta fundirlo) para que los átomos superficiales ganen suficiente energía para ser evaporados desde la superficie del material;
- El depósito por láser pulsado es un método en el que un haz láser provoca un calentamiento local en el material que forma el blanco. Los átomos o moléculas superficiales se evaporan después de ganar suficiente energía, para posteriormente depositarse sobre la superficie del substrato donde finalmente forman la película;
- En la evaporación por haz de electrones se tienen colisiones entre electrones con energía grande y los átomos de la superficie del blanco, en esas colisiones hay transferencia de energía, lo que permite que los átomos o moléculas superficiales sean evaporados. Mientras que en la evaporación térmica los átomos de un compuesto no se evaporan a la misma tasa, en los procesos de evaporación por láser pulsado y por haz de electrones los átomos del material del blanco se evaporan a la misma razón a la que se encuentran dentro del material, lo que permite depositar películas en las que no se producen cambios en la composición química relativa;
- El proceso de espurreo (sputtering), en general, requiere de producir un plasma, con un gas inerte, cuyos iones son acelerados hacia un blanco del material que se desea depositar; estos iones, al golpear el blanco expulsan a los átomos o moléculas desde el blanco hacia el substrato sobre el que se depositan;

Como puede verse, la diversidad de procesos de depósito de películas delgadas es grande y en su mayoría necesitan del uso de sistemas de vacío y de calentamiento. Elevando los costos en la producción; además de que pocos son capaces de ser utilizados para cubrir áreas grandes. De aquí que se desee explotar el proceso de rocío pirolítico como método de producción de películas. Ya que no requiere de sistemas de vacío y tiene la capacidad de cubrir áreas grandes: satisfaciendo la necesidad de reducir los costos de producción.

II.2 Proceso de rocío pirolítico ultrasónico (USSP)

El proceso de rocío pirolítico ultrasónico (USSP, por sus siglas en inglés) es parte de la rama de procesos químicos de síntesis de materiales pues comparte algunas características con los procesos de CVD. El proceso que se lleva a cabo es relativamente sencillo y es separado en tres partes: generación del rocío, transporte del rocío y depósito del material.

En este proceso se usa una solución de compuestos fuente, en los cuales se encuentran los elementos químicos constituyentes del material final, a esa solución se le conoce como solución de partida. Para la generación del rocío, la solución de partida es colocada en un contenedor que cuenta con una membrana flexible en su parte inferior. Después, se hace incidir un haz ultrasónico que está dirigido hacia la interfaz entre la solución y la atmósfera que la rodea. Este, dependiendo de su intensidad, produce un geiser de mayor o menor altura en la superficie de la solución que, a su vez, está acompañado por la formación de gotas pequeñas (rocío). Estas últimas son portadoras de una cantidad determinada de los compuestos disueltos previamente. La cantidad de rocío generado

depende de la intensidad del haz y de algunas características de la solución de partida; mientras que el tamaño de las gotas depende principalmente de la frecuencia del haz.

Una vez que se ha generado el rocío es necesario transportarlo hasta la cámara de reacción que es en la que se lleva a cabo el depósito de una película sólida sobre un sustrato. Esto se logra inyectando una tasa de flujo de algún gas en la cámara en la que se genera el rocío. Cuando el gas fluye hacia la cámara de reacción arrastra al rocío, a través de una manguera que conecta a ambas cámaras. El gas portador puede ser inerte o puede ser un gas del tipo necesario para promover o participar en la reacción química que produce el depósito de la película.

Para obtener el depósito, las gotas de rocío entran en la cámara de reacción y son dirigidas hacia la superficie caliente del sustrato. Cuya temperatura evapora el solvente de las gotas y descompone las moléculas de los compuestos fuente. Esto provoca que solo lleguen al sustrato las especies químicas resultantes de la disociación de los materiales de partida, las cuales al ser químicamente activas forman el material final mediante una reacción química heterogénea.

En la figura II.1 se muestra un esquema del dispositivo experimental utilizado en este trabajo. En el lado izquierdo se encuentra el generador del haz ultrasónico (Ultrasonic Humidifier, marca: Sunshine, modelo: 002) el cual presenta un contenedor que se llena con agua. De modo que el haz ultrasónico sea propagado a través de ésta hasta el contenedor de la solución; el cual, mediante la membrana, permite la propagación de las ondas de presión. Una vez que llega el haz ultrasónico a la superficie de la solución, esta comienza a vibrar generando el geiser, acompañado del rocío. Este mismo contenedor mantiene el rocío atrapado hasta que por la parte superior se inyecta el gas portador, que tiene como función la de llevarlo por medio de la manguera a la cámara de reacción. Esta cámara de reacción

puede o no contar con una segunda entrada de gas en la parte superior, llamado gas director. Este sirve tanto para dirigir a las gotas de rocío en su movimiento hacia el substrato estableciéndose un patrón de rocío, como para participar en las reacciones químicas que se llevan a cabo. Cabe mencionar que las tasas de flujo de gas portador y de gas director son reguladas mediante un par de rotámetros con graduación.

El substrato se coloca sobre un baño de estaño fundido para mantenerlo a una temperatura constante. Esto se debe a que tanto los gases que inciden sobre el substrato, así como las gotas de rocío, contribuyen a disminuir su temperatura que debe ser, en general, la necesaria para evaporar el solvente, disociar las moléculas y dar cierta movilidad a las partículas que llegan a su superficie. Para lograr esto, el sistema tiene un calentador cuya temperatura se mide con un termopar tipo K y se controla electrónicamente.

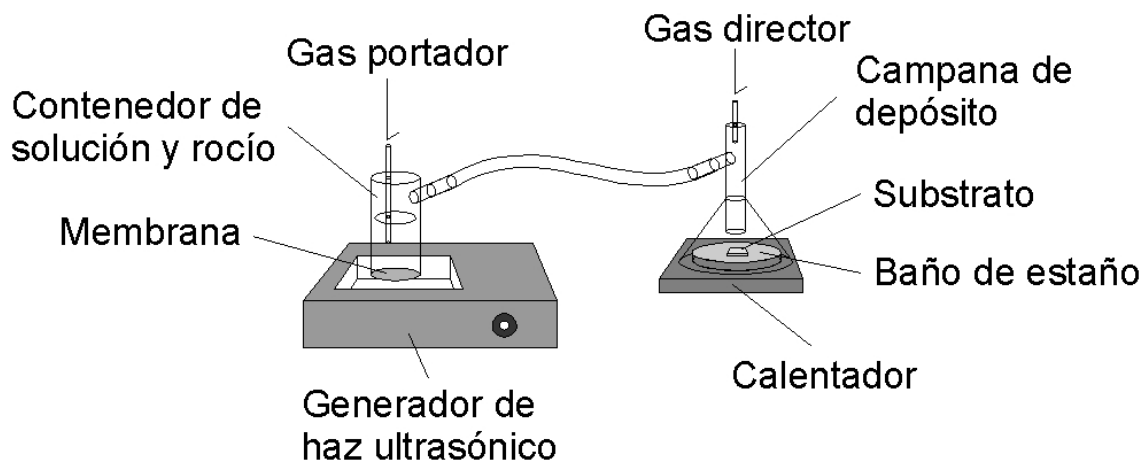


Figura II.1: Esquema del dispositivo utilizado para producir películas delgadas con el método de rocío pirolítico; en el esquema se omiten los soportes, tanto del contenedor de solución como de la campana de depósito, así como el hecho de que todo se encuentra dentro de una cámara de acrílico equipada con un extractor de los gases residuales.

Las especies que se adsorben en la superficie del sustrato tendrán alguna movilidad superficial. En su movimiento estas pueden reaccionar químicamente para formar el compuesto buscado. Además, debido a la temperatura del sustrato las moléculas del compuesto formado pueden difundirse sobre la superficie del mismo hasta acomodarse en lugares de nucleación. O bien, incorporarse a granos en crecimiento. Si no ocurre alguno de estos procesos, entonces las especies adsorbidas obtendrán la energía necesaria para des-adsorberse desde el sustrato.

Películas depositadas por este proceso, en condiciones óptimas, presentan una adherencia excelente con el sustrato, lo que se explica por reacciones químicas entre las especies generadas por la descomposición de las sales de partida con átomos del sustrato.

Por último, al no haber un sello entre la campana y el calentador, los gases residuales salen a la cámara de acrílico que contiene a todo el dispositivo y son removidos por un extractor que esta conectado a ésta.

II.3 Parámetros importantes del proceso de rocío pirolítico.

Para que mediante el proceso de rocío pirolítico se obtengan películas de calidad, es necesario controlar los parámetros fundamentales que rigen este proceso, ya sean parámetros físicos o químicos.

En general, se requiere que las gotas de rocío sean lo más pequeñas posible; pues de este modo se requiere de menor energía para evaporar el solvente. Este factor permite utilizar más energía en la disociación de las moléculas, así como en el transporte de las especies sobre el sustrato. El diámetro promedio de las gotas está directamente relacionado con la longitud de onda del haz ultrasónico. O, visto de otra forma, es

inversamente proporcional a la frecuencia del haz. Esto implica la necesidad de utilizar la mayor frecuencia que se pueda obtener para el haz ultrasónico.

Aunque la frecuencia del haz ultrasónico es el principal parámetro que gobierna la cantidad y tamaño de las gotas del rocío, las propiedades físicas de la solución como la viscosidad, la tensión superficial y la presión de saturación, también influyen en la generación del rocío. Por lo que es necesario elegir un solvente cuyas propiedades físicas permitan una producción grande y continua de gotas. Otros factores que influyen en la generación del rocío son la temperatura de la solución y la concentración del soluto en esta. Donde estos últimos factores afectan la viscosidad de la solución.

Una vez generado el rocío, este llenará la cámara que lo contiene; hasta que la densidad alta de gotas provoque que estas comiencen a unirse y se precipiten hacia la solución, llegando a un equilibrio en el cual se precipitan tantas gotas como las que se generan. Cuando el flujo de gas portador entra en la cámara y arrastra al rocío hacia el reactor donde se realiza el depósito, si el nivel de la solución es el adecuado, es posible que se llegue a un nuevo equilibrio. En donde el número de gotas generadas es el mismo que el de gotas transportadas: la razón con la que fluye el rocío depende de la generación de éste y de la tasa de flujo de gas portador. En el caso en el que el nivel de la solución en el contenedor sea alto respecto del nivel en el que se alcanza el equilibrio, la solución sobrante amortiguará el haz; provocando que la cantidad de rocío generado sea menor y que el flujo de rocío no sea uniforme. Por último, cuando el nivel de la solución es menor que aquel donde se obtiene el equilibrio en la generación y transporte de rocío, la generación del rocío puede ser mayor que la cantidad de gotas que el gas es capaz de transportar por lo que el flujo de rocío queda gobernado sólo por el flujo de gas portador.

Cuando el rocío entra en la cámara de depósito puede o no introducirse, en ese momento, el gas director. Este último puede tener una doble función, la primera es la de dar una dirección al movimiento de las gotas de rocío. La segunda es la de intervenir en las reacciones químicas que se llevan a cabo sobre el sustrato. En base a lo anterior el gas, ya sea compuesto o puro, tiene elementos que pueden llegar a constituir el material final. Además puede reaccionar con las especies químicas resultantes de la disociación de los materiales de partida e intervenir en la síntesis del material depositado.

La homogeneidad del espesor de una película delgada es un aspecto importante ya que puede influir en sus propiedades físicas, tales como: la conductividad, absorción óptica, etc.; por lo que también es necesario controlar los parámetros que puedan modificarlo. Uno de estos parámetros es la forma geométrica de la cámara de reacción. En la figura II.2 se muestra el efecto de formas geométricas diferentes de la boquilla en la cámara de reacción, sobre el espesor de la película depositada.

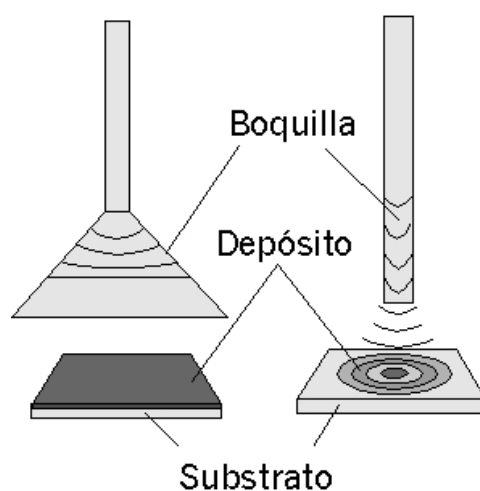


Figura II.2: La uniformidad en el espesor de la película depositada depende de la forma de la boquilla por la que pasa el rocío; en una boquilla cónica el flujo es laminar y el espesor es uniforme; en una boquilla cilíndrica el flujo no es uniforme y produce un depósito con simetría radial.

Si la boquilla es cilíndrica, la velocidad del rocío es menor en los bordes y mayor en la parte central; lo que produce un depósito en el que el espesor disminuye con una simetría radial desde el centro hacia los bordes del depósito. La terminación de la boquilla que proporciona un flujo laminar es de forma cónica. Pues permite una expansión del rocío en los bordes permitiéndole alcanzar el frente del flujo. De aquí que llegue la misma cantidad de material a toda la superficie del sustrato.

Los parámetros importantes que intervienen en el depósito y crecimiento del material son en su mayoría químicos. Sin embargo, un factor físico de gran relevancia es la temperatura a la que se encuentra el sustrato (T_s). El decir si la temperatura del sustrato en la cámara de depósito debe ser alta o baja, dependerá de las características de los materiales fuente y de los solventes con los que se esté trabajando. Pues dependiendo del valor de T_s pueden ocurrir cuatro situaciones distintas como se muestra en la figura II.3.

- Cuando T_s es muy baja, esta no alcanza a evaporar el solvente. El rocío llega al sustrato, donde el solvente se evapora lentamente y sólo una fracción del material fuente se descompone para formar el compuesto deseado;
- Para T_s superiores, el solvente de las gotas del rocío se evapora; pero sólo se disocia una fracción de las moléculas de los materiales fuente. las cuales llegan al sustrato como partículas sólidas;
- Para temperaturas de sustrato suficientemente altas, el solvente se evapora y se disocian las moléculas de los materiales fuente. Las especies químicamente activas así generadas se difunden hacia la superficie del sustrato donde mediante una reacción química heterogénea forma el compuesto deseado: este es un proceso típico de CVD, de aquí que comparta algunas de sus propiedades. El valor de T_s es

el ideal para el proceso de pirolisis y como depende de las características de los materiales fuente y de los solventes, en la mayoría de los casos, es necesario encontrarla empíricamente;

- En temperaturas extremadamente altas ocurre el proceso anterior con la excepción de que el sólido se forma en la fase de vapor antes de llegar al sustrato, depositándose sobre el sustrato un polvo fino del material deseado;

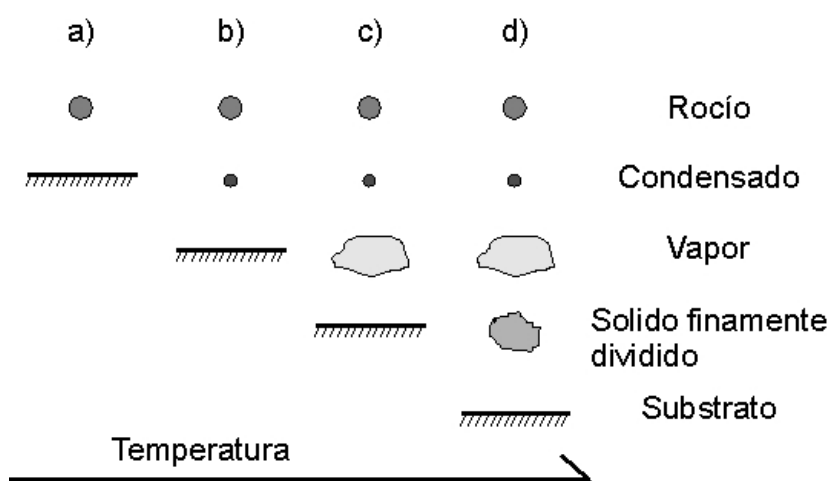


Figura II.3: Influencia de la temperatura del sustrato en el proceso. a) La temperatura es muy baja y llega la gota al sustrato; b) con la temperatura se evapora el solvente pero llegan al sustrato los compuestos sin disociarse; c) se evaporan y se disocian los compuestos llegando al sustrato las partículas necesarias para generar el material; d) la temperatura demasiado alta provoca que las especies químicas reaccionen en fase de vapor generando el depósito de polvo.

La importancia de los parámetros químicos en el proceso se debe a que son los que determinan, principalmente, las reacciones químicas que han de llevarse a cabo sobre el sustrato.

Uno de estos parámetros es el solvente; ya que es necesario que permita una buena disolución de los materiales fuente y que la solución sea estable en condiciones normales de presión y temperatura. También es necesario que el solvente se evapore a temperaturas

menores que T_s . Compuestos químicos, tales como nitratos, cloruros, fluoruros, acetilacetatos y acetatos son los más utilizados como materiales fuente.

En la elección del sustrato deben hacerse algunas consideraciones, tales como sus estabilidades química y mecánica a las temperaturas utilizadas en el depósito. Este debe tener una temperatura de fusión alta y un coeficiente de expansión térmico compatible con el del material a depositar; pues el hecho de que los coeficientes de expansión del material depositado y el del sustrato sean muy distintos, afecta la adhesión de la película al sustrato. La superficie de este último puede intervenir en la forma de crecimiento del material; por ejemplo, si el material es amorfo puede llevar a la creación de un material amorfo o policristalino. Ya que contiene en su superficie gran cantidad de centros de nucleación, mientras que un sustrato cristalino puede dar lugar a un crecimiento epitaxial.

Dado que los gases de transporte y director pueden intervenir en las reacciones químicas sobre el sustrato, la única consideración que se tiene para ellos es la compatibilidad con las reacciones previstas.

II.4 Preparación de muestras.

En esta sección se detallarán los métodos y procesos seguidos para la preparación de las muestras para este trabajo, con base en las propiedades del material y en las características del proceso de rocío pirolítico.

La primera consideración fue la elección de los sustratos; elegidos tomando en cuenta la necesidad de que pudieran soportar temperaturas relativamente altas durante los depósitos y tratamientos posteriores, y que fueran ópticamente transparentes en la parte visible del espectro electromagnético. Los sustratos utilizados fueron placas de: vidrio

(pyrex), vidrio (corning 7059), cuarzo y silicio cristalino. Los primeros tres son transparentes, con una estructura amorfa. El pyrex soporta una temperatura del orden de 600° C antes de reblandecerse; el corning 7059 soporta temperaturas del orden de 650 °C; el cuarzo soporta temperaturas superiores a los 1000 °C; mientras que el silicio, que no es transparente a la luz visible y es cristalino, soporta temperaturas por encima de 1000 °C y se utilizará por algunas de sus características.

Para la limpieza de los substratos de vidrio y cuarzo se utilizaron tres sustancias distintas, un baño ultrasónico y nitrógeno a presión, en un proceso que involucra los siguientes pasos:

- Se separan los substratos en tres contenedores de vidrio en donde son cubiertos con tricloro-etileno y son colocados por 5 min. en el baño ultrasónico;
- Se retira el tricloro-etileno de los contenedores, se introduce metanol anhidro hasta cubrir los substratos y nuevamente se colocan por 5 min. en el baño ultrasónico;
- Se retira el metanol de los contenedores para después cubrirlos con acetona y colocarlos de nuevo, por 5 minutos, en el baño ultrasónico;
- Se realiza el mismo proceso, colocando de nuevo metanol anhidro en los contenedores;
- Por último, se retiran los substratos de los contenedores y se secan mediante un chorro de nitrógeno a presión para retirar el solvente adherido a la superficie;

En el caso de los substratos de silicio, para remover la película de óxido nativo, estos fueron introducidos en un recipiente con solución “P”, que está conformada por 300 partes de H₂O, 15 partes de HNO₃ y 10 partes de HF (49%), por un tiempo de entre 5 y 10 minutos. A continuación se enjuagan colocándolos primero en un recipiente con agua des-ionizada y después se lavan con un chorro de agua de la misma calidad. Por último se secan también con un chorro de nitrógeno a presión.

Una vez limpios los substratos, sobre una de sus caras se les decora una capa de grafito para obtener una distribución uniforme de la temperatura en el substrato y, también, para evitar que el estaño fundido del baño se adhiera al mismo. La colocación de la película de grafito se logro al aplicar sobre la superficie (con un pincel) una suspensión de polvo de grafito en isopropanol. Misma que al evaporarse deja la capa de grafito sobre el substrato.

Para las mediciones del espesor mediante la técnica de perfilometría una parte del substrato de pirex, se recubrió con una placa pequeña de vidrio (pyrex cubre-objetos) para formar un escalón durante el depósito de las películas.

De aquí en adelante, a no ser que se indique lo contrario, todos los depósitos se llevaron a cabo sobre los cuatro substratos para poder realizar una caracterización completa. Los resultados de ésta caracterización, así como una discusión de ellos, se presentan en el siguiente capítulo.

Para obtener películas de galato de zinc con la composición estequiométrica se considero una solución 0.075 M de nitrato de galio hidratado (Ga(NO₃)₃+XH₂O) disuelto en agua. Dado que la composición química del compuesto estequiométrico es ZnGa₂O₄, con dos átomos de galio por un átomo de zinc, se depositaron películas usando soluciones diferentes; a las cuales se les adicionó acetato de zinc ((CH₃CO₂)₂Zn+2H₂O, ZnAc), con concentraciones menores: 0.05 M, 0.06 M y 0.07 M. En estos casos se uso una cámara de

reacción en la cual no se establece algún flujo de gas director. Para estos depósitos la tasa de flujo de gas portador (Fgp) fue de 8 l/min y la temperatura de sustrato (Ts) fue de 500 °C, que se mantuvieron constantes.

Cabe aclarar que se usaron los resultados obtenidos de difracción de rayos-x (DRX), que permiten establecer la estructura cristalina del material depositado, como elemento de retroalimentación para realizar ajustes en los parámetros de depósito que permitieran obtener el compuesto estequiométrico.

Los resultados de difracción de rayos-x, indicaron la coexistencia de dos fases cristalinas, ZnGa_2O_4 y ZnO . Por lo que fue necesario disminuir la concentración de acetato de zinc en la solución de rocío. Se hicieron depósitos con soluciones en las cuales las concentraciones de acetato de zinc fueron 0.04 M y 0.03 M. Los resultados de DRX mostraron que, usando soluciones con una concentración de 0.03 M de acetato de zinc se obtienen películas monofásicas, es decir el material depositado está formado por ZnGa_2O_4 .

Las películas depositadas fueron policristalinas con un tamaño de grano pequeño, por lo que para aumentarlo las muestras fueron sometidas a un proceso de recocido a temperaturas superiores a las de depósito. El recocido tiene el objetivo de aumentar el tamaño de los cristales (rompiendo y creando enlaces); además de permitir el transporte de especies que elimina algunas de las impurezas desde el material. Este proceso térmico se realizó en las muestras depositadas sobre cuarzo, en aire a una temperatura de 900° C por 2 hrs. Se escogió este valor de temperatura de recocido dado que se ha publicado que el óxido de galio cristaliza a temperaturas del orden de 850 °C [1]. Si en las películas depositadas hubiera un exceso de óxido de galio en fase amorfa, entonces con el recocido se tendría su cristalización y se obtendrían picos asociados al Ga_2O_3 en los espectros de DRX.

Los resultados de la difracción de rayos X, mostraron que a esa temperatura de recocido se genera la formación del compuesto silicato de zinc, sin tener algún rasgo indicativo de la existencia de Ga_2O_3 . Por lo que se disminuyó la temperatura de recocido. Se realizaron recocidos de películas depositadas sobre sustratos de cuarzo, a temperaturas de 850°C , 800°C , 750°C y 700°C en aire durante 2 horas. Los resultados de DRX mostraron un crecimiento sustancial en el tamaño de grano sin la generación de alguna otra fase distinta de ZnGa_2O_4 en la película recocida a 700°C .

Dado que la homogeneidad en el espesor, densidad y rugosidad de las películas hasta ahora tratadas no fue adecuada, se realizaron depósitos en los que se cambió la campana de depósito por una de forma cónica. Se cambió además la temperatura de depósito y, posterior al depósito, se varió el tiempo de recocido. Mientras que el flujo de gas portador se mantuvo en 8 l/min., como la campana cónica cuenta con entrada para flujo de gas director, este se fijó en 1.5 l/min para todos los depósitos con excepción de aquel en el que el flujo de gas director fue de 2 l/min y el de gas portador fue de 4 l/min.

Una vez obtenidos las condiciones de preparación para el galato de zinc sin impurificar, estas fueron tomadas como base para impurificar el material. Esto se realizó mediante la adición en la solución de partida, con concentraciones de nitrato de galio y acetato de zinc de 0.075M y 0.03M respectivamente, de cloruro de manganeso di-hidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a una concentración tal que se obtenían razones Mg/Zn en solución de 0.2, 0.1, 0.05, 0.025 y 0.0125.

De nuevo fue utilizada la dispersión de rayos-x para determinar la estructura cristalina del material que en este caso, a pesar de que mostró picos de difracción correspondientes a la estructura del galato de zinc, no se observó la emisión luminiscente esperada en la región verde del espectro. Una vez que se realizaron los procesos térmicos,

fue que se observó tal emisión, lo que conlleva a suponer la necesidad de recoger las muestras para que el manganeso se incorpore a la red en sustitución del zinc, lo que le permite llevar a cabo la emisión en el verde.

Los resultados de este proceso son mostrados en el siguiente capítulo. En donde también se da una explicación sobre porque estos llevaron a seguir los distintos caminos para la obtención del material.

Capítulo III

III.1 Estructura cristalina

Una vez que se ha realizado el depósito, es necesario saber cual es el arreglo que tienen los átomos de los elementos que reaccionaron en la cámara, para saber si se obtuvo el material deseado. Tomado en cuenta los compuestos fuente que reaccionan sobre la superficie del sustrato: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (ZAc), $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (GNO), O_2 , SiO_2 y Si (siendo los dos últimos los principales constituyentes de los sustratos). Suponiendo que los radicales acetato y nitrato no participan en la generación del material depositado, se podría esperar que se formaran compuestos tales como: ZnO , Zn_2SiO_4 , ZnGa_2O_4 y Ga_2O_3 . Los cuales, en caso de estar en fase cristalina, sería posible detectar por medio de la difracción de rayos-x, de ahí que se utilizara esta técnica como retroalimentación.

Los espectros de rayos-x fueron obtenidos con un difractómetro SIEMENS modelo Kristaloflex 810. El reconocimiento de los distintos picos de difracción se hizo mediante la identificación con tablas registradas en el centro internacional para datos de difracción bajo las claves: 36-1451, para el ZnO ; 38-1240, para el ZnGa_2O_4 ; 41-1103, para el Ga_2O_3

En la figura III.1 se muestran los espectros de difracción de rayos-x de las muestras con concentraciones de ZAc, en solución: 0.05 M, 0.06 M, 0.07 M. En esta figura se observan picos de difracción a ángulos 2θ de 31.81 y 34.47 que, aunque su intensidad es comparable con la del ruido, se presentan en todos los espectros: no presentan el comportamiento aleatorio del ruido. Es posible que estos picos de difracción indiquen la existencia del compuesto ZnO ya que, por ejemplo, uno de los picos obtenidos corresponde a los índices (100) del ZnO . Los demás picos de difracción que se observan corresponden a la estructura del ZnGa_2O_4 .

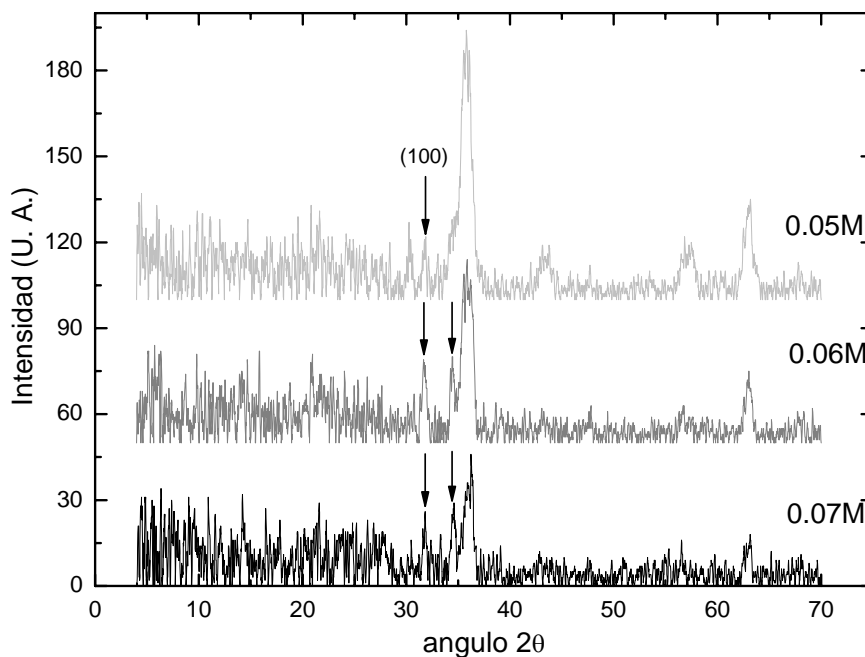


Figura III.1. Resultados de la difracción de rayos-x para las muestras con concentración en solución de acetato de zinc de: 0.05M, 0.06M y 0.07M. Se observan picos de difracción debidos al ZnO indicados por las flechas.

Este resultado fue indicativo de que la concentración de ZAc en la solución se debía disminuir. Por lo que se hicieron depósitos con concentraciones de ZAc de 0.03M y 0.04M, cuyos espectros de DRX se muestran en la figura III.2. El espectro de la muestra con concentración de ZAc de 0.04M aun muestra la existencia de ZnO. En tanto que, para la muestra con concentración de 0.03M el espectro de difracción de rayos-x indica que, en principio, el depósito es monofásico; pues los picos de difracción observados corresponden al compuesto $ZnGa_2O_4$. Sin embargo, tanto el $ZnGa_2O_4$ y como el ZnO tienen picos cercanos localizados a 35.75° y 36.31° respectivamente. El pico con intensidad máxima

localizado en 35.75° es ancho en la base, podía estar constituido por las intensidades de estos. Este resultado no permite concluir todavía si, a la concentración de ZAc de 0.03M en la solución de partida ya no se deposita ZnO como fase separada.

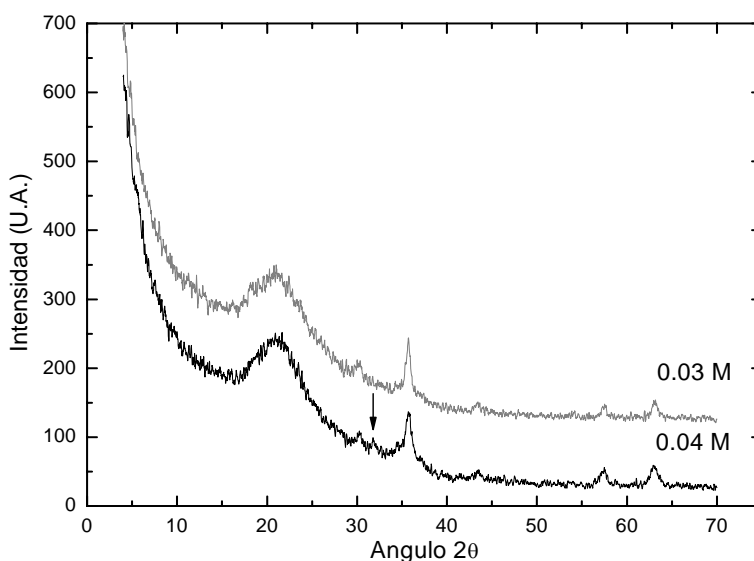


Figura III.2. Difracción de rayos-x para muestras con concentraciones en solución de 0.03 M y 0.04 M. Para la concentración mayor se observa un pico de ZnO, el cual desaparece en la de menor concentración

Por otro lado, se ha publicado que el Ga_2O_3 comienza a cristalizar al ser recocido a una temperatura de 850°C [Cap. 1 Ref. 3]. Así que, para saber si en las muestras preparadas se tiene Ga_2O_3 como fase separada. Surge así se tiene la necesidad de recocer las muestras a una temperatura mayor: 900°C .

Muestras depositadas con ZAc en solución de 0.03, 0.04 y 0.05M se recocieron a 900°C durante dos horas en aire. Para permitir el crecimiento de cristales de Ga_2O_3 : en caso de que haya átomos de Ga en exceso, o bien óxido de galio en fase amorfa. En la figura III.3, se muestran los espectros de difracción de rayos-x obtenidos para estas

muestras. Se observa que para las muestras con concentraciones de 0.05 M y 0.04 M, existen picos de difracción relacionados con ZnO (indicados con flechas claras). Este resultado es semejante a aquel obtenido para las muestras sin recocer. Además, se observan picos de difracción de rayos-x, debidos al compuesto silicato de zinc (Zn_2SiO_4) Cabe remarcar que ningún espectro muestra picos de difracción relacionados con óxido de galio cristalino.

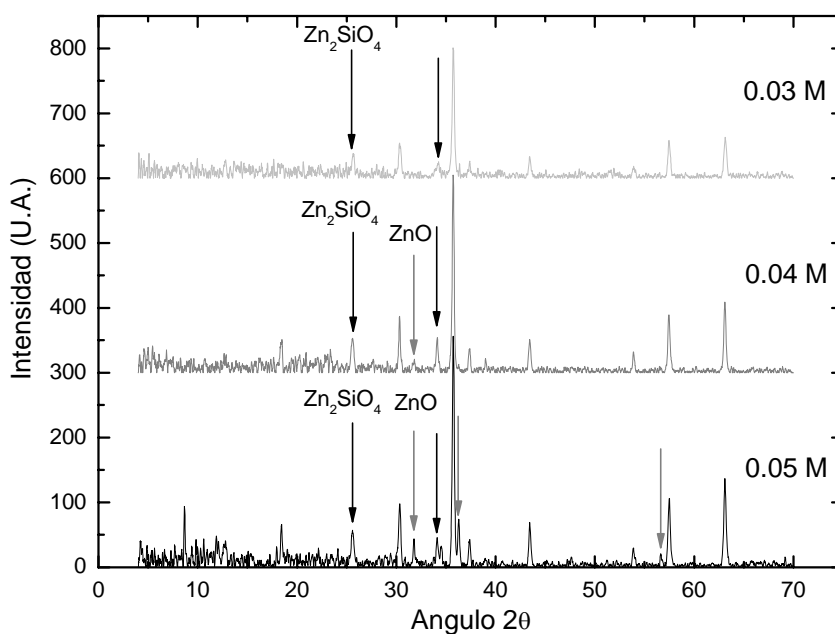


Figura III.3. Resultados de la difracción de rayos-x para muestras recocidas a 900° C por 2 Hrs. Las flechas oscuras indican los picos pertenecientes al Zn_2SiO_4 y las flechas claras indican picos de ZnO, el cual disminuye al reducir la concentración de acetato de zinc en la solución.

Los picos asociados al compuesto Zn_2SiO_4 , se obtienen debido a la temperatura alta, usada para el recocido. En este proceso el zinc metálico en exceso que se incorpora en la película depositada, junto con el oxígeno, se difunde hacia la interfaz película-substrato

donde se tiene el compuesto SiO_2 . Mismo que a su vez reacciona con los átomos de zinc formándose el Zn_2SiO_4 . En consideración a estos resultados para los siguientes depósitos se utilizó la concentración de 0.03 M de ZAc en solución.

Con base a lo anterior se realizó un depósito sobre cuatro substratos de cuarzo que fueron recocidos por dos horas a las temperaturas de 850, 800, 750 y 700 °C. Los resultados de la difracción de rayos-x, mostrados en la figura III.4, indican la existencia de picos de difracción relacionados con el ZnO y el Zn_2SiO_4 . Este último compuesto se encuentra solamente en la muestra recocida a 850 °C y prácticamente no se observa en los otros espectros. La existencia de ZnO como fase separada se observa en las muestras recocidas a 850° C y 800° C. Mientras que en la muestra recocida a 750° C el único pico relacionado con este material es aproximadamente de la misma intensidad que el ruido. No se observan picos de ZnO en la muestra recocida a 700 °C. El resultado importante del análisis anterior, es que en las muestras recocidas a 700 °C, no se tiene la separación de una fase de óxido de zinc y tampoco la generación del compuesto Zn_2SiO_4 . Lo que permite escoger la temperatura de 700 °C, como la temperatura máxima a la que se puedan recocer muestras de galato de zinc, depositadas por este método.

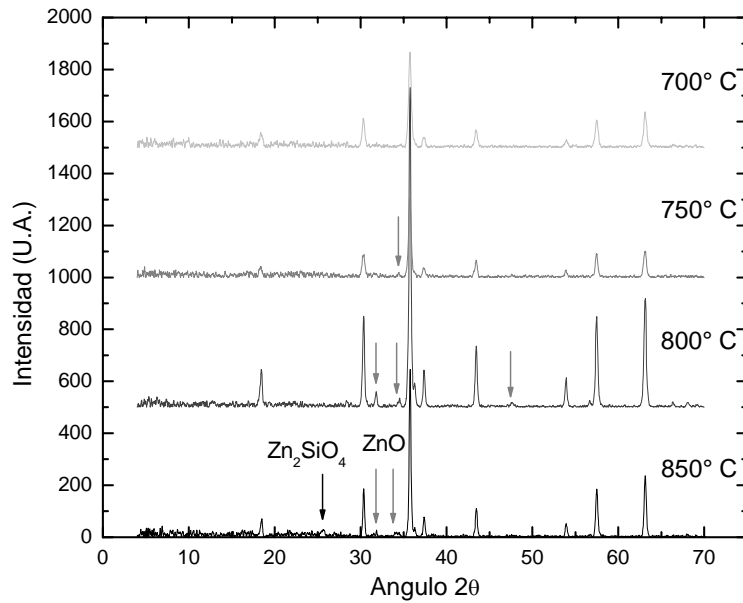


Figura III.4. Difracción de rayos-x en muestras recocidas a distintas temperaturas; se observa la desaparición de picos de difracción relacionados con el Zn₂SiO₄ y ZnO conforme la temperatura disminuye.

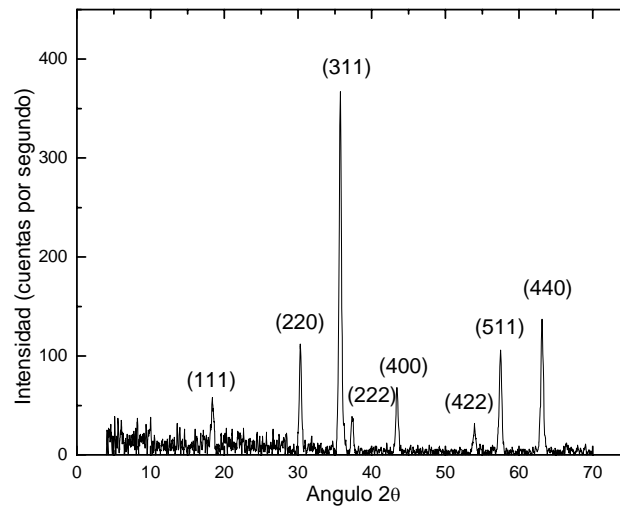


Figura III.5. En esta figura se muestran los planos cristalinos asociados a cada pico de difracción generado por el material depositado ZnGa₂O₄ a una concentración en solución de 0.03M y recocida a 700° C.

Como ya se ha mencionado, los materiales con una estructura cristalina determinada producen picos de difracción en ciertas direcciones (ángulos) preferenciales. Al ocurrir lo mismo con el material obtenido, es posible asignar planos cristalinos (índices de Miller) a los picos de difracción obtenidos. En la figura III.5 se indican los índices de Miller de los planos en los que ocurre reflexión, y que están relacionados con cada uno de los picos de difracción obtenidos —asignados mediante la identificación con una tabla registrada bajo la clave 41-110 en el centro internacional de datos de difracción—. De estas relaciones se deduce que el material depositado está formado por cristales de ZnGa_2O_4 .

Con la determinación de las condiciones de preparación y de recocido de las muestras depositadas que resultan en el material monofásico ZnGa_2O_4 , se procedió a analizar la reproducibilidad de los resultados. Para esto, se realizó un depósito sobre cuatro substratos de cuarzo y una concentración en solución de acetato de zinc de 0.03M. Una de estas muestras se recoció a 700°C y otra a 750°C . Los espectros de difracción de rayos-x de las muestras recocidas y de la muestra sin recocer se pueden ver en la figura III.6. El material de la muestra sin recocer presenta una cierta cristalinidad. Mientras que en el espectro de la muestra recocida a 750°C se observa de nuevo un pico correspondiente al compuesto ZnO , el cual no aparece en el espectro de la muestra recocida a 700°C .

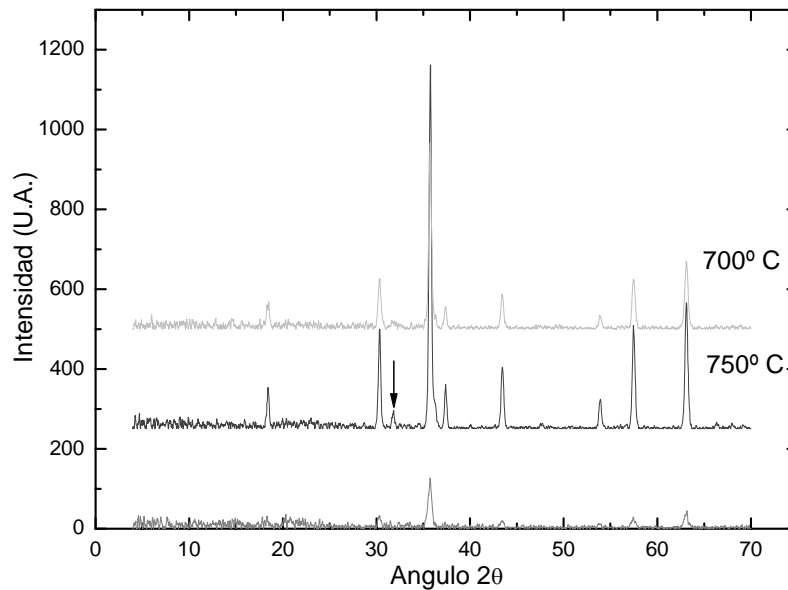


Figura III.6. Difracción de rayos-x, se observa cristalinidad en la muestra como fue depositada; para la muestra recocida a 750° C, la flecha indica un pico de difracción correspondiente al ZnO; para la muestra recocida a 700° C se tiene al ZnGa₂O₄ como principal constituyente del depósito.

Para analizar el efecto del tiempo de recocido, sobre la cristalinidad del material depositado, se llevaron a cabo dos depósitos usando una campana con boquilla cónica, a modo de preparar muestras con un espesor más uniforme. El primero se realizó sobre los cuatro substratos distintos, mientras que el segundo se llevó a cabo sobre ocho substratos de vidrio Corning 7059. Ambos depósitos fueron a $T_s = 400^\circ \text{C}$ con una tasa de flujo de gas portador de 8 l/min. y una tasa de gas director de 1.5 l/min. En el primer depósito se observan picos de difracción correspondientes al ZnGa₂O₄ —aunque el espesor es considerablemente menor debido al cambio en la boquilla, en comparación con los anteriores—, esto se observa en la figura III.7.

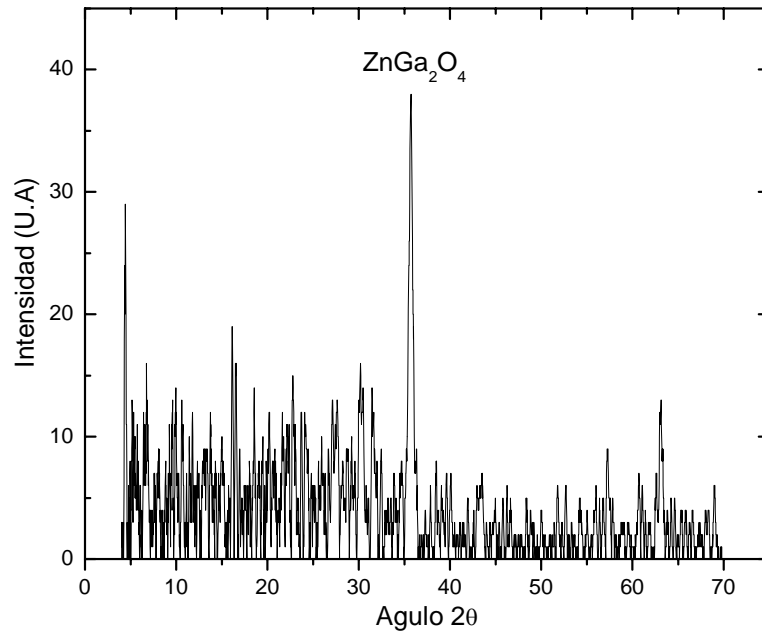


Figura III.7: Difracción de rayos-x obtenida de una muestra como fue depositada: $T_s = 450^\circ \text{ C}$, boquilla conica, 8 l/min. en gas portador, 7 l/min. en gas director.

Las muestras del segundo depósito fueron recocidas a una temperatura de 650° C por intervalos de tiempo de: 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 y 25 hrs. Sin embargo, los espectros de difracción obtenidos no muestran mejoras sustanciales en el tamaño de grano, como se muestra en la figura III.8.

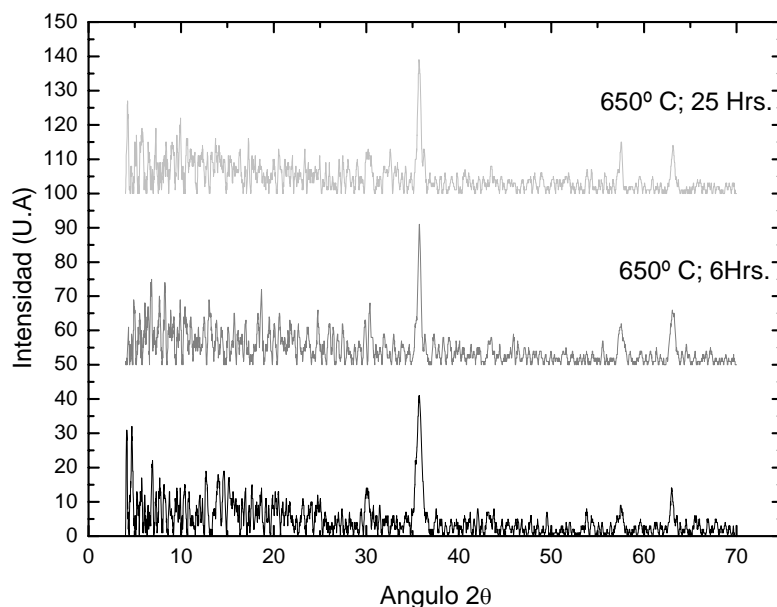


Figura III.8. Difracción de rayos-x de muestras depositadas sobre vidrio corning, recocidas a 650° C por 25 y 6 Hrs.: se observa una diferencia en la intensidad respecto del ruido en comparación con aquella muestra como fue depositada.

Con la determinación de las condiciones de depósito y de recocido que resultan en la síntesis del material $ZnGa_2O_4$ se procedió a su impurificación. Los resultados de difracción de rayos-x correspondientes a las muestras con diferentes concentraciones de impurificante en la solución de partida, y sin recocer, se muestran en la figura III.9. Observándose en todos los espectros los mismos picos de difracción correspondientes a la estructura cristalina del $ZnGa_2O_4$.

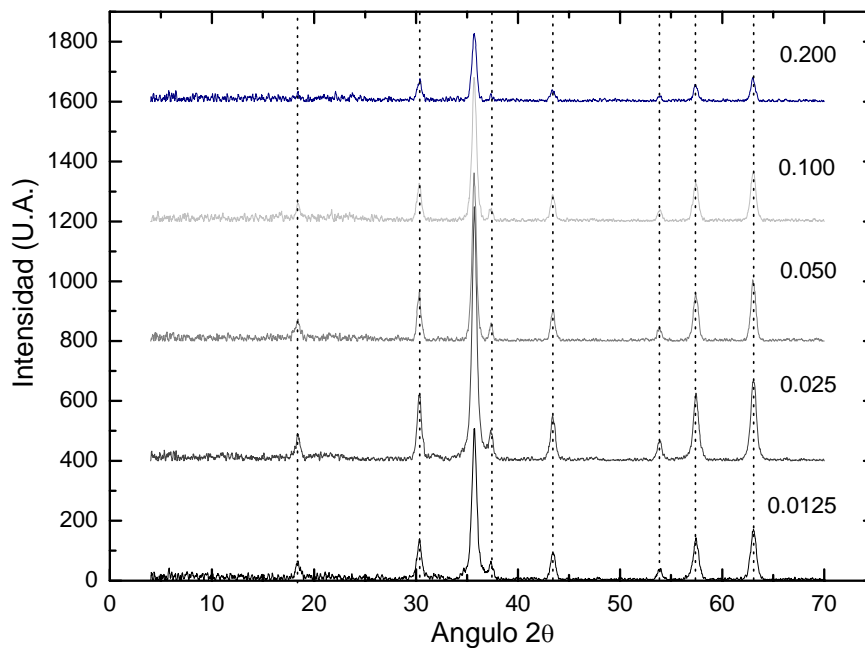


Figura III.9. Difracción de rayos-x de muestras impurificadas con distintas concentraciones en solución. Los picos que se observan están relacionados con la estructura del ZnGa₂O₄.

Para asegurar que el material depositado fuera monofásico, las muestras depositadas sobre sustratos de cuarzo se recocieron por 2 hrs. a 700° C al ambiente. Mientras que, aquellas depositadas sobre sustratos de vidrio Corning 7059 se recocieron a 650° C por 2 hrs, igualmente al ambiente.

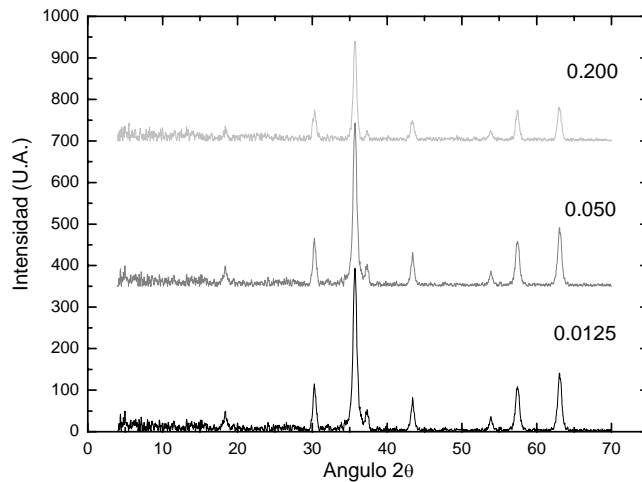


Figura III.10. Difracción de rayos-x de muestras depositadas sobre corning, recocidas a 650° C por 2 hrs.

Los espectros de difracción obtenidos en este caso se muestran en la figura III.10. Se observa un decremento en el tamaño de grano en muestras con mayor concentración de impurificante. Sin embargo —como se vera más adelante— no mostraron emisión en el verde que indique la incorporación de los iones Mn^{2+} en la red del $ZnGa_2O_4$. Por lo que las muestras depositadas sobre cuarzo fueron recocidas de nuevo a 900° C por 2 hrs y las depositadas sobre Corning 7059 se recocieron a 650° C por 6 hrs, todas al ambiente. Los espectros de difracción de rayos-x obtenidos de estas muestras se presentan en la figura III.11.

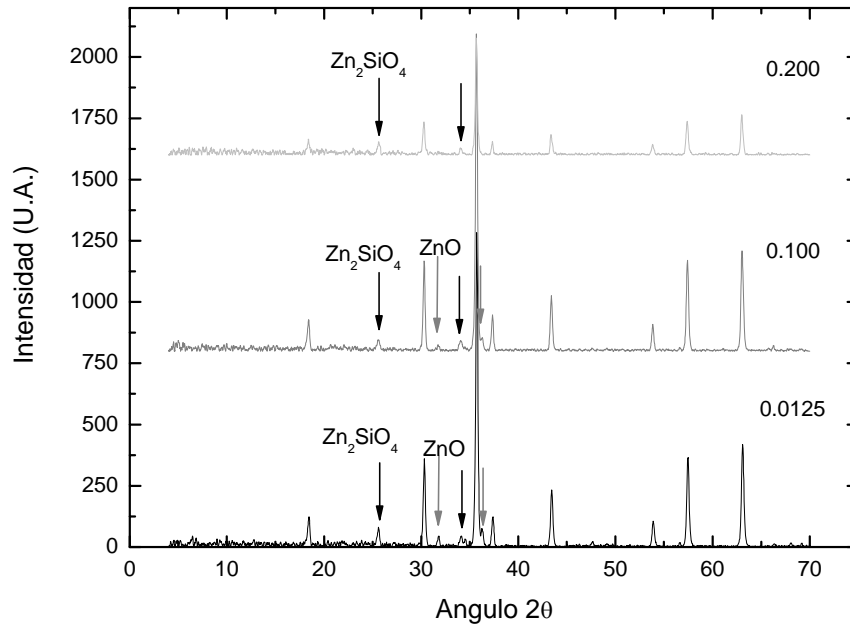


Figura III.11. En estas pruebas de difracción de las muestras recocidas por segunda vez, se observan de nuevo picos relacionados con ZnO y ZnGa_2O_4 , al parecer, debidos al desplazamiento de los átomos de zinc por los de manganeso.

Estos espectros muestran, como ya se había visto, picos relacionados con la existencia de ZnO y de Zn_2SiO_4 como fases separadas, además de la fase ZnGa_2O_4 . Cabe señalar que la fotoluminiscencia de estas muestras es verde. Esta emisión se explica considerando que la temperatura alta del recocido, permite la incorporación de iones Mn^{2+} en la red del ZnGa_2O_4 en sustitución del Zn.

III.2 Morfología superficial, espesor e índice de refracción.

El análisis de la morfología superficial del material depositado, se llevo a cabo mediante AFM con un microscopio de fuerza atómica JEOL SPM4210 (Apéndice G). En la figura III.12, se muestra una imagen de la superficie del material depositado. En esta se puede observar que el material esta constituido por granos tanto de forma como de tamaño irregular, además de que muestra huecos. Este resultado parece indicar que las reacciones de descomposición de los materiales fuente, así como las reacciones químicas para la formación del compuesto $ZnGa_2O_4$ se llevan a cabo en fase de vapor, por lo que el material depositado puede estar en forma de polvo. Si esta afirmación es cierta, en investigaciones futuras, habrá que realizar variaciones en las condiciones de depósito para determinar aquel conjunto de condiciones en el que se produzcan películas continuas; por ejemplo: disminuir la temperatura del sustrato, disminuir las concentraciones de los materiales de partida en la solución de rocío y finalmente, disminuir la tasa de flujo de gas portador.

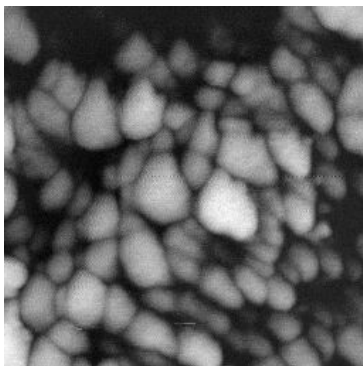


Figura III.12. Imagen obtenida mediante AFM de la muestra con impurificación en solución con concentración de 0.03 M; el área que se observa en la foto abarca 100nm X 100nm en escala real.

En la Tabla III.1, se muestran los valores del espesor y del índice de refracción obtenidos mediante un elipsómetro (marca Gaertner L117) y un perfilómetro (Dektak IIA) cuyo principio de funcionamiento se muestra en los apéndices C y B respectivamente. Cabe aclarar que de las mediciones realizadas con el elipsómetro también se puede obtener el espesor de las películas. Se puede observar que en dos muestras no fue posible obtener el valor de su espesor debido a que son demasiado gruesas, según los espesores medidos con el perfilómetro. La técnica de elipsometría proporciona valores confiables del espesor, de la película transparente que se analiza, sólo en un rango bien definido de espesores. En el presente caso dicho intervalo es desde los 50 hasta 130 nm. Valores de espesores más grandes son poco confiables, o bien no es posible su medición.

Tabla III.1. Espesores e índice de refracción de muestras depositadas con distintas condiciones de preparación y distintas concentraciones de impurificación en solución.

Muestra	Espesor (10^{-6} m)		Índice de refracción	Tiempo de depósito (min)
	Perfilómetro	Elipsómetro	Elipsómetro	
$C_{Zn} = 0.03$ M	3.3833	-	-	36
$C_{Zn} = 0.03$ M*	1.6768	1.6793	1.015	68
Mn/Zn = 0.1	2.0559	2.1166	1.21	35
Mn/Zn = 0.2	3.4742	-	-	35

* Muestra depositada con boquilla cónica, flujo de gas director 7 l/min, flujo de gas portador 8 l/min y $T_s = 450^\circ$ C

En la tabla también se muestra el tiempo que se requirió para llevar a cabo cada depósito. Dados esos valores del tiempo de depósito y de los espesores, tomando en cuenta

que el volumen total de solución para cada muestra fue de 50 ml (salvo aquel que se realizó con boquilla cónica que requirió de 100 ml de solución) se determina la tasa de depósito. Los valores de la tasa de depósito varían desde 59.0 hasta 99.2 nm/min. Estos pueden ser considerados grandes en comparación con aquellas que se consiguen en el depósito de otros óxidos con la misma técnica de preparación; mas también pueden considerarse pequeños en comparación con otros procesos de preparación, tales como: el depósito por láser pulsado o sol-gel cuyos procesos pueden durar hasta más de 24 horas.

Dada la morfología de la superficie del material depositado, la rugosidad de su superficie es grande. Por lo que los valores del espesor obtenidos por perfilometría son realmente un promedio sobre un intervalo determinado del barrido superficial. Por otro lado, debido a la existencia de huecos en el material depositado los valores medidos del índice de refracción resultan ser mucho menores que aquellos que se asocian con los compuestos ZnGa_2O_4 (≈ 1.74), Zn_2SiO_4 (≈ 1.72) y ZnO (≈ 2.03).

III.3 Composición química relativa

Para determinar la composición química relativa del material depositado en diferentes condiciones de preparación, se analizaron muestras sin impurificar y muestras impurificadas con manganeso. El análisis de la composición química relativa se realizó mediante mediciones de espectroscopia dispersiva de energía (EDS) con una microsonda electrónica acoplada a un microscopio electrónico de barrido Cambridge-Leica modelo Stereoscan 440 (Apéndice F). Estas mediciones permiten, por un lado, conocer las concentraciones atómicas de los elementos constituyentes del material depositado y, por otro lado, inferir al menos empíricamente las tasas de las reacciones químicas de

descomposición de los materiales fuente y de la oxidación de las especies metálicas generadas. Además de que permiten explicar la existencia de los compuestos $ZnGa_2O_4$ y ZnO en el material depositado, así como su reacción química posterior con el SiO_2 del substrato para formar el silicato de zinc. Las muestras analizadas fueron: a) no-impurificadas, pero con una concentración en solución de acetato de zinc de 0.05 M, recocida a $900^\circ C$. En la que los espectros de difracción de rayos-x muestran picos asociados con ZnO y Zn_2SiO_4 , además del galato de zinc. Y otra con una concentración en solución de 0.03 M y recocida a $700^\circ C$, en la que los espectros de difracción de rayos-x sólo muestran picos asociados a la estructura cristalina del $ZnGa_2O_4$; y b) impurificadas con diferentes concentraciones de manganeso en la solución de rocío, con valores del cociente Mn/Zn en solución de 0.1 y 0.2, ambas recocidas a $900^\circ C$ por 2hrs. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla III.2.

Tabla III.2. Composición química relativa de muestra no-impurificadas y de muestras impurificadas con manganeso en la solución de rocío.

Muestra	O (% at)	Zn(% at)	Ga(% at)	Mn(% at)
$C_{Zn} = 0.05M$	62.71	19.57	17.73	
$C_{Zn} = 0.03M$	63.26	16.10	20.64	
Mn/Zn = 0.1	65.38	12.50	19.86	2.25
Mn/Zn = 0.2	67.05	11.62	17.94	3.40

Los datos obtenidos para la muestra con concentración de acetato de zinc en la solución de rocío de 0.05M indican una concentración de zinc mayor a aquella que se tiene en el compuesto estequiométrico ($\sim 14.28\%$ at). Mientras que la concentración

atómica de galio es apenas mayor que la mitad de la concentración que se tiene en el compuesto estequiométrico (~28.57 % at). La concentración medida de oxígeno es ligeramente mayor que aquella del compuesto estequiométrico (~57.15 % at). Los valores medidos de la composición química relativa indican que se tiene un exceso de zinc en el material depositado. El cual, dependiendo de la temperatura de recocido a que fueron sometidas las muestras forma distintas fases separadas, ZnO para la menor temperatura y Zn₂SiO₄ para la mas alta. Por otro lado, la concentración atómica medida de oxígeno indica que el material depositado presenta un exceso de éste elemento. Resultados semejantes se han publicado para películas de otros óxidos preparadas por rocío pirolítico.

Los resultados de la muestra depositada con una concentración de acetato de zinc en la solución de rocío de 0.03M muestran una tendencia semejante a los resultados antes descritos. Sin embargo, con relación a esos resultados, para esta muestra se obtiene una concentración atómica mayor de galio en comparación a aquella medida para el zinc. Nuevamente, los resultados de esta muestra indican la existencia de un exceso de oxígeno en el material depositado.

Los resultados de ambas muestras permiten inferir que: a) probablemente la energía requerida para la descomposición del acetato de zinc es menor que la necesaria para descomponer el nitrato de galio. Lo que resulta en la generación de un número mayor de radicales químicamente activos relacionados con zinc que el número de radicales químicamente activos relacionados con galio y/o b) la energía de formación del óxido de zinc puede ser menor que la energía de formación del óxido de galio.

Los resultados obtenidos de concentraciones atómicas elementales para la muestra impurificada con cociente Mn/Zn = 0.1, muestran que las concentraciones de galio y zinc

no están en una relación 2:1, como se debe tener en el compuesto estequiométrico. Para el presente caso el cociente $[Ga]/[Zn] \approx 1.59$, que es mucho menor al 2 del $ZnGa_2O_4$. Esto sucede aún si se considera que el Mn se incorpora sustitucionalmente en lugares correspondientes al zinc, en ese caso la razón $[Ga]/[Zn+Mn]=1.34$. Es decir, estos resultados indican que sigue habiendo un exceso de zinc en el material depositado, el cual forma una fase separada como óxido de zinc, como se observa en los resultados de difracción de rayos-x, ver figura. Por otro lado, en esta muestra los resultados de la Tabla III.1 de nuevo indican que se tiene un exceso de oxígeno en el material depositado.

Los resultados de la composición química relativa para la muestra con impurificación en la solución de partida de $[Mn]/[Zn] = 0.2$, muestran una tendencia semejante al caso anterior, con zinc y oxígeno en exceso en el material depositado, pero con una concentración mayor de manganeso. Se debe remarcar que la concentración atómica de manganeso incorporado en el material depositado es mayor, en ambas muestras impurificadas, que la concentración usada en la solución de rocío. Estos resultados podrían indicar que la energía necesaria para la descomposición de la molécula de cloruro de manganeso es menor que las energías de descomposición de los materiales fuente (acetato de zinc y nitrato de galio).

Estos resultados de composición química relativa permiten explicar la evolución de las fases cristalinas, observadas en las mediciones de difracción de rayos-x, como función de la temperatura y del tiempo del proceso de recocido a que se sometieron las muestras. Además de que son indicativos, por un lado, de las energías de descomposición de los materiales fuente y de la sal de impurificación y, por el otro, de las energías de formación de los óxidos que constituyen al material depositado.

III.4 Absorción por enlaces Zn-O, Ga-O y Mn-O

En general, los átomos de los elementos que forman un compuesto sólido cristalino están enlazados con sus primeros vecinos. Si se considera que este se encuentra a cierta temperatura, se establecen modos normales de vibración de la red cristalina. Esto se debe a que se considera que los enlaces actúan como fuerzas de restitución. Las cuales, junto con las masas de los átomos enlazados, se comportan como osciladores armónicos. Dependiendo del modo normal de vibración específico del enlace se le asocia una cierta energía. Estos modos normales implican vibraciones de la red a ciertas frecuencias bien definidas y se les conoce como fonones. Por lo que, dado un compuesto, se tendrá un espectro fonónico específico asociado a él, a una temperatura determinada. Cuando el sólido es iluminado con radiación electromagnética (en el infrarrojo), se obtiene la absorción de radiación a ciertas frecuencias, determinadas por los modos normales de vibración de la red. Por lo que es posible determinar los enlaces interatómicos en el sólido.

En el presente trabajo, las mediciones de absorción en el infrarrojo se obtuvieron con un espectrofotómetro por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) cuyo principio de operación se muestra en el apéndice D.

Los materiales depositados, están constituidos por oxígeno, galio, zinc y manganeso, por lo cual es de esperarse que se tenga la existencia de enlaces del tipo Mn-O, Ga-O y Zn-O. Se sabe de los resultados publicados [1-5] que estos enlaces absorben en el infrarrojo en una banda ancha alrededor de los 912 cm^{-1} asignada al enlace Ga-O, un pico localizado en 408 cm^{-1} correspondiente al enlace Zn-O y una banda centrada en 466 cm^{-1} asociada al enlace Mn-O. Para una interpretación correcta de los espectros de absorción infrarroja, debe recordarse que el material se deposita a cierta temperatura de sustrato,

además de que los depósitos se sometieron a un proceso de recocido a temperatura relativamente altas (700-900°C), por lo que también se espera que existan esfuerzos internos en el material, que modifican las fuerzas interatómicas con el resultado de generar corrimientos de los máximos de absorción. Por otro lado, se sabe que desviaciones de la composición química estequiométrica del compuesto, así como el hecho de que el material depositado no sea denso resultan también en corrimientos de los máximos de absorción.

En la figura III.13 se muestra el espectro de absorción para el depósito, no impurificado, con concentración de ZnAc en solución de 0.03M, recocida a una temperatura de 700° C. Se puede observar la existencia de tres bandas de absorción. Una localizada alrededor de los 1068 cm^{-1} (A), corresponde al modo normal de vibración de estiramiento del enlace Si-O. Esta banda indica que se genera una capa de SiO_2 en la interfaz entre el material depositado y el substrato de silicio cristalino por la oxidación del silicio durante los procesos de depósito y de recocido en aire. Se observa otra banda desde 539 hasta 674 cm^{-1} (B), en esta banda se pueden definir dos picos, uno con su máximo en 574.6 cm^{-1} asociado con enlaces Zn-O. Y otro cuyo máximo de absorción se localiza en 667 cm^{-1} que no es posible asociarle algún enlace. Una tercera banda se observa desde 400 hasta 539 cm^{-1} (C). Esta última, contiene la absorción debida a los enlaces Zn-O, máximo localizado en 408.8 cm^{-1} , y Ga-O en 451.26 cm^{-1} . Se puede observar que los máximos de absorción presentan un corrimiento en relación a los valores publicados en compuestos estequiométricos, lo que indica que posiblemente se tienen desviaciones en la composición química del material depositado. Tal como lo indican los resultados de EDS, en comparación con aquella del compuesto ZnGa_2O_4 . En el presente caso no es posible evaluar el efecto de algún esfuerzo interno en el material depositado.

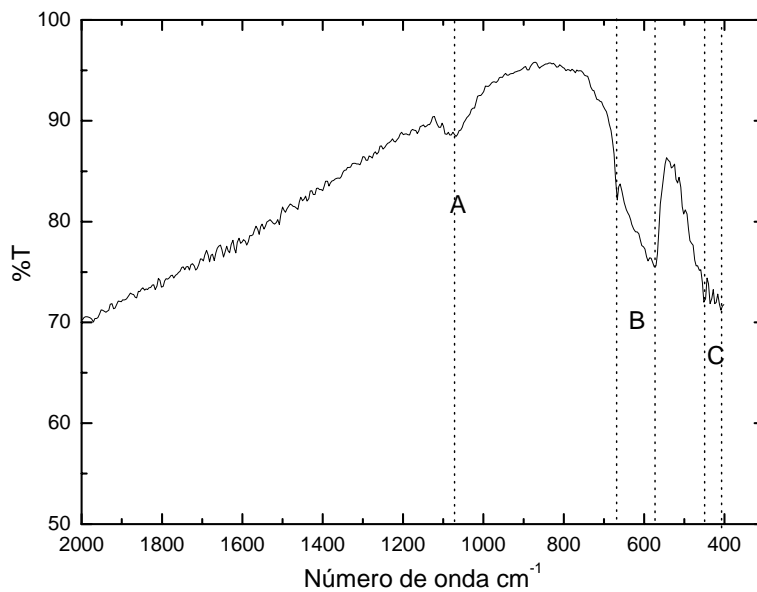


Figura III.13. Espectro de absorción en el infrarrojo de muestra con concentración de ZnAc en solución de 0.03 M

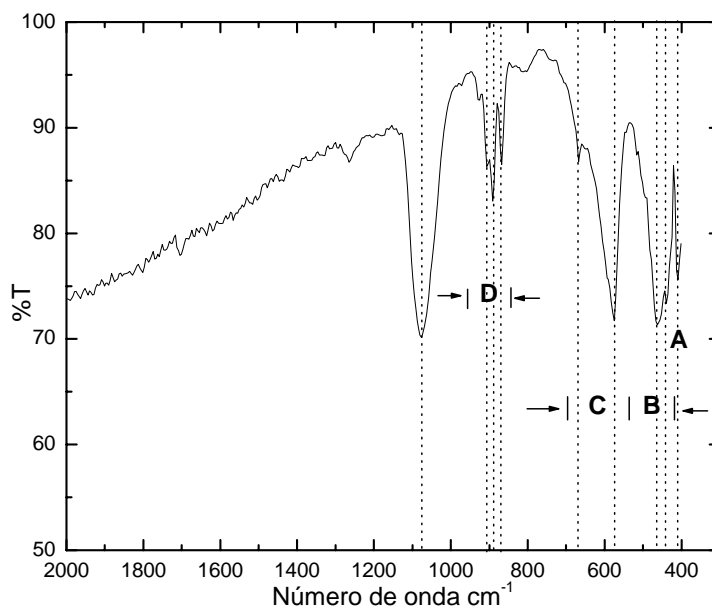


Figura III.14. Espectro de absorción de la muestra con una razón en solución de Mn/Zn = 0.1 y una temperatura de recocido de 900° C.

La figura III.14 muestra el espectro de absorción IR para un depósito con impurificación a una razón Mn/Zn = 0.1. El espectro presenta cuatro bandas además de aquella correspondiente al Si-O. En la banda A, el pico de absorción se localiza en 408.8 cm^{-1} , relacionado con vibraciones del enlace Zn-O. La banda B consta de dos máximos localizados en 439.7 cm^{-1} y en 462.8 cm^{-1} que se asignan a los enlaces Zn-O y Ga-O, respectivamente; cabe aclarar que el segundo pico también podría ser asignado al enlace Mn-O. Mientras que en la banda C se tienen nuevamente los picos en 574.7 cm^{-1} previamente asociado con enlaces Zn-O y, el pico en 667.2 cm^{-1} para el cual no se puede establecer alguna asignación. En la banda D se observan tres picos localizados en 867.81, 890.95 y 906.37 cm^{-1} que se asignan al Ga-O. Similarmente al caso de la figura 3.13 se observan corrimientos en las posiciones de los máximos en comparación con los valores asignados a los diferentes enlaces. Dichos corrimientos pueden deberse a desviaciones en la composición química y a la existencia de esfuerzos internos en el material depositado.

En la figura III.15 se presenta un espectro de absorción en el infrarrojo de una muestra impurificada con una razón Mn/Zn = 0.2. Este muestra cinco bandas de absorción. La banda A es aquella con un máximo en 408.83 cm^{-1} , asociada con vibraciones de los enlaces Zn-O. Mientras que la banda B muestra dos picos en 443.5 y 458.0 cm^{-1} , asignados a vibraciones de los enlaces Zn-O y Ga-O, respectivamente. La banda C esta compuesta por un solo pico de absorción estrecho localizado en 520.68 cm^{-1} , que es asignado a vibraciones de los enlaces Zn-O. Asimismo, la banda D cuyo máximo de absorción se localiza en 574.68 cm^{-1} , también corresponde a vibraciones de enlaces Zn-O. Nuevamente, la zona correspondiente a la banda E muestra los picos en 867.81, 890.95 y 906.37 cm^{-1} asociados a vibraciones de enlaces Ga-O.

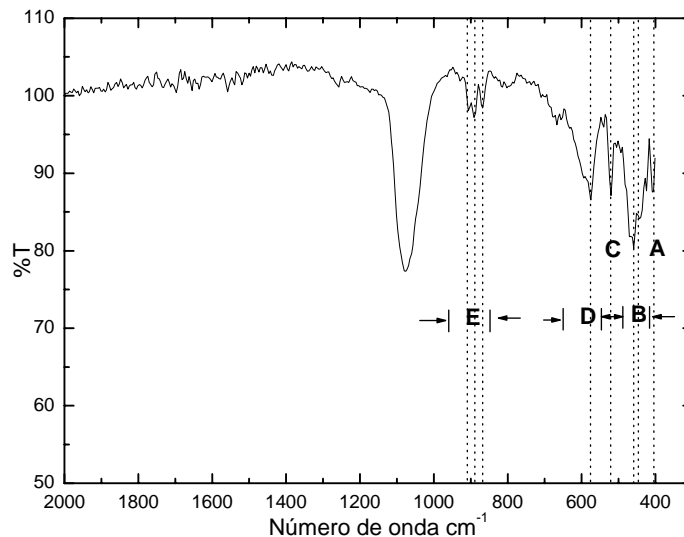


Figura III.15. Espectro de absorción en el infrarrojo de la muestra impurificada con una razón Mn/Zn = 0.2 en solución, recocida a 900 °C.

Debe remarcarse que en los espectros de la figura III.14 y III.15 no se identifican picos de absorción relacionados con vibraciones de enlaces Mn-O debido a dos factores: a) Las frecuencias de los modos de vibración de estos enlaces son cercanas a algunas de las frecuencias de los modos de vibración de enlaces Ga-O. Por lo cual, si se toman en consideración las desviaciones en la composición química y los esfuerzos internos en los materiales depositados y recocidos, que causan corrimientos en las frecuencias de los modos de vibración, puede hacer difícil la resolución de los máximos de absorción debidos a modos de vibración cuyas frecuencias sean demasiado cercanas y, b) La concentración atómica de manganeso incorporado en los materiales depositados es pequeña en relación a las concentraciones de zinc y de galio en los depósitos que pueden apantallar la señal de absorción de enlaces Mn-O.

III.5 Fotoluminiscencia a temperatura ambiente

Para conocer las propiedades luminiscentes del material, primero se tomó en cuenta que la longitud de onda necesaria para excitar el material se encuentra en el intervalo ultravioleta; pues la teoría indica que el valor mínimo de energía que debe tener la luz incidente para excitar el material, debe ser igual a la energía de la brecha prohibida que, al tener valores que van de los 4.4 - 5 eV, sitúan estos fotones en la zona ultravioleta. Para empezar, las muestras fueron iluminadas con dos lámparas, de emisión UV distinta. Esto con la finalidad de reconocer, a simple vista, con cual de ellas se obtenía una emisión. Lo que sirvió como guía para saber en que intervalo de frecuencias buscar la longitud de onda de excitación máxima (M_{ex}).

Con base en lo anterior, para conocer la longitud de onda de excitación máxima, se obtuvo un espectro de excitación en el intervalo de 200 a 300 nm, con un espectrofluorómetro (SPEX, Fluoromax). Esta longitud de onda M_{ex} se utilizó para excitar las muestras y obtener los espectros de emisión para determinar en que longitud de onda se producen las emisiones máximas (M_{em}), en el rango visible de frecuencias.

Los resultados encontrados indican que las muestras depositadas sobre cuarzo con concentraciones en solución de ZnAc de 0.07 M, 0.06 M, 0.05 M y 0.04 M tienen una emisión baja, que es apantallada en intensidad por la luz de la lámpara del espectrofluorómetro. Mientras que la emisión de la muestra con concentración de 0.03 M (Fig. III.16) tuvo una emisión alta cuyos máximos se localizan en: $M_{ex} = 246$ nm y $M_{em} = 400$ nm. En esta figura se muestra el espectro de emisión de un substrato de cuarzo usando una excitación de 250 nm. De la cual se infiere que la emisión del cuarzo no afecta sustancialmente al espectro de emisión del material depositado $ZnGa_2O_4$. Los espectros de

excitación fueron obtenidos, para todas las muestras analizadas, al fijar la longitud de onda de emisión en 400 nm. Obteniéndose una a longitud de onda de excitación máxima M_{ex} que variaba desde los 243nm hasta los 250 nm, correspondiente a una energía de 5.10eV y 4.96eV respectivamente. Cabe observar que estos valores son parecidos a la energía de la banda prohibida 4.4-5.0eV, lo que da certeza de que es la red la que está absorbiendo la energía.

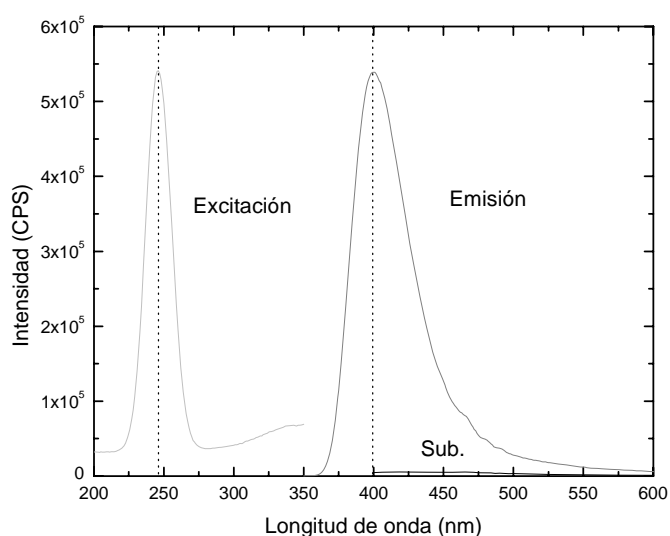


Figura III.16. Espectros de excitación y emisión de la muestra con concentración en solución de ZnAc de 0.03 M. Los máximos se localizan 246 nm y 400 nm, respectivamente. Se muestra la emisión de un sustrato de cuarzo excitado con una longitud de onda de 250 nm.

La emisión de las muestras con concentraciones de ZnAc en solución de 0.05 y 0.03 M se mejora como resultado del proceso de recocido a 900° C por 2 hrs en aire. En la figura III.17 se presentan las diferencias en emisión de la muestra con 0.03M con y sin recocido. La longitud de onda de excitación máxima se corre desde 246 hasta 249 nm, mientras que

el máximo de emisión se localiza en 400 nm, en ambos casos. Esta es la emisión fotoluminiscente auto-activada, propia del compuesto ZnGa_2O_4 .

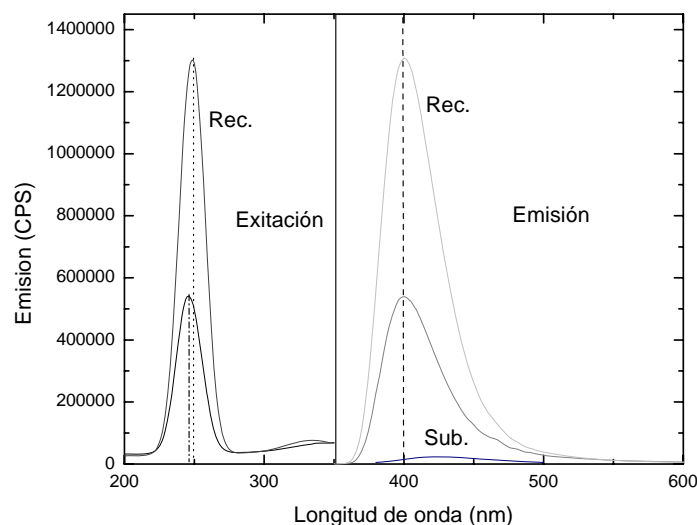


Figura III.17. Espectros de excitación y emisión de la muestra con concentración 0.03 M, antes y después del proceso térmico: la emisión se incrementa al menos por un factor de dos. También se muestra la emisión de un substrato de cuarzo tratado térmicamente bajo las mismas condiciones y excitado con una longitud de onda de 250 nm.

Este incremento en emisión de las muestras recocidas se asocia con el crecimiento de los granos de ZnGa_2O_4 , y la aniquilación de defectos cristalinos que representan trayectorias de recombinación no radiativa. Por otro lado, como se observó en los resultados de difracción de rayos-x, se tiene la generación de la fase ZnO , que también presenta emisión foto luminiscente auto-activada con emisión en longitudes de onda similares a las de los máximos observados en las presentes muestras.

En la figura III.18 se presentan los espectros de emisión de las muestras con concentraciones de ZnAc de 0.05 M y de 0.03 M, en solución, una vez tratadas

térmicamente. Observándose una mayor intensidad en aquella de concentración menor. El recocido de las muestras a una temperatura de 900 °C, aniquila defectos cristalinos asociados con vacancias de oxígeno. Las cuales, se relacionan directamente con los centros luminiscentes responsables de la emisión autoactivada. Este efecto se puede asociar con dos factores: a) la generación de la fase de Zn_2SiO_4 que se produce a expensas del óxido de zinc que existe en exceso en el material depositado y b) a variaciones en el espesor y en la porosidad de la muestra. Cabe remarcar que como no se realizaron mediciones de la porosidad en el material depositado, las conclusiones que se pueden obtener en este caso no pueden ser categóricas.

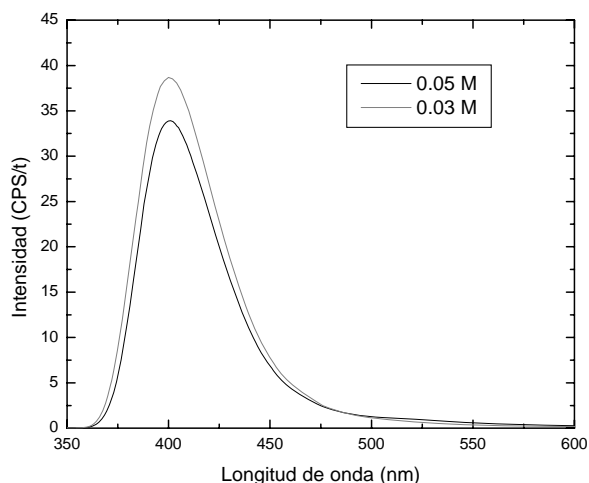


Figura III.18. Espectros de emisión de las muestras con concentración de ZnAc en solución de 0.05 M y 0.03 M (espectros normalizados respecto del espesor)

Para analizar el efecto que sobre la emisión fotoluminiscente tiene la generación de las fases de ZnO y de Zn_2SiO_4 , debido al recocido de las muestras, se obtuvieron los espectros de excitación y de emisión de aquellas muestras depositadas con concentración de ZnAc en solución de 0.03 M. Pero recocidas a 700, 750, 800 y 850 °C por dos horas, en

aire. Los resultados indican que las emisiones de las muestras con temperaturas de recocido de 750, 800 y 850 °C son de intensidad muy baja. Mientras que la muestra recocida a 700° presenta una emisión relativamente alta. En la figura III.19 se presentan los espectros de excitación y de emisión de las muestras recocidas a 700 y a 900° C —una vez más los espectros están normalizados respecto a el espesor—. La emisión máxima se localiza en 400 nm para ambas muestras. La intensidad por unidad de espesor en la muestra tratada a 700° C es significativamente mayor que la correspondiente a la muestra recocida a 900° C. Esta variación se podría explicar si se considera que el Zn₂SiO₄ generado, no presenta alguna emisión autoactivada lo que provoca la disminución de la emisión de la muestra.

De los resultados anteriores se puede concluir que la generación de las fases cristalinas ZnO y Zn₂SiO₄ disminuyen el número de centros luminiscentes, lo que resulta en una disminución de la intensidad de las emisiones.

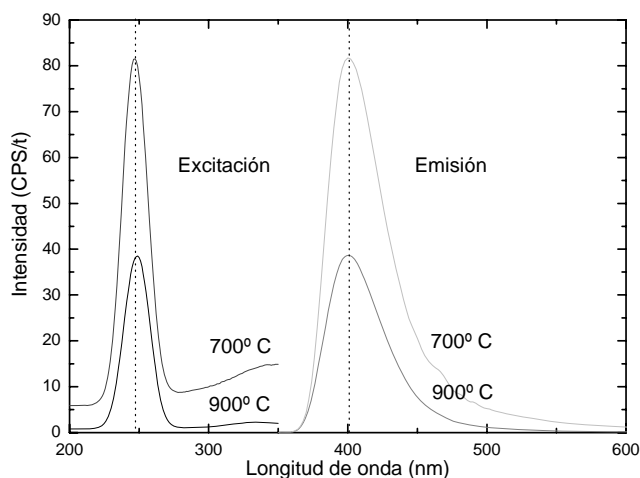


Figura III.19. Espectros de excitación y de emisión de muestras con concentración de ZnAc en solución de 0.03 M, recocidas a 700 y 900° C por dos horas en aire.

Dado que se hicieron depósitos sobre sustratos de vidrio Corning 7059, estas muestras se recocieron a 650° C (temperatura cercana a la temperatura de transición vítrea de este material) por distintos intervalos de tiempo. En los espectros de excitación y de emisión se observaron corrimientos en los valores de los máximos M_{ex} y M_{em} . Estos podrían estar relacionados con la generación de fases intermedias en la interfaz entre el material depositado y el sustrato. Como se muestra en la Figura III.20 el máximo de emisión se localiza alrededor de 430 nm. Mientras que los máximos de excitación se localizan alrededor de los 310 nm.

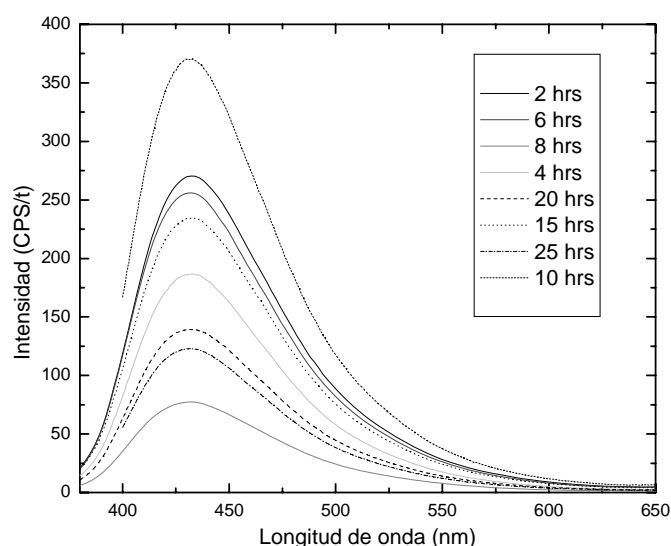


Figura III.20. Espectros de emisión de muestras depositadas sobre sustratos de vidrio Corning 7059 recocidas a 650° C por diferentes intervalos de tiempo.

En los espectros de emisión de las muestras impurificadas con manganeso, depositadas sobre cuarzo, aquellas con una razón $Mn/Zn = 0.0125$ mostraron máximos de emisión localizados en 400 nm, con máximos de excitación alrededor de los valores obtenidos en muestras no impurificadas. Los espectros de una de estas muestras se

presentan en la figura III.21. Por otro lado, en las muestras que fueron impurificadas a $Mn/Zn = 0.025, 0.05, 0.1$ y 0.2 no se observó emisión alguna. Cabe remarcar que estas muestras no se habían sometido a algún proceso de recocido.

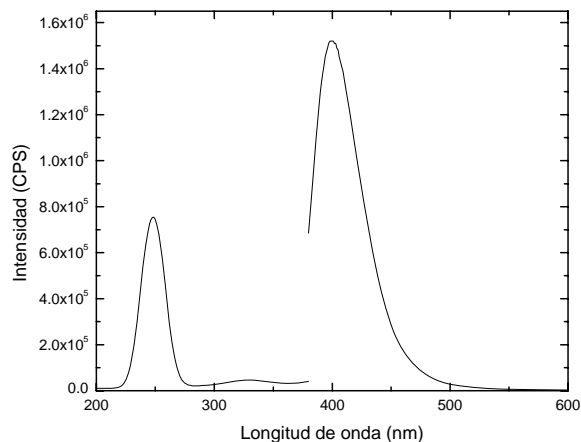


Figura III.21. Espectros de excitación y de emisión de la muestra con razón de impurificación $Mn/Zn = 0.0125$, depositada con una boquilla cónica.

En comparación con lo anterior, todas las muestras depositadas sobre corning mostraron una emisión cuyo valor máximo se encuentra alrededor de los 435 nm. Donde M_{ex} de nuevo varió alrededor de los 311 nm. En la figura III.22 se muestran algunos de estos espectros.

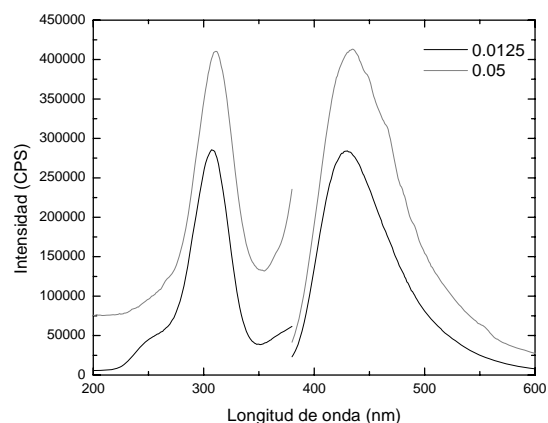


Figura III.22. Espectros de excitación y de emisión de muestras impurificadas a razones Mn/Zn = 0.05 y 0.0125, depositadas sobre Corning 7059.

Con la finalidad de producir muestras cuya fase cristalina fuese sólo la del ZnGa_2O_4 se recoció las muestras impurificadas con manganeso depositadas sobre cuarzo a 700°C y las muestras depositadas sobre Corning 7059 a 650°C por dos horas en aire. Los espectros de excitación y de emisión fotoluminescente no mostraron variaciones respecto de los descritos anteriormente. Este hecho indujo al recocido de las muestras impurificadas depositadas sobre cuarzo a 900°C . El espectro de emisión de la muestra impurificada con una razón de Mn/Zn = 0.0125 es similar a aquellos obtenidos en muestras sin impurificación, como se muestra en la figura III.23. Mientras que en los espectros correspondientes a muestras con mayor concentración de impurificación se observó una emisión en el verde centrada alrededor de 520 nm debida al Mn^{2+} , en sustitución del Zn^{2+} .

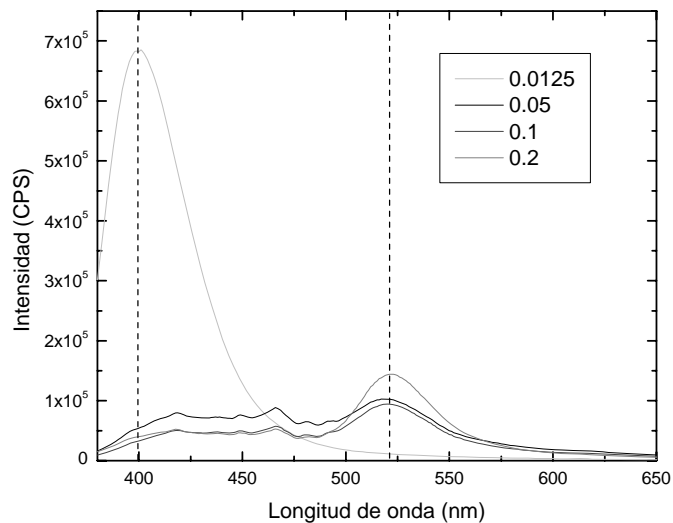


Figura III.23. Emisión de muestras impurificadas con diferentes razones Mn/Zn, recocidas a 900° C por 2hrs en aire. El espectro de la muestra con concentración menor de impurificante, tiene el máximo de emisión en el azul, mientras que los espectros de las demás muestran una emisión en el verde asociada a la incorporación del ión manganeso.

En esos espectros se observa radiación que proviene de la lámpara y que es reflejada por el substrato dada la porosidad grande del material depositado.

En la figura III.24 se presentan los espectros de excitación y de emisión de muestras impurificadas con diferentes razones Mn/Zn recocidas a 900 °C por 2 horas en aire. Los espectros de emisión muestran un máximo centrado alrededor de 254 nm. El cual esta ligeramente corrido hacia el rojo en comparación con la localización del máximo de excitación observado en muestras no impurificadas.

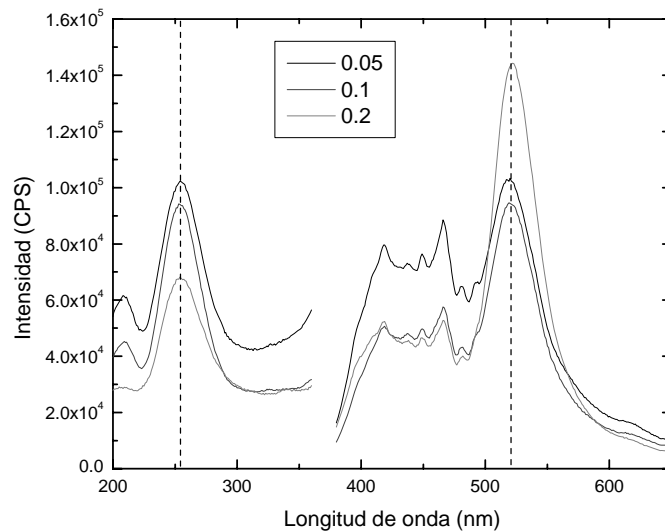


Figura III.24. Espectros de emisión y excitación de muestras impurificadas con diferentes razones Mn/Zn, depositadas sobre cuarzo y recocidas a 900° C por dos horas en aire.

Los resultados del análisis de los espectros de excitación y de emisión de las muestras de $ZnGa_2O_4$ impurificadas con manganeso indican la necesidad de recocer los depósitos a temperaturas relativamente altas (900°C) para que los iones Mn se incorporen en sustitución del Zinc, y producir la emisión en el verde.

Como se explicó en el capítulo uno, la excitación del átomo de Mn es realizada mediante la transferencia de energía desde la red hacia el átomo. Esto explica porque el espectro de excitación no presenta cambios sustanciales en su máximo de excitación al añadir el Mn.

III.6 Fotoluminiscencia como función de la temperatura

Cuando se disminuye la temperatura de un sólido, se producen cambios en su espectro fonónico. En general, las vibraciones de la red serán de frecuencias menores y por lo mismo la energía de los fonones será menor. El efecto que tiene el cambio en el espectro fonónico es hacer más o menos probables los procesos de recombinación radiativa, con el consecuente incremento o decremento en la intensidad de la emisión luminiscente del material a una temperatura dada. Este fenómeno es claramente observado en sólidos fotoluminiscentes en los que los centros luminiscentes están relacionados con estados de energía localizados en la banda de energías prohibidas. Este efecto se debe a lo que se conoce como acoplamiento vibrónico con la red del sólido. Por ejemplo, en el presente trabajo, esta situación se presenta en las muestras de ZnGa_2O_4 no impurificadas, en las que el centro luminiscente se asocia con vacancias de oxígeno. Por otro lado, cuando el centro luminiscente está formado por algún ión incorporado en la red del sólido y la emisión se debe a transiciones electrónicas intra-atómicas, entonces el efecto del cambio en la temperatura es mucho menor dado que el acoplamiento vibrónico también lo es.

A continuación, se tiene la emisión como función de la temperatura de una muestra, no impurificada, con concentración de ZnAc en solución de 0.03 M, recocida a 900°C . Para estas mediciones, inicialmente la muestra se enfrió hasta 50 K, después se fue calentando en pasos de 15 K hasta llegar a la temperatura ambiente, en cada una de esas temperaturas se obtuvo un espectro de emisión usando una longitud de onda de excitación de 250 nm. Los espectros de emisión se observan en la figura III.25, mostrando el espectro obtenido a 50 K un máximo de emisión alrededor de los 446nm. Para los espectros de temperaturas mayores se observa un corrimiento al azul, además de un incremento en la

intensidad de la emisión. Este comportamiento se podría explicar si se considera que la luminiscencia auto-activada se debe a la existencia de vacancias de oxígeno que introducen un nivel de energía (V_0) localizado en la banda de energías prohibidas del cristal y que además este nivel actúa como trampa para electrones. A temperaturas bajas este nivel estará ocupado por un electrón, y dado que la energía de vibración de red se ve disminuida, la probabilidad de des-atrapa de ese electrón será pequeña. Aunque la iluminación de excitación es absorbida por la red con la generación de pares, la ocupación del nivel de energía asociado con la vacancia de oxígeno no provee una trayectoria de recombinación radiativa para los portadores generados, y se produce la generación de fonones energéticos. Conforme se incrementa la temperatura de la muestra, la probabilidad de des-atrapa del electrón desde el nivel asociado con V_0 se incrementa, lo que resulta en un incremento en el número de transiciones radiativas a través de dicho nivel que podrá estar desocupado. La variación en la forma del espectro parece indicar la existencia de varios mecanismos de recombinación radiativa, los cuales son dominantes en distintas temperaturas, lo que resulta en el corrimiento del máximo de emisión conforme la temperatura se incrementa.

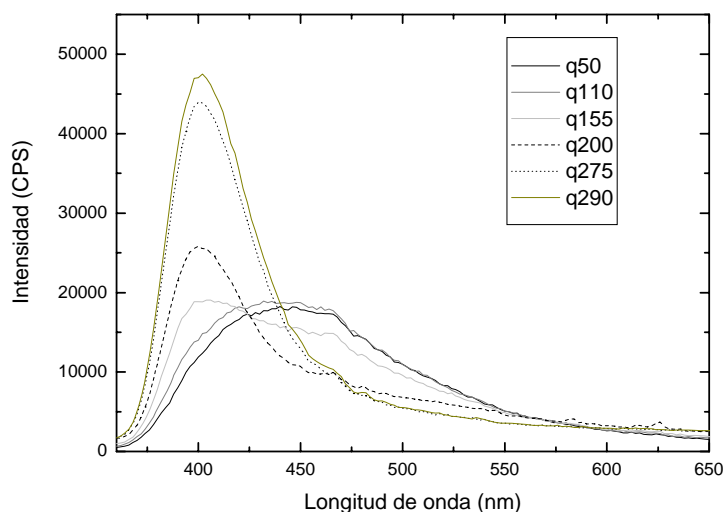
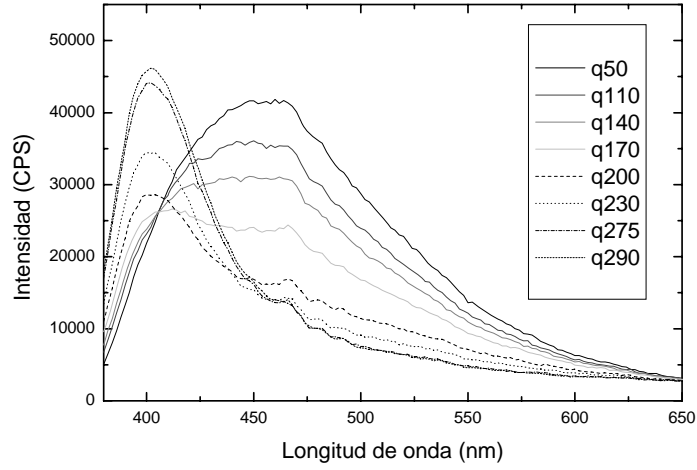
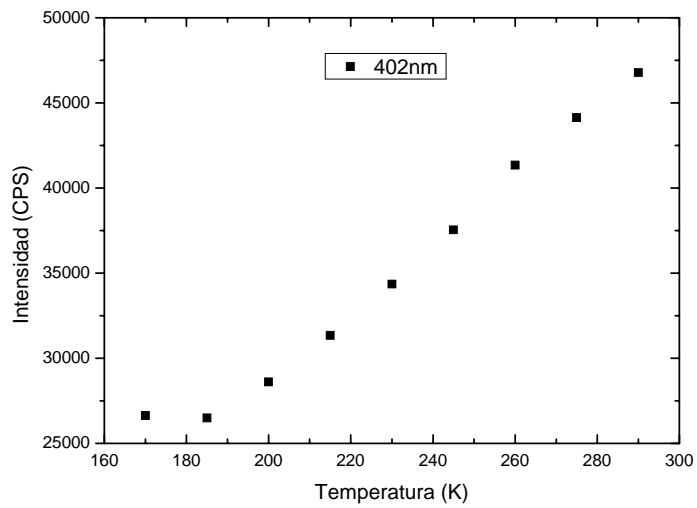


Figura III.25. Espectros de emisión a distintas temperaturas de una muestra, no impurificada, con concentración de Zn Ac en solución de 0.03 M recocida a 900° C

Se siguió el mismo procedimiento para obtener la variación de la fotoluminiscencia como función de la temperatura para una muestra, no impurificada. De concentración de ZnAc en solución de 0.03 M recocida a 700° C. Los espectros mostraron un comportamiento similar al anterior a partir de los 170 K. Mientras que, en el intervalo de 50 K a 170 K la intensidad de la emisión disminuyó con el incremento de la temperatura (Fig. III.26). Esta variación en el máximo de emisión podría estar relacionada con el hecho de que en estas muestras no se tiene la existencia de las fases ZnO y Zn₂SiO₄. De las cuales al menos la fase ZnO presenta una emisión auto-activada que se relaciona también con vacancias de oxígeno. Por lo que, a diferencia del caso descrito para la muestra recocida a 900 K, en este caso el máximo de emisión para el espectro obtenido a la temperatura de 290 K es de magnitud semejante a aquellos de los espectros obtenidos a temperaturas bajas. Esta comparación parece indicar que la emisión autoactivada relacionada con el ZnO representa una contribución sustancial al máximo de emisión observado en las muestras recocidas a 900° C. El comportamiento de los espectros de emisión foto-luminiscente puede explicarse en forma similar al caso descrito anteriormente correspondiente a las muestras no impurificadas recocidas a 900° C.

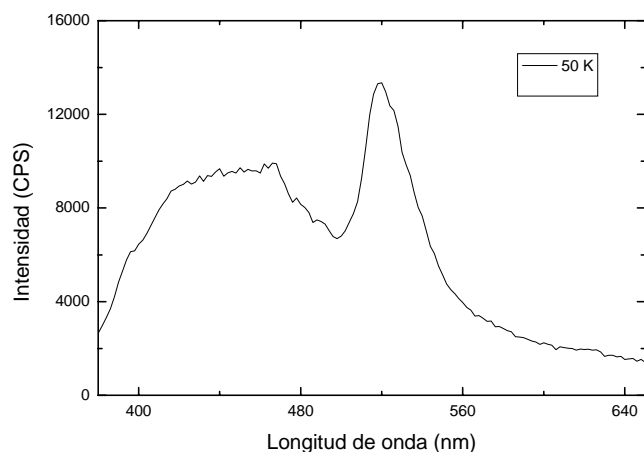


a)

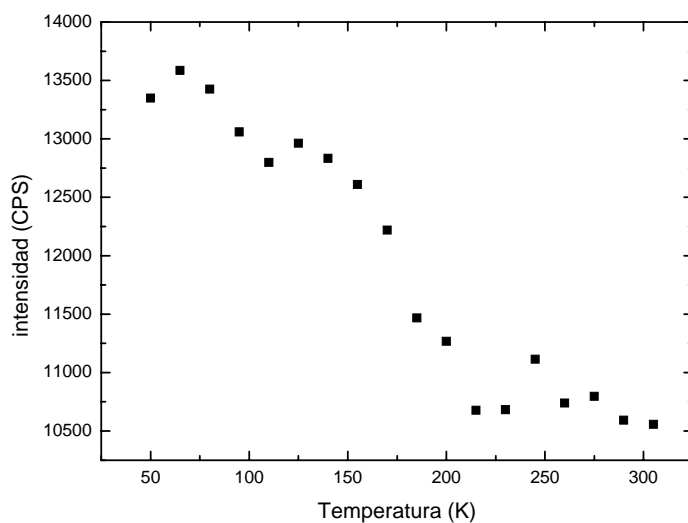


b)

Figura III.26. a) Espectros de emisión a distintas temperaturas de una muestra, no impurificada, con concentración en solución de 0.03 M, tratada térmicamente a 700° C; b) Intensidad como función de la temperatura del máximo de excitación, localizado a 402 nm.



a)



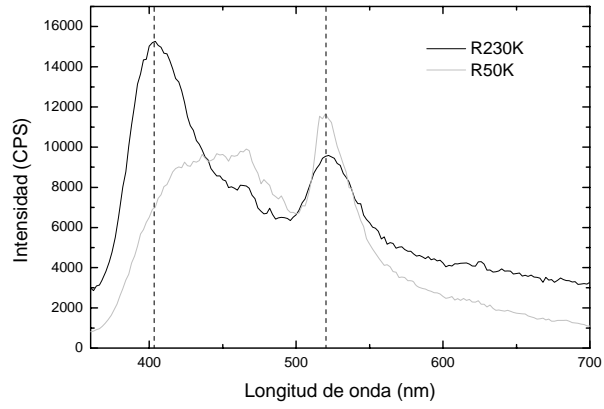
b)

Figura III.27. a) Espectro de emisión de una muestra con impurificación en solución de Mn/Zn = 0.1 a 50K b) intensidad de la emisión a 518nm como función de la temperatura

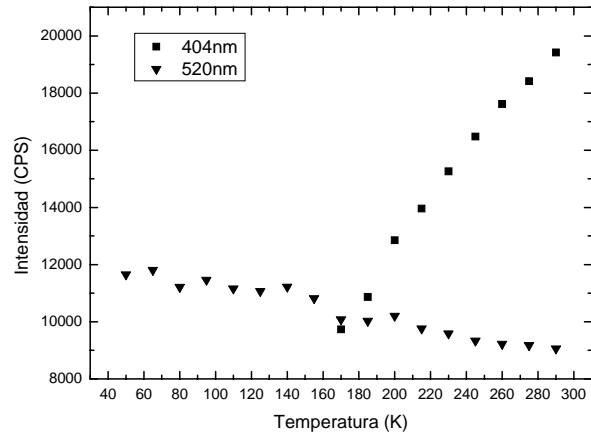
En la figura III.27 se presenta un espectro de emisión de una muestra de ZnGa_2O_4 impurificada con una razón Mn/Zn = 0.1, en solución. Se puede observar que la intensidad del pico en el verde, debido a la incorporación del ión Mn^{2+} , disminuye conforme se incrementa la temperatura. Esto se explica al considerar que los átomos de Mn son

excitados mediante la transferencia de energía. Ya que a temperaturas bajas la cantidad de energía perdida en transiciones no radiativas por la interacción de los pares hueco-electrón con los fonones es menor. Lo que permite transferir una mayor cantidad de energía a los átomos de Mn. El hecho de que las transiciones realizadas en el manganeso sean internas resulta en que la emisión, debida a las mismas, esta centrada aproximadamente en la misma longitud de onda. Es decir, no muestra algún corrimiento como en el caso de las muestras sin impurificar. Debe remarcarse que no se observa una variación tan grande en la intensidad luminosa de esta emisión, como en la de las muestras no impurificadas, ya que los niveles de energía desde los cuales se origina no son afectados por la red cristalina y por tanto no hay acoplamiento vibrónico.

En la figura III.28 se muestran los espectros de emisión a distintas temperaturas de la muestra de ZnGa_2O_4 impurificada con una razón de $\text{Mn/Zn} = 0.2$ en solución. En este caso se observan claramente emisiones que se pueden asociar a los dos comportamientos antes analizados. Emisión autoactivada y emisión debida al ión Mn^{2+} , cuyos comportamientos con la temperatura son similares a los descritos anteriormente. La existencia de ambas emisiones puede deberse a que la distribución de los iones de manganeso incorporados no sea uniforme, de tal manera que haya regiones del material depositado formadas por ZnGa_2O_4 no impurificado y otras regiones formadas por el compuesto ZnGa_2O_4 impurificado con Mn, resultando en la existencia de ambas emisiones.



a)



b)

Figura III.28. a) Espectros de emisión a distintas temperaturas de una muestra de ZnGa_2O_4 impurificada a razón $\text{Mn}/\text{Zn} = 0.2$; b) Cambio como función de la temperatura de los picos de emisión localizados a 40nm y 520nm.

Referencias

- [1] A. Ortiz, J. C. Alonso, E. Andrade, C. Urbiola. Structural and Optical Characteristics of Gallium Oxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis. Journal of the Electrochemical Society, **148** (2) F26-F29 2001.
- [2] Giovanni Meloni, Sean M. Sheehan y Daniel M. Neumark Gallium oxide and dioxide: Investigation of the ground and low-lying electronic states via anion photoelectron spectroscopy. Journal of Chemical physics **122** (2005)
- [3] Michael J. Zehe, Denis A. Lynch, Jr. Matrix reactions of molecular oxygen with indium and gallium atoms. American Chemical Society 1979
- [4] Thomas R. Burkholder, Jason T. Yustein y Lester Andrews. Reactions of pulsed laser evaporated Ga and In atoms with molecular oxygen. Matrix infrared spectra of new GaO₂ and InO₂ species. American Chemical Society 1992
- [5] C. M. Julien, Massot, C. Poinignon. Lattice vibrations of manganese oxides Part 1. Periodic structures. Spectrochimica Acta Part A **60** (2004)
- Haiping He, Fei Zhuge, Zhizhen Ye. Defect-related vibrational and photoluminescence spectroscopy of a codoped ZnO: Al: N film. Journal Of Physics D: Applied Physics **39** (2006)

Conclusiones

Se obtuvieron las condiciones de preparación necesarias para producir galato de zinc mediante el proceso de rocío pirolítico.

Se requiere de una solución de partida con concentración de nitrato de galio de 0.075M, concentración 0.03M de acetato de zinc y, en caso de impurificación, una razón Mn/Zn en solución de 0.2.

En el caso del galato de zinc sin impurificar, aunque es posible obtenerlo mediante el solo proceso de depósito, se ha demostrado que un tratamiento térmico posterior al depósito mejora considerablemente la cristalinidad del material obtenido. Quedando como requisito el no superar la temperatura de 700 °C, con la finalidad de no propiciar la generación del compuesto silicato de zinc.

Para el caso del galato de zinc impurificado con manganeso se observa que el proceso, por si solo, no fija los átomos de Mn en la red, por lo que es necesario tratar térmicamente el material a un mínimo de 900 °C. Este tratamiento térmico produce silicato de zinc, pero es necesario para proporcionar la energía suficiente que introduzca al Mn en la red.

Mediante pruebas de fotoluminiscencia a temperatura ambiente, se observan emisiones en 400 nm y 520 nm para los compuestos $ZnGa_2O_4$ y $ZnGa_2O_4:Mn$ respectivamente.

Pruebas de luminiscencia como función de la temperatura indican la existencia de estados dentro de la banda de energía, quienes proporcionan un camino para aquellos electrones en la banda de conducción que decaen hacia la banda de valencia, estos estados se deben a vacancias de oxígeno en el material.

Imágenes obtenidas con un microscopio de fuerza atómica muestran que el depósito no forma una película delgada continua, ya que está constituida por cúmulos. Esto último dificultó las medidas del espesor e índice de refracción, tomadas mediante elipsometría, ya que la dispersión que estos cúmulos producían en el haz incidente impidió registrar alguna intensidad en el analizador del elipsómetro. La morfología del material también dificultó las mediciones del espesor pues, aunque se obtuvieron distintos valores, los resultados son un promedio de las distintas alturas que mostraron los depósitos.

Las pruebas de composición química, obtenidas mediante espectroscopia por dispersión de energía, indican un exceso de zinc y de oxígeno en las películas depositadas. De aquí la futura necesidad de disminuir la concentración de acetato de zinc en la solución de partida.

Todo lo anterior permitió obtener las emisiones luminiscentes, esperadas en ambos materiales, que les dan diversas aplicaciones. Se obtuvo la emisión autoactivada que presenta el ZnGa_2O_4 en la región azul del espectro relacionada a la introducción de estados en la banda prohibida por vacancias de oxígeno. Por otro lado, también se obtuvo la emisión en el verde debida al ión Mn^{2+} , incorporado al material en lugar del Zn. Entonces, a pesar de que los materiales sintetizados no conforman una película continua, impidiéndoles ser aplicados en dispositivos electrónicos, estas emisiones les permiten tener otras aplicaciones tales como instrumentos que tienen la cátodo-luminiscencia como principio de operación; o señalizaciones, tanto de tránsito como indicadores para salidas de emergencia. En particular, en los indicadores para salidas de emergencia, el galato de zinc obtenido mediante el rocío pirolítico puede encontrar aplicación; pues entre sus propiedades se encuentra la luminiscencia de larga duración, y la cobertura de superficies

grandes, facilitada por el proceso de rocío pirolítico, permitiría la producción en masa de estos señalamientos.

Por último, queda como trabajo a futuro la obtención de las condiciones que permitan sintetizar películas monofásicas continuas. Esto con la finalidad de ampliar el rango de aplicación del material, que le de uso tanto en dispositivos electro-luminiscentes como en dispositivos opto-electrónicos que aprovechen sus características semiconductoras.

Apéndice A: Difracción de Rayos-X

La técnica de caracterización llamada difracción de rayos-x se lleva a cabo con un difractómetro SIEMENS kristaloflex 810; el cual utiliza la ley de Bragg como principio de funcionamiento.

La ley de Bragg se obtiene al suponer que los planos cristalinos se comportan como superficies reflejantes. Si se toman dos de estos planos, paralelos entre ellos a una distancia d uno del otro, y se hace incidir sobre ellos un haz de rayos-x, de longitud de onda λ , a un ángulo θ , los planos reflejarán la luz a un ángulo igual al de incidencia; observándose que los rayos reflejados en planos internos recorrerán una mayor distancia ($AB+AC$), desde la fuente emisora hasta un detector que se encuentre en el camino del haz reflejado. La diferencia en el camino óptico recorrido genera una diferencia de fase (h) entre las ondas electromagnéticas que llegan al detector produciendo fenómenos de interferencia. Esta interferencia solo será constructiva cuando la diferencia de camino sea igual a un número entero de longitudes de onda; por lo que, solo a ciertos ángulos de incidencia se observará un haz reflejado. Esto último queda escrito en términos de los parámetros mencionados como:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Tomando en cuenta, de la figura A1 que $AB = AC = 2d\text{sen}\theta$.

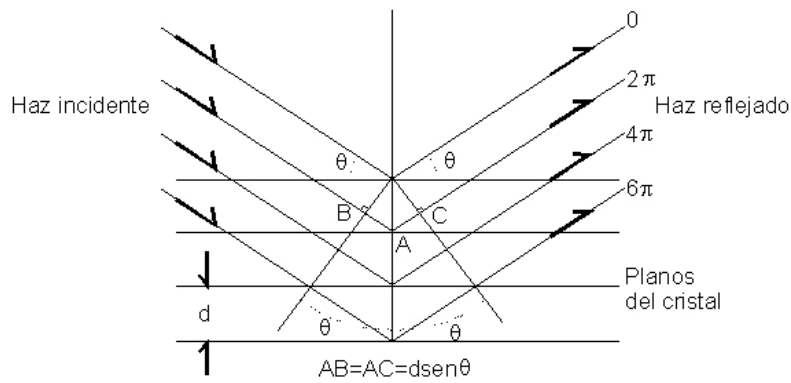


Figura A1: Representación de cómo un par de planos paralelos entre sí, separados por una distancia d , reflejan un haz de rayos-x que incide a un ángulo.

Con base en lo anterior, el difractómetro es un aparato que consta principalmente de un emisor de rayos-x, un porta-muestras y un detector. Este aparato hace girar la muestra y al detector a modo de que se varíe el ángulo de incidencia, permitiendo que los distintos grupos de planos reflejen el haz incidente, y que el detector se encuentre en el camino que sigue el haz reflejado. Entonces, midiendo la intensidad del haz reflejado se determina a que ángulos se cumple la ley de Bragg y dado que los distintos tipos de cristales tienen distintos parámetros de red y por lo tanto distintas distancias entre planos paralelos, cada cristal tiene ángulos de difracción e intensidades de haz reflejado bien definidos: lo que hace posible reconocerlos.

Apéndice B: Perfilometría

El sentido del tacto en el ser humano le sirve para reconocer la textura y la forma de las cosas; por lo que, si se hace pasar un dedo sobre una tabla de madera, es posible sentir y reconocer la forma de sus vetas, siendo posible también decir si estas son grandes o pequeñas. Este sentido tiene un límite ya que; por ejemplo, es incompetente para poder reconocer la rugosidad en una hoja de acero, lo que produce la necesidad de crear instrumentos de mayor sensibilidad que nos permitan reconocer las distintas condiciones de este tipo de superficies.

El perfilometro utilizado para medir el espesor de las películas depositadas, utiliza el mismo principio de un dedo que recorre una superficie. Este consta de una aguja, muy fina en la punta, sujeta por un mecanismo que la desplaza de manera horizontal sobre la muestra y le aplica una fuerza constante que le impide perder el contacto con el material (Fig. B1).

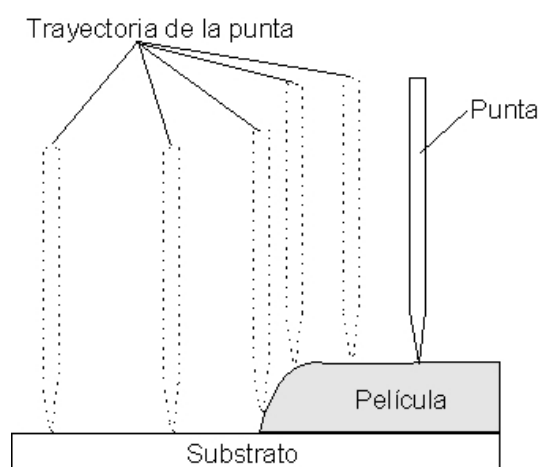


Figura B.1. Esquema del funcionamiento de un perfilometro, la punta se mueve horizontalmente sobre el sustrato y la película registrando la altura correspondiente a cada valor horizontal

Esta punta está conectada a una serie de instrumentos de medición que registran los movimientos, en las direcciones vertical y horizontal de la punta, permitiéndole reconocer la altura de la muestra en un punto determinado. Entonces, en el caso de las muestras depositadas, al colocar el pedazo de vidrio cubre-objetos sobre el substrato, se impide el deposito en esa zona; con lo que, al quitar este vidrio, la zona en la que se encontraba queda a una altura menor que la de la película; así que al pasar la punta del perfilometro se mide esta diferencia tomando en cuenta que la zona mas baja pertenece al substrato y que la diferencia de alturas es igual al espesor de la película.

Apendice C: Elipsometria

La técnica de caracterización llamada elipsometria es llevada a cabo con un elipsometro Gaertner L117, que consta principalmente de seis partes:

- 1.- Fuente de luz monocromática;
- 2.- Polarizador lineal;
- 3.- Retardador de un cuarto de onda;
- 4.- Plato porta-muestras;
- 5.- Polarizador lineal;
- 6.- Detector;

La fuente de luz monocromática es un láser He-Ne cuya longitud de onda es de 632.8 nm. La luz emitida está constituida por un campo eléctrico y uno magnético, oscilantes, perpendiculares entre si y perpendiculares a la dirección de propagación; de tal modo que cualquier rayo del haz tiene un campo eléctrico que oscila en una dirección arbitraria.

Un polarizador lineal es un material que solo permite oscilaciones del campo eléctrico en una dirección determinada, eliminando cualquier campo eléctrico que oscile en otra dirección. Entonces, si la luz que incide en este material tiene una componente paralela a la dirección preferencial del polarizador y una componente perpendicular a la misma, solo la componente paralela será la que atraviese el material. Así que, al final, toda la luz que sale de él tiene al campo eléctrico oscilando en una sola dirección.

El retardador de un cuarto de longitud de onda es un material que permite que la luz se propague dentro de él, más rápido o más lento, dependiendo de la dirección en la que oscile su campo eléctrico; de forma que, en una dirección, la velocidad de propagación es

máxima y en la dirección perpendicular a esta última, la velocidad es mínima, así cuando el haz de luz linealmente polarizada incide en este material, es posible decir que el campo eléctrico de un rayo en particular tiene componentes a lo largo de estas dos direcciones. Entonces, al atravesar el material, una de las componentes viaja a través de él más rápido que la otra produciendo un desfaseamiento entre estos dos campos de tal modo que, al salir del material, la diferencia de fase sea de media longitud de onda y al sumarse se obtenga un rayo elípticamente polarizado.

Una vez polarizado elípticamente, se hace incidir el haz sobre la muestra en donde es difractado al pasar del aire a la película, y es reflejado por la superficie del sustrato de silicio para salir de nuevo a la interfaz aire-película y dirigirse al analizador. Ahora, si se toma como referencia el plano que contiene tanto al haz incidente como al haz reflejado (plano de incidencia), entonces se puede decir que la luz tiene una componente paralela (p) y otra perpendicular a este (s). Estas componentes se ven desfasadas de nuevo, al recorrer el camino antes mencionado; a modo de que, dependiendo de la muestra, existe solo una pareja de componentes paralela y perpendicular al plano de reflexión que al emerger de la muestra generan un haz de luz linealmente polarizado.

Una vez realizado lo anterior, el haz resultante es analizado con el segundo polarizador lineal y el detector, pues al alinear el polarizador de modo que la intensidad que llega al detector sea mínima, permite conocer el ángulo respecto al plano de reflexión que tiene el campo eléctrico de la luz resultante.

En el elipsómetro todos los ángulos son medidos respecto del plano de incidencia en el sentido de las manecillas del reloj, observando en la dirección y sentido que sigue el haz. El retardador de media longitud de onda queda fijo a 45° y solo los polarizadores son

rotados a modo de poder medir los distintos ángulos. Es necesario tomar en cuenta que dado un ángulo α lo que se mida a un ángulo $\alpha+180^\circ$ es equivalente.

Todo lo anterior permite obtener dos variables Ψ y Δ , definidas de la siguiente forma:

- Si δ_1 es la diferencia de fase entre las componentes paralela y perpendicular al plano de incidencia del haz de luz incidente y δ_2 es la misma relación para el haz reflejado, entonces $\Delta = \delta_1 - \delta_2$
- Si R^p y R^s son los coeficientes de reflexión total de Fresnel, paralelo y perpendicular respectivamente, se define a Ψ como: $\tan\Psi = |R^p|/|R^s|$

Dadas las relaciones anteriores, se define la variable compleja $\rho = R^p/R^s$; $\rho = \tan\Psi \exp(j\Delta)$

El elipsómetro mide las variables Ψ y Δ mediante las siguientes relaciones: $\Delta = (270^\circ - P)$ y $\Psi = A$. Ahora, si $A' = A + 180^\circ$ y $P' = P + 180^\circ$ entonces $\Delta = 90^\circ - 2P'$ y $\Psi = -A'$, siendo P y A las mediciones del primer y segundo polarizador respectivamente.

La razón R_p/R_s está determinada de la siguiente forma:

$$R_p/R_s = (r_{12}^p r_{23}^p \exp(-j2\beta)) / (r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-j2\beta)) = \tan\Psi \exp(j\Delta)$$

Donde r_{12} y r_{23} son los coeficientes de Fresnel para las interfaces aire-película y película-substrato y $\beta = (2\pi d n_2 \cos\Phi_2) / \lambda$; siendo d el espesor de la película, n_2 el índice de refracción de la película, Φ_2 el ángulo al que es difractado el haz una vez que entra en la película y λ la longitud de onda del haz.

Con base a todas las relaciones anteriores es que se puede obtener los valores del índice de refracción y del espesor de la película, en forma simultánea. En general los elipsómetros actuales están provistos de programas que realizan los cálculos necesarios para la obtención de estos valores. En la actualidad hay elipsómetros automatizados que realizan todos los movimientos pertinentes para la obtención del mínimo en la intensidad que llega al detector

y los cálculos para obtener los valores del índice de refracción y del espesor de las películas.

Apéndice D: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Como ya se ha mencionado, al quedar enlazados dos átomos estos sienten una fuerza de restitución cuya energía potencial, alrededor del mínimo, puede ser aproximada mediante una parábola. Esto le da al potencial la forma $E_p = kx^2$, que es igual al potencial de un oscilador armónico. Entonces, como consecuencia del potencial parabólico y de lo establecido por la mecánica cuántica se tiene que los átomos oscilarán alrededor de el punto de equilibrio con una energía determinada por la relación: $E_n = \hbar\omega (n+1/2)$, donde h es la constante de Plank, $n =$ es un numero natural y ω es la frecuencia angular del oscilador.

Por otra parte, también es sabido que el sistema de átomos puede absorber un fotón cuya energía $E = hv$ sea igual a la diferencia entre cualesquiera dos de sus energías posibles ($E_n - E_m = hv$).

En cuanto a los sólidos se refiere, por los enlaces que forman sus átomos constituyentes, absorben radiación electromagnética que se encuentra en el intervalo infrarrojo del espectro electromagnético. Además de que un enlace dado, por ejemplo Ga-O, siempre absorbe fotones de la misma frecuencia no importando si el enlace se encuentra en dos moléculas distintas. Estas dos propiedades permiten estudiar a los sólidos mediante la espectroscopia infrarroja que en general consiste en hacer incidir un haz de luz cuyo número de onda se encuentre en el intervalo antes mencionado y observar si este es absorbido o no.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier es llevada a cabo con un espectrómetro Nicolet 210, este está compuesto por una lámpara que emite un espectro

continuo que abarca el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Esta luz pasa por un interferómetro de Michelson antes de incidir sobre la muestra y posteriormente llegar a un detector.

El interferómetro consta de un elemento divisor del haz de luz, un espejo móvil y un espejo fijo. El divisor del haz permite que la mitad de la luz de la lámpara que incide en él sea reflejada por su superficie y que la otra mitad lo atraviese; la luz reflejada incide sobre el espejo móvil mientras que la otra mitad del haz es dirigida hacia el espejo fijo. Ambos espejos están acomodados de tal modo que la luz reflejada en ellos sigue, en sentido contrario, el mismo camino que la luz proveniente del divisor. La luz que regresa al divisor de nuevo lo atraviesa y es reflejada en una dirección distinta a la del haz proveniente de la lámpara. Este último haz se hace incidir sobre la muestra donde parte de la radiación es absorbida y parte es transmitida a través de la misma. La parte transmitida llega a un transductor que emite una señal de voltaje proporcional a la intensidad de la luz que a él llega (Fig. D.1).

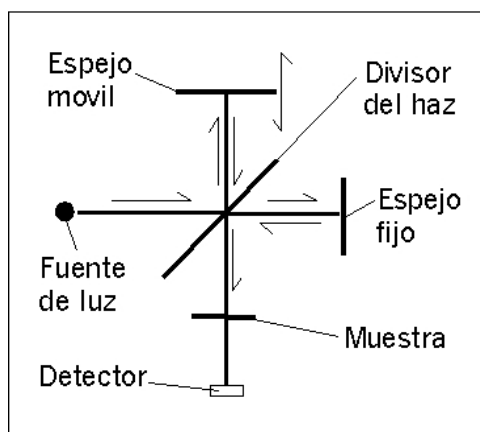


Figura D.1: Esquema del interferómetro de Michelson utilizado en FTIR

El espejo móvil se desplaza en un movimiento oscilatorio en la dirección del haz de luz. Este movimiento, al cambiar la distancia recorrida por la luz hasta el detector, permite que las ondas electromagnéticas constituyentes del haz reflejado en el divisor se desfasen

respecto de las del haz transmitido por el mismo; lo que produce un fenómeno de interferencia que es constructivo solo para un número de onda determinado, cuando el espejo se encuentra en una posición dada.

Dado que el detector recibe un haz de luz compuesto por un gran número de longitudes de onda es aplicada una transformación de Fourier para descomponer la señal y poder determinar cual es la intensidad del haz como función del número de onda.

Antes de colocar la muestra en el aparato, es necesario tomar un espectro de un substrato sin depósito. Esto permite tener una línea base que muestra los puntos en los que el ambiente y el substrato absorben radiación infrarroja al mostrar distintos valores de intensidad I_0 para cada número de onda.

Una vez que se tiene la línea base, se coloca el substrato con el recubrimiento con lo que se obtiene un nuevo espectro que muestra distintas líneas o bandas de absorción. Si llamamos a la intensidad registrada para cada número de onda en este espectro como I , entonces se define la transmitancia como $\%T = I/I_0$. Al graficar $\%T$ Vs k (número de onda) es cuando se observa un espectro en el que los picos de absorción se deben solo a la película.

Como los distintos enlaces en un sólido absorben longitudes de onda particulares, que solo dependen de los dos átomos enlazados, entonces es posible identificar estos enlaces en el sólido.

Apéndice E: Fotoluminiscencia

Los espectros de emisión y excitación de las muestras fueron obtenidos con un espectrofluorómetro SPEX Fluoromax. Este aparato posee una lámpara de xenón de 150W que emite un espectro continuo abarcando los espectros visible y ultravioleta.

Para elegir la longitud de onda que ha de excitar la muestra, la luz de la lámpara se hace pasar por un monocromador. Este consiste de dos espejos y una rejilla de difracción. El primer espejo dirige la luz de la lámpara hacia la rejilla de difracción en donde el haz es descompuesto en sus distintas longitudes de onda, que son seleccionadas al hacer girar la rejilla. Una vez seleccionada la luz es dirigida fuera del monocromador mediante el segundo espejo para después ser dirigida hacia la muestra por un tercer espejo.

Una vez excitada la muestra, la luz que emite es recolectada por un espejo que la introduce a un segundo monocromador donde es seleccionada la longitud de onda y enviada a un detector que registra la intensidad de la luz.

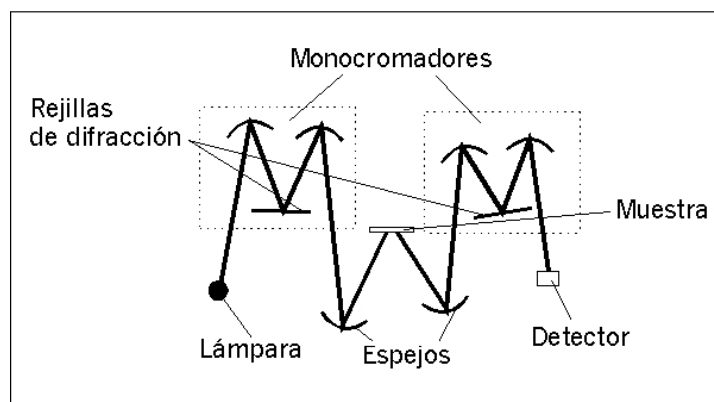


Figura E.1: Esquema de un espectrofluorómetro, se muestran los componentes de los monocromadores encerrados en recuadros.

Para obtener un espectro de emisión de la muestra, esta es excitada con una longitud de onda determinada, elegida al dejar fija la rejilla de difracción en el primer

monocromador. La luz que emite la muestra puede estar compuesta tanto por una única longitud de onda como por un espectro continuo; entonces, al pasar esta luz por el monocromador y ser registrada tanto la longitud de onda seleccionada como la intensidad de la misma es posible obtener una grafica de intensidad vs. longitud de onda que es conocida como espectro de emisión. Este espectro, en general, tiene como finalidad conocer cuales son las longitudes de onda en las que emite la muestra y determinar cual de ellas es la de mayor intensidad.

El espectro de excitación es obtenido de una forma similar que el de emisión; pues en este caso, lo que se fija es la longitud de onda registrada por el detector. Por lo general, esta longitud de onda es la que mayor intensidad tiene en el espectro de emisión. Lo que varia ahora es la longitud de onda con la cual es excitada la muestra, esto se logra girando la rejilla de difracción del primer monocromador. Al ser registrada la longitud de onda de excitación y la intensidad obtenida por el detector, de nuevo se obtiene una grafica de intensidad vs. longitud de onda, solo que en este caso lo que interesa es encontrar la longitud de onda de excitación para la cual la emisión en la longitud de onda escogida es máxima.

Apéndice F: Espectroscopia por dispersión de energía (EDS)

La espectroscopia por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada en los microscopios electrónicos de barrido (SEM) para conocer la composición química de la muestra que se están analizando.

El SEM es un tipo de microscopio que analiza la superficie de la muestra al bombardearla con un haz de electrones. Estos electrones son producidos en un filamento de tungsteno calentado a 2700K al circular una corriente eléctrica a través de él. La nube de electrones que rodea al filamento caliente es extraída y acelerada mediante un arreglo ánodo-cátodo que tiene una diferencia de potencial entre los -5kV y los -50 kV .

Una vez acelerados, los electrones son concentrados en un haz al interactuar con el campo magnético producido por una serie de bobinas llamadas lentes magnéticas. Pueden ser de una a tres las bobinas existentes en un microscopio y están rodeadas por una placa de acero dentro de la cual se genera el campo magnético. En la zona donde se encuentra el haz, la placa no se une consigo misma lo que permite que el campo magnético, que se encontraba dentro de ella, se extienda en esta zona para interactuar con el haz de electrones.

Cuando sale del campo de las lentes magnéticas, el haz, es dirigido hacia un punto en particular de la muestra mediante la interacción con un nuevo campo magnético.

Al interactuar el haz de electrones con el material de la muestra pueden ocurrir dos cosas. La primera de ellas se da cuando la energía del haz es relativamente baja, pues permite liberar electrones de los átomos superficiales; permitiendo el estudio de estos, obtener imágenes tridimensionales de la superficie de la muestra. El segundo caso se da al aumentar la energía del haz ya que los electrones no solo penetran una mayor distancia en el material; sino que también son capaces de liberar electrones que se encuentran en capas internas de

los distintos átomos constituyentes del material. Estos electrones, al dejar un estado libre dentro de la configuración del átomo, permiten que átomos pertenecientes a capas exteriores ocupen su lugar. Al pasar de un nivel a otro, los electrones emiten radiación electromagnética que en la técnica EDS es utilizada para reconocer los distintos tipos de elementos que se encuentran en el material. Dado que los átomos tienen niveles de energía bien definidos, emiten radiación electromagnética cuya energía es igual a la diferencia de energía entre el nivel inicial y el final del electrón que decae. Esto define la energía que tiene el fotón emitido, así que al identificar su energía es posible determinar a que par de niveles pertenecen y, como consecuencia, el átomo del que fueron emitidos.

La concentración a la que se encuentran los átomos en el material, es obtenida al medir las intensidades emitidas. Estas intensidades están relacionadas con la concentración de los átomos, ya que un número determinado de átomos emite un número dado de fotones por segundo que llegan al detector donde se registra la intensidad. Así pues, en un intervalo de tiempo fijo, se sabe cuantos fotones llegan al detector y por ende la cantidad de átomos que los emitieron.

Apéndice G: Microscopia de fuerza atómica

Así como la mano tiene un límite cuando requiere de conocer la rugosidad de una superficie, el perfilometro (tratado en el apéndice B) también está limitado a una resolución determinada principalmente por las dimensiones de la punta con la que se analiza la muestra. Al disminuir el tamaño de la punta con la que se recorre la superficie, y sensibilizar los detectores que miden los movimientos en las tres direcciones, es posible aumentar la resolución de estos aparatos y, en cierta forma, el microscopio de fuerza atómica tiene estas características.

El microscopio cuenta con una punta, cónica o piramidal, unida a una banda muy flexible de 200 μm de espesor. Esta banda es capaz de doblarse al aplicarle fuerzas de torsión del orden de nano-newton. Al moverse la punta sobre la superficie, los átomos del material empujan o atraen la punta, dependiendo del tipo de fuerza que se aplique, haciendo que la banda se doble.

El movimiento de la banda se registra mediante un haz láser reflejado en ella. El haz proveniente de un diodo láser es enfocado mediante una lente hacia la banda que lo refleja enviándolo hacia un detector. Al ser doblada, la banda refleja el haz desviándolo de la posición inicial; esta desviación es registrada por el detector y traducida en una intensidad de fuerza. Entonces, registrando la intensidad de la fuerza, su procedencia y la posición sobre el plano de la muestra es posible obtener una imagen tridimensional de la superficie de la muestra.

El tipo de fuerzas que el material utiliza para atraer o repeler la punta pueden ser determinadas al intercambiar la punta. Por ejemplo, si se utiliza un material magnético entonces lo que se mide es la interacción magnética entre ambos materiales; del mismo

modo que si se coloca un material conductor, la interacción es eléctrica. Esto también permite conocer algunas propiedades, eléctricas o magnéticas, del material.

Bibliografía.

- A. Messiah, "Quantum Mechanics" Vol. 1, North-Holland Publishing Company
- Bunshah, "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings", Noyes Publications 2a Edición
- G. Blasse, B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag 1a Edición 1994
- H. G. Tompkins "A Users Guide to Ellipsometry"
- J. I. Goldstein "Scanning electron Microscopy and X-Ray Microanalysis"
- J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors" Prentice-Hall, Inc. 1a Edición
- J. P. Mckelvey, "Física del estado solido y semiconductores", Limusa 1a Edición 1976
- K. Nakamoto, "Infrared and Ramman Spectra of Inorganic coordination compounds" Part A, Wiley-Interscience 5a Edición
- M. Fox, "Optical Properties of Solids", Oxford University Press 1a Edición 2001
- Richard H. Bube "Electrons In Solids" Academic Press Stanford University 1981
- M. Langlet, J. C. Joubert: "The Pyrosol Process or the Pyrolysis of an Ultrasonically Generated Aerosol".
- www.corrosion-doctors.org/MetalCoatings/Electroless.htm
- www.bergen.org/AAST/Projects/RapidPrototyping/define.html
- www.warwick.ac.uk/~phsbm/mbe.htm
- www.corrosion.com/thermal-sec5.html
- http://en.wikipedia.org/wiki/thin-film_deposition
- www.physandtech.net/4.htm
- www.icmm.csic.es/amm/instituto/introduccion.htm
- www.chemat.com/html/solgel.html
- www.anu.edu.au/CSEM/machines/MOCVD
- www.corrosion-doctors.org/MetalCoatings/Electroplating.htm

<http://chiuserv.ac.nctu.edu.tw/~htchiu/cvd/deposition.htm>

www.applphys.jku.at/NArnold/LCVD/LCVD.htm

www.icmm.csic.es/fis/espa/cvd_presion.html

www.corrosion-doctors.org/MetalCoatings/chemical.htm

www.freepatentsonline.com/4581249.html

www.ultramet.co/cvd2.htm