



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Depósito y caracterización óptica de películas
delgadas de ZnO:Al

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

PRESENTA

LEONARDO MORENO URBIETA

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ



2013



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.

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno

Moreno
Urbietta
Leonardo
5639-7093
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
305555865

2. Datos del tutor

Dra.
Citlali
Sánchez
Aké

3. Datos del sinodal 1

Dr.
Luis
Rodríguez
Fernández

4. Datos del sinodal 2

Dra.
Betsabeé Marel
Monroy
Peláez

5. Datos del sinodal 3

Dr.
Roberto
Sanginés
de Castro

6. Datos del sinodal 4

Dra.
Rosalba
Castañeda
Guzmán

7. Datos del trabajo escrito

Depósito y caracterización óptica de películas delgadas de ZnO:Al
48 pp.
2013

A mis padres y a mi hermano: quienes siempre me han brindado su apoyo incondicional

*„Wer geboren werden will, muss eine Welt zerstören“
Quien quiera nacer, tiene que destruir un mundo
Demian - Herman Hesse*

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, y en particular a la Facultad de Ciencias, por proporcionarme la invaluable oportunidad de realizar mis estudios en sus aulas. Estoy convencido de que el proyecto de la Universidad Nacional es una parte fundamental para el desarrollo de México. Por ello, sus egresados tenemos la responsabilidad de fomentar su valor a través del ejercicio de nuestra profesión, generando así, una mayor apreciación de nuestra Universidad en el grueso de la sociedad mexicana, misma que es receptora directa de la generación de conocimiento que aquí se gesta.

A Dinorah Zapata, quien me ha acompañado en este trayecto de mi vida, y quien en todo momento me ha brindado su apoyo y comprensión.

A todos mis amigos, ya sean de tiempo atrás o recientes, quienes siempre me han mostrado que la vida tiene muchas facetas, y a quienes agradezco profundamente su presencia y compañía.

A la Dra. Citlali Sánchez Aké, por su guía y dirección a lo largo de gran parte de mis estudios de Licenciatura. Por estar siempre al pendiente de mis intereses presentes y futuros y por siempre buscar la manera de abrirme puertas en el mundo académico.

A todos los miembros del laboratorio de Fotofísica, quienes siempre promovían un ambiente cálido y cómodo que siempre permitía trabajar muy a gusto en el laboratorio.

Agradezco a los miembros del jurado por sus aportaciones al presente trabajo: Dra. Citlali Sánchez Aké, Dr. Luis Rodríguez Fernández, Dra. Betsabeé Marel Monroy Peláez, Dr. Roberto Sanginés de Castro, Dra. Rosalba Castañeda Guzmán

Agradezco también al Instituto de Investigaciones en Materiales por permitirme el uso de sus instalaciones, en particular al Dr. Omar Novelo Peralta por su ayuda con la caracterización de las muestras mediante la técnica de EDS, a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por su asistencia en los estudios de difracción de rayos X, a la Dra. Betsabeé Marel Monroy Peláez por su valiosa ayuda y disposición para realizar las medidas de fotoluminiscencia y finalmente a la Dra. Monserrat Bizarro

Sordo por su ayuda y guía para el uso del equipo de medición de resistividad por la técnica de 4 puntas.

En el CCADET a la Dra. América R. Vazquez Olmos por permitirnos usar el equipo para las mediciones de Transmitancia y al Mtro. Alejandro Esparza García por proporcionarnos acceso al perfilómetro.

Al Dr. Mayo Villagrán Muniz por la beca que me proporcionó como ayudante de investigador nacional nivel III.

Finalmente, agradecimientos al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICYTDF) a través del proyecto PICCO #1073, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), en particular por la beca otorgada a través del proyecto 82634 y finalmente al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) a través del proyecto IN110612.

Índice general

1. Objetivo y organización de la tesis	1
2. Introducción	3
2.1. Depósito por Ablación Láser	3
2.1.1. Splashing	6
2.2. Depósito por Ablación Láser con Doble Pulso	7
2.3. Depósito Combinatorio por Ablación Láser	8
2.4. Óxido de Zinc : ZnO	9
2.4.1. Historia	9
2.4.2. Características físicas	10
2.5. Óxido de Zinc dopado con Aluminio: ZnO:Al	12
3. Experimento	13
3.1. Sistema experimental	13
3.2. Sustratos	16
3.3. Procedimiento para el depósito de películas	17
4. Técnicas de Caracterización	19
4.1. Perfilometría	19
4.2. Espectroscopía por energía dispersiva (EDS)	19
4.3. Fotoluminiscencia	20
4.4. Transmitancia	21
4.5. Difracción de Rayos X (XRD)	22
4.6. Resistividad (Técnica de las 4 puntas)	23

5. Resultados	26
5.1. Serie 1	26
5.2. Serie 2	30
5.3. Serie 3	31
6. Conclusiones	37
7. Apéndice A	38
8. Apéndice B	40
9. Glosario	44

Índice de figuras

2.1. Esquema de un sistema de PLD. (H) Haz láser, (L) Lente, (B) Blanco, (P) Plasma, (S) Substrato. Todos los elementos están colocados en una cámara con una atmósfera de baja presión.	4
2.2. Configuración de un sistema CBPLD	9
2.3. Diagrama de la celda unitaria de la estructura Wurtzita. Los átomos amarillos corresponden al Zn, mientras que los grises corresponden al O.	11
3.1. Vista superior del dispositivo experimental utilizado para el depósito de películas. (E) Espejos, (F) Fotoreceptores, (DH) Divisor de haz, (L1,L2) Lentes, (A) Horno, (C) Blanco, (B) Motor para giro de los blancos, (CV) Cámara de vacío.	14
3.2. Esquema de perfil del sistema de vacío. (A) Sensor de presión, (B) Horno, (C) Haz del láser de Nd:YAG, (D) Haz del láser de Excímero, (E) Entrada de gases a la CV, (F) Bomba turbomolecular, (G) Compuerta colocada para comunicar la bomba turbomolecular con la CV.	15
3.3. a) Colocación de los sustratos con respecto al horno, vista de perfil. b) Señal obtenida del osciloscopio indicando el retardo entre láseres. Los valores de τ fueron 0, 5, 10, 100 y 1000 μs	15
4.1. Esquema del arreglo experimental para el análisis de películas mediante la técnica de fotoluminiscencia continua. (LA) Láser, (E) Espejo, (L1,L2,L3) Lentes, (M) Muestra a analizar, (MD) Monocromador y Detector, (C) Computadora.	21
4.2. Difracción de rayos X	22
4.3. Esquema de la técnica de cuatro puntas	23

5.1. Porcentaje de elementos presentes en las películas de la Serie 1. La muestra 1 corresponde a la película de ZnO, la número 2 a $\tau = 0\mu s$, la número 3 a $\tau = 5\mu s$ y así sucesivamente.	27
5.2. Rayos X obtenidos de la primera serie de películas. Los datos correspondientes al ZnO fueron reducidos en magnitud por un factor de 10, de manera que los demás picos fueran apreciables. Se presentan los retardos correspondientes a cada patrón de difracción, así como el porcentaje de Al presente en la película.	28
5.3. Transmitancia de las muestras de la Serie 1. La transmitancia del sustrato se presenta para comparación.	30
5.4. Porcentaje de elementos presentes en las películas de la Serie 2. Muestra (1) : ZnO, (2) : <i>Intermitente</i> , (3) : 10 mJ, (4) : 5 mJ y (5) : 2.5 mJ.	31
5.5. Transmitancia de las muestras de la Serie 2.	32
5.6. Difracción de rayos X obtenidos de la tercer serie de películas. Para una mejor apreciación se redujo el valor del pico correspondiente a $\tau = 100\mu s$ por un factor de 2. Se presentan los retardos correspondientes a cada patrón de difracción, así como el porcentaje de Al presente en la película	33
5.7. Porcentaje de elementos presentes en las películas de la Serie 3. La muestra 1 corresponde a la película de ZnO, la número 2 a $\tau = 0\mu s$, la número 3 a $\tau = 5\mu s$ y así sucesivamente.	33
5.8. Transmitancia de las muestras de la Serie 3.	34
5.9. Resistividad de las muestras de la Serie 3. <i>Figura Principal</i> : La muestra 1 corresponde a la película de ZnO, la número 2 a $\tau = 0\mu s$, la número 3 a $\tau = 5\mu s$ y así sucesivamente. <i>Figura Interior</i> : Resistividad en función del contenido de Aluminio. Las letras griegas indican la correspondencia de datos entre ambas gráficas.	35
5.10. Fotoluminiscencia de las muestras de la Serie 3.	36

Índice de cuadros

7.1. Resultados de la Serie 1. La energía del láser de Nd:YAG fue de 60 mJ, mientras que la fluencia promedio fue $8.0 \pm 0.5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. La fluencia promedio se calcula al dividir la energía del láser sobre el área de láser incidente (medida sobre una placa de metal). El porcentaje de Al es medido mediante la técnica de EDS.	38
7.2. Resultados de la Serie 2. El renglón <i>Intermitente</i> se refiere a un depósito realizado a una energía de 7.5 mJ (Nd:YAG), sin embargo la baja energía del haz causaba que este fuera inestable y no siempre se produjera ablación del blanco de Al. La energía del láser era controlada mediante un atenuador colocado entre los dos primeros espejos mostrados en la Fig. 3.1. El REL fue de $\tau=0$	39
7.3. Resultados de la Serie 3. La fluencia promedio del láser de Nd:YAG fue $0.6 \pm 0.04 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$.	39

Resumen

El ZnO ha sido un material sujeto a un gran número de estudios en los años recientes debido a sus propiedades, entre las cuales destacan su amplia brecha de energía (3.37 eV) y su energía de enlace de excitón (60 meV) a temperatura ambiente. Dichas propiedades lo convierten en un posible material para potenciales aplicaciones tecnológicas como son fotodetectores, diodos emisores de luz y diodos láser. El ZnO ha sido dopado con diversos elementos (Al Ga In), los cuales causan un dopaje tipo-n. El objetivo de dicho tipo de dopaje ha sido mejorar la conductividad del material y al mismo tiempo mantener su transparencia.

Para el desarrollo de esta tesis, películas de ZnO:Al fueron depositadas mediante la técnica de DBPLD (*double beam pulsed laser deposition*) utilizando como variable del depósito el retardo entre pulsos láser. Dichas películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio y silicio en una atmósfera de 1 mTorr de O₂ a 400 °C y utilizando dos blancos: uno de ZnO con 99.9 % de pureza y otro de Al con 99.99 % pureza.

Se encontró que el retardo entre láseres es una variable que permite controlar la cantidad de dopante en las películas. Se sugiere que la densidad de los plasmas debida a la energía de los láseres incidentes influye en la capacidad de incorporación de dopante en las películas. A su vez, la mayoría de las muestras presentaron una estructura wurtzita orientada preferentemente en el eje *c*, con la presencia de los picos (002) y (004). La pérdida de dicha cristalinidad se presentó para dopajes de Al mayores al 30 %. Asimismo, se encontró que un dopaje mínimo de Al de 0.42 % reduce la resistividad del material de 10⁻² Ω·cm a 10⁻⁴ Ω·cm, manteniendo este comportamiento hasta niveles de dopaje del 1.74 %. La transparencia de las películas se mantuvo alrededor del 90 % tanto para las películas no dopadas como para las que contenían Al. Un corrimiento del borde de absorción a menores longitudes de onda fue observado. La fotoluminiscencia de la película de ZnO presentó emisiones en la zona UV y también en un amplio rango del espectro visible. Las películas dopadas sólo presentaron emisión en la primera región (UV) y un corrimiento a mayores longitudes de onda.

Capítulo 1

Objetivo y organización de la tesis

El objetivo general de esta tesis es el depósito de películas delgadas de ZnO:Al mediante la técnica de DBPLD (*double beam pulsed laser deposition*) y su posterior caracterización óptica mediante las técnicas de Transmitancia y Fotoluminiscencia. La principal variable para los depósitos es el retardo entre pulsos láser como controlador del dopaje en las películas. Dentro de los objetivos particulares se encuentran: Mantener la estructura cristalina (específicamente la estructura *wurtzita*), mejorar la conductividad eléctrica de las películas, y obtener un dopaje de Al menor al 2% sin perjudicar la transmitancia de las mismas.

En el capítulo 2 se presenta una introducción general en 2 partes: La técnica de PLD y la historia y características del ZnO. En lo referente al depósito por PLD, se analizan sus ventajas y desventajas como técnica para el depósito de películas delgadas, así como variaciones de ésta como son CBPLD (*Cross Beam Pulsed Laser Deposition*) y CPLD (*Combinatorial Pulsed Laser Deposition*). En la segunda parte se introduce de manera breve la historia del ZnO y las motivaciones para su estudio. Se presentan también las características físicas de dicho material y finalmente, se presenta una breve descripción del ZnO:Al.

En el capítulo 3 se describe el equipo utilizado para el depósito de las películas, incluyendo la preparación de los sustratos y el procedimiento de depósito. En el capítulo 4 se presenta una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas.

Posteriormente, en el capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos de las mediciones, divididas en 3 partes correspondientes cada una a un diferente conjunto de películas. Se incluyen también en este capítulo la discusión de los resultados.

Finalmente, en el capítulo 6 se da lugar a las conclusiones de la tesis, donde se puntualizan los principales resultados del capítulo 5.

Capítulo 2

Introducción

2.1. Depósito por Ablación Láser

El depósito por ablación láser (PLD) es un proceso de depósito en fase de vapor el cual es llevado a cabo en un sistema de vacío. La técnica de PLD fue utilizada por primera vez por Smith y Turner en 1965 para la creación de semiconductores y películas delgadas con propiedades dieléctricas; esta técnica fue asentada por el trabajo de Dijkkamp y colegas en superconductores de alta temperatura en 1982 [1]. Dicho trabajo ya mostraba características importantes del PLD entre las cuales se encuentran: transferencia estequiométrica del blanco al sustrato, crecimiento de películas a una tasa de 0.1 nm por pulso y la existencia de gotas de material depositadas sobre la superficie del sustrato.

En el PLD, mostrado esquemáticamente en la Figura 2.1, se hacen incidir pulsos de un láser de alta potencia (típicamente con irradiancias mayores a 1 GW cm^{-2}) sobre un blanco hecho del material a depositar, el cual está inmerso en un ambiente de baja presión¹. El blanco absorbe la energía del haz incidente y esto causa que una pequeña cantidad de material sea eyectado de manera perpendicular al blanco formando un plasma producido por láser (PPL de ahora en adelante). El material contenido en dicha pluma será el utilizado para el crecimiento de las películas.

El PLD posee muchas características que lo vuelven deseable para el crecimiento de películas entre las cuales se encuentran: transferencia estequiométrica de material desde el blanco, generación de especies energéticas, reacción térmica entre los cationes expulsados del blanco y un gas de fondo en la PPL y compatibilidad del proceso con presiones dentro del rango del ultra-alto vacío hasta 1 Torr [2].

¹La técnica de PLD es utilizada en atmósferas con una baja presión debido a que una presión alta impide el depósito de las películas.

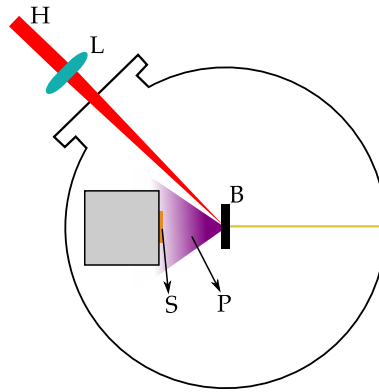


Figura 2.1: Esquema de un sistema de PLD. **(H)**Haz láser, **(L)** Lente, **(B)**Blanco, **(P)**Plasma, **(S)**Substrato. Todos los elementos están colocados en una cámara con una atmósfera de baja presión.

El proceso de PLD para láseres con un pulso de nanosegundos se puede dividir en tres [3] o cuatro [4] etapas:

1. En la primera etapa el láser incide sobre el blanco y es absorbido por los electrones del mismo. Éstos electrones se estabilizan en unas decenas de picosegundos causando el calentamiento de la muestra. En esta etapa las interacciones sólido-láser son dominantes.
2. En la segunda etapa una porción del blanco es eyectada, pero el sólido sigue absorbiendo energía del láser lo cual produce una delgada capa de vapor ionizado sobre la superficie del blanco. Aquí las interacciones láser-plasma o láser-gas son dominantes.
3. La tercera etapa comienza al acabar el pulso láser. La pluma se expande adiabáticamente en tres dimensiones. Si la expansión se lleva a cabo en vacío, entonces la forma y velocidad de la pluma alcanzarán valores constantes de forma asintótica. En el caso de que haya un gas presente en la cámara de vacío, la alta presión inicial de la pluma hará que su expansión tenga un comportamiento igual al que tendría si se expandiera en vacío.
4. En la cuarta etapa, que sucede después de unos cuantos microsegundos, la expansión de la pluma está determinada por la interacción de los átomos de dicha pluma con la del gas.

En la primera etapa el calentamiento inicial del sólido causa una fuerte evaporación del material. Dado que el calentamiento es muy rápido, en la superficie se pueden alcanzar temperaturas cercanas a la temperatura crítica del material.² A estas temperaturas los procesos de eyección cambian de

²Definimos el punto crítico termodinámico como la temperatura y presión a la cual las fases líquida y gaseosa de

evaporación y ebullición a ebullición explosiva, dando lugar a la presencia de partículas nanométricas y micrométricas. En la segunda etapa, la pluma resultante de la eyección del material absorbe parte de la energía del láser causando que una menor cantidad de energía del pulso láser llegue al blanco, resultando a su vez en la formación de un plasma. Después de terminado el pulso láser (etapas 3 y 4), el material vaporizado se encuentra en una capa de 10-100 μm de ancho compuesto por gas ionizado que se expande desde el blanco y se aleja de éste.

La capacidad de transferencia estequiométrica del PLD es una de sus mayores ventajas, ya que esta característica funciona también para blancos multicompuestos y de diversos materiales. Este tipo de transferencia resulta de la erosión no termal del blanco por el PPL, es decir, la condición para que suceda esta transferencia es que la erosión del blanco sea llevada a cabo mediada por el PPL [3], y se puede explicar como sigue.

El calentamiento tan rápido e intenso al cual es sometido el blanco (típicamente a temperaturas mayores de 5000 K en unos cuantos nanosegundos, i.e. una tasa de calentamiento de 10^{12} K/s) causa que todos los constituyentes del blanco se evaporen al mismo tiempo independientemente de sus energías de enlace. Cuando la tasa de ablación es suficientemente alta³ se forma una capa de Knudsen⁴ sobre el blanco causando un calentamiento aún mayor del mismo, por ende produciendo un PPL, el cual se expande adiabáticamente en dirección perpendicular a la superficie del blanco. Esto causa que el material expulsado del blanco se traslade en paquetes donde la separación entre átomos, iones y/o moléculas es pequeña. Los paquetes de material extraído se trasladan hacia el sustrato de acuerdo a una distribución Maxwelliana en una expansión sin colisiones transfiriendo los contenidos del PPL al sustrato [1].

El hecho de que el crecimiento de las películas provenga de un PPL hace que se puedan incrementar coeficientes de adhesión y se promueva la nucleación de la película por medio de reacciones químicas impulsadas con la energía de dicha PPL. A su vez la capacidad intrínseca de la técnica de PLD de reaccionar con un gas de fondo como O_2 , O_3 , NO_2 , N_2O y H_2O y la facilidad para formar compuestos simples como óxidos, nitruros e hidruros, permitieron un gran desarrollo de esta técnica para crear compuestos que antes eran más difíciles de fabricar como componentes ferroeléctricos, ferrita, así como

una sustancia pura se vuelven inestables y fluctúan localmente dentro de la sustancias. La temperatura crítica es la temperatura de la sustancia en su punto crítico [5].

³Una tasa de ablación alta se refiere a una tasa en la cual la fluencia del laser es mucho mayor que la necesaria para llevar a cabo la ablación de un blanco en cuestión.

⁴Una capa de Knudsen se define como la región en la cual las partículas eyectadas del blanco colisionan lo suficiente como para entrar en equilibrio y por ende adquirir una misma velocidad, esta última con dirección normal a la superficie del blanco[3].

películas delgadas con crecimiento epitaxial. [3]

Desventajas

En primer lugar, la técnica de PLD no es funcional para el depósito de películas sobre áreas grandes, lo cual no lo hace viable para su uso a escala industrial. Asimismo, con la disposición original de PLD, el crecimiento de películas no es uniforme; esto es debido a que gran parte del PPL se traslada de manera perpendicular del blanco al sustrato. A una primera aproximación la distribución del material depositado se puede modelar en términos de una función $\cos^n(\theta)$ con n en el rango de 4-30 [2]. A su vez, además de los átomos y iones extraídos del material, también sucede que partículas macroscópicas son extraídas del mismo: a este fenómeno se le denomina *splashing*. Éste fenómeno, junto con la falta de uniformidad en las películas debido a la distribución de la pluma y defectos en la red cristalina debidos al bombardeo por partículas con alta energía cinética, han sido algunos de los mayores frenos al desarrollo del PLD [6, 7]. La falta de uniformidad de las películas ha encontrado soluciones como la rotación o traslación de los sustratos, así como el movimiento del láser sobre el blanco. Sin embargo, el fenómeno de *splashing* es intrínseco a la técnica de PLD por lo que es importante el tener un mayor entendimiento sobre sus orígenes.

2.1.1. *Splashing*

El fenómeno de *splashing*, como se mencionó en la sección anterior, consiste en la expulsión de partículas macroscópicas del blanco ablacionado; dichas partículas se trasladan hacia el sustrato y se depositan en éste durante el crecimiento de las películas. El *splashing* ha sido encontrado desde los primeros experimentos con PLD. Ocurre en la mayoría de los materiales excepto en aquellos que tienen una presión de vapor alta a una temperatura mucho menor que su punto de fusión, materiales densos y con estructura uni-cristalina y materiales con una alta conductividad térmica [6]. Hay al menos tres mecanismos por los cuales se da este fenómeno, y para un material dado, la razón por la cual se produce el *splashing* es por uno o varios de estos mecanismos.

Ebullición subsuperficial

Ocurre cuando el tiempo requerido para transferir la energía del láser en calor es menor que el necesario para evaporar una capa superficial con un grosor del orden de la profundidad de piel⁵. En este proceso, la subsuperficie se sobrecalienta antes de que la misma superficie alcance la fase de vapor.

⁵La profundidad de piel se define como la distancia necesaria para que, al entrar a un medio, una onda electromagnética disminuya su amplitud por un valor de $1/e$.

Es entonces que partículas del tamaño de micras son expedidas hacia el sustrato.

Este fenómeno tiene una mayor probabilidad de suceder en materiales metálicos sujetos a radiación de alta potencia.

Expulsión de la Capa líquida por la presión de retroceso de la onda de choque

En este caso la fuerza que causa la expulsión de las partículas proviene de la parte superior de la capa líquida como una reacción debido a la presión ejercida por la onda de choque de la pluma. Las partículas generadas son del orden de micrómetros, por lo que éste proceso se vuelve indistinguible del de ebullición subsuperficial. La presencia de este tipo de *splashing* puede reducirse al disminuir la irradiancia sobre el blanco.

Exfoliación

Durante el proceso de ablación, en particular en materiales cerámicos sinterizados, se forman estructuras sobre la superficie del blanco con formas elongadas debido a un fenómeno de sombra. Dichas estructuras se encuentran en el rango de micrómetros y son mecánicamente muy frágiles. Éstas pueden romperse debido al choque térmico que produce el láser al incidir sobre el material. Los restos de estas estructuras viajan al sustrato y se condensan en la película, adquiriendo diversas formas que dependen de la disposición original de la estructura y de dónde se produjo el estrés térmico.

2.2. Depósito por Ablación Láser con Doble Pulso

El Depósito por Ablación Láser con Doble Pulso (DBPLD) es una variación del depósito convencional por PLD en el cual se pueden utilizar principalmente dos tipos de configuraciones: la primera consiste en el uso de un solo láser, donde el haz es dividido en dos partes; los nuevos haces son enfocados en blancos distintos para llevar a cabo el depósito. La segunda configuración usa dos láseres distintos, los cuales son enfocados independientemente en cada blanco. El DBPLD ha sido usado para varias finalidades como son: la disminución del fenómeno de *splashing* [8], dopaje de películas delgadas [9] y la síntesis de nuevos materiales [9, 10].

Existen otros métodos de dopaje además de DBPLD como son: el mezclado previo de los blancos, implantación de iones y sinterizado posterior al depósito. Sin embargo, estos métodos tienen límites en la concentración fija de dopantes, dificultad para dopar con elementos pesados y una distribución no uniforme del dopante. A su vez, tampoco permiten el cambio *in situ* de las condiciones de dopaje durante el crecimiento de la película. La técnica de DBPLD permite el cambio *in situ* de las condiciones

de dopaje; esto es debido a que uno de los blancos se usa como película, mientras que el otro funciona como dopante. Esta técnica ha permitido un control sencillo sobre el tiempo para empezar y terminar el dopaje y la concentración de dopante, así como permitir la posibilidad de tener un dopaje periódico o continuo y la flexibilidad para la elección de materiales para dopar [11].

La síntesis de nuevos materiales con la técnica de DBPLD tiene diversas facetas.

En primer lugar, las componentes del PPL, que incluyen átomos, moléculas, electrones, iones y/o partículas, son elementos energéticos generados por ablación láser, los cuales permiten la síntesis del nuevo material. El uso de pulsos cortos puede permitir conservar la estequiometría durante la transferencia de blanco a sustrato, lo cual permite controlar la composición del nuevo material.

Varios parámetros puede ser modificados para la síntesis de nuevos materiales con esta técnica, por ejemplo, se pueden elegir distintos blancos, así como la energía del láser en cada blanco y el gas de fondo. La posición del sustrato respecto al traslape de las PPL puede ser modificado y también, de manera independiente, éste puede mantenerse a temperaturas elevadas [10].

Cabe mencionar que el uso de dos láseres como método para evitar el *splashing* en el depósito de películas delgadas fue propuesto por primera vez por Gaponov et. al. en 1982. En este arreglo dos plumas interactúan entre sí, redirigiendo las especies ligeras hacia un sustrato. Las macropartículas generadas por el *splashing* no son deflectadas de su trayectoria original y por lo tanto no se incorporan en la película. Sin embargo, se encontró que dichas macropartículas son eyectadas directamente del blanco ablacionado, por lo que esta técnica no funcionó completamente en su esquema inicial.

Uno de los primeros arreglos para evitar la presencia de macropartículas fue la denominada CBPLD (*cross beam pulsed laser deposition*, Fig. 2.2), propuesto por Gorbunov et al. en 1996, este método permite una reducción drástica de la presencia de macropartículas en el depósito de películas [2].

2.3. Depósito Combinatorio por Ablación Láser

En años recientes el depósito combinatorio es una manera novedosa para el estudio e investigación de materiales. Su objetivo es incrementar de manera drástica la eficiencia a la cual son descubiertos nuevos compuestos a través de un solo experimento, mediante la síntesis de cientos de distintas composiciones.

La mejor manera para crear materiales con funciones electrónicas utilizando este método es a través del depósito de películas delgadas. En sustratos tan pequeños como 1 cm^2 , miles de diferentes composiciones pueden ser sintetizadas con el objetivo de obtener ciertas propiedades físicas.

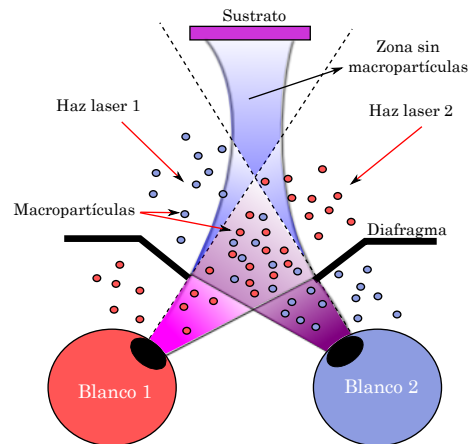


Figura 2.2: Configuración de un sistema CBPLD

En un esquema general, la fabricación de películas delgadas comienza con el depósito de las mismas, utilizando al mismo tiempo máscaras que permiten un crecimiento selectivo sobre el sustrato. Utilizando este arreglo, se obtienen diferentes combinaciones de precursores. Posteriormente el conjunto de depósitos se somete a tratamientos térmicos para permitir la difusión de los precursores y formar distintas fases, así como a tratamientos bajo una cierta atmósfera o presión. Finalmente, varias mediciones son realizadas en paralelo para caracterizar las distintas películas y medir sus propiedades físicas.

En particular, este método ha sido utilizado con PLD, enfocándose principalmente en el estudio de óxidos metálicos, pero expandiéndose en años recientes a otras áreas de materiales. Dado el vasto número de combinaciones posibles de depósitos, el desarrollo de esta técnica posee una gran importancia para poder desarrollar y caracterizar materiales novedosos [2].

2.4. Óxido de Zinc : ZnO

2.4.1. Historia

El estudio del ZnO no es algo novedoso, dado que existen reportes previos a la mitad del siglo XX donde los principales temas estudiados fueron el radio iónico, la estructura cristalina, el calor específico, la densidad y las propiedades ópticas. [12]

Entre los años de 1960 y 1980 hubo un gran interés en el estudio del ZnO, dado que además de los temas mencionados previamente, se añadieron el estudio de la estructura de bandas, excitones libres o ligados, fenómenos ópticos no lineales y emisión estimulada. Sin embargo a mediados de los años

ochenta el interés comenzó a decaer, y esto fue principalmente debido a dos razones: Problemas con el dopaje ambipolar (es decir, tanto con materiales que causan dopaje tipo-n como con materiales que causan dopaje tipo-p) y el hecho de que otros materiales y estructuras comenzaron a ser utilizados como puntos y cables cuánticos.

En lo referente al primer punto, sucede que el ZnO se puede dopar fácilmente con materiales como son el Al, Ga e In; estos materiales causan un dopaje tipo-n. Sin embargo, es mucho más difícil dopar el ZnO con materiales como P, As y Sb, los cuales generan un dopaje tipo-p. Este hecho hizo que mucho de la investigación sobre este material decayera dado que se esperaba que dopando el ZnO con materiales tipo-p éste pudiera ser utilizado como componente de diodos láser semiconductores en el rango del azul, violeta y UV cercano.

No fue sino hasta recientemente que el interés por el ZnO volvió a renacer gracias a diversos avances en el estudio y creación de materiales, como son el control de crecimiento de nanoestructuras y avances para dopar el ZnO con materiales que causan dopaje tipo-p. El estudio del ZnO hoy en día ayuda a redescubrir varias de sus propiedades ya estudiadas con anterioridad; sin embargo, otras áreas de estudio son añadidas como son: el desarrollo de LEDs, la investigación en aleaciones paramagnéticas, uso como un óxido conductor transparente en celdas solares, aplicaciones optoelectrónicas en el rango ultravioleta, y creación de transistores transparentes basados en películas delgadas.[12, 13]

Además de todas estas líneas de investigación, el estudio del óxido de Zinc es perseguido con interés debido a que éste es un material que se encuentra en abundancia en la naturaleza y es ecológicamente amigable.[14]

2.4.2. Características físicas

El óxido de Zinc posee principalmente 3 estructuras cristalinas que son la estructura *wurtzita*, la *zinc blenda* (también conocida como esfarelita), y la *cúbica centrada en las caras*. A temperatura ambiente la fase estable es la correspondiente a la estructura wurtzita y es ésta la que resulta de principal interés para las películas delgadas desarrolladas en esta tesis.

La estructura wurtzita ideal (Fig. 2.3) posee una celda unitaria hexagonal con dos parámetros de red a y c que cumplen la relación $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$. En el caso del ZnO la estructura se desvía de la wurtzita ideal y los parámetros de red medidos experimentalmente son: $a = 0.3249(6) \text{ nm}$ y $c = 0.52042(20) \text{ nm}$. [12]

La densidad del ZnO es de 5.675 g/cm^3 . Su temperatura de fusión es de $T_f = 2,242 \text{ K}$. La brecha

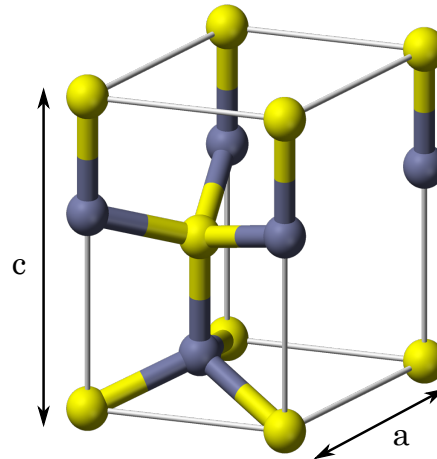


Figura 2.3: Diagrama de la celda unitaria de la estructura Wurtzita. Los átomos amarillos corresponden al Zn, mientras que los grises corresponden al O.

de energía para este material es de alrededor de 3.4 eV y su energía de excitón es de 60 meV . Esta brecha de energía hace que se considere al ZnO como un semiconductor de brecha amplia (WBGs por sus siglas en inglés : *wide-band gap semiconductor*) y por ende exista el interés en este material para su uso en electrónica transparente⁶.

La molécula de ZnO es altamente polar. Este comportamiento es debido a la alta electronegatividad del oxígeno que tiene un valor de 3.5 en la escala de Pauling⁷. Esto, junto con la baja electronegatividad del Zn, le dan a la molécula su comportamiento polar.

Este fenómeno es de importancia ya que es la polaridad de la molécula la que hace que se favorezca el crecimiento del ZnO en la estructura wurtzita. Por ejemplo, para favorecer la obtención de la estructura cristalina zinc blenda se hace crecer ZnO epitaxialmente sobre un sustrato que tenga justamente dicha estructura. [12]

Para potenciar su conductividad eléctrica el ZnO puede ser dopado con materiales que causan dopaje tipo-n, creando así óxidos conductores transparentes para su uso en electrónica transparente. Metales del Grupo III como In, Ga o Al pueden ser utilizados, y es a éste último al cual dedicaremos la siguiente sección.

⁶Como su nombre lo dice, los semiconductores de brecha amplia tienen un bandgap mayor a otros semiconductores, lo cual está directamente relacionado con la emisión y absorción de ciertas longitudes de onda. En general, estos tipos de semiconductores se pueden caracterizar como materiales que tienen bordes de absorción para frecuencias más cortas que el color rojo (menores a 620nm)[15].

⁷Este valor es el segundo más alto siendo el primero el del flúor con 4.0. La electronegatividad de un elemento se define como la habilidad para atraer hacia sí mismo los electrones en un enlace químico[16].

2.5. Óxido de Zinc dopado con Aluminio: ZnO:Al

El óxido de Zinc dopado con aluminio (ZnO:Al de ahora en adelante) ha tenido un desarrollo reciente debido a su alta conductividad eléctrica, su transparencia óptica (particularmente en el rango visible: (400-700 nm) y posiblemente menor costo que otro tipo de películas como las de óxido de Indio-Estaño.

Entre sus aplicaciones se encuentra el uso como electrodos conductores transparentes, así como pantallas planas que sean energéticamente más eficientes, recubrimientos en ventanas o sensores de presión de gas.[17, 18, 19] También se ha obtenido una conducción superior a los 3,000 S/cm (menor a $3.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) a temperaturas de crecimiento igual o debajo de los 150 °C y transparencias ópticas del 90 % para longitudes de onda entre 380 y 2,500 nm. Se ha encontrado que el guardar este material en aire sometido a temperaturas elevadas causa una reducción en la conductividad [12].

Las películas de ZnO:Al han mostrado la menor resistividad entre otras películas de ZnO dopado con materiales del grupo III (B, Ga, In)[20]. A su vez éstas películas son más estables tanto química como térmicamente, bajo procesos de plasma de hidrógeno, mismos que son usados comúnmente en la producción de celdas solares[20, 21].

En lo que respecta al proceso de dopaje, resulta de importancia mencionar que el dopaje por átomos de Al puede causar cambios en la red del material. Dichos átomos pueden sustituir a los átomos de Zn u O, así como ubicarse en sitios intersticiales y promover la generación de vacancias; este último suceso puede ser promovido por la alta energía con la que inciden los átomos dopantes [3].

Capítulo 3

Experimento

3.1. Sistema experimental

En este capítulo se presentan los dispositivos y procedimientos utilizados para el depósito de las películas de ZnO:Al. Para fines de esta tesis se depositaron 3 series de películas. Las series 1 y 3 tienen como variable el REL (retardo entre láseres, cuya descripción es materia de este capítulo), mientras que para las muestras correspondientes a la serie 2 la variable utilizada fue la energía de un láser Nd:YAG; dichas muestras fueron depositadas a un REL de $\tau = 0\mu s$.

En la Figura 3.1 se muestra una vista superior del arreglo experimental utilizado para el depósito de películas delgadas. En la parte superior se encuentra el láser de Nd:YAG. Dicho láser emite a una longitud de onda de 1064 nm, una duración de pulso de 5-7 ns y fue usado a una frecuencia de 10 Hz. La energía de este láser fue modificada a lo largo del depósito de las películas (60 mJ para la Serie 1, un rango de 2.5 a 10 mJ para la serie 2 y una energía de 2.5 mJ para la serie 3). En la parte inferior se encuentra un láser de excímero KrF pulsado, con una duración de pulso de 30 ns, emitiendo a una longitud de onda de 248 nm, una energía de 120 mJ, y una frecuencia de 10 Hz. Ésta energía se redujo a 23.2 mJ haciendo pasar el haz a través de un diafragma para las películas correspondientes a las series 2 y 3¹. Ambos láseres son dirigidos hacia la cámara de vacío (CV) mediante un juego de espejos hasta llegar a una lente convergente con distancia focal de 50 cm, donde finalmente son enfocados sobre los blancos. El láser de excímero es dirigido hacia el blanco de ZnO, mientras que el Nd:YAG incide sobre el blanco de Al. El retardo entre láseres (REL) es controlado mediante el generador de

¹Esto fue necesario debido a que las películas presentaban muchos defectos al incidir un haz completo.

3.1. SISTEMA EXPERIMENTAL

pulsos, donde las diferencias temporales entre pulsos (véase, Fig. 3.3) fueron: $\tau = 0, 5, 10, 100, 1000$ μs

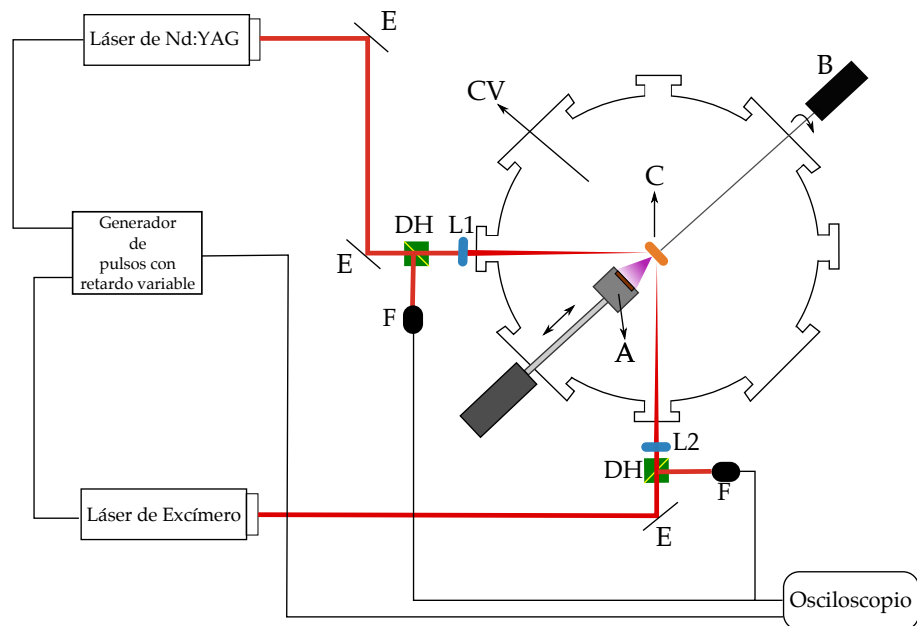


Figura 3.1: Vista superior del dispositivo experimental utilizado para el depósito de películas. (E) Espejos, (F) Fotoreceptores, (DH) Divisor de haz, (L1,L2) Lentes, (A) Horno, (C) Blanco, (B) Motor para giro de los blancos, (CV) Cámara de vacío.

La cámara se evacúa mediante una bomba mecánica y una bomba turbomolecular (Fig. 3.2) (véase el apéndice A para las especificaciones de ambos equipos, así como del resto de los equipos descritos más adelante). En general, en un sistema de vacío convencional se evacua el gas de la cámara en primer lugar con la bomba mecánica hasta que una presión del orden de 10^{-3} Torr es establecida dentro de la CV. En este rango de presión la bomba turbomolecular puede comenzar a operar, alcanzando presiones del orden de 10^{-6} Torr. La magnitud de la presión alcanzada es medida con un sensor tipo Pirani y cátodo caliente.

Se introduce entonces una atmósfera de O_2 después de haber establecido vacío en la cámara. Dicho gas es introducido utilizando tanques dispuestos para este fin en el laboratorio. Éstos son conectados a la CV mediante una tubería de acero inoxidable. Dicha tubería pasa a su vez por un flujímetro, el cual informa al controlador de dicho dispositivo la cantidad de flujo, medido en $sccm^2$. A su vez, dicho controlador cuenta también con la posibilidad de medir la presión mediante un sensor de presión tipo

² $sccm$ corresponde a *standard cubic centimeters per minute*. Sus unidades son cm^3/s y el término *standard* se refiere a que se asume que la medición usa como referencia una temperatura y presión estándar ($0^\circ C$ y 760 Torr)

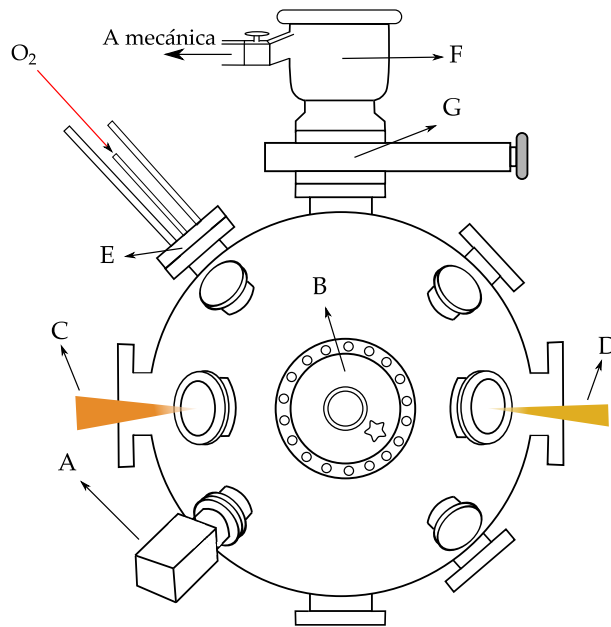


Figura 3.2: Esquema de perfil del sistema de vacío. (A) Sensor de presión, (B) Horno, (C) Haz del láser de Nd:YAG, (D) Haz del láser de Excímero, (E) Entrada de gases a la CV, (F) Bomba turbomolecular, (G) Compuerta colocada para comunicar la bomba turbomolecular con la CV.

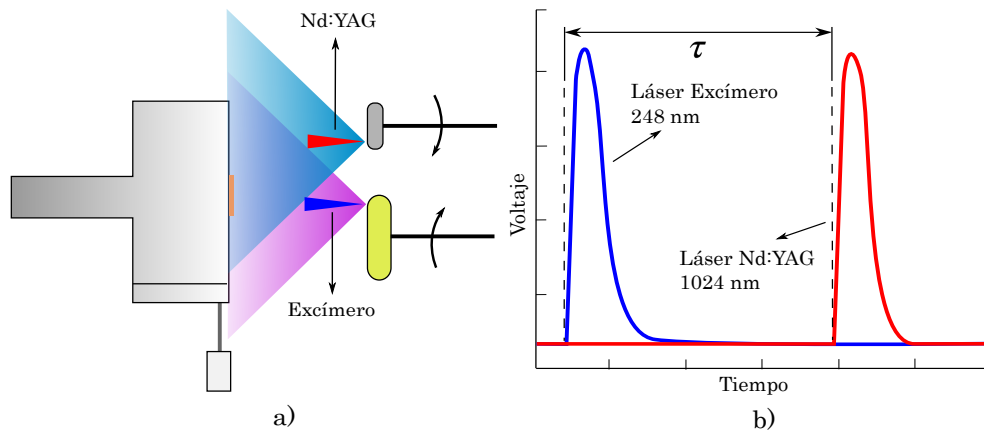


Figura 3.3: a) Colocación de los sustratos con respecto al horno, vista de perfil. b) Señal obtenida del osciloscopio indicando el retardo entre láseres. Los valores de τ fueron 0, 5, 10, 100 y 1000 μs .

baratrón. El flujo se ajusta hasta que se obtiene en el controlador la lectura de la presión deseada.

3.2. Sustratos

El corte y limpieza de los sustratos es de fundamental importancia para un buen depósito de las películas. Se utilizaron 2 tipos de sustratos: vidrio y silicio. Para el primero se utilizó un portaobjetos de la marca comercial Corning (de tipo sódico cálcico), debido a que éste puede soportar temperaturas superiores a los 400°C. Este tipo de vidrio tiene una dimensión de 75 mm de largo, 25 mm de ancho y 1 mm de grosor. Para el proceso de cortado se utilizó una pluma con punta de diamante y se utilizaron guantes durante todo el procedimiento; el vidrio original fue cortado en 3 partes de 20 mm el vidrio donde los pedazos eran desprendido del original ejerciendo presión con los dedos sobre ambos lados del corte, esto con la finalidad de evitar fracturas. La elección de esta longitud fue debido a razones prácticas, ya que es más fácil su manipulación durante la colocación en la placa de horno y además es posible obtener un mayor número de medidas con respecto al tamaño de escalón de la película si el sustrato es más ancho. El silicio fue cortado en sustratos de 10 mm x 10 mm.

Para la limpieza de los sustratos se realizó el siguiente proceso dentro de un baño ultrasónico:

1. Se coloca suficiente agua en el dispositivo para poder colocar un recipiente metálico (que viene incluido junto con el baño ultrasónico) de manera que éste se encuentre suspendido.
2. Se vierte acetona en el recipiente metálico y se colocan los sustratos dentro del mismo. Se activa el baño y se espera 10 minutos.
3. Al acabar los 10 minutos se vacía de manera cuidadosa la acetona en un recipiente para desecho y de manera rápida se vierte etanol (alcohol etílico) en el recipiente.
4. Se repite para el etanol el mismo proceso que para la acetona.
5. Al terminal el baño el recipiente se traslada a la cercanía de un tanque que contiene nitrógeno. Los sustratos se extraen uno por uno del envase (éste aún con alcohol etílico) y rápidamente se secan con un flujo de nitrógeno, asegurándose de que no queden gotas sobre el sustrato. Posteriormente el sustrato se coloca en una caja de Petri limpia. Este proceso se repite para todos los sustratos.

En caso de que los sustratos no fuesen a ser utilizados, éstos se colocaban en una cámara de plástico (tipo desecador). La cámara era evacuada hasta alcanzar una presión primaria del orden de 10^{-2} .

3.3. Procedimiento para el depósito de películas

En esta sección se presenta el proceso experimental para llevar a cabo el depósito de las películas.

Ambos láseres (Nd:YAG y Excímero) eran encendidos con al menos 30 minutos de anticipación, esto debido a que estos dispositivos necesitan de este margen de tiempo para poder comenzar a operar en su máxima estabilidad. Se encendían también todos los sensores de presión y el controlador de flujo, donde para éste último también se necesitan unos 10 o 15 minutos para que alcance su estado estable. Los tanques de oxígeno eran abiertos y ajustados a una presión de salida de 30 psi.

Siempre con el uso de guantes se extraía la placa de grafito del horno y se trasladaba a una mesa que fungía como área de trabajo. En este sitio se colocaba el sustrato, y con ayuda de unas pinzas que se ajustaban en la placa, el sustrato era fijado sobre ésta. También se colocaba un escalón de silicio sobre ambos sustratos, con la finalidad de poder medir posteriormente el espesor de las películas. Se regresaba la placa al horno y se cerraba nuevamente la cámara.

Se encendía el sistema de vacío hasta llegar a una presión del orden de 10^{-6} . Al mismo tiempo el horno era encendido hasta que la temperatura fuera de 400°C . El funcionamiento del horno causa que la presión dentro de la CV vuelva a aumentar³, entonces se permitía que el sistema de vacío siguiera funcionando hasta que volviera a llegar a la presión ya mencionada.

En este momento se empezaba a introducir la atmósfera de O_2 . Para ello se cerraba la válvula que conecta la CV con el medidor de presión Pirani:cátodo caliente y se dejaba abierta la válvula conectada al medidor tipo baratron. En el controlador se le indicaba al flujímetro que permitiera el paso del oxígeno y se ajustaba manualmente el flujo hasta que la lectura de la presión de oxígeno fuese de 1 mTorr.

Ya con todas las condiciones para el depósito se activaban los láseres pertinentes. Si se deseaba hacer un depósito sólo de ZnO entonces solamente se activaba el láser excímero. Tanto para esta configuración individual así como para el uso de ambos láseres para realizar depósitos de películas de ZnO:Al, se utilizó el generador de pulsos descrito en el capítulo 8 de manera que los láseres pudiesen ser controlados de manera externa.

El retardo entre láseres (REL) era configurado con la ayuda de dos diodos fotorreceptores conectados a un osciloscopio para medir el REL (representados por los recuadros de color verde con diagonal amarilla en la Figura 3.1). El fotorreceptor del excímero era apuntado a un papel fotosensible que

³Esto debido a la evaporación de cualquier elemento cuya presión de vapor sea mayor que la presión dentro de la cámara

3.3. PROCEDIMIENTO PARA EL DEPÓSITO DE PELÍCULAS

reflejaba el haz, mientras que el correspondiente al láser de Nd:YAG era alimentado por el reflejo de un cubreobjetos. Éste último fue colocado de manera casi normal al haz incidente, ésta configuración permite mayor transmisión de la luz y por ende una menor cantidad de luz reflejada. Este fenómeno es beneficioso para el arreglo experimental, en primer lugar porque los fotorreceptores son dispositivos sensibles aún en presencia de poca luz, y en segundo lugar porque nos interesa que la energía del haz incidente incida casi intacta de la fuente láser al blanco.

La señal de ambos diodos era transmitida hacia el osciloscopio, y observando la diferencia de tiempos entre ambos haces, se ajustaba el retardo entre señales en el generador de pulsos de manera que se pudiese obtener el REL deseado.

Después de ajustados todos estos parámetros se procedía al proceso de ablación de los blancos; dicho proceso tenía una duración de 50 minutos (o el equivalente a 30,000 pulsos). Al pasar éste tiempo se detenían los láseres que se encontraran en operación y se apagaba el horno. Después de esperar unos 20 min para que la temperatura descendiera lo suficiente como para que la placa pudiera ser tomada con las manos, se abría una válvula de venteo y se le permitía a la CV llegar a presión atmosférica.

Capítulo 4

Técnicas de Caracterización

4.1. Perfilometría

El espesor de las películas fue medido con un perfilómetro Dektak IIA el cual tiene la posibilidad de medir grosores en el rango de 50 a 655,000Å angstroms. El rango de medición horizontal utilizado fue de 2mm.

Cortes de silicio fueron puestos sobre los sustratos antes del depósito de películas para poder crear un escalón, como se mencionó en la sección 3.1 . La punta del perfilómetro se coloca en la zona donde no hay depósito de película, de manera que la punta barra desde dicha zona y hasta la zona posterior al escalón. La medición del espesor se realizó en tres zonas distintas en la película y el grosor de las películas se obtuvo con el promedio de estas tres mediciones.

4.2. Espectroscopía por energía dispersiva (EDS)

El análisis químico en un microscopio electrónico de barrido (SEM) se realiza midiendo la energía y distribución de una señal de rayos X generada por un haz de electrones.

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

El átomo regresa a su estado base aproximadamente 1ps después de la interacción mediante un conjunto de transiciones permitidas de los electrones de las capas exteriores hacia las interiores. La diferencia de energía entre las capas electrónicas es característica de cada elemento. Al llevar a cabo los electrones dichas transiciones electrónicas, emiten un fotón con la energía correspondiente a cada transición permitida. Es esta radiación característica la que es detectada e interpretada para poder conocer qué elementos componen la muestra en cuestión [22]. El equipo utilizado para la caracterización fue un microscopio SEM (JSM-7600F, Jeol).

4.3. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia se define como la capacidad de un material para absorber y emitir fotones. La fotoluminiscencia continua consiste en excitar la muestra con una fuente continua de radiación (e.g. láser). Con ésta técnica se puede medir la competencia entre procesos que suceden dentro de un material al absorber la radiación, como son la intensidad de la fluorescencia o el decaimiento de moléculas o átomos excitados dentro del material a niveles energéticos menores en formas no radiativas (e.g. vibraciones, transferencias electrónicas). Para llevar a cabo dichos estudios es necesario realizar los análisis a distintas temperaturas, típicamente entre 10 K y 300 K.

Para el caso de los experimentos de fotoluminiscencia llevados a cabo para esta tesis, en la Figura 4.1 se muestra el sistema experimental utilizado.

El láser de He-Cd con una longitud de onda de 325 nm genera un haz que es reflejado en un espejo y dirigido hacia la muestra. El haz es entonces enfocado con una lente sobre la muestra. La muestra entonces emitirá en un cierto espectro de frecuencias. Ésta radiación es dirigida directamente hacia el monocromador mediante un sistema de lentes. Utilizando el software Winspec32 se controla dicho monocromador seleccionando las longitudes de onda a estudiar. La luz es entonces captada por un tubo fotomultiplicador donde se transduce la señal lumínica a una eléctrica y esta última es enviada a la computadora para su visualización y posterior análisis. La energía del láser utilizada para las mediciones fue 20.5 mW, la rejilla de difracción tenía 1200 líneas por mm y el rango de longitud de onda estudiado fue de 330-700 nm.

Es de importancia mencionar que los espectros obtenidos por esta técnica necesitan un factor de calibración, el cual tiene como origen la sensibilidad del fotodiodo a diferentes longitudes de onda. La calibración se aplica directamente a los resultados obtenidos, y finalmente se obtienen los espectros de medición reales.

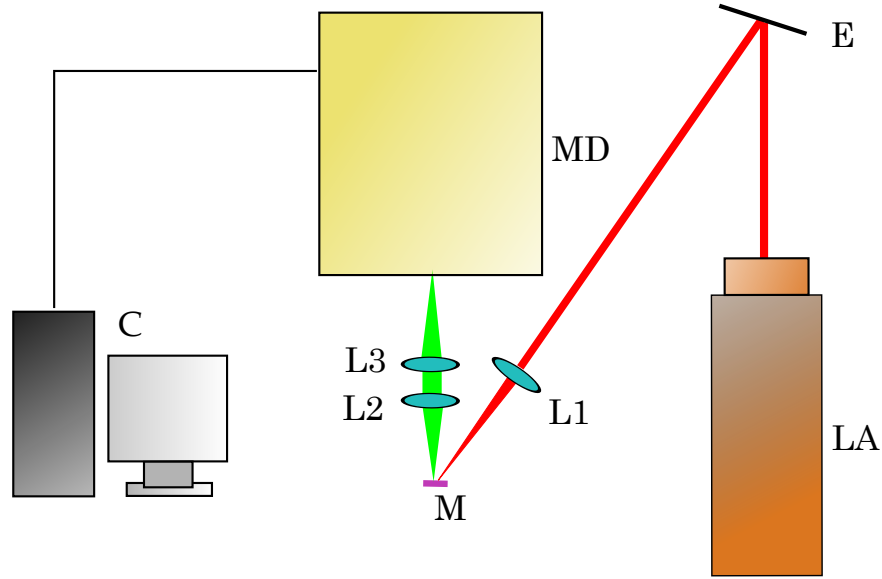


Figura 4.1: Esquema del arreglo experimental para el análisis de películas mediante la técnica de fotoluminiscencia continua. (LA) Láser, (E) Espejo, (L1,L2,L3) Lentes, (M) Muestra a analizar, (MD) Monocromador y Detector, (C) Computadora.

4.4. Transmitancia

Los espectros de transmitancia de un semiconductor pueden proporcionar 2 resultados: El primero es encontrar en qué región del espectro una muestra permite o no pasar radiación electromagnética, proporcionando a su vez el valor de la intensidad de la radiación que atravesó la muestra con respecto al valor de la radiación incidente. El segundo resultado es la medición indirecta del bandgap del semiconductor. Por completitud de la técnica se discute más a fondo este segundo resultado. La medición de la brecha (*bandgap*) en general se realiza para semiconductores amorfos, en la zona cercana a los bordes de banda [23]. En este caso, la dependencia del borde de absorción con respecto a la energía de los fotones incidentes se puede describir como: $\alpha\hbar\omega \propto (\hbar\omega - E_0)^2$ donde α es el coeficiente de absorción, $\hbar\omega$ es la energía del fotón absorbido y E_0 es la brecha óptica. Usualmente la ecuación anterior se puede escribir como: $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = C(\hbar\omega - E_0)$, donde C es una constante independiente de la energía del fotón. A la gráfica $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ como función de la energía del fotón ($\hbar\omega$) es llamada una gráfica de Tauc. Finalmente se realiza una linealización de los espectros de absorción y el punto donde dicha linealización cruce el eje ($\hbar\omega$) corresponde a la brecha óptica del semiconductor. El coeficiente α se obtiene de la ecuación $I = I_0 e^{-\alpha t}$ donde el cociente I/I_0 corresponde a la transmitancia de la muestra (i.e. si la transmitancia total tiene un valor de 100, hay que dividir los resultados de

transmitancia entre este valor para obtener el cociente), y t es el grosor de la muestra. Para el caso de semiconductores cristalinos la ecuación correspondiente es: $(\alpha\hbar\omega)^2 = D(\hbar\omega - E_0)$. Esta ecuación muestra que al realizar una gráfica de $(\alpha\hbar\omega)^2$ en función de la energía del fotón ($\hbar\omega$) se obtiene una línea recta la cuál intersecta al eje de energía en $\hbar\omega = E_0$ correspondiendo a un borde de banda abrupto para transiciones directas [24].

Para el caso de esta tesis solo se utilizarán los resultados relativos a la cantidad de radiación incidente transmitida por las películas. El espectro de cada película es el resultado de promediar la transmitancia en 3 zonas distintas de la misma. Este procedimiento se realizó para todas las películas (Serie 1, 2 y 3).

4.5. Difracción de Rayos X (XRD)

El fenómeno de difracción ocurre cuando un fenómeno ondulatorio se encuentra con un conjunto regularmente espaciado de centros de esparcimiento (*scattering*), si se cumple la condición de que la longitud de onda del fenómeno sea del mismo orden de magnitud que la distancia entre dichos centros. El resultado de dicho fenómeno es la interferencia constructiva o destructiva de las ondas dispersadas, creando lo que se le llama un patrón de difracción.

La utilidad de los rayos X para la caracterización de materiales reside en el hecho de que su longitud de onda (0.01 a 10 nm) es comparable con la distancia interplanar de los sólidos cristalinos. Es la diferencia de camino óptico (AB-BC) entre los distintos planos (también conocidos como *planos cristalográficos*) del cristal lo que produce el fenómeno de difracción (Fig. 4.2) [25].

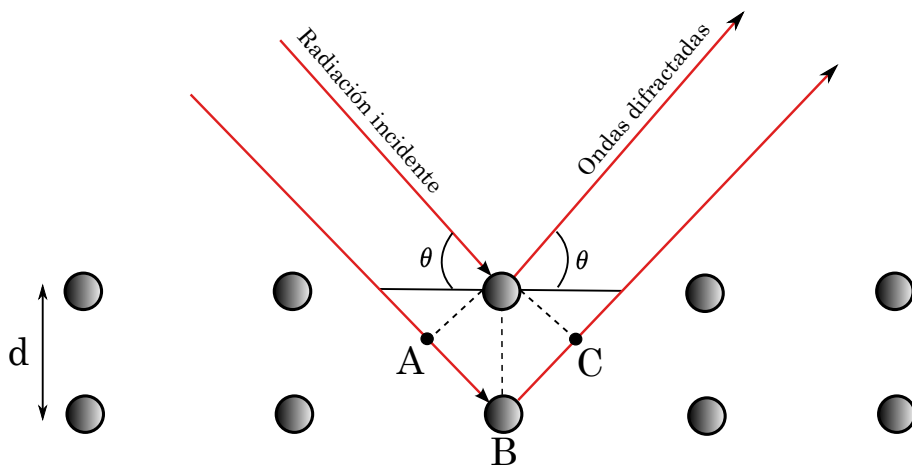


Figura 4.2: Difracción de rayos X

La ley de Bragg predice cuantitativamente dónde se producirá interferencia constructiva, asumiendo una distancia interplanar constante entre los planos cristalográficos. Su expresión es:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (4.1)$$

Donde λ es la longitud de onda incidente, n es el orden de reflexión, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo denotado en la Fig. 4.2. El equipo utilizado para la medición fue un Bruker D8 con $\lambda = 1.54056$ nm.

4.6. Resistividad (Técnica de las 4 puntas)

Uno de los aspectos a considerar al caracterizar un semiconductor es su resistividad. Una de las maneras para poder medir esta propiedad es mediante la técnica de 4 puntas. Dicha técnica consiste en utilizar 4 puntas conductoras colineales que se colocan sobre el semiconductor; estas puntas pueden ser o no equidistantes. Dos de las puntas fungirán como medidores de voltaje, mientras que las otras dos se encargarán de transportar la corriente. Un esquema de este sistema se encuentra en la Fig. 4.3.

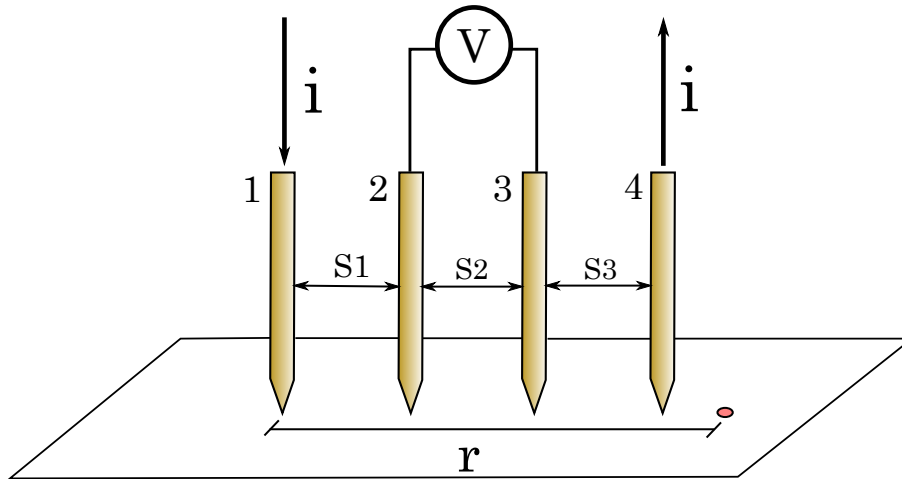


Figura 4.3: Esquema de la técnica de cuatro puntas

Consideramos una corriente entrando por el electrodo 1 y dejando la muestra por el electrodo 4. El potencial V a una distancia r de cualesquiera electrodo transportando una corriente i y hecho de un material con resistividad ρ esta dado por:

$$V = \frac{\rho i}{2\pi r} \quad (4.2)$$

Para un medio semi-infinito como es el caso de la Fig. 4.3 y con 2 electrodos transmitiendo corriente (1 y 4), el voltaje V_0 medido en cualquier punto del semiconductor es la diferencia de potencial inducido por cada uno de estos electrodos; dado que conducen corrientes de igual magnitud pero en sentido opuesto tenemos:

$$V_0 = \frac{\rho i}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right) \quad (4.3)$$

donde r_1 y r_4 son las distancias a los electrodos 1 y 4 respectivamente. Usando los espaciamentos s_1 , s_2 y s_3 y sustituyendo las distancias respectivas obtenemos que el voltaje en el electrodo 2 es:

$$V_2 = \frac{\rho i}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad (4.4)$$

y en el electrodo 3 es:

$$V_3 = \frac{\rho i}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (4.5)$$

por lo tanto el voltaje entre los electrodos 2 y 3 ($V = V_2 - V_3$) es entonces:

$$V = \frac{\rho i}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3} \right) \quad (4.6)$$

Dado que el parámetro ρ es el que nos interesa, despejando de la ec. 4.6 tenemos:

$$\rho = \frac{2\pi V}{i \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3} \right)} \quad (4.7)$$

con la resistividad usualmente expresada en ohm·cm, V en volts, i en Amperes, y s en cm. Si los espaciamentos son iguales ($s_1 = s_2 = s_3$) la ec. 4.7 se reduce a [26]:

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{i} \right) \quad (4.8)$$

Dado que esta ecuación fue derivada para medios semi-infinitos, se debe de hacer una corrección de la ec. 4.8 para una geometría finita. Para una forma finita arbitraria la resistividad esta dada por:

$$\rho = 2\pi s F \left(\frac{V}{i} \right) \quad (4.9)$$

4.6. RESISTIVIDAD (TÉCNICA DE LAS 4 PUNTAS)

donde F es un factor de corrección que depende de la geometría de la muestra. Para el caso de las películas delgadas elaboradas para esta tesis que tienen un grosor t , el espaciamiento entre electrodos es mucho mayor que el grosor de la muestra ($s \gg t$) por lo que el factor de corrección se puede escribir como:

$$F = \frac{t}{s} \left(\frac{1}{2 \ln(2)} \right) \quad (4.10)$$

Sustituyendo en la ec. 4.9 obtenemos finalmente [27]:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln(2)} \frac{V}{i} = 4.532t \frac{V}{i} \quad (4.11)$$

Solo la serie 3 fue caracterizada mediante esta técnica. Cada punto de la Fig. 5.9 resulta del promedio de medición en 3 zonas distintas de cada película.

Capítulo 5

Resultados

En las siguientes secciones se presentarán los resultados obtenidos mediante técnicas para análisis de estructura y composición (XRD y EDS respectivamente) así como los referentes a la Transmitancia. Para el caso de la serie 3 también se presentan los resultados de resistividad y fotoluminiscencia.

5.1. Serie 1

La Fig. 5.1 muestra los resultados obtenidos mediante EDS. La muestra 1 (ZnO solo) presenta aproximadamente 44 y 56 % de Zn y O, respectivamente. Este resultado no es imprevisto, dado que a pesar de que se argumenta que la técnica de PLD es estequiométrica, en realidad sólo bajo ciertas circunstancias es posible que la película tenga la misma composición química que el blanco. En nuestro caso se encontró una presencia de O mayor al 50%. Tal porcentaje se encontró incluso en películas depositadas en vacío (sin presencia de O₂). Esto puede deberse a fenómenos que se llevan a cabo durante el depósito de las películas, como son el traslado de los iones y átomos que componen el plasma hacia el sustrato y también la manera en que se realiza su posterior incorporación sobre el mismo. En particular, para el caso de este trabajo no se realizaron estudios de plasma, sin embargo, se ha reportado bajo condiciones similares que la formación de un plasma suficientemente denso causa la formación de depósitos de átomos y iones sobre el blanco causando que la transferencia de material hacia el sustrato no se realice de forma estequiométrica [28], lo cual podría ser una posible explicación para los resultados obtenidos. A pesar de que las muestras depositadas sin atmósfera de O₂ y con 1 mTorr de O₂ presentaron una mayor cantidad de O, se eligió la primera dado que las películas presentaban una mejor estructura cristalina.

Respecto a las muestras 2-6, se puede observar que conforme aumenta el REL, la cantidad de Al presente en las películas aumenta, mientras que la presencia de Zn disminuye. El Oxígeno se mantiene oscilando alrededor del 60%. Esto sugiere que el Al reemplaza al Zn en la película, manteniendo la estructura cristalina hasta al menos un porcentaje de 25% ($\tau = 10\mu s$). Se ha reportado que la colisión entre los dos plasmas influye en la cantidad de dopante encontrado en las películas, donde para REL menores a $\tau=30\mu s$, la interacción causa que los átomos e iones que componen el plasma se desvíen de su trayectoria original, causando una menor incorporación de dopante en la película. A su vez, para intervalos menores a $\tau=100\mu s$, es posible que la expansión del segundo plasma (en este caso el del blanco de Al) a través de un vacío generado por el primer plasma influya en la cantidad de dopante presente en las películas. Para intervalos mayores (i.e. $\tau=1000\mu s$), la interacción entre plasmas es prácticamente nula, y es en este punto donde se encuentra la mayor cantidad de dopante en las películas [29]. Este resultado coincide con el comportamiento obtenido para las muestras de ZnO:Al, mostrando que para estas películas también es posible controlar la cantidad de dopante variando el REL.

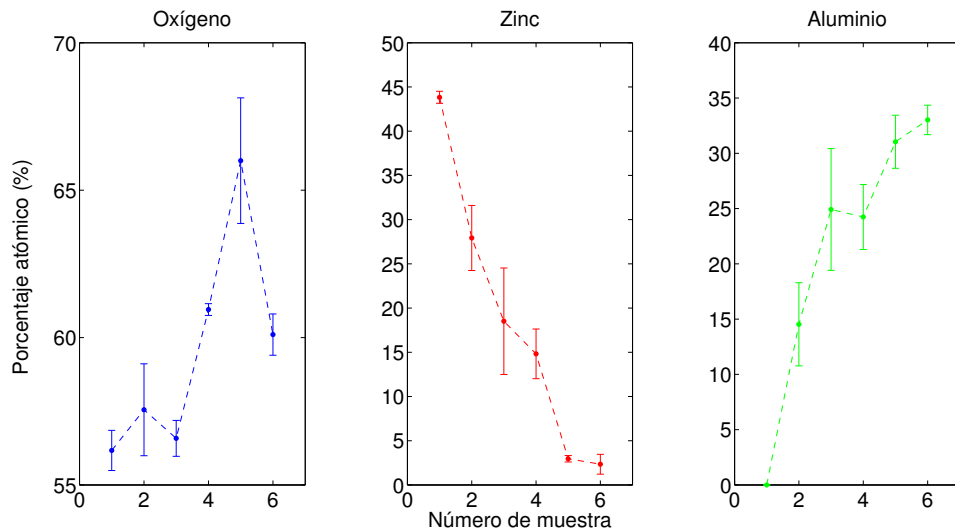


Figura 5.1: Porcentaje de elementos presentes en las películas de la Serie 1. La muestra 1 corresponde a la película de ZnO, la número 2 a $\tau = 0\mu s$, la número 3 a $\tau = 5\mu s$ y así sucesivamente.

La Fig. 5.2 muestra el espectro de rayos X de la Serie 1. Para el caso de ZnO sin dopar se aprecian dos picos correspondientes a los planos (002) y (004) de la estructura wurtzita, lo cual nos indica que dicha película posee una estructura cristalina orientada preferentemente a lo largo del eje c de dicha estructura. Este resultado coincide con el patrón de difracción de películas de ZnO

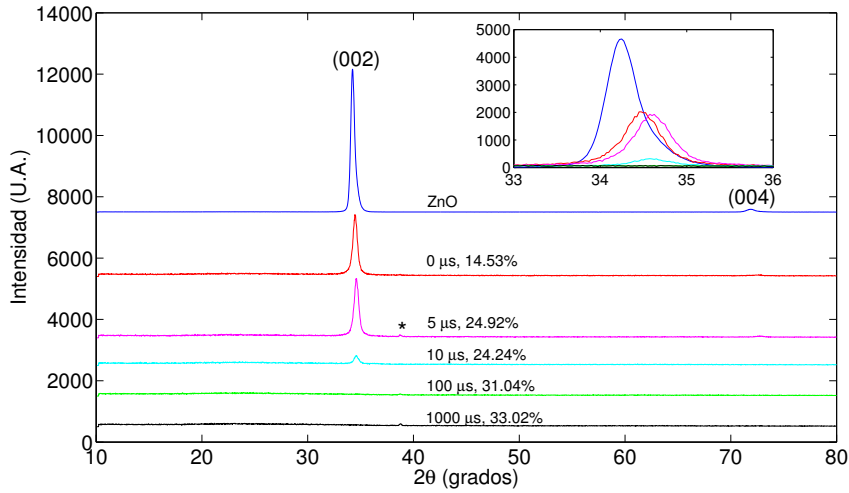


Figura 5.2: Rayos X obtenidos de la primera serie de películas. Los datos correspondientes al ZnO fueron reducidos en magnitud por un factor de 10, de manera que los demás picos fueran apreciables. Se presentan los retardos correspondientes a cada patrón de difracción, así como el porcentaje de Al presente en la película.

depositadas mediante PLD. Se ha observado que las películas de este material depositadas a bajas temperaturas (usando PLD) presentan una estructura amorfa o de baja cristalinidad, mostrando patrones de difracción con picos anchos. Sin embargo, con el aumento de la temperatura (mayor a 200 °C) se ha encontrado una mayor definición de los picos de difracción, donde generalmente se presentan los picos (002) y (004) de la estructura wurtzita, indicando un crecimiento texturizado con preferencia a lo largo del eje c . Mas aún, al incrementarse la temperatura (300°C a 750°C) la altura de los picos de difracción aumenta y su anchura disminuye, indicando que la estructura cristalina de las películas mejora [2].

Con respecto a las películas dopadas de la Fig. 6.1, se observa que conforme aumenta la incorporación de Al en las películas la intensidad de ambos picos disminuye. A partir de la muestra $\tau = 0\mu s$, el pico correspondiente al plano (004) es imperceptible, mientras que el pico correspondiente al plano (002) deja de ser apreciable hasta la muestra con $\tau = 100\mu s$.

La disminución de la intensidad de los picos de difracción indica que hay una pérdida en la estructura cristalina de las películas. A su vez, ambos picos de difracción presentan un corrimiento a la derecha conforme aumenta la incorporación de Al (se muestra un acercamiento al pico (002) en la Fig. 5.2). Este resultado ya se ha visto con anterioridad para rangos del (1-6) % de dopaje de Al sobre

sustratos de silicio, vidrio y cuarzo [19, 30, 31], y ha sido asociado a un estrés residual paralelo al eje c de la estructura wurtzita y a la sustitución de Zn^{2+} por Al^{3+} (estos con radios iónicos de 0.06 nm y 0.039 nm respectivamente). Dado que el radio iónico del Al^{3+} es menor, se espera que el eje c de la estructura wurtzita decrezca, causando a su vez un corrimiento hacia la derecha de los patrones de difracción. Para rangos mayores al 30 % se ha reportado una pérdida de la cristalinidad de la película [31], resultado coincidente con lo observado a partir del REL de 100 μs , donde el porcentaje asociado de dopaje es de 31.04 %. Para saber con precisión si la sustitución de Zn por Al se está llevando a cabo de acuerdo a lo anteriormente expuesto, es necesario hacer análisis más detallados de los tipos de enlaces entre los átomos del material.

Para el caso de las muestras con REL de $\tau = 5, 100$ y $1000\mu s$ se observa un pico de difracción cercano a los 39° . Esta es una fase no identificada, donde el pico podría pertenecer a los planos (110) de Al_2O_3 . Este resultado podría sugerir que a partir de dopajes de Al mayores al 20 % se comienzan a formar fases distintas dentro de la película. La formación de picos de Al_2O_3 ha sido reportado con anterioridad en películas de ZnO:Al para dopajes de Al del 30 % [31].

La Fig. 5.3 muestra el espectro de transmitancia de las muestras de la Serie 1. Las transmitancias, comenzando con la muestra de ZnO y siguiendo con $\tau = 0\mu s$, luego $\tau = 5\mu s$ y así sucesivamente son $(80.09 \pm 6.96) \%$, $(64.91 \pm 9.01) \%$, $(60.94 \pm 7.80) \%$, $(84.10 \pm 3.60) \%$, $(79.45 \pm 4.79) \%$ y $(68.46 \pm 4.60) \%$ respectivamente¹. La fluctuación en algunos espectros de transmitancia se debe a la interferencia causada dentro de las películas delgadas. La transmitancia promedio es de $(73.00 \pm 9.45) \%$. La baja transmitancia de estas muestras podría deberse a diversos factores como son: 1) La energía de los láseres, 2) Fluencia utilizada y 3) cantidad de dopante.

Se puede observar que el umbral de absorción presenta un corrimiento hacia menores longitudes de onda con la incorporación de Al. A pesar de que el dopaje con Al puede tener influencia en el corrimiento de los bordes de absorción, también se ha reportado que dichos bordes dependen de otros factores, como son: 1) el grosor de la muestra (donde se obtuvieron valores distintos para cada muestra, como se muestra en el capítulo 7), 2) la temperatura de crecimiento, 3) mejoramiento o degradación de la cristalinidad de la muestra, 4) esfuerzos dentro de las películas (ambos resultados observados también en los patrones de difracción obtenidos por XRD), y 5) variaciones en la densidad de impurezas [32].

¹Las transmitancias mostradas fueron calculadas realizando el cociente del porcentaje de transmisión de las muestras entre el porcentaje de transmisión del sustrato en la región posterior a los 500nm. Posteriormente se realiza el promedio de dichas señales resultantes en el intervalo mencionado.

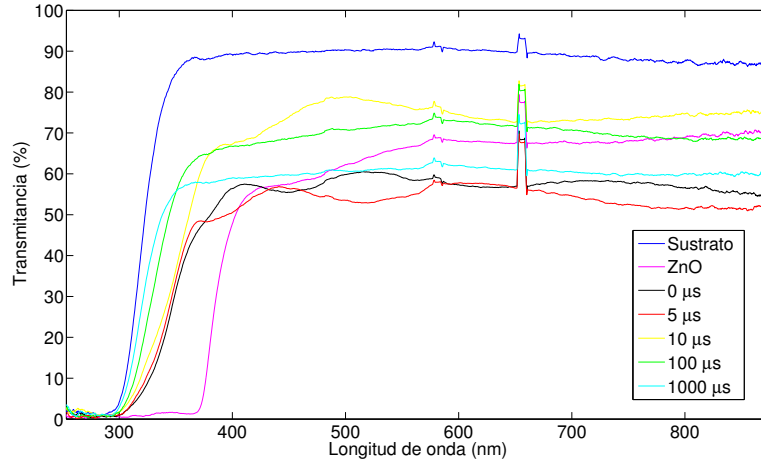


Figura 5.3: Transmitancia de las muestras de la Serie 1. La transmitancia del sustrato se presenta para comparación.

5.2. Serie 2

Dados los resultados obtenidos en la serie 1, notamos que se obtuvo una transmitancia promedio de $(73.00 \pm 9.45)\%$ y un dopaje mínimo de 14%. El interés de las películas de ZnO:Al radica en el hecho de obtener dopajes en el rango 0-2%, una transmitancia de alrededor del 90% y que estas mantengan una estructura cristalina, hecho que sólo se presentó para dopajes bajos en las muestras de la serie 1. Dado que se observó en dicha serie que a mayor REL la cantidad de dopante en la película era mayor, en la serie 2 se decidió tomar como referencia la película con un REL de $\tau = 0\mu s$ para obtener la menor cantidad de dopante. En el caso de esta serie se disminuyó en intervalos la energía del láser Nd:YAG (incidente sobre Al) para obtener una cantidad de dopante menor al 14%. La Fig. 5.4 muestra los resultados de las concentraciones de los elementos en las películas al utilizar diferentes energías. La película de ZnO presenta aproximadamente 54% y 46% de O y Zn, valores semejantes a los resultados obtenidos para la muestra de la Serie 1. La película denotada como *intermitente* se refiere al hecho de que al reducir la energía del láser (específicamente a 7.5 mJ) el haz se volvió inestable, por lo que no en todos los pulsos se producía plasma de Al; posteriormente el haz se estabilizó al utilizar un atenuador. Los resultados de dicha película se agregan por completitud de la Serie 2, a pesar de no tener un valor cuantitativo de energía para el estudio de las películas. Se puede observar que el mayor valor de dopaje de Al se presenta para el valor de 10 mJ. Esta diferencia coincide con el hecho de que una energía mayor implica una mayor extracción de material del blanco, lo cual en este caso

implicaría una mayor presencia de Al en las películas. No existe diferencia considerable (considerando los intervalos de confianza) entre los contenidos de las películas con energías *intermitente*, 5 mJ y 2.5 mJ.

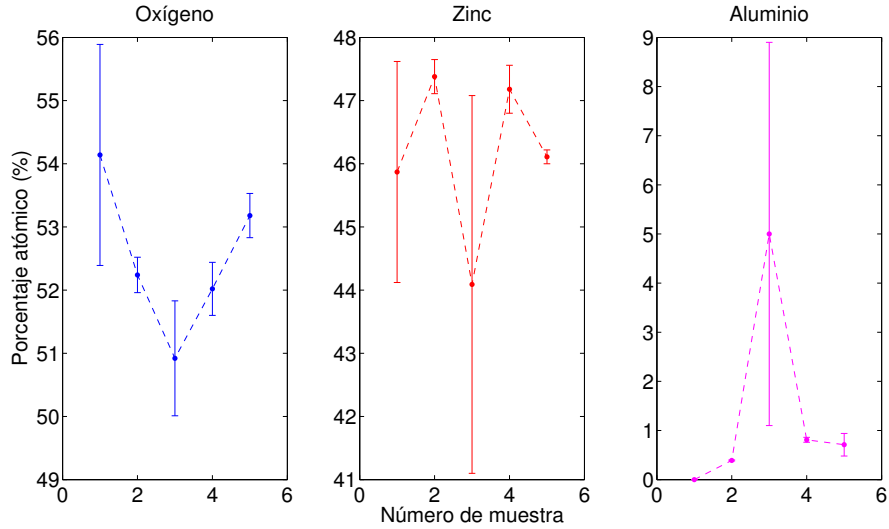


Figura 5.4: Porcentaje de elementos presentes en las películas de la Serie 2. Muestra (1): ZnO, (2): *Intermitente*, (3): 10 mJ, (4): 5 mJ y (5): 2.5 mJ.

En la Fig. 5.5 se muestran los resultados de transmitancia para las muestras de la Serie 2. Las transmitancias medidas, comenzando por el ZnO, *energía intermitente*, 10mJ, 5mJ, y 2.5 mJ son respectivamente: $(90.19 \pm 5.96) \%$, $(86.50 \pm 4.72) \%$, $(85.00 \pm 4.49) \%$, $(86.90 \pm 4.26) \%$ y $(94.70 \pm 3.82) \%$. Se obtuvo una transmitancia promedio de $(88.66 \pm 3.87) \%$. Este valor de transmitancia ha sido reportado previamente para rangos de dopaje del (1-10) % [31, 33].

Dados los 3 resultados de la serie 2 con menor porcentaje de Al, se eligió la película obtenida con 2.5 mJ para realizar los depósitos de la serie 3, donde se retomó como variable el REL.

5.3. Serie 3

Retomando como variable el REL y una energía fija de 2.5 mJ se depositaron 6 películas con los mismos retardos que la serie 1. La Fig. 5.6 muestra los resultados obtenidos de los estudios de XRD. Se puede apreciar que para esta serie todas las películas mantuvieron una estructura cristalina, mostrando para todas las muestras el pico (002) de la estructura wurtzita, y el (004) solamente para las muestras de ZnO y $\tau = 100 \mu s$. Al igual que las muestras de la Serie 1, esto indica que las películas tienen un crecimiento preferencial en el eje *c* de la estructura wurtzita. No se observan picos de

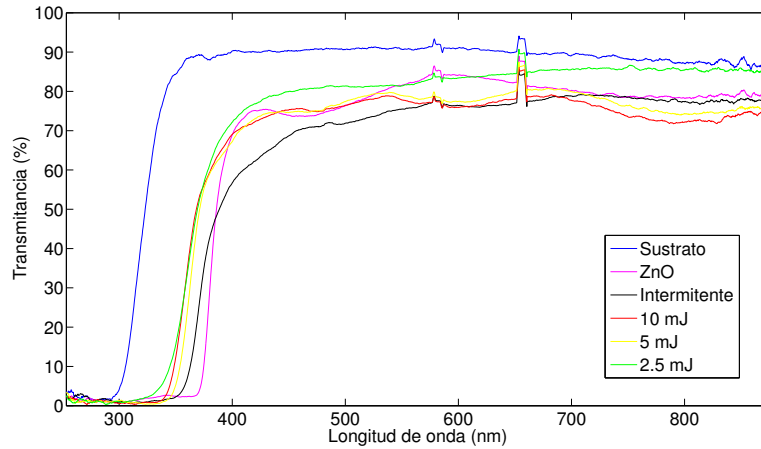


Figura 5.5: Transmitancia de las muestras de la Serie 2.

otras fases. Nuevamente las picos de difracción de las muestras presentan un corrimiento a ángulos mayores, lo cual se ha asociado a un estrés paralelo al eje c y a la sustitución de Zn^{2+} por Al^{3+} , como se explicó en la sección 5.1. En particular, la muestra correspondiente a $\tau=100\mu\text{s}$ presenta un mayor corrimiento a la derecha que el resto de las muestras, esto probablemente se deba a que ésta presenta una mayor estrés que el resto de las películas.

La Fig. 5.7 muestra el contenido de Oxígeno, Zinc y Aluminio. Para la muestra 1, al igual que sus homónimas de las series 1 y 2, existe una mayor presencia de O que de Zn (aproximadamente 51.5% y 48.5% respectivamente). Para el resto de las películas se observa una tendencia decreciente para el Zn, fenómeno similar al observado en la Serie 1. A su vez el oxígeno parece aumentar su presencia en la película conforme aumenta el REL, pasando por un punto mínimo en $\tau = 5\mu\text{s}$. En este caso la sustitución de Al por Zn en la película no tiene una tendencia clara como la encontrada en las mediciones de EDS de la serie 1. El comportamiento de la incorporación de Al en función de del REL muestra que que éste se mantiene alrededor del 1% con una ligera tendencia a aumentar con el retardo (dentro del intervalo de confianza). Una posible explicación es que la energía utilizada (2.5 mJ) no permite que el plasma formado desde el blanco de Al sea lo suficientemente denso como para que los procesos de colisión con el plasma del blanco de ZnO generen una clara tendencia creciente de la incorporación de Al como sucedió en la serie 1. Sin embargo, el ligero aumento de Al en las muestras sugiere que aún existe interacción entre plasmas.

En la Fig. 5.8 se muestran los resultados de la transmitancia para el caso de las películas de la serie

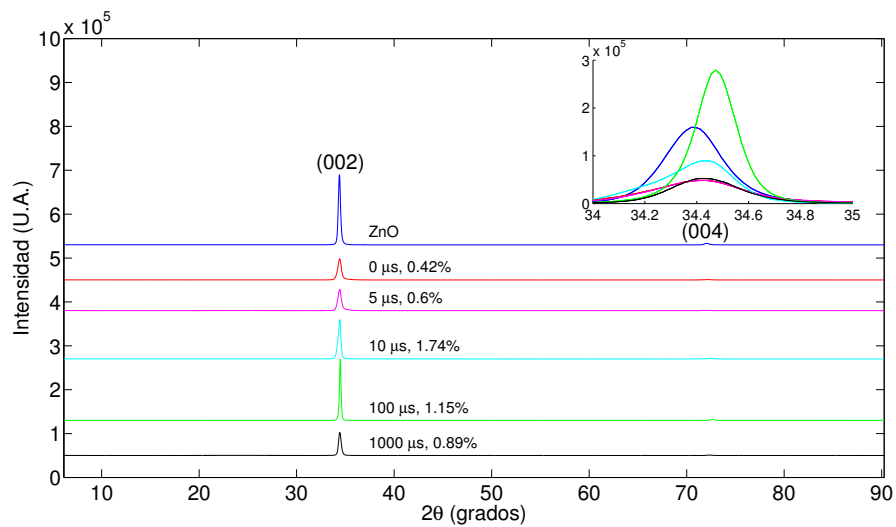


Figura 5.6: Difracción de rayos X obtenidos de la tercer serie de películas. Para una mejor apreciación se redujo el valor del pico correspondiente a $\tau = 100\mu s$ por un factor de 2. Se presentan los retardos correspondientes a cada patrón de difracción, así como el porcentaje de Al presente en la película

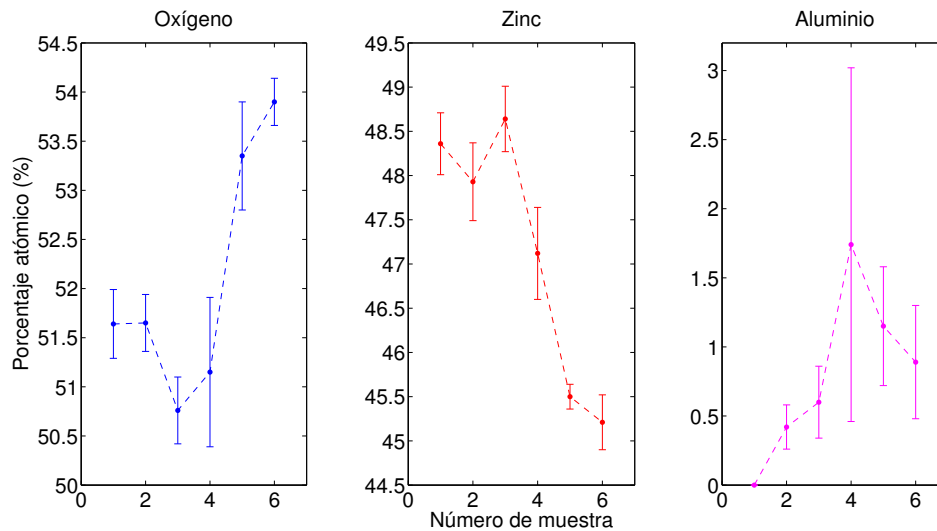


Figura 5.7: Porcentaje de elementos presentes en las películas de la Serie 3. La muestra 1 corresponde a la película de ZnO, la número 2 a $\tau = 0\mu s$, la número 3 a $\tau = 5\mu s$ y así sucesivamente.

3. Comenzando con la película de ZnO, y siguiendo con la de $0 \mu\text{s}$, luego $5 \mu\text{s}$ y así sucesivamente, se obtuvieron transparencias del $(87.01 \pm 4.44) \%$, $(90.27 \pm 4.12) \%$, $(90.46 \pm 3.58) \%$, $(89.35 \pm 4.02) \%$, $(88.92 \pm 4.57) \%$ y $(91.39 \pm 4.13) \%$ respectivamente. En promedio, para todas las películas se tiene una transmitancia de $(89.57 \pm 0.35) \%$. Al igual que en la serie 1, se presentan corrimientos de las películas hacia menores longitudes de onda. Aunado a las posibles explicaciones ya expuestas en la sección 5.1, en este caso es posible que dicho corrimiento también se vea influido por un aumento de O en las muestras, como muestran los resultados de EDS (Fig. 5.7).

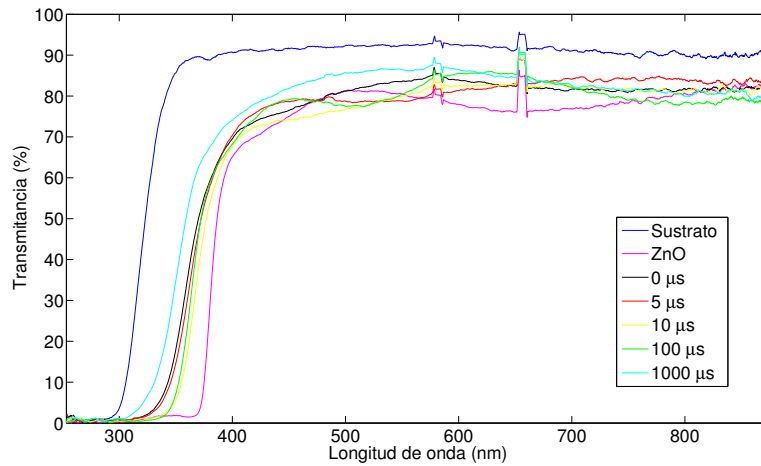


Figura 5.8: Transmancia de las muestras de la Serie 3.

La Fig. 5.9 muestra los resultados obtenidos de la resistividad de las películas de la Serie 3. Para la primera muestra de ZnO se obtuvo una resistividad de $3.78 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Este valor de resistividad para películas de ZnO sin dopar ha sido encontrado previamente [33, 34]. Para las siguientes muestras la resistividad se encuentra en el orden de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, con un mínimo para $\tau = 100 \mu\text{s}$ de $4.85 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ el cual corresponde a un dopaje del 1.15%. Se ha encontrado que el dopaje de ZnO con elementos del grupo III (Al, Ga, In) reduce la resistividad a ordenes de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ y menores, manteniendo la transparencia óptica de dicho material [2], en particular, la disminución de la resistividad en el rango (0-1.5)% de porcentaje de Al ha sido observada anteriormente [35, 36]; los valores de resistividad se incrementan para dopajes mayores de Al. Una posible explicación para la disminución de la resistividad es la sustitución de Al^{3+} por Zn^{2+} en la red cristalina [33], hecho sustentado en el corrimiento de picos de difracción de la Fig. 5.6 y argumentado en la sección 5.1. La disminución de resistividad también puede deberse a una alta concentración de portadores de carga en las fronteras de grano [37],

proveídos por los átomos de Al. Al igual que en los resultados de EDS, no existe una relación clara entre el comportamiento de resistividad de las películas dopadas y la cantidad de Al en las mismas. Esto puede deberse a que los valores de Al pueden variar dentro de sus intervalos de confianza, lo cual sugiere que los valores de resistividad pueden corresponder a porcentajes de Al distintos a los centros de dichos intervalos. Otra posible explicación es que la incorporación y disposición del Al es distinta para cada una de las muestras, causando una variación en la resistividad de las mismas, debido a las causas ya expuestas en este párrafo. Un estudio más detallado es necesario para analizar con mayor profundidad estos resultados.

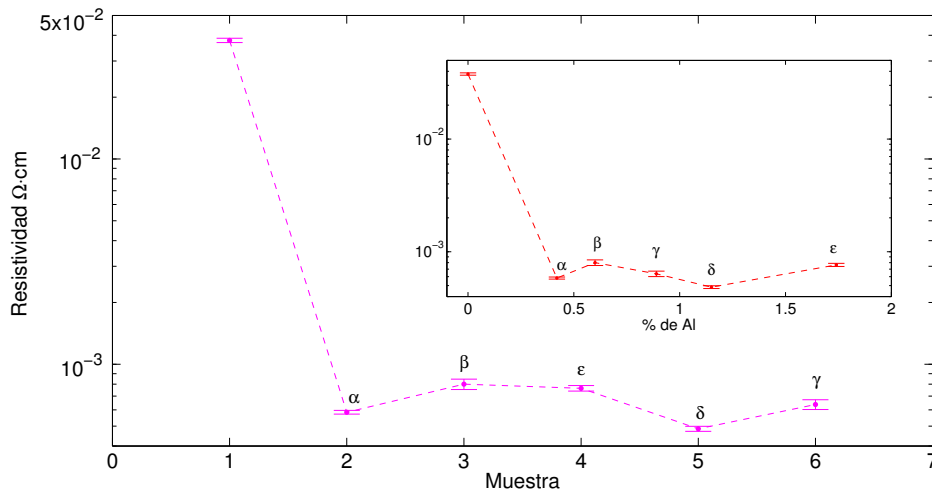


Figura 5.9: Resistividad de las muestras de la Serie 3. *Figura Principal:* La muestra 1 corresponde a la película de ZnO, la número 2 a $\tau = 0\mu s$, la número 3 a $\tau = 5\mu s$ y así sucesivamente. *Figura Interior:* Resistividad en función del contenido de Aluminio. Las letras griegas indican la correspondencia de datos entre ambas gráficas.

Finalmente, la Fig. 5.10 muestra los resultados de fotoluminiscencia. La película de ZnO presenta un pico correspondiente a la emisión cercana al borde de banda de dicho material; dicho pico se encuentra centrado en 3.25 eV. La película también presenta emisión en energías mas bajas. El resto de las películas que contienen Al presentan una alta emisión en la zona UV y casi no presentan emisión en otras longitudes de onda. La extinción de emisión en la región visible con la incorporación de Al ha sido observada en sustratos de cuarzo [19, 34], así como en sustratos de vidrio [36]. Dicha emisión ha sido asociada con defectos de O y Zn en las películas. A su vez un ensanchamiento y corrimiento de los picos hacia longitudes de onda mayores es apreciable; esto puede deberse a varias razones, como

son: defectos estructurales, dopantes, impurezas y esfuerzos en las muestras [2]. Para poder tener una interpretación de estos resultados, es necesario realizar otro tipo de caracterizaciones, como es el caso de XPS y *Raman scattering*. Finalmente se puede observar que la intensidad de la fotoluminiscencia cambia con el contenido de Al, sin embargo, este resultado no es atribuible directamente a la presencia de Al, ya que el sistema experimental utilizado no garantiza la misma alineación y por ende una intensidad comparable durante la medición de todas las muestras.

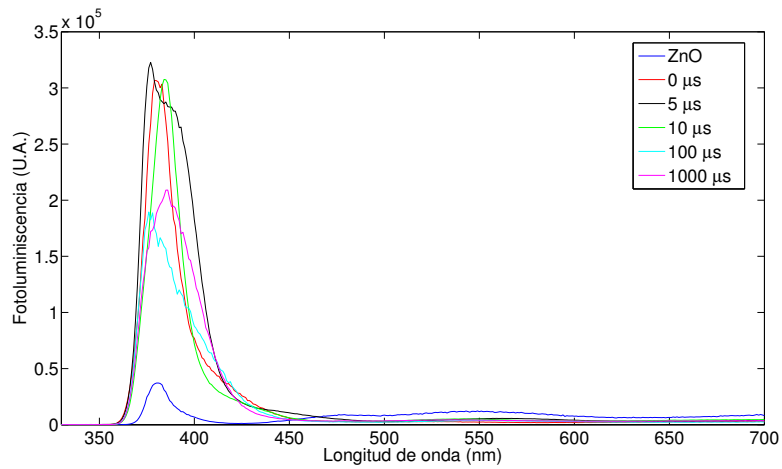


Figura 5.10: Fotoluminiscencia de las muestras de la Serie 3.

Capítulo 6

Conclusiones

Se depositaron películas de ZnO:Al con la técnica de DBPLD, mostrando que es posible regular la cantidad de dopante haciendo uso del REL (retardo entre pulsos laser). Se observó que para energías bajas (2.5 mJ) la tendencia de incorporación de Al en las películas no es clara, mientras que para energías mayores (60 mJ), se aprecia una tendencia creciente de incorporación conforme aumenta el REL. Para la mayoría de las muestras se obtuvo una estructura cristalina wurtzita orientada preferentemente en el eje *c*. La pérdida de cristalinidad se presentó para incorporaciones de Al mayores al 30%. Para dopajes en el rango (0.5-5)% se obtuvieron transmitancias de $\sim 90\%$. Para dopajes mayores (14% y superiores), se observa una disminución en la transmitancia de las muestras. A su vez, se aprecia un corrimiento hacia menores longitudes de onda en los bordes de absorción de las muestras dopadas.

Para las películas con presencia de Al, la menor resistividad obtenida fue de $4.85 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ correspondiente a un porcentaje de Al del 1.15%. A pesar que los estudios de EDS para dopajes bajos (0.5-3%) sugieren un ligero crecimiento de dopaje de Al en las películas, no se encontró una relación clara entre el REL, el porcentaje de Al presente en las películas y la resistividad de las mismas. Finalmente los estudios de fotoluminiscencia muestran que todas las películas dopadas presentan una extinción de emisión en el rango del espectro (450-700 nm), misma que sólo se presenta en la muestra de ZnO. Dichos resultados coinciden con los reportados en la literatura. Además, un corrimiento del pico de emisión en la zona UV a mayores longitudes de onda es observado. Se sugiere como posible explicación la presencia de defectos estructurales, dopantes y esfuerzos en las muestras.

Capítulo 7

Apéndice A

Este apéndice presenta un resumen de los resultados obtenidos para las 3 series. Todas las muestras fueron depositadas a 400 °C y una presión de 1mTorr de O₂. Para el láser de excímero la fluencia promedio de depósito fue de 3.4±0.5 J/cm². El cuadro 5.1 corresponde al primer depósito de películas de ZnO:Al con el REL como variable (correspondiente a la letra griega τ).

	Espesor (nm)	Dopaje de Al (%)	Transmitancia (%)	Estructura Cristalina
ZnO	189.3 ± 69.0	0.00	80.09	Wurtzita orientada en el eje <i>c</i>
$\tau = 0\mu s$	402.4 ± 51.5	14.53	64.91	”
$\tau = 5\mu s$	173.6 ± 10.6	24.92	60.94	”
$\tau = 10\mu s$	169.6 ± 36.2	24.24	84.10	”
$\tau = 100\mu s$	174.6 ± 71.6	31.04	79.45	Sin fase definida
$\tau = 1000\mu s$	No medible	33.02	68.46	Sin fase definida

Cuadro 7.1: Resultados de la Serie 1. La energía del láser de Nd:YAG fue de 60 mJ, mientras que la fluencia promedio fue 8.0±0.5 J·cm⁻². La fluencia promedio se calcula al dividir la energía del láser sobre el área de láser incidente (medida sobre una placa de metal). El porcentaje de Al es medido mediante la técnica de EDS.

Dado que se encontró una gran cantidad de dopante en dichas películas, se decidió tomar el REL de $\tau=0$ (menor cantidad de dopante en la serie 1) y disminuir la energía del láser de Nd:YAG (incidente sobre Al); los resultados se muestran en el cuadro 5.2.

	Espesor (nm)	Fluencia Nd:YAG ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Dopaje de Al (%)	Transmitancia (%)
ZnO	105.8 ± 37.5	0.0	0.00	90.19
E = <i>Intermitente</i>	204.5 ± 14.1	14.2 ± 0.5	0.39	86.50
E = 10 mJ	383.9 ± 22.0	10.1 ± 0.2	5.00	85.00
E = 5 mJ	346.5 ± 36.7	8.3 ± 1.5	0.81	86.90
E = 2.5 mJ	118.4 ± 20.3	4.7 ± 0.3	0.71	94.70

Cuadro 7.2: Resultados de la Serie 2. El renglón *Intermitente* se refiere a un depósito realizado a una energía de 7.5 mJ (Nd:YAG), sin embargo la baja energía del haz causaba que este fuera inestable y no siempre se produjera ablación del blanco de Al. La energía del láser era controlada mediante un atenuador colocado entre los dos primeros espejos mostrados en la Fig. 3.1. El REL fue de $\tau=0$.

Se eligió la energía de 2.5 mJ de la serie 2 para obtener la menor cantidad de dopante. Para la serie 3 (cuadro 5.3) se retomó el REL como variable.

	Espesor(nm)	Dopaje de Al(%)	Transmitancia(%)	Estructura Cristalina	Resistividad($\Omega\cdot\text{cm}$)	Fotoluminiscencia
ZnO	91.6 ± 29.4	0.00	87.01	Wurtzita orientada en el eje <i>c</i>	3.78×10^{-2}	UV y visble
$\tau = 0\mu\text{s}$	69.5 ± 36.9	0.42	90.27	"	5.84×10^{-4}	UV
$\tau = 5\mu\text{s}$	68.2 ± 14.9	0.60	90.46	"	8.00×10^{-4}	UV
$\tau = 10\mu\text{s}$	43.6 ± 21.1	1.74	89.35	"	7.64×10^{-4}	UV
$\tau = 100\mu\text{s}$	159.5 ± 10.4	1.15	88.92	"	4.85×10^{-4}	UV
$\tau = 1000\mu\text{s}$	123.2 ± 71.6	0.89	91.39	"	6.37×10^{-4}	UV

Cuadro 7.3: Resultados de la Serie 3. La fluencia promedio del láser de Nd:YAG fue $0.6 \pm 0.04 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Capítulo 8

Apéndice B

Láser de Nd:YAG El láser consiste en un medio compuesto de minerales de Itrio y Aluminio, dopado con Neodimio. Esto le permite alcanzar longitudes de onda bajas, en particular la de 1064 nm. Sus especificaciones son las siguientes:

Ancho de pulso a 1064 nm	5-7 ns en FWHM
Jitter (\pm ns)	0.5 ns
Estabilidad de energía a 1064 nm	0.7 %

Láser de Excímero Este láser usa como medio activo un compuesto de KrF. El medio activo existe gracias a que la molécula sólo se forma en un estado excitado. Las especificaciones son las siguientes:

Máxima Energía del Pulso	400 mJ
Máximo Promedio de Potencia	7 W
Máxima Taza de Repetición	20 Hz
Duración de Pulso	20 ns

Medidor de presión Pirani y Cátodo Caliente El sensor de presión tiene las siguientes especificaciones:

Rango de medición	De presión atmosférica a 5×10^{-10} Torr
Máxima presión	1000 Torr
Repetibilidad	1×10^{-9} a 10^{-3} Torr, $\pm 5\%$ de la lectura
	10^{-3} a 100 Torr, $\pm 2\%$ de la lectura
	100 Torr a presión atmosférica, $\pm 10\%$ de la lectura
Precisión	10^{-9} a 10^{-3} Torr, $\pm 20\%$ de la lectura
	10^{-3} a 100 Torr, $\pm 5\%$ de la lectura
	100 Torr a presión atmosférica, $\pm 25\%$ de la lectura

Bomba mecánica La bomba es de la marca comercial Adixen, modelo Pascal 2021C1.

Rapidez de bombeo nominal a 50 Hz	20.7 m ³ /h
Máxima presión parcial	10^{-4} mbar

Bomba turbomolecular La bomba turbomolecular es de marca comercial Alcatel-Adixen, modelo ATP 400.

Rapidez de bombeo secundaria	(litros por segundo)
N ₂	400
He	300
H ₂	250
Límite de presión	(mbar)
con RVP (rotary vane pump)	8×10^{-10}
con ACP (dry pump)	7×10^{-8}
Rapidez primaria de bombeo	(m ³ /h)
con RVP	15 a 21
con ACP	27 A 37
Máxima presión permitida para operación continua	2×10^{-2} mbar
Tiempo de espera para iniciar funcionamiento	3 minutos

Sistema de medición de flujo MKS Este sistema consiste de 3 partes fundamentales: los flujíme-

tros, el controlador y el medidor de presión MKS. A continuación se presentan sus especificaciones:

Flujímetro, Modelo 1179

Precisión	$\pm 1\%$ de escala completa
Rangos de escalas completas	10,20,50,100,200,500,1000,2000,5000 10,000 , 20,000 , 30,000 sccm

Controlador, modelo 647C .

Capacidad de canal	4 canales de flujo permitidos y 1 de presión
Display	Un display de LCD permite observar cambios en flujo y presión en tiempo real
Señal de entrada	4 (correspondientes a los medidores de flujo) que van de 0 a 5 V.
Alimentación de salida ¹	± 15 VDC, $\pm 5\%$ a 3.3 Amps máximo, 0.5 Amps por canal

Sensor de presión, Baratron Tipo 626

Rangos de escala completa	0.1,0.25,1,2,10,20,100,500,1000 Torr
Presión máxima	1000 Torr
Precisión	0.25 % de 1 a 1000 Torr, 0.50 % para medidas menores a 1 Torr

Horno marca AJA Este horno es utilizado para elevar la temperatura de los sustratos. El horno consta de 2 lámparas que funcionan a 250 V y una potencia de 1000 W. Mediante el uso de un termopar integrado en la placa el horno controla la temperatura, dependiendo de la lectura obtenida, el horno prende o apaga las lámparas con el objetivo de llegar a un setpoint (temperatura previamente establecida por el usuario) determinado. Su precisión es de ± 3 °C.

Generador de pulsos BNC Modelo 575 Este dispositivo genera señales de onda cuadrada, con las cuales se le induce a los láseres el tiempo de disparo.

Rango de delays	0 - 1000 s
Resolución	250 ps
Jitter	200 ps

Capítulo 9

Glosario

CV : Cámara de vacío

REL : Retardo entre pulsos láser

PLD : *Pulsed Laser Deposition*, Depósito por ablación láser

PPL : Plasma producido por láser

DBPLD : *Double Beam Pulsed Laser Deposition*, Depósito por ablación láser de doble pulso.

CBPLD : *Crossed Beam Pulsed Laser Deposition*, Depósito por ablación láser cruzado.

Bibliografía

- [1] Krebs, Hans Ulrich, Weisheit, Martin, Faupel, Jörg, Süske, Erik, Scharf, Thorsten, Fuhse, Christian, Störmer, Michael, Sturm, Kai, Seibt, Michael, Kijewski, Harald, Nelke, Dorit, Panchenko, Elena y Buback, Michael: *Pulsed Laser Deposition (PLD) - A Versatile Thin Film Technique*. En Kramer, Bernhard (editor): *Advances in Solid State Physics*, volumen 43 de *Advances in Solid State Physics*, páginas 101–107. Springer Berlin / Heidelberg, 2003.
- [2] Eason, Robert (editor): *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. John Wiley & Sons, Inc., primera edición, 2007.
- [3] Miller, John C. y Haglund, Richard F. Jr. (editores): *Laser Ablation and Desorption*. Academic Press, primera edición, 1998.
- [4] Phipps, Claus (editor): *Laser Ablation and its Applications*, capítulo 4, páginas 68–70. Springer, primera edición, 2007.
- [5] Houghton Mifflin Company: *The American Heritage: Science Dictionary*, segunda edición, 2008.
- [6] Chrisey, Douglas B. y Hubler, Graham K. (editores): *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. John Wiley & Sons, Inc., primera edición, 1994.
- [7] Willmott, P.R. y Huber, J.R.: *Pulsed Laser vaporization and deposition*. *Reviews of Modern Physics*, 112(1):315–328, 2000.
- [8] Caminat, P., Valerio, E., Autric, M., Grigorescu, C. y Monnereau, O.: *Double beam pulse laser deposition of NiMnSb thin films at ambient temperature*. *Thin Solid Films*, 453-454:269–272, 2004.

- [9] Peng, Y.Z., Song, W.D., An, C.W., Qiu, J.J., Chong, J.F., Lim, B.C., Hong, M.H., Liew, T. y Chong, T.C.: *Room Temperature diluted magnetic semiconductor synthesized by dual beam laser deposition*. Applied Physics A, 80(3):565–568, 2005.
- [10] Song, W.D., Hong, M.H., Osipowicz, T., Dai, D.Y., Pang, S.I., Peng, Y.Z., Chong, J.F., An, C.W., Liew, Y.F. y Chong, T.C.: *Laser synthesis of new materials*. Applied Physics A, 79(4-6):1349–1352, 2004.
- [11] Ong, C.K., Xu, S.Y. y Zhou, W.Z.: *A novel approach for doping impurity in thin film insitu by dual-beam pulsed laser deposition*. Review of Scientific Instruments, 69:3659, 1998.
- [12] Klingshirn, Claus F., Meyer, Bruno K., Waag, Andreas, Hoffmann, Axel y Geurts, Jean: *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer, primera edición, 2010.
- [13] Nickel, Norbert H. y Evgenii, Terukov (editores): *Zinc Oxide: A Material for Micro- and Optoelectronic Applications*. Springer, primera edición, 2005.
- [14] Pivin, J.C., Socol, G., Mihailescu, I., Berthet, P., Singh, F., Patel, M. K. y Vincent, L.: *Structure and magnetic properties of ZnO films doped with Co, Ni or Mn synthesized by pulsed laser deposition under low and high oxygen partial pressures*. Thin Solid Films, 517(2):916–922, 2008.
- [15] Takahashi, Kiyoshi, Yoshikawa, Akihiko y Sandhu, Adarsh (editores): *Wide Bandgap Semiconductors: Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices*, capítulo 1, página 1. Springer, primera edición, 2007.
- [16] Chang, R.: *Chemistry*. McGraw - Hill, séptima edición, 2002.
- [17] Lackner, Jürgen M.: *Industrially-styled room-temperature pulsed laser deposition of ZnO:Al films*. Thin Solid Films, 494(1-2):302–306, 2006.
- [18] Papadopoulou, E. L., Varda, M., Kouroupis-Agalou, K., Androulidaki, M., Chikoidze, E., Galtier, P., Huyberechts, G. y E., Aperathitis: *Undoped and Al-doped ZnO films with tuned properties grown by pulsed laser deposition*. Thin Solid Films, 516(22):8141–8145, 2008.
- [19] Yaodon, Liu, Li, Qiang y Shao, Huiliang: *Optical and photoluminescent properties of Al-doped zinc oxide thin films by pulsed laser deposition*. Journal of Alloys and Compounds, 485(1-2):529–531, 2009.

- [20] Alauddin, Md, Kyu Song, Jae y Min Park, Seung: *Effects of aluminum doping and substrate temperature on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition*. Applied Physics A, 101(4):707–711, 2010.
- [21] Mass, J., Bhattacharya, P. y Katiyar, R.S.: *Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition*. Materials Science and Engineering B, 103(1):9–15, 2003.
- [22] Goldstein, Joseph I., Lyman, Charles E., Newbury, Dale E., Lifshin, Eric, Echlin, Patrick, Sawyer, Linda, Joy, David C. y Michael, Joseph R.: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, primera edición, 2003.
- [23] Stenzel, Olaf: *The physics of Thin Film Optica Spectra: An Introduction*, página 214. Springer, primera edición, 2005.
- [24] Singh, Jai y Koichi, Shimakawa: *Advances in Amorphous Semiconductors*, páginas 61–62. Taylor & Francis, primera edición, 2003.
- [25] Cullity, B. D.: *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., primera edición, 1956.
- [26] Schroder, Dieter K.: *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, Inc., segunda edición, 1998.
- [27] Valdes, L.B.: *Resistivity Measurements on Germanium for Transistors*. Proceedings of the IRE, 42(2):420–427, 1954.
- [28] Claeyssens, Frederik, Cheesman, Andrew, Henlye, Simon J. y Ashfold, Michael N.R.: *Studies of the plume accompanying pulsed ultraviolet laser ablation of zinc oxide*. Journal of Applied Physics, 92(11):6886–6894, 2002.
- [29] Sánchez-Aké, Citlali, Camacho, Rocío y Moreno, Leonardo: *Deposition and composition-control of Mn-doped ZnO thin films by combinatorial pulsed laser deposition using two delayed plasma plumes*. Journal of Applied Physics, 72(4):044904, 2012.
- [30] Venkatachalam, S., Iida, Y. y Kanno, Y.: *Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD*. Superlattices and Microstructures, 44(1):127–135, 2008.

- [31] Lu, J.G., Ye, Z.Z., Zeng, Y.J., Zhu, L.P., Wang, L., Yuan, J. y Zhao, B.H.: *Structural, optical, and electrical properties of (Zn,Al)O films over a wide range of compositions*. Journal of Applied Physics, 100(7):073714, 2006.
- [32] Sucheck, M., Christoulakis, S., Katharakis, M., Vidakis, N. y Koudoumas, E.: *Influence of thickness and growth temperature on the optical and electrical properties of ZnO thin films*. Thin Solid Films, 517(15):4303–4306, 2009.
- [33] Kim, Kun Ho, Cheol Park, Ki y Young Ma, Dae: *Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering*. Journal of Applied Physics, 81(12):7764, 1997.
- [34] Yaodong, Liu y Lian, Jianshe: *Optical and electrical properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition*. Applied Surface Science, 253(1-2):529–531, 2007.
- [35] Matsubara, K., Fons, P., Iwata, K., Yamada, A., Sakurai, K., Tampo, H. y Niki, S.: *ZnO transparent conducting films deposited by pulsed laser deposition for solar cell applications*. Thin Solid Films, 431-432:369–372, 2003.
- [36] Zi-qiang, Xu, Hong, Deng, Yan, Li y Hang, Cheng: *Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO:Al thin films*. Materials Science in Semiconductor Processing, 9(1-3):132–135, 2006.
- [37] Ginley, David S., Hosono, Hideo y Paine, David C. (editores): *Handbook of transparent conductors*, página 223. Springer, primera edición, 2010.