



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO:Mn MEDIANTE LA INTERACCIÓN  
DE DOS PLASMAS PRODUCIDOS POR LÁSER.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**F Í S I C A**

**P R E S E N T A:**

**MARÍA DEL ROCIO CAMACHO MORALES**

**DIRECTORA DE TESIS:**

**DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ**



**2012**



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.

1. Datos del alumno  
Camacho  
Morales  
María del Rocío  
56 18 66 00  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
304053447

2. Datos del Tutor  
Dra.  
Citlali  
Sánchez  
Aké

3. Datos del sinodal 1  
Dr.  
Dwight Roberto  
Acosta  
Najarro

4. Datos del sinodal 2  
Dra.  
Montserrat  
Bizarro  
Soto

5. Datos del sinodal 3  
Dra.  
María Herlinda  
Montiel  
Sánchez

6. Datos del sinodal 4  
Dr.  
Manuel Gerardo  
Quintana  
García

7. Datos del trabajo escrito.  
Depósito de películas delgadas de ZnO:Mn mediante la interacción de dos plasmas  
producidos por láser.  
75 p  
2012

## Índice

Índice	3
Agradecimientos	5
Resumen	7
Introducción	8
Capítulo 1. Técnica PLD y propiedades del ZnO.	11
1.1 ZnO.	11
1.1.1. El ZnO y sus propiedades.	11
1.1.2. El ZnO en películas delgadas y en bulto.	12
1.1.3. Propiedades de las películas dopadas con distintos materiales.	13
1.1.4. ZnO:Mn.	14
1.2 Plasma.	15
1.3 La técnica PLD.	17
1.3.1. Esquema experimental y etapas de la técnica PLD.	17
1.3.2. Ventajas y desventajas de la técnica PLD.	18
1.3.3. El efecto de salpicadura.	19
1.3.4. Antecedentes de PLD con dos plasmas.	20
Capítulo 2. Desarrollo experimental.	22
2.1. Sistema de depósito y variables de depósito.	22
2.2. Equipo experimental.	27
2.2.1. Láseres y retardo entre láseres.	27
2.2.2. Sistema de vacío.	29
2.2.3. Control y medición de la presión dentro de la cámara.	31
2.2.4. Sistema de calentamiento.	34
2.3. Técnicas experimentales.	35
Capítulo 3. Análisis de las películas de ZnO y ZnO:Mn.	41
3.1. Películas de ZnO.	41
3.1.1. Películas de ZnO depositadas con láser Nd:YAG.	43
3.1.2. Películas de ZnO depositadas con el láser de excímero.	45

3.2. Películas de ZnO:Mn.	48
3.2.1. Películas depositadas a diferentes energías del láser Nd:YAG.	49
3.2.2. Películas depositadas a diferentes retardos entre láseres.	55
3.2.3. Películas depositadas a 1 mTorr.	61
Conclusiones.	67
Apéndice A. Antecedentes de la técnica PLD.	69
Apéndice B. Antecedentes del plasma.	71
Apéndice C. Preparación de los substratos.	72
Apéndice D. Detalle del funcionamiento de los láseres.	73
Apéndice E. Ficha de difracción de rayos-X de la base de datos de JCPDS del ZnO.	75
Referencias.	76

## **Agradecimientos**

A mis compañeros y amigos de la carrera, por todos los momentos que compartimos, por los trabajos que sacamos adelante juntos, por las risas que nos contagiamos, por las cosas pequeñas y grandes que pasamos juntos, por todas las complicidades entre nosotros, por hacerme más ligeros los problemas de la carrera. En especial a Marco Antonio Xochipa por compartirme esa otra cara de la física: la que comunica, la que involucra, la que entretiene. Gracias por toda su confianza.

A Guillermo González por su apoyo, compañía y ayuda, por encontrar la manera de hacerme más ligeras mis cargas día a día.

A mis maestros de la carrera por compartirme su conocimiento y experiencia, por extenderme las fronteras de la física, por contagiarme su pasión por el conocimiento, por exigirme dar lo mejor.

A Adriana Tejeda y Omar Novelo por su entera y completa disponibilidad para ayudarme a llevar a cabo un buen trabajo de tesis.

A todo mi comité tutorial por aportar y contribuir a mi trabajo de tesis y hacer de esté un mejor trabajo.

A todos los investigadores y compañeros del laboratorio de Fotofísica, por los conocimientos compartidos, por las platicas y comidas juntos, por las discusiones de física en las que todos participábamos, por hacer ameno el trabajo.

A los investigadores con los que colaboré en algún momento de la carrera, por permitirme trabajar dentro de su grupo, por contribuir a mi formación académica y personal.

A CONACyT 82634 por el apoyo de beca. A los proyectos PAPIIT-DGAPA IN113709 Y IN110612 por la infraestructura para realizar esta investigación.

A Manuel Herrera por todo lo que me enseñó de su persona, por enseñarme que la investigación no es más que otra manera de manifestar curiosidad, por invitarme a trabajar con él, por darme su confianza, por invitarme a aprender más, por todo lo que compartió conmigo dentro y fuera del laboratorio.

A Citlali Sánchez por el apoyo y ayuda para llevar a buen término este trabajo, por todo lo que me ha enseñado a lo largo del tiempo que hemos trabajado juntas, por la ayuda que me brindó desde el primer día que llegue a su oficina, mucho antes de empezar a trabajar con ella. Por tenerme confianza, tomarme en cuenta e invitarme continuamente a nuevos proyectos. Por involucrarse en el crecimiento y desarrollo de sus alumnos.

A la UNAM por ser una institución de gran prestigio y calidad que me ha permitido desarrollarme no solo en el ámbito académico, sino también en el cultural y deportivo. Por todas las oportunidades que me ha dado para ser una mejor estudiante, por brindarme los instrumentos necesarios para ampliar mis conocimientos, por ser mí segunda casa.

A mis padres, mi más grande agradecimiento, por el apoyo incondicional que me han otorgado, por darme la mejor educación, por estar conmigo en todo momento, por la ayuda que me han brindado, por tantas cosas y porque simplemente sin ellos, segura estoy, no habría logrado llegar a donde estoy. A mis hermanas también, un enorme agradecimiento, por sus enseñanzas, por sus regaños, por sus consentimientos, por ayudarme, por hablar conmigo, por confiar en que este momento llegaría y nunca dejar de recordármelo.

## Resumen.

En este trabajo se realizó el depósito de películas delgadas de ZnO mediante la técnica de depósito de láser pulsado o PLD (por sus siglas en inglés *pulsed laser deposition*) y de ZnO:Mn mediante PLD en la configuración de dos haces láser o DB-PLD (por sus siglas en inglés *double beam laser deposition*).

La técnica DB-PLD es una variante de la técnica PLD convencional, en la que se utilizan dos blancos de distintos materiales, por medio de la cual es posible depositar películas dopadas. La ventaja de depositar películas dopadas mediante esta técnica es que es posible controlar la concentración del elemento dopante *in situ* y en tiempo real durante el depósito. El objetivo principal de este trabajo es controlar la incorporación de Mn en películas de ZnO utilizando esta técnica alternativa.

Las películas se caracterizaron por medio de las técnicas de: perfilometría mecánica, imágenes de electrones secundarios, difracción de rayos X, espectroscopia de energía dispersiva, y espectrofotometría.

Los análisis de rayos X realizados a las películas de ZnO y ZnO:Mn, depositadas sobre sustratos de vidrio, confirmaron que éstas poseen una estructura cristalina correspondiente al ZnO. De las tres estructuras posibles para el ZnO, las películas formaron una estructura tipo wurtzita (la más estable). Los patrones de difracción de las películas de ZnO mostraron un crecimiento preferencial a lo largo del eje c de la estructura tipo wurtzita. Los patrones de difracción de las películas de ZnO:Mn también mostraron un crecimiento preferencial a lo largo del eje c, con excepción de dos películas depositadas.

A partir de los resultados de rayos X fue posible calcular el valor del parámetro de red c y en algunos casos, cuando la información del patrón de difracción lo permitió, se calculó también el valor del parámetro de red a.

Se realizaron análisis de EDS (por sus siglas en inglés *energy dispersive spectroscopy*) a las películas depositadas por la técnica DB-PLD para conocer la concentración del elemento dopante en ellas. Se encontró que tal concentración varía al modificar alguna de estas 3 variables de depósito: la energía del láser Nd:YAG, el retardo entre láseres y la presión del gas O<sub>2</sub>.

Finalmente se realizó análisis de espectrofotometría a las películas de ZnO y ZnO:Mn. A partir de los espectros obtenidos fue posible determinar el ancho de banda prohibida de las películas depositadas.

## Introducción.

La técnica PLD es una técnica de depósito por láser pulsado o PLD que consiste en la ablación de un blanco con un láser de alta potencia, que al interactuar con el material expulsado del blanco produce un plasma (pluma). El plasma se expande hasta llegar al sustrato, donde se deposita la película delgada. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para obtener películas de diversos materiales como son: materiales cerámicos, ferroeléctricos, metales, superconductores, biomateriales, etc.

La técnica PLD cuenta con varios aspectos favorables, algunos de ellos son: configuración experimental simple y flexible, conservación de la estequiometría del blanco bajo ciertas condiciones, la posibilidad de obtener películas delgadas de una amplia variedad de materiales, el hecho de tener un buen control en el depósito de capas atómicas ajustando algunos parámetros (la densidad de energía del láser, la duración del pulso y la tasa de repetición), entre otros. Estos y algunos otros aspectos favorables han convertido a la técnica PLD en una técnica utilizada de manera creciente para el depósito de películas delgadas.

Otro de los aspectos favorables que presenta la técnica, es la posibilidad de realizar depósitos bajo una atmósfera de gas. Particularmente la técnica PLD es muy útil para obtener películas delgadas de óxidos con alta calidad cristalina cuando se trabaja con una atmósfera de oxígeno.

Por otro lado la técnica PLD ha permitido modificaciones a su configuración experimental convencional, debido a su configuración experimental flexible, haciendo posible el uso de dos o más blancos. Dependiendo del objetivo que se tenga al realizar esta modificación, la configuración de los blancos cambia. Hoy en día los principales objetivos del uso de dos o más blancos es obtener películas dopadas o películas multicapas.

En este trabajo se utilizó la técnica PLD para realizar películas de ZnO y una variante de esta técnica que es la configuración DB-PLD para obtener películas de ZnO:Mn.

La técnica DB-PLD permite obtener películas dopadas al contar con dos blancos de diferentes materiales situados paralelamente entre sí. Uno de los blancos es del material que conforma la película, en nuestro caso ZnO, y el otro blanco es del elemento dopante, en nuestro caso de Mn. Al hacer incidir dos haces láser sincronizados entre sí, uno en cada blanco, el material expulsado de cada blanco forma un plasma en expansión llamado pluma. La forma en la que interactúan las dos plumas láser determinará hasta cierto punto el ordenamiento de las partículas que llegan al sustrato.

El óxido de Zinc es un semiconductor con una banda de energía de brecha ancha, que ha recibido interés por una variedad de aplicaciones. El estudio de este material y sus posibles aplicaciones en dispositivos funcionales, ha llevado a diversos grupos de investigación a depositar películas delgadas de ZnO dopadas, logrando ampliar y optimizar su uso en dispositivos.

Una de las aplicaciones potenciales del ZnO impurificado es conformar un material semiconductor magnético utilizando ZnO dopado con un metal de transición. Los materiales semiconductores

magnéticos diluidos o materiales DMS (por sus siglas en inglés *diluted magnetic semiconductor*) son semiconductores no magnéticos dopados con metales de transición. Por sus características, han sido objeto de gran interés e investigación debido a su posible aplicación en dispositivos espintrónicos. La espintrónica es un área de reciente creación que busca explotar el espín de dispositivos semiconductores, además de su carga.

El ZnO dopado con el metal de transición Mn (iones de Mn substituyendo al catión Zn) es considerado como un candidato prometedor como material DMS por presentar un comportamiento ferromagnético a temperaturas superiores a la temperatura ambiente [1]. Desde su predicción como material DMS con una temperatura de Curie por encima de la temperatura ambiente, el ZnO:Mn ha sido depositado por diversos grupos de investigación, con diversas técnicas de depósito, bajo diferentes condiciones [2, 3, 4]. Hasta ahora, los resultados en el comportamiento de las películas depositadas no han sido concluyentes. Sin embargo, lo que sí ha quedado claro es que las características de las películas de ZnO dopadas con Mn dependen fuertemente de la distribución y concentración del Mn.

Es por esto que en este trabajo nos enfocamos en relacionar la concentración del elemento dopante con las condiciones de depósito. En un trabajo posterior se estudiará la respuesta eléctrica y magnética de las películas depositadas por PLD, una vez que se hayan establecido las condiciones de depósito necesarias para obtener películas homogéneas y de alta calidad cristalina.

El objetivo de este trabajo es utilizar la técnica PLD en la configuración de dos haces láser para dopar películas de ZnO con Mn controlando la concentración de Manganeseo, sin alterar su estructura cristalina. Para lograr este objetivo se modificaron tres variables experimentales: la densidad de energía, el retardo entre los pulsos láser y la presión de oxígeno durante el depósito.

Adicionalmente se estudió el valor del ancho de banda de las películas de ZnO:Mn al variar alguna de las tres variables de depósito y por consecuencia la concentración de Mn.

La hipótesis de este trabajo es que es posible modificar la concentración del elemento dopante en películas de ZnO:Mn depositadas por PLD, a partir de tres variables experimentales: la energía del láser que incide en el blanco de Mn, el retardo entre láseres y la presión del gas O<sub>2</sub>.

Con el fin de verificar nuestra hipótesis se realizaron análisis de rayos X, EDS y adicionalmente de transmitancia a las películas depositadas.

Esta tesis está dividida en tres capítulos.

En el capítulo 1 se presenta las propiedades del ZnO y sus diversas aplicaciones al dopar este material. También se describe a la técnica PLD, su configuración experimental, las etapas en las que consiste, y sus ventajas y desventajas. Por último se describe una variación de la técnica PLD convencional que es la técnica DB-PLD.

En este capítulo se describe en qué consiste la pluma del plasma, un concepto fundamental para el depósito de películas delgadas mediante la técnica PLD.

En el capítulo 2 se describe la configuración experimental de la técnica DB-PLD y los valores de los parámetros de depósito. Se describe también el funcionamiento del equipo experimental utilizado

durante los depósitos. Por último se describe el funcionamiento y los principios físicos de medición de las técnicas experimentales.

En el capítulo 3 se describen los resultados de la caracterización de películas de ZnO depositadas a diferentes condiciones mediante la técnica PLD, durante esta etapa se elijen las mejores condiciones de depósito de películas de ZnO. Estas condiciones se establecen como condiciones de depósito fijas para los próximos depósitos.

Posteriormente se describen los resultados de la caracterización de películas de ZnO:Mn depositadas a diferentes condiciones mediante la técnica DB-PLD. El cambio en los valores de las variables de depósito obedece a un solo objetivo: la búsqueda de un control en la concentración del Manganeseo en las películas depositadas, sin alterar su estructura cristalina.

## CAPITULO 1. Técnica PLD y propiedades del ZnO.

### 1.1 ZnO

#### 1.1.1. El ZnO y sus propiedades.

El óxido de zinc (ZnO) está clasificado como un óxido cerámico perteneciente a la familia II-VI. Este material posee una diferencia de electronegatividades entre los cationes  $Zn^{2+}$  y los aniones  $O^{2-}$  lo cual produce un enlace iónico y lo hace ser uno de los compuestos más iónicos de su clase. El orden cristalino más estable de este material es hexagonal tipo wurtzita. Esta estructura está compuesta por 4 átomos de oxígeno por cada átomo de zinc (unidos tetraédricamente), y los átomos se encuentran suficientemente alejados para compensar la repulsión electrostática. El ordenamiento cristalino se muestra en la Figura 1.

La estructura cristalina del ZnO está compuesta por la combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y de planos de átomos de zinc que se apilan a lo largo del eje  $c$ , con una distancia de separación entre estos de  $0.38c$ , siendo  $c$  el parámetro de red. Los parámetros de red para el ZnO, en condiciones normales de presión y temperatura, son:  $a=3.250 \text{ \AA}$  y  $c=5.213 \text{ \AA}$ .

El óxido de zinc es un semiconductor directo con una banda prohibida  $3.37 \text{ eV}$ , que exhibe una combinación interesante de propiedades múltiples, incluyendo propiedades ópticas, semiconductoras, piezoeléctricas, electroópticas y optoelectrónicas.

Inicialmente el interés en el ZnO se enfocó principalmente en su banda prohibida directa y en sus propiedades ópticas. Debido a estas propiedades el material fue empleado como electrodo conductor transparente y en revestimientos antirreflejantes para celdas solares.

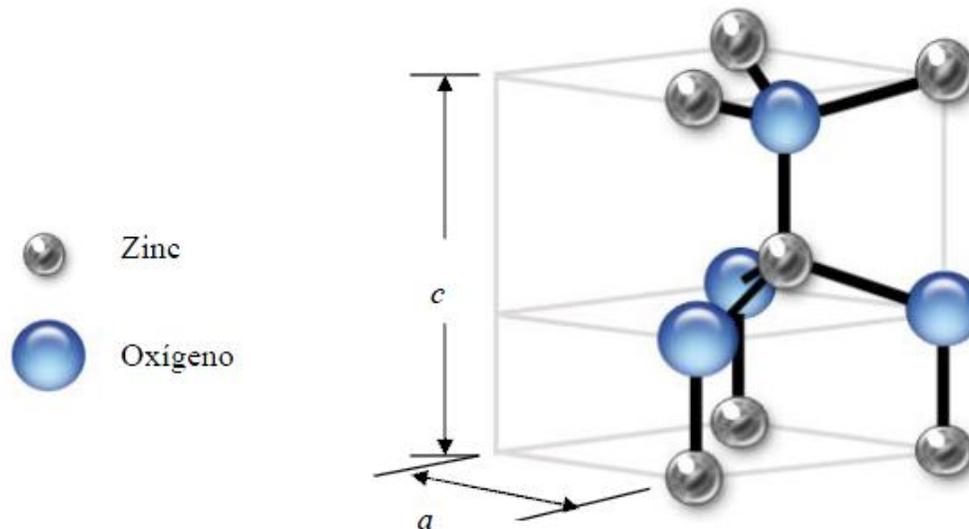


Figura 1. Estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO,  $c$  y  $a$  son sus parámetros de red.

Al paso de los años sus aplicaciones fueron creciendo cada vez más, conforme avanzaba el estudio y entendimiento de sus propiedades en películas delgadas y en nanoestructuras.

### 1.1.2. El ZnO en películas delgadas y en bulto.

El ZnO es muy atractivo para dispositivos electrónicos y opto-electrónicos tales como contactos Óhmicos, contactos Schottky, LEDs, LASERS, fotodetectores, transistores de efecto de campo transparentes y celdas solares.

El crecimiento del ZnO en bulto en grandes áreas y con alta calidad en sus cristales es importante no solo para la investigación básica sino también para aplicaciones en dispositivos. Aunque el zafiro ha sido utilizado convencionalmente como sustrato para el crecimiento del ZnO, densidades de dislocación altas causadas por el desajuste de red entre el zafiro y el ZnO pueden deteriorar su funcionamiento en dispositivos. Los monocristales de ZnO de alta calidad son benéficos para dispositivos de emisión de luz UV y azul-UV, debido a sus ventajas potenciales de homoepitaxia.

El crecimiento de cristales de ZnO en bulto se lleva a cabo principalmente por tres métodos: el método hidrotermal, transporte físico de vapor y el crecimiento por medio de fusión.

Las películas delgadas son capas muy finas que pueden ser de diferentes materiales, depositados sobre la superficie de otro material llamado sustrato. En los últimos años las propiedades y características de las películas delgadas han permitido su uso en una extensa gama de aplicaciones tecnológicas.

Por sus propiedades físicas y químicas las películas de ZnO se usan en filtros acústicos, guías de onda ópticas y deflectores láser; por sus propiedades piezoeléctricas o piezo-ópticas en conductores transparentes, recubrimientos de óxido y varistores y en sensores de gas por su mecanismo de conducción basado en las vacancias de oxígeno.

Se han utilizado diferentes técnicas y aproximaciones para obtener películas monocristalinas de ZnO con una buena calidad. Las técnicas de depósito utilizadas son numerosas, algunas de ellas son: rocío pirolítico (*spray pyrolysis*) [5], pulverización catódica por radiofrecuencia (*sputtering r.f.*) [6], depósito por láser pulsado (*pulsed laser deposition PLD*) [7], depósito química en fase de vapor (*chemical vapor deposition, CVD*) [8], deposición física de vapor (*physical vapor deposition, PVD*), depósito por haces moleculares (*molecular beam epitaxy, MBE*) [9] y epitaxia en fase híbrida (*Hydride or halide vapor-phase epitaxy, HVPE*).

Sin embargo no todas las técnicas han tenido éxito, esto debido a que el desarrollo de las películas delgadas de ZnO demanda alta calidad en la estructura cristalina, la reproducibilidad de las películas depositadas y un claro entendimiento de la estabilidad de su estructura cristalina.

Se han efectuado subsecuentes mejoras en las técnicas de crecimiento de películas de ZnO, debido a las demandas antes mencionadas, ofreciendo un mejor control sobre sus propiedades cristalográficas y de conductividad eléctrica. Esto permitió extender sus aplicaciones a capas piezoeléctricas para dispositivos de ondas acústicas superficiales de alta frecuencia y a películas actuadoras.

### 1.1.3. Propiedades de las películas dopadas con distintos materiales.

La impurificación de una película es un proceso en el cual se introducen impurezas (elementos diferentes a los de la película) en el cristal y actualmente es una de las técnicas más utilizadas para modificar la conductividad en los semiconductores. Un semiconductor en el cual se han introducido pequeñas cantidades de otras sustancias y que ocupan sitios de la red que normalmente estarían ocupados por átomos del semiconductor, se denomina semiconductor con impurezas o extrínsecos. El efecto de introducir estas impurezas en la red del material huésped es la creación de niveles de estados electrónicos adicionales dentro de la banda de energía prohibida, alterando su comportamiento.

La influencia de varios elementos dopantes en el ZnO ha revelado aplicaciones potenciales en el área de detección de luz UV, dispositivos de espín funcionales, guías de ondas ópticas y medios óptico-acústicos.

ZnO tipo n.

El ZnO con una estructura wurtzita es naturalmente un semiconductor tipo n debido a la desviación de la estequiometría por la presencia de defectos intersticiales tales como vacancias de Oxígeno ( $V_o$ ) y Zinc intersticiales ( $Z_{in}$ ). El ZnO sin dopar muestra una conductividad tipo n con una densidad de electrones de hasta  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

Las propiedades del ZnO pueden modificarse con la sustitución ya sea del catión o del anión, por otros elementos que representen una impureza intencional. La concentración de la impureza o elemento dopante en el ZnO es un punto principal para el aprovechamiento de las nuevas propiedades. Por esta razón es preciso tener control sobre la concentración del elemento dopante en la síntesis o depósito del ZnO dopado. Por sus características, la técnica PLD ha sido utilizada extensivamente en el estudio de la influencia que ejercen el gran número de elementos dopantes, sobre las propiedades del ZnO.

La conductividad tipo n en el ZnO se ha atribuido tradicionalmente a la presencia de átomos de Zinc intersticiales y vacancias de Oxígeno, los cuales contribuyen a los estados superficiales de energía [10].

El dopaje del ZnO con impurezas donadoras tales como Al, Ga, Zr o In presentan excelentes propiedades en el mejoramiento de la conductividad tipo n.

Esfuerzos para lograr ZnO tipo p.

La habilidad para lograr ZnO con conductividad tipo p es de gran interés debido a la posible fabricación de juntas en estructuras transparentes de dos o tres terminales para aplicaciones en dispositivos diodos emisores de luz UV y diodos laser. Sin embargo los esfuerzos para lograr ZnO tipo p vía el dopaje, no han tenido mucho éxito en comparación con el dopaje tipo n, debido a la compensación de cargas por defectos nativos tales como el zinc intersticial y las vacancias de oxígeno [11,12].

Los elementos del grupo I (Li, Na y K) y los elementos del grupo V (N, P y As) se han utilizado como dopantes tipo p al substituir al Zn y al O respectivamente. Sin embargo, muchos de estos elementos

dopantes introducen un nivel aceptor profundo o bien ocupan un lugar intersticial en la celda en lugar de un sitio en la red causando problemas para lograr el dopaje tipo p.

De los elementos del grupo V el dopante aceptor que ha sido más prometedor para lograr ZnO tipo p es el Nitrógeno, debido a su radio iónico similar al del oxígeno que introduce un nivel aceptor en 0.4 eV a pesar del hecho de que la solubilidad del N es baja en el ZnO.

Algunos estudios predicen [13] que la substitución de otros elementos del grupo V como el fósforo o el arsénico por el sitio de oxígeno en el ZnO crea un nivel aceptor a 0.93 eV y 1.15 eV respectivamente. Sin embargo la falta de coincidencia entre los tamaños iónicos de estos elementos con el oxígeno, causa una resistencia para la formación de la conductividad tipo p.

Impurificación con metales de transición.

Las impurezas con metales de transición en el ZnO son interesantes desde dos puntos de vista. El primero de ellos entra el contexto de las propiedades electrónicas del material ya que por medio de estas impurezas se puede presentar un dopaje de tipo aceptor. El otro punto de vista trata de las propiedades magnéticas del ZnO dopado, cuando la concentración del elemento de transición es relativamente alta pero está aun dentro del límite diluido como para no cambiar la naturaleza estructural principal de la matriz del ZnO.

#### 1.1.4. ZnO:Mn.

Actualmente existe un gran interés en explotar los portadores de carga de espín (electrones o huecos) en los semiconductores para proporcionar funcionalidad en los dispositivos microelectrónicos o bien en los llamados dispositivos espíntronicos de estado sólido.

Tales semiconductores han recibido el nombre de semiconductores magnéticos diluidos o bien DMS (por sus siglas en inglés *dilute magnetic semiconductor*), los cuales se producen al dopar semiconductores con metales de transición (Co, V, Ni, Ti, Mn, Fe, Sc, Cu).

Los semiconductores magnéticos diluidos tienen un atractivo cada vez mayor para la investigación, debido a que el espín polarizado de los DMS puede lograr una inyección eficiente de espín así como superar el desfase de la conductancia asociada a los dispositivos semiconductores.

El reto principal para la aplicación práctica de los materiales DMS es lograr una temperatura de Curie<sup>1</sup> igual o preferiblemente mayor que la temperatura ambiente, logrando así que estos materiales trabajen a las mismas temperaturas que las juntas.

La predicción teórica [1], basada en teoría de campos, señala que los semiconductores ZnO y GaN son ideales para obtener materiales DMS con una temperatura de Curie superior a la temperatura ambiente. Esta predicción ha abierto la puerta a numerosas investigaciones experimentales acerca de las propiedades magnéticas de películas de ZnO y el GaN dopados con metales de transición, estas

---

<sup>1</sup> Temperatura por encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo, comportándose como un material puramente paramagnético.

películas han sido depositadas a través de diversas técnicas y con diferentes porcentajes del elemento dopante.

Los metales de transición con mayor interés para el dopaje del ZnO y el GaN son: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu, debido a que tienen parcialmente lleno su estado de energía  $d$ .

Trabajos teóricos y experimentales [14,15] reportan un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente en el ZnO:Mn. Este comportamiento también se ha observado en el ZnO con impurezas de Fe y Co.

Es de esperarse que los elementos Mn y Co, debido a la cercanía en el valor de su radio atómico y al mismo estado de valencia que el  $Zn^{2+}$ , tengan una mayor solubilidad en el ZnO.

Jin et al. [16] determinaron los límites de solubilidad de los metales de transición como dopantes en películas delgadas de ZnO crecidas por la técnica de láser MBE.

La solubilidad del Mn en el ZnO puede exceder el límite de equilibrio (13%) y alcanzar hasta el 35% de concentración [17] como resultado del proceso de no equilibrio que se lleva a cabo en el crecimiento de películas delgadas por PLD.

Con el incremento del contenido de Mn los parámetros de red  $a$  y  $c$  de la estructura tipo wurtzita en el  $Zn_{1-x}Mn_xO$  incrementan, debido al hecho de que el radio iónico del  $Mn^{2p}$  ( $0.66 \text{ \AA}$ ) es mayor que el de  $Zn^{2p}$  ( $0.60 \text{ \AA}$ ) [12, 13, 14, 15, 16]. Conforme el contenido de Mn se incrementa, la banda de absorción óptica en  $3.0 \text{ eV}$  sufre un corrimiento al azul.

Debe mencionarse que cualquier cambio en el ancho de banda del ZnO dopado con Mn depende de la combinación de los orbitales atómicos del Mn, de tal manera que conduzcan al estado base.

## 1.2. Plasma

El término plasma se usa para describir una amplia variedad de sustancias que a escalas macroscópicas son neutras y presentan numerosas interacciones entre electrones libres y átomos o moléculas ionizados. Las partículas en un plasma exhiben un comportamiento colectivo debido a la presencia de fuerzas coulombianas de largo alcance (*long-range coulomb forces*), en donde cada partícula cargada en el plasma interactúa simultáneamente con un número considerable de otras partículas cargadas.

Los plasmas resultantes de la ionización de gases neutrales generalmente contienen igual número de portadores de carga positivos y negativos. En esta situación, los fluidos de carga opuestos están fuertemente acoplados y tienden a neutralizarse eléctricamente entre sí en longitudes de escala macroscópicas. Tales plasmas son llamados cuasi-neutrales (“cuasi” porque las pequeñas desviaciones de la neutralidad exacta tienen consecuencias dinámicas importantes para ciertos tipos de modos del plasma). Los plasmas no neutrales, los cuales pueden contener incluso cargas de solo un signo, ocurren principalmente en experimentos de laboratorio: su equilibrio depende de la existencia de intensos campos magnéticos, alrededor de los cuales el fluido cargado está rotando.

Un ensamble de partículas cargadas como el descrito anteriormente debe además cumplir ciertos criterios para ser definido como plasma:

a) Procesos colectivos: Las cargas en el plasma actuarán en sus vecinos con una fuerza Coulombiana. Estas fuerzas entre partículas cargadas en el plasma son fuertes con un intervalo de influencia relativamente largo. Más allá de cierta distancia, conocida como la longitud de Debye,  $\lambda_D$ , la fuerza Coulombiana de un ion es completamente eclipsada por los electrones. La longitud de Debye, calculada en metros es:

$$\lambda_D = \left( \frac{\epsilon_0 kT}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura en grados kelvin,  $n_e$  es densidad de electrones y  $e$  es la carga eléctrica. La esfera de Debye centrada alrededor del ion tiene un volumen  $V_D$  dado por:

$$V_D = \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 \quad (2)$$

Solo más allá de la longitud de Debye las propiedades colectivas del plasma dominan la influencia de las partículas cargadas vecinas y el plasma como un todo muestra un comportamiento colectivo en presencia de cualquier influencia perturbadora. Por lo tanto la longitud del plasma,  $L$ , debe ser mayor que la longitud de Debye.

$$L \gg \lambda_D \quad (3)$$

b) Neutralidad eléctrica: Para que el sistema sea neutral, las interacciones en el bulto del plasma deben ser más importantes que las de los bordes. Para alcanzar este criterio la longitud de Debye debe ser corta. La condición para la neutralidad eléctrica se escribe como:

$$n_e = \sum_z n_z z \quad (4)$$

Donde  $n_z$  es la densidad de iones en el  $z$ -ésimo estado,  $z=0$  para neutros;  $z=1$  para una partícula cargada una sola vez, etc.

c) Frecuencia dominante del plasma: La frecuencia del plasma, más específicamente la frecuencia del plasma de electrones, es la escala temporal más fundamental en el plasma. Esta corresponde a la frecuencia de oscilación electrostática típica de ciertas especies dadas en respuesta a un desplazamiento,  $dx$ , de una nube electrónica desde una posición de equilibrio. La frecuencia del plasma debe ser mayor en comparación a la frecuencia de colisiones entre electrones y partículas neutras.

$$\nu_p = \frac{\omega_p}{2\pi} > \nu_n \quad (5)$$

Cuando esta condición se alcanza, las interacciones electrostáticas dominan sobre la cinética ordinaria del gas. La frecuencia del plasma está dada por:

$$\omega_p = \left( \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Donde  $\omega_p$  es la frecuencia del plasma. Esta frecuencia del plasma juega un papel crucial en la producción de plasma por láser.

### 1.3. La técnica PLD.

En 1960 Theodore Maiman construyó el primer láser pulsado utilizando un cristal de rubí como medio activo [23]. Poco tiempo después, se observó que cuando un láser pulsado de alta intensidad se enfoca sobre un material, produce un plasma. En 1962 Brech y Cross mostraron el primer plasma inducido por láser sobre una superficie [24].

#### 1.3.1. Esquema experimental y etapas de la técnica PLD.

La técnica PLD implica un esquema experimental muy sencillo, el cual se muestra en la figura 2. En esta técnica la radiación láser pulsada se utiliza para vaporizar el material de un blanco, a ser depositado en forma de película delgada.

Esta técnica consiste en utilizar pulsos láser intensos (de 5 a 7 ns de duración) que son enfocados con una densidad de energía (1 a 5 J/cm<sup>2</sup>) en la superficie del blanco. Los pulsos son dirigidos hacia la cámara de vacío, atravesando una ventana no absorbente (típicamente de cuarzo) y llegan al blanco en donde son absorbidos.

Los pulsos láser que están por encima del umbral de densidad de energía, el cual depende del material del blanco, calientan la superficie del blanco de manera local y vaporizan el material de la región superficial del blanco en forma de átomos neutros o iónicos y moléculas. Para evitar fracturas en el blanco debido al calentamiento de su superficie por la llegada de los pulsos láser, se utiliza un porta blanco giratorio que permite cambiar la región en la cual incide la radiación láser.

Después de que el material se vaporiza, se forma una nube visible luminosa usualmente llamada *pluma*. La pluma es un plasma en expansión formado por las especies eyectadas desde el blanco (átomos, electrones, iones, moléculas y agregados). La efectividad en la interacción pluma - substrato es un factor crucial que determina la calidad de la película. La tasa de depósito es usualmente del orden de 1 a 10 nm por pulso, y tiene una fuerte dependencia en la energía del pulso, presión y tipo de gas ambiente, la frecuencia de los pulsos láser y la distancia entre blanco-substrato. La composición final de la película depositada, su calidad cristalina y morfología superficial puede ser influenciada por la tasa de depósito.

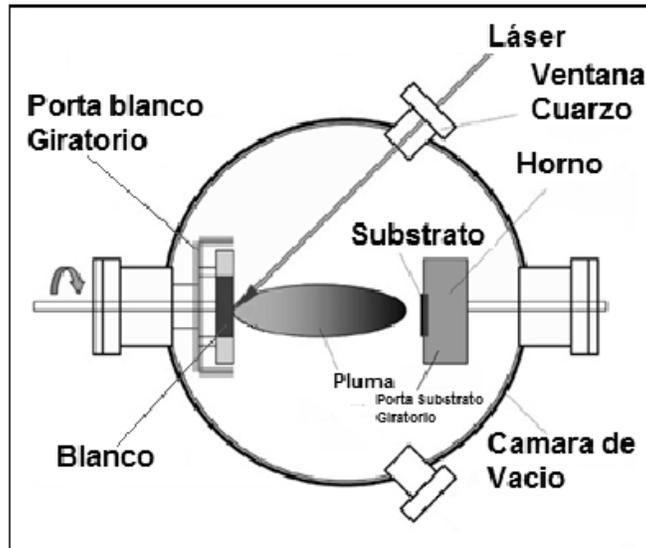


Figura 2. Esquema experimental típico del depósito de películas delgadas por la técnica PLD.

El crecimiento de películas delgadas por la técnica PLD ocurre en tres etapas. En primer lugar la interacción del pulso láser con la materia del blanco conlleva a la fusión de la superficie del blanco y la vaporización del material produce una pluma a partir de la delgada capa superior de la superficie fundida. Esta pluma está altamente direccionada hacia adelante del blanco en una trayectoria normal a él. En segundo lugar la pluma interactúa (de manera física y química) con el gas ambiente y viaja a través de la distancia blanco-sustrato. Finalmente el material ablacionado se condensa en un sustrato, en donde la película delgada nuclea y crece.

### 1.3.2. Ventajas y desventajas de la técnica PLD

Algunas de las ventajas de la técnica PLD son:

1. La posibilidad de producir microestructuras a una temperatura relativamente baja en el sustrato.
2. Permite el crecimiento de películas bajo un gas altamente reactivo y bajo un amplio intervalo de presiones.
3. Una tasa de depósito relativamente alta.
4. Es conveniente para llevar a cabo estudios en la variación de la composición de la película.
5. Facilidad de hacer depósitos con composiciones complejas de óxidos que tienen puntos de fusión altos, siempre que los materiales del blanco absorban la energía del láser.
6. Bajo ciertas condiciones, la composición del blanco se puede transferir al sustrato obteniendo películas que conservan la estequiometría del blanco. Esta es una ventaja aún mayor cuando se presenta la necesidad de experimentar con diferentes composiciones del blanco.
7. Es efectiva y de fácil adaptación para el desarrollo de películas epitaxiales. Permite la fabricación de multicapas, hetero-estructuras y superredes sobre sustratos con redes que coinciden con la de la película.

8. Durante el crecimiento de películas delgadas mediante PLD se presentan energías cinéticas en el intervalo de 10-100 eV y el fenómeno de excitación fotoquímica. Se ha observado que estos dos factores son benéficos para el mejoramiento en la calidad de la película.
9. Es una técnica adecuada para hacer depósitos en pequeños sustratos que permite obtener películas de buena calidad útiles para la investigación y para la fabricación de pequeños dispositivos.

Desafortunadamente existen varios inconvenientes en el uso de esta técnica:

1. Generalmente es difícil adquirir películas uniformes mediante PLD.
2. Tiene un ciclo de trabajo relativamente bajo.
3. La incorporación de partículas en las películas depositadas (llamado efecto salpicadura), aunque este problema no es exclusivo de esta técnica. También se presenta en el caso de depósitos por las técnicas de *sputtering* y deposición química metalorgánica de vapor (*metalorganic chemical vapour deposition*, MOCVD).
4. Problemas en la producción de películas delgadas a altas escalas para la producción industrial y en el depósito de películas en áreas grandes

#### 1.3.3. El efecto de salpicadura.

El efecto de salpicadura (también llamado *splashing*) fue observado desde el primer experimento de PLD y desde entonces esta desventaja en la técnica, la cual es intrínseca, ha sido ampliamente discutida y estudiada. Este fenómeno consiste en la eyección de partículas de tamaño micrométrico provenientes del blanco, las cuales se incorporan a la película delgada. Esta eyección ocurre en muchos materiales excepto en aquellos con alta presión de vapor a temperaturas mucho más bajas que la de fusión, blancos densos y cristales simples y blancos con alta conductividad térmica.

Los mecanismos que generan estas partículas son varios y pueden darse más de uno a la vez:

- Se pueden desprender protuberancias u otras irregularidades en la superficie del blanco, debido a esfuerzos mecánicos causados por gradientes térmicos.
- La rápida expansión de burbujas atrapadas en el blanco debido al aumento de temperatura puede lanzar trocitos de material.
- Salpicaduras líquidas (gotas) pueden ser proyectadas debido a la ebullición explosiva.
- La sobresaturación de los vapores puede ocasionar condensaciones antes de llegar al sustrato.

Las partículas así formadas pueden ser trozos sólidos irregulares, gotas líquidas que se solidifican sobre la película o pequeñas estructuras (poliédricas o esféricas) con un tamaño que va desde el orden de nanómetros hasta micras.

Cuando el salpicado es causado por irregularidad o porosidad del blanco, el problema se puede remediar sinterizando o usando monocristales para hacer ablación. También se han utilizado obturadores, campos eléctricos y magnéticos para filtrar las partículas micrométricas y depositar películas libres de este efecto.

#### 1.3.4. Antecedentes de PLD con dos plasmas.

La técnica de depósito de películas delgadas por la ablación de un material con dos pulsos láser es llamada DBPLD (por sus siglas en inglés *dual-beam pulsed laser deposition*). En DBPLD se tienen dos opciones, utilizar un solo pulso láser y dividirlo en dos para una ablación simultánea, o bien utilizar directamente dos láseres. En cualquiera de los casos cada pulso láser incide en diferentes blancos, colocados de forma paralela entre sí, como se muestra en la figura 3.b. Un retardo variable (en el caso de dos láseres) puede ser usado entre uno y otro láser durante el proceso de ablación.

Una aplicación clave de la técnica DBPLD ha sido el dar una solución al problema del “*splashing*” que tiene PLD.

Otra de las variantes de PLD que involucra la generación de dos plasmas es CBPLD (por sus siglas en inglés *cross beam pulsed laser deposition*), donde el transporte de gotas fundidas al sustrato es confiablemente prevenido a través del filtrado de estas en la intersección de las plumas de ablación. La ausencia de estas macro inclusiones en las películas permite la implementación de un largo número de métodos de superficies para caracterizar la estructura y propiedades de las películas producidas.

La idea de la separación de las gotas en la dinámica de gases al hacer colisionar las plumas láser fue inicialmente propuesto por Gapanov [25]. En esta técnica dos plumas de ablación láser colisionan e interaccionan una con otra, y las especies ligeras (átomos, iones y moléculas) son redirigidas hacia un sustrato colocado fuera de los patrones direccionales de ambas plumas. Las macropartículas pesadas, las cuales se creía en esos años que eran provocadas por la condensación, no se deflecan de su trayectoria inicial y no pueden por tanto alcanzar al sustrato. La experiencia ha mostrado, sin embargo, que las macropartículas son eyectadas de la superficie del blanco ablacionado.

La técnica se aplicó una década después para el depósito de cerámicas superconductoras de alta temperatura en una atmosfera de oxígeno de 75 mTorr a 150 mTorr. Adicionalmente al esquema de Gapanov se introdujo un diafragma que protegía al sustrato de la exposición directa de las plumas de ablación primarias.

El principio de depósito de películas delgadas por CBPLD se muestra en la figura 3.a. Esta técnica puede ser considerada como una variación de la técnica PLD convencional, donde dos blancos están colocados tan cercanamente entre sí que las plumas de ablación emergentes pueden interactuar entre sí, dependiendo de la sincronización entre los pulsos láser. La sincronización entre láseres permite una interacción entre las plumas del plasma, de forma que estas no se propaguen de manera totalmente independiente.

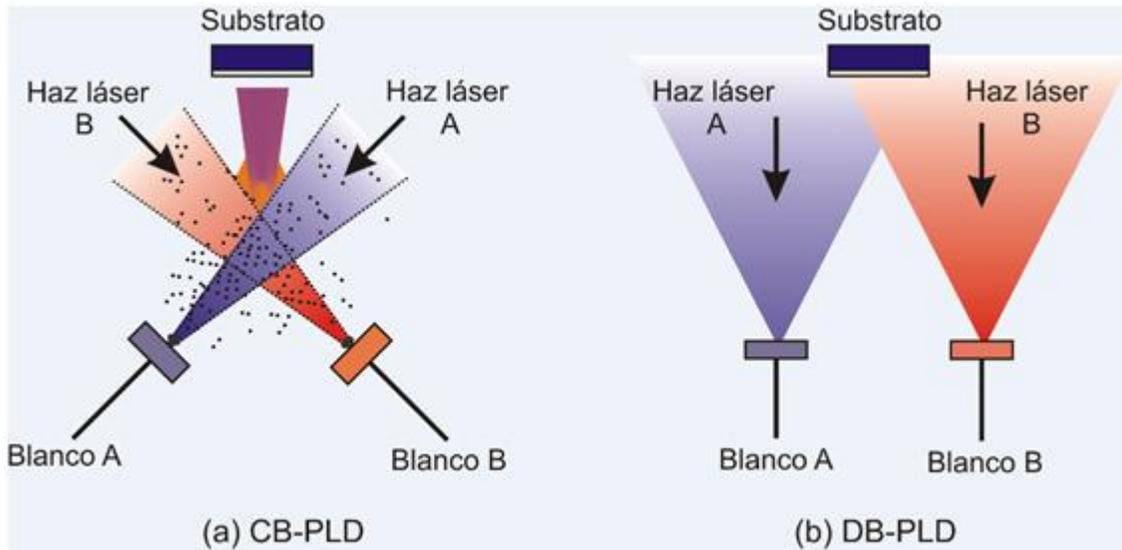


Figura 3. a) Principio de operación de las técnicas de depósito: a) CB-PLD b) DB-PLD.

Si ambos láseres se sincronizan de forma tal que la salida de sus pulsos láser sea simultánea, las plumas del plasma se intersecan entre sí alrededor del eje de simetría del sistema. Si la densidad local del plasma en la región de intersección es suficientemente alta y las componentes del momento horizontal de ambas plumas láser se compensan entre sí, el flujo del plasma resultante puede ser desviado hacia el sustrato.

Las pesadas macropartículas eyectadas desde los blancos o condensadas en las primeras etapas de la evolución del plasma no serán desviadas ya que su velocidad es mucho más pequeña comparada con la velocidad del plasma. Estas partículas entran a la región de intersección posteriormente al núcleo del plasma, cuando la densidad local del plasma y su propia concentración son muy bajas para inducir colisiones y proporcionar suficiente momento de transferencia en la dirección del sustrato.

La condición para el momento horizontal se cumple automáticamente en el caso de que los 2 blancos sean del mismo material y las condiciones de ablación láser en ambos blancos sean las mismas. Sin embargo, los materiales del blanco no tiene que ser necesariamente los mismos. Una opción interesante de CBPLD consiste en la posibilidad de ablacionar dos diferentes materiales, que se pueden mezclar cuando las 2 plumas láser colisionan y depositarse en el sustrato posteriormente.

## Capítulo 2. Desarrollo experimental

### 2.1 Sistema de depósito y variables de depósito.

En la figura 4 se presenta el esquema del arreglo experimental utilizado para el depósito de películas delgadas de ZnO y ZnO:Mn por medio de la técnica PLD. El sistema de vacío, conectado directamente a la cámara de depósito, consiste en una bomba turbomolecular y una bomba mecánica. La bomba mecánica puede proporcionar un bombeo de apoyo a la bomba turbomolecular como se muestra en la figura 4. La presión dentro de la cámara, al ser evacuada por la bomba turbomolecular, se mide mediante un sistema que combina dos sensores: medidor de presión tipo pirani y medidor de ionización de cátodo caliente, ambos conectados a un controlador de vacío MKS modelo PDR900 Series 900. En adición a estos sensores, un medidor de presión capacitivo (baratrón) está conectado a la cámara para medir la presión del gas ambiente. Este medidor funciona en un intervalo de presión de 0.1 mTorr hasta 1 Torr y tiene como ventaja que su funcionamiento es independiente del tipo de gas. En este trabajo este medidor se utilizó para controlar la presión del gas O<sub>2</sub> durante el depósito de las películas. Para introducir gas O<sub>2</sub> dentro de la cámara se utilizó un controlador de flujo másico generando así un flujo continuo de gas, el controlador trabajó de manera simultánea con el sistema de vacío manteniendo una presión constante durante el depósito.

La configuración utilizada para crecer películas delgadas de ZnO:Mn mediante la técnica DB-PLD se explica a continuación.

La cámara de depósito con algunos de sus componentes principales se muestra en la figura 5, esta cámara está hecha de acero inoxidable debido a los requerimientos de alto vacío para el depósito de películas delgadas por la técnica PLD. La cámara de depósito cuenta con:

- Porta blanco: En donde es posible colocar una o dos muestras pequeñas (de ~2.5 cm de diámetro cada uno de ellos). Un motor está conectado al porta blanco con el fin de rotar la muestra y evitar el deterioro de los blancos al irradiar siempre en el mismo punto.
- Porta substratos: Cuenta con un atravesador que permite variar la distancia entre el blanco y el sustrato. El porta sustrato se conecta a un horno con el fin de calentar el sustrato durante el depósito.
- Ventanas de cuarzo: Permiten la entrada de los pulsos láser de alta potencia.
- Entrada para gases: Permite hacer los depósitos bajo atmósferas de aire controladas.
- Salidas y conexiones hacia el sistema de vacío.

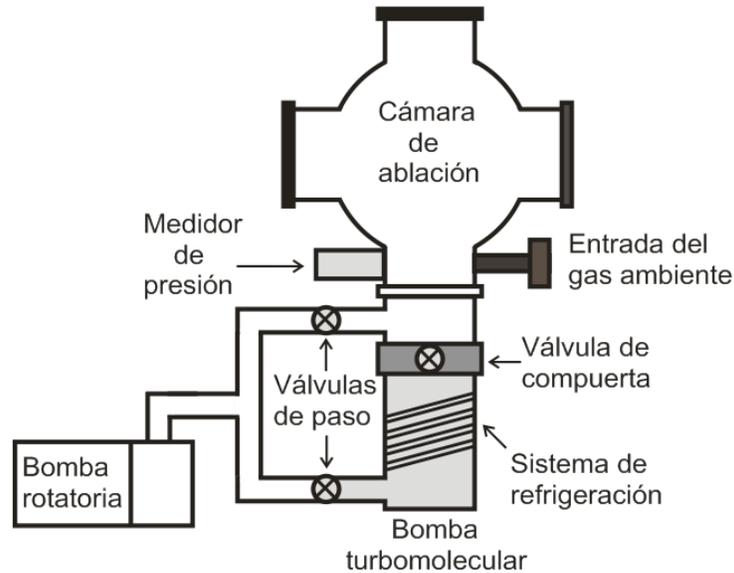


Figura 4. Arreglo experimental.

Se utilizó un láser excímero, emitiendo a 248 nm con duración de pulso de 30 ns, fue utilizado para hacer ablación sobre el blanco de ZnO. Para ablacionar el blanco de Mn se utilizó un segundo láser Nd:YAG, emitiendo en su longitud de onda fundamental (1064 nm) con una duración de pulso de 8 ns, tal y como se muestra en la figura 6. El crecimiento de las películas delgadas de ZnO sin el elemento dopante se realizó con la misma configuración manteniendo el láser Nd:YAG apagado.

El haz láser excímero incide sobre un espejo que redirige su trayectoria hacia una de las ventanas de cuarzo de la cámara de vacío. Antes de atravesar esta ventana, el haz incide en una lente plano convexa de 50 cm de distancia focal, enfocando al haz sobre la superficie del blanco de ZnO.

De manera similar el haz láser Nd:YAG sigue una trayectoria, mostrada en la figura 5, ayudado de dos espejos que se interponen en su camino para dirigirlo hacia una de las ventanas de la cámara de vacío. Antes de incidir sobre la ventana, el haz atraviesa una lente plano convexa de 50 cm de distancia focal que enfoca al haz láser sobre la superficie del blanco de Mn.

Ambos láseres están conectados al generador de pulsos con retardo variable de manera que el disparo de inicio de ambos puede ser controlado. De este modo los láseres están sincronizados entre sí, es decir los pulsos son simultáneos y además se puede introducir un retardo fijo entre ambos.

Las componentes y el funcionamiento de los aparatos anteriormente mencionados se describen en la sección 2.1.2.

La configuración blanco-substrato diseñada especialmente para este experimento se muestra en la figura 6 con dos vistas: superior y lateral.

Los blancos utilizados en este trabajo son comerciales con un grado de pureza de 99.999% (Kurt J. Lesker).

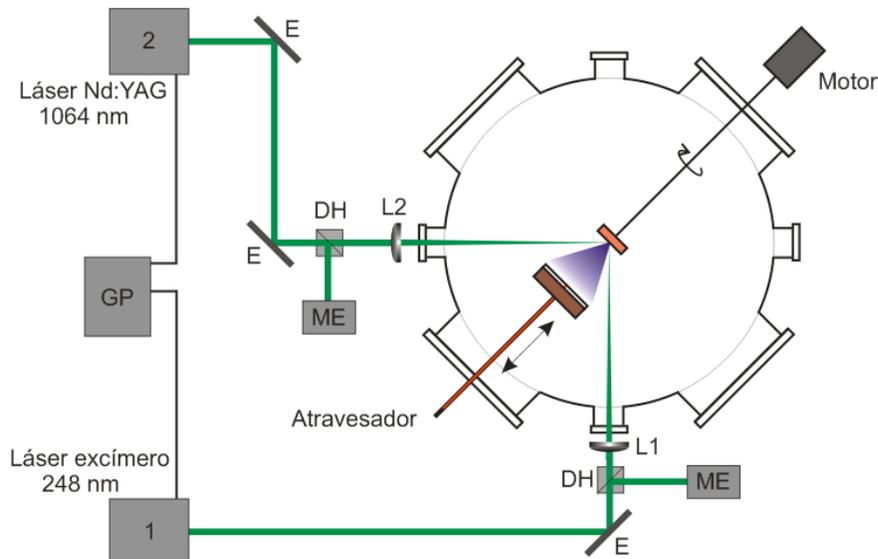


Figura 5. Vista superior de la configuración de los láseres y la cámara de depósito. DH: Divisor de haz, ME: Medidor de energía, L1: Lente 1, L2: Lente 2, E: Espejo, GP: Generador de pulsos con retardo variable.

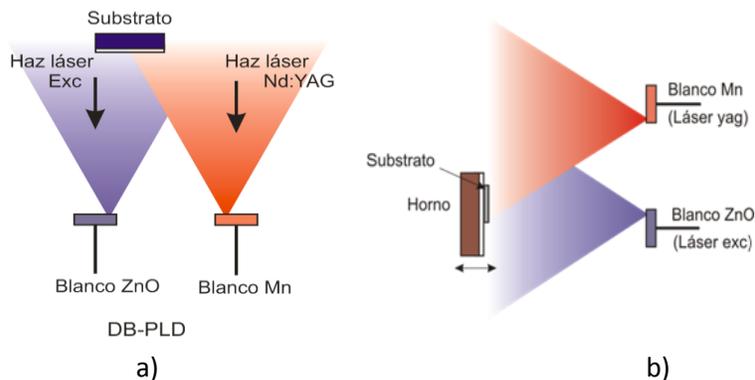


Figura 6. Configuración blanco-substrato. a) Vista superior b) Vista lateral.

Como se explicó en el capítulo 1, las características de las películas depositadas por PLD dependen de numerosas variables experimentales, algunas de las cuales ya han sido mencionadas en esta sección como son: distancia entre blanco y sustrato, presión del gas  $O_2$  y retardo entre láseres. A continuación se mencionan los intervalos utilizados en los parámetros de esta particular configuración experimental.

- Distancia blanco-substrato.

La distancia entre el blanco y el sustrato colocados paralelamente entre sí (figura 6) fue de 4 y 4.5 cm. Esta distancia puede ser modificada gracias a un atravesador que está conectado al horno y que permite mover el horno en el eje x. Este atravesador mueve a su vez el sustrato que está colocado sobre el horno (figura 6.b), acercándolo o alejándolo del blanco según se requiera.

- Distancia entre blancos.

La distancia entre el centro del blanco de Mn y el centro del blanco de ZnO, así como la distancia entre los puntos focales de ambos láseres (láser excímero y Nd:YAG) fue de  $1.8 \pm 0.05$  cm.

- Presión del gas ambiente ( $O_2$ ).

De acuerdo a la literatura [26,27] para lograr el crecimiento de películas delgadas de ZnO por la técnica PLD es necesario ablacionar un blanco de ZnO e introducir una atmosfera de gas  $O_2$  dentro de la cámara de depósito. El flujo de gas  $O_2$  que entra a la cámara de depósito se controla a través de un controlador de flujo másico y la presión generada por este flujo dentro de la cámara se mide con el medidor de presión baratrón.

La presión del gas ambiente es una variable que fue cambiada a lo largo de este trabajo para conocer la presión de  $O_2$  más adecuada para la obtención de películas delgadas de ZnO cristalinas.

- Temperatura de depósito.

La temperatura de los depósitos se mantuvo constante a  $400^\circ\text{C}$ . La temperatura se controló por medio de un horno el cual puede alcanzar temperaturas de hasta  $900^\circ\text{C}$ . El sustrato se encuentra fijo sobre el horno, de esta manera se busca garantizar que la temperatura del sustrato esté muy próxima a la temperatura que se mide en el horno.

La medición de la temperatura del horno se hace por medio de un termopar tipo K, en la posición más próxima posible a la posición del sustrato.

El controlador de la temperatura utiliza una rampa para llegar a la temperatura deseada y el horno tarda alrededor de 5 minutos en estabilizarse una vez que está a una temperatura muy próxima a la deseada.

- Tiempo de depósito y frecuencia del láser durante el depósito.

Debido a que el espesor de las películas depositadas está en función del número de pulsos del láser, es necesario tener un control de esta variable durante el depósito. Para controlar esta variable basta saber la frecuencia del láser y multiplicarlo por la duración del depósito. La duración debe darse en segundos.

Así al fijar la frecuencia del láser en 10 Hz y hacer depósitos de una hora, en este trabajo se mantuvo fijo el número de pulsos en 36,000.

- Retardo entre láseres.

El retraso entre láseres se hizo por medio de un generador de pulsos con retardo variable. Este aparato permite controlar el tiempo de retraso entre los pulsos al conectar los láseres a los canales del generador para que comiencen a emitir pulsos de acuerdo a lo que el usuario programe en él.

En este trabajo el láser excímero se conectó al canal E y el láser Nd:YAG se conectó al canal F. Para introducir un retardo entre los láseres se programa que el canal F sea disparado en un intervalo de tiempo, el deseado, antes que el canal E. Para sincronizar los láseres, el canal F es disparado aproximadamente  $170 \mu\text{s}$  antes que el canal E. Esto se debe a que cada uno de los láseres utilizados tiene un retraso interno de disparo, esto es, el tiempo que toma desde que recibe la señal de disparo

hasta la emisión. Este tiempo es diferente para cada modelo y debe ser tomado en cuenta para la sincronía.

Para verificar el retardo entre pulsos se utilizaron dos fotodiodos de respuesta rápida (~1 ns) conectados a un osciloscopio, para detectar la radiación emitida por los dos láseres por medio de divisores de haz. Cada divisor de haz se colocó en el camino del haz láser Nd:YAG y del haz láser excímero, de manera que el osciloscopio recibe la señal de cada pulso láser en tiempo real. Dos pulsos son observados en la pantalla del osciloscopio, el retraso entre ambos debe por tanto corresponder al retraso entre los láseres inducido por el generador.

- Energía de los láseres.

La energía del láser Nd:YAG es controlada por medio de la tensión del láser, este parámetro puede ser controlado y modificado en la interfaz del mismo láser. La energía es proporcional a la tensión y puede ser medida con un medidor de potencia en el intervalo adecuado. En este trabajo se midió la energía del láser Nd:YAG con un medidor de potencia láser Scientech 364, en la frecuencia de 10 Hz. Con el fin de mantener la reproducibilidad del experimento, fue necesario medir la energía del haz láser al inicio y al final de cada depósito para verificar que la energía se mantuviera constante a lo largo de todo el depósito.

La energía del láser Nd:YAG fue cambiada a lo largo de las diferentes etapas de este trabajo para estudiar la relación que existe entre la energía del láser incidente en el elemento dopante y la concentración del elemento dopante en la película.

La energía del láser excímero puede ser variada y controlada directamente desde la misma interfaz del láser, por lo que solo hace falta conocer la energía necesaria en el depósito para introducirla en la interfaz.

Para corroborar que la energía que se le pide al láser es la que está entregando es conveniente medirla también a través de un medidor externo. En este trabajo la energía del láser excímero se midió a través del medidor de energía (Lab Master, Coherent, Ultima, Mod LM-P2) y se encontró concordancia con lo indicado en la interfaz.

Se utilizaron diferentes valores de energía del láser excímero para el depósito de las muestras a lo largo de este trabajo.

Los substratos utilizados para los depósitos fueron placas de vidrio corning y silicio (100) tipo N. A ambos substratos se le colocó un escalón de silicio para medir posteriormente el espesor de las películas. El substrato de vidrio corning permite hacer análisis de transmitancia a las películas depositadas. Además de este análisis se realizaron estudios de difracción de rayos X a las películas depositadas sobre vidrio. Mientras que a las películas depositadas sobre substratos de silicio se les realizaron análisis de espectroscopía por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*) y se obtuvieron imágenes con el microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*). La descripción de estas técnicas de caracterización se presenta en la sección 2.1.2.

## 2.2. Equipo experimental.

### 2.2.1 Láseres y retardo entre láseres.

#### LÁSER EXCÍMERO

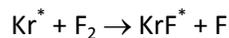
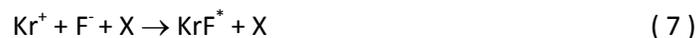
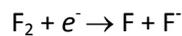
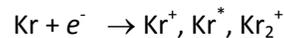
Los láseres de tipo excímero son un grupo de láseres pulsados que incorporan las transiciones electrónicas con moléculas de vida corta. Estos láseres consisten usualmente de una combinación de gases raros (Ar, Kr, o Xe) con átomos halógenos (F, Cl, Br o I). La palabra excímero es una contracción de la frase “*dímero excitado*”.

La molécula excímero existe solo como una molécula excitada debido a que en el estado base tiene un tiempo de vida demasiado pequeño (del orden de  $10^{-13}$  s) a causa de la fuerza repulsiva entre los dos átomos de la molécula en su estado base, como se muestra en la figura 7. La alta tasa entre el tiempo de vida del estado excitado y el tiempo de vida del estado base, hacen del excímero un medio activo ideal para el láser ya que la inversión de población es fácil de alcanzar.

Los láseres de excímero emiten típicamente dentro del intervalo ultravioleta, aunque algunos operan en el espectro visible. Las principales transiciones de los láseres de excímero dependen del medio activo, por ejemplo XeF a 355nm, XeCl a 308 nm, KrF a 248 nm, ArF a 193 nm y F<sub>2</sub> a 153 nm.

Debido a que el estado base de las moléculas de excímero no es estable, no es posible producirlas en un estado excitado por bombeo directo del estado base, por lo que es necesario utilizar bombeo indirecto el cual se explicará a continuación para el caso de un láser excímero con un medio activo de KrF.

Las moléculas excímero KrF son formadas por la mezcla gaseosa, a altas presiones, de los elementos que la componen y otros elementos como He y Ne (que actúan como gases reguladores). La energía necesaria para generar especies excitadas (electrónicas y/o iónicas) dentro del gas es transferida por una descarga eléctrica de alto voltaje que provoca una excitación tipo avalancha. Las especies así excitadas reaccionan químicamente al colisionar entre ellas y producen las moléculas excímero, como se muestra en ec.(7), donde \* denota las especies electrónicamente excitadas y X denota un tercer cuerpo.



Cuando las moléculas excímero se han formado decaerán por emisión espontánea y/o procesos colisionales emitiendo radiación UV. La molécula excímero tiene un tiempo de vida de  $\sim 2.5$  ns por lo

que para conseguir energías de algunos cientos de mJ en cada pulso láser, se requiere una densidad de población de excímeros del orden de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Al emitir radiación y volver a su estado base la molécula se disocia y produce átomos, de esta manera el proceso se repite cuando se produce la siguiente descarga en el medio.

El medio activo de un láser excímero consiste en un tubo cuya dimensión esta típicamente entre 0.5 y 1 m de largo y el cual contiene la mezcla de gases. Cuenta con una configuración de descarga transversal, estos es, electrodos transversales largos colocados paralelos entre sí y separados por unos centímetros, entre los cuales se aplica un alto voltaje a través de un circuito. El circuito consta de un condensador, un tubo tiratrón de baja inductancia y una fuente de voltaje de alrededor de 40 kV colocados como se muestra en la figura 7. Para disparar el láser, se activa el tiratrón, poniendo en cortocircuito al condensador. De esta manera, la corriente fluye desde el condensador a través del tubo, donde ocurre la descarga.

### LÁSER Nd:YAG

Actualmente los láseres que utilizan materiales de estado sólido como medio activo, debido a sus excelentes propiedades para lograr la inversión de población, son llamados láseres de estado sólido. Los medios activos de estos láseres consisten generalmente en materiales cristalinos en los cuáles iones atómicos específicos son incrustados para actuar como especies emisoras de láser<sup>2</sup>. Los materiales huéspedes deben ser naturalmente transparentes a la longitud de onda del láser para evitar la absorción de la luz dentro del medio activo. Los iones incrustados son escogidos por sus propiedades de radiación específicas al ser incrustados dentro del material huésped.

Los láseres de estado sólido utilizan el bombeo óptico para producir la población de estados excitados, esto se puede hacer a través de una lámpara de descarga (*flashlamp*) o un láser de bombeo.

Es deseable que el tiempo de vida de los estados excitados esté dentro de unos cuantos microsegundos a varios milisegundos para que una gran población de estados excitados pueda acumularse durante el proceso de bombeo.

Los láseres Nd:YAG entran dentro de esta categoría de láseres y consisten en iones dopantes de neodimio  $\text{Nd}^{3+}$  (añadidos al material huésped en la forma de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) dentro de una barra de granate de aluminio e itrio ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), la cual tiene bandas de absorción en intervalos de 570 a 600 nm, 730 a 760 nm, 790 a 820 nm, y 860 a 890 nm.

### GENERADOR DE PULSOS

La función principal de un generador de pulsos es forzar un cambio de estado momentáneo en un nodo de un circuito. Los aparatos más sofisticados emplean técnicas de comparación para detectar el estado del nodo antes de aplicar un pulso de nivel lógico opuesto.

La característica primordial de estos equipos electrónicos es generar un pulso o un tren de pulsos. Un pulso esta descrito por varios parámetros, a saber, el retardo respecto a una referencia interna del instrumento, duración o anchura, transiciones o tiempos de subida y de bajada, y periodo.

---

<sup>2</sup> Las especies emisoras de láser son los iones incrustados en el material cristalino.

Un generador de pulsos permite, por tanto, el control de la tasa de repetición del pulso, el ancho, el retardo y la amplitud del pulso. Los modelos más sofisticados de generadores de pulso permiten también el control sobre el tiempo de subida y caída del pulso. Los generadores son utilizados en experimentos y en cuestiones relacionadas al procesamiento y control de señales, donde el cronometraje electrónico de uno o varios eventos con respecto a un tiempo de referencia común es necesario. Un generador de pulso puede iniciar una secuencia de eventos o ser el disparo de referencia para otro evento.

Los generadores de pulsos pueden utilizar técnicas digitales, técnicas analógicas, o una combinación de ambas para formar los pulsos de salida. Por ejemplo, la tasa de repetición del pulso y la duración pueden ser controlados digitalmente, pero la amplitud del pulso y la subida y bajada pueden ser determinados por circuitos analógicos en la etapa de salida del generador. Los generadores de pulsos son generalmente de un solo canal, para producir múltiples pulsos, estos generadores de pulso simple tendría que ser conectados en serie o en paralelo.

Una nueva familia de generadores de pulso puede producir múltiples canales de anchura, retraso y salida independiente. Estos son los llamados generadores de pulso digitales (DG por sus siglas en inglés *Digital Generator*) los cuales son útiles en la sincronización, el retraso y la activación de múltiples dispositivos por lo general con respecto a un evento. Este tipo de equipos es capaz de combinar varios canales en uno solo con el fin de resumir los resultados en un solo canal para crear trenes de pulsos más diversos.

En este trabajo se utilizó un generador de pulso digital marca BNC modelo 575 multicanal con una resolución de 250 ps. Cada canal tiene su ancho y retraso y el modelo utilizado tiene un total de 8 canales. En este generador es posible utilizar un canal como el disparo de referencia para otros canales.

### 2.2.2. Sistema de Vacío.

#### BOMBA MECÁNICA

Una bomba mecánica funciona en el régimen de bajo vacío y debido a su funcionamiento se encuentran dentro del grupo de bombas de desplazamiento positivo. Este grupo de bombas manipulan el gas usando movimientos mecánicos repetitivos y válvulas sincronizadas para empujar hacia afuera el gas del interior de un depósito. Los movimientos mecánicos provienen de la fuerza centrífuga que se imprime a las paletas del rotor. Las componentes de una bomba mecánica desplazan el gas desde la entrada hasta la salida de la bomba en cantidades discretas y con altas tasas de repetición.

Una bomba mecánica consiste de un estátor, inmerso en aceite, que contiene una cámara cilíndrica de bombeo en la cual está montado un rotor como se muestra en la figura 10. Por medio del rotor las paletas deslizantes son empujadas y giran alrededor del estator haciendo contacto con las paredes del estator.

El funcionamiento de la bomba mecánica se puede describir brevemente en los cuatro pasos que se muestran en la figura 11. El primero de ellos es la inducción, en esta etapa la paleta que se encuentra

en la posición mostrada en la figura 11.a induce al aire proveniente del depósito a bombear a entrar a la cámara de bombeo. El volumen total disponible para el gas que entra aumenta, provocando la expansión de éste para ocupar todo el volumen disponible. En el siguiente paso, el aislamiento, la paleta sigue moviéndose al girar a través del estator hasta rebasar el punto de entrada del gas, aislándolo del depósito a bombear. Después de este paso viene la compresión del gas dentro de la cámara de bombeo al reducir el volumen disponible y aumentando de este modo tanto la presión como la temperatura del gas. En la última etapa, llamada escape, la presión del gas es suficientemente alta para abrir la válvula de escape de manera que el aire es expelido.

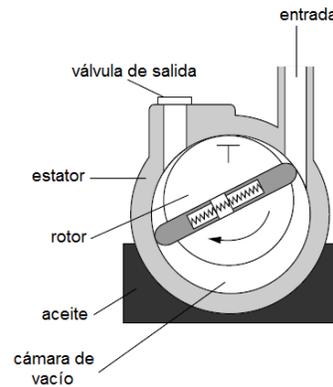


Figura 10. Esquema de una bomba rotatoria

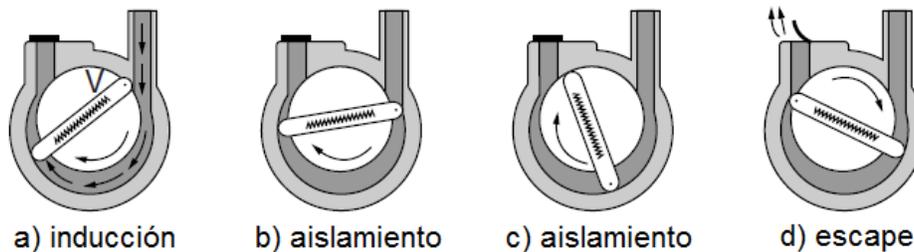


Figura 11. Etapas del funcionamiento de una bomba rotatoria.

#### BOMBA TURBMOLECULAR.

La bomba turbomolecular debido a su funcionamiento se clasifica dentro de las llamadas bombas de transferencia de momento y funciona en el régimen de alto vacío ( $10^{-5}$  T a  $10^{-7}$  T).

Las principales componentes de una bomba turbomolecular son: motor, alabes del rotor, ensamble de alabes del estátor y cojinetes como se muestra en la figura 12.a.

En una bomba turbomolecular las álabes o paletas, las cuales tienen una ligera inclinación como se muestra en la figura 12.b, giran a altas velocidades. Esto debido al rotor centrado en la bomba de vacío que gira a más de 10,000 rpm dotando a las paletas rotantes de velocidades comparables con las velocidades de las moléculas.

Al entrar dentro de la bomba de vacío las partículas pueden interactuar con ellas mismas o bien con las paletas del rotor.

De cualquier forma las partículas que entran a la cámara quedan atrapadas entre las paletas rotantes y las paletas estacionarias del disco. El objetivo del arreglo de álabes es modificar la trayectoria de las

moléculas del gas entrante, dándoles una componente directa a su movimiento, a modo de lograr un flujo macroscópico en la misma dirección de bombeo (es decir, hacia afuera de la cámara de vacío). Se trata de lograr que el movimiento de las moléculas no sea ya aleatorio, sino que exista una pequeña tendencia a moverse en una dirección en particular antes de interactuar con otra partícula. Este tipo de bombas requiere del apoyo de una bomba rotatoria para evacuar las moléculas.

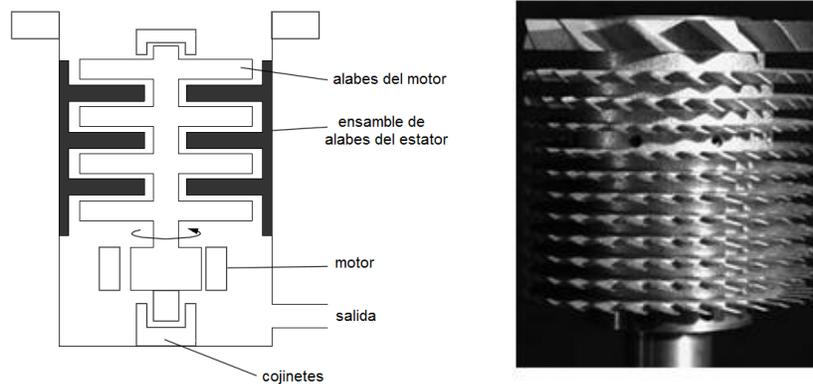


Figura 12. Bomba turbomolecular: a) Sus elementos b) Álabes o paletas.

### 2.2.3. Control y medición de la presión dentro de la cámara.

#### MEDIDOR DE PRESIÓN TIPO PIRANI

El medidor de *Pirani* es un sensor de conductividad térmica, diseñado en 1906, que nos da una medida de la presión de un gas.

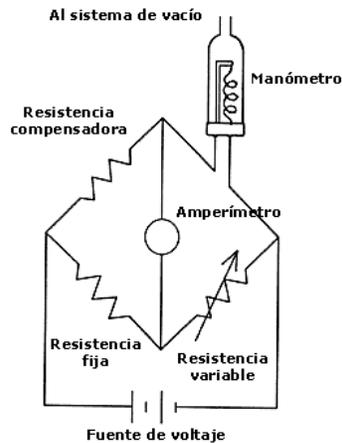
Este dispositivo consta de un filamento metálico suspendido en un tubo que se conecta al sistema de vacío (de donde proviene el gas a medir) y a un circuito<sup>3</sup> con una fuente de voltaje o corriente constante como se muestra en la figura 13. El filamento es calentado eléctricamente y su resistencia será proporcional a su temperatura. Al ser calentado este alambre tiene 3 formas de perder energía térmica:

- Por conducción térmica a través del gas.
- Por radiación a las superficies de los alrededores.
- Por pérdida final de los soportes.

A presión atmosférica, las moléculas que llegan al tubo desde la cámara de vacío chocan con el filamento y remueven parte de su energía térmica. Conforme disminuye la presión del gas en la cámara, se reduce el número de moléculas de gas y por tanto los choques con el filamento también. Cuando esto sucede la temperatura del filamento aumenta y por tanto también cambia su resistencia. Al utilizar un alambre de tungsteno u otro material cuya resistencia varíe mucho con la temperatura es posible medir la variación de la resistencia en el alambre con un circuito simple como el que se muestra en la figura 14.

<sup>3</sup> Conocido como puente de Wheatstone, se utiliza para medir resistencias desconocidas mediante el equilibrio de los brazos del puente. El circuito está constituido por cuatro resistencias que forman un circuito cerrado, siendo una de ellas la resistencia bajo medida.

La pérdida de energía térmica por radiación y la pérdida final de los soportes actúan como señales de error y determinan el límite de baja presión del sensor. Al optimizar los parámetros como la longitud y el diámetro del alambre, la emisividad y la conductividad térmica, y la temperatura del alambre, es posible disminuir la pérdida final de los soportes y los errores de medición debido a la radiación. De este modo, a partir de la conductividad térmica de un gas, se puede determinar su presión. Cabe mencionar que este tipo de detectores son útiles para presiones en el intervalo de  $1 \times 10^{-3}$  hasta 1,000 Torr.



Figuran 13. Medidor tipo Pirani.

#### MEDIDOR DE IONIZACIÓN DE CATODO CALIENTE

Los sensores de ionización de cátodo caliente constan básicamente de un filamento (cátodo), una rejilla y un colector (de iones). Estos sensores utilizan electrones termoiónicos (emitidos desde un filamento caliente) para crear los iones. Su funcionamiento se puede explicar de la siguiente manera: cuando se hace pasar una corriente por el filamento, éste emite electrones que golpean la rejilla; la rejilla a su vez emite rayos X suaves y de esta forma se provoca la fotoemisión de electrones de átomos o moléculas del gas que está adentro del dispositivo. Por consiguiente se forman iones positivos que son acelerados a un electrodo colector donde crean una corriente eléctrica en un circuito que incluye un electrómetro, como se muestra en la figura 14.

En un gas a baja presión (menor a  $10^{-4}$  torr), el número de iones positivos (corriente eléctrica) producidos por el paso de una corriente de electrones es linealmente proporcional a la densidad de las moléculas del gas. Una medición de la corriente de iones es una medición de la presión a una temperatura dada. La respuesta a los cambios de presión es prácticamente instantánea.

El número de ionizaciones hechas por un electrón que pasa a través de un gas, depende del tipo de gas y de la energía cinética de los electrones. Estudios realizados acerca de la ionización en diferentes gases dieron como resultado que la mayor probabilidad de ionización para casi todos los gases ocurre alrededor de los 150 volts, por esta razón, la energía de los electrones en un medidor de este tipo se fija en 150 volts.

Los medidores de ionización por cátodo caliente fabricados hasta 1950 podían medir valores de la presión de aproximadamente  $10^{-8}$  torr. La modificación hecha en ese año al medidor de ionización de cátodo caliente permite medir presiones menores que  $10^{-8}$  torr.

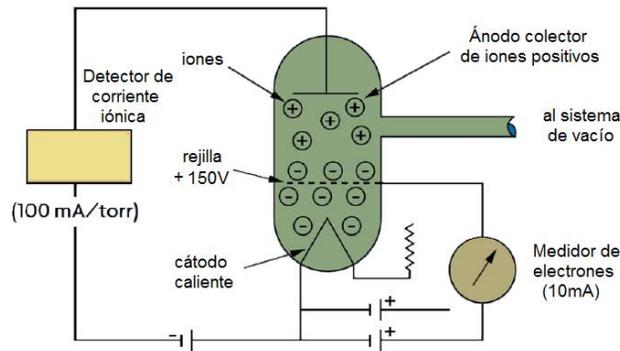


Figura 14. Medidor de ionización de cátodo caliente.

#### MANÓMETRO DE CAPACITANCIA.

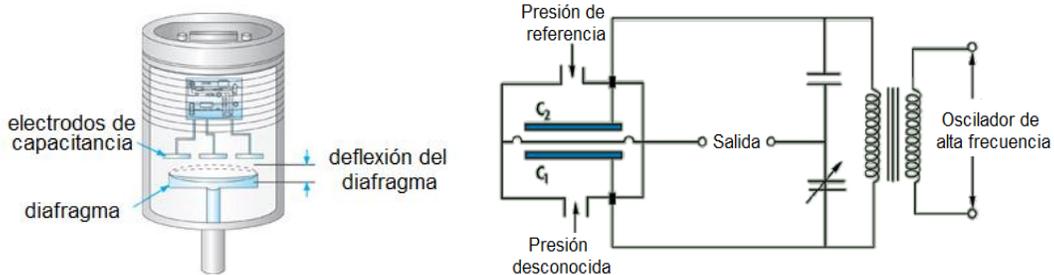
El manómetro de capacitancia, también llamado baratrón, es ampliamente utilizado por ser un medidor de presión que no depende de la naturaleza del gas<sup>4</sup>. Esto último junto con el hecho de tener un intervalo de operación conveniente, desde presión atmosférica hasta  $10^{-3}$  mbar, le hace muy útil para algunos sistemas de depósito de películas delgadas. Su funcionamiento se explica de la siguiente manera: un diafragma en tensión como el que separa dos regiones a presiones distintas  $P_1$  y  $P_2$  produce una desviación de la membrana de separación. El valor de esta desviación depende de la diferencia de presiones, del radio de la membrana y de la tensión del material y no depende de la naturaleza del gas. Si se disminuye la presión en una de las regiones, hasta un valor de 1000 veces menor al de la presión mínima medible, se convierte en un manómetro absoluto. La deflexión de la membrana puede medirse bien por medios mecánicos o electrónicos. En el segundo caso el manómetro recibe el nombre de manómetro de capacitancia. En este tipo de manómetros la deflexión de un diafragma metálico tensionado y delgado que separa una presión conocida de una desconocida determina la diferencia de presión entre ambos volúmenes usando la capacitancia eléctrica entre el diafragma y algunos electrodos fijos.

El lado que contiene la presión de referencia (conocida) contiene un montaje de electrodos ubicados en una cavidad sellada al alto vacío. Cuando el diafragma se curva, la capacitancia entre el diafragma y el montaje de electrodos cambia. El cambio en la capacitancia es medido en un circuito oscilatorio que se muestra en la figura 15 y se convierte a una frecuencia proporcional a la deflexión. Estos manómetros son muy precisos, típicamente el 1% de su escala.

Si bien todos los tipos de medidores de presión son afectados por cambios en la temperatura ambiente, las fuentes de error debido a otros factores son mucho más grandes, por lo que los

<sup>4</sup> A diferencia de los dos medidores de presión explicados anteriormente (los cuales dan una lectura de presión que es sensible al tipo de gas) el manómetro de capacitancia mide la presión verdadera de un gas (fuerza/área).

cambios de temperatura son ignorados. En contraste, los manómetros de capacitancia son muy sensibles a los cambios de temperatura debido a la sensibilidad en los desplazamientos de la membrana. Como consecuencia los cambios de temperatura son una fuente de error crítica.



### CONTROLADOR DE FLUJO MÁSIKO

Un controlador de flujo másico (MFC) es un dispositivo utilizado para medir y controlar el flujo de fluidos y gases. Los controladores pueden ser analógicos o digitales. Un controlador de flujo digital está usualmente capacitado para controlar más de un tipo de fluido o gas mientras que un controlador analógico está limitado al fluido o gas para el cuál fue calibrado.

Las principales componentes de un controlador de flujo de masa son: puerta de entrada, puerto de salida, sensor de flujo másico y una válvula de control proporcional. Un MFC está equipado con un circuito cerrado de control al cuál se le da una señal de entrada por el operador (un circuito externo o computadora) que se compara con el valor de la señal del sensor de flujo de masa y ajusta la válvula proporcional de manera conveniente para alcanzar el flujo requerido. La tasa de flujo es especificada como un porcentaje de su escala total de calibración y se suministrara a la MFC como una señal de voltaje.

Los controladores de flujo másico requieren que el gas suministrado este en un intervalo específico de presión. Bajas presiones causarían una falta de gas en el MFC y este puede fallar en alcanzar el valor de flujo requerido. Altas presiones pueden causar tasas de flujo erráticas.

En este trabajo se utilizó un controlador MKS modelo Mass-Flo® Series Mass Flow Controller.

#### 2.2.4. Sistema de calentamiento.

### HORNO

Los calentadores de sustratos de ultra - alto y alto vacío, ampliamente utilizados dentro del área de materiales, fueron diseñados desde hace varias décadas basándose en la tecnología de lámparas de cuarzo. Su diseño es compatible con atmósferas de oxígeno y son construidos con lámparas de alta potencia, de fácil mantenimiento y que operan por periodos de vida largos.

En este trabajo se utilizó un horno de lámpara de cuarzo mediante el cual el sustrato alcanza la temperatura deseada durante el depósito. El horno entrega hasta 6000 Watts de energía radiante para sustratos fijos o rotantes que permiten a los sustratos alcanzar temperaturas de hasta 850°C en sustratos rotantes y 1000°C en sustratos fijos (configuración usada en este trabajo). El diseño de este equipo permite una contención de calor eficiente, minimizando el calentamiento secundario

de otros componentes además de lograr uniformidad de temperatura en el sustrato. Las lámparas utilizadas en este horno tienen un tiempo de vida promedio de 2,000 horas.

Para el uso de este equipo es necesario utilizar un sistema de enfriamiento, en este trabajo se utilizó un sistema de refrigeración con agua.

En este trabajo se utilizó un horno marca AJA modelo SHQ-F-FIXED SUB. HEATERS/RAPID ANNEAL/O(2) FURNACE, y un controlador de marca AJA modelo SHQ-15A/25A - PID POWER SUPPLY / TEMP. CONTROLLER. Por medio del controlador es posible medir y controlar la temperatura del horno.

### 2.3. Técnicas experimentales

El análisis de las películas depositadas fue realizado mediante diversas técnicas de caracterización.

La estructura cristalina de las películas fue analizada por difracción de rayos X (D8 Advance Bruker) usando la longitud de onda del Cu  $K_{\alpha 1}$  (0.154056 nm). La topografía de las películas depositadas fue analizada mediante imágenes generadas por electrones secundarios en un SEM (JSM -7600F, JEOL) por sus siglas en inglés *scanning electron microscope*. El contenido del elemento dopante (Mn) en las películas de ZnO fue determinado mediante un análisis de EDS por sus siglas en inglés *energy dispersive spectroscopy*. Para conocer el espesor de las películas depositadas se utilizó un perfilómetro (DEKTAK IIA) con una resolución de 0.5 nm y una longitud de barrido de va desde las 50 micras a los 30 nm. Para determinar el ancho de banda de las películas se utilizó un espectrofotómetro.

A continuación se presenta una breve explicación de las técnicas antes mencionadas.

#### DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés *X-ray diffraction*) es en la actualidad la principal técnica para determinar la estructura cristalina de un material. En 1912 Max von Laue estableció que un cristal se comporta como una rejilla de difracción tridimensional para una radiación incidente de una longitud de onda del mismo orden de magnitud que la distancia interatómica del cristal. Los rayos X utilizados en la técnica XRD tienen una energía de entre 3 y 8 KeV que corresponden a una longitud de onda que está entre 0.15 y 0.4 nm, estas distancias son equivalentes a las distancias interatómicas.

Cuando los rayos X interactúan con una fase cristalina se obtiene un patrón de difracción característico de una estructura particular. El patrón de difracción de una muestra depende de la calidad cristalina del material. Si el material es cristalino, la periodicidad en la distribución atómica origina que la intensidad de la radiación difractada esté restringida a ciertas direcciones, mientras que si el material es amorfo la intensidad dispersada por el arreglo atómico será esparcida en todas direcciones.

La *Ley de Bragg* ec.(8) relaciona la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X y la distancia interplanar  $d$ , definida por los índices  $h, k, l$ , con el ángulo de incidencia  $\theta$  del haz difractado. De esta manera, la ley de Bragg se cumplirá solamente para ciertos ángulos, conocidos como ángulos de Bragg, para los

cuales habrá interferencia constructiva. La interferencia constructiva se da, por tanto, cuando un haz incidente interactúa con una familia de planos atómicos de un cristal separados una distancia  $d$  como se muestra en la figura 16.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (8)$$

El parámetro  $n$  es la diferencia de trayectorias en términos de longitudes de onda, entre ondas dispersadas por planos adyacentes y se conoce como el orden de reflexión.

La difracción por rayos X se realiza en un difractómetro en el cuál los rayos X se producen cuando un haz de electrones de alta energía provenientes de un cátodo impacta sobre un ánodo (blanco) de metal. Los rayos X resultantes emitidos de un ánodo de rayos X están constituidos por líneas características de las transiciones electrónicas de las capas K inducidas en el metal blanco, así como un espectro “blanco” continuo. Para aislar la longitud de onda de radiación  $K_\alpha$  se usa un filtro.

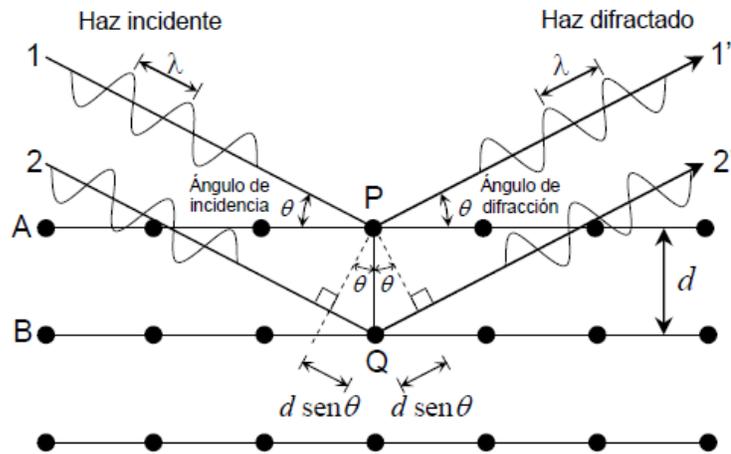


Figura 16. Difracción de rayos-X por un cristal mostrando los planos que satisfacen la ley de Bragg para un ángulo de incidencia  $\theta$ .

### SEM

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés *scanning electron microscope*) utiliza las diferentes señales provenientes de la interacción del haz de electrones con la muestra, para dar información acerca de esta última.

Para obtener una imagen micrométrica de la superficie de un material, el haz de electrones del SEM se enfoca en un punto, con un diámetro de unos cuantos nanómetros, y barre un área determinada de la muestra.

La columna del SEM contiene un cañón de electrones que genera un haz por emisión termoiónica de un cátodo o filamento. El haz se acelera con un potencial eléctrico de 2 a 40kV. La columna posee lentes condensadores y una lente objetiva (magnética) que enfocan el haz de electrones en un punto. El haz de electrones barre una superficie de la muestra mediante bobinas deflectoras de barrido.

Cuando el haz de electrones incide en una muestra ocurren diferentes procesos tales como: generación de electrones secundarios<sup>5</sup>, reflexión de electrones (electrones retrodispersados), emisión de rayos X, emisión de radiación electromagnética en el espectro visible, infrarrojo y ultravioleta, etc. En la figura 17 se presenta un esquema de algunos de los procesos que se llevan a cabo en la interacción de un haz de electrones con una muestra.

Los electrones secundarios, dispersados en cada punto de la superficie de la muestra en donde incide el haz, se colectan por medio de un detector de electrones secundarios el cual genera una señal eléctrica. Esta señal es representada en un tubo de rayos catódicos.

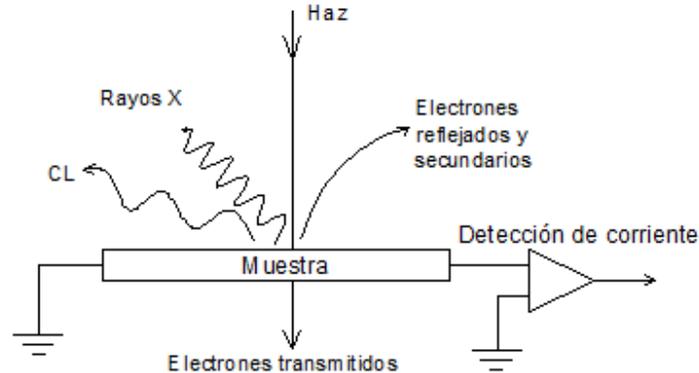


Figura 17. Procesos en la interacción de un haz de electrones con un sólido

#### EDS

En este trabajo se utilizó la técnica de espectroscopía de energía dispersada por rayos X (EDS) para conocer tanto las especies atómicas depositadas en una muestra como el porcentaje atómico en cada una de ellas.

Cuando el haz de electrones del SEM incide sobre una muestra se liberan electrones de las capas internas de los diferentes átomos que la constituyen, por lo que los electrones de las capas superiores ocupan las capas de menor energía disponibles y al pasar de un estado de mayor a menor energía los electrones emiten rayos X.

La energía de los rayos X corresponde a transiciones de energía específicas características de ciertas especies atómicas. Así al medir la energía de los rayos X emitidos se puede conocer los elementos que constituyen la muestra.

En esta técnica se usa un detector semiconductor que convierte la energía de los rayos X incidentes en pulsos de corriente proporcionales a su energía. Estos pulsos se amplifican y digitalizan en una computadora que los almacenará para sumarlos y representarlos como un pico en un espectro con una intensidad correspondiente a la concentración de la especie atómica presente en la muestra.

#### PERFILOMETRÍA MECÁNICA.

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial bidimensional, basada en un estilete o punta fina. La técnica permite, realizando previamente un escalón, la determinación del espesor de todo tipo de recubrimiento (desde 10 nm hasta 2 micras).

<sup>5</sup> Electrones que colisionan inelásticamente

El principio de operación de este equipo es simple: consiste en una fina punta en contacto con la superficie a analizar que realiza un barrido controlado en línea recta. La medida del desplazamiento vertical que se produce en la punta mientras se realiza un barrido lineal, manteniendo constante la fuerza que ésta realiza sobre la superficie de la muestra, se convierten en señales eléctricas y se registran o se grafican.

La realización de barridos sucesivos y paralelos permite componer los resultados para obtener un mapa tridimensional con resolución nanométrica en el eje vertical. Existen numerosas y diferentes puntas para distintas aplicaciones, con radios que van desde 50 nm a 25  $\mu\text{m}$ , y de alta relación de aspecto para la caracterización de zanjas profundas y estrechas.

### ESPECTROFOTÓMETRO

Un espectrofotómetro es un instrumento que tiene la capacidad de manejar un haz de radiación electromagnética, separándolo para facilitar la identificación y cuantificación de su energía. Su eficiencia, resolución, sensibilidad e intervalo espectral, dependerán de las variables de su diseño y de la selección de los componentes ópticos que lo conforman.

Todos los fotómetros, desde los más simples hasta los más sofisticados, poseen tres componentes básicos: la fuente de energía radiante, un filtro o monocromador para aislar una banda estrecha de energía radiante, un detector para medir la energía radiante transmitida a través de la muestra.

El sistema óptico del espectrofotómetro utilizado en este trabajo se muestra en la figura 18. La fuente de radiación consiste en una combinación de una lámpara de descarga de deuterio para el intervalo de longitudes de onda de UV (ultravioleta) y una lámpara de wolframio para el intervalo de longitudes de onda visible y de onda corta del infrarrojo cercano (SWNIR por sus siglas en inglés *short-wavelength infrared*). La imagen del filamento de la lámpara de wolframio se enfoca en la abertura de descarga de la lámpara de deuterio mediante un diseño especial de lámpara con acceso posterior que permite combinar ópticamente ambas fuentes luminosas y compartir un eje común con respecto a la lente de la fuente. La lente de la fuente forma un único haz luminoso colimado. El haz pasa a través del área del obturador/filtro de corrección de dispersión luminosa y a continuación a través de la muestra hasta la lente y la rendija del espectrógrafo. En el espectrógrafo, la luz se dispersa sobre una matriz de diodos mediante una red de difracción holográfica. Esto permite un acceso simultáneo a toda la información de longitudes de onda.

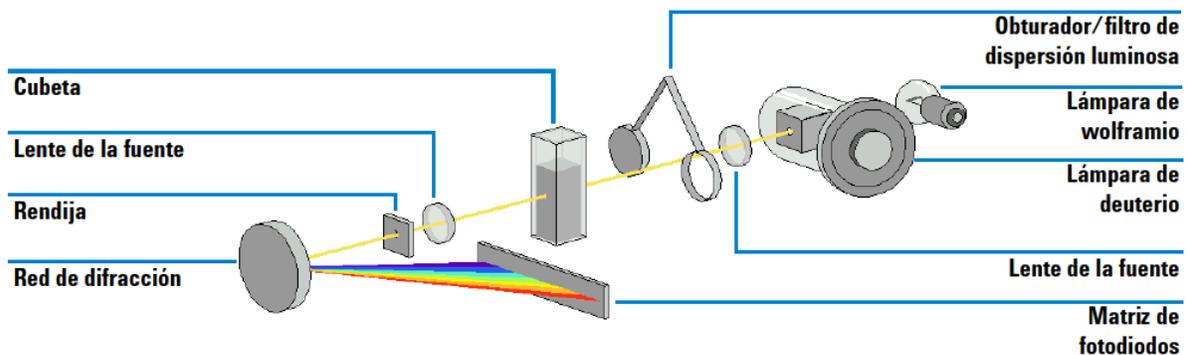


Figura 18. Sistema óptico del espectrofotómetro.

Como consecuencia de la descarga en un gas de deuterio de baja presión, la lámpara emite luz en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 190 y aproximadamente 800 nm. La lámpara de wolframio de bajo ruido utilizada en este equipo emite luz a través del intervalo de longitudes de onda comprendido entre 370 y 1.100 nm.

El haz colimado por la lente pasa posteriormente a través de la muestra (si está presente) y del compartimento de muestra. En su camino, del lente a la muestra, el haz colimado se encuentra con el obturador (accionado electromecánicamente) el cuál se abre para permitir el paso de la luz a través de la muestra con el fin de realizar medidas y se cierra entre las medidas de la muestra para limitar la exposición de la muestra a la luz.

En una secuencia de medida estándar, los espectros de intensidad de la muestra se miden primero sin el filtro y después con el filtro de dispersión luminosa situado en el camino del haz luminoso. Sin el filtro, se mide el espectro de intensidad a través de la totalidad del intervalo de longitudes de onda comprendido entre 190 y 1.100 nm. El filtro de dispersión luminosa es un filtro de bloqueo del 50% a 420 nm. Con este filtro instalado, cualquier luz que se mida por debajo de 400 nm es luz dispersa. Esta intensidad de la dispersión luminosa se resta del primer espectro para aportar un espectro con corrección de dispersión luminosa.

En la cubeta se coloca la disolución (muestra) a estudiar, en caso de que la muestra sea un sólido se utilizan otro tipo de soportes de celda según sea el caso. Todos los soportes opcionales con los que este equipo cuenta se instalan en el compartimento de muestra mediante un mismo sistema de montaje rápido y sencillo.

Finalmente al atravesar la muestra, el haz llega al espectrógrafo. La caja del espectrógrafo está fabricada de cerámica para reducir al mínimo los efectos térmicos. Los componentes principales del espectrógrafo son la lente, la rendija, la red de difracción y la matriz de fotodiodos, con componentes electrónicos en la parte frontal. El intervalo de muestreo medio de la matriz de diodos es de 0,9 nm en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 109 y 1,100 nm. La anchura nominal de la rendija espectral es de 1 nm.

La lente está situada en la carcasa del espectrógrafo y su función es volver a enfocar el haz luminoso colimado una vez que ha pasado a través de la muestra. Posteriormente el haz pasa a través de la rendija, situada en el foco de la lente del espectrógrafo, la cual tiene exactamente el mismo tamaño que uno de los diodos de la matriz de fotodiodos. Al limitar el tamaño del haz luminoso entrante, por medio de la rendija, se asegura que cada banda de las longitudes de onda sólo se proyecte sobre el fotodiodo adecuado.

La matriz de fotodiodos es el núcleo del espectrógrafo. Se trata de una serie de 1.024 fotodiodos y circuitos de control individuales grabados sobre un chip semiconductor. Con un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 190 y 1,100 nm, el intervalo de muestreo nominal es de 0,9 nm. La combinación de dispersión y representación de imágenes espectrales se consigue utilizando una red de difracción holográfica cóncava. Ésta dispersa la luz sobre la matriz de diodos a un ángulo proporcional a la longitud de onda.

Mucha de la información acerca de las propiedades de los materiales se obtiene cuando estos interactúan con radiación electromagnética. Cuando un rayo de luz incide en un material, la intensidad es expresada por la ley de Lambert-Beer-Bouguer [28]:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (9)$$

Cuando esta ecuación se cumple, la intensidad óptica de la onda de luz decae exponencialmente al viajar a través de la película de espesor  $d$ . De la ecuación (9) se sigue que el valor del coeficiente de absorción  $\alpha$  se puede calcular con la ecuación:

$$\alpha(E) = -\frac{1}{d} \ln(T(E)) \quad (10)$$

La absorción fundamental está relacionada a transiciones banda-banda o bien a transiciones de excitones, las cuales están sujetas a ciertas reglas de selección [29]. Las transiciones están clasificadas en varios tipos, de acuerdo a la estructura de bandas del material. El óxido de zinc es un material bien conocido como semiconductor directo, los materiales con ancho de banda directo guardan la siguiente relación entre el coeficiente de absorción y el ancho de banda óptico [30]:

$$(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g \quad (11)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h\nu$  es la energía del fotón y  $E_g$  es el ancho de banda de la película.

### 3. ANÁLISIS DE LAS PELÍCULAS DE ZnO y ZnO:Mn.

En este capítulo se muestran los resultados experimentales de la síntesis y caracterización de las películas ZnO con y sin incorporación de Mn. El esquema experimental y las técnicas de caracterización se han descrito en los capítulos anteriores. Como primer paso fue necesario determinar las condiciones experimentales para depositar películas de ZnO cristalinas. En la primera sección de este capítulo se describen los resultados obtenidos para las películas de ZnO depositadas utilizando dos longitudes de onda (primeramente con el láser Nd:YAG emitiendo en el IR y posteriormente con el láser de excímero en el UV) a diferentes presiones.

En la segunda sección, se describen los resultados obtenidos para las películas de ZnO:Mn. Estos resultados se presentan en tres secciones, de acuerdo a la metodología que se siguió para conseguir un control en la cantidad del elemento dopante al mismo tiempo que se buscaba conservar la estructura cristalina y orientación de las películas delgadas. En cada etapa se modificó una condición de depósito: la energía del láser Nd:YAG, el retardo entre láseres y la presión de gas O<sub>2</sub>.

#### 3.1. Películas de ZnO.

El depósito de películas delgadas de ZnO por PLD está reportado por diversos grupos de investigación, en estos reportes se encuentran distintos valores en los parámetros que afectan a la película depositada. Esto se debe a que los depósitos realizados por medio de esta técnica tienen múltiples variables experimentales involucradas, por ejemplo: temperatura del sustrato, distancia blanco-sustrato, presión dentro de la cámara, longitud de onda del láser, frecuencia del láser, etc.

En esta sección se describen los resultados de los primeros depósitos realizados. Inicialmente se depositaron películas delgadas de ZnO por la técnica PLD, en estos primeros depósitos se variaron tres parámetros experimentales: longitud de onda del láser, presión dentro de la cámara de vacío y número de pulsos. Estos cambios obedecen a dos propósitos: determinar condiciones de depósito adecuadas para películas de ZnO y lograr reproducir algunos de los resultados reportados en la literatura [31, 32, 33].

El depósito de películas delgadas de ZnO por la técnica PLD se realizó con dos arreglos distintos. En el primer arreglo se utilizó un láser Nd:YAG emitiendo a 1064 nm y en el segundo un láser de excímero emitiendo en 248 nm. La variable de depósito a estudiar en esta sección es la presión en la cámara de vacío. Las condiciones de depósito de las películas de ZnO se muestran en la tabla 1.

Láser	Energía del láser <sup>6</sup> (mJ)	Frecuencia láser (Hz)	Distancia blanco-sustrato (mm)	Temperatura del sustrato (°C)	No. de Pulsos
Nd:YAG	155	10	40	400	48,000
Excímero	60	10	45	400	30,000

Tabla 1. Condiciones de depósito de las películas delgadas de ZnO.

<sup>6</sup> Donde el área del spot fue de 0.02 cm<sup>2</sup> para el láser de excímero y de 0.01 cm<sup>2</sup> para el láser Nd:YAG

El análisis de las películas de ZnO se realizó con tres técnicas de caracterización: perfilometría mecánica, difracción de rayos X y espectrofotometría, el principio de funcionamiento así como las especificaciones del equipo utilizado se encuentra en la sección 2.3.

El depósito de las películas de ZnO se realizó a cuatro presiones de gas O<sub>2</sub>, tanto en el caso del depósito con el láser de excímero como en el caso del depósito con el láser Nd:YAG. Sin embargo el valor de las 4 presiones varió en cada caso, para el caso del depósito con el láser Nd:YAG se utilizaron presiones dentro del intervalo de 1 a 250 mT y para el caso del depósito con el láser de excímero se utilizaron presiones que van desde vacío (10<sup>-6</sup> Torr) hasta 250 mT.

Para medir los espesores de las películas delgadas se colocó una máscara (escalón) a todo lo ancho del sustrato sobre una pequeña región del mismo, antes de comenzar el depósito. Esto se hizo con el objetivo de obtener dos regiones en el sustrato al finalizar el depósito: una región en donde se depositara la película delgada y otra región limpia, libre de depósito. De esta forma se obtiene una región con 2 diferentes alturas, donde la diferencia de alturas es el espesor de la película depositada. Para efectos de estadística y confiabilidad en la medida del espesor, se realizaron tres mediciones del espesor en diferentes regiones de la interfaz película-sustrato moviéndose a través del ancho del sustrato.

Los espesores de las películas de ZnO, medidos por perfilometría, se muestran en la tabla 2. Por lo dicho anteriormente el espesor que se muestra en esta tabla, y en adelante el espesor que se muestra en las tablas subsecuentes, es el resultado de un promedio de tres mediciones.

Presión de gas O <sub>2</sub> (mT)	Espesor (nm)	
	Nd:YAG	Excímero
<sup>7</sup> 1*10 <sup>-3</sup>	-	440 ± 16
1	509 ± 100	837 ± 124
10	530 ± 23	-
100	565 ± 221	148 ± 6
250	378 ± 59	203 ± 6

Tabla 2. Espesores de las películas delgadas de ZnO.

Se encontró que para ambas longitudes de onda, el espesor de las películas está relacionado con la presión de gas O<sub>2</sub> durante el depósito. Esto se debe a que la velocidad de las especies atómicas y moleculares en su trayecto hacia el sustrato, depende a su vez de la presión de la cámara. La energía cinética de las especies es inversamente proporcional a la presión de fondo debido a las colisiones con el gas ambiente. Cuando la energía de las especies es muy alta puede provocarse un fenómeno de erosión en la superficie de la película en crecimiento, provocando que la tasa de depósito sea menor. Por otro lado, cuando la presión de fondo es alta se forma una onda de choque del plasma en expansión y las especies eyectadas interactúan con el gas de fondo por un tiempo mayor.

<sup>7</sup> Este depósito se realizó con la cámara de depósito en vacío, sin la presencia de gas O<sub>2</sub>.

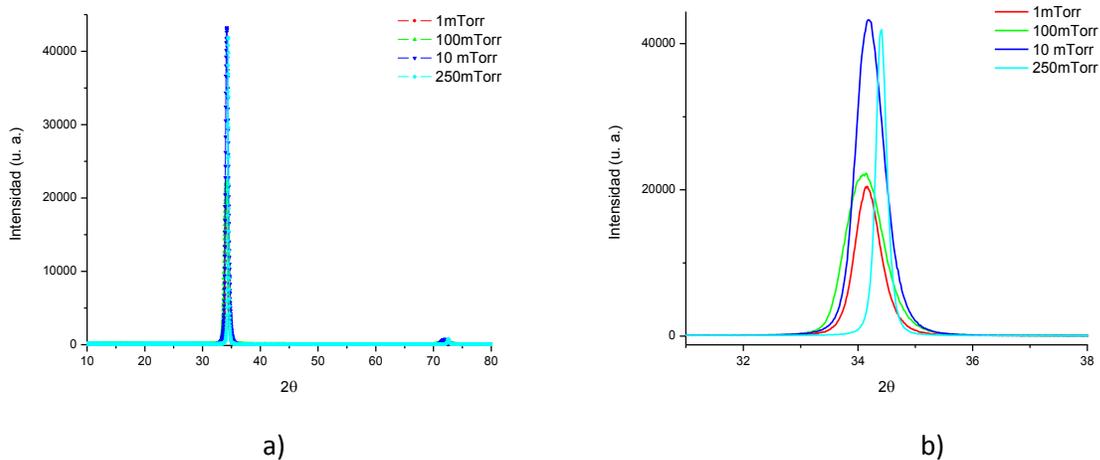
Se ha reportado que las películas de ZnO tienden a alcanzar su máximo espesor en presiones que van de 1 a 10 mTorr y que éste disminuye al aumentar la presión de fondo [34]. Esto es consistente con los resultados obtenidos, cuya tendencia muestra una disminución en el espesor para presiones altas.

### 3.1.1 Películas de ZnO depositadas con láser Nd:YAG.

Las películas de ZnO depositadas sobre sustratos de vidrio con el láser Nd:YAG, a diferentes presiones fueron analizadas mediante XRD. Para el depósito de óxidos por PLD, típicamente se requiere la presencia de este gas para reproducir la estequiometría del blanco en las películas. La presencia de un gas tiene influencia en la energía cinética, distribución espacial e incluso en el tipo de especies presentes en el plasma. Esto a su vez determina la morfología, composición y estructura de las películas.

El espectro de difracción se encuentra en la gráfica 1.a. Los espectros fueron tomados con un ángulo de barrido de  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ . Los patrones de difracción de las películas depositadas a diferentes presiones muestran solo dos picos de difracción. Cada uno de estos picos se ha identificado con picos de difracción que corresponden a planos de la estructura hexagonal tipo wurtzita, según la base de datos (JCPDS 36-1451)<sup>8</sup>. El pico de mayor intensidad corresponde al plano (002) y el de menor intensidad corresponde al plano (004). Ambos picos indican un crecimiento a lo largo del eje c en las películas de ZnO, no aparecen otros picos correspondientes a otros planos cristalográficos de la estructura tipo wurtzita. Concluimos que las películas tienen un crecimiento preferencial a lo largo del eje c.

En la gráfica 1.b se muestra un acercamiento al pico del plano (002), en la cual se muestra un cambio en la intensidad y ensanchamiento del pico con el cambio de la presión de gas O<sub>2</sub>. Esto se debe a que la formación cristalina de la película puede ser afectada por la energía cinética de las especies en su arribo al sustrato [31] y es precisamente la presión de oxígeno la que determina la velocidad de las especies cuando la energía del láser y la temperatura del sustrato tienen un valor constante.



<sup>8</sup> En el apéndice se encuentra la ficha de difracción de rayos-X del ZnO

Gráfica 1. XRD de las películas de ZnO depositadas con un láser Nd:YAG: a) todos los planos b)acercamiento al pico del plano (002).

Se utilizó el método analítico para calcular los parámetros de red a partir de la ecuación (9). Esta ecuación relaciona la distancia entre los planos adyacentes ( $hkl$ ) de todo sistema hexagonal con los parámetros de red  $a$  y  $c$  [35]. La distancia interpalanar  $d$  se puede obtener a partir del patrón de difracción de cada película.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (12)$$

Los valores encontrados se muestran en la tabla 3.

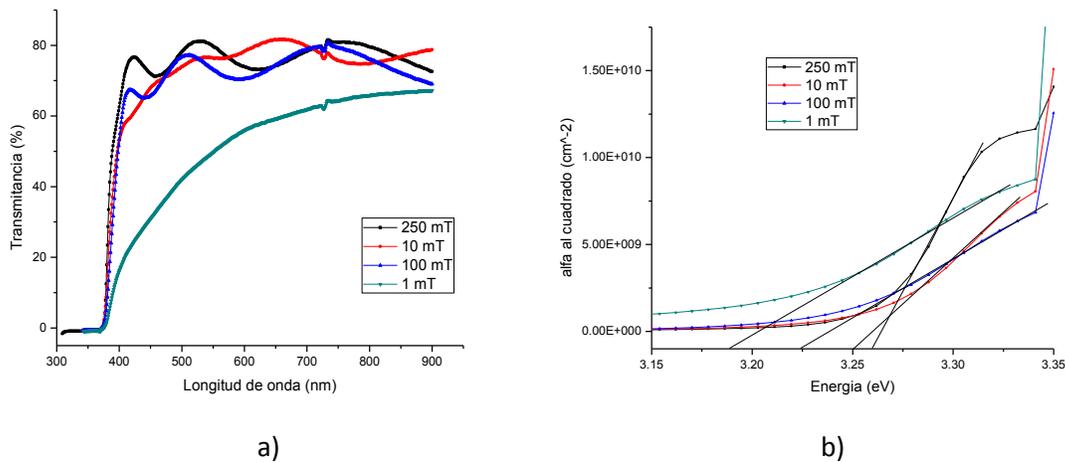
	$2\theta$ (°)	$d(\text{Å})$	$c$ (Å)
1 mTorr	34.159	2.62276	5.23552
10 mTorr	34.185	2.62083	5.24166
100 mTorr	34.106	2.62668	5.25336
250 mTorr	34.409	2.60425	5.2085

Tabla 3. Valor del parámetro de red  $c$ .

El valor teórico de los parámetros de red  $a$  y  $c$  del ZnO son 3.250 y 5.213 respectivamente. El valor de  $c$  encontrado para las películas depositadas en el intervalo de presión de 1 mTorr a 100 mTorr es mayor al del material en bulto, sin embargo para presiones altas como 250 mTorr el valor de  $c$  se encuentra más cercano al valor esperado. Este efecto ha sido reportado anteriormente [36] y ha sido atribuido tanto a una posible deficiencia de oxígeno como a esfuerzos inducidos debido al sustrato. Se realizó un análisis de espectrofotometría para estudiar las características ópticas de las películas de ZnO depositadas por medio del láser Nd:YAG, dicho análisis se realizó mediante medidas de transmisión óptica dentro de la región de longitudes de onda de 300 a 900 nm. El espectro de transmisión óptica de cada una de las películas se muestra en la gráfica 2.a. Todas las películas muestran una transmitancia promedio de ~70% en la región visible y un borde abrupto de absorción a los 375 nm, excepto la película depositada a 1 mTorr. La absorción óptica en el borde de absorción corresponde a la transición de la banda de valencia a la banda de conducción, mientras que la absorción en la región visible está relacionada con niveles de energía locales causados por defectos intrínsecos [37]. Una mayor transmitancia en la región visible indica que la película tiene menos defectos y una mejor cristalinidad. Por esta razón se concluye que las mejores películas depositadas con esta longitud de onda se obtienen a presiones altas.

El ancho de banda óptico de cada película de ZnO fue calculado a partir de los espectros de transmisión con ayuda de la ecuación (11), donde el valor del coeficiente de absorción se obtuvo a partir la ecuación (10).

Una vez que se ha calculado el coeficiente de absorción  $\alpha$  y la energía del fotón  $h\nu$ , se gráfico el coeficiente de absorción al cuadrado  $\alpha^2$  en función de la energía del fotón  $h\nu$  y se realizó una extrapolación en la parte lineal de la curva para obtener el ancho de banda de la película. En la figura 2.b se muestra la gráfica de  $\alpha^2$  en función de la energía del fotón.



Gráfica 2. a) Espectros de transmisión óptica b) Cuadrado del coeficiente de absorción óptica en función de la energía del fotón.

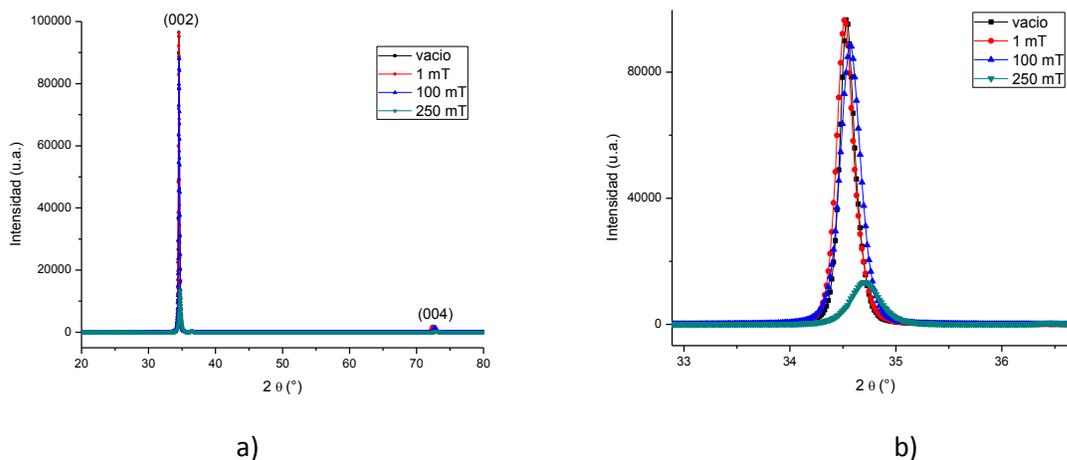
En la tabla 4 se muestra el valor del ancho de banda de las películas de ZnO, calculado mediante el método explicado anteriormente. Para las películas depositadas a presiones  $\geq 10$  mTorr, la diferencia entre el valor más pequeño y más grande es de 0.04. Lo anterior indica que el efecto de la presión en la brecha de energía óptica del material es muy pequeño, en el intervalo de presión de gas O<sub>2</sub> señalado.

Presión de gas O <sub>2</sub> (mT)	E <sub>g</sub> (eV)
250	3.26
100	3.22
10	3.24
1	3.18

Tabla 4. Ancho de banda de las películas de ZnO depositadas con el láser Nd:YAG.

### 3.1.2 Películas de ZnO depositadas con el láser de excímero.

Las películas de ZnO depositadas sobre sustratos de vidrio con el láser de excímero fueron analizadas mediante XRD, con un tamaño de paso de 0.017°. El espectro de difracción de cada película se encuentra en la gráfica 3.a. El espectro de difracción de cada película de ZnO muestra solo dos picos de difracción, correspondientes a planos cristalográficos de la estructura hexagonal tipo wurtzita. El pico de mayor intensidad corresponde al plano (002) y el pico de menor intensidad corresponde al plano (004). En el espectro no aparece ningún otro pico correspondiente a otro plano cristalográfico, que indique crecimiento a lo largo de un eje diferente al c. En conclusión los patrones de difracción indican un crecimiento preferencial a lo largo del eje c de la estructura tipo wurtzita.



Gráfica 3. Espectro de XRD de las películas de ZnO depositadas con el láser de excímero: a) todos los planos b) acercamiento al plano (002).

En la gráfica 3.b se muestra un acercamiento al pico del plano (002), en el se observa que las películas depositadas en vacío, 1 mTorr y 100 mTorr tienen un pico de difracción con un valor de intensidad y semianchura muy cercanos entre sí. Sin embargo la película depositada a 250 mTorr tiene un pico de difracción con una intensidad mucho menor y recorrido hacia la derecha en el eje  $2\theta$ . Este resultado es diferente al obtenido con los depósitos de ZnO utilizando el láser Nd:YAG. Este cambio posiblemente se debe a que los fotones que producen la ablación con el láser de excímero son más energéticos (longitud de onda UV), que los fotones del láser Nd:YAG (longitud de onda IR).

En la tabla 5 se muestra el valor del parámetro de red  $c$  calculado a partir de la ec. (9).

	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d(\text{Å})$	$c$ ( $\text{Å}$ )
vacío	34.3695	2.60717	5.21434
1 mTorr	34.3562	2.60815	5.2163
100 mTorr	34.5098	2.59689	5.19378
250 mTorr	34.5382	2.59482	5.18964

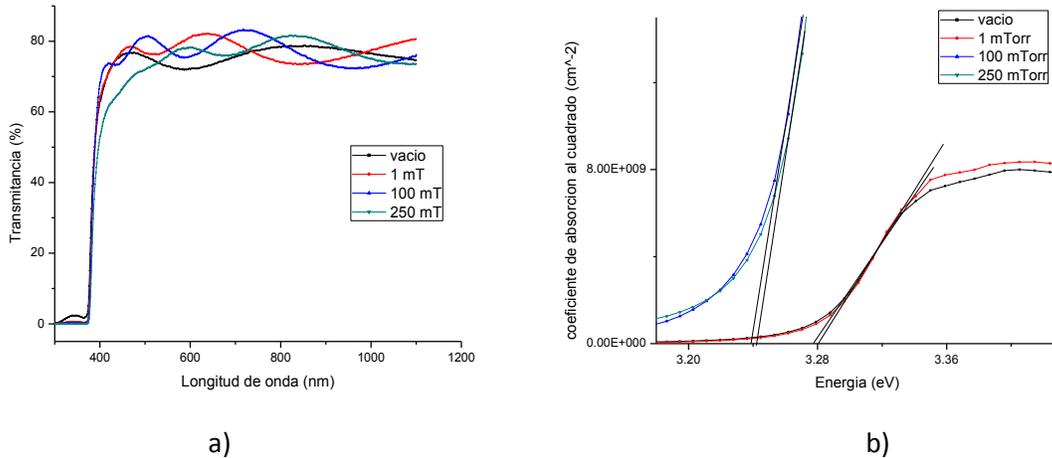
Tabla 5. Valor del parámetro de red  $c$ .

A partir de la tabla 5, se observa que el valor del parámetro de red  $c$  disminuye con el aumento de la presión de gas  $O_2$ . Los valores de  $c$  que se muestran en la tabla 5 son más cercanos al valor del material en bulto, que los valores de  $c$  en las películas depositadas con el láser Nd:YAG.

Las películas que tienen un valor de  $c$  más cercano al valor del material en bulto (depositadas con el láser excímero, bajo una presión de gas  $O_2$ ) son las películas depositadas con 1 y 100 mTorr de gas  $O_2$ .

Se realizó un análisis de espectrofotometría para estudiar las características ópticas de las películas de ZnO depositadas con el láser de excímero, dicho análisis se realizó a través de las medidas de transmisión óptica dentro de la región de longitudes de onda de 300 a 900 nm. El espectro de transmisión óptica de cada una de las películas se muestra en la gráfica 4.a.

A partir de la ecuación (10) se calculó el coeficiente de absorción óptica de las películas de ZnO y se graficó el coeficiente de absorción al cuadrado en función de la energía del fotón, esta gráfica se muestra en la figura 4.b. Se calculó el ancho de banda de las películas de ZnO, según se explicó anteriormente, a partir de la ecuación (11).



Gráfica 4. a) Espectros de transmisión óptica b) Cuadrado del coeficiente de absorción óptica en función de la energía del fotón.

El ancho de banda de las películas de ZnO depositadas con el láser de excímero se encuentra en la tabla 6. Se encontró que el valor del ancho de banda de las películas de ZnO cambia muy poco con el cambio de la presión de depósito, variando tan solo 0.04 eV entre el valor más pequeño y más grande. De los valores que se encuentran en la gráfica se observa que el ancho de banda disminuye conforme aumenta la presión del gas O<sub>2</sub>.

Presión (mT)	Eg (eV)
Vacío	3.27
1	3.28
100	3.25
250	3.24

Tabla 6. Ancho de banda de las películas de ZnO depositadas con el láser de excímero.

En los resultados de XRD se encontró que las mejores características cristalinas corresponden a las películas depositadas con el láser de excímero. Esto es que los valores de los picos de difracción de las películas de ZnO depositadas con el láser de excímero están más cercanos al valor teórico de los picos de difracción correspondientes a la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO, que el valor de los picos de difracción de las películas depositadas con el láser Nd:YAG.

Además, según se mencionó anteriormente, el valor del ancho de banda de las películas depositadas con el láser de excímero difiere en tan solo 0.04 eV entre el valor más pequeño y más grande, mientras que para las películas depositadas con el láser Nd:YAG difiere 0.09 eV entre el valor más

pequeño y más grande. Finalmente se ha reportado [38] que las películas depositadas con el láser de excímero reducen significativamente la formación de partículas en las películas depositadas.

Por todo lo anterior se eligió trabajar con el láser de excímero para hacer el depósito de las películas de ZnO y utilizar el otro láser disponible (láser Nd:YAG) para dopar las películas, con el fin de obtener películas de ZnO:Mn.

El patrón de difracción de las películas depositadas con el láser de excímero muestra un corrimiento de sus picos hacia la derecha, para las películas depositadas con una presión de gas O<sub>2</sub> de 100 mT y para los valores de presión que están por encima de este valor. Por ello en adelante, para los depósitos de las películas de ZnO:Mn, se utilizarán presiones de gas O<sub>2</sub> que estén por debajo de los 100 mT.

### **3.2. Películas de ZnO:Mn.**

En la segunda parte de este trabajo se depositaron películas delgadas de ZnO:Mn, mediante la técnica DB-PLD. La caracterización de las películas se realizó con las siguientes técnicas: perfilometría mecánica, XRD<sup>9</sup>, SEM, EDS y espectrofotometría. El principio de funcionamiento así como las especificaciones del equipo utilizado en cada técnica de caracterización se encuentra en la sección 2.3. Los detalles de la configuración experimental utilizada para los depósitos mediante la técnica DB-PLD se encuentran en la sección 2.1.

El depósito de las películas de ZnO:Mn se dividió en 4 etapas de acuerdo a los objetivos del trabajo. Las condiciones de depósito para cada etapa se encuentran en la tabla 7. Adicionalmente mencionamos dos condiciones más que no se encuentran en la tabla: la frecuencia láser y la temperatura del sustrato. El valor de estas dos condiciones se mantuvo constante a lo largo de las 4 etapas. La frecuencia en ambos láseres (Nd:YAG y excímero) fue de 10 Hz y la temperatura del sustrato fue de 400°C, con base en los reportes publicados en la literatura. En las cuatro etapas el depósito fue realizado simultáneamente en un sustrato de vidrio y silicio.

Debido a la gran diferencia que existe en los resultados de películas delgadas de ZnO:Mn reportados [39, 40, 41], se ha concluido que las características de las películas de ZnO:Mn dependen fuertemente de la distribución y concentración del elemento dopante. Debido a esto, el análisis realizado a las películas depositadas se enfoca en la incorporación del Mn en las películas.

Como se puede observar en la tabla 7 existe un amplio número de condiciones de depósito de la técnica PLD que influyen en las características de las películas depositadas, de todas ellas destacamos solo tres que serán de importancia fundamental en este trabajo. La relevancia que estas condiciones tienen para este trabajo consiste en que al variar su valor creemos que es posible variar la distribución y concentración de elemento dopante. Estas tres condiciones son: la energía del láser

---

<sup>9</sup> Para poder relacionar los resultados del análisis de XRD con los de transmitancia, los análisis de XRD que se muestran en toda la sección 3.2 fueron realizados en películas depositadas sobre sustratos de vidrio.

incidente en el blanco de Mn, el retardo  $\tau$  entre pulsos láseres y la presión del gas O<sub>2</sub> dentro de la cámara de depósito. De la energía del láser que incide sobre el blanco de Mn, dependerá la cantidad de material eyectado desde el blanco y la energía de las especies (átomos, iones, moléculas) ablacionadas. De la presión de gas O<sub>2</sub> durante el depósito dependerá la cantidad de oxígeno que se incorpore a las muestras y la energía cinética de las especies cuando alcanzan el sustrato. Finalmente, la hipótesis principal de este trabajo es que la concentración del Mn en la muestra puede controlarse mediante el retardo entre los pulsos láser, por lo cual esta es la variable principal en este trabajo.

	Energía del láser (mJ)		Distancia blanco-sustrato (mm)	Número de pulsos	Retardo entre Láseres ( $\mu$ s)	Presión de gas O <sub>2</sub> (mT)
	Nd:YAG	Excímero				
ZnO:Mn_1	Variable	150 $\pm$ 15	40	36,000	0	10
ZnO:Mn_2	160	150 $\pm$ 15	45	36,000	0 a 10,000	10
ZnO:Mn_3	120	110 $\pm$ 11	45	36,000	0 a 10,000	10
ZnO:Mn_4	100	60 $\pm$ 6	45	30,000	0 a 1,000	1

Tabla 7. Condiciones de depósito de las películas de ZnO:Mn.

Por lo anteriormente expuesto, se decidió organizar los resultados de los análisis en tres secciones (aunque el trabajo consistió en 4 etapas experimentales). En cada una de las 3 secciones que se encuentran a continuación una, de las tres condiciones, es la variable a estudiar y a relacionar con las características de las películas depositadas.

En la primera sección se muestran los resultados de la etapa 1, en la segunda sección los resultados de la etapa 2 y 3, por último en la sección 3 se muestran los resultados de la etapa 4.

### 3.2.1 Películas depositadas a diferentes energías del láser Nd:YAG.

En esta sección se exponen los resultados del depósito de películas delgadas por la técnica DB-PLD al variar la energía del láser incidente en el blanco de Mn, esto es al variar la energía del láser Nd:YAG.

#### Etapas 1

La primera etapa de este trabajo (ZnO:Mn\_1) consistió en el depósito de 9 películas delgadas, 8 de ellas depositadas a diferentes energías del láser Nd:YAG y la última película depositada con el láser Nd:YAG apagado para obtener una película de ZnO patrón. La energía de depósito así como el espesor de cada película se encuentra en la tabla 8<sup>10</sup>. El espesor de cada película en dicha tabla, y en adelante el espesor que se reporta en las siguientes tablas, es el resultado de un promedio de tres mediciones realizadas en diferentes regiones de cada película tal y como se hizo para las películas de ZnO.

<sup>10</sup> La película depositada sobre vidrio solo con el láser de excímero fue dañada en el área en donde se encuentra el escalón, razón por la cual no se reporta su espesor.

El espesor de las películas depositadas a diferentes energías del láser no cambia significativamente, de acuerdo a la incertidumbre que se reporta para cada película. Las películas depositadas sobre sustratos de silicio tienen un espesor de 750 nm aproximadamente y las películas depositadas sobre vidrio tienen un espesor de 900 nm aproximadamente.

Previamente se ha estudiado el efecto de los diferentes sustratos utilizados comúnmente en el depósito de películas delgadas de ZnO, sobre las características de las películas [42]. La variación en el espesor de las películas depositadas sobre sustratos de vidrio y silicio (150 nm aproximadamente) se puede explicar debido a la diferencia que existe entre la estructura de vidrio y de silicio.

ZnO:Mn_1		
Energía del láser	Espesor (nm)	
Nd:YAG (mJ)	Silicio	Vidrio
19	900 ± 110	980 ± 102
33	809 ± 61	936 ± 60
53	639 ± 115	887 ± 48
62	939 ± 56	894 ± 90
120	772 ± 130	838 ± 118
142	871 ± 36	1005 ± 91
160	1359 ± 969	975 ± 51
190	992 ± 223	851 ± 51
solo excímero	661 ± 138	

Tabla 8. Espesor de las películas depositadas con diferentes energías del láser Nd:YAG.

Las películas depositadas dentro del intervalo de 19 a 62 mJ de energía del láser fueron analizadas mediante un SEM para obtener información de su topografía, las imágenes generadas por electrones secundarios en un SEM cumplen con este objetivo por lo que se procedió a adquirirlas. Las imágenes de las 4 películas se muestran en la figura 19, en donde cada par de imágenes (izquierda y derecha) corresponden a la topografía de una sola película con dos distintos aumentos. A la izquierda se muestran las imágenes que fueron adquiridas con cinco mil aumentos y a la derecha las imágenes que fueron adquiridas con veinte mil aumentos. En las imágenes de la columna izquierda se observa que las películas depositadas tienen una morfología uniforme y suave, como se ha reportado previamente en películas de ZnO depositadas bajo la misma presión de gas O<sub>2</sub> [43]. En las imágenes de la derecha se observa un acercamiento a partículas depositadas por el efecto de salpicadura o *splashing* (sección 1.3.3). Estas tienen un tamaño de partícula que oscila entre una y tres micras aproximadamente.

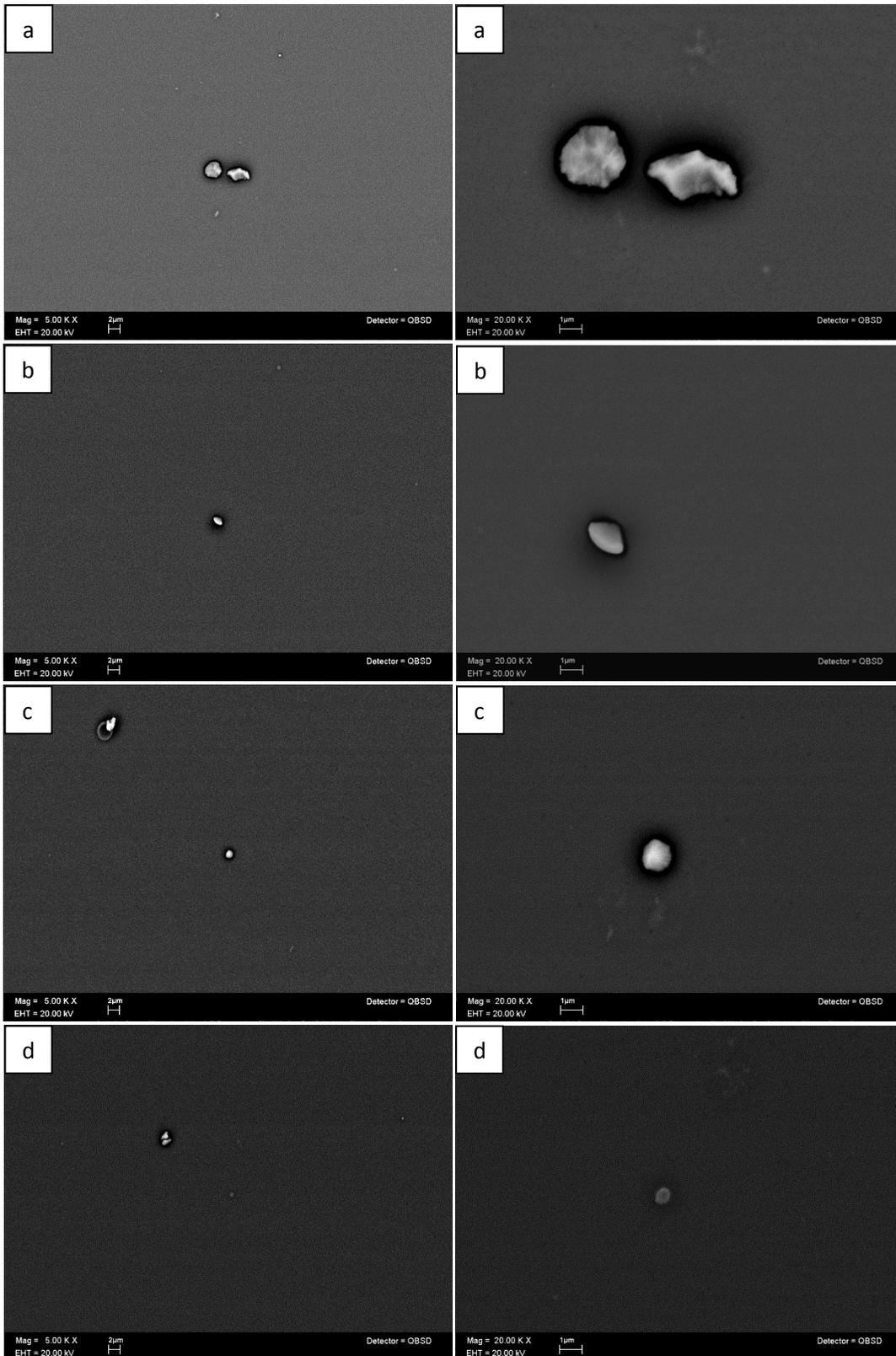


Figura 19. Imágenes de SEM a distintas energías del láser Nd:YAG, en la izquierda con 5 000 aumentos y en la derecha con 20 000 aumentos: a) 19 mJ b) 33 mJ c) 53 mJ d) 62 mJ.

Se realizó un análisis de EDS para conocer la composición y el porcentaje atómico de las 8 películas depositadas a diferentes energías del láser Nd:YAG. Los resultados de este análisis se encuentran en la tabla de la figura 20.a. Como se observa en esta tabla dentro del intervalo de energía de 19 a 62 mJ no se encontró Mn depositado. Esto se puede explicar mediante alguna de las 2 siguientes afirmaciones: las energías del láser Nd:YAG que están dentro del intervalo mencionado, no son suficientes para depositar Manganeso en las películas de ZnO o bien la resolución del equipo utilizado (EDS) no alcanza a detectar los pequeños porcentajes de Mn depositados en las películas de ZnO. Cualquiera que haya sido el caso, para los depósitos posteriores se aumentó la energía del láser Nd:YAG, buscando medir un porcentaje atómico de Manganeso diferente de cero.

El porcentaje atómico de Mn de las películas depositadas en el intervalo de energía de 120 a 190 mJ, se muestra en la tabla de la figura 20.a. El porcentaje que se muestra en la tabla, y en adelante el porcentaje de Mn que se muestra en las siguientes etapas, es el resultado de un promedio de tres mediciones hechas en diferentes regiones de cada película.

En la gráfica de la figura 20.b se muestra el porcentaje atómico de Mn en función de la energía del láser Nd:YAG. A partir de esta gráfica es posible inferir que el porcentaje atómico de Mn incrementa con la energía del láser en el intervalo de 120 a 145 mJ. Sin embargo este comportamiento cambia a partir de los 145 mJ aproximadamente. A partir de dicha energía y hasta los 190 mJ se observa un comportamiento contrario en la relación energía del láser y porcentaje de Mn. En este intervalo de energía, 145 a 190 mJ, el porcentaje atómico de Mn disminuye con el aumento de la energía del láser.

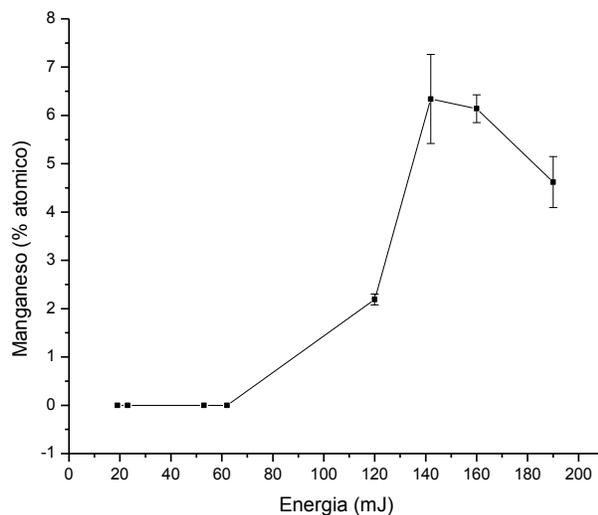
Esto puede deberse a que los iones y átomos de Mn producidos con altas energías del láser poseen una mayor energía cinética que los producidos con menores energías del láser. Estas especies que poseen mayor energía cinética, al alcanzar el sustrato pueden expulsar átomos ya incorporados sobre el mismo, reduciendo así la cantidad de Mn en la película. Este fenómeno se conoce como re-espurreo o *re-sputtering*<sup>11</sup> en inglés. No obstante que este es un fenómeno interesante de estudiar, hacerlo queda fuera de los objetivos de esta tesis. De esta gráfica se puede concluir que existe una relación entre el porcentaje del elemento dopante en las películas y la energía del láser incidente en el blanco dopante.

Se realizó un análisis de XRD a las 4 películas depositadas, en las que se encontró incorporación de Mn y a la película de ZnO patrón. El patrón de XRD obtenido se muestra en la gráfica 5.a. Cada patrón de difracción muestra un comportamiento propio, es decir cada patrón tiene diferentes picos centrados en ángulos ligeramente distintos. No obstante todos los picos de difracción que aparecen en los cinco espectros han sido identificados como picos de difracción correspondientes a la estructura hexagonal tipo wurtzita. No se encontró la segregación de una segunda fase ni óxidos de manganeso en los espectros de las películas dopadas.

---

<sup>11</sup> La inyección de átomos desde la superficie de un material que funciona como blanco por medio del bombardeo con partículas energéticas es llamada *sputtering*, los átomos inyectados pueden ser condensados sobre un sustrato en forma de película delgada.

Energía Nd:YAG (mJ)	Manganeso (% atómico)
19	0
23	0
53	0
62	0
120	2.19 ± 0.11
142	6.34 ± .92
160	6.14 ± 0.28
190	4.62 ± 0.52



a)

b)

Figura 20. a) Tabla de porcentaje atómico de Mn con su respectiva energía del láser. b) Porcentaje atómico de manganeso en función de la energía del láser Nd:YAG.

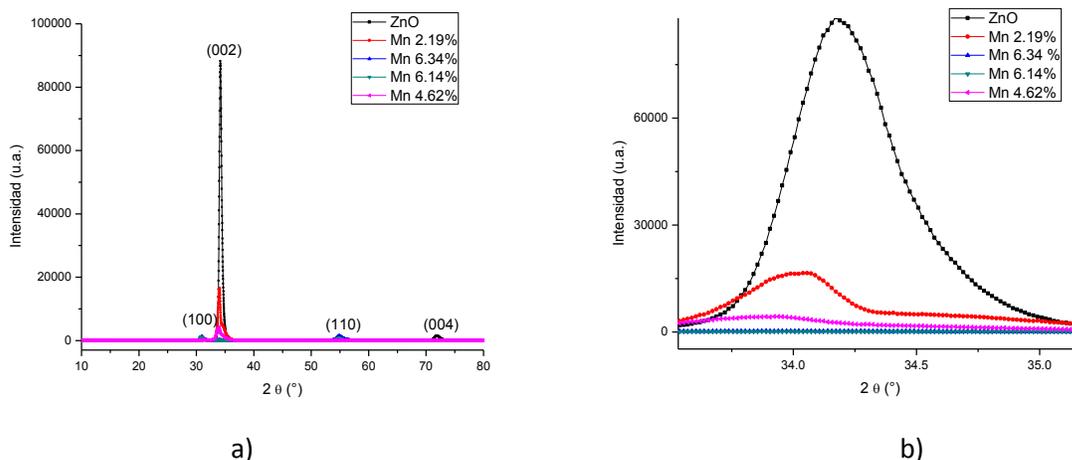
En la gráfica 5.a se puede observar la presencia de un pico de difracción bien definido y con la mayor intensidad alrededor de los 34°. Este pico corresponde al espectro de difracción de la película de ZnO (depositada únicamente con el láser de excímero) y es característico del plano (002) de la estructura tipo wurtzita. El patrón de difracción de la película de ZnO muestra además un pico de difracción de intensidad mucho menor, con respecto al pico del plano (002), que corresponde al plano (004) de la misma estructura.

El patrón de difracción de las películas dopadas mediante el láser Nd:YAG, indica que su estructura cristalina se modifica con respecto a la de la película de ZnO.

En el patrón de difracción de las películas dopadas se aprecian dos picos que no aparecen en el espectro de la película de ZnO, correspondientes a los planos (100) y (110) de la estructura tipo wurtzita. Estos picos han sido observado anteriormente en el depósito de películas de ZnO:Mn [44] con altas intensidades. En este trabajo la intensidad de estos 2 picos es muy baja, comparada con la del pico del plano (002). Ambos picos están presentes únicamente en las películas con un porcentaje atómico de Mn de 6.14% y 6.34%. Debido a esto, es posible adjudicar la presencia de los planos (100) y (110) a porcentajes atómicos de Mn que estén por encima del 6%.

En la gráfica 5.b se muestra un acercamiento a los picos de difracción correspondientes al plano (002). En este acercamiento es posible apreciar un corrimiento hacia la izquierda del pico de difracción de las películas dopadas. Este comportamiento ha sido observado anteriormente [45] y se asocia a la sustitución de átomos de  $Mn^{+2}$  por átomos de  $Zn^{+2}$  en la estructura cristalina de ZnO. Debido a que el radio iónico de  $Zn^{+2}$  (0.74 Å) es más pequeño que el radio iónico de  $Mn^{+2}$  (0.83 Å), es de esperarse un corrimiento hacia la izquierda en el patrón de difracción de películas de ZnO:Mn.

En 3 de los 5 espectros de difracción que se muestran en la gráfica 5, se observa que el pico correspondiente al plano (002) tiene la mayor intensidad, con respecto a la intensidad de los otros picos que se encuentran en el mismo espectro, indicando con esto un crecimiento preferencial en el eje c en estas 3 películas depositadas. Estos 3 espectros corresponden a la película de ZnO y a las películas cuyo porcentaje atómico de Mn es de 2.19% y 4.62%.



Gráfica 5. Espectros de difracción de rayos X: a) todos los planos b) acercamiento al plano (002).

En la tabla 9 se muestran los valores de los parámetros de red  $a$  y  $c$  correspondientes a las películas depositadas con energías que van de los 120 mJ a los 192 mJ.

	$d$ (Å)	$a$ (Å)	$d$ (Å)	$c$ (Å)
ZnO	-	-	2.63336	5.26672
YAG 120 (mJ)	-	-	2.64542	5.29084
YAG 142 (mJ)	2.90173	3.86897	2.65006	5.30012
YAG 160 (mJ)	2.91562	3.88749	2.65387	5.30774
YAG 192 (mJ)	2.87320	3.83093	2.65432	5.30864

Tabla 9. Valores de los parámetros  $a$  y  $c$ .

Los valores de los parámetros  $c$  difieren hasta en un 1.8% del valor teórico, esta diferencia puede ser menor para otras condiciones de depósito. En las siguientes etapas se buscara reducir esta diferencia.

A partir de los resultados que se muestran en la figura 20, en las siguientes etapas se trabajó con energías del láser Nd:YAG superiores a los 62 mJ, para obtener películas de ZnO:Mn.

Particularmente, dentro del intervalo de energía de 120 a 190 mJ en donde medimos una incorporación de Mn en las películas de ZnO. En la siguiente sección elegimos trabajar con una energía inicial del láser que se encuentre aproximadamente a la mitad de este intervalo, dicha energía será de 160 mJ.

### 3.2.2 Películas depositadas a diferentes retardos entre láseres.

En la sección anterior se estudió la influencia de la energía del láser Nd:YAG en las características de las películas depositadas, particularmente en la concentración del Mn. En esta sección se procede a estudiar la influencia del retardo entre láseres en las características de las películas depositadas, particularmente en la concentración del Mn. Este estudio se hará a través de la etapa 2 y 3 del presente trabajo, en donde variamos el retardo entre láseres a dos energías fijas del láser: 160 mJ y 120 mJ.

La relación entre el retardo  $\tau$  y la concentración de Mn, se estudió en dos etapas con el fin de obtener mayor certeza acerca de la relación que existe entre estas dos variables.

#### Etapa 2

En la segunda etapa de este trabajo las películas fueron depositadas con una energía fija del láser Nd:YAG de 160 mJ (como se mencionó en la tabla 7). Se depositaron seis películas durante esta etapa, cinco de ellas corresponden a películas de ZnO:Mn y la sexta película corresponde a una película de ZnO patrón. Los 5 retardos entre láseres con los que se realizó el depósito de las películas dopadas están dentro del intervalo de 0 (pulsos simultáneos) a 10 000  $\mu$ s, este intervalo se eligió tomando en cuenta el tiempo de vuelo de las especies neutras en el plasma, que es del orden de microsegundos. Este tiempo se midió anteriormente con una sonda electrostática.

En la tabla 10 se muestra el espesor de las películas depositadas en substratos de vidrio y silicio simultáneamente, con su correspondiente retardo entre láseres. Tomando en cuenta las barras de error de los valores que se encuentran en esta tabla se puede observar que el espesor de las películas no cambia significativamente para los diferentes valores del retardo  $\tau$ . El valor del espesor de las películas es de 700 nm aproximadamente.

Retardo entre láseres ( $\mu$ s)	Espesor (nm)	
	Silicio	Vidrio
0	734 $\pm$ 107	678 $\pm$ 51
5	638 $\pm$ 146	705 $\pm$ 86
10	667 $\pm$ 139	798 $\pm$ 98
200	808 $\pm$ 47	814 $\pm$ 110
10,000	642 $\pm$ 227	789 $\pm$ 81
solo excímero	728 $\pm$ 24	624 $\pm$ 110

Tabla 10. Espesor de las películas depositadas durante la etapa 2.

Se realizó un análisis de EDS para conocer la composición y porcentaje atómico de las películas depositadas. El resultado de estos análisis confirmó que las películas contienen Zinc y Oxígeno en el caso de la película de ZnO y adicionalmente Manganeseo en el caso de las películas dopadas. El porcentaje atómico de Manganeseo medido en cada película se encuentra en la tabla de la figura 21.a.

En esta tabla se reporta un porcentaje atómico de Mn de 2.59% en la película depositada con un retardo  $\tau = 0 \mu\text{s}$  (pulsos simultáneos) y una energía del láser Nd:YAG de 160 mJ. Por otro lado, en la primera etapa se depositaron 9 películas delgadas, todas con  $\tau = 0 \mu\text{s}$ . La película depositada en la primera etapa con una energía del láser Nd:YAG de 160 mJ reporta un porcentaje atómico de Mn de 6.14%. Las condiciones de depósito de ambas películas son las mismas a excepción de una: la distancia blanco-substrato.

Como se ha dicho anteriormente, la técnica PLD cuenta con un amplio número de condiciones de depósito y cada una de estas condiciones influye en las características de las películas depositadas. En el caso de las dos películas mencionadas, la diferencia en el valor de la distancia blanco-substrato es tan solo de 5 mm entre una y otra. A pesar de que esta diferencia puede parecer muy pequeña, se ha reportado [27] que la densidad y temperatura electrónica en un plasma de ZnO cambia significativamente con la distancia al blanco, incluso para distancias tan pequeñas como 5 mm. Al llevar a cabo el depósito de películas delgadas de ZnO:Mn por la técnica DB-PLD, la interacción de los dos plasmas involucrados implica procesos físicos y químicos más complejos que los que ocurren en un solo plasma de ZnO.

Por lo dicho anteriormente, la diferencia en el valor del porcentaje atómico de Mn entre ambas películas se adjudica a la diferencia en el valor de la distancias blanco-substrato.

La figura 21.b muestra la curva semilogarítmica<sup>12</sup> del porcentaje atómico de Mn en función del retardo entre láseres. Al observar esta curva es posible inferir que el porcentaje atómico de Mn aumenta con el retardo entre láseres. Se observa además que el incremento del porcentaje atómico de Mn es apenas perceptible conforme el retardo entre láseres incrementa para valores de retardo  $\tau > 100 \mu\text{s}$ , alcanzando un nivel de saturación de Mn para retardos en este rango. Este comportamiento puede explicarse por las colisiones que existen entre los plasmas de ZnO y Mn. De alguna forma esta interacción entre plasmas modifica la incorporación de Mn en las películas depositadas, sin embargo se ha reportado [46] que para tiempos de retardo  $\tau > 100 \mu\text{s}$  ya no hay interacción entre los plasmas de ZnO y Mn.

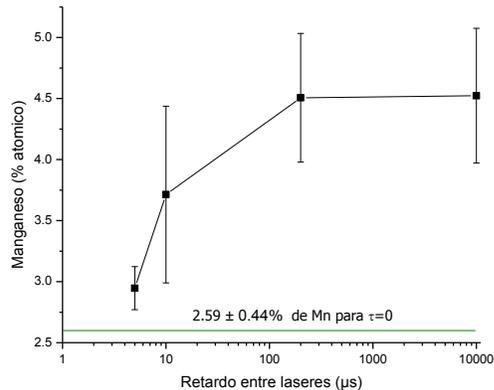
Se realizaron medidas de absorción óptica para estudiar los efectos del Mn como elemento dopante en las propiedades ópticas de las películas depositadas. La gráfica 6.a muestra los espectros de transmisión de las películas dopadas a diferentes concentraciones de Mn y de la película de ZnO en la región de longitudes de onda de 300 a 900 nm. Los espectros de las películas muestran ondulaciones, las cuales son una característica de que existe interferencia de luz. La baja transmitancia que muestran los espectros de las películas dopadas se debe a la incorporación del Mn<sup>13</sup>.

---

<sup>12</sup> Se eligió trabajar con una escala logarítmica en el eje x con el fin de observar fácilmente el comportamiento del porcentaje atómico de Mn con el incremento del retardo  $\tau$ . Debido a que la distancia entre  $\tau = 200 \mu\text{s}$  y el siguiente retardo ( $\tau = 10,000 \mu\text{s}$ ) es muy grande en una escala lineal, la escala más adecuada para mostrar los resultados es una escala logarítmica.

<sup>13</sup> Las películas de ZnO depositadas sobre sustratos de vidrio se ven a simple vista como películas transparentes, mientras que las películas de ZnO:Mn depositadas sobre el mismo sustrato tienen un color

Retardo entre láseres ( $\mu\text{s}$ )	Manganeso (% atómico)
0	$2.59 \pm 0.44$
5	$2.94 \pm 0.17$
10	$3.71 \pm 0.72$
200	$4.50 \pm 0.52$
10,000	$4.52 \pm 0.55$



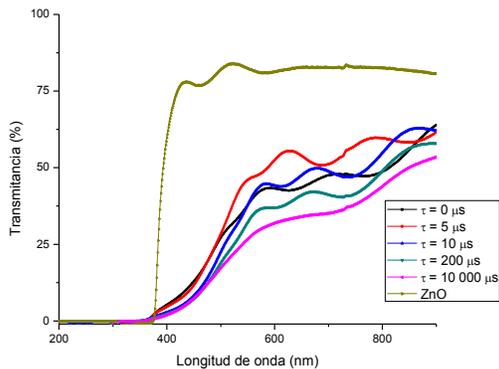
a)

b)

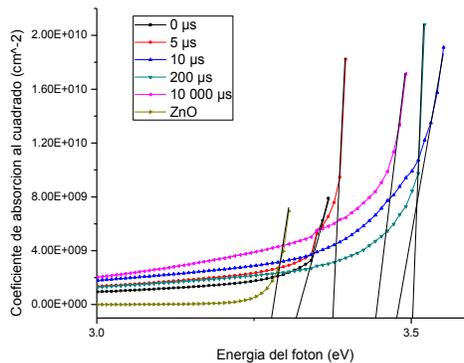
Figura 21. a) Tabla del porcentaje atómico de Mn con su respectivo retardo entre láseres. b) Curva semilogarítmica del porcentaje atómico de manganeso en función del retardo entre láseres.

El ancho de banda de cada película fue calculado a partir de los espectros de transmisión a través de la ecuación (11). El valor del coeficiente de absorción se obtuvo a partir la ecuación (10).

Una vez que se ha calculado el coeficiente de absorción  $\alpha$  y la energía del fotón  $h\nu$ , se graficó el coeficiente de absorción al cuadrado  $\alpha^2$  en función de la energía del fotón  $h\nu$  y se realizó una extrapolación en la parte lineal de la curva para obtener el ancho de banda prohibida de la película. En la gráfica 6.b se muestra la gráfica de  $\alpha^2$  en función de la energía del fotón.



a)



b)

Gráfica 6. a) Espectros de transmisión óptica b) Cuadrado del coeficiente de absorción óptica en función de la energía del fotón.

El resultado del ancho de banda calculado por este método, en las 6 películas depositadas, se muestra en la tabla 11. El ancho de banda calculado en la película de ZnO tiene un valor de 3.27 eV.

amarillo ocre muy suave. A medida que aumenta el porcentaje de Mn el color amarillo ocre es cada vez más perceptible y fuerte.

Mientras que el valor del ancho de banda calculado en las películas de ZnO:Mn fue en todos los casos superior al de la película de ZnO. La diferencia entre el valor más pequeño y más grande en el ancho de banda medido en las películas dopadas fue de 0.19 eV.

Retardo entre láseres ( $\mu\text{s}$ )	$E_g$ (eV)
0	3.31
5	3.37
10	3.47
200	3.50
10,000	3.44
ZnO	3.27

Tabla 11. Ancho de banda de las películas depositadas a diferentes retardos entre láser.

### Etapa 3

En la etapa anterior se observó que el porcentaje atómico de Mn aumenta con el retardo entre láseres, a una energía fija del láser Nd:YAG de 160 mJ. En la presente etapa se trabajó con una energía del láser Nd:YAG diferente y se estudiará si la relación entre el porcentaje atómico de Mn y el retardo  $\tau$  se mantiene o bien cambia. Concretamente, durante esta etapa, se trabajó con energías de ambos láseres menores a las utilizadas en las etapas anteriores. En el caso del Nd:YAG con 120 mJ y del excímero con 110 mJ.

De acuerdo a los resultados que se presentaron en la figura 21, se espera que la disminución en el valor de la energía de cómo resultado una disminución en el porcentaje de Mn depositado.

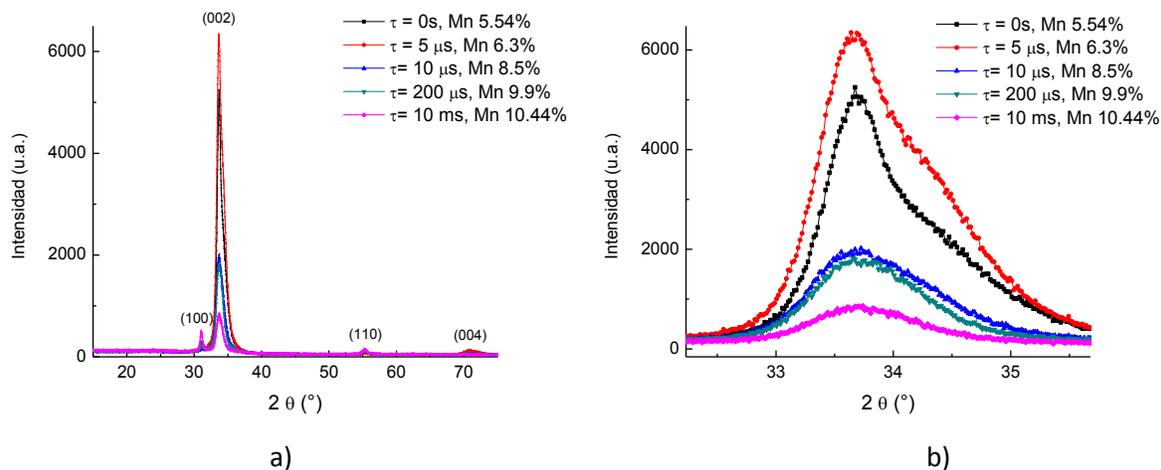
Se buscó disminuir el porcentaje atómico de Mn depositado para tener como referencia los trabajos reportados de películas delgadas de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  con  $x < 0.03$  [47, 48].

La etapa 3 consistió en el depósito de cinco películas delgadas de ZnO:Mn, a una energía fija del láser Nd:YAG de 120 mJ y de 110 mJ en el láser de excímero. Los valores del retardo entre láseres para esta etapa no fueron modificados con respecto a los valores de la etapa anterior.

Se realizó análisis de XRD a las películas depositadas durante esta etapa, con pasos de  $0.025^\circ$ . El espectro de XRD obtenido para cada una de las películas depositadas se muestra en la grafica 7a. En ella se observa que el patrón de difracción de cada película tiene 4 picos de difracción, cada pico se ha identificado con un plano cristalográfico correspondiente a la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO.

En el espectro de las películas se observa un pico de difracción bien definido y con la mayor intensidad con respecto a los demás picos del mismo espectro, alrededor de los  $34^\circ$ . Este pico corresponde al plano cristalográfico (002) de la estructura tipo wurtzita. El pico difracción del plano (002) está ligeramente recorrido a la izquierda, alrededor de  $0.8^\circ$ , en cada uno de los 5 espectros. Los otros 3 picos que se observan en cada espectro, de intensidad mucho menor con respecto al plano (002), corresponden a los planos cristalográficos (100), (110) y (004).

El hecho de que el pico del plano (002) tenga la mayor intensidad con respecto a la intensidad de los demás picos del mismo espectro, indica un crecimiento preferencial en el eje c de la estructura tipo wurtzita.



Gráfica 7. Espectro de XRD de las películas depositadas: a) todos los planos b) acercamiento al plano (002).

En la gráfica 7.b se muestra un acercamiento al pico del plano (002), en el se puede apreciar que la semianchura y la intensidad de los picos cambia significativamente con el retardo entre láseres ( $\tau$ ). Se observa también un aumento de la semianchura e intensidad del pico, conforme el porcentaje de Mn aumenta en el intervalo de  $5 \mu\text{s} \leq \tau \leq 10 \text{ ms}$ .

El ensanchamiento en el pico del plano (002) conforme cambia el porcentaje atómico de Mn puede deberse a dos razones: un decremento del tamaño de grano en las películas o la presencia de una tensión inhomogénea. El tamaño de grano representa la coherencia longitudinal en dirección perpendicular al sustrato y la tensión en la película puede ser producida por la presencia de defectos y dislocaciones.

El valor de los parámetros de la red  $a$  y  $c$ , calculados a través de la ec. (9) se muestran en la tabla 12. Los valores de los parámetros  $a$  y  $c$  difieren hasta en un 2.5% del valor teórico, una diferencia mayor a la que se encontró en la etapa 1.

Es necesario modificar las condiciones de depósito para mejorar la cristalinidad de las películas depositadas, ya que tanto los patrones de difracción como los valores que de los parámetros de red indican que la estructura de las películas tiene grandes deformaciones.

Se realizó un análisis de EDS<sup>14</sup> para conocer el porcentaje atómico de cada elemento que contiene las 5 películas. Se confirmó por medio de este análisis que las películas depositadas contienen Zinc,

<sup>14</sup> A partir de este análisis las mediciones de EDS fueron realizadas con otro un equipo distinto, el SEM que se utilizó a partir de este punto fue un SEM JEOL JSM-7600F con EDS Oxford Inca X-Act. Anteriormente se utilizó un SEM Leica Stereoscan 440 con EDS Oxford Link Isis Pentafet.

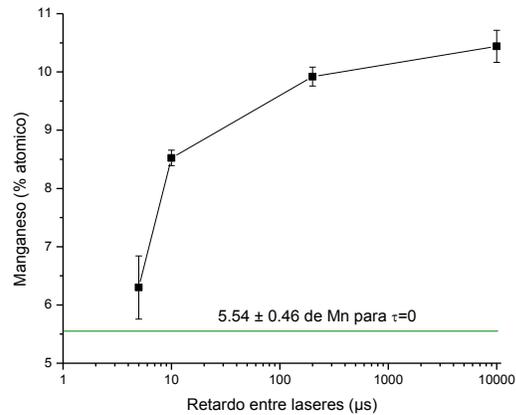
Oxígeno y Manganese. El porcentaje atómico de Mn se encuentra en la tabla de la figura 22.a, de donde se observa que los porcentajes atómicos del elemento dopante reportados para esta etapa están por encima de los valores reportados anteriormente en las etapas 1 y 2. Incluso el porcentaje atómico de Mn más bajo que se encuentra en esta tabla, está por encima de todos los valores anteriormente medidos. Esto se adjudica al cambio de equipo con el cual se realizaron estas medidas<sup>15</sup>.

La curva semilogarítmica del porcentaje atómico de Mn en función del retardo entre láseres ( $\tau$ ) se encuentra en la figura 22.b. En ella se observa que la concentración de elemento dopante aumenta conforme lo hace el retardo entre láseres, alcanzando un nivel de saturación cercano al 11% de Manganese para retardos  $\tau > 100 \mu\text{s}$ .

$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	d ( $\text{Å}$ )	a ( $\text{Å}$ )	d ( $\text{Å}$ )	c ( $\text{Å}$ )
0	1.66668	3.33336	2.67111	5.34222
5	1.66697	3.33394	2.66881	5.33762
10	1.6646	3.3292	2.67032	5.34064
200	1.66546	3.33092	2.67182	5.34364
10,000	1.66135	3.3227	2.67208	5.34416

Tabla 12. Valor de los parámetros de red a y c.

Retardo entre láseres ( $\mu\text{s}$ )	Manganese (% atómico)
0	$5.54 \pm 0.46$
5	$6.3 \pm 0.54$
10	$8.52 \pm 0.13$
200	$9.92 \pm 0.16$
10,000	$10.44 \pm 0.27$



a)

b)

Figura 22. a) Porcentaje atómico del Mn con su respectivo retardo entre láseres. b) Curva semilogarítmica del porcentaje atómico de Manganese en función del retardo entre láseres.

<sup>15</sup> Se repitieron las medidas de EDS con el equipo nuevo, de las últimas 4 películas depositadas durante la etapa 1 (realizadas inicialmente con el EDS Oxford Link). Se encontró una diferencia de hasta un 3% atómico de Mn entre ambos equipos.

### 3.2.3 Películas depositadas a 1 mTorr.

A continuación se presentan los resultados de la última etapa de este trabajo, que consistió en el depósito de películas delgadas bajo 1 mTorr de presión de gas O<sub>2</sub>. En esta etapa la variable de depósito fue el retardo entre láseres, mientras que el resto de las condiciones de depósito se mantuvieron fijas como se indica en la tabla 7.

El cambio en el valor de la presión de gas O<sub>2</sub> y de la energía del láser de excímero para esta etapa: de 10 a 1 mTorr y de 110 mJ a 60 mJ respectivamente, se debe a la búsqueda de condiciones de depósito adecuadas para obtener películas de ZnO:Mn con calidad cristalina.

En la etapa anterior los patrones de difracción de las películas depositadas muestran que éstas no están altamente orientadas en el eje c, apareciendo picos correspondientes a otros planos de la estructura tipo wurtzita diferentes de los planos (002) y (004). Además algunos picos de difracción de las películas depositadas en la etapa anterior no son del todo simétricos. Se espera por lo tanto mejorar la calidad cristalográfica de las películas depositadas con la implementación de las nuevas condiciones de depósito propuestas para esta etapa.

#### Etapa 4.

En esta etapa se depositaron 6 películas delgadas, 5 de ellas fueron depositadas con la configuración DB-PLD y la sexta película se depositó únicamente con el láser de excímero para obtener una película de ZnO. Se realizaron varios análisis a las películas depositadas, a saber: perfilometría, XRD, EDS, SEM, y transmitancia. Los resultados de cada análisis se muestran a continuación.

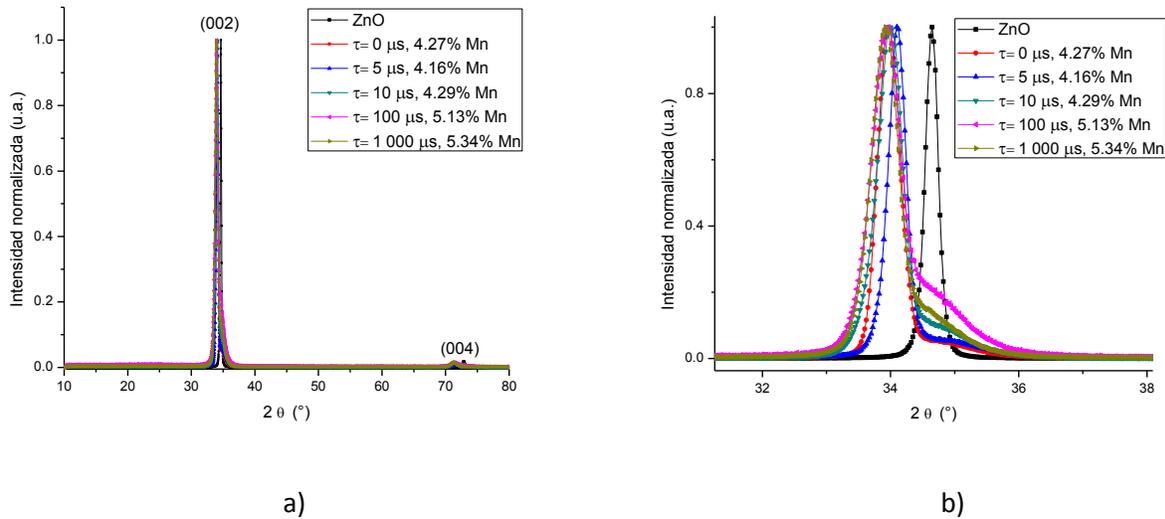
El espesor de las películas depositadas en sustratos de vidrio y silicio se muestran en la tabla 13. Los espesores que se encuentran en esta tabla muestran un comportamiento decreciente con el aumento del retardo entre láseres en ambos sustratos.

Retardo entre láseres ( $\mu$ s)	Espesor (nm)	
	Silicio	Vidrio
0	944 $\pm$ 76	728 $\pm$ 160
5	708 $\pm$ 65	639 $\pm$ 83
10	673 $\pm$ 155	560 $\pm$ 91
100	524 $\pm$ 74	480 $\pm$ 76
1,000	628 $\pm$ 175	392 $\pm$ 18
solo excímero	378 $\pm$ 25	266 $\pm$ 49

Tabla 13. Espesor de las películas depositadas en sustratos de vidrio y silicio durante la etapa 5.

Se realizó un análisis de XRD a las películas depositadas durante esta etapa. La gráfica 8.a muestra el espectro de XRD normalizado de cada película, en la gráfica se observa que cada espectro tiene dos picos de difracción. El primer pico de difracción, con la mayor intensidad, corresponde al plano (002) de la estructura hexagonal tipo wurtzita. El segundo pico de difracción, apenas perceptible, corresponde al plano (004) de la misma estructura. No se encontraron otros picos de difracción que indiquen un crecimiento a lo largo de otra dirección diferente a la dirección c, por tanto las películas

depositadas tienen un crecimiento preferencial en el eje c. Este resultado implica que bajo estas condiciones de depósito es posible modificar la cantidad del elemento dopante, sin alterar la orientación de la estructura cristalina de la película.



Gráfica 8. Espectro de XRD normalizado de las películas depositadas: a) todos los planos b) acercamiento al plano (002).

En la grafica 8.b se muestra a detalle el comportamiento del pico de difracción que se encuentra alrededor de los  $34.5^\circ$ . El pico de difracción correspondiente al plano (002) de la película de ZnO está muy cerca de su valor teórico, recorrido a la derecha solo por  $0.2^\circ$  aproximadamente. Mientras que el pico de difracción del plano (002) de las películas depositadas a diferentes retardos, están recorridos a la izquierda; centrados en valores de entre  $0.5^\circ$  y  $0.3^\circ$  menores a los que les corresponden teóricamente. El corrimiento hacia la izquierda del pico de difracción del plano (002) en las películas dopadas se puede explicar por la incorporación del Mn dentro de la estructura cristalina tipo wurtzita del ZnO. Cuando el Mn sustituye a los átomos de Zinc las distancias interplanares de la celda cambian debido a la diferencia de los radios iónicos, como se explicó anteriormente. Al cambiar las distancias interplanares puede presentarse un corrimiento en los picos de difracción, como sucedió en nuestro caso.

También se ha observado que el pico de difracción del plano (002) de las películas de ZnO:Mn presenta un *hombro* en su lado derecho, el cual es más notorio para las películas con un contenido de Mn superior al 5%. Esta asimetría del pico del plano (002) en las películas dopadas con Mn ha sido observado previamente [49, 50] y se explica por la presencia de una distribución de la textura o a la distorsión de la red [51].

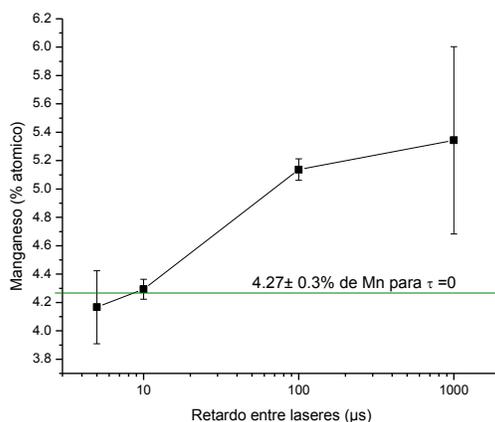
En la tabla 14 se muestra el valor del parámetro de red c, calculado a través de la ec. (9). El valor del parámetro c difiere hasta en un 2.0% del valor teórico. Esta diferencia es menor que la que se encontró en la etapa anterior, además los picos de difracción de las 5 películas son característicos de películas cristalinas.

Se realizó un análisis de EDS a las películas depositadas, los resultados del análisis confirman que las películas contienen Zinc, Oxígeno y Manganeso. El porcentaje atómico de Mn en cada película se encuentra en la tabla de la figura 23.a. A la derecha de la tabla, en la figura 23.b, se muestra la curva semilogarítmica de la concentración del elemento dopante en función del retraso entre láseres. En esta curva se observa que el porcentaje atómico del Mn aumenta con el retardo entre láseres.

Manganeso (% atómico)	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	d ( $\text{Å}$ )	c ( $\text{Å}$ )
ZnO	-	2.60549	5.21098
4.27	0	2.65617	5.31234
4.16	5	2.64508	5.29016
4.29	10	2.65324	5.30648
5.13	200	2.65737	5.31474
5.34	10,000	2.65962	5.31924

Tabla 14. Valor del parámetro de red c.

Retardo entre láseres ( $\mu\text{s}$ )	Manganeso (% atómico)
0	$4.27 \pm 0.3005$
5	$4.16 \pm 0.25$
10	$4.29 \pm 0.070$
100	$5.13 \pm 0.075$
1,000	$5.34 \pm 0.66$



a)

b)

Figura 23. a) Tabla del porcentaje atómico de Mn. b) Curva semilogarítmica del porcentaje atómico de Mn en función del retardo entre láseres.

El estudio de la topografía de dos películas<sup>16</sup> de ZnO:Mn se realizó mediante un SEM. Las imágenes generadas por electrones secundarios se muestran en la figura 24. En ellas se observa que las películas son uniformes y el tamaño de las partículas depositadas debido al efecto de salpicadura oscila entre 0.1 y 0.3  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

Las imágenes de la figura 24 corresponden a las películas depositadas con un retardo entre láseres de 0 y 5  $\mu\text{s}$ .

<sup>16</sup> Por cuestiones de tiempo de uso en el equipo, no se pudo realizar el mismo estudio al resto de las películas depositadas durante esta última etapa.

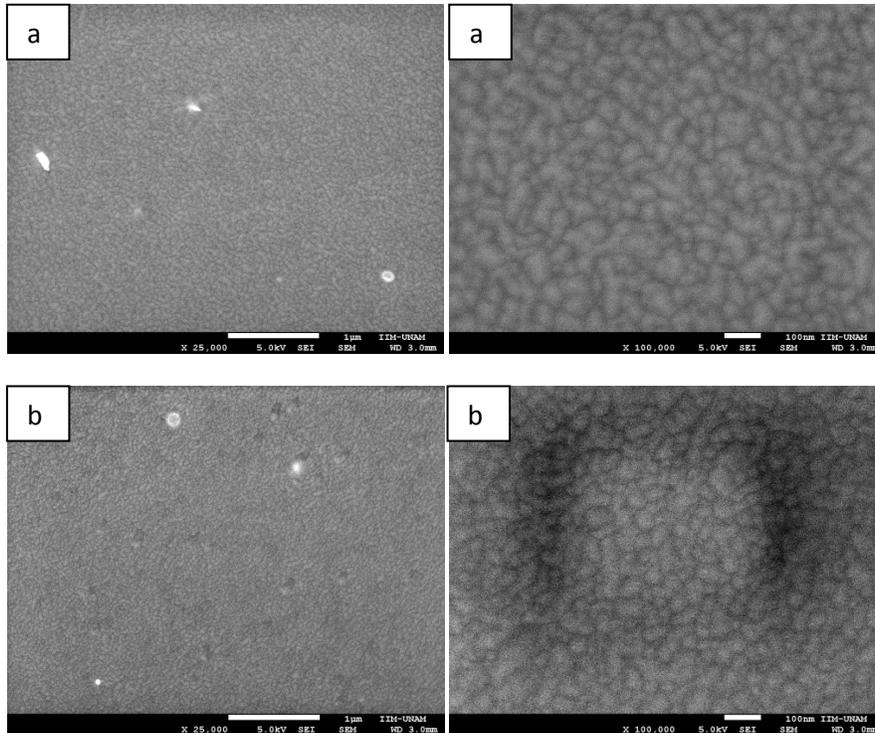
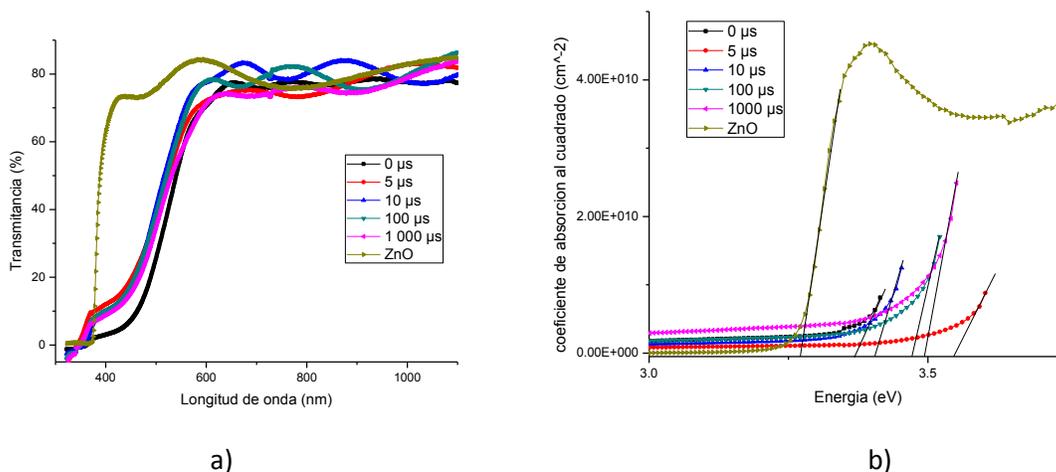


Figura 24. Imágenes de SEM a diferentes retardos entre láseres, en la izquierda a 25 000 aumentos y en la derecha a 100 000 aumentos: a)  $\tau=0 \mu\text{s}$  b)  $\tau=5 \mu\text{s}$ .

Se realizaron medidas de absorción óptica para estudiar los efectos del Mn como elemento dopante en las propiedades ópticas de las películas depositadas. La gráfica 9.a muestra los espectros de transmisión de las películas dopadas a diferentes concentraciones de Mn y de la película de ZnO en la región de longitudes de onda de 300 a 900 nm. Los espectros de las películas muestran ondulaciones, la cual es una característica de que existe interferencia de luz.

El ancho de banda de cada película fue calculado a partir de los espectros de transmisión, siguiendo el procedimiento que se explicó anteriormente en la etapa 2. En la gráfica 9.b se muestra la gráfica de  $\alpha^2$  en función de la energía del fotón y la extrapolación de la parte lineal para cada película.

El resultado del ancho de banda calculado por este método, en las 6 películas depositadas, se muestra en la tabla 15. El ancho de banda calculado en la película de ZnO tiene un valor de 3.27 eV. Mientras que el valor del ancho de banda calculado en las películas de ZnO:Mn fue en todos los casos superior al de la película de ZnO. La diferencia entre el valor más pequeño y más grande en el ancho de banda medido en las películas dopadas fue de 0.18 eV.



Gráfica 9. a) Espectros de transmisión óptica b) Cuadrado del coeficiente de absorción óptica en función de la energía del fotón.

Retardo entre láseres (μs)	Eg (eV)
0	3.36
5	3.54
10	3.40
100	3.47
1,000	3.49
ZnO	3.27

Tabla 15. Ancho de banda de las películas depositadas.

A lo largo de las 4 etapas hemos conseguido variar la concentración del elemento dopante a través de 3 variables de depósito.

Los resultados de XRD indican que el Mn se ha introducido dentro de la estructura hexagonal sustituyendo al Zn, tal como esperábamos. Sin embargo es necesario realizar otros análisis para precisar la forma en la que se está incorporando el Mn en las películas de ZnO, pues los análisis de XRD no son concluyentes. En trabajos futuros se propone hacer análisis de XPS (espectroscopia por fotoelectrones) a las películas depositadas.

Los análisis de XRD realizados a las películas de ZnO:Mn mostraron en general, que porcentajes altos de Mn en las películas favorecen la presencia de los planos cristalográficos (110) y (100), y la disminución de intensidad en los picos correspondientes a los planos (002) y (004).

El análisis de EDS realizado en cada una de las etapas indica que es posible modificar el porcentaje atómico del elemento dopante a través de la energía del láser Nd:YAG y el retardo entre láseres.

El análisis de transmitancia realizado en las etapas 2 y 4 mostró que el ancho de banda prohibida no cambia significativamente con la incorporación de Mn en las películas de ZnO. Sí bien se observó que el valor del ancho de banda de las películas dopadas fue siempre mayor que el de las películas de ZnO sin dopar, la diferencia entre ambos valores siempre fue menor a 0.28 eV. Este aumento en el valor del ancho de banda de las películas dopadas se ha reportado anteriormente [52], y se ha adjudicado a que el ancho de banda prohibida del Mn es mayor (4.2 eV) que el ancho de banda del ZnO.

Los cambios en el valor de la presión de gas O<sub>2</sub>, tanto en las películas de ZnO sin dopar como en las películas dopadas, modifican la estructura cristalina de las películas depositadas.

En la etapa 4 conseguimos el depósito de películas de ZnO:Mn con un patrón de difracción consistente con el patrón de difracción de las películas de ZnO depositadas en la sección 3.1.2, por lo que en esta etapa se obtuvo la mejor cristalinidad en las películas de ZnO:Mn depositadas a lo largo de este trabajo.

## Conclusiones.

La técnica PLD es una técnica que permite el depósito de películas delgadas de ZnO con una estructura hexagonal tipo wurtzita y crecimiento preferencial en el eje c, sobre sustratos de vidrio y silicio. Se encontró que las películas depositadas utilizando la longitud de onda en el UV poseen una estructura cristalina con mejor orientación que aquellas producidas con IR.

El análisis de transmisión óptica mostró que el ancho de banda de las películas de ZnO depositadas con el láser Nd:YAG cambia ligeramente con la presión de depósito. Por otro lado, este mismo análisis mostró que el ancho de banda de las películas de ZnO depositadas con el láser de excímero aumenta ligeramente con la presión de depósito.

Los depósitos de películas de ZnO:Mn realizados por medio de la técnica DB-PLD mostraron un patrón de difracción correspondiente al ZnO tipo wurtzita, con un crecimiento preferencial en el eje c. En cada etapa de depósito se observó que las películas depositadas con bajos porcentajes de Mn tienen una mejor estructura cristalina. El corrimiento del pico (002) que se observó en los patrones de difracción de las películas delgadas, confirma el depósito de Mn sustituyendo al Zn.

A partir de los resultados de EDS de la etapa 1 es posible concluir que el porcentaje atómico de Mn incorporado en las películas, cambia con la energía del láser Nd:YAG. La relación entre la energía del láser y la concentración del elemento dopante no es lineal. Será necesario hacer estudios posteriores para determinar los procesos que producen este comportamiento.

Además se observó, a partir de estos mismos resultados, que con una energía del láser Nd:YAG de 62 mJ (o cualquier otra menor) no es posible medir un porcentaje atómico de Mn en las películas<sup>17</sup>. Mientras que con energías que están entre 120 y 190 mJ es posible observar porcentajes atómicos de Mn que van del 2 al 6%, con  $\tau = 0$ .

Los resultados de la etapa 1 confirman una de las hipótesis del trabajo: es posible variar la concentración del elemento dopante con la energía del láser incidente en el blanco de Manganeseo.

En las siguientes etapas (2, 3 y 4) se introdujo un retardo entre ambos láseres y se depositaron películas de ZnO:Mn bajo diferentes parámetros. Los análisis de EDS de estas siguientes etapas indican que el porcentaje atómico de Mn aumenta con el retardo entre láseres.

Este resultado confirma otra de las hipótesis del trabajo: es posible variar la concentración del elemento dopante con el retardo entre láseres, es decir con la variación de la interacción entre los plasmas.

En la etapa 2 se observó que el ancho de banda de las películas depositadas aumenta con el retardo entre láseres dentro del intervalo de 0 a 200  $\mu$ s.

---

<sup>17</sup> con el equipo SEM Leica Stereoscan 440 con EDS Oxford Link Isis Pentafet.

Las condiciones de depósito más adecuadas para obtener películas delgadas de ZnO:Mn se encontraron en la etapa 4. Las películas depositadas durante esta etapa cuentan con una alta calidad cristalina, están altamente orientadas en el eje c, sus patrones de difracción no muestran un crecimiento a lo largo de otros planos cristalográficos distintos a los planos (002) y (004) y tampoco muestran la segregación de segundas fases.

Con estos resultados se confirmó otra de las hipótesis de este trabajo: la distribución del elemento dopante varía con la presión del gas O<sub>2</sub>. En el caso de los depósitos realizados con una presión de gas O<sub>2</sub> de 1 mTorr se logró una distribución ordenada del Mn en las películas depositadas.

En la etapa 4 se encontró que el valor del ancho de banda de las películas depositadas aumenta con el retardo entre láseres dentro del intervalo que va de 10 a 1,000 μs.

Por todo lo anterior se concluyó que mediante la técnica DB-PLD es posible depositar películas delgadas de ZnO:Mn altamente cristalinas y homogéneas, controlando la concentración del elemento dopante *in situ* por medio de tres parámetros de depósito.

## Apéndice A.

Antecedentes de la técnica PLD.

Después del descubrimiento del láser los primeros estudios realizados alrededor de este nuevo dispositivo fueron predominantemente teóricos y acerca de la interacción láser-blanco. A la par de estos estudios se realizaban experimentos para verificar los modelos teóricos propuestos. Con el tiempo estos experimentos se convirtieron en el pilar de numerosas aplicaciones prácticas.

Una de las aplicaciones prácticas que surgieron a raíz de estos experimentos fue la técnica de depósito de películas delgadas por PLD (por sus siglas en inglés *pulsed laser deposition*). Experimentalmente la técnica PLD es muy simple, probablemente la más simple de todas las técnicas de depósito de películas delgadas. Sin embargo conceptualmente todavía no hay un modelo que explique toda la gran variedad de fenómenos involucrados en la técnica PLD.

El desarrollo de la técnica de depósito PLD se puede dividir en cuatro periodos, cada uno de ellos impulsado por un avance dentro de la tecnología láser o bien por la aplicación exitosa del depósito de películas delgadas de un nuevo material.

El primer periodo abarca de 1960 a 1969, durante este periodo el trabajo realizado fue escaso y mayoritariamente exploratorio. El primer depósito de películas delgadas por PLD reportado, fue hecho con un láser de rubí. Conforme la tecnología láser fue avanzando se utilizaron exitosamente dos nuevos láseres: el CO<sub>2</sub> y el Nd:glass. El uso de estos láseres permitió depositar películas a partir de blancos que no absorben la radiación electromagnética visible pero si la infrarroja. A lo largo de este periodo se demostraron algunas características únicas de la técnica PLD como la conservación de la estequiometría<sup>18</sup> de los blancos.

Durante este periodo fue claro que la interacción láser-sólido es un proceso muy complejo llevado a cabo lejos del equilibrio. El desarrollo de la técnica PLD fue principalmente empírico. La mayoría del trabajo fue hecho como prueba conceptual y sin ningún esfuerzo continuo de sistematizar las condiciones del depósito o de realizar una caracterización profunda de la película depositada. Fue durante este periodo se llevo a cabo el primer depósito de películas delgadas ferroeléctricas por la técnica PLD.

En el segundo periodo, que abarca de 1970 a 1979, dos grandes descubrimientos le dieron a la técnica PLD otras dimensiones. El primero de ellos fue la disponibilidad de *Q-switches* confiables, permitiendo la generación de pulsos láser cortos (típicamente del orden de nanosegundos). Con esta duración de pulsos se alcanzó una potencia superior a 10<sup>8</sup> W/cm<sup>2</sup>. A mayor potencia mayor es la gama de blancos útiles para el depósito de películas delgadas por PLD. El segundo avance técnico significativo para el progreso de la técnica PLD, fue el desarrollo de generadores de segundo armónico muy eficientes. Estos generadores entregan radiación con una longitud de onda más pequeña comparada con la longitud de onda de la radiación incidente. En este periodo se empezó a

---

<sup>18</sup> También llamada evaporación congruente o bien ablación congruente, se refiere al hecho de que la película depositada posee la misma composición que el blanco.

utilizar oxígeno e hidrógeno dentro de la cámara de depósito para obtener películas de óxidos e hidruros.

En el tercer periodo, de 1980 a 1987, películas semiconductoras epitaxiales, heteroestructuras y superredes crecidas por la técnica PLD mostraron, por primera vez, cualidades comparables a las obtenidas por la técnica MBE. Durante este periodo hubo una larga colección de trabajos hechos en el crecimiento de películas delgadas con oxígeno y flúor. La mayor parte de estas películas fueron usadas como recubrimientos ópticos. Una mejora en la cristalinidad de las películas depositadas por esta técnica se observó durante estos años. Sin embargo, la presencia de partículas en la superficie debido al efecto de “*splashing*” siguió siendo un problema mayor para esta técnica.

En el cuarto periodo, que abarca de 1987 a la actualidad, el éxito del crecimiento de películas superconductoras de altas temperaturas por la técnica PLD llevó a un interés abrumador dentro de este campo. La simplicidad y versatilidad del esquema experimental lo hace una técnica accesible para explorar nuevas fronteras dentro de la ciencia de materiales. Por otro lado, la extensa información científica contenida en la formación de la pluma de ablación ha promovido numerosos estudios en sus propiedades. Estos estudios tienen como objetivo obtener una mayor comprensión del proceso de ablación y de la física del plasma.

Los últimos desarrollos en la técnica PLD han permitido el crecimiento de numerosas películas semiconductoras heteroepitaxiales, ferroeléctricas perovskitas, multicapas epitaxiales, de diamante (por medio de blancos de carbón), etc.

Los nuevos retos dentro de esta técnica son la producción de películas delgadas a gran escala, la obtención de dispositivos de múltiples niveles, entre otros.

La técnica PLD tiene una gran aplicación en la fabricación de metamateriales, nanoestructuras y nanopartículas.

## Apéndice B.

### Antecedentes del plasma.

Irving Langmuir fue el primer científico que utilizó en 1927 el término plasma, el cual se había usado anteriormente en el campo de la medicina, para describir un gas ionizado cuando trabajaba en la optimización de bulbos. Después de Langmuir la investigación del plasma se propagó en otras direcciones, de las cuales 5 de ellas son particularmente significativas.

La primera de ellas vino con el desarrollo de la radiodifusión y el descubrimiento de la ionosfera de la Tierra como consecuencia de este desarrollo. La ionosfera es una capa de gas parcialmente ionizada que se encuentra en la parte superior de la atmósfera.

En segundo lugar los astrofísicos reconocieron rápidamente que gran parte del Universo estaba constituido por plasma y que, por tanto, un mejor entendimiento de los fenómenos astrofísicos requería de una mejor comprensión de la física de plasmas.

En tercer lugar, la creación de la bomba de hidrógeno en 1952 generó un gran interés en la fusión termonuclear controlada como posible fuente de energía para el futuro. Al respecto los físicos que trabajaban en el área de fusión estaban muy concentrados en entender como atrapar un plasma termonuclear. Fue durante estos años que la física teórica de plasmas emergió como una disciplina matemática rigurosa.

En cuarto lugar, James A. Van Allen descubrió en 1958 los cinturones de radiación que rodean a la Tierra. Este descubrimiento marcó el inicio de la exploración sistemática de la magnetosfera terrestre y abrió el campo de la física de plasmas espaciales.

Finalmente, en quinto lugar, el desarrollo de láseres de alta potencia en 1960 abrió el campo de la física de plasmas láser. Cuando un pulso láser de alta potencia golpea a un blanco sólido, el material es ablacionado y se forma un plasma en la frontera entre el pulso láser y el blanco.

## Apéndice C.

### Preparación de substratos.

#### Cortar los substratos.

Los cortes hechos a los porta muestras de vidrio Corning y a las obleas de silicio para obtener substratos del tamaño deseado se hacen con ayuda de una pluma de punta diamante. Para poder hacer los cortes y obtener substratos pequeños es necesario realizar un trazo con la pluma de punta diamante por encima de las líneas que delimitan el tamaño del substrato. Una vez que se han realizado suficientes trazos se procede a cortar los substratos guiándose de las líneas trazadas por la punta diamante, ayudándose de pinzas especiales para tal fin.

#### Limpieza de los substratos.

Una vez que se obtuvieron substratos con el tamaño deseado fue necesario hacer una limpieza de estos últimos para evitar obtener impurezas en las películas. La limpieza de los substratos se hace a través de baños ultrasónicos que ayudan a la eliminación de las partículas depositadas sobre los substratos.

El funcionamiento de un baño ultrasónico se puede describir brevemente de la siguiente forma: la energía eléctrica que recibe el aparato es transferida a un sistema mecánico y este sistema a su vez produce vibraciones de alta intensidad que generan ondas de ultrasonido. El baño ultrasónico al contener líquidos genera burbujas, las cuáles se expanden para después colapsar sobre la superficie de los substratos o la superficie del material que se encuentre dentro del baño ultrasónico. Gracias al colapso de estas burbujas sobre la superficie es posible limpiar los objetos que están dentro del baño ultrasónico.

De acuerdo al procedimiento seguido en este trabajo para la limpieza de los substratos, podemos dividirlo en cuatro etapas: las dos primeras etapas consisten en dos baños ultrasónicos con alcohol durante 10 minutos cada uno de ellos, la tercera etapa consiste en un baño ultrasónico con acetona durante 10 minutos. Este procedimiento de limpieza se siguió ya que ha sido reportado previamente [31]. En la cuarta etapa se procede a secar los substratos con nitrógeno comprimido que sale a presión y seca la superficie del substrato mojada con acetona.

## Apéndice D.

Detalles del funcionamiento de los láseres.

### Láser excímero

El tiratrón es una válvula con atmósfera de gas que funciona análogamente a una válvula de vacío con la diferencia de que al rellenarse con una atmósfera de gas es posible utilizarlo para aplicaciones de altas tensiones. Algunos de los gases que se usan en estas válvulas son: neón, xénon, vapor de mercurio o hidrógeno. Se construyen con una, dos y hasta tres rejillas con el fin de controlar y modular en cierto grado el paso de grandes impulsos de energía eléctrica.

Las lámparas de descarga UV que se muestran en la figura 7 realizan una pre-ionización que tiene como objetivo llenar de electrones el espacio entre los electrodos, de este modo la descarga producida es uniforme.

La mayoría de estos láseres requiere de un sistema de recirculación del gas, para renovar el gas en la región de ganancia de manera periódica, ya que por su naturaleza reactiva los halógenos forman con el tiempo otras especies no deseadas.

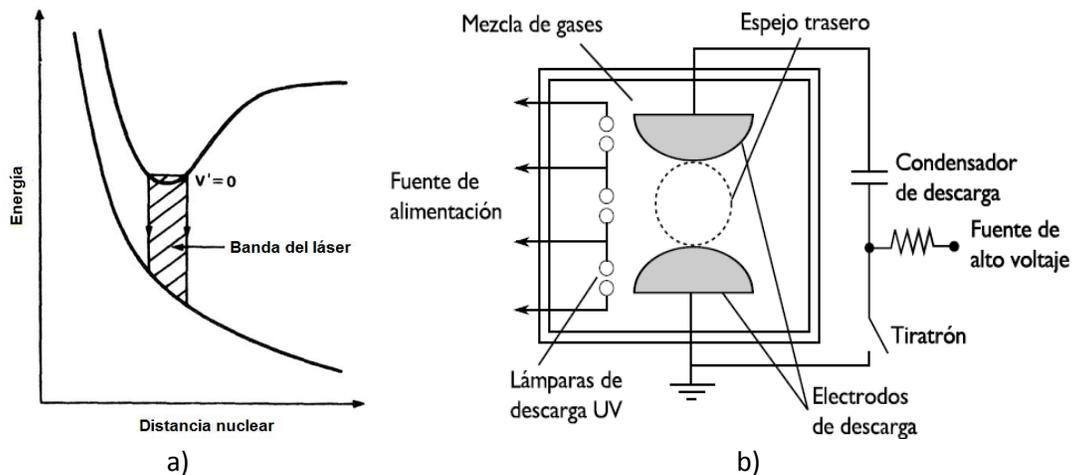


Figura 7. a) Estados energéticos de una molécula excímero. b) Circuito eléctrico de un láser excímero.

En este trabajo se utilizó un un láser de excímero (Lambda Physik, COMPex 102) con medio activo de KrF emitiendo a 248 nm. La energía máxima de salida es de 350 mJ, la duración de pulsos es de 30 ns (FWHM) y la frecuencia máxima es de 20 Hz. En adelante se hará referencia a él simplemente como láser de excímero.

### Láser Nd:YAG

El mecanismo de funcionamiento del láser Nd:YAG se explica brevemente a continuación.

Los iones de neodimio (Nd) se excitan ópticamente por medio de lámparas de Xenón. Debido a la estructura electrónica de los iones de Nd, si el bombeo de la lámpara es suficientemente fuerte, tiene lugar la inversión de población de los niveles energéticos.

El medio activo está dentro de en una cavidad resonante como la que se muestra en la figura 8 compuesta por dos espejos, de manera que parte de la radiación amplificada incide de nuevo en la barra cristalina y de esta forma se obtiene una amplificación suficientemente alta para la emisión de radiación láser.

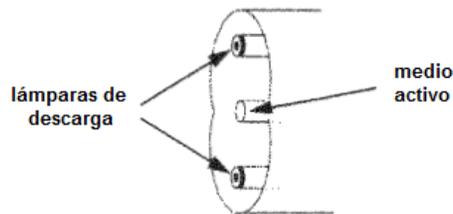


Figura 8. Cavidad elíptica doble

Para trabajar en modo pulsado y obtener una potencia de salida alta del orden de  $10^6$  W se utiliza un obturador electro-óptico (celda Pockels) dentro de la cavidad como se muestra en la figura 9. El objetivo de trabajar con este sistema (Q-Switch) es tener un interruptor que permita la acumulación de estados excitados en la cavidad resonante antes de disparar, de esta forma es posible obtener potencias de salida mayores y pulsos muy cortos (5 a 10 ns).

El obturador permanece "cerrado" mientras la lámpara excita el medio activo evitando que los fotones emitidos en la transición del láser completen su recorrido dentro de la cavidad e induzcan la emisión estimulada. El tiempo de vida de los estados excitados es relativamente grande (230 microsegundos) por lo que la población de estados excitados puede ser acumulado durante el ciclo de bombeo cuando el láser es operado en este modo de Q-switching. Cuando se alcanza la mayor inversión de población posible el obturador se abre.

El pulso es corto, porque una vez que comienza la emisión del láser, la inversión de población disminuye rápidamente y se termina la emisión. El obturador se cierra intencionalmente justo cuando termina el pulso, para evitar la generación de otros pulsos.

En esta trabajo se utilizó un láser Nd:YAG Continuum Surelite I que emite pulsos de 7 ns de duración y tiene una frecuencia máxima de 10 Hz. En adelante se referirá a él simplemente como láser Nd:YAG.

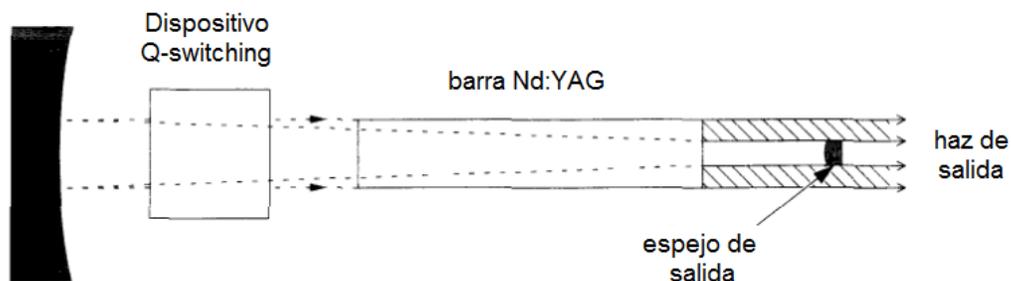


Figura 9. Arreglo de la cavidad resonante del láser Nd:YAG



## Referencias.

- [1] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* 287, 1019 (2000).
- [2] L. V. Saraf, M. H. Engelhard, C. M. Wang, A. S. Lea, D. E. McCready, V. Shutthanandan, D. R. Baer, and S. A. Chambers, *J. Mater. Res.* 22, 1230 (2007).
- [3] S.W. Jung, S.J. An, G.C. Yi, C.U. Jung, S.I. Lee and S. Cho, *Appl. Phys. Lett.* 80, 4561 (2002).
- [4] E.D. Posada, G. Tobin, E. McGlynn and J.G. Lunney, *Appl. Surf. Sci.* 208, 589 (2003).
- [5] A. S. Riad, S. A. Mahmoud, and A. A. Ibrahim, *Physica B* 296, 319 (2001).
- [6] H. Kim *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 76, 259 (2000).
- [7] M. Hiramatsu, K. Imaeda, N. Horio, and M. Nawata, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 669 (1998).
- [8] G. H. Lee, Y. Yamamoto, M. Kourogi, and M. Ohtsu, *Thin Solid Films* 386, 117 (2001).
- [9] S.-H. Lim, J. Washburn, Z. Lilientalk-Weber, and D. Shindo, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19, 2601 (2001).
- [10] D.C. Look, J.W. Hemsky and J.R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.* 82, 2552 (1999).
- [11] M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2534 (1999).
- [12] X.S. Wang, C.Z. Wu, J.F. Webb and Z.G. Liu, *Appl. Phys A* 77, 561 (2003).
- [13] C.H. Park, S.B. Zhang and S.H. Wei, *Phys. Rev. B* 66, 73202 (2002).
- [14] M. Diaconu, H. Schmidt, H. Hochmuth, M. Lorenz, G. Benndorf, J. Lenzner, D. Spemann, A. Setzer, K.W. Nielsen, P. Esquinazi and M. Grundmann, *Thin Solid Films* 486, 117 (2005).
- [15] A.K. Pradhan, K. Zhang, S. Mohanty, J.B. Dadson, D. Hunter, J. Zhang, D.J. Sellmyer, U.N. Roy, Y. Cui, A. Burger, S. Mathews, B. Joseph, B.R. Sekhar and B.K. Roul, *Appl. Phys. Lett.* 86, 152511 (2005).
- [16] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y.Z. yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, and H. Koinuma, *Applied Physics Letters* 78, 3824 (2001).
- [17] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Applied Physics Letters* 75, 3366 (2001).
- [18] G. Lawes, A. S. Risbud, A. P. Ramirez, R. and Seshadri, *Physical Review B: Condensed Matter* 71, 045201 (2005).
- [19] Y.M. Cho, W. K. Choo, H. Kim, D. Kim and Y.E. Ihm, *Applied Physics Letters* 80, 3358 (2002).
- [20] A. Tiwari, C. Jin, A. Kvit, D. Kumar, J.F. Muth, and J. Narayan, *Solid State Communications* 121, 371 (2002).
- [21] S. Kolesnik, and B. Dabrowski, *Journal of Applied Physics* 96, 5379 (2004).
- [22] S.-J. Han, T.-H. Jang, Y.B. Kim, B.-G. Park, J.-H. Park, and Y.H. Jeong, *Applied Physics Letters* 83, 920 (2003).
- [23] T. H. Maiman, *Nature* 187, 493 (1960).
- [24] F. Brech, L. Cross, *Appl. Spectrosc.* 16, 59 (1962).
- [25] S.V. Gaponov, A. A. Gudkov and A.A. Fraerman, *Sov. Phys. Tech. Phys.* 27, 1130 (1982).
- [26] Frederik Claeyssens, Andrew Cheesman, Simon J. Henley, and Michael N. R. Ashfold, *J. Appl. Phys.* 92, 6886 (2002).
- [27] K. J. Saji, N. V. Joshy, and M. K. Jayaraj, *J. Appl. Phys.* 100, 043302 (2006).
- [28] K.L. Chopra, R.C. Kainthla, D. K. Pandya, and A. P. Thakoor. *Physics of Thin Films*, Academic Press: New York. 12, 169 (1982).
- [29] T.V Hear., et al., *J. Non-Crystalline Solids* 164, 881 (1983).
- [30] K. C. Park, D. Y. Ma, and K. H. Kim, *Thin Solid Films* 395, 201 (1997).

- [31] Y.R Ryu, S. Zhu, J.M. Wrobel, J Crystal Growth 216, 326 (2000).
- [32] W.S. Hu, Z.G. Liu, J. Sun, S.N. Zhu, Q.Q. Xu, D. Feng, Z.M. Ji, J Phys Chem Solids 56, 849 (1997).
- [33] V. Craciun, S. Amirhaghi, D. Craciun, Appl Surf Sci 86, 99 (1995).
- [34] Z.G. Zhang, F. Zhou, X.Q. Wei, M. Liu, G. Sun, C.S. Chen, C.S. Xue, H.Z. Zhuang, B.Y. Man, Physica E 39, 253 (2007).
- [35] Cullity B.D, Stock S.R., *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd Ed., Prentice Hall, New York, 2001.
- [36] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, J. Appl. Phys. 98, 041301 (2005).
- [37] Jun-Liang Zhao, Xiao-Min Li, Ji-Ming Bian, Wei-Dong Yu, Xiang-Dong Gao, Journal of Crystal Growth 276, 507 (2005).
- [38] V. Craciun, D. Craciun, M.C. Bunesco, R. Dabu and I.W. Boyd, Appl. Surf. Sci. 109 (1997) 354.
- [39] D. Mukherjee, T. Dhakal, H. Srikanth and S. Witanachchi, Phys. Rev. B 81, 205202 (2010).
- [40] S.W. Jung, S.J. An, G.C. Yi, C.U. Jung, S.I. Lee and S. Cho, Appl. Phys. Lett. 80, 4561 (2002).
- [41] P. Sharma, A. Gupta, F.J. Owens, A. Inouea and K.V. Rao, J. Magnetism and Magnetic Mater. 282, 115 (2004).
- [42] X.Q. Wei, J.Z. Huang, M.Y. Zhang, Y. Du, B.Y. Man, Materials Science and Engineering B 166, 141 (2010).
- [43] S. Choopun, R. D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R. P. Sharma, T. Venkatesan, A. Iliadis, and D. C. Look, Appl. Phys. Lett. 75, 3947 (1999).
- [44] V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, R.S. Mane, Sung-Hwan Han, Materials Chemistry and Physics 96, 326 (2006).
- [45] W.M.H. Oo, L.V. Sarat, M.H. Engelhard, V. Shutthanandan, L. Bergman, J. Huso and M.D. McCluskey, J. Appl. Phys. 105, 013715 (2009).
- [47] H.Y. Xu, Y.C. Liu, C.S. Xu, Y.X. Liu, C.L. Shao and R. Mu, Journal of Chemical Physics 124, 074707 (2006).
- [48] N. H. Hong, E. Chikoidze and Y. Dumont, Physica B 404, 3978 (2009).
- [49] D. Chakraborti, J. Narayan and J.T. Prater, Appl. Phys. Lett. 90, 062504 (2007).
- [50] S. Ramachandran, J. Nayaran and J.T. Prater, Appl. Phys Lett. 88, 24503 (2006).
- [51] Y.Z. Peng, T. Liew, W.D. Song, C.W. An, K.L. Teo and T.C. Chong, J. Supercond. Nov. Magn. 18, 97 (2005).
- [52] U.N. Maiti, P.K. Ghosh, S. Nandy, K.K. Chattopadhyay, Physica B 387, 103 (2007).