



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Análisis por ionoluminiscencia de defectos
puntuales en películas delgadas de ZnO creadas
por medio de la oxidación térmica de Zn.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

PRESENTA:

Aristóteles Bertoni Álvarez



DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Luis Rodríguez Fernández

Ciudad Universitaria, CD.MX., 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno

Bertoni

Álvarez

Aristóteles

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

313069367

2. Datos del tutor

Dr.

Rodríguez

Fernández

Luis

3. Datos del sinodal 1

Dra.

Fuentes

Madariaga

Beatriz Elizabeth

4. Datos del sinodal 2

Dra.

Bizarro

Sordo

Monserrat

5. Datos del sinodal 3

Dr.

Mitrani

Viggiano

Alejandro

6. Datos del sinodal 4

Dr.

Chávez

Carvayar

José Álvaro

7. Datos del trabajo escrito

ANÁLISIS POR IONOLUMINISCENCIA DE DEFECTOS PUNTUALES EN PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO CREADAS POR MEDIO DE LA OXIDACIÓN TÉRMICA DE ZN

Páginas 68

2022

Agradecimientos

A mi madre, abuela y abuelo, que a lo largo de los años me han criado, amado, apoyado y aceptarme por como soy.

Al resto de mi familia por apoyarme.

A Irene, Marco, Luisa, Emiliano y David, por haberme acompañado y apoyado por la facultad, aparte de hacer mis días alegres y que no fuesen una “pérdida de tiempo”.

A Eduardo, Diego y Maggie, aunque no coincidimos tanto, se sintió como si lo estuvieran por el apoyo y alegría que me brindaban.

A Cinthia, Albor y Laura por su amistad de años, platicas interesantes y realmente estar ahí cuando lo necesite.

En especial a la formación y apoyo de Malinalli, Héctor y Miguel que han sido buenos profesores de vida.

Al Dr. Luis Rodríguez por su confianza y apoyo a lo largo de años, y por las oportunidades brindadas para poderme desarrollar.

Contenido

RESUMEN	2
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	4
1.1 INTERÉS EN LAS VACANTES DE OXÍGENO EN ÓXIDOS.	4
1.2 PROPIEDADES DEL ÓXIDO DE ZINC. MOTIVACIÓN	4
1.3 PROPUESTA DE LA TESIS	7
1.4 OBJETIVOS	7
1.5 HIPÓTESIS	8
1.5 ESTRUCTURA	8
REFERENCIAS DEL CAPÍTULO	8
CAPÍTULO 2 CRISTAL SEMICONDUCTOR	10
2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA	10
2.2 ESTADOS ELECTRÓNICOS Y ESTRUCTURA DE BANDAS	11
2.3 DEFECTOS CRISTALINOS	15
2.4 ENERGÍA DE FORMACIÓN EN ZNO	17
2.5 EXITONES	19
REFERENCIAS DEL CAPÍTULO	20
CAPÍTULO 3 IONOLUMINISCENCIA	21
3.1 LUMINISCENCIA	21
3.2 IONOLUMINISCENCIA	26
3.3 IONOLUMINISCENCIA EN ZNO	28
REFERENCIAS DEL CAPÍTULO	29
CAPÍTULO 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
4.1 CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZINC	32
4.2 CRECIMIENTO DE LA PELÍCULA DE ZNO POR OXIDACIÓN TÉRMICA.	34
4.4 ANÁLISIS POR IONOLUMINISCENCIA.	34
REFERENCIA DEL CAPÍTULO.	36
CAPÍTULO 5 ANÁLISIS DE LAS PELÍCULAS DE ZNO CON IONOLUMINISCENCIA	37
5.1 DISTANCIA DE EVAPORACIÓN DEL ZN	37
5.2 DIFERENTES TRATAMIENTOS TÉRMICOS	41
5.3 DIFERENCIA DE SUSTRATO.	46
RECOMPILANDO LOS RESULTADOS	52
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	53
CAPÍTULO 7. APÉNDICES	55
A.1 – TABLA DE CRISTALES	55
A.2 – DECONVOLUCIÓN A DIFERENTES TIEMPOS PARA DIFERENTES TRATAMIENTOS TÉRMICOS	57
A.3 – DECONVOLUCIÓN A DIFERENTES TIEMPOS ENTRE DIFERENCIAS DE SUSTRATO	61
A.4 – INTENSIDADES EN EL TIEMPO SOBRE LOS DEFECTOS ENTRE DIFERENCIAS DE SUSTRATO	65
A.5 – DENSIDADES EN EL TIEMPO SOBRE LOS DEFECTOS DE DIFERENTES SUSTRATOS	67

Resumen

Las propiedades de un material dependen de su composición y estructura, al igual de los defectos puntuales que presente. Los procedimientos de análisis luminiscentes suelen ser utilizados para estudiar los defectos puntuales de un material, como es el caso de la técnica de ionoluminiscencia en la que se induce la emisión de luz por medio de la irradiación con iones energéticos.

En este trabajo se presenta el análisis de la deconvolución en picos gaussianos de los espectros de emisión ionoluminiscente por la incidencia con iones de He^{++} de 2 MeV sobre películas delgadas de ZnO, obtenidas a partir de la oxidación térmica de películas de Zn. Para ello se crecieron películas metálicas de Zn por medio de la evaporación térmica de Zn en vacío y depositadas en sustratos de vidrio sódico-cálcico. Posteriormente fueron sometidas a procesos de calentamiento en aire a 400°C para producir las películas de ZnO y ser analizadas por ionoluminiscencia. Con este análisis se buscó asociar las deconvoluciones en funciones gaussianas centradas en las líneas de emisión originadas por diversos tipos de defectos puntuales presentes en las películas, estos asociados al proceso de oxidación térmica. Como base se utilizaron las líneas de emisión reportadas en la literatura para cada tipo de defecto puntual en ZnO cristalino.

Los espectros obtenidos por ionoluminiscencia tuvieron la misma estructura a otros en donde se reporta la emisión luminiscente del ZnO cristalino, por lo que se comprueba su formación por oxidación térmica en películas delgadas de Zn. Como resultado de los análisis por deconvolución de los espectros, se obtuvieron intensidades relativas de emisión para cada tipo de defecto presente, así como su variación en términos de las condiciones de crecimiento de las películas de Zn metálico y de los tratamientos térmicos. Además, se estudió el proceso de disminución de la intensidad de emisión de cada una de las líneas a lo largo del tiempo de irradiación, efecto conocido como “quenching”, observándose que esto no es parejo en todas las líneas y depende de cada tipo de defecto. Debido al tiempo que dura la irradiación del material se va incrementando el número de estados disponibles por los cuales pueden pasar los electrones durante su desexcitación y en donde estas transiciones son de tipo no radiativo.

Capítulo 1 Introducción

1.1 Interés en las vacantes de oxígeno en óxidos.

Las propiedades de los materiales en estado sólido dependen de su composición atómica, geometría estructural, distribución electrónica, así como de las imperfecciones puntuales en su estructura cristalina ya sea propias del material o debida a impurezas. Esto ha derivado en que la nanotecnología busque entender los efectos producidos por dichas imperfecciones y al mismo tiempo controlar su producción en sólidos para fabricar materiales con propiedades específicas.

En el caso de los óxidos metálicos uno de los defectos puntuales más comunes son las vacantes de oxígeno, las cuales resultan ser determinantes en sus propiedades [1.1]. Se ha reportado que su aumento produce una transición de aislante a conductor en dieléctricos, en el caso de óxidos no magnéticos pasan a tener cualidades magnéticas, además de que se presenta un incremento en las propiedades catalíticas y en la conductividad iónica. Dichos cambios pueden tener múltiples aplicaciones en diversas áreas: electrónica, espintrónica, así como en la captura de energía y su almacenaje con propiedades deseadas. La presencia de estas vacancias de oxígeno facilita la difusión de iones oxígeno en dispositivos iónicos, tales como celdas de combustible, electrolizadores o membranas de separación de gases y en la aplicación sobre materiales para dispositivos de efectos de campo, magneto-resistivos y espintrónicos. Por otra parte, explotar la generación y control de las vacantes de oxígeno puede permitir la creación y diseño funcional de materiales.

Un caso importante es en el campo de cambio de valencia para dispositivos de tipo memoresistivo ya que emplean el movimiento iónico para modificar la resistividad, con usos en el almacenaje de información y aplicaciones neuromórficas.

De esta manera, para la investigación y aplicaciones novedosas de los óxidos metálicos, se desprende la importancia de contar con procedimientos y metodologías confiables que permitan determinar las vacantes de oxígeno en materiales, así como otros defectos puntuales. Debido a la importancia de estos en sus diversas aplicaciones.

1.2 Propiedades del óxido de Zinc. Motivación

Dentro de la gran variedad de óxidos que existen el óxido de zinc (ZnO) es un material con cualidades atractivas en diversas áreas de la industria e investigación debido a su alta adaptabilidad. Entre las aplicaciones de este material podemos encontrar: biosensores, fotocatalizadores, materiales luminiscentes (ej. fabricación de emisores de luz blanca en pantallas), celdas solares, supercapacitores, biosensores en forma de cristales piezoeléctricos y en diversas aplicaciones optoelectrónicas [1.2].

El ZnO presenta varias ventajas, entre ellas el no ser tóxico, además de tener una buena compatibilidad con otros materiales. Por ejemplo: el que su estructura se ajusta con la del GaN ampliando su posible uso en la optoelectrónica, también posee una alta sensibilidad eléctrica, buena sensibilidad química y un gran punto isoelectrónico, el material presenta bandas de emisión de luz en el rango del espectro de luz visible en dicha región de los defectos puntuales e impurezas, principalmente materiales de transición, llegarán a cambiar las intensidades de estas bandas de emisión permitiendo a la impureza cambiar el rango de la luminiscencia. Todas estas características le otorgan una amplia variabilidad en su comportamiento macroscópico y por ello la diversidad de aplicaciones que puede tener [1.2].

Con la finalidad de comprender el origen de las emisiones de luz en películas delgadas de ZnO dopadas es conveniente conocer los efectos de los defectos puntuales en películas de ZnO puras, en particular aquéllos cuyo entendimiento no ha sido aclarado del todo y que siguen existiendo ciertas controversias dependiendo del tipo de excitación empleado (fotones, electrones, iones y térmico). Este conocimiento incide en la mejora de la caracterización luminiscente de este material en general.

A continuación, se enlistan varias de sus características físicas y sus posibles aplicaciones [1.3]:

- a) El ZnO tiende a estar estructurado mediante celdas hexagonales similar a la wurtzita, mostrada en la **Figura 1.1**.

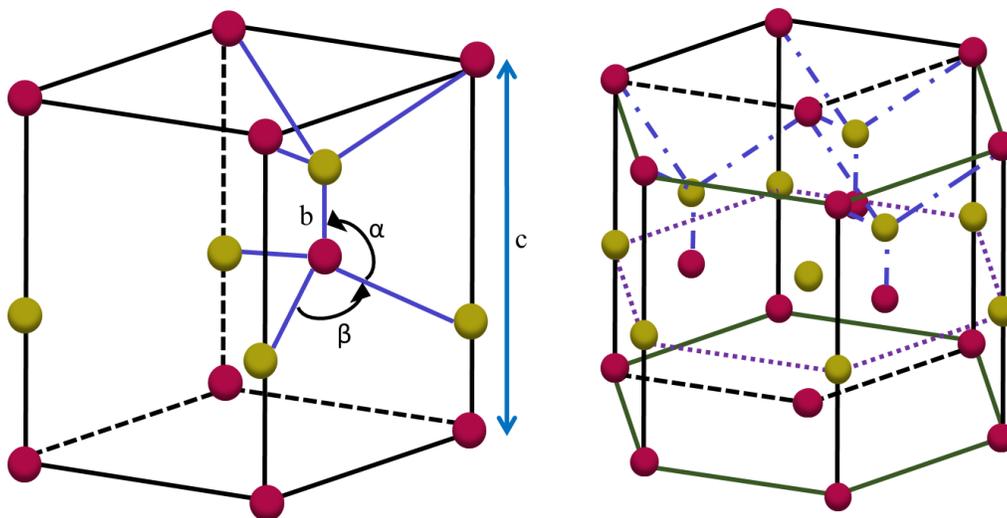


Figura 1.1 - Celda unitaria de la estructura tipo wurtzita del ZnO (izquierda), Celda hexagonal (derecha).

- b) Energía de excitón grande, 60 meV a temperatura ambiente, permitiendo una eficiente emisión excitónica para dispositivos ópticos basados en el efecto, pues la

fuerza oscilatoria de los excitones es mucho más grande que la de la transición electrón-hueco.

- c) Semiconductor tipo n de banda directa y salto de banda de 3.44 eV a bajas temperaturas y 3.37 eV a temperatura ambiente [1.4]. Esto permite aplicaciones optoelectrónicas en la región del ultravioleta cercano y el azul, para diodos de emisión de luz, diodos láser y fotodetectores [1.5].
- d) Tiene una constante piezoeléctrica grande, que al aplicarle un voltaje genera deformaciones en el cristal, lo cual es importante para la fabricación de sensores, transductores y actuadores. Esto se ha podido hacer con películas delgadas de espesor y orientación uniformes.
- e) Fuerte emisión luminiscente en la región verde del espectro, así como aplicable para aplicaciones fosforescentes. Las emisiones tienen un pico a 495 nm con FWHM de 0.4 eV. Esto lo hace interesante para aplicaciones de fluorescencia en vacío y pantallas de emisión de campo (field emission displays). El origen de estas emisiones no está del todo claro.
- f) Gran sensibilidad superficial con la presencia de especies absorbidas. Esto lo hace un buen sensor de gas
- g) El ZnO policristalino tiene una fuerte resistencia eléctrica no lineal, que es muy usada en varistores comerciales. Las películas policristalinas presentan características no Óhmicas en su relación de corriente-voltaje.
- h) Coeficientes ópticos no lineales, que le dan un comportamiento de segundo o tercer orden. Eso es atractivo para su integración de dispositivos ópticos no lineales.
- i) Alta conductividad térmica, útil como aditivo en hules de neumáticos.

Sin embargo, existe un detalle con este material, hay poco control en sus propiedades de conductividad eléctrica. Existen muchos aspectos que originan esta situación, como puede verse del hecho de que sus propiedades ópticas y eléctricas semiconductoras, son afectadas significativamente por pequeñas concentraciones de defectos nativos e impurezas, (hasta 10^{14}cm^{-3} o 0.01ppm). Debido a que las películas de óxido de zinc suelen crearse utilizando depósito por vapor químico (chemical vapor deposition, CVD), por crecimiento epitaxial (molecular beam epitaxy, MBE), ablación láser o sputtering; dichos métodos no garantizarán una pureza en el material cómo el que tampoco se conserve la homogeneidad de la estructura. Por ello es importante poder identificar los defectos puntuales nativos debidos a vacantes, intersticiales y átomos de sustitución (de intercambio o antisitios), así como a la presencia de impurezas para controlar su conductividad. También hay que considerar los efectos de las contribuciones de la energía y entropía de formación del sólido, que comúnmente no son

tomadas en cuenta debido a que son pequeñas o despreciables bajo las diversas condiciones experimentales para formar cristales de ZnO. Estas energías son importantes a altas presiones en donde el régimen diluido no puede aplicarse. [1.4, 1.5]

1.3 Propuesta de la tesis

Las propiedades del ZnO dependen mucho de sus defectos puntuales e impurezas en su interior, por lo que deben de buscarse métodos que permitan su correcta caracterización. Aquellos defectos que están asociados en la emisión de luz pueden ser caracterizados por los diversos métodos luminiscentes existentes que dependen de los diversos tipos de excitación (fotones, electrones, iones y térmico) que se empleen.

En este trabajo se plantea el uso de la ionoluminiscencia para estudiar los defectos puntuales en películas delgadas de ZnO obtenidas a partir de la oxidación térmica de Zn. En este caso se analizarán los espectros de emisión ionoluminiscente al bombardear las películas con iones de He^{++} de 2 MeV. Los espectros en el ZnO poseen dos centros de color, uno alrededor de los 385 nm y el segundo en cercano a los 560 nm, asociados a rangos de longitudes de onda en la que se encuentre un pico ancho en la intensidad.

Este análisis involucrará particularmente:

- a) *Quenching*, consiste en el estudio de la disminución de los picos de emisión durante el proceso de excitación.
- b) La deconvolución de las transiciones en las bandas luminiscentes.

Del quenching se investigará la velocidad en el incremento de la densidad de estados no radiativos por efecto térmico debido a la radiación de excitación. Mientras que la deconvolución de los espectros, a partir de la posición de los picos gaussianos ajustados y de su intensidad será posible determinar el tipo y la densidad de defectos presentes en las películas.

1.4 Objetivos

- Revisar el espectro ionoluminiscente e identificar los centros de color de las películas delgadas de ZnO.
- De estos centros de color realizar una deconvolución gaussiana para la identificación de picos asociados a energías de defectos.
- Revisar la evolución en el tiempo de las intensidades de los centros de color, o sea el Quenching.
- Revisar la evolución temporal de los picos encontrados en la deconvolución.
- Ver si el cambio de algún paso dentro de la fabricación de las películas delgadas influye en la forma de los centros de color, y por lo tanto los defectos de éste.

1.5 Hipótesis

Al realizar la evolución temporal de los espectros se espera que decrezca la intensidad de manera exponencial en función del tiempo. Debido a los defectos asociados a oxígeno intersticial o vacancias de éste, se espera otro tipo de comportamiento, uno que aumente la densidad de defectos.

En el caso de este trabajo, de variar la distancia de evaporación se espera que la intensidad de centros de color verde aumente. Cuando se le aplique un tratamiento térmico adicional se espera un incremento de la relación entre intensidades de estos centros en relación con el tiempo que permanecerá en contacto con el oxígeno del horno donde se realizará. Finalmente, para la película delgada en vidrio cálcico esperamos un menor centro de color verde en contraste al centro de color morado, que va de la mano de su aplicación como detector de luz UV; en cambio, para el cobre se espera un mayor centro de color verde asociado al hecho de que se usan metales para celdas solares.

1.5 Estructura

En el siguiente capítulo se mostrarán las propiedades principales de los sólidos cristalinos semiconductores, enfatizando las propiedades electrónicas responsables de las emisiones luminiscentes. En el capítulo 3 se explican los mecanismos luminiscentes y la metodología para el análisis de defectos puntuales por medio de la emisión ionoluminiscente. En el capítulo 4 se indica lo referente a la preparación de las películas de ZnO y el dispositivo experimental empleado para la caracterización ionoluminiscente. En el capítulo 5 se muestran los resultados y en el 6 las conclusiones principales

Referencias del capítulo

- 1.1.F. Gunkel, D. V. Christensen, Y. Z. Chen, and N. Pryds, (2020). Oxygen vacancies: The (in)visible friend of oxide electronics. *Appl. Phys. Lett.* 116, 120505. doi: 10.1063/1.5143309
- 1.2.Theerthagiri, J., Salla, S., Senthil, R., Nithyadharseni, P., Madankumar, A., Arunachalam, P., . . . Kim, H.-S. (2019). A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications. *Nanotechnology*, 30(39), 1-27.
- 1.3.Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2009). Fundamentals of zinc oxide as semiconductor. *Reports on progress in physics*, 72(12), 1-29. Online at stacks.iop.org/RoPP/72/126501. doi:10.1088/0034-4885/72/12/126501

- 1.4. Muchuweni, E., Sathiaraj, T., & Nyakoty, H. (2017). Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications. *Heliyon*, 3(4), 1-18.
- 1.5. Kumpika, T., Thongsuwan, W., & Singjai, P. (2008). Optical and electrical properties of ZnO nanoparticle thin films deposited on quartz by sparking process. *Thin Solid Films*, 516(16), 5640-5644.

Capítulo 2 Cristal Semiconductor

2.1 Estructura cristalina

Los átomos que se encuentran en los sólidos pueden formar diferentes tipos de arreglos, dependiendo de la manera en cómo se pueden ubicar espacialmente. Podrán ubicarse de manera aleatoria o que posean algún orden particular; el cual ultimadamente se deberá a las fuerzas interatómicas y tamaños de los átomos que lo componen. Aunque esto no limitará que distintas regiones del material puedan poseer distintos arreglos.

Los sólidos cristalinos son los que poseen una estructura ordenada homogénea en donde cada uno de los tipos de átomos que lo componen se encuentran en lugares que se repiten de manera periódica en el espacio tridimensional. De esta manera se podrá caracterizar por medio de un arreglo que se repita de manera periódica donde cada una de dichos arreglos esté a la misma distancia de la que las rodean, esto será conocido como una estructura cristalina. Estas estructuras cristalinas existen los arreglos base, los cuales serán las celdas unitarias, es decir el arreglo mínimo en el que se puede conseguir dicha homogeneidad. El arreglo base se le conoce como red de Bravais, que en tres dimensiones dependen del largo de las aristas y los ángulos entre las aristas, similar a la que aparece en la **Figura 2.1** [2.1].

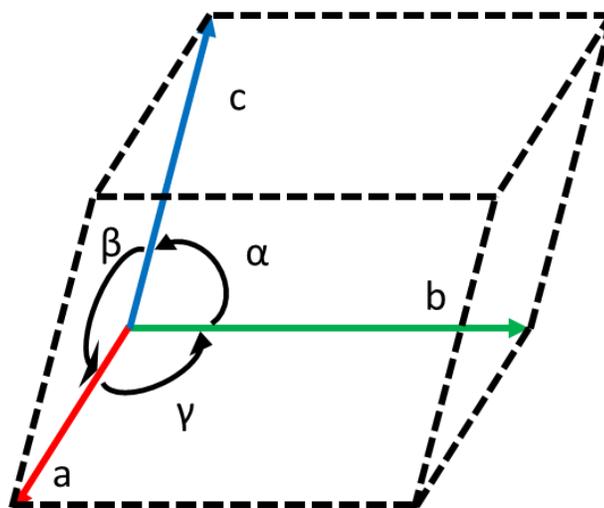


Figura 2.1 - Esquema de una celda cristalina donde dependiendo de los valores de las aristas y ángulos cambiara el tipo de estructura.

Existen siete grupos base a los que pertenecen las 14 redes de Bravais, contenidos en la tabla del apéndice, **Tabla 7.1**. Los grupos se forman de acuerdo con la celda en la que pertenecen y a la división a la posición de los átomos del material [2.1, 2.2].

2.2 Estados electrónicos y estructura de bandas

Algo que se toma en cuenta para la caracterización de los cristales serán las formas en las que los electrones se mueven a través de él o permanecen en las localidades determinadas. Esto puede comprenderse utilizando la teoría de bandas para la estructura electrónica, la cual permite entender las propiedades de los materiales conductores, dieléctricos y semiconductores. En este caso los electrones atómicos en el sólido se pueden encontrar en niveles de energía muy cercanos entre sí, en lugar de corresponder a niveles energéticos discretos, estos forman bandas continuas de estados [2.2, 2.3, 2.4].

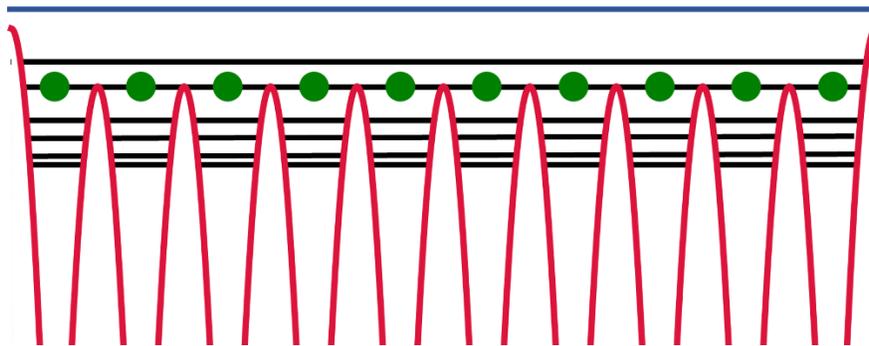


Figura 2.2 – Esquema de los estados de ocupación de los electrones en un cristal. Las curvas rojas representan los potenciales entre los átomos de la red, y la red está representada por los puntos verdes. Las líneas negras, en donde permanecerían los electrones dentro del mismo. La línea azul representando la energía en la que escapan del cristal.

Estas bandas se dividen en dos: la de valencia y la de conducción. Los electrones que se encuentren ocupando un nivel energético en la banda de valencia permanecerán ligados a un átomo, en tanto que los que ocupen una banda de conducción podrán moverse a través del sólido, ver **Figura 2.2** [2.4]. Los materiales serán conductores eléctricos cuando estas dos bandas se encuentran juntas o se traslapan. En cambio, cuando las dos bandas se encuentran separadas por una región donde los electrones no puedan ocupar estados, la conducción eléctrica se verá limitada. A la región que separa la banda de valencia de la de conducción se le conoce como banda o brecha prohibida. Si en un material esta banda prohibida es muy ancha diremos que corresponde a un dieléctrico, en tanto que si es pequeña diremos que se trata de un semiconductor.

Partiendo del modelo de electrones casi libres, tenemos ciertas propiedades que nos ayudarán a describir las bandas antes mencionadas. Por ejemplo, la energía dada en términos del vector de onda, **Figura 2.3**, referente al estado al que permanece un elemento de masa m [2.2, 2.6]:

$$E = \frac{h^2 |\vec{k}|^2}{2m}, \quad (2.1)$$

Otro es la energía de Fermi,

$$\varepsilon_F = \frac{h^3}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (2.2)$$

que nos permitirá encontrar una primera densidad de estados, dados por:

$$g(E)dE = \frac{3N}{2\varepsilon_F^{\frac{3}{2}}} \sqrt{E} dE. \quad (2.3)$$

La banda prohibida, ver **Figura 2.3**, es un espacio de energía en el que los electrones no podrán acceder. Esto se puede explicar debido a la idea detrás de la condición de Bragg, en este caso será: cada cierto periodo existirá una discontinuidad de la función de la energía [2.3]. Dicha discontinuidad dependerá de una unidad del vector de propagación del electrón (\vec{k}).

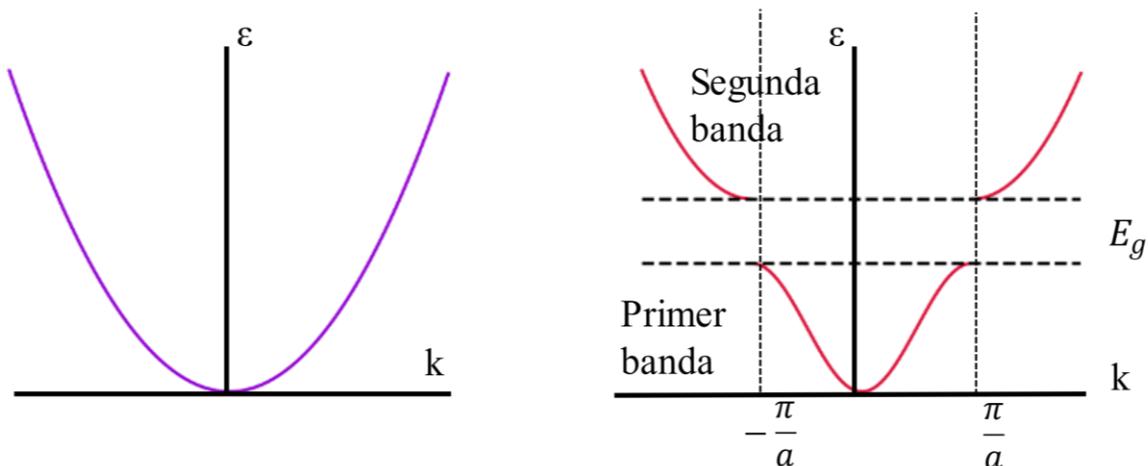


Figura 2.3 - Izquierda - Gráfica de la energía para el electrón libre, en términos del vector de onda. Derecha - Gráfica de la banda prohibida asociado a la condición de Bragg.

La banda de conducción (BC), ver **Figura 2.4**, en donde si los electrones poseen dicha energía podrán moverse, se puede obtener mediante la idea anterior, entonces a partir de la diferencia entre la energía del material (E) y la energía de su zona de conducción (E_C) tenemos:

$$E - E_C = \frac{h^2 |\vec{k}|^2}{2m_C}. \quad (2.4)$$

Mediante la masa efectiva en el proceso de conducción (m_C) y el vector de propagación del espacio recíproco del cristal (\vec{k}), obtendremos una densidad de estados de la forma:

$$n_c = \frac{dN}{dE} = \frac{1}{2} \pi^2 \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (2.5)$$

La banda de valencia (BV), ver **Figura 2.4**, en donde la energía en la cual los electrones no se moverán, se pueden obtener de manera similar a la de conducción, pero cambiando el orden con una cierta energía de valencia:

$$E_v - E = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m_v}. \quad (2.6)$$

Mediante la masa efectiva en el proceso de valencia (m_v), se consigue una densidad de estados dado por [2.6]:

$$n_v = \frac{dN}{dE} = \frac{1}{2} \pi^2 \left(\frac{2m_v}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} \quad (2.7)$$

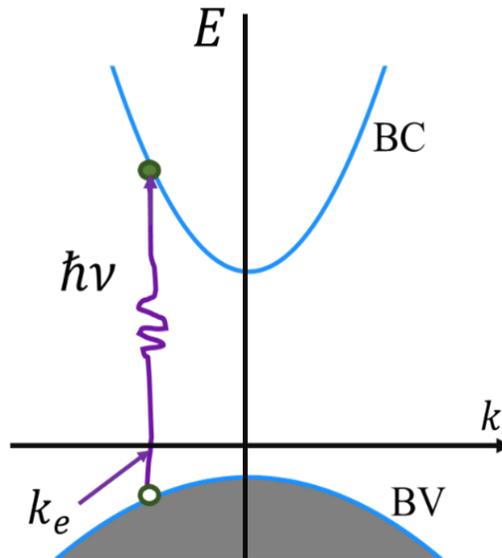


Figura 2.4 - Energías de conducción y valencias para un semiconductor directo, en donde la línea morada representa un electrón pasando de una banda a otra con una energía $h\nu$.

Estas bandas nos indican que, si se tiene cierto tipo de rango para cada uno como el de la **Figura 2.5**, se tendrán los diferentes tipos de material. En donde sí coinciden tendremos un conductor. En cambio, sí existe un hueco donde no le corresponda alguna energía (brecha de energía), se podrá tener un aislante o un semiconductor, para diferenciales la banda del semiconductor es menor a la energía térmica del material. Este hueco de energía, brecha de energía, es debido a la diferencia entre el punto mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia.

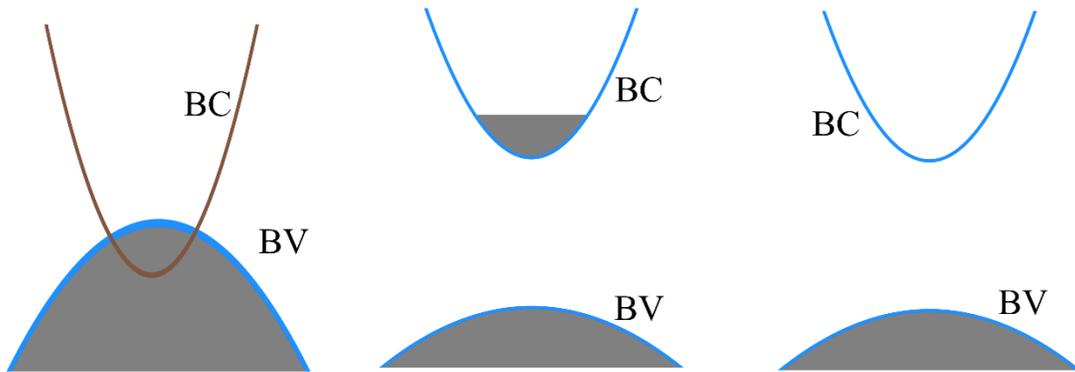


Figura 2.5 - Esquema de los estados de ocupación de los distintos materiales, en la izquierda conductores, en el centro semiconductores y a la derecha aislantes. La zona sombreada es el espacio que podrían ocupar los electrones.

En el caso de los semiconductores, se puede decir que es banda directa o indirecta, si es que las curvas coinciden sobre la misma k , y si el electrón requiere algún otro vector de propagación para llegar al estado de conducción se dirá que es indirecto; para el caso opuesto es uno directo. La **Figura 2.6** será la representación que usaremos para los semiconductores directos, que será la que se usará para describir variaciones debidas a defectos.

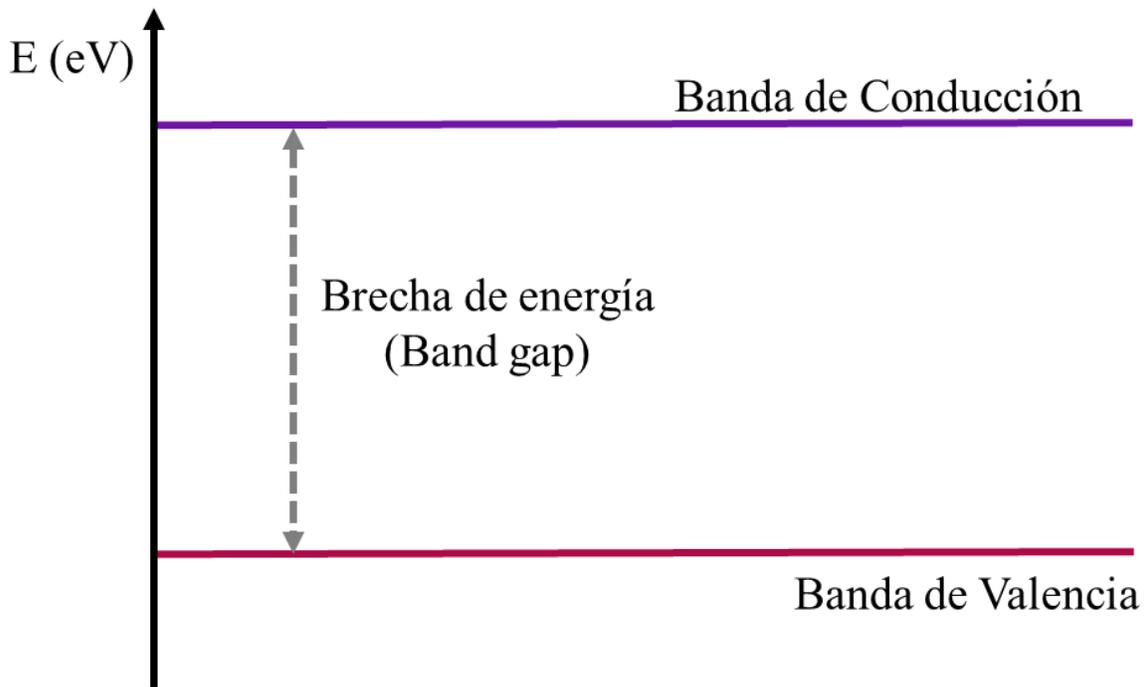


Figura 2.6 - Representación de las bandas de energía en un semiconductor.

Ahora, otra característica que poseerán los materiales semiconductores serán concentraciones de electrones o huecos, esto referente a los electrones encontrados en sus bandas de conducción (n) y de valencia (p), respectivamente.

Entonces para encontrar las densidades de manera ideal tendríamos [2.5, 2.6]:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} n_c(E) e^{-(E-E_F)/kT} dE, \quad (2.8)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} n_v(E) e^{-(E-E_F)/kT} dE, \quad (2.9)$$

obteniendo,

$$n = n_c e^{-(E_c-E_F)/kT}, \quad (2.10)$$

$$p = n_v e^{-(E_v-E_F)/kT} \quad (2.11)$$

donde $n_c = 2 \left(\frac{2\pi m_c kT}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ y $n_v = \left(\frac{2\pi m_v kT}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$, que concuerda con la idea de que cuando estamos a temperaturas bajas no existirían donadores ni portadores, concordando con que los semiconductores son aislantes a bajas temperaturas.

2.3 Defectos cristalinos

Para describir a los materiales reales, es importante comparar con redes cristalinas que no sean perfectas, ya sea en ciertos puntos, zonas o regiones posean defectos en sus estructuras. Estas malformaciones se dividen en puntuales, lineales, planares y de bulto [2.7].

Los defectos puntuales, siendo en los que nos enfocaremos ver **Figura 2.7**, son aquellos en los que algún átomo de la red no se encuentra en su posición predeterminada, tenemos [2.7]:

- Vacancias de material, en la ausencia de algún elemento.
- Material intersticial, para cuando tengamos algún elemento adicional a la red, ya sea propio de la red o externo.
- Par de defectos puntuales, en este caso poseemos el par de Frenkel o defecto de Schottky, que recae en la vacancia de algún cristal formado por iones donde algún par de iones falte, es decir se requiere de los dos iones. Y los defectos de Frenkel donde solo algún ion falte.

- Defectos de intercambio, cuando tengamos estructuras formadas por más de un elemento. Donde intercambiarán posiciones dos elementos distintos.

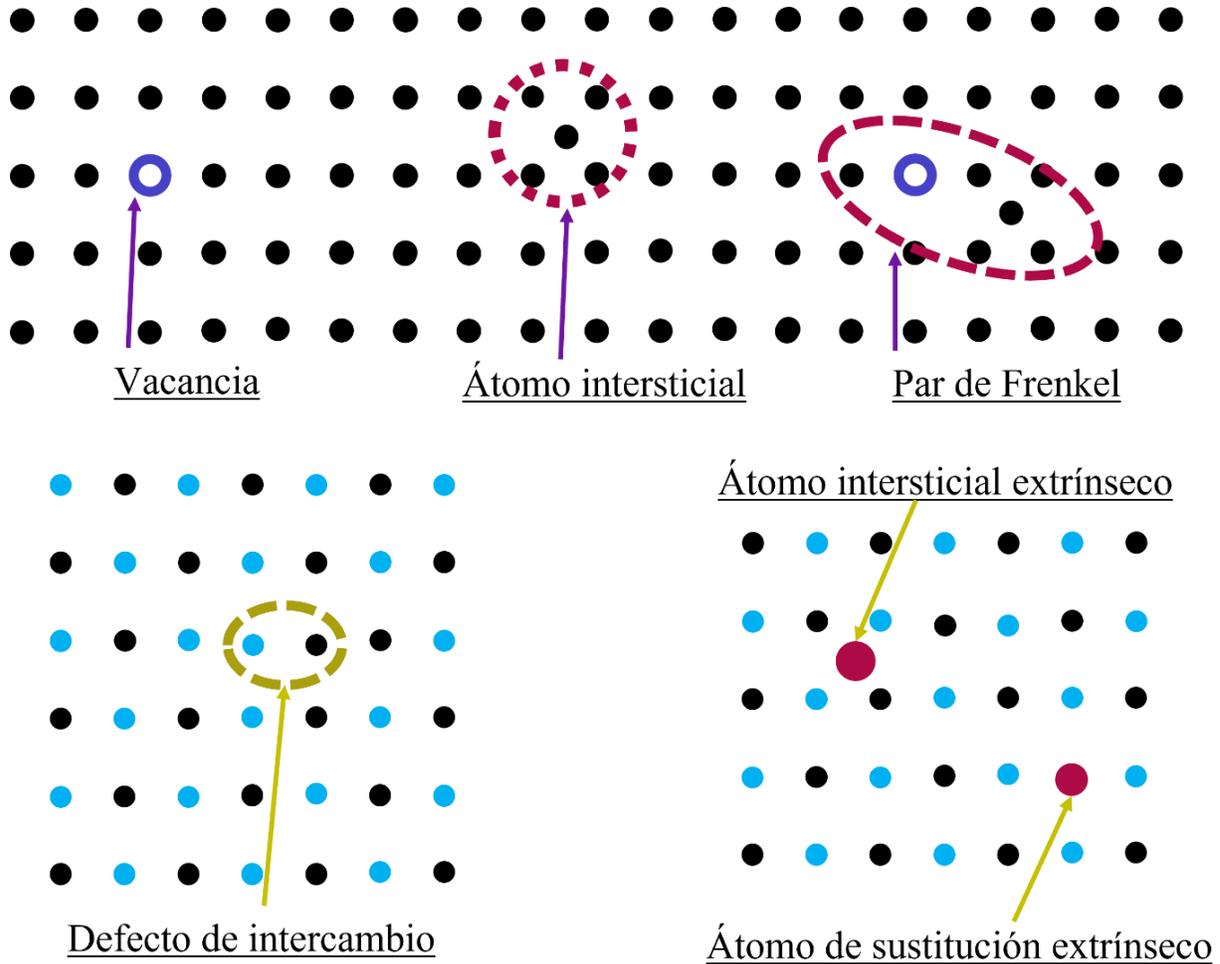


Figura 2.7 - Esquemas ilustrativos de los principales defectos puntuales.

En estado de equilibrio y despreciando las interacciones entre defectos con otros defectos (interacciones defecto-defecto), la concentración de defectos nativos en el sólido es determinada por su energía de formación E_f como

$$c = N_{\text{sitios}} \exp \left(-\frac{E_f}{kT} \right) \quad (2.12)$$

Donde N_{sitios} es el número de lugares (incluyendo diferentes configuraciones por unidad de volumen), k es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Así los defectos con una energía de formación E_f grande ocurren en menor concentración [2.4, 2.8].

Entonces los defectos son frecuentemente activos e introducen niveles en la región del gap o salto de banda, que originan transiciones entre diferentes estados del mismo tipo de defectos; estos niveles los podemos llamar trampas, ver **Figura 2.8**. Los niveles de transiciones no deben confundirse con los estados de Kohn-Sham que se obtienen como resultado de cálculos de estructura de bandas.

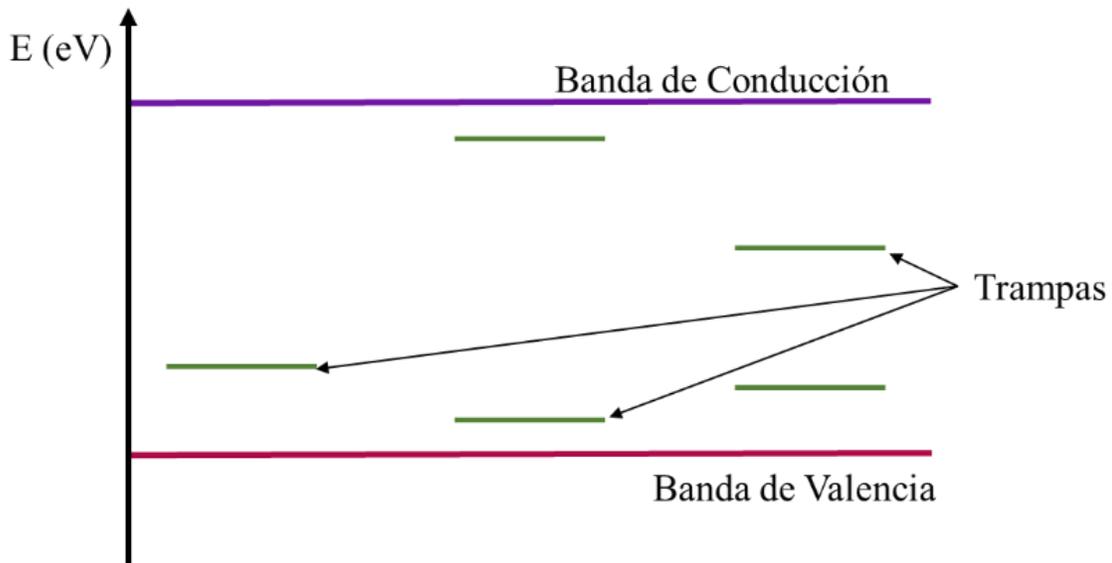


Figura 2.8 - Representación de la ubicación de las trampas producidas por defectos o excitaciones del material.

2.4 Energía de Formación en ZnO

La entropía de formación está asociada más que nada a los cambios en la frecuencia de los modos de vibración de los cristales con defectos en comparación con los cristales perfectos. Esta entropía de formación de defectos es muy pequeña y por tanto su contribución a la energía libre es mucho más pequeña que la de formación de defectos las cuales son del orden de 1eV o más.

La energía de formación de los defectos puntuales depende de las condiciones de crecimiento o de las condiciones a la que son expuestos durante procesos térmicos a los que sea sometida la muestra. Por ejemplo, en el ZnO, la formación de vacantes de oxígeno depende de las cantidades relativas de átomos de Zn y O en el ambiente, a través de los potenciales químicos μ_{Zn} y μ_O [2.9].

En el caso de vacantes de oxígeno en ZnO la energía de formación es [2.8, 2.10]:

$$E_f(V_O^q) = E_{total}(V_O^q) - E_{total}(ZnO) + \mu_O + q(E_{Fermi} + E_{VBM}) \quad (2.13)$$

Donde $E_{total}(V_O^q)$ es la energía total de la supercelda que contiene la vacante de oxígeno en el estado de carga q . $E_{total}(ZnO)$ es la energía total para el cristal perfecto en la misma supercelda, E_{Fermi} es la energía de Fermi y E_{VBM} es la energía del nivel máximo de la capa de valencia. El valor de μ_O dependerá de las condiciones experimentales. En el caso de ambientes muy ricos en oxígeno, el potencial químico máximo para $\mu_{Omax} = \frac{1}{2}E_{tot}(O_2)$, pues estará saturado de moléculas de oxígeno. Por otro lado, con gran presencia de Zn el potencial químico máximo $\mu_{Znmax} = E_{tot}(Zn)$ del Zinc en bulto. Expresiones semejantes a la ec. 2.13 se aplican para otros defectos puntuales.

Por otro lado, la entalpía de formación del ZnO en bulto, $\Delta H_f(ZnO)$ en equilibrio termodinámico se expresa como:

$$\mu_{Zn} + \mu_O = \Delta H_f(ZnO) \quad (2.14)$$

Las entalpías de formación calculadas por primeros principios son bastante precisas, obteniéndose por lo regular $\Delta H_f(ZnO) = -3.5 \text{ eV}$ comparado con el valor experimental de -3.6 eV .

Adicionalmente, los defectos puntuales también pueden ir migrando a lo largo de la latiz del cristal. El conocimiento de la migración de estos defectos es esencial para entender su incorporación durante los procesos de crecimiento. Las energías de activación para la auto difusión de Zn han sido reportadas en el intervalo de 1.9 a 3.3 eV en tanto que las de activación de la autodifusión de oxígeno van de 1.5 a 7.5 eV [2.8].

Además, no es sencillo evaluar las condiciones ambientales que afectan las energías de formación y de ahí las energías de activación de difusión en un experimento dado. Esto explica la amplia distribución de energías de activación de difusión en dependiendo del experimento, dificultando la extracción de valores experimentalmente.

Los cálculos teóricos, en particular aquellos basados en cálculos por primeros principios basados en la teoría del funcional de densidad (DFT), han contribuido a un mejor entendimiento del rol que juegan los defectos puntuales nativos y las impurezas en el hecho de que sea un material tipo n de manera no intencional. Estos estudios muestran que el tipo n no viene originado por vacantes de O ni intersticiales de Zn. Es muy posible que esto se deba a la incorporación de impurezas que actúan como shallow donors (donadores superficiales o poco profundos), como podría ser el hidrógeno presente en muchos ambientes de crecimiento.

El hidrógeno forma enlaces fuertes con el oxígeno creando los donadores superficiales opuestos al comportamiento anfóteros de los intersticiales de H en semiconductores convencionales. Pero este tiene gran movilidad y no se explica porque no

se pierde por difusión cambiando el tipo n. Por lo que puede esperarse que el H sea sustitución del oxígeno en el ZnO.

2.5 Exitones

Un efecto que se puede describir gracias a las estructuras, serán los exitones. Se le llamarán excitón al par formado debido al movimiento entre una carga positiva (asociado a un hueco) y una negativa (asociado al electrón). En la **Figura 2.9** se ilustra la formación de un excitón, en donde un electrón en la banda de conducción y un hueco en la de valencia interactúan electrostáticamente, formando un sistema cuántico de tipo hidrogenoide (semejante al átomo de hidrógeno) en donde por las masas de las partículas involucradas ambas giran en torno al centro de masas [2.11].

Así, en una primera aproximación los niveles de la energía de ligadura están dados por:

$$E_B = \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon}\right)^2 \frac{\mu_x}{m_e} E_H \quad (2.15)$$

Donde μ_x es la masa reducida del sistema ($\frac{1}{\mu_x} = \frac{1}{m_h} + \frac{1}{m_e}$), ϵ es la permitividad eléctrica efectiva del medio y $E_H = 13.6eV$ es la energía del estado base del átomo de hidrógeno.

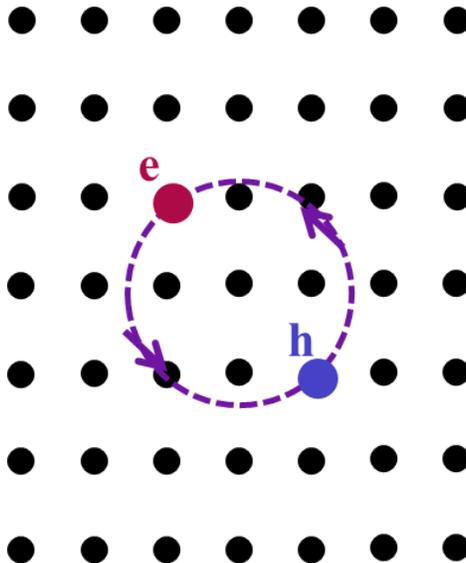


Figura 2.9 - Representación del movimiento de un par electrón-hueco en la red cristalina del sólido formando un excitón. Ambas partículas giran en torno al centro de masa.

Referencias del capítulo

- 2.1. Fuentes C., L.E. & Fuentes M., M.E. (2008). La relación entre Estructura-Simetría-Propiedades en Cristales y Policristales. (1 ed.) España: Reverté Ediciones.
- 2.2. Kittel, C. (1987). *Quantum Theory of solids*. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- 2.3. Sólyom, J. (2007). *Fundamentals of the Physics of Solids. Volume I: Structure and Dynamics* (1 ed.). (A. Piróth, Trans.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- 2.4. Eisberg, R. & Resnick, R. (1985). *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*. (2 ed.) USA: John Wiley & Sons, Inc..
- 2.5. Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (8 ed.). Michigan, USA: John Wiley & Sons, Inc..
- 2.6. Sólyom, J. (2009). *Fundamentals of the Physics of Solids. Volume II: Electronic Properties* (1 ed.). (A. Piróth, Trans.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- 2.7. Ropp R.C. (2004). *Luminescence and the Solid State* (2nd Edition). Amsterdam, The Netherlands: Elsevier B.V..
- 2.8. Epie, E., & Chu, W. (2016). Ionoluminescence study of Zn- and O- implanted ZnO crystals: An additional perspective. *Applied Surface Science*, 371, 28-34.
- 2.9. Ronda, C. R. (Ed.). (2007). *Luminescence: from theory to applications*. John Wiley & Sons.
- 2.10. Lin, B., Fu, Z., & Jia, Y. (2001). Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Applied physics letters*, 79(7), 943-945.
- 2.11. Song, K., & Williams, R. T. (1996). *Self-Trapped Excitons* (2 ed.). Heidelberg, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Capítulo 3 Ionoluminiscencia

3.1 Luminiscencia

La luminiscencia consiste en la luz emitida por un material debido a algún mecanismo de excitación. Siendo inorgánicos con algún cristal base y tienden a ser dopados con impurezas [3.1].

Existen diversas formas de generar luminiscencia, los mecanismos que dependen de su origen son [3.2]:

- luminiscencia central.
- luminiscencia por transferencia de carga.
- luminiscencia por el par donante y aceptor.

La luminiscencia central, es originada desde el centro óptico del material mediante las transiciones ópticas de las bandas del cristal base o desde la transición entre dos centros ópticos. Estos centros ópticos son iones simples o iones moleculares complejos. Las características que poseen es que no dependerá del material y le ocurriría al ion en el vacío. Obteniendo bandas muy definidas con anchos de varios nm y algunas amplias de 50 nm en el espectro visible [3.3,3.4].

La luminiscencia por transferencia de carga es un efecto producido entre diferentes orbitales o diferentes estados electrónicos de los iones, lo que cambia la distribución de carga en el centro óptico; como consecuencia el enlace químico también cambia. Entonces el tipo de espectro obtenido es amplio [3.4].

En cambio, la luminiscencia por el par donador y aceptor será aquella encontrada en materiales semiconductores que poseen donadores y aceptores. El proceso que lleva a cabo la luminiscencia consta de 4 pasos, ver **Figura 3.1**. El primer paso consiste en la excitación de los electrones en la banda de valencia hacia la banda de conducción, como segundo paso será capturados por los donadores ionizados. Después el hueco generado será capturado por los aceptores ionizados en un tercer paso. Entonces la emisión generada del proceso se dará cuando, en el cuarto paso, el electrón sea transferido desde el donador hasta el aceptor. Dejando a donadores y aceptores ionizados, pero en equilibrio electrostático [3.5].

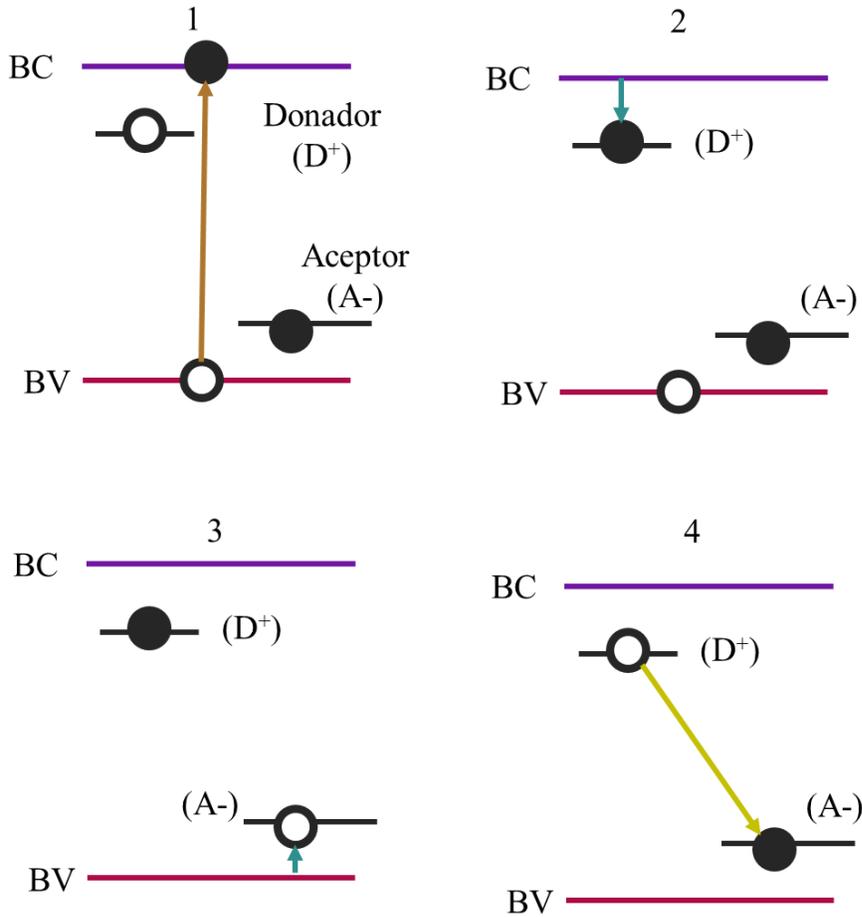


Figura 3.1 - Proceso Donador-aceptor Luminiscente.

El espectro resultante que proviene de la emisión producida por el par donador-aceptor dependerá de varias energías asociadas a [3.2, 3.5]:

- La banda de energía prohibida (E_g).
- La energía por la neutralización del donante ionizado:

$$E_{ND} = E_D - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R'} \quad (3.1)$$

donde R es la distancia entre el donador y el aceptador.

- La neutralización del aceptador ionizado (E_A).

Obteniendo con esto la energía por el proceso de luminiscencia:

$$E_L = E_g - E_{ND} - E_A = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R'} \quad (3.2)$$

el cual queda limitado por las distancias entre donadores y aceptores que terminan siendo restringidas por las posiciones que posean en el cristal [3.6].

Ahora una vez explorado los mecanismos que generan luminiscencia, podemos preguntarnos si existe una eficiencia al respecto; es decir que tanto de la excitación genera una emisión radiativa. En particular, la eficiencia de partículas a altas energías dependerá de diversas partes.

Después de la absorción de electrones o fotones de altas energías, se generan los electrones y huecos en capas profundas del material. Estos huecos están fuertemente unidos a los electrones los cuales pueden moverse a lo largo del material; algunos inclusive salir. Dentro de esta primera ionización se generarán: un proceso radiativo, un decaimiento no radiativo y una desviación inelástica electrón-electrón. Todo en cuestión de 10^{-15} a 10^{-13} s, donde muchos electrones son excitados.

En la segunda parte, si la energía de los electrones generados es menor al margen de ionización, los electrones y huecos pasarán a través de un proceso térmico mediante transiciones electro-ópticas de interacción fotónica. Originando una secuencia de excitación mediante la captura de las cargas móviles mediante excitones. En un tiempo de 10^{-12} a 10^{-8} s que hacen una guía a un aumento del tiempo de emisión.

Es decir, en un rango de nanosegundos hasta microsegundos, e inclusive a mayores tiempos para transiciones prohibidas, pueden ocurrir efectos luminiscentes para transiciones ópticas, cinemática de partículas y varias transiciones térmicas dentro del material.

Lo que nos lleva a decir que este proceso luminiscente [3.7,3.8] posee una eficiencia dada por:

$$\eta = (1 - r) \frac{h\nu}{\beta E_g} \cdot \eta_t \cdot \eta_{act} \cdot \eta_{esc} \quad (3.3)$$

Donde:

- r el coeficiente de dispersión del material.
- $h\nu$ la energía promedio del fotón emitido, en cuanto al resto de eficiencias cada uno dependerá de un proceso diferente que le pase a la excitación y luminiscencia del material.
- E_g la energía asociada a la brecha de energía, y β a la temperatura del material.
- η_t , es una eficiencia que dependerá de la energía absorbida que no alcanza a los iones luminiscentes. Siendo menor a uno debido a que consiste en que existirán más centros ópticos para los cuales tengamos que se genere a la misma longitud de onda.
- η_{esc} , es una eficiencia depende de la emisión generada se pierde dentro del mismo material. En más detalle, si se emite un proceso radiativo que coincida con bandas de energía debidos a defectos se termina reabsorbiendo en el material o efectos de dispersión dentro del cristal.
- Por último η_{act} , siendo una eficiencia asociada a la energía absorbida si alcanza a dichos iones luminiscentes, pero debido a procesos no radiativos que ayudan a llegar

des-ionizarse. Entonces esto dependerá de los procesos radiativos encontrados y de procesos no radiativos.

Estos procesos no radiativos tendrán una contribución al ritmo de transición. En ciertos casos el ion luminiscente alcanza el estado base mediante un Quenching térmico. Por lo que las curvas de energía del estado excitado y del estado base cruzan en energías donde será posible acceder mediante procesos térmicos.

A este proceso tendremos un ritmo no radiativo de la forma:

$$k_{nr} = A \exp(-E_{act}\beta) \quad (3.4)$$

que dependerá de una energía de activación del material (E_{act}). Esta energía de activación será la diferencia entre la energía mínima en la curva del estado excitado y la energía de intersección entre la curva del estado base y el estado excitado [3.9].

Otro proceso asociado al Quenching está relacionado a las transferencias de energía, en donde la transferencia ocurre sobre los iones luminiscentes hasta que la energía alcanza a los centros donde ocurren las transiciones no radiativas. Por lo que el último modelo del Quenching a revisar será uno en el que se tome en cuenta el tiempo. De manera sencilla pensaremos que la emisión radiativa generada por alguna transición decaerá con un tiempo de activación asociado a cuando la emisión disminuya debido a que los estados se estén llenando, por lo que la forma de la emisión será:

$$k_{nr} = B \exp\left(-\frac{t}{t_{act}}\right), \quad (3.5)$$

entonces este tiempo tendrá que ver con que tan rápido se van llenando los niveles de energía de la transición que se esté observando [3.10].

Resumiendo, en un material sólido semiconductor las transiciones ocurren entre los niveles que se encuentran en las bandas de conducción a la de valencia tal como se muestra en la **Figura 3.2**, y generarán procesos de emisión radiativa y no radiativa [3.3]. Los cuales dependen de las energías asociadas a la banda prohibida de energía, defectos, impurezas y ligeras excitaciones del material.

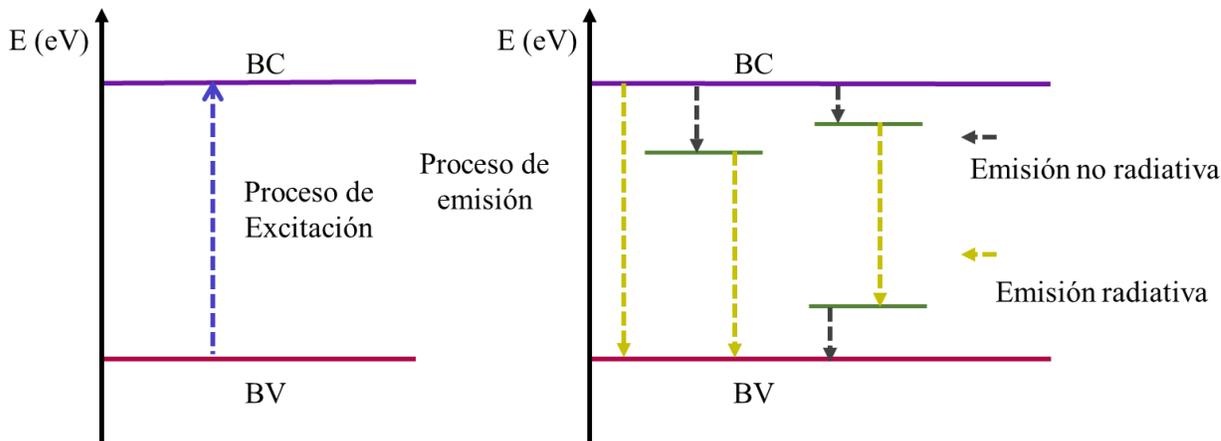


Figura 3.2 - Esquema de los procesos de Excitación y emisión, incluyendo las emisiones no radiativas y radiativas.

Existen diversas técnicas de Luminiscencia que dependen del tipo de fuente que produzca la excitación. En la **Tabla 3.1**, vemos los nombres que se le dan a diversas técnicas.

Nombre	Fuente de excitación
Fotoluminiscencia	Activación por incidencia de fotones.
Radioluminiscencia	Por exposición a rayos beta y gamma.
Electroluminiscencia	Por el paso de una corriente eléctrica.
Triboluminiscencia	Por esfuerzos mecánicos y compresión.
Termoluminiscencia	Por calentamiento a temperatura menor a la incandescencia.
Sonoluminiscencia	Por efecto de ondas sonoras.
Quimioluminiscencia	Por la energía originada en reacciones químicas.
Catodoluminiscencia	Por incidencia de un haz acelerado de electrones.
Ionoluminiscencia	Emisión inducida por la interacción con un haz de iones.

Tabla 3.1 - Técnicas luminiscentes.

Para analizar un material uno de los procedimientos más utilizados es el de la fotoluminiscencia. Una de sus ventajas es que seleccionando adecuadamente la longitud de onda de la radiación excitadora pueden seleccionarse los niveles de energía a los que puede excitar a los electrones. Esto permite caracterizar claramente la presencia de defectos puntuales.

Por otro lado, en el caso de la catodoluminiscencia y la ionoluminiscencia, los electrones son excitados a todos los niveles de energía posibles simultáneamente por lo que la emisión luminiscente corresponde a todos los defectos presentes en la muestra. Pero tiene la ventaja que el espectro de emisión no se superpone con la excitación.

La catodoluminiscencia y la ionoluminiscencia son muy semejantes, pero por lo general los electrones empleados típicamente de 10 a 50 keV tienen una penetración menor

que iones de H o He de 2 MeV. De esta manera, la catodoluminiscencia suele utilizarse para excitar solo la superficie, en cambio con la ionoluminiscencia puede hacerlo del orden de un micrómetro [3.11].

3.2 Ionoluminiscencia

La ionoluminiscencia es una técnica de caracterización que mide las características de un sólido, aprovechando a la interacción entre el material muestra y los iones irradiados al mismo. Funciona para investigar procesos microscópicos acompañado de la generación de daño, en otras palabras, revisar la evolución cinética de la radiación de los centros de color [3.12]. Se puede ver como la emisión de luz no térmica de un sólido mediante la irradiación usada para investigar defectos debajo del orden de partes por miles de millones [3.13].

Principalmente se emplea para caracterizar propiedades de materiales semiconductores y dieléctricos. Aunque se puede usar también para la modificación de materiales con la ayuda de diferentes tipos de iones, debido a que estos iones permearán al material quedando atrapados en la estructura. Aunque debido a la formación de defectos en IL se prefiere la catodoluminiscencia, en áreas de mineralogía, en caso de preferirse la resolución conviene el uso de la IL [3.14].

Es una técnica sensible para identificar impurezas y defectos estructurales durante la irradiación de iones [3.13]. La excitación por iones contiene varias ventajas sobre otras fuentes de excitación que no han sido suficientemente reconocidas y explotadas, entre estas están:

- Ser una técnica de tiempo real in-situ que ofrece un amplio rango de energía de situación espectral en contraste a láseres monocromáticos estándar.
- Con la propia elección de masa y energía del ion, un balance que puede ser ajustado entre la generación de efectos puntuales y la excitación electrónica que puede ser alcanzada.
- Y el rol de la densidad electrónica de la excitación sobre la emisión se puede investigar fácilmente.

Al irradiar un material con iones energéticos estos van causando desplazamientos atómicos por colisiones elásticas entre núcleos y consecuentemente generando daño en su estructura original. Por ejemplo, tenemos la amorfización de un cristal. Se puede pensar que al estudiar la ionoluminiscencia de un material también vamos a observar el efecto del daño que se va creando [3.15], sin embargo, la excitación electrónica en este proceso es mucho más grande y de mayor alcance; por lo que el daño por desplazamientos atómicos prácticamente puede ser ignorado. Además, la dosis energética depositada durante los tiempos que dura la irradiación en el análisis de luminiscencia no alcanza a modificar la estructura del material original que pueda ser observada en los espectros de emisión. Más aún si se utilizan iones ligeros como H o He que inducen poco daño [3.11].

Siendo un proceso acumulativo presenta otras características diferenciales a comparación a las condiciones nucleares. Siendo estos defectos inducidos una función no lineal de la potencia electrónica de frenado, es decir, un valor observado que puede ser alcanzado mediante el daño observado. [3.15]

Teniendo en cuenta que la irradiación es un proceso acumulativo debido a que la energía que van depositando los iones en el material por unidad de tiempo es mayor que la de su disipación. Provocando que la emisión luminiscente presente características diferentes a las debidas por desplazamientos nucleares debido a colisiones. Por ejemplo, debido al aumento en la temperatura del material se va incrementando la densidad de estados electrónicos cuánticos correlacionados con los fonones de la red. Esto origina que en procesos de desexcitación electrónica aumente la posibilidad de caer en estados nuevos disponibles, que involucran transiciones de tipo no radiativo. Por este motivo las transiciones electrónicas inducidas van a ir cambiando en el tiempo sin ser funciones lineales de la potencia de frenado electrónico, es decir, las intensidades de emisión debidas a cada tipo de defecto no variarán de manera semejante entre ellas. [3.15]

En cuanto al camino que va siendo amorfizado por el ion al impactar con el material es de al menos un nanómetro de diámetro. Este camino se puede describir con el modelo de pico térmico siendo un modelo efectivo. El modelo adicional a este es el decaimiento de los excitones, que termina complementando el daño producido por el ion en el material. [3.10, 3.15, 3.16]

Esta idea se desarrolla con la cuantización de la formación de defectos y de la deformación en el cristal. Se basa en la existencia de excitones auto atrapados u oxígeno ionizado mediante polarones compuestos de iones positivos y que aprovecha la relación entre el decaimiento de excitones y el desarrollo del pico térmico. Concluyendo que el decaimiento de esos excitones genera una emisión de luz o un proceso no radiativo que provoque un estado desordenado. Los mecanismos que pueden funcionar para explicar la ionoluminiscencia quedarán de dos formas: El relajamiento del cristal y el relajamiento desde los estados excitados de impurezas en el material [3.17].

El relajamiento del cristal se puede conseguir mediante dos procesos. Uno de ellos es que la emisión sea no radiativa de fonones del cristal, generando una amplia cantidad de estos en el cristal llevando a un aumento en la temperatura del cristal, siendo el ya mencionado modelo de pico térmico (Thermal spike model). El segundo es mediante la emisión de luz característica del material, que será el fotón emitido por el proceso de pasar de la banda de conducción a la de valencia emitiendo un fotón; generalmente es en la zona UV para cristales puros.

En cambio, cuando tenemos impurezas tendremos tres tipos de caminos. El primero siendo la radiación de emisión de luz debido cuando se pasa del estado excitado al estado base, en este proceso tendremos que esta emisión ira disminuyendo; la disminución se debe al aumento en temperatura y al tiempo de activación de las impurezas. Para el segundo camino, será otra vez la generación de fonones a partir de las diversas trampas de energía presentes en el material. Ya el ultimo camino será la transferencia de energía entre la

impureza y los centros de recombinación, o sea permanece en el cristal, el cual se puede encontrar en técnicas como Catodoluminiscencia y termoluminiscencia.

3.3 Ionoluminiscencia en ZnO

Entre los defectos que permitirán los diferentes niveles de energía serán: vacancias de zinc (V_{Zn}), zinc intersticial Zn_i , antisitio de zinc Zn_o , vacancias de oxígeno V_o , oxígeno intersticial O_i y antisitio de oxígeno O_{Zn} . Los cuales formaran dos centros de color en el espectro visible, uno cercano a la región del ultravioleta y el segundo centrado en los espectros verdes abarcando desde 440 nm hasta los 700 nm [3.6, 3.9, 3.12, 3.18].

El primer centro de color, aunque principalmente asociado a los excitones generados por la banda prohibida de energía, llegan a ser relacionados por varios defectos cómo las vacancias de zinc o el zinc intersticial. En caso de presentar una mayor concentración de oxígeno cuando se llegan a calentar las muestras, en varios estudios se presenta un aumento sobre el centro de color verde, en caso de una menor concentración de oxígeno el pico ultravioleta llega a predominar [3.19].

La región de valores que puede poseer cada defecto se presenta en la siguiente **Tabla 3.2**, que será el fotón emitido por el camino que siga la relajación del material.

E (eV)	λ (nm)	Defecto	Centro de color
3.23 a 3.19	383 a 393	Producido por un exciton [3.6, 3.24, 3.21]	Morado [3.20, 3.21, 3.22, 3.23]
3.12 a 3.09	395 a 405	$Zn_i \rightarrow BV$ (Zinc intersticial a la banda de valencia) [3.7, 3.21]	
3.00	414	Zn_o o O_{Zn} (Defecto de intercambio entre el zinc y el oxígeno) [3.9]	
2.55 a 2.40	486 a 517	$BC \rightarrow V_{Zn}$ (De la banda de conducción a la vacancia de zinc) [3.21, 3.22, 3.26]	Verde [3.21, 3.22, 3.23, 3.25]
2.42 a 2.35	509 a 530	$BC \rightarrow V_o$ (De la banda de conducción a la vacancia de oxígeno) [3.22, 3.23, 3.26]	
2.15 a 1.62	577 a 766	$BC \rightarrow O_i$ (De la banda de conducción al oxígeno intersticial) [3.9]	
2.08 a 2.00	596 a 620	$Zn_i \rightarrow O_i$ (Del zinc intersticial al oxígeno intersticial) [3.21, 3.27]	
1.86 a 1.75	667 a 709	$BC \rightarrow V_{Zn}$ (De la banda de conducción a vacancia de Zn) [3.10]	
1.62	766	$V_{Zn} \rightarrow BV$ o $V_o \rightarrow BV$ (Vacancia de zinc a la banda de valencia o vacancia de oxígeno a la banda de valencia) [3.9]	

Tabla 3.2 - Energías y longitudes de onda asociados a características y los defectos del ZnO.

Referencias del capítulo

- 3.1. Jiménez-Rey, D., Peña-Rodríguez, O., Manzano-Santamaría, J., Olivarez, J., Muñoz-Martín, A., Rivera, A., & Agulló-López, F. (2012). Ionoluminescence induced by swift heavy ions in silica and quartz: A comparative analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 286, 282-286.
- 3.2. Ronda, C. R. (Ed.). (2007). *Luminescence: from theory to applications*. John Wiley & Sons.

- 3.3. Gaft, M., Reisfeld, R. & Panczer G. (2015). *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials* (2nd Edition). Springer International Publishing Switzerland.
- 3.4. Ropp R.C. (2004). *Luminescence and the Solid State* (2nd Edition). Amsterdam, The Netherlands: Elsevier B.V..
- 3.5. Bergman, L., & McHale, J. L. (Eds.). (2011). *Handbook of luminescent semiconductor materials*. CRC Press.
- 3.6. Cho, S., Ma, J., Kim, Y., Sun, Y., Wong, G. K., & Ketterson, J. B. (1999). Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn. *Applied Physics Letters*, 75(18), 2761-2763.
- 3.7. Bylander, E. G. (1978). Surface effects on the low-energy cathodoluminescence of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 49(3), 1188-1195.
- 3.8. Robbins, D. J. (1980). On predicting the maximum efficiency of phosphor systems excited by ionizing radiation. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(12), 2694.
- 3.9. Epie, E., & Chu, W. (2016). Ionoluminescence study of Zn- and O- implanted ZnO crystals: An additional perspective. *Applied Surface Science*, 371, 28-34.
- 3.10. Knutsen, K. E., Galeckas, A., Zubiaga, A., Tuomisto, F., Farlow, G. C., Svensson, B. G., & Kuznetsov, A. Y. (2012). Zinc vacancy and oxygen interstitial in ZnO revealed by sequential annealing and electron irradiation. *Physical Review B*, 86(12), 121203.
- 3.11. Nastasi, M., Mayer, J. W., & Wang, Y. (2015). *Ion Beam Analysis. Fundamentals and Applications*. Taylor & Francis Group, LLC.
- 3.12. Luo, C., Qiu, M., Wang, G., Wang, T., & Hua, Q. (2020). Ionoluminescence and photoluminescence study of annealing and ion irradiation effects on zinc oxide. *471*, 7-12.
- 3.13. Zheng, L., Wang, G.-F., Qiu, M.-L., Chu, Y.-J., Xu, M., & Yin, P. (2017). Ionoluminescence Spectra of a ZnO Single Crystal Irradiated with 2.5 MeV H⁺ Ions. *Chinese Physics Letters*, 34(8), 087801 (1-4).
- 3.14. Veligura, V., Hlawacek, G., van Gastel, R., Zandvliet, H. J., & Poelsema, B. (2014). Investigation of ionoluminescence of semiconductor materials using helium ion microscopy. *Journal of luminescence*, 157, 321-326.
- 3.15. Rivera, A., Méndez, A., García, G., Olivares, J., Cabrera, J., & Agulló-López, F. (2008). Ion-beam damage and non-radiative exciton decay in LiNbO₃. *Journal of luminescence*, 128(5-6), 703-707.

- 3.16. Itoh, N. (1998). Subthreshold radiation-induced processes in the bulk and on surfaces and interfaces of solids. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 135(1-4), 175-183.
- 3.17. Calderón, T. (2008). Ionoluminescence and minerals: the state of art. *Revista Mexicana de Física*, 54, 21-28.
- 3.18. Vanheusden, K., Seager, C., Warren, W. t., Tallant, D., & Voigt, J. (1996). Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Applied physics letters*, 68(3), 403-405.
- 3.19. Lin, B., Fu, Z., & Jia, Y. (2001). Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Applied physics letters*, 79(7), 943-945.
- 3.20. Zu, P., Tang, Z. K., Wong, G. K., Kawasaki, M., Ohtomo, A., Koinuma, H., & Segawa, Y. (1997). Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature. *Solid State Communications*, 103(8), 459-463.
- 3.21. Chang-xin, G., Zhu-xi, F., & Chao-shu, S. (1999). Ultraviolet super-radiation luminescence of sputtering ZnO film under cathode-ray excitation at room temperature. *Chinese physics letters*, 16(2), 146.
- 3.22. Ahn, C. H., Kim, Y. Y., Kim, D. C., Mohanta, S. K., & Cho, H. K. (2009). A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods. *Journal of Applied Physics*, 105(1), 013502.
- 3.23. Børseth, T. M., Svensson, B. G., Kuznetsov, A. Y., Klason, P., Zhao, Q. X., & Willander, M. (2006). Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO. *Applied Physics Letters*, 89(26), 262112.
- 3.24. Wu, X. L., Siu, G. G., Fu, C. L., & Ong, H. C. (2001). Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films. *Applied Physics Letters*, 78(16), 2285-2287.
- 3.25. Klason, P., Børseth, T. M., Zhao, Q. X., Svensson, B. G., Kuznetsov, A. Y., Bergman, P. J., & Willander, M. (2008). Temperature dependence and decay times of zinc and oxygen vacancy related photoluminescence bands in zinc oxide. *Solid State Communications*, 145(5-6), 321-326.
- 3.26. Liu, M., Kitai, A. H., & Mascher, P. (1992). Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese. *Journal of Luminescence*, 54(1), 35-42.
- 3.27. Yang, L. L., Zhao, Q. X., Willander, M., & Yang, J. H. (2009). Effective way to control the size of well-aligned ZnO nanorod arrays with two-step chemical bath deposition. *Journal of Crystal Growth*, 311(4), 1046-1050.

Capítulo 4 Desarrollo experimental

La formación de ZnO por oxidación térmica de Zn sólido no es un proceso eficiente. Pero en el caso de películas delgadas de Zn sometidas a tratamientos térmicos bajo atmósferas oxidantes es posible obtener ZnO. Este mecanismo se reduce la incorporación de impurezas que suelen presentarse por otros procedimientos que involucren la reacción química de más elementos o compuestos. Así los defectos puntuales esperados serán mayoritariamente asociados al mismo material de ZnO y no los debidos a impurezas en su interior.

4.1 Crecimiento de películas delgadas de zinc

Para la creación de las películas iniciales de Zn se utilizó el procedimiento de evaporación por filamento y se depositaron en sustratos de vidrio tipo sódico-cálcico.

A partir de portaobjetos comerciales de la marca Corning se cortaron pedazos de aproximadamente cuadrados de 1.5cm x1.5cm. Estos se limpiaron en un baño ultrasónico con una mezcla de 50% alcohol etílico y 50% agua destilada durante 5 minutos. Posteriormente se secaron utilizando una pistola de aire.

Los sustratos limpios se colocaron adentro de una cámara de evaporación por filamento térmico. Esta cámara se ilustra en la **Figura 4.1**. Consiste en una campana metálica con la que se cubre una platina que tiene dos electrodos de cobre conectados a las terminales de una fuente de corriente. Estos dos electrodos se conectan entre sí con un filamento de alambre de tungsteno que tiene una forma una canasta en la parte de en medio. Sobre esta canasta se colocan pedazos de Zinc de 99.9% de pureza. Alrededor de esta canasta y a diferentes distancias entre 4 cm y 8 cm se colocaron los sustratos de vidrio.

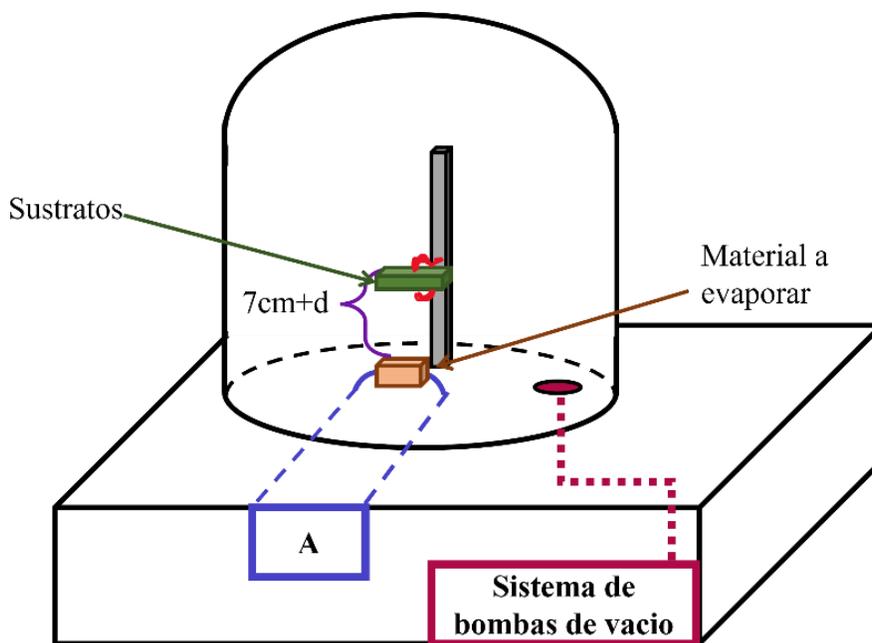


Figura 4.1 - Esquema de la cámara de evaporación, donde se indica la posición de los sustratos y el material a evaporar.

Una vez que todo estaba en las posiciones deseadas se procede a colocar la campana sobre la platina. Luego por medio de una bomba mecánica de vacío primario se procede a disminuir la presión en el interior de la campana (“hacer vacío”) hasta alcanzar una presión de 1.5×10^{-3} Torr. Una vez alcanzada esta presión se abre una válvula que conecta la campana hacia una bomba de difusión de aceite con una trampa de nitrógeno líquido y se mantiene el sistema durante unas horas hasta alcanzar una presión de 1.2×10^{-5} Torr.

A partir de ese momento se comienza a pasar una corriente eléctrica a través de los electrodos haciendo que el filamento de tungsteno comience a calentarse. Esta corriente eléctrica se va incrementando paulatinamente de poco en poco hasta que el filamento se torna incandescente y calienta al Zn en la canastilla. Este comienza a evaporarse alrededor de los 419°C y sus vapores se van difundiendo por toda la campana depositándose en los sustratos de vidrio. La cantidad de Zn depositado en cada sustrato dependerá de la distancia a la canastilla, siendo mayor al estar más cerca.

Una vez evaporado el material, se continuó haciendo vacío al sistema durante una hora para permitir que la temperatura al interior de la campana disminuyera a la temperatura ambiente. Posteriormente se cerró la válvula que conectaban a la bomba difusora y se procedió al venteo de la cámara, para poder retirar la campana de la platina. Una vez que los sustratos fueron extraídos se observó que tenían en sus caras expuestas a los vapores una capa de Zn color gris plateado característico de este elemento.

4.2 Crecimiento de la película de ZnO por oxidación térmica.

Las películas de Zn obtenidas por evaporación se introdujeron en un horno para calentarlas en aire a 400°C durante 1 hora y favorecer su oxidación. Ver la **Figura 4.2**. El tiempo de calentamiento de 1 hora se tomó a partir de que el interior de horno alcanzara los 400°C de manera independiente a la rampa de calentamiento hasta alcanzar dicha temperatura. Pasado este tiempo se procedía a apagar el horno y se dejaron las muestras en su interior hasta que alcanzaran la temperatura ambiente. Algunas muestras también fueron sometidas a un segundo tratamiento térmico con las mismas condiciones. Esta temperatura de 400°C se tomó con la finalidad de evitar que el sustrato de vidrio fluyera y distorsionara la superficie. Al extraer las muestras se observaba claramente una película color blanca característica del ZnO.

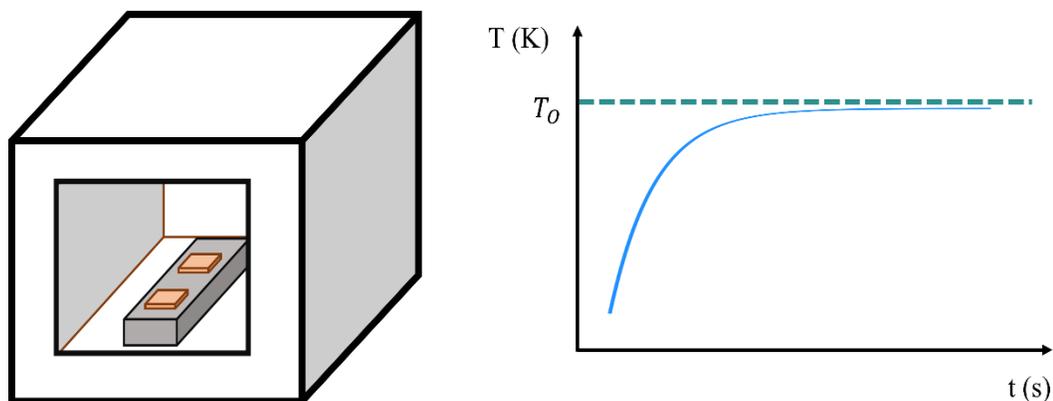


Figura 4.2 - Arreglo en el horno en la izquierda, y representación del aumento de la temperatura en el mismo, en la derecha.

4.4 Análisis por ionoluminiscencia.

Ya con las películas de ZnO preparadas, se procedió a realizar sus estudios por emisión ionoluminiscente.

Para la producción de los iones se procedió a utilizar el acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM. Este equipo tiene una fuente de iones negativos de He que son inyectados hacia un acelerador tipo tándem con una terminal de alto voltaje positivo en su centro. De esta manera, los iones de He^- son acelerados una primera vez hacia la terminal de alto voltaje en donde al llegar ahí pasan por una celda con nitrógeno que les quita electrones a los iones, quedando con carga $+2$ y por repulsión electrostática son nuevamente acelerados hasta la salida del acelerador. Los iones de ${}^4\text{He}^{+2}$ alcanzan una energía que dependerá del voltaje en la terminal. Luego, los iones con la energía deseada son enviados a

las cámaras de irradiación utilizando electroimanes que deflectan sus trayectorias en las direcciones deseadas.

Las mediciones se realizaron colocando las muestras en una cámara de vacío, ver **Figura 4.3**, en donde para conseguir las mediciones la presión de la cámara debe de llegar a 1×10^{-6} Torr cuando mucho. En este caso La ionoluminiscencia se indujo con partículas de ${}^4\text{He}^{+2}$ con energía de 2 MeV.

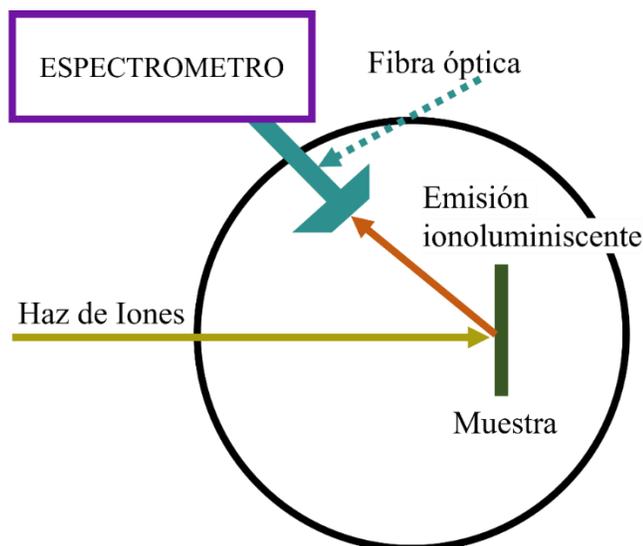


Figura 4.3 -Esquema de la Cámara de vacío para la realización de la ionoluminiscencia.

Las muestras se colocaron sobre una placa la cual se puede mover de arriba abajo permitiendo colocar varias muestras en un mismo muestreo. Entonces como se quiere obtener la luz emitida por las muestras, se colocó una fibra óptica apuntando al centro de donde va a incidir el haz de partículas. Entonces por cada grupo de muestras que se lograban acomodar en la placa donde se colocaron, se les fueron haciendo mediciones a diferentes tiempos, para permitir revisar la evolución del espectro a lo largo del tiempo.

Dicha fibra posee una lente que le permite enfocar y concentrar la luz emitida. La cual está conectada a un espectrofotómetro de marca OceanOptics modelos UBS2000 que posee una ranura con entrada de 15 micrómetros con una rejilla de difracción que permite el registro de luz desde los 200 nanómetros hasta los 1000 nanómetros.

Para contrastar el método utilizado y poder comparar los efectos debidos a otro tipo de sustratos al crear las películas de ZnO por oxidación térmica de Zn, se analizaron espectros obtenidos por la emisión ionoluminiscente de muestras formadas por este procedimiento sobre sustratos de cobre y vidrio conductor (con capa de ITO, óxido de estaño con indio) y que fueron reportados previamente [4.1]. Hay que mencionar que estos espectros reportados solamente fueron descritos de manera cualitativa y no fueron analizados más allá de eso. En este trabajo se retoman los datos de esos espectros y se analizan por medio de la deconvolución de sus líneas de emisión siguiendo el mismo procedimiento indicado en esta

tesis. De esta manera, se tratará estudiar los efectos en el ZnO creado sobre otros sustratos con los que puede reaccionar el Zn al ser calentado.

Referencia del capítulo.

- 4.1. Jiménez Barón, Rafael Alejandro. “Caracterización por XRD, RBS, SEM y Ionoluminiscencia de películas delgadas de ZnO y CuOx formadas a partir de la oxidación de Zn y Cu por procesos térmicos”. Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México. 2018.

Capítulo 5 Análisis de las películas de ZnO con Ionoluminiscencia

Del procedimiento mencionado anteriormente para la formación de películas delgadas de ZnO por oxidación térmica, las diferencias presentadas son:

1. Distancia de evaporación del Zn sobre vidrio sódico-cálcico.
2. Número de tratamientos térmicos de las películas sobre vidrio a 10 cm.
3. Diferencia en sustrato.

Dichas diferencias servirán para comparar los resultados obtenidos en la ionoluminiscencia mediante una deconvolución gaussiana y el quenching como herramientas clave. Con ello determinar qué tanto llega a afectar o beneficiar el tratamiento térmico en películas de Zn para formar ZnO. Observar los efectos que pueden tener los tipos de sustrato en el análisis para conocer su importancia.

Del estudio del quenching se investigarán los posibles mecanismos que lo originan, como son: la creación de centros no radiativos, recombinación de defectos y al efecto por calentamiento térmico, los cuales están asociados al tipo de defecto productor de la transición luminiscente. Y en la deconvolución de los espectros, a partir de la posición de los picos gaussianos ajustados y de su intensidad será posible determinar el tipo y la densidad de defectos presentes en las películas. Donde el fondo de radiación considerado fue lineal.

Para la deconvolución, cada espectro obtenido se consideró que estaba compuesto por funciones gaussianas. Se busco que pertenecieran a las líneas de emisión de la **Tabla 3.2** y limitado a que sus parámetros fueran independientes de las demás encontradas.

5.1 Distancia de evaporación del Zn

Para revisar la evolución de los defectos que tuvieron las muestras en relación con la distancia a las que evaporó el zinc, nos enfocamos en revisar la deconvolución gaussiana de la ionoluminiscencia obtenida a un tiempo determinado justo al comienzo de la irradiación, para así evitar los cambios subsecuentes en sus intensidades debido al quenching; para las diferentes distancias de evaporación a 8, 9, 10 y 14 cm mostrados en la **Figura 5.1**. Las cuatro placas poseen dos centros de color en la zona del violeta/UV cercano (centro de color violeta) y el otro con máximo en las longitudes verdes (centro de color verde), y en estas placas el centro color violeta es mayor al centro de color verde. Esto es lo que normalmente se

encuentra en la ionoluminiscencia del oxido de zinc, ese pico en longitudes de onda corta, y otros en onda larga dentro del espectro visible.

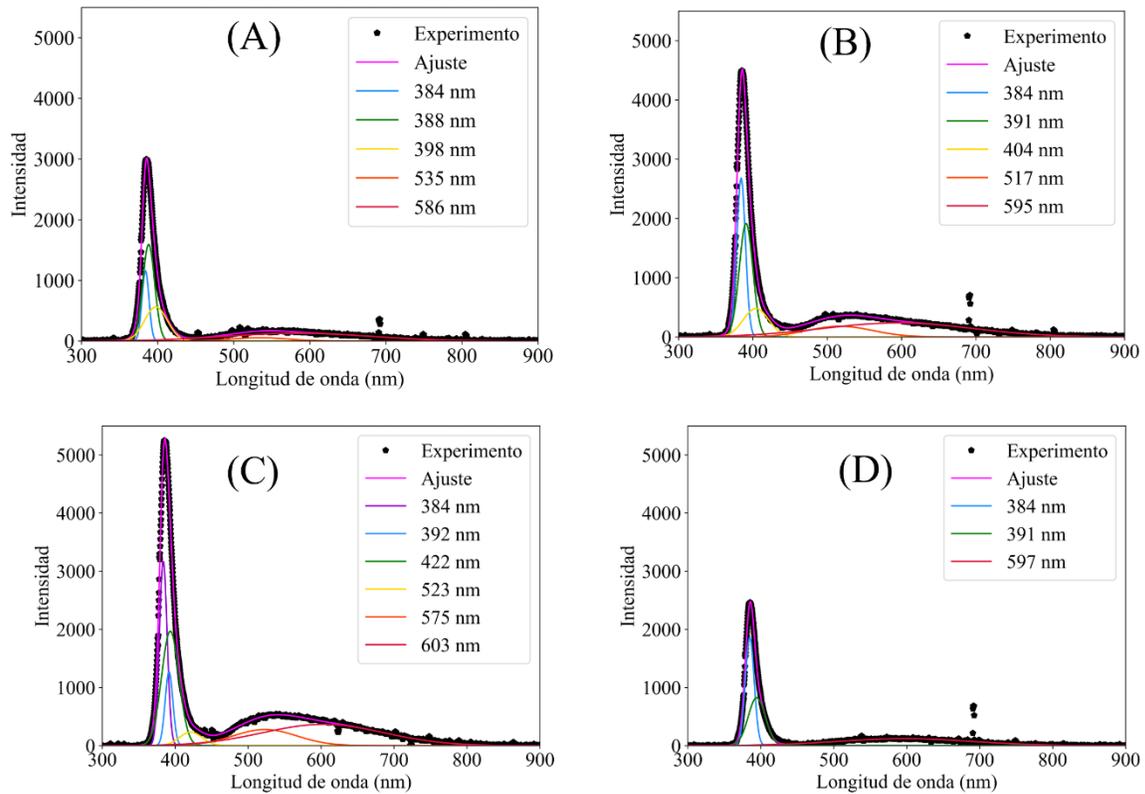


Figura 5.1 - Ajuste de la ionoluminiscencia mediante deconvolución gaussiana de la película delgada sobre vidrio; (A) a 8 cm, (B) a 9 cm, (C) a 10 cm, (D) a 14 cm.

Una primera observación que podemos dar es que aumenta el centro de color verde en el rango de 8 a 9 cm, pero cuando se evapora a 14 cm de distancia vuelve a decrecer. Entonces como primer paso tenemos que ver las relaciones entre las intensidades del pico violeta con el pico verde son: a 8 cm la relación es 1:0.06, en 9 cm es 1:0.09, para 10 cm 1:0.14 y en 14 cm 1:0.04.

Algo que se ve sin llegar a describir todos los picos asociados a defectos o estructura del cristal, es que todos poseen más picos asociados al centro de color violeta que al centro de color verde; que también se repite en estudios hechos con vidrios o sustratos no metálicos.

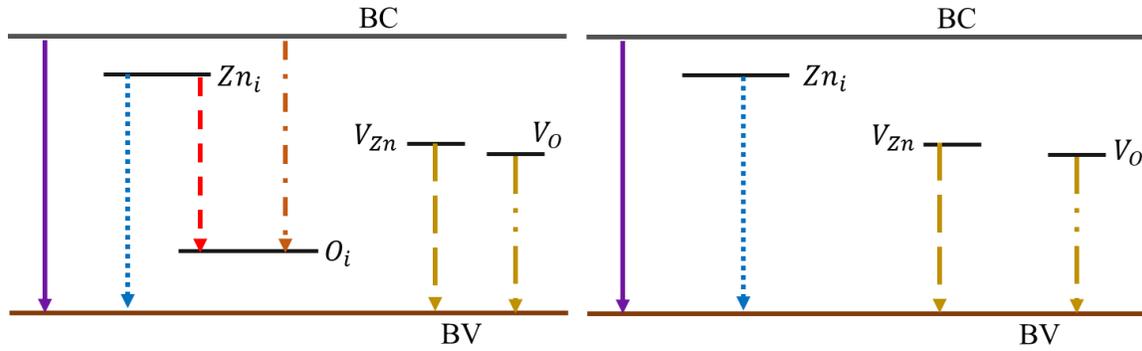


Figura 5.2 - Esquemas de los defectos encontrados en las películas delgadas. En la Izquierda - para 8, 9 y 10 cm. Derecha- para 14 cm.

Entre los picos asociados en el centro de color morado, para las cuatro distancias consideradas, tenemos dos picos asociados a excitones del cristal ubicados entre 383 nm a 392 nm, los representados en la línea morada de la **Figura 5.2**; el resto de los defectos de esa figura se explicará a continuación.

Para las placas entre 8 a 10 cm, vemos que hay picos cercanos a los 400 nm, asociados a interacción entre la banda de valencia del material con el zinc intersticial. Mientras que el pico entre 510 nm a 530 nm, que llega a ser asociado entre banda de conducción y las vacancias de oxígeno o las vacancias de zinc.

Las semejanzas en ambas películas encontradas en el rango entre 570 a 610 nm, asociados a efectos entre la banda de conducción del material con oxígenos intersticiales o con vacancias de zinc, o en su defecto la interacción entre estos dos tipos de defecto (Oxígeno y zinc intersticial).

Ahora al revisar los tipos de defectos encontrados podemos decir que la relación entre el pico de 400 nm y el cercano a 530 nm, será de la forma en como tenemos registrado un zinc intersticial podemos asociar al segundo con vacancias de zinc; esto sin limitar la presencia de vacancias de oxígeno.

Para el asociado a 570-610 nm, se le puede relacionar con el del oxígeno intersticial y el de la relación de este con el zinc intersticial, esto debido a que apareció el pico asociado al zinc intersticial.

Entonces, tomando las densidades relativas de estos defectos, refiriéndonos a la relación entre la integral de cada pico con respecto al área total, ver **Figura 5.3**, en donde al menos el ocupado por las vacancias de zinc o el oxígeno intersticial predomina cuando se realiza a un tiempo inicial a diferencia de la contribución del excitón; al menos para tomarlo en cuenta cuando variemos en el tiempo para las otras dos secciones.

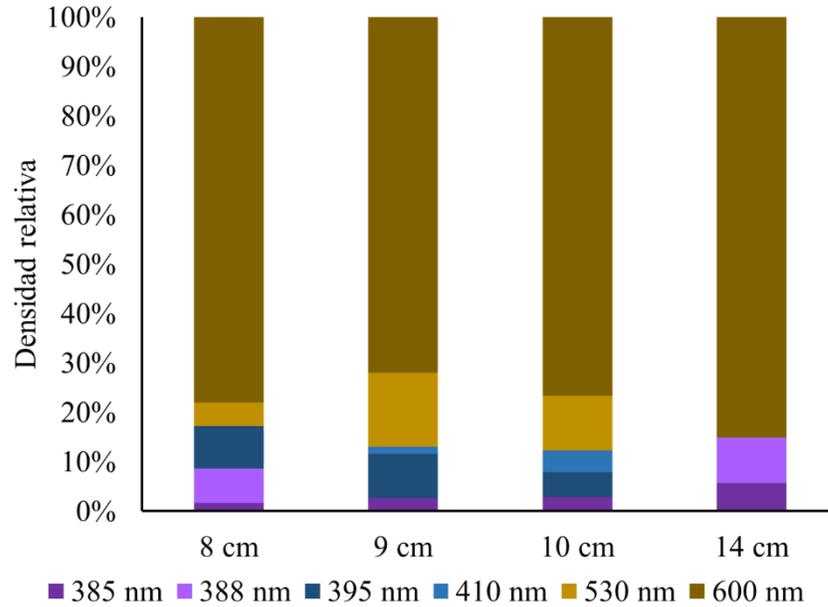


Figura 5.3 – Densidades relativas a diferentes distancias.

El efecto de la distancia en relación exponencial de la intensidad entre el centro de color verde y el morado va decreciendo, sin incluir a 7 cm, esto como se muestra en la **Figura 5.4**. Para estos primeros tres puntos vemos que la relación entre los procesos radiativos disminuye en función de la distancia, queriendo decir que para distancias cortas la intensidad del centro de color morado es mayor a la de distancias “medias” (en referencia a las 4 tomadas), en otras palabras, la intensidad del centro de color verde aumenta conforme se aumenta la distancia.

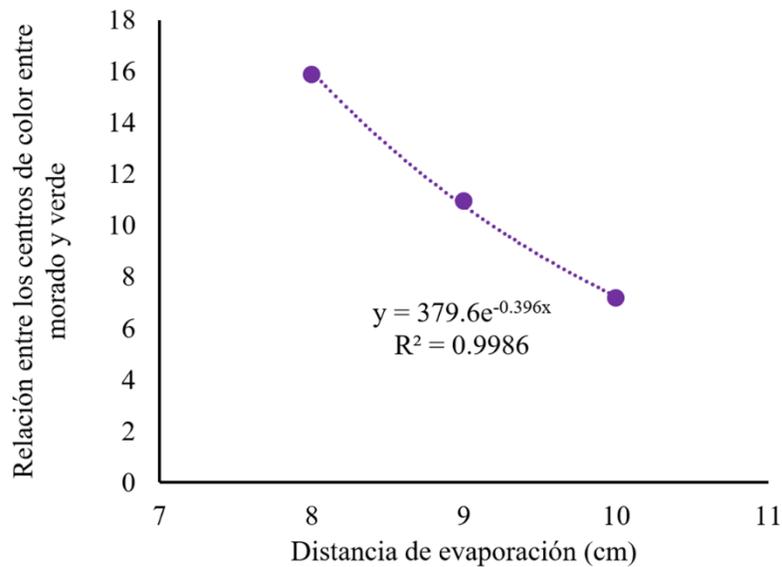


Figura 5.4 - Relación entre la intensidad de los centros de color morado a verde (I_m/I_v) contra la distancia en al que se realizó la evaporación del Zn.

5.2 Diferentes tratamientos térmicos

Para cuando se les aplica el tratamiento térmico a las películas sobre vidrio, ya sea una vez o dos veces, observamos un mismo comportamiento mostrado en la **Figura 5.5**, los centros de color violeta son mayores a comparación de los centros de color verdes que están reducidos.

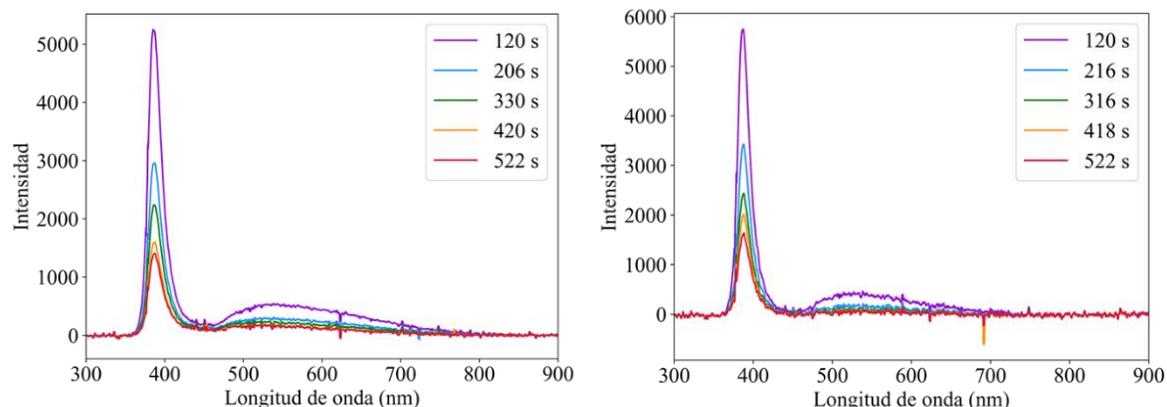


Figura 5.5 – Ionoluminiscencia de una película delgada con un tratamiento térmico (izquierda) y con dos tratamientos térmicos (derecha).

Siguiendo la idea del caso anterior, tenemos una relación entre las intensidades de ambos picos (violeta: verde) de 1:0.14 para un tratamiento térmico y de 1:0.12 para el de dos tratamientos térmicos; se resalta una pequeña diferencia entre ambos casos, dejando con un centro de color verde más pequeño en el caso en cuando se aplicaron los dos tratamientos térmicos.

En la evolución de ambos centros de color en función del tiempo se tiene que para un tratamiento térmico la **Figura 5.6** y para dos tratamientos térmicos la **Figura 5.7**. A los cuales se les está ajustando una función exponencial; los valores encontrados en la **Tabla 5.1**.

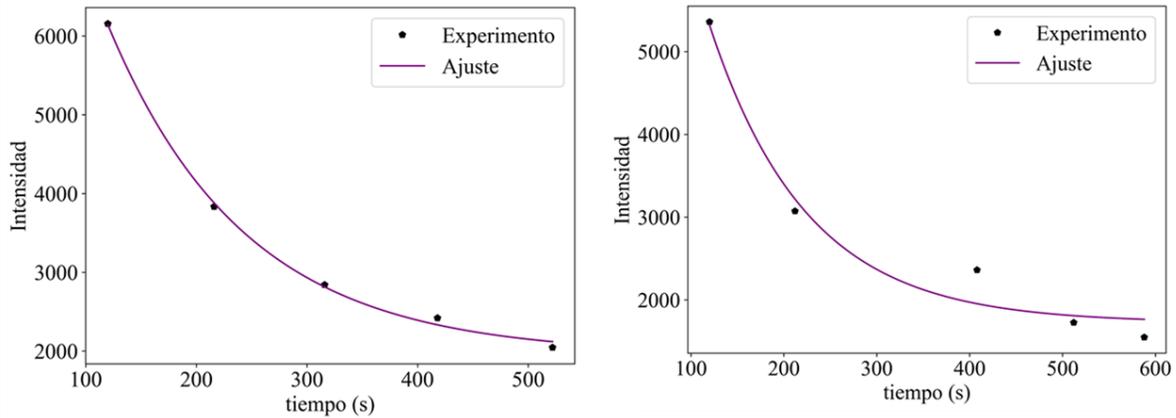


Figura 5.6 – Quenching del pico del centro de color violeta de una película con un tratamiento térmico (izquierda) y dos tratamientos térmicos (derecha).

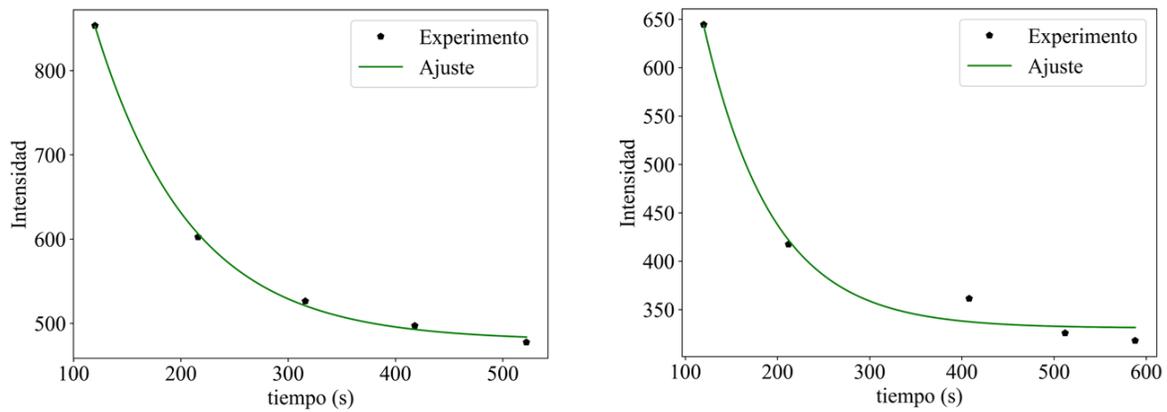


Figura 5.7 - Quenching del pico del centro de color verde de una película con un tratamiento térmico (izquierda) y dos tratamientos (derecha).

	A	1/B	C
Centro verde con un tratamiento térmico	1436	0.0112	480
Centro verde con dos tratamientos térmicos	1565	0.0133	331
Centro violeta con un tratamiento térmico	11059	0.0081	1957
Centro violeta con dos tratamientos térmicos	11315	0.0095	1724

Tabla 5.1 – Valores del ajuste exponencial en donde A, B y C son valores de la función: $f(x) = Ae^{-Bx} + C$, que es equivalente a la intensidad en función del tiempo.

Se resalta que, en las muestras, ambos centros de color decaen más rápido al realizar dos tratamientos térmicos en lugar de aplicarle uno. En ambos casos los centros de color violeta poseen un decaimiento mayor comparado con el centro de color verde. Lo primero que se irá relajando en el cristal serán los excitones del material a comparación del resto de defectos. Esto nos puede decir que el centro de color verde tardará más en ser desocupado por el electrón en turno que alguno en el centro de color violeta.

Por último, para esta sección será importante recalcar el tipo de defectos encontrados en ambas situaciones, **Figura 5.8**, donde en ambos casos tenemos 6 picos asociados. Con la diferencia que son 4 para el centro violeta y dos para el centro verde cuando se aplicaron dos tratamientos térmicos y tres picos en el centro violeta con tres en el centro verde para cuando solo se realizó un tratamiento.

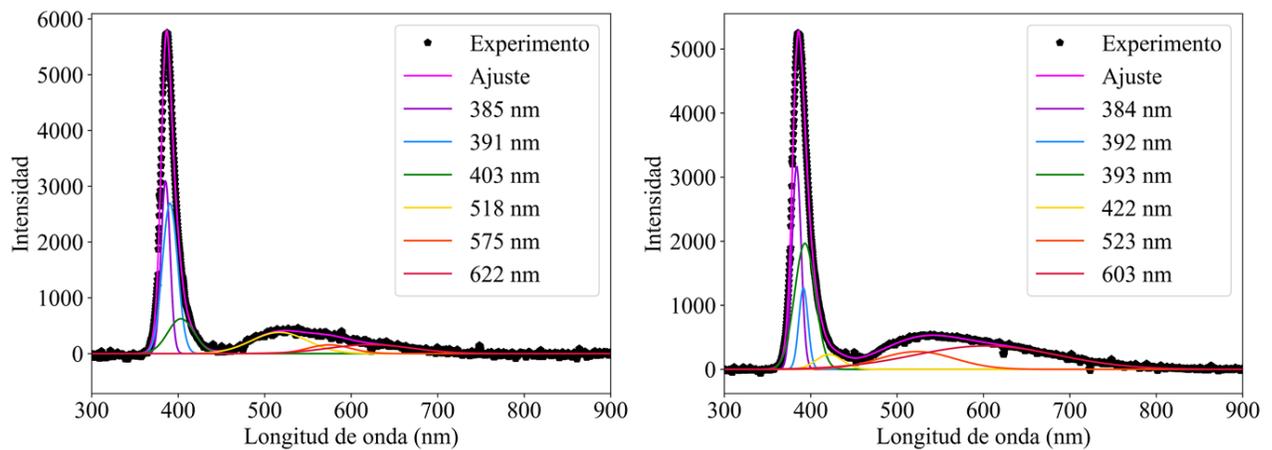


Figura 5.8 – Ajuste de la ionoluminiscencia mediante deconvolución gaussiana de la película delgada sobre vidrio con un tratamiento térmico (izquierda) y a dos tratamientos (derecha).

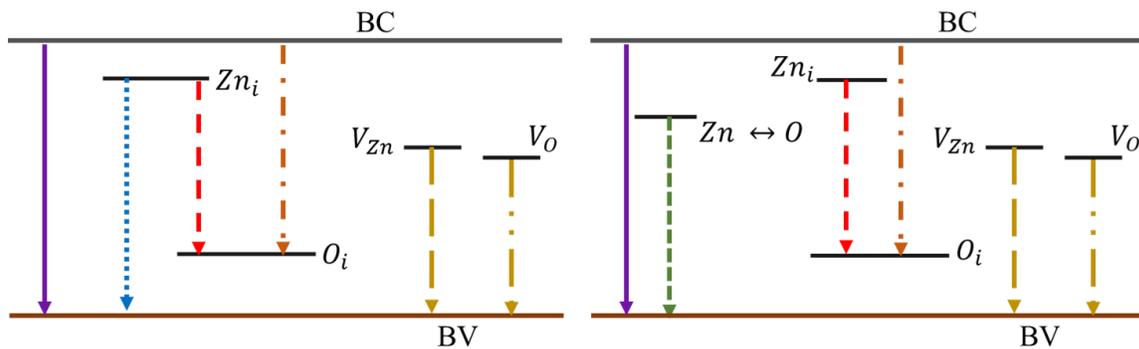


Figura 5.9 -Esquemas de los defectos encontrados en las películas delgadas. En la Izquierda para un tratamiento térmico y en la izquierda para dos tratamientos térmicos.

En ambas placas se encuentran picos cercanos a 385 y 392 nm asociados a la excitación del oxido de zinc; la diferencia es que para dos tratamientos aparecieron tres picos

mientras que para un tratamiento solo dos picos dichos picos asociados a la excitación, los representados en la línea morada de la **Figura 5.9** **Figura 5.2**; el resto de los defectos de esa figura se explicara a continuación.

La diferencia de estos ajustes se encuentra en la región entre 400 a 430 nm, donde el pico cercano a 402 nm encontrado para un tratamiento térmico (TT) se le llega a asociar a zinc intersticial, mientras que la región cercana a 422 nm encontrado en la película con dos TT se relaciona con un defecto de intercambio entre el zinc y el oxígeno, lo cual es una diferencia importante en la composición de los defectos encontrados. En los centros de color verde encontramos un pico alrededor de los 520 nm, para ambos casos, asociado a vacancias de oxígeno o de zinc.

Con lo descrito anteriormente, para un TT se le puede relacionar a una vacancia de oxígeno asociado a un zinc intersticial, describiendo a una ausencia de oxígeno. En otro tipo de situación este pico se le puede asociar a la vacancia de zinc, que, comparando con el zinc intersticial, describiría una reposición del zinc fuera de la estructura y sin considerar a la ausencia de oxígeno. A diferencia de dos TT donde queda sin alguna preferencia sobre el tipo de defecto.

El otro pico en el que ambas películas son similares recae alrededor entre 570 nm y 605 nm, relacionado a: oxígenos intersticiales interaccionando con los átomos de zinc intersticiales en la estructura o en su defecto oxígenos intersticiales, que para un TT coincide con solo el zinc intersticial, y para dos TT con el defecto de intercambio encontrado.

El pico adicional que posee el de un TT en 622 nm se puede relacionar otra vez a vacancias de zinc que concuerda otra vez con lo encontrado a los 402 nm, coincide con la ausencia de zinc en ciertas partes de la estructura y el otro que el zinc intersticial este desplazado está en otras partes del cristal.

La intensidad de los defectos mencionados quedaría como se presenta en la **Figura 5.10** y **Figura 5.11**; obtenidos de **Tabla 7.2** y la **Tabla 7.3**. Se tuvo que juntar varios picos en un grupo de datos para que se viera su evolución temporal, esto para cuando tenemos un tratamiento térmico, debido a que había picos que no se repetían en otro tiempo, aunque estos picos pertenecen a un rango de algún defecto o característica en particular.

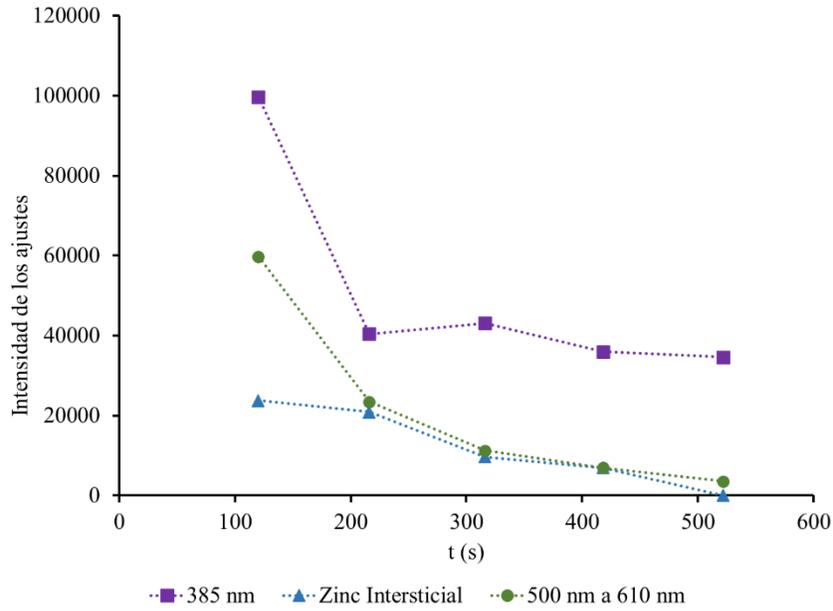


Figura 5.10 – Intensidad de los ajustes contra tiempo de las películas con un tratamiento térmico.

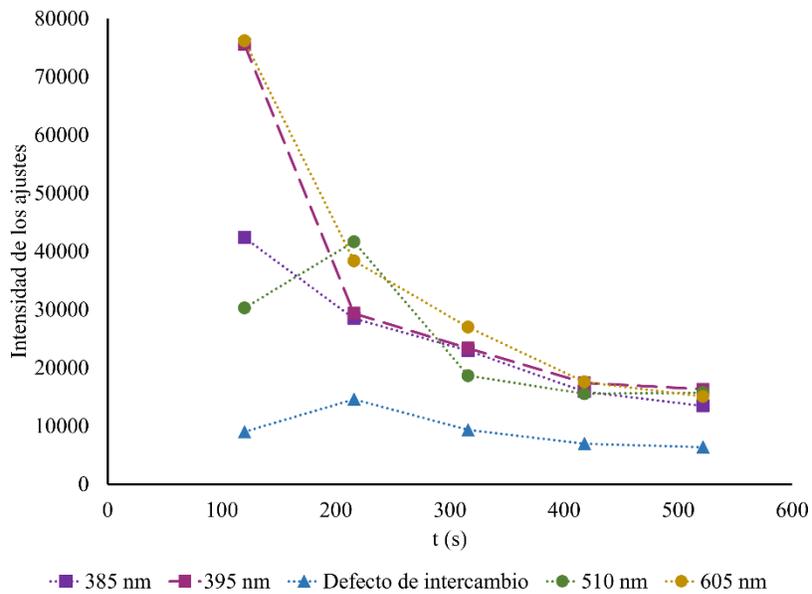


Figura 5.11 – Intensidad de los ajustes contra tiempo de las películas con dos tratamientos térmicos.

Lo primero que se ve es que tanto las intensidades de los picos decaen en el tiempo; que sería similar al quenching encontrado por cada centro de color. Cabe resaltar al comportamiento que tiene el pico relacionado con el intercambio entre la posición del zinc

con la del oxígeno que no se nota un decaimiento tan pronunciado para los dos TT, esto nos puede indicar deberse a que dentro del cristal seguirá ocurriendo una dinámica mientras se le aplique un flujo de iones. En cambio, para cuando tenemos un TT se ve que decae en función del tiempo lo que asociado a que esta dinámica en el material no permanecerá si el flujo continúa siendo aplicado.

5.3 Diferencia de sustrato.

Entre los dos sustratos empleados, vidrio cálcico y cobre, hay tres características importantes. La primera es que ambos poseen dos centros de color en la zona del violeta/UV cercano y el otro en las longitudes verdes. La segunda que la proporción entre ambas intensidades es diferente. Y la tercera es que conforme va pasando el tiempo de la irradiación de iones decrecen las intensidades de los picos, ver **Figura 5.12**. Todo esto similar a lo encontrado para los dos casos anteriores.

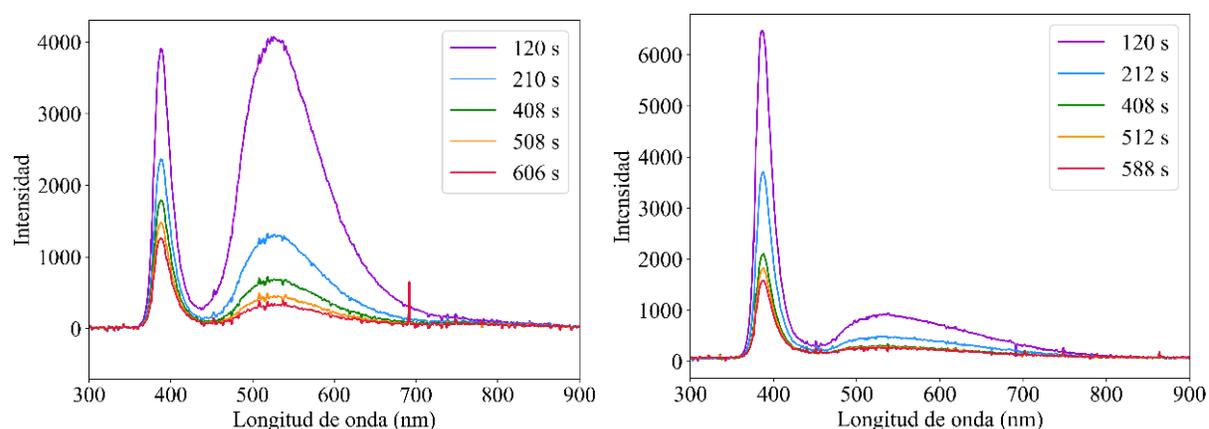


Figura 5.12 –Ionoluminiscencia de una película delgada sobre cobre (izquierda) y sobre vidrio(derecha).

Algo a notar es que el centro de color verde es mayor al violeta para cuando la película fabricada sobre cobre dicha relación es 1.04:1 entre las intensidades del pico verde y el violeta, a diferencia con el sustrato de vidrio que el centro de color violeta es mayor al verde, con la relación 0.15:1 entre el centro violeta y el verde. Comparando estas proporciones es siete veces mayor el centro de color verde en el cobre que en el sustrato de vidrio; siendo una diferente a las encontradas en los apartados anteriores.

Siguiendo con los centros de color se puede revisar cómo fue decreciendo su intensidad en función del tiempo, con esto se consiguieron la **Figura 5.13** y **Figura 5.14**, que son ajustes de funciones exponenciales de los picos de cada centro de color, lo cual aparece resumido en la **Tabla 5.2**. Se pueden ver que en el centro de color violeta y el centro verde

que decae más rápido la intensidad en el sustrato de cobre, debido al valor B de la función exponencial. Algo clave a observar y denotar es que decaen de una manera más rápida los centros violetas que los centros de color verdes en cualquiera de los dos sustratos. El tiempo de activación que se le asociará al cobre se puede resaltar que el tiempo entre los centros de color será 1:1.67, que difiere a la relación encontrada en vidrio la cual es 1:1.49; estableciendo una diferencia debida al sustrato.

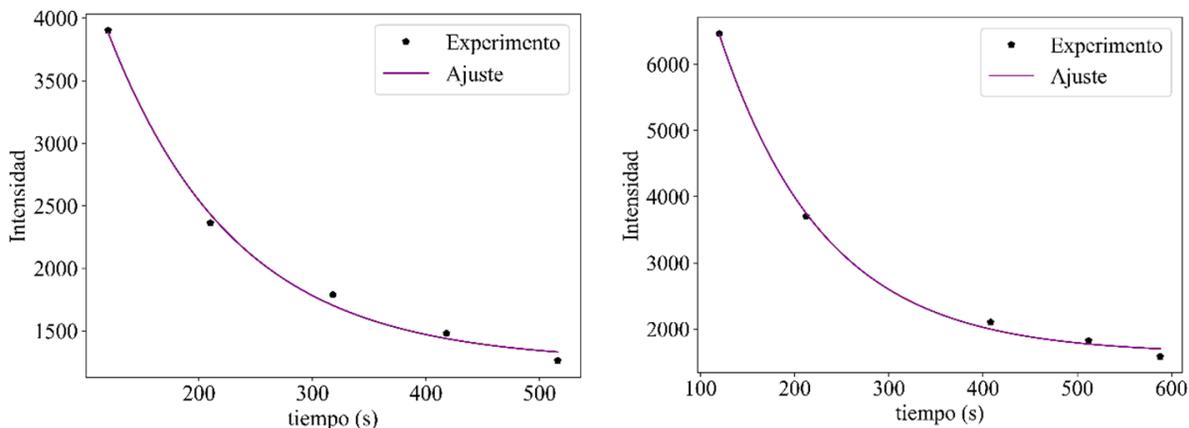


Figura 5.13 – Quenching del centro de color violeta de una película sobre cobre (izquierda) y vidrio (derecha).

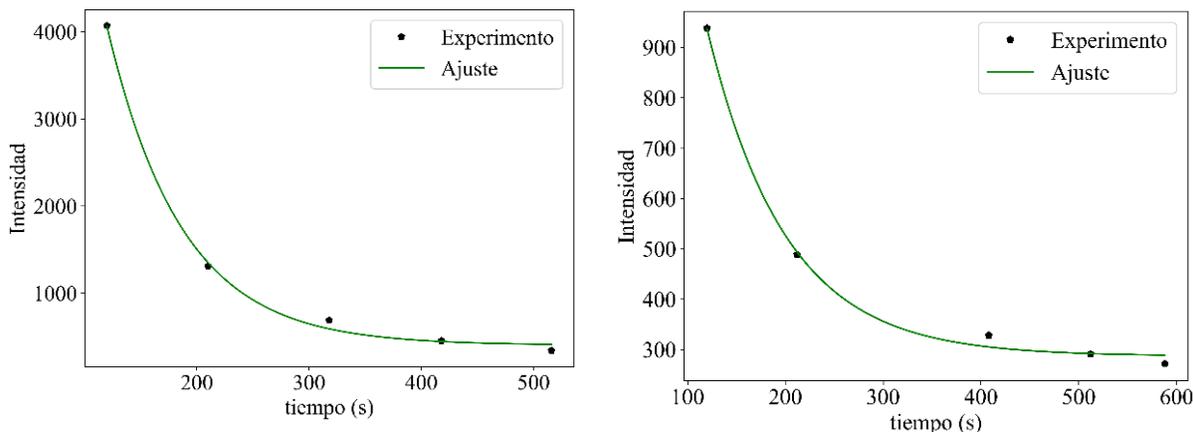


Figura 5.14 – Quenching del centro de color verde de una película sobre cobre (izquierda) y vidrio (derecha).

	A	1/B	C
Centro verde en cobre	22184	0.0149	403
Centro verde en vidrio	2901	0.0125	287
Centro violeta en cobre	7679	0.0089	1256
Centro violeta en vidrio	4904	0.0084	1626

Tabla 5.2 – Valores del ajuste exponencial en donde A , B y C son valores de la función: $f(x) = Ae^{-Bx} + C$, que es equivalente a la intensidad en función del tiempo.

Usando al deconvolución gaussiana para encontrar picos que asociaremos defectos encontramos los de la **Figura 5.15**, la encontrada en la **Tabla 7.4** y **Tabla 7.5** aparecen las deconvoluciones a diferentes tiempos.

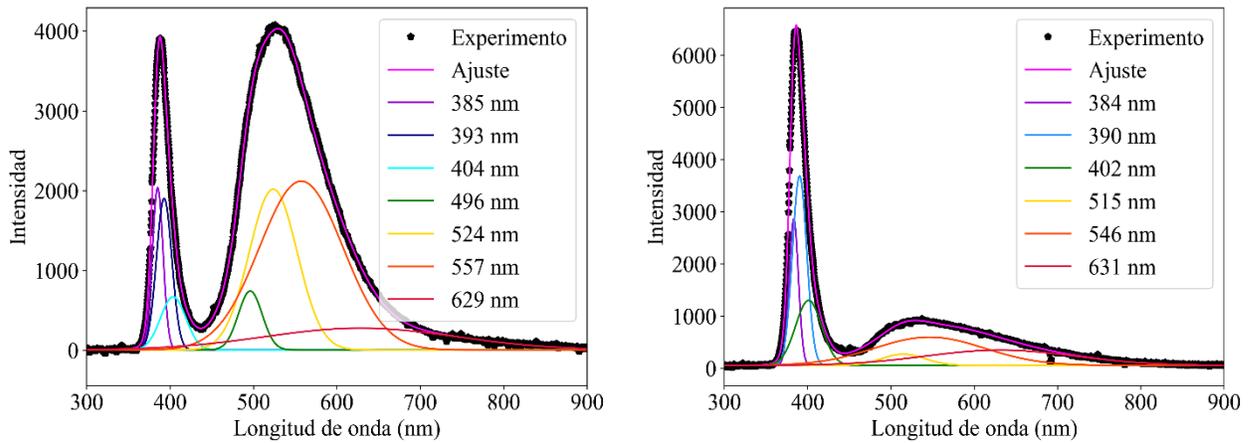


Figura 5.15 – Ajuste de la ionoluminiscencia mediante deconvolución gaussiana de la película delgada sobre cobre (izquierda) y vidrio (derecha).

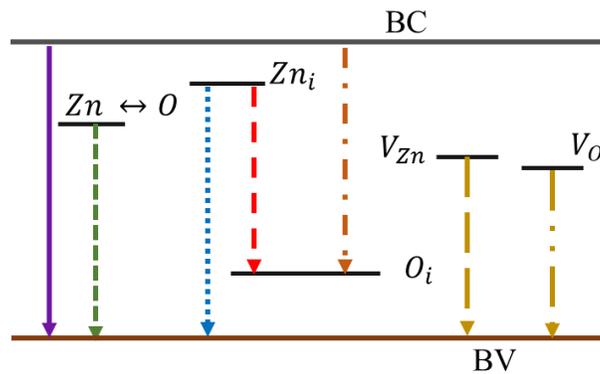


Figura 5.16 -Esquemas de los defectos encontrados en las películas delgadas.

Para los defectos encontrados tenemos la **Figura 5.16**, donde cada defecto tendrá ciertas longitudes asociadas. En ambas películas se obtuvieron dentro de los centros de color violeta tres picos. El primer pico se encuentra en el rango 384-385 nm y el segundo en el rango de 390-393 nm, estos asociados a los picos característicos de la excitación del ZnO. El tercero entre 402-404 nm se asocia al producto de la excitación provocada entre Zinc intersticial a la banda de valencia o entre la banda de conducción a las vacancias de Zinc. Estos picos se repiten conforme va evolucionando en el tiempo el daño, pero por el momento nos quedaremos con el ajuste a este tiempo.

En los centros de color verde se observa un cambio importante, este cambio es que en la placa con sustrato de cobre posee cuatro picos mientras que en la de sustrato de vidrio tiene tres picos. El pico adicional que posee la placa de cobre, siendo el cambio entre ambas placas, se encuentra alrededor de los 496 nm asociado al defecto producido por la vacancia de oxígeno y vacancias de zinc en la placa.

Ambas placas comparten tres rangos en su centro de color verde: el primero ubicado entre 516-524 nm, que se llega a relacionar con la excitación producida entre la banda de conducción a las vacancias de oxígeno o en su defecto a la vacancia de zinc. El segundo son entre 546-557 nm se relaciona al fotón producido entre la banda de conducción a un oxígeno intersticial. El tercer rango de 629-631 nm asociado con el intercambio del nivel del zinc intersticial a algún oxígeno intersticial.

Entonces la intensidad de los defectos conforme pasa el tiempo van decayendo, mostrado en las figuras **Figura 5.17** y **Figura 5.18**; obtenidos de la **Tabla 7.4** y **Tabla 7.5**. Pero poseen una diferencia en dos defectos en partículas, los defectos de intercambio y el asociado a 510 nm (de BC a las vacancias de oxígeno o zinc). De los defectos de intercambio, se ve un menor cambio para los encontrados en el sustrato de cobre, a diferencia del de vidrio en el cual se ve un mayor cambio. En contraste a las vacancias donde se ve un mayor cambio en el sustrato de cobre a diferencia que el de vidrio donde aparece un menor cambio. Que se podría asociar a cómo afecta al sustrato en el cambio de los defectos en el tiempo. Desafortunadamente no se logró un “buen” Quenching en ambas placas, por la forma en la que evolucionan en el tiempo, ver **Tabla 7.6**; por lo que, aunque en cobre se pueda realizar obteniendo baja desviación estándar no tendríamos a los del sustrato de vidrio para comparar debido a sus cambios “abruptos”.

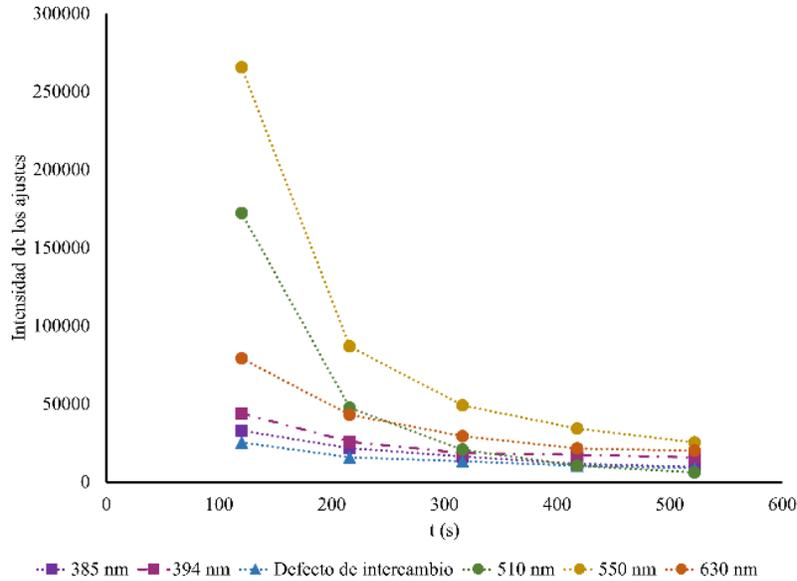


Figura 5.17 – Intensidad de los ajustes contra tiempo, de las películas en un sustrato de cobre.

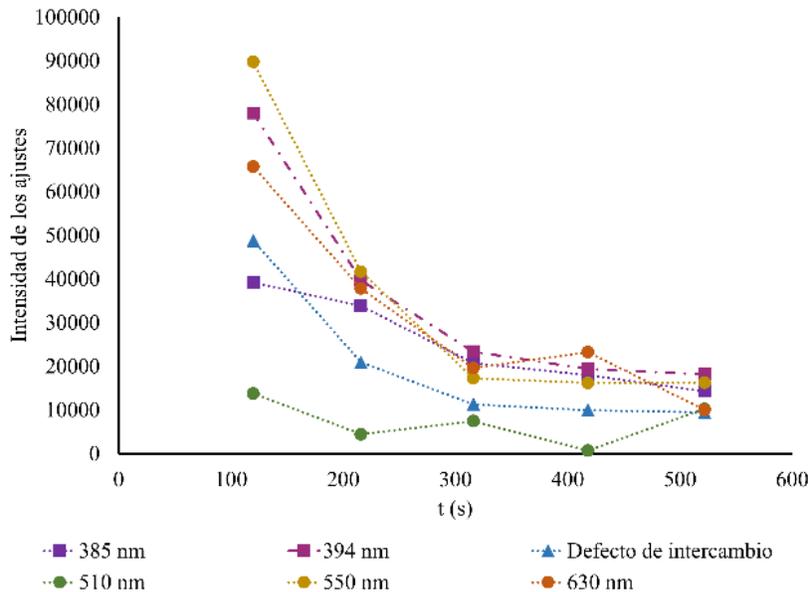


Figura 5.18 – Intensidad de los ajustes contra tiempo, de las películas en un sustrato de vidrio.

Para revisar más detalles se puede ver cómo es que la densidad relativa al mismo espectro que nos puede dar una mejor idea a lo encontrado a solo revisar los cambios en las intensidades. En la **Figura 5.19** y **Figura 5.20** se muestran los porcentajes relativos de cada longitud de onda; obtenidos de la **Tabla 7.7**. De lo que sobresale es que los centros de color verde poseen un mayor porcentaje sobre el espectro a diferencia del centro de color morado.

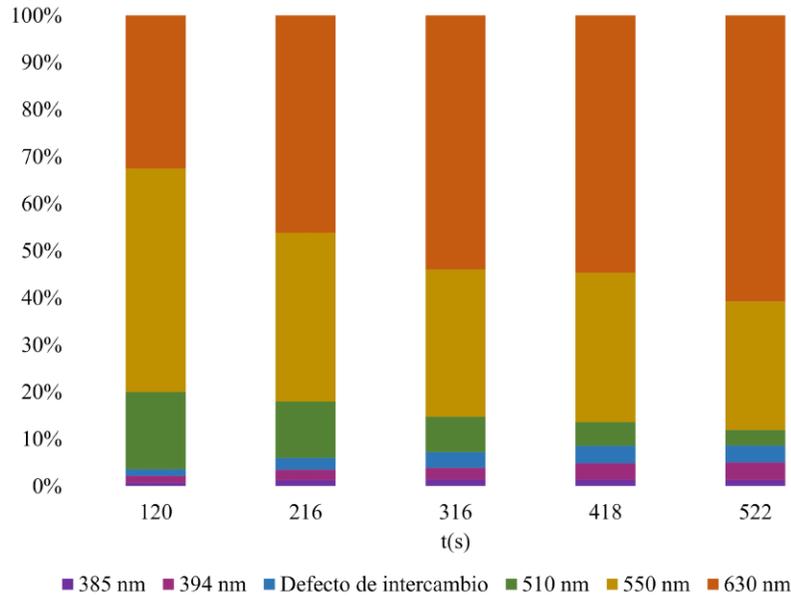


Figura 5.19 – Densidades relativas de las películas en el sustrato de cobre.

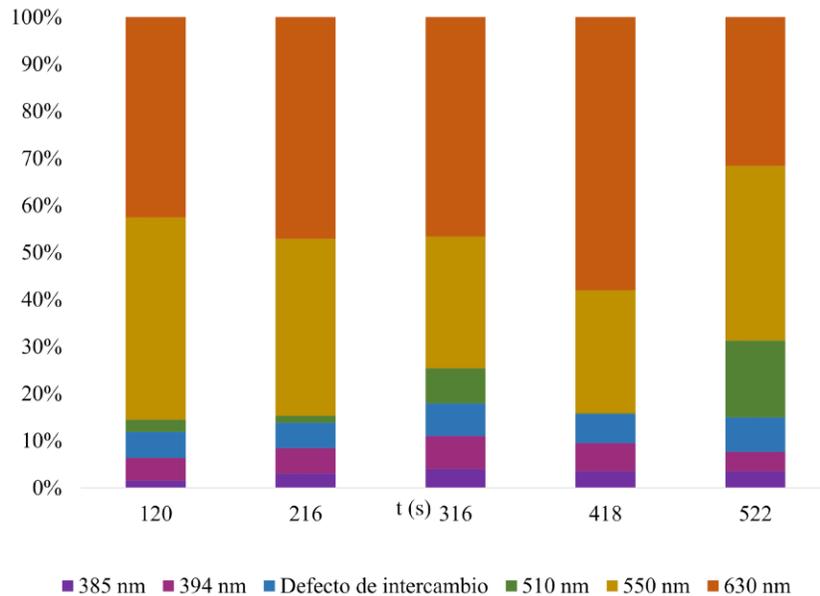


Figura 5.20 – Densidades relativas de las películas en el sustrato de vidrio.

En los defectos del centro de color verde se ve que predomina sobre el área total del espectro para ambos sustratos. La diferencia recae en la proporción entre los tres defectos asociados.

En cobre, los defectos de 510 nm y 550 nm, asociados a vacancias de oxígeno y zinc y a los oxígenos intersticiales; respectivamente. De donde si se intenta dar un porqué se puede intuir que el oxígeno intersticial llega a ocupar el vacío dado por la vacancia correspondiente,

dando a una disminución (en contraste al porcentaje inicial) de la emisión radiativa en dichas vacancias e intersticios. En contraste el asociado a 630 nm, asociado a intercambio entre zinc y oxígeno intersticiales, se ve un aumento en la emisión luminiscente entre donadores y aceptores del cristal. En vidrio, no se llegan a apreciar tendencias claras, que puede indicar una “estabilidad” en estos defectos, es decir no se ve un claro aumento/disminución en contraste con sus porcentajes relativos.

Para los centros de color violeta, se tiene un aumento en el sustrato de cobre, pero no llega a alcanzar un 10% del total, a diferencia del de vidrio donde se mantiene a un porcentaje mayor al 10% sin aumentar o disminuir, similar a su centro de color verde.

Recopilando los resultados

Se logró replicar el espectro de la ionoluminiscencia típico del óxido de zinc cristalino, con lo que confirmamos la formación del ZnO por la oxidación térmica de la película delgada. Esto nos permitió poder seguir con el análisis de las películas formadas y por medio de los ajustes realizados a los espectros de ionoluminiscencia, se logró caracterizar la presencia de diversos defectos reportados en la literatura sobre este material. Además, los espectros de IL variaron en términos de los parámetros empleados en la fabricación de las películas delgadas. Esto se asocia a diferentes defectos o cantidades de defectos presentes en el material dependientes a la forma de construcción.

Cuando se varió la distancia de evaporación es que aumentó el centro de color verde conforme se aumentó la distancia de evaporación, pero en 7cm volvió a decaer, esto pudiéndose referir a que la película de Zn quedo muy delgada y se oxido completamente, por lo que hubo una menor de señal debida a vacantes de oxígeno y menos defectos por Zn intersticial. Aunque otro motivo de esto puede ser que al estar más cerca el sustrato al filamento térmico con el Zn la evaporación conduciría a una razón de depósito muy grande en el sustrato que originaría una película porosa y con muchas irregularidades que faciliten la difusión del oxígeno en su interior. Se puede decir que en el tipo de estructura cristalina (en la cantidad de defectos encontrados) afectara la distancia de evaporación.

Aunque las muestras con dos tratamientos térmicos poseían mucha similitud con las que recibieron un solo tratamiento, también se observa una disminución en la intensidad de la emisión en la zona del pico verde, debido a la reducción en las vacantes de oxígeno y al aumento de defectos de intercambio provocado por la aplicación de más energía térmica que permitió un mayor movimiento en la red del cristal.

En cambio, cuando tenemos las películas de Zn en los sustratos de cobre y vidrio conductor (ITO) se observan diferencias notables en los espectros con un gran aumento en la región de la emisión en el verde. Por consiguiente, el efecto del sustrato juega un papel importante en la formación de la estructura del ZnO por el procedimiento térmico empleado.

Capítulo 6. Conclusiones

Los espectros obtenidos por ionoluminiscencia tuvieron la misma estructura que los reportados por emisión luminiscente del ZnO cristalino. Comprobando la formación de ZnO por medio de la oxidación térmica de películas delgadas de Zn, aunque no sea un proceso eficiente debido a la poca penetración del oxígeno por difusión. Por esto en las películas de zinc más delgadas se encuentra una disminución en la señal correspondiente a las vacantes de oxígeno, pues al ser poco gruesa se alcanza la oxidación de todo el material. En cambio, para las películas más gruesas la señal correspondiente a las vacantes de oxígeno va incrementando.

Un gran inconveniente que presenta la formación del ZnO por oxidación térmica es al aplicarse en depósitos de Zn sobre otros tipos de sustratos que faciliten la difusión de sus componentes entre sí. Esto fue el caso del uso de sustratos de cobre y de vidrio conductor con recubrimiento de ITO. En estas situaciones se tiene una movilidad del Zn hacia el sustrato y difusión del cobre o estaño hacia la película de Zn, con lo que se intensifica la formación de defectos debidos a impurezas en el ZnO. De esta manera, se observa un aumento de la emisión en la región del verde, así como una disminución del pico característico del ZnO en la región violeta debido a menor generación de ZnO puro.

Por medio de los ajustes realizados a los espectros de ionoluminiscencia, se logró determinar la presencia de diversos tipos de defectos puntuales en el ZnO que varían dependiendo de su proceso de fabricación. Concluyendo que la ionoluminiscencia puede ser aplicada de manera conveniente para la caracterización de defectos puntuales en películas de ZnO fabricadas con otros procedimientos. Es decir, con la ionoluminiscencia se pueden determinar aspectos particulares de diferentes procedimientos para el crecimiento de ZnO con los defectos puntuales que se observen.

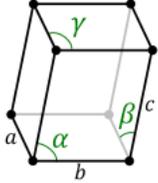
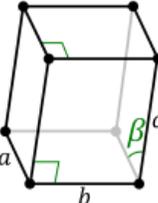
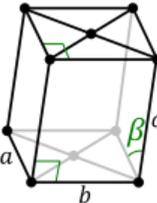
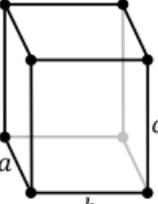
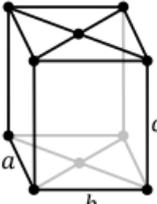
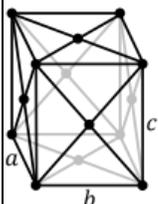
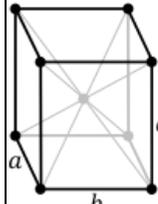
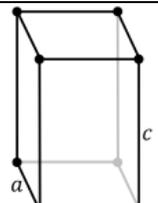
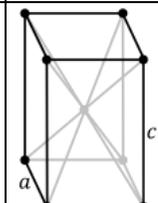
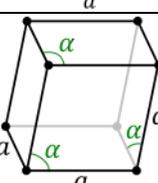
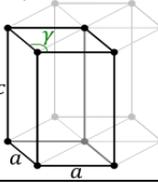
A futuro sería conveniente realizar el análisis por ionoluminiscencia simultáneamente con la espectrometría de retrodispersión de iones (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS), brindando justamente información sobre la uniformidad de la película en donde se está generando la emisión de luz. Incluso, efectuando mapeos con estas dos técnicas se tendría un mejor conocimiento de la oxidación de la película de Zn y su dependencia con el grosor o la porosidad de esta.

Se propone un mapeo a diversas distancias de evaporación. Con las técnicas de IL, Fotoluminiscencia, PIXE y algún método que permita ver la uniformidad de la película delgada, que permitirán la revisión de defectos, estructura y ayuden a aclarar por qué al cambio en las densidades relativas. Otra propuesta es la revisión de la cristalización (el tratamiento térmico), pero mediante la variación en la presión/densidad del oxígeno en la fabricación, porque si existió una diferencia solo por volverlo a calentar, pero si se intuye que este cambio fue por el tiempo en contacto con el oxígeno; también revisarlo con las técnicas anteriores.

En adición a lo anterior se pueden revisar las propiedades eléctricas del material antes y después del análisis para corroborar el daño producido por el tratamiento, a la par de la revisión de los detalles anteriores. En su defecto la fabricación de dispositivos y ver cómo influyen los cambios estructurales en otras propiedades, como en conductividad térmica o en la sensibilidad química.

Capítulo 7. Apéndices

A.1 – Tabla de cristales

Nombre	Aristas	Ángulos	Acomodo de los átomos			
			P	B	F	C
Triclínica	$a \neq b,$ $b \neq c,$ $c \neq a$	$\alpha \neq \beta,$ $\beta \neq \gamma,$ $\gamma \neq \alpha$				
Monoclínica	$a \neq b,$ $b \neq c,$ $c \neq a$	$\alpha \neq \beta,$ $\gamma = \alpha,$ $\alpha = \frac{\pi}{2}$				
Ortorrómbica	$a \neq b,$ $b \neq c,$ $c \neq a$	$\alpha = \beta,$ $\beta = \gamma,$ $\alpha = \frac{\pi}{2}$				
Tetragonal	$a = b,$ $b \neq c$	$\alpha = \beta,$ $\beta = \gamma,$ $\alpha = \frac{\pi}{2}$				
Trigonal	$a = b,$ $b = c$	$\alpha = \beta,$ $\beta = \gamma,$ $\alpha \neq \frac{\pi}{2}$				
Hexagonal	$a = b,$ $b \neq c$	$\alpha = \beta,$ $\beta = \frac{\pi}{2},$ $\gamma = \frac{2\pi}{3}$				

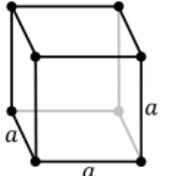
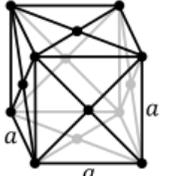
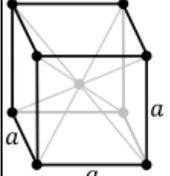
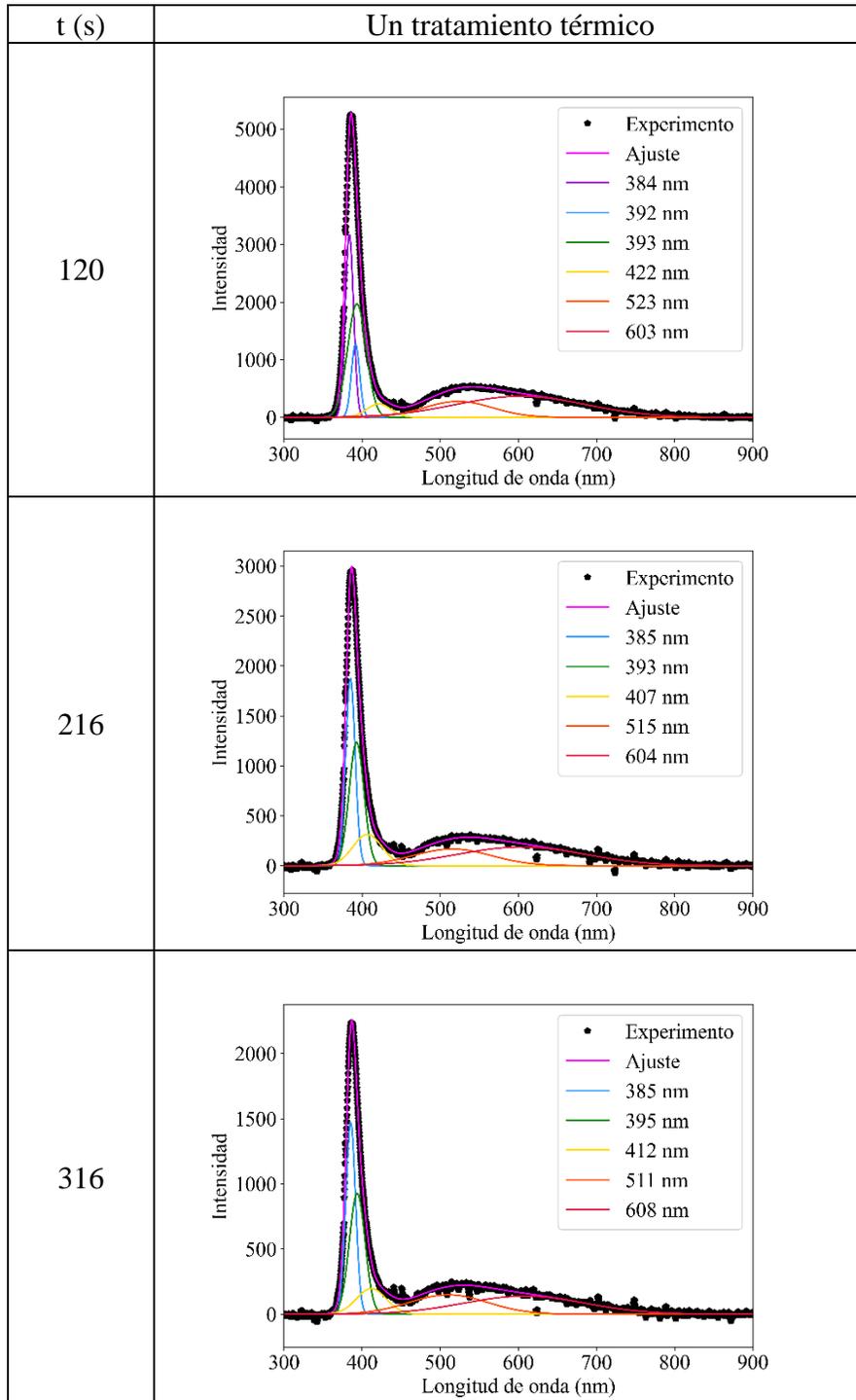
Cubica	$a = b,$ $b = c$	$\alpha = \beta,$ $\beta = \gamma$ $\beta = \frac{\pi}{2}$				
--------	---------------------	--	---	--	---	---

Tabla 7.1 – Tabla de las diversas estructuras cristalinas. Imágenes recopiladas el 22 de septiembre del 2021 en: https://es.wikipedia.org/wiki/Estructura_cristalina

A.2 – Deconvolución a diferentes tiempos para diferentes tratamientos térmicos



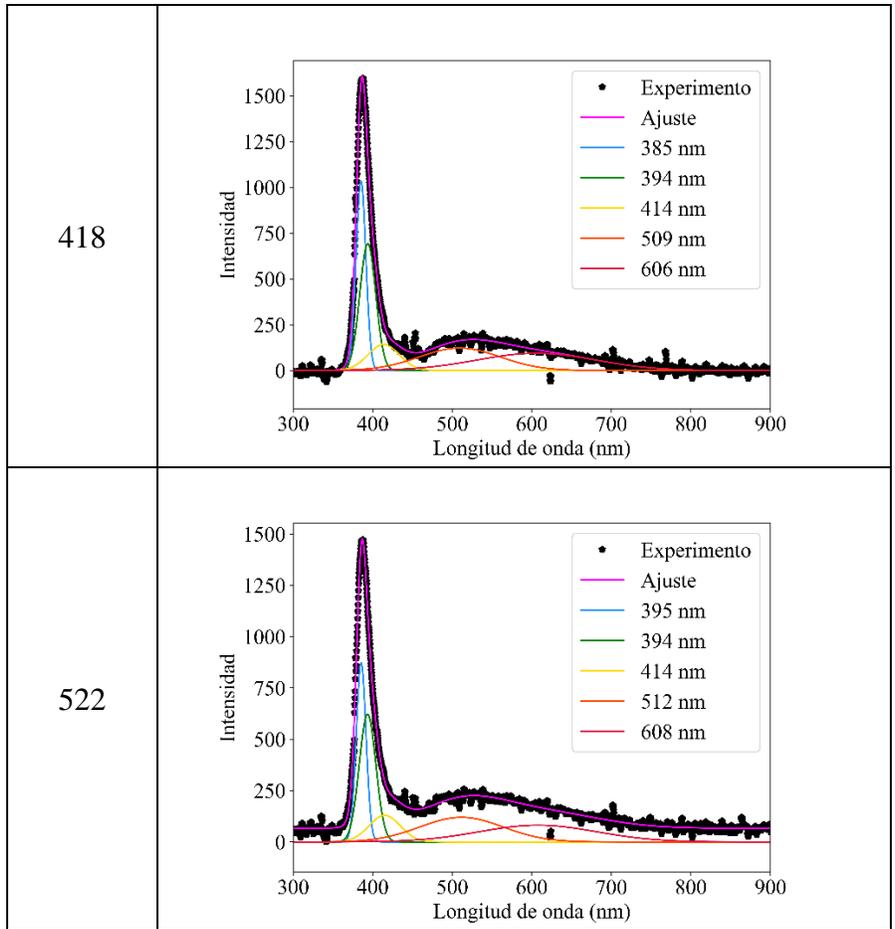
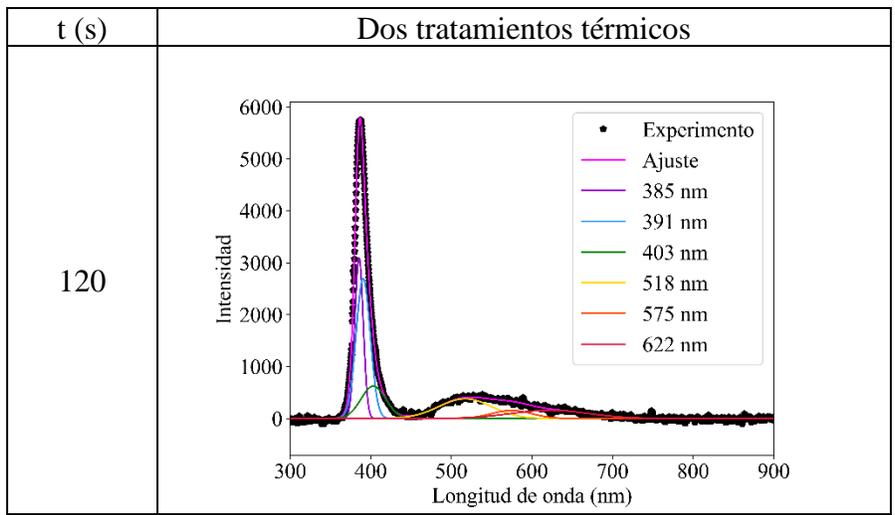
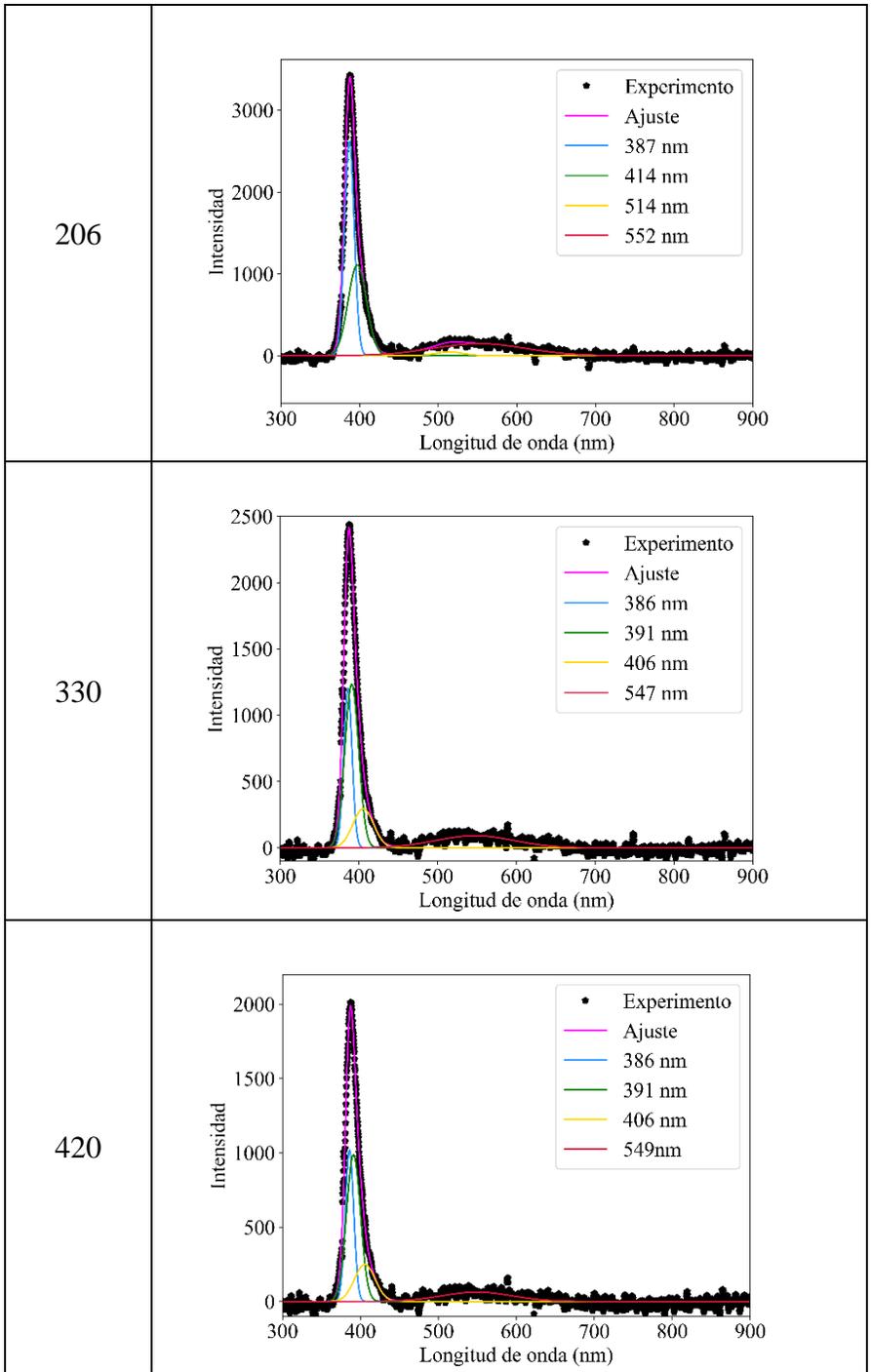


Tabla 7.2 – Deconvolución gaussiana de la película delgada con un tratamiento térmico a diferentes tiempos.





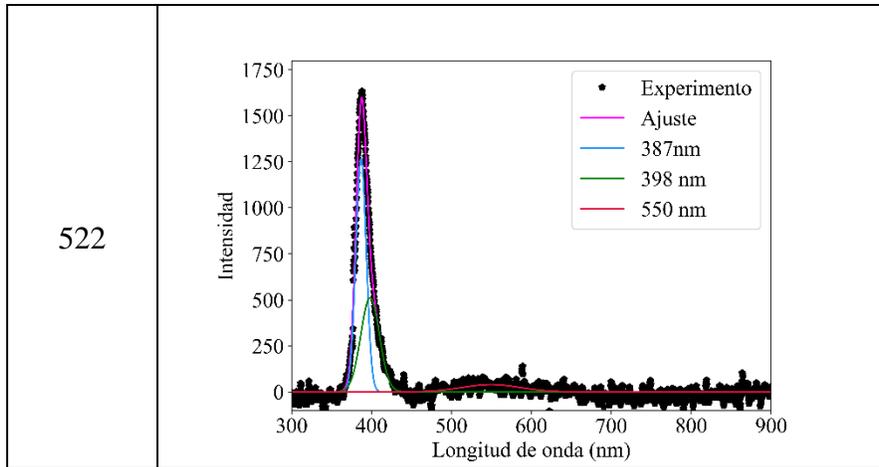
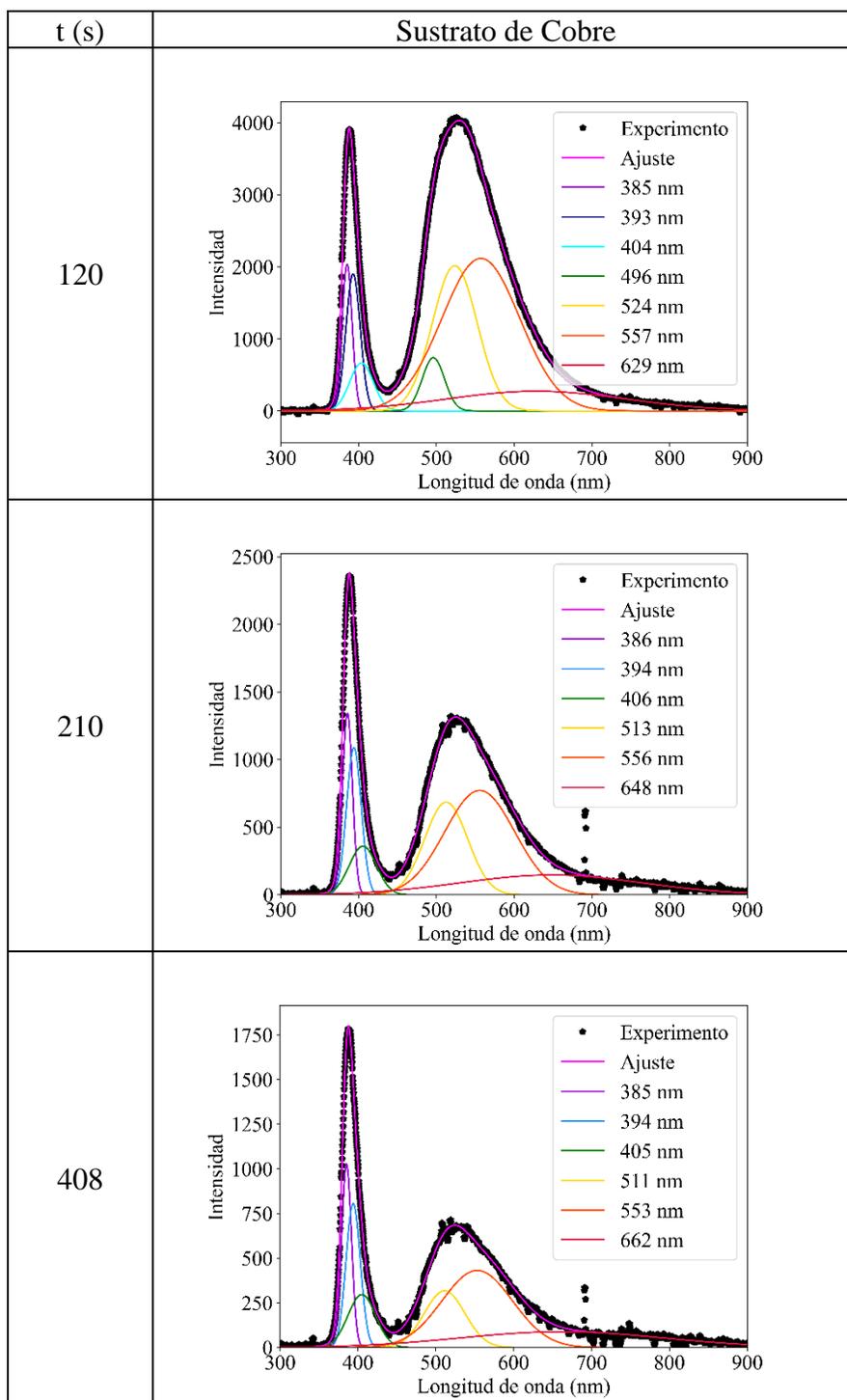


Tabla 7.3 – Deconvolución gaussiana de la película delgada con dos tratamientos térmicos a diferentes tiempos.

A.3 – Deconvolución a diferentes tiempos entre diferencias de sustrato



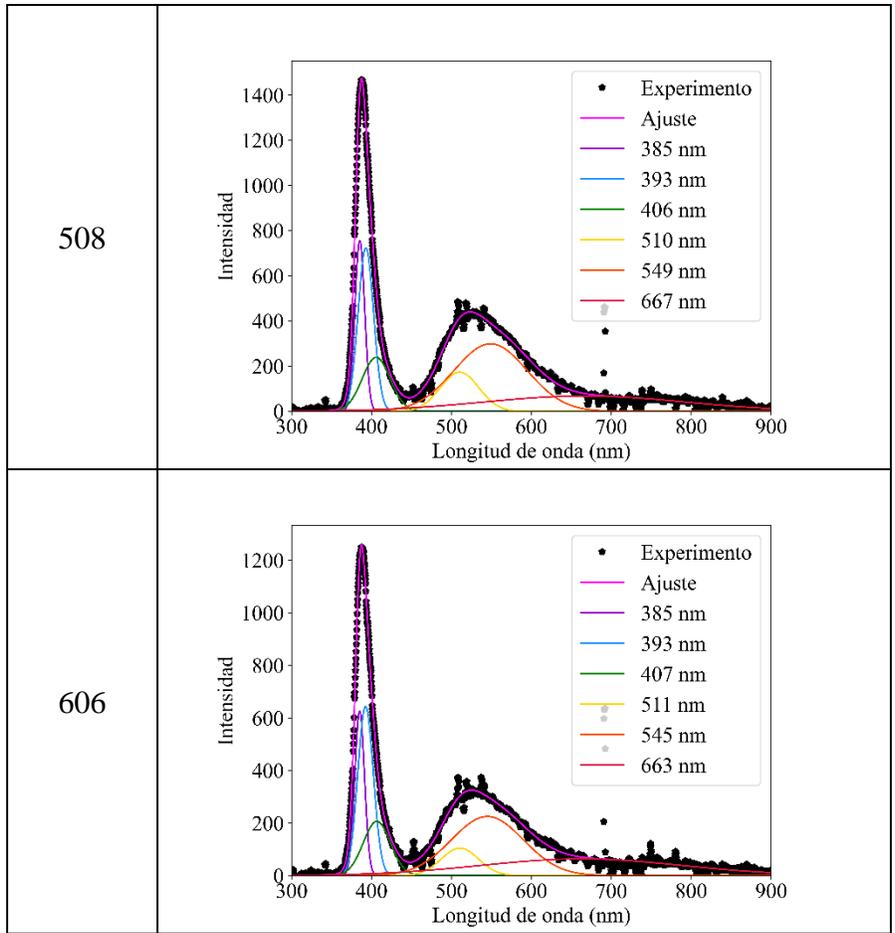
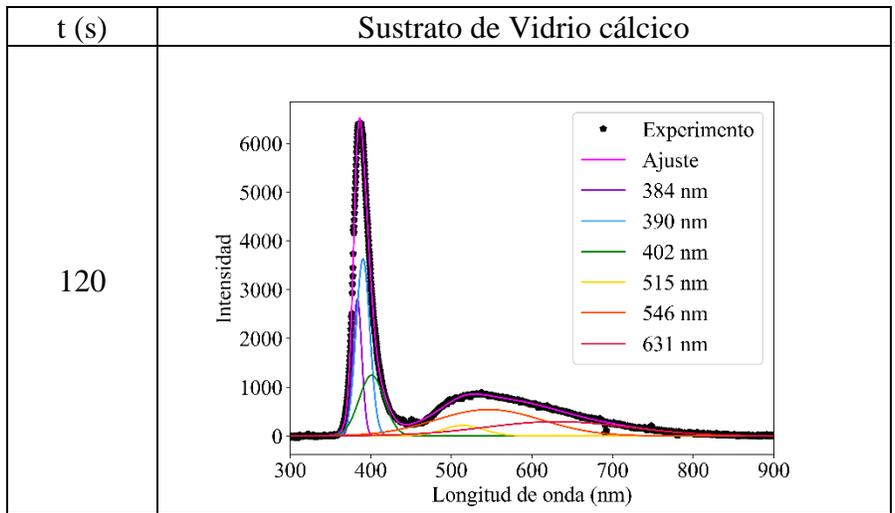
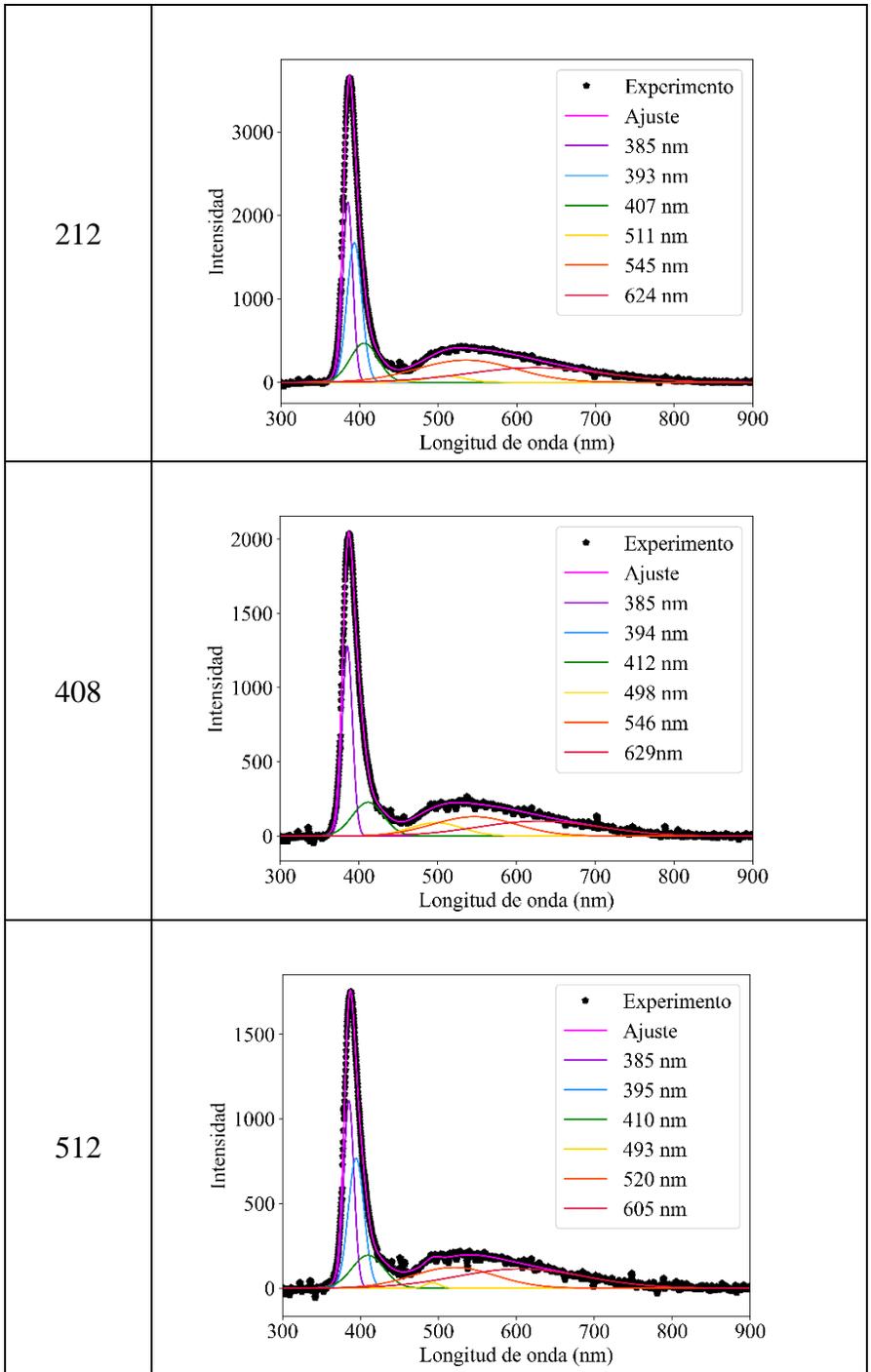


Tabla 7.4 – Deconvolución gaussiana de la película delgada con sustrato de cobre a diferentes tiempos.





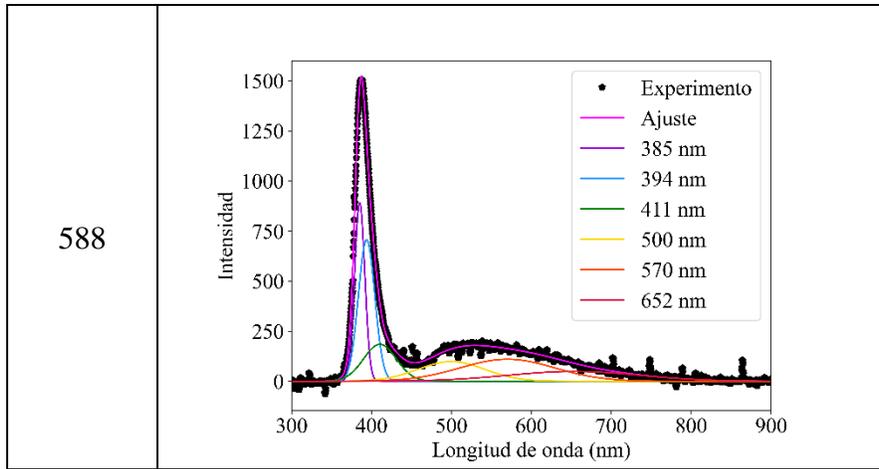
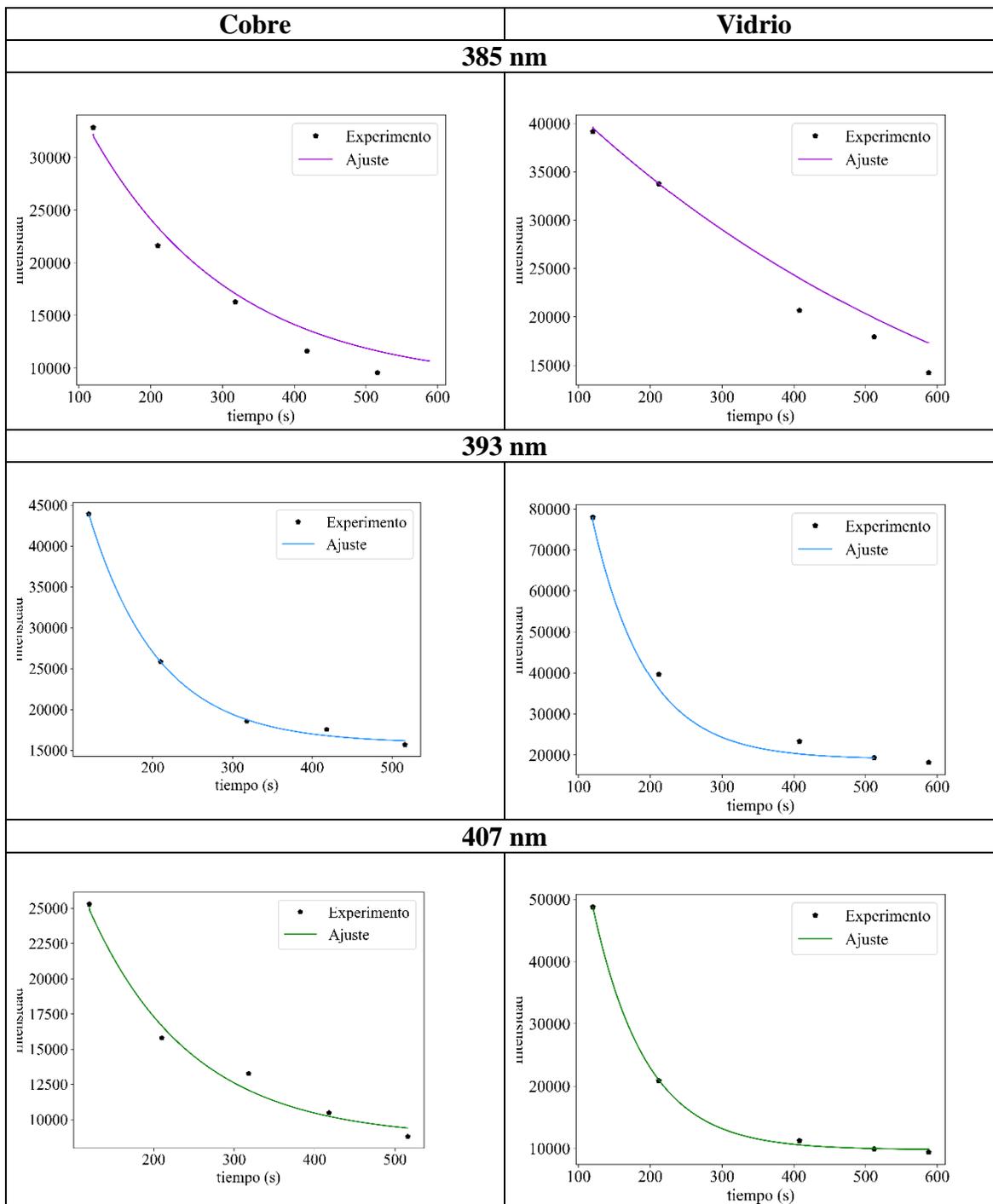


Tabla 7.5 – Deconvolución gaussiana de la película delgada con sustrato de vidrio a diferentes tiempos.

A.4 – Intensidades en el tiempo sobre los defectos entre diferencias de sustrato



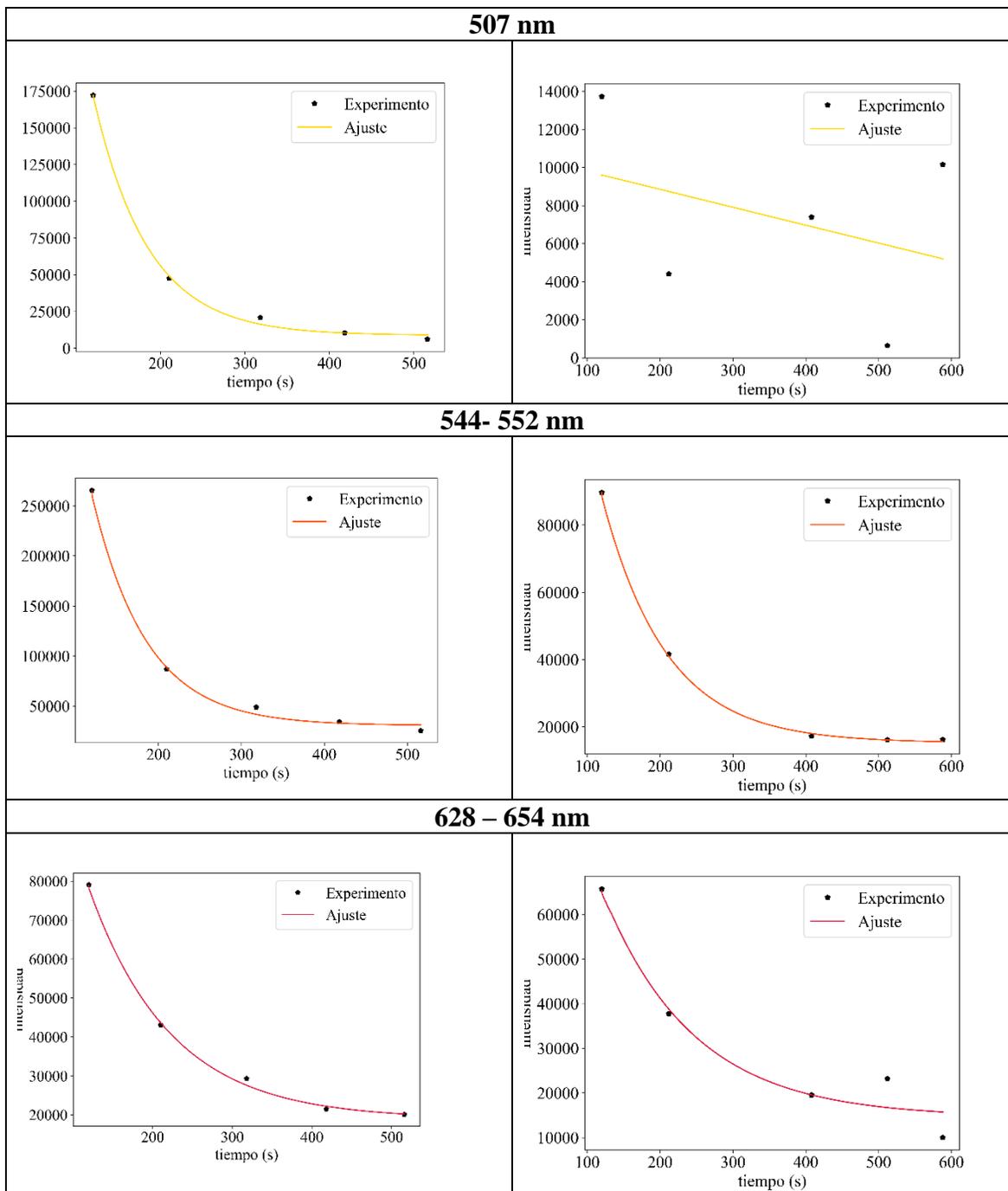
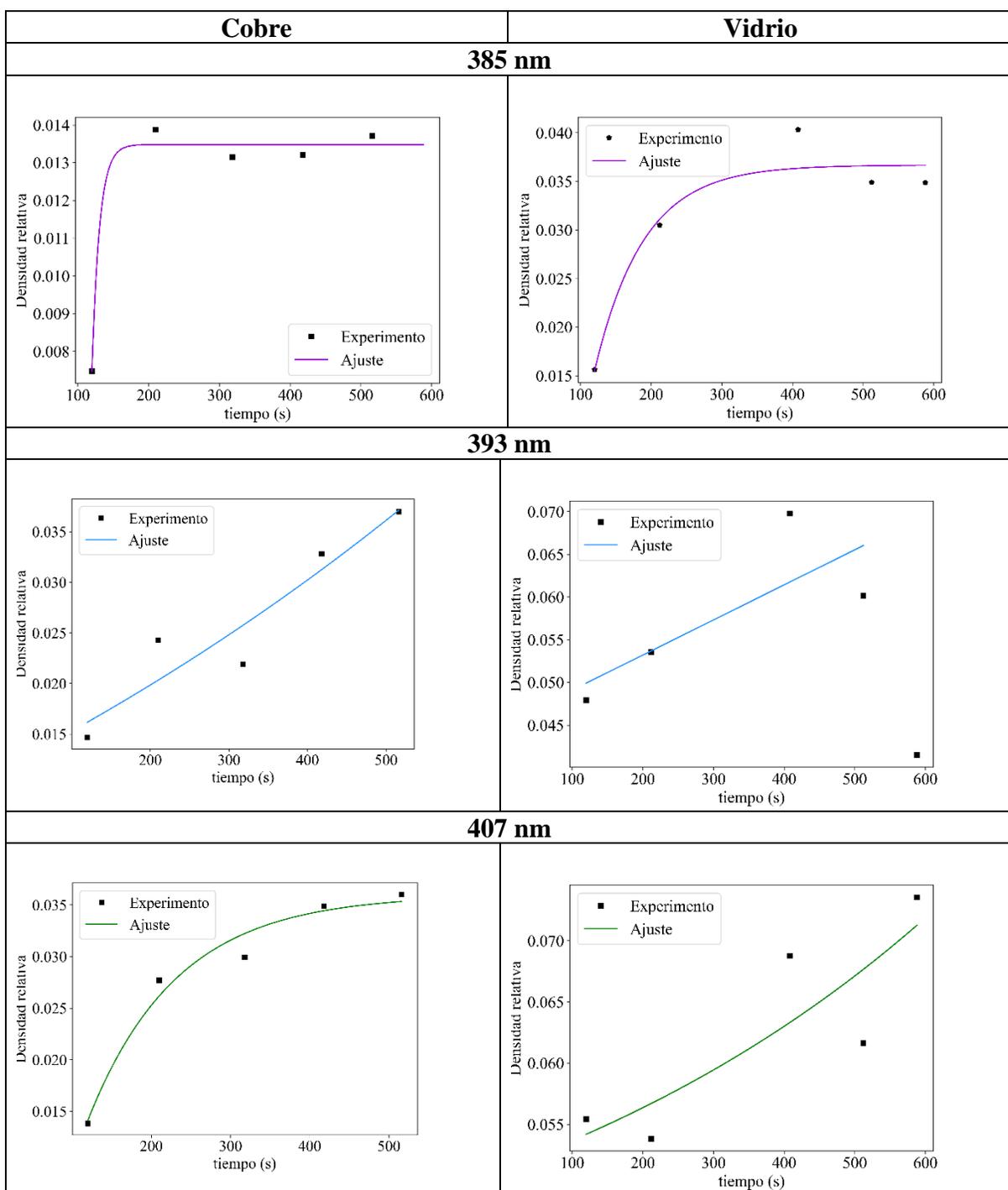


Tabla 7.6 – Quenching de las intensidades obtenidas de los picos de los ajustes gaussianos, de los dos diferentes sustratos.

A.5 – Densidades en el tiempo sobre los defectos de diferentes sustratos



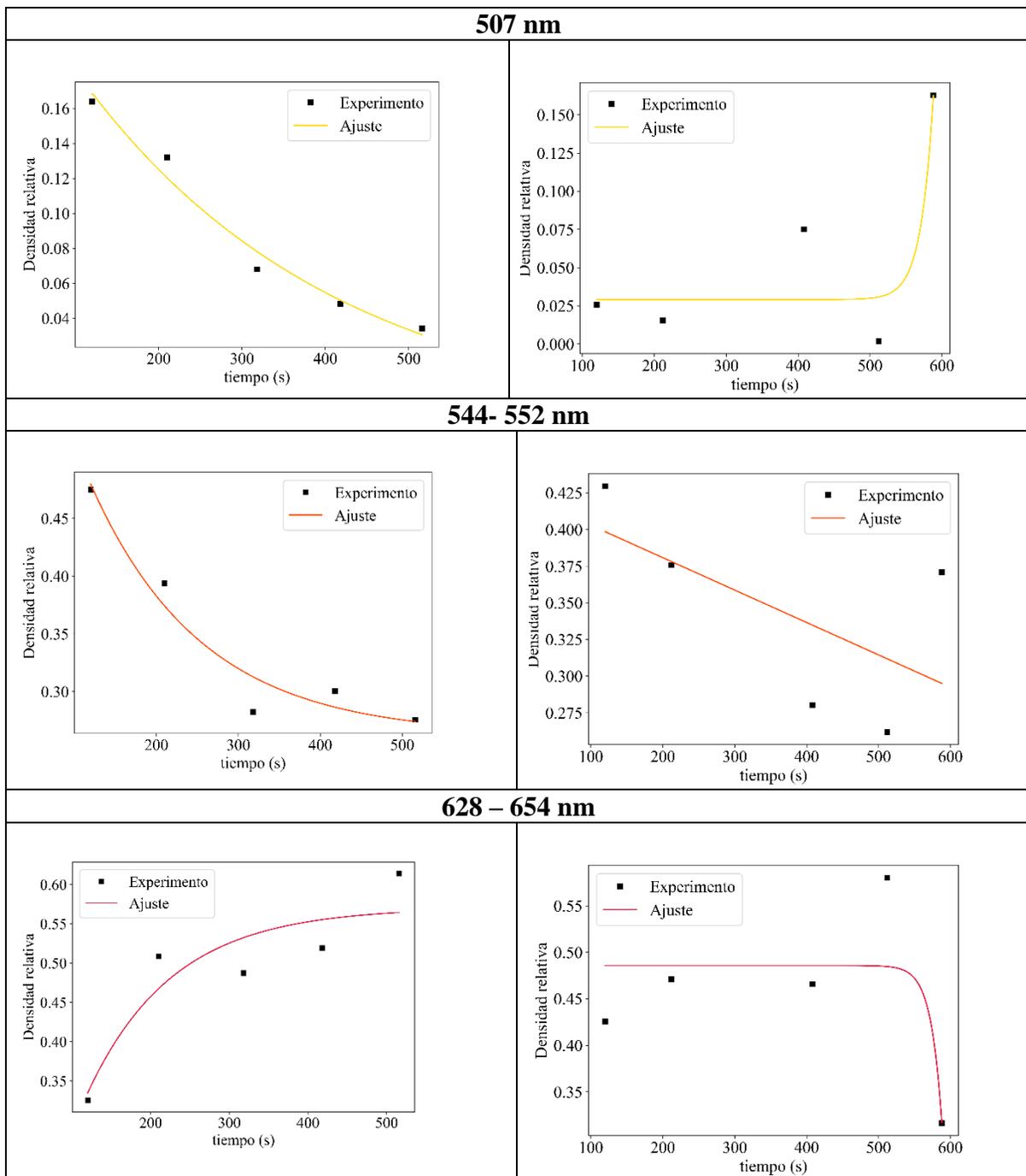


Tabla 7.7 – Quenching de las densidades relativas obtenidas de los picos de los ajustes gaussianos, de los dos diferentes sustratos.