



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

DEPENDENCIA DEL UMBRAL DE LASEO ALEATORIO EN PELÍCULAS
DELGADAS DE ZnO CON RESPECTO A SU ESPESOR

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRIA EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:
JUAN PABLO FRANCO BERRONES

TUTOR PRINCIPAL
JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA
INSTITUTO DE FISICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
ARTURO RODRIGUEZ GOMEZ
INSTITUTO DE FISICA
DIEGO SOLIS IBARRA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MEXICO , FEBRERO, 2020



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.

Dedicatoria y Agradecimientos.

Agradezco enormemente a la UNAM por permitirme realizar esta maestría, al IIM y al IF por permitirme usar sus instalaciones y conocer a grandes personas. Al CONACYT y al PAEP por el apoyo que me brindó.

Gracias a todos los que me ayudaron a desarrollar esta tesis, mi asesor Alejandro, al doctor Arturo por la confianza que me tuvo al usar su laboratorio y sus consejos, al doctor Diego por su apoyo. A la doctora Laura Serkovich por el ánimo que me transmitió y a muchos más investigadores y técnicos con los quien tuve contacto tanto en el IF como en el IIM.

Gracias a todos mis compañeros de clases en el IIM por ayudarme a estudiar y los buenos momento que pase con ellos. Especialmente a Laylet y Karla por las aventuras que pasamos. Benjamín, David, Mike, Victor, Pedro, y muchos que me faltan, por el gran compañerismo que viví con ustedes en basamento y fuera de él.

A todos mis compañeros de laboratorio Beto, Oswaldo, Omar, Miguel y Atzin por el gran apoyo y ayuda que recibí de ustedes para manejar el laboratorio y entender los conceptos físicos que este pobre ingeniero no conocía. Nunca los olvidaré sexyvaguitos.

A toda mi familia que me dio ánimos para no dejar morir la tesis ni rendirme por cuestiones de trabajo. Y sobre todo por el apoyo de dora y su ayuda con las revisiones. Gracias a todos!

Hicieron de esta pequeña etapa de maestría algo muy padre que valió mucho la pena.

"Todo el manuscrito que se presenta es de mi absoluta responsabilidad y autoría. Manifiesto que no existen párrafos extraídos textualmente de otras referencias en español o traducidos de otro idioma sin que se hayan citado correctamente."

ÍNDICE

Resumen	4
Introducción.....	6
1. Marco teórico	7
1.1 Rocío pirolítico	7
1.2 Fundamentos de Láseres	9
1.3 Laseo aleatorio.....	12
1.3.1 LÁSERES ALEATORIOS CON RETROALIMENTACIÓN INCOHERENTE	15
1.3.2 LÁSERES ALEATORIOS CON RETROALIMENTACIÓN COHERENTE.....	16
1.4 Propiedades del ZnO	16
2. Antecedentes.....	19
3. Objetivos.....	21
4. Metodología	22
4.1 Preparación de ZnO	22
4.2 Microscopía.....	23
4.3 Propiedades ópticas.....	23
4.3.1 Transmitancia	23
4.3.2 Luminiscencia	25
5. Resultados y Discusiones.....	31
5.1 Microscopía Electrónica de Barrido.....	31
5.2 Transmitancia.....	35
5.3 Luminiscencia.....	35
6. Conclusiones y Perspectivas.....	41
7. Bibliografía.....	43

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Esquema del sistema de rocío pirolítico.....	9
Figura 2 Elementos típicos de un láser convencional	10
Figura 3 Inversión de población entre dos niveles de energía cualquiera	10
Figura 4 Espectro de fotoluminiscencia de películas de ZnO depositadas a 300°C con grosores de (a)100, (b)200, (c)300 y (d)400 nm respectivamente.[21]	17
Figura 5 variación del umbral de laseo para muestras no recocidas, recocidas a 700 °C y recocidas a 900°C [22]	19
Figura 6 Sistema de crecimiento de rocío pirolítico por pulverización ultrasónica	22
Figura 7 Esquema del arreglo experimental utilizado para obtener el espectro de transmitancia.....	24
Figura 8 Prueba cualitativa de luminiscencia de las películas de ZnO.	25
Figura 9 Arreglo experimental para la medición de luminiscencia	26
Figura 10 Desarrollo experimental para caracterizar la emisión laser de las muestras; D (diafragma), BS (divisor de haz), ED (fotodiodo), F (fibra óptica), ODV (densidad óptica variable), S (espectrómetro).....	27
Figura 11 Interfaz del programa de medición de las muestras.....	28
Figura 12 Arreglo para medir curva de calibración.	28
Figura 13 Curva de calibración obtenida	29
Figura 14 Sección transversal de las muestras para a) 15 minutos o b) 5 minutos de crecimiento.....	31
Figura 15 Imágenes de SEM de muestras con espesores de a) 350 nm, b) 580 nm y c) 830 nm, respectivamente. A una escala de 1 um (barra blanca) y 100 nm en las ampliaciones.	32
Figura 16 Uso de ImageJ para la medición del tamaño de partícula y su área promedio, en la imagen se muestra para una película de grosor de 580 nm y las mediciones en unidades de micrómetros.....	33
Figura 17 Mediciones de tamaño de partícula y distribución normal aproximada para la muestra de 530 nm.....	33
Figura 18 Espectro EDS de una de las muestras analizadas	34
Figura 19 Espectros de transmitancia para 3 diferentes espesores de película.	35

Figura 20 Espectro de luminiscencia excitando a 355nm se observa el pico de luminiscencia correspondiente a la brecha prohibida del ZnO a 386.25 nm. En el acercamiento la banda de luminiscencia centrada aproximadamente en 500 nm.....	36
Figura 21 Espectro de luminiscencia de la película con grosor de 350nm excitando a 325nm.....	36
Figura 22 Gráficas donde se observa el efecto de laseo para diferentes espesores de película.....	37
Figura 23 Cambio del umbral de laseo respecto al espesor de película	38
Figura 24 Corrimiento de la longitud de onda donde se encuentra el máximo de luminiscencia	39
Figura 25 Cambio del FWHM con el bombeo.....	40

Resumen

Se fabricaron películas delgadas de ZnO por medio de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, técnica de bajo costo y sencilla de implementar, con el propósito de estudiar el comportamiento de las propiedades ópticas (transmitancia y umbral de laseo aleatorio principalmente) del ZnO con el cambio del espesor, para así encontrar las condiciones de crecimiento que permitan en un futuro poder controlar estas propiedades ópticas.

Se utilizó un sistema de rocío pirolítico y una solución con una concentración de 0.1 M de acetato de Zinc diluido en 7.3 partes de metanol anhidro, 2.5 partes de agua destilada y 0.3 partes de ácido acético, a una temperatura de 400 °C. Se varió el tiempo de crecimiento desde 1 min hasta 15 min para la obtención de diferentes espesores de película

Para la caracterización óptica se diseñó y automatizó un experimento que permite la medición del umbral de laseo aleatorio, se utilizó el tercer armónico de un láser Nd:YAG como bombeo óptico, y un espectrómetro con fibra óptica que recolecta la luz emitida por la muestra. En los análisis de transmitancia se utilizó un espectrómetro para captar la luz transmitida al excitar la muestra con una lámpara halógena de Deuterio-Tungsteno de la marca Ocean Optics en el rango UV-VIS (200-2500nm). Para medir el espesor y caracterizar la estructura se utilizó microscopia electrónica de barrido, tomando micrografías de la superficie y de cortes transversales.

Los resultados muestran que es posible obtener películas de ZnO con espesores desde 100 nm hasta 1 μ m aproximadamente, de un color perlado, de las cuales se observó luminiscencia verde al excitar las muestras con una lámpara UV después de dejarlas enfriar por 5 min. Al estudiar la transmitancia de las películas, todas transmiten en el rango del visible donde las más delgadas tienen una caída brusca en aproximadamente 390 nm. Además, se observó que la transmitancia promedio es inversamente proporcional al espesor de la película.

Al bombear las muestras con el láser Nd:YAG y estudiar su respuesta luminiscente se observó una emisión centrada alrededor de los 390 nm con corrimiento hacia el rojo,

disminución del ancho de altura media (FWHM) y una emisión mayor al aumentar el bombeo óptico gradualmente. El máximo de emisión mostró un crecimiento proporcional al bombeo hasta cierto umbral donde se observó un cambio de pendiente brusco. Este umbral varió directamente proporcional respecto al espesor. En las muestras con menor espesor (menor a 200 nm) se observó además un nivel de saturación para el cual ya no era posible seguir amplificando la emisión.

Se variaron los espesores de película y se mantuvieron los demás parámetros de crecimiento constantes para así conseguir películas delgadas de ZnO de una manera muy sencilla.

Los estudios ópticos muestran claramente el fenómeno de laseo aleatorio con la disminución drástica del FWHM y el aumento muy pronunciado del pico principal de emisión de las muestras. Es posible controlar la transmitancia de las películas delgadas, así como el umbral de laseo aleatorio al variar el espesor. Debido a la gran cantidad de variables que influyen en la medición del umbral de laseo aleatorio, se propone mejorar el experimento para obtener una mayor repetibilidad en las mediciones de dicho umbral.

Introducción

El interés en el ZnO ha aumentado en los últimos años gracias a ser un gran prospecto para aplicaciones en optoelectrónica, debido a su brecha prohibida de 3.37 eV a temperatura ambiente y una energía de enlace de excitón de 60 meV, que en principio permite la luminiscencia a temperatura ambiente gobernada por excitones, en longitudes de onda corta.[1]

El ZnO ha sido utilizado en la creación de una gran cantidad de aplicaciones – en particular, para la creación de contactos transparentes de celdas solares. Gracias a sus propiedades ópticas, acústicas y eléctricas únicas, el ZnO tiene aplicaciones en sensores de gas, varistores, generadores de ondas acústicas superficiales y es considerado favorable para la creación de diodos emisores de luz y diodos láser en el rango UV.[2]

Estudios sobre la emisión estimulada del ZnO han observado el fenómeno de laseo aleatorio principalmente en películas crecidas por epitaxia de haces moleculares (MBE), al ser excitadas por un haz de electrones (al usar el sistema de refracción de electrones difractados de alta energía RHEED), lo que llevó a buscar este comportamiento en otras condiciones que no fueran el vacío, por ejemplo, a temperatura ambiente. [3] Experimentos posteriores lograron encontrar laseo aleatorio a temperatura ambiente en muestras con alto grado de aleatoriedad en su morfología, lo que permitía “atrapar” la luz del bombeo óptico por un mayor lapso de tiempo dentro del material y lograr así la emisión estimulada.[4]

El ZnO puede ser preparado por muchos métodos de deposición como lo son: Deposición Química por Vapor (CVD por sus siglas en inglés), sputtering, evaporación y rocío pirolítico. Por el interés de generar películas con alto grado de aleatoriedad se ha utilizado la técnica de rocío pirolítico que, además de ser una técnica de crecimiento a temperatura ambiente rápida y sencilla, es de muy bajo costo, al permitir implementarla fácilmente para obtener películas delgadas donde, incluso, se pueden agregar dopantes para cambiar sus propiedades.[5]

1. Marco teórico

1.1 Rocío pirolítico

El rocío pirolítico es una técnica de crecimiento, muy simple y de bajo costo utilizada para el depósito de películas delgadas, recubrimientos cerámicos y polvos. Consiste en el rocío de una solución precursora, atomizada en gotas muy finas, sobre una superficie caliente (sustrato), donde los constituyentes de la solución reaccionan para formar un compuesto químico. Los reactivos son elegidos de forma que todos los productos diferentes al compuesto deseado sean volátiles a la temperatura de crecimiento.[6] Para lograr obtener gotas suficientemente finas de la solución precursora, existen diferentes métodos como lo son la atomización neumática, la ultrasónica, la electroestática, por descarga de corona, entre otras.[7]

El proceso de rocío pirolítico ofrece muchas ventajas en la síntesis de materiales, entre ellas, destaca la simplicidad del método. Además, se ha demostrado que se pueden producir óxidos metálicos complejos homogéneos de buena calidad. Esta técnica permite la generación de partículas de igual composición química, ya que los precursores están presentes con la misma estequiometría en cada gota producida [8]

En el caso del rocío pirolítico ultrasónico, la atomización de la solución se realiza al utilizar una fuente de ultrasonido con frecuencias de 100 kHz a 10 MHz, que se dirige hacia un líquido y produce un geiser en su superficie. Éste es acompañado por la generación de rocío debido a las vibraciones en la superficie del líquido. La cantidad de rocío que se produce depende de la intensidad acústica y de propiedades del líquido como la tensión superficial y la viscosidad.

Es posible variar los siguientes parámetros al utilizar esta técnica de depósito: temperatura del sustrato, las tasas de flujo de gas portador y de gas director, el tiempo de depósito y la solución usada en el rociado. Esta solución debe tener una concentración apropiada, si se usa con concentraciones menores a 10^{-2} mol/L, la cinética de depósito disminuye, y si tienen concentraciones mayores a decenas de mol/L, la solución se hace muy viscosa, lo cual reduce la eficiencia de atomización [9]

La temperatura determina la morfología, sus propiedades y la calidad de las películas formadas. Es decir, al cambiar la temperatura se puede obtener desde una película porosa hasta una película con fracturas, o bien, se podrían modificar las propiedades ópticas y eléctricas de las películas.

Al variar la temperatura del sustrato (T_s) puede ocurrir lo siguiente:

- a) Si T_s es baja, parte del solvente puede caer sobre la superficie del sustrato caliente, donde se evapora, y sólo una fracción de las sales reacciona químicamente.
- b) Si T_s es media, una parte del solvente se evapora en su trayectoria hacia la superficie. Sin embargo, la temperatura no es lo suficientemente alta como para descomponer las moléculas de las sales de partida. Una fracción mayor de éstas reacciona químicamente al llegar a la superficie.
- c) Si T_s es alta, el solvente se evapora en su trayectoria hacia la superficie caliente y las sales de partida experimentan una descomposición química. Los vapores se difunden hacia el sustrato caliente, donde se realiza una reacción química gas-sólido, con lo que se obtiene el depósito del compuesto deseado.
- d) Si T_s es demasiado alta, las especies generadas reaccionan químicamente en la fase de vapor antes de llegar al sustrato, por lo que el depósito es un polvo fino del compuesto deseado.

En esta técnica es necesario utilizar dos flujos de gas para dirigir el rocío hacia el lugar deseado. El flujo de arrastre es usado para llevar las gotas de rocío producidas por la fuente de ultrasonido hacia la campana de reacción, donde la tasa de flujo establece la cantidad de solución que llega al sustrato. Por otro lado, en la campana de reacción se inyecta un gas (flujo director) que establece un patrón de flujo en el transporte de las gotas de rocío hacia la superficie caliente del sustrato (Figura 1). El rocío pirolítico ultrasónico tiene la ventaja de que la tasa del flujo de gas director es independiente a la tasa de flujo de gas de arrastre, lo que no ocurre en la versión neumática.[10]

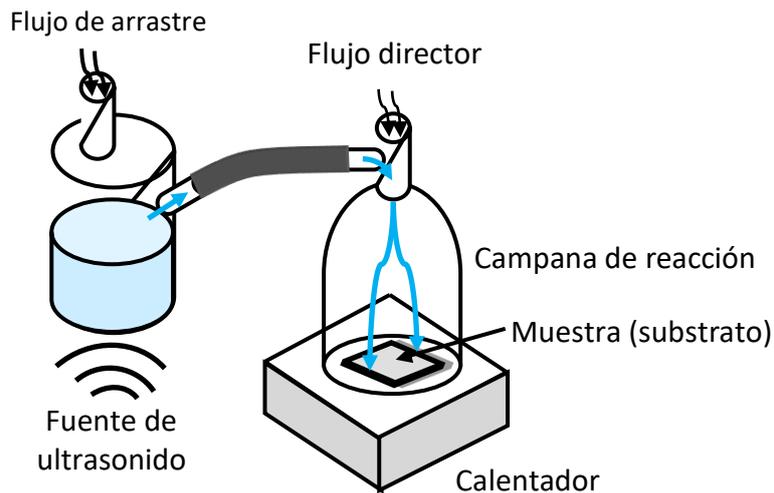


Figura 1 Esquema del sistema de rocío pirolítico

1.2 Fundamentos de Láseres

Los láseres, en general, son dispositivos que generan o amplifican luz. Dependiendo del tipo de láser, éstos pueden amplificar radiación electromagnética con longitudes de onda que varían desde el infrarrojo muy largo hasta los rayos X, pasando por el espectro visible y las microondas. La radiación que los láseres emiten o amplifican, tienen propiedades muy notables de direccionalidad, intensidad y pureza espectral. Estas propiedades hacen de los láseres candidatos para una enorme cantidad de aplicaciones y otras que indudablemente están aún por descubrirse.

Los elementos esenciales de todo láser son (Figura 2):

1. **Medio de ganancia** material utilizado para amplificar la luz por medio de emisión estimulada.
2. **Fuente de bombeo** para excitar estos átomos del medio de ganancia a niveles cuánticos de energía mayores.
3. **Cavidad** elementos ópticos, comúnmente espejos, de los cuales uno de ellos es semitransparente, utilizados para hacer retroalimentación constante en el medio de ganancia.

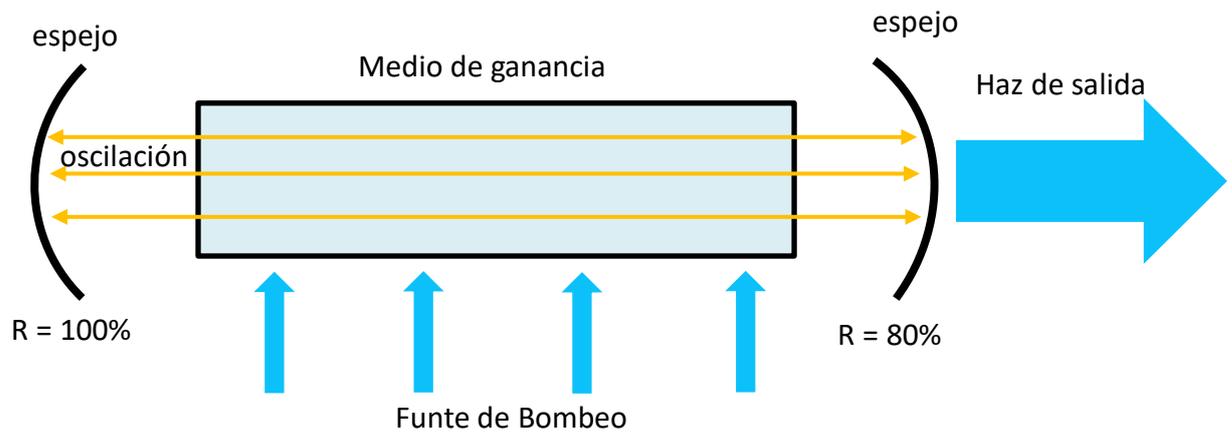


Figura 2 Elementos típicos de un láser convencional

La fuente de bombeo es utilizada para excitar los átomos del medio de ganancia a niveles cuánticos de energía mayores. Este bombeo se puede generar de diversas formas, en general al excitar con luz.

Para que el fenómeno de laseo ocurra, la fuente de bombeo no solo debe excitar los átomos del medio de ganancia, sino además llegar a la condición de inversión de población, donde hay más átomos excitados en un nivel de energía mayor que en un nivel de energía menor, Figura 3. Esta condición puede ser alcanzada de muy diversas formas y con una gran variedad de medios de ganancia, pero, en la mayoría de las veces, después de mucho esfuerzo.

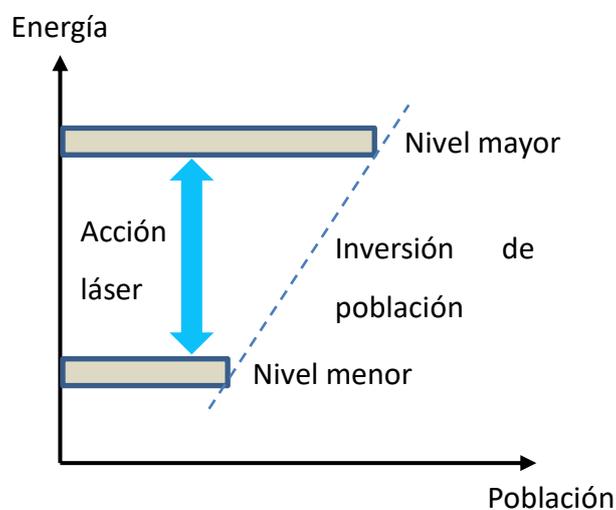


Figura 3 Inversión de población entre dos niveles de energía cualquiera

Una vez que se obtiene la inversión de población, se puede obtener la amplificación de la señal de salida después de pasar por el medio de ganancia. Este proceso de amplificación también añade pequeñas variaciones tanto en fase, distorsión del haz y ruido de amplificación.

Si a esta amplificación le añadimos un sistema de retroalimentación, esto produce un oscilador. La retroalimentación en un láser comúnmente es obtenida por medio de espejos a cada extremo del medio de ganancia, cuidadosamente alineados para hacer rebotar la luz amplificada de un lado a otro de los espejos con una pérdida casi nula. A este sistema de retroalimentación se le conoce comúnmente como cavidad de Fabry-Perot.

Cuando esta oscilación coherente ocurre, una señal altamente direccionada y monocromática puede ser extraída de la cavidad. Para lograr obtener esta señal de salida, uno de los espejos de la cavidad debe ser parcialmente transmisor [11].

Un láser tiene ciertas propiedades, como lo son su alta monocromaticidad, coherencia y direccionalidad, lo que lo hace una fuente de luz única comparada con una fuente de luz convencional. A continuación, se discutirán con más detalle estas propiedades.

Monocromaticidad: La energía de un fotón puede ser determinada por la relación $E = hc/\lambda$, donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda del fotón. En el caso ideal, si un láser emite fotones de una misma energía y por tanto la misma longitud de onda, se dice que su emisión es monocromática. La emisión de un laser normalmente viene de una sola transición de una precisa longitud de onda, por lo que la luz de un láser tiene un espectro de emisión de un solo color.

Sin embargo, en la práctica la emisión del láser no es totalmente monocromática, su espectro de emisión tiene un ancho de banda definido, gracias al efecto Doppler de los átomos y moléculas en movimiento del medio de ganancia.

Para cuantificar el nivel de monocromaticidad se utiliza la anchura a media altura o FWHM, por sus siglas en inglés, que mide la anchura de un pico en el espectro de emisión, el cuál en un láser es muy angosto. Dependiendo de la longitud de onda de la emisión laser, puede llegar a unos cuantos nanómetros.

Coherencia: Cuando un átomo excitado vuelve por sí mismo a un nivel de menor energía se produce una emisión llamada emisión espontánea, la cual puede ir en cualquier dirección. En cambio, si se excita a un átomo en la condición de inversión de población se puede generar una emisión estimulada. Esta emisión tiene la característica de que tanto el fotón que excitó al átomo, como el fotón emitido mantienen una misma diferencia de fase en todo su tiempo de vida.

Direccionalidad: El hecho de que la cavidad Fabry-Perot implique tener dos espejos en cada extremo de la cavidad, permite que la luz viaje de un lado a otro de la cavidad para lograr que aumente la longitud del camino que recorre la luz dentro del medio de ganancia. Las múltiples reflexiones también generan un haz colimado, dado que sólo los fotones que viajen paralelos a la cavidad serán aprovechados para la amplificación por emisión estimulada. Cualquier haz de luz ligeramente desviado del eje de la cavidad, después de múltiples reflexiones, se desviará poco a poco cada vez más hasta finalmente perderse y no contribuir al haz de salida, lo que condiciona a obtener un haz de emisión dirigido prácticamente sólo en el eje de emisión de la cavidad.

Modos de laseo: Las ondas de luz que viajan en la cavidad se caracterizan por sus modos de resonancia, que tienen unas condiciones dependientes de las dimensiones del láser. Así, sólo las ondas de luz que oscilen en modos que coincidan con los modos de oscilación de la cavidad, podrán ser generados, es decir, ya que hay ondas de luz que al viajar de un lado a otro en la cavidad, interfieren entre sí cuando una de ellas va en contra de la otra (cuando haya viajado al menos una vez por la cavidad), por lo que sólo las ondas de luz cuya frecuencia tenga nodos en las posiciones de ambos espejos sobrevivirá. En otras palabras, si la distancia que recorren las ondas entre los dos espejos es un múltiplo entero de la longitud de onda de emisión, se podrán obtener ondas estacionarias dentro de la cavidad.[12]

1.3 Laseo aleatorio

Gracias al esparcimiento de la luz desde la superficie de los objetos, podemos ver el mundo. Aunque el esparcimiento es muy útil en nuestra vida, a veces se considera perjudicial en aplicaciones científicas. Un ejemplo es el caso de un sistema láser convencional que contiene un medio de ganancia que amplifica luz a través de la emisión

estimulada, y una cavidad que proporciona retroalimentación resonante, donde el esparcimiento eliminaría fotones desde la cavidad del láser para deteriorar el rendimiento del láser. Sin embargo, la luz generada en un medio de ganancia en un entorno de esparcimiento nanoestructurado puede dispersarse y amplificarse muchas veces antes de que salga del medio de ganancia para producir emisión estimulada y láser. Este tipo de láser fue propuesto en 1966 por Ambartsumyan y colaboradores, en el que un espejo de la cavidad Fabry-Perot fue reemplazado por una superficie de esparcimiento. Este es el origen de los láseres con retroalimentación no resonante.

Durante mucho tiempo, el esparcimiento óptico se consideró perjudicial para los láseres, pues dicho esparcimiento elimina fotones de los modos de láser de una cavidad láser convencional. Sin embargo, en un medio desordenado con ganancia, el esparcimiento de la luz juega un papel positivo tanto en la amplificación como en la oscilación del láser. El esparcimiento múltiple aumenta la longitud del camino o el tiempo de permanencia de la luz en un medio activo, con lo que se mejora así la amplificación láser. Además, el esparcimiento de luz recurrente podría proporcionar retroalimentación coherente. [13]

La difusión de luz con ganancia fue discutida teóricamente por Letokhov en los años 60. Él argumentó que, en un proceso de difusión de luz con amplificación, se tiene una situación donde la ganancia es proporcional al volumen y las pérdidas son proporcionales a la superficie total, es decir, existe un volumen crítico donde las ganancias son mayores que las pérdidas [14]

Más tarde, en 1995, la emisión estimulada basada en el esparcimiento de la luz fue nombrada como láser aleatorio.

Los láseres aleatorios pueden ser clasificados en coherentes e incoherentes. Aunque el camino que sigue la luz esparcida es aleatorio en nanoestructuras desordenadas, su dirección, polarización y longitud de onda de la emisión estimulada puede ser controlada con el diseño de la nanoestructura aleatoria.

Cuando la luz es forzada a cambiar de dirección de propagación debido a la heterogeneidad del medio de propagación, es cuando sucede el esparcimiento de esa

luz. El esparcimiento de la luz juega un rol positivo en los láseres aleatorios: las múltiples dispersiones incrementan la longitud del camino de la luz dentro del medio de ganancia, y el esparcimiento recurrente provee de retroalimentación coherente.

Algunos de los modelos que describen el esparcimiento elástico, fueron desarrollados por Lord Rayleigh y Gustav Mie, quienes basaron sus teorías al tomar en cuenta el tamaño de las partículas principalmente. La dispersión de Rayleigh describe el esparcimiento producido por partículas dieléctricas, esféricas y de menor tamaño que la longitud de onda de la luz incidente. Cuando una onda electromagnética de intensidad incide sobre una partícula, se inducen dipolos oscilantes en la misma. La partícula entonces actúa como una fuente secundaria de emisión de radiación dispersada en todas direcciones, que es de la misma longitud de onda que la luz incidente.

El modelo de dispersión de Mie, describe la dispersión que acontece en partículas de mayor tamaño que la longitud de onda de la luz incidente, este modelo considera que la forma de las partículas es esférica e isotrópica, aunque esta teoría ha sido extendida para incluir algunas formas no esféricas. Este modelo toma en cuenta las interferencias destructivas y la diferencia en el índice de refracción entre el medio y las partículas, entre otros aspectos.

El medio activo es la fuente de ganancia óptica en un sistema de láser. Cuando el medio activo está embebido en una nanoestructura aleatoria la luz emitida es esparcida y amplificada muchas veces antes de ser expulsada. Aún con estas condiciones, la luz no pierde su onda característica o información óptica, por lo que el esparcimiento puede proveer de retroalimentación y láser estable.

El camino libre medio en el esparcimiento l_s es definido como la distancia promedio que la luz recorre entre dos eventos consecutivos de dispersión, y está dado por $l_s = \frac{1}{pa_s}$, donde p y a_s son la densidad y la sección transversal de las partículas dispersoras respectivamente. El camino libre medio de transporte l_t es definido como la distancia promedio a la que la luz es aleatorizada. La relación entre éstas dos últimas cantidades está dada por $l_t = l_s/(1 - \cos\theta)$, donde $\cos\theta$ es el coseno promedio del ángulo de esparcimiento o dispersión, así para la dispersión de Rayleigh $l_t = l_s$.

Existen tres regímenes para el esparcimiento de la luz en un medio aleatorio, el régimen de localización ($l_s \leq h$), el régimen de dispersión difusa ($h \leq l_s \leq L$) y el régimen de localización débil ($l_s \leq L$), donde h es la longitud de onda y L es el tamaño de la muestra.

La longitud de ganancia l_g es definida como la longitud del camino hasta la cual la intensidad es amplificada por un factor de e . Es decir, la condición necesaria para el laseo aleatorio en donde la luz sea amplificada lo suficiente como para balancear las pérdidas antes de escapar de la nanoestructura. Este requerimiento puede ser descrito como $l_s \geq l_g$.

1.3.1 LÁSERES ALEATORIOS CON RETROALIMENTACIÓN INCOHERENTE

Los fotones emitidos espontáneamente son esparcidos múltiples veces antes de salir del medio de ganancia. Mientras estos fotones están dentro del medio de ganancia, fotones adicionales son generados por emisión estimulada. Sin embargo, aunque la retroalimentación que provee el esparcimiento sólo regresa parte de los fotones al medio de ganancia, no los regresa a su posición original; por lo que la resonancia espacial está ausente. Por esta razón, la frecuencia media de un láser aleatorio depende sólo de la frecuencia central de la banda de emisión del medio de ganancia, que es el único elemento resonante en la nanoestructura desordenada.

Se ha observado emisión estimulada en estructuras desordenadas y éstas pueden ser clasificadas en dos tipos. Uno consta de solo un material que actúa como medio dispersor y medio de ganancia simultáneamente. Como ejemplo de este tipo de materiales se tienen a los polvos semiconductores de ZnO. Cuando los pulsos láser bombean el polvo de ZnO, los fotones emitidos espontáneamente son esparcidos por el mismo polvo para inducir emisión estimulada. El otro contiene dos materiales, uno sirve como medio de ganancia y el otro material como medio de esparcimiento para proveer retroalimentación por múltiple dispersión. Un ejemplo de este tipo de estructura es una solución de colorante de perclorato de rodamina 640 y nanopartículas de dióxido de titanio, donde los fotones emitidos espontáneamente son esparcidos por las nanopartículas de dióxido de titanio para inducir emisión estimulada. La ventaja en este

tipo de materiales es que el nivel de esparcimiento puede ser fácilmente modulado al cambiar la concentración de las partículas dispersoras.

1.3.2 LÁSERES ALEATORIOS CON RETROALIMENTACIÓN COHERENTE

Cuando la luz esparcida es atrapada al formar caminos cerrados dentro de las nanoestructuras desordenadas, el esparcimiento puede proporcionar retroalimentación coherente.

La característica principal de este tipo de láseres es la presencia de picos en su espectro de emisión, que al mismo tiempo es su principal diferencia con los láseres aleatorios incoherentes.

Las nanoestructuras aleatorias exhiben gran esparcimiento, el camino libre medio de transporte de los fotones es menor que el recíproco del vector de onda, esto es conocido como el criterio de Ioffe-Regel. En este régimen se produce localización de la luz equivalente a la localización de Anderson propuesta originalmente para cargas eléctricas.

Cuando la luz esparcida se propaga en bucles cerrados, la interferencia dentro del bucle conduce a ondas estacionarias con un alto grado de confinamiento. Lo que significa que la retroalimentación coherente permite resonancia espacial.

En nanoestructuras aleatorias con poca dispersión (con valores del vector de onda entre 10 y 10 000) es muy difícil de lograr la localización de Anderson.

1.4 Propiedades del ZnO

El creciente interés en el ZnO se debe a que es uno de los pocos óxidos metálicos que puede ser ópticamente transparente y eléctricamente conductor a la vez. Es ampliamente utilizado como electrodo en aplicaciones de celdas solares, baterías fotoquímicas, displays y muchos otros dispositivos opto-electrónicos [15]. Tiene una amplia brecha prohibida de 3.3 eV, por lo que es apto para aplicaciones optoelectrónicas de longitud de onda corta.

El rocío pirolítico ha sido utilizado para obtener películas de ZnO:Al con baja resistencia eléctrica y alta transparencia óptica, en diferentes sustratos y a diferentes temperaturas, para aplicaciones como óxidos conductores transparentes en pantallas

flexibles, celdas solares flexibles, diodos emisores de luz orgánicos (OLED's) y otros dispositivos optoelectrónicos flexibles que usan sustratos de plástico a bajas temperaturas de crecimiento ($\leq 360^{\circ}\text{C}$)[16]–[19] .

La luminiscencia del ZnO ha recuperado recientemente mucho interés gracias a su potencial en nuevas aplicaciones en fluorescencia a bajo voltaje, como displays de emisión de campo.[20]

En específico, la fotoluminiscencia de películas delgadas de ZnO, preparadas por la técnica de rocío pirolítico, ha sido estudiada en función de la temperatura del sustrato, el grosor de la película y el tratamiento térmico posterior. Al variar el grosor de la película (Figura 4), ha sido observado que la intensidad de la luminiscencia verde incrementa[21] Actualmente el origen de esta luminiscencia verde, centrada en 510nm aproximadamente, se desconoce. De acuerdo con estudios previos sobre ZnO se cree que ésta luminiscencia puede deberse a vacancias de oxígeno (defectos Schottky) sobre la superficie de los depósitos, o incluso se ha discutido que algunas impurezas (iones de Cu, etc.) también promueven la luminiscencia en el verde. Según los resultados de éste trabajo creemos se debe a los defectos generados al enfriarse las muestras después de ser fabricadas.

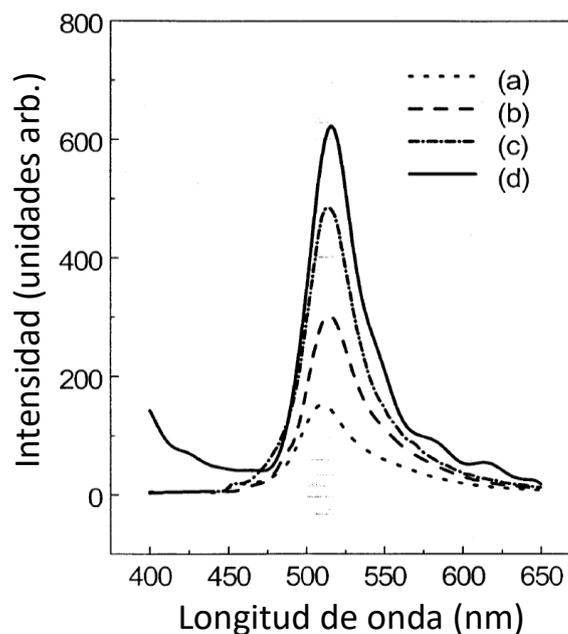


Figura 4 Espectro de fotoluminiscencia de películas de ZnO depositadas a 300°C con grosores de (a)100, (b)200, (c)300 y (d)400 nm respectivamente.[21]

Las transiciones ópticas en el ZnO han sido estudiadas por una gran variedad de técnicas experimentales tales como absorción óptica, transmisión, reflexión, foto reflexión, elipsometría espectroscópica, fotoluminiscencia, catoluminiscencia, calorimetría espectroscópica, etc.

La banda de conducción del ZnO en estructura wurzita está constituida por un orbital s, mientras que la banda de valencia está constituida por tres bandas tipo p. Por lo que el espectro de emisión y absorción es dominado por la transición desde estas tres bandas de valencia. Las transiciones de excitón libre desde la banda de conducción a estas tres bandas de conducción o viceversa son normalmente denotadas por A (hueco pesado), B (hueco ligero) y C (conocida como banda de campo cristalino).

Debido a su alta energía de unión de excitón (60 meV), el ZnO es de interés para el logro de emisión estimulada excitónica a temperatura ambiente, que ocurre a un umbral más bajo que en la recombinación de plasma electrón-hueco.

2. Antecedentes

En los últimos años se ha encontrado que el laseo aleatorio puede ser observado en varios tipos de estructuras desordenadas. Típicamente microesferas dispersadas, polvos nano cristalinos semiconductores o cristales porosos han sido utilizados como medios dispersores para láseres aleatorios. Como medio para la amplificación, se puede añadir un colorante o, en ocasiones, la estructura dispersora puede jugar este papel de medio de ganancia si es excitada, como es en el caso del ZnO. Para el ZnO se han estudiado numerosos casos donde se observa laseo aleatorio con emisión en el UV, desde polvos hasta películas delgadas, variando la estructura y el tamaño de partícula.

J. Fallert,[22] estudió polvos nano cristalinos de ZnO que pueden actuar como medio de ganancia y dispersión en un láser aleatorio, donde la emisión de luz puede ser fuertemente amplificada. Comparó las propiedades de luminiscencia de muestras con diferentes tamaños de partículas en el régimen de óptica lineal y no lineal. En el régimen de alta excitación, se observa laseo aleatorio en todas las muestras. Aquí, el umbral de emisión depende fuertemente de la distribución de tamaño en el conjunto. Los valores están en el rango del 10% y la luminiscencia del borde cercano está fuertemente influenciada por los tamaños de partícula. Además, en las muestras recocidas, el umbral para el laseo aleatorio podría reducirse considerablemente (Figura 5).

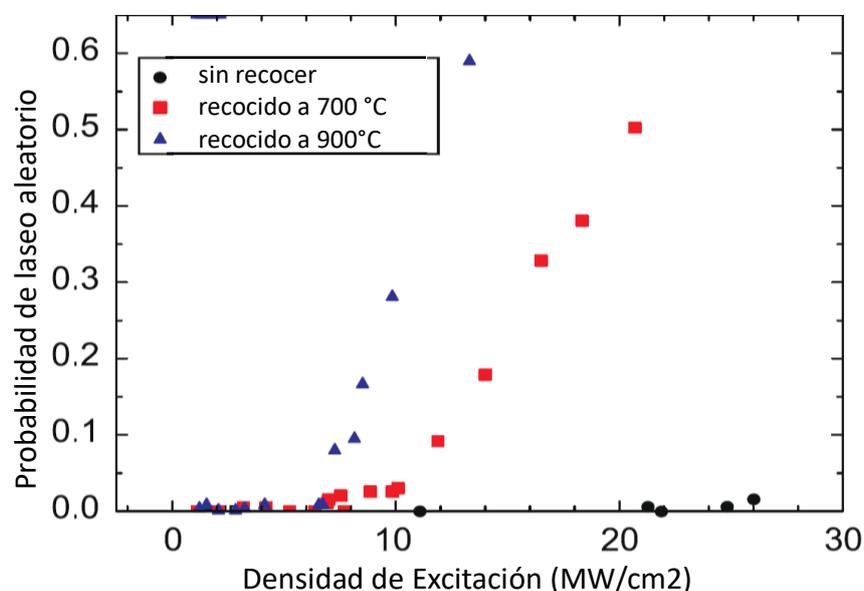


Figura 5 variación del umbral de laseo para muestras no recocidas, recocidas a 700 °C y recocidas a 900°C [22]

Se ha encontrado emisión estimulada por bombeo óptico a temperatura ambiente. Yefan Chen y colaboradores reportaron posible laseo aleatorio en muestras de ZnO crecidas por el método de Epitaxia de Haces Moleculares sobre sustratos de Al₂O₃ con grosores típicos de 1 μ m.[23]

Se han hecho además estudios de las propiedades fotoluminiscentes de películas de ZnO para diferentes tamaños de grano, y se ha obtenido el umbral de laseo. Además del estudio de la morfología de superficie y propiedades ópticas de las películas delgadas.[24]

3. Objetivos

General

Estudiar la emisión lineal y no lineal de películas delgadas de ZnO.

Particulares

Fabricar películas delgadas de ZnO controlando su espesor.

Estudiar la luminiscencia de las películas de ZnO depositadas.

Estudiar el laseo aleatorio en las películas delgadas de ZnO y la variación del umbral de laseo con respecto al espesor.

4. Metodología

4.1 Preparación de ZnO

Las películas de ZnO son depositadas por atomización ultrasónica a presión atmosférica, mediante un sistema de atomización implementado en el laboratorio. Se utilizó una solución precursora con concentración 0,1 M de acetato de zinc dihidratado [Zn (CH₃COO)₂ · 2H₂O] diluido en 7.3 partes de metanol anhidro, 2.5 partes de agua destilada y 0.3 partes de ácido acético. Esta solución se homogeniza a temperatura ambiente durante 10 minutos con un agitador magnético.

Los sustratos son trozos cuadrados de vidrio Corning de 1.2 × 1.2 cm², que se limpian antes de la deposición de la película, con un baño ultrasónico, primero con tricloroetileno, luego con acetona y finalmente con metanol. Cada uno de estos baños con una duración de 8 min. Los sustratos son calentados sobre una parrilla que flota en un baño de estaño a 400°C. El controlador de temperatura fue calibrado con la temperatura del baño de estaño para obtener las temperaturas informadas del sustrato. Se utiliza Nitrógeno de alta pureza como gas portador y director a velocidades de flujo fijas de 5.2 l / min y 0.65 l / min, respectivamente.

Para la deposición de cada película, se usa el mismo volumen (20 ml) de la solución de partida, donde se varían los tiempos de crecimiento de las películas para generar diferentes espesores. Los tiempos utilizados van desde 40 s hasta 15 min.

El sistema de crecimiento se muestra en la Figura 6.



Figura 6 Sistema de crecimiento de rocío pirólítico por pulverización ultrasónica

Se encontró que, de un día a otro, las transmitancias de las películas variaban al mantener constante el tiempo de crecimiento, y que, en el mismo día, al crecer muestras con el mismo tiempo de crecimiento, se obtuvieron transmitancias prácticamente iguales, por lo que solo fueron comparables las muestras crecidas en el mismo día a diferentes tiempos. Se cree que estas variaciones en la transmitancia entre diferentes días de crecimiento se deben al poco control que se tiene en el flujo de arrastre, ya que la válvula utilizada para controlarlo no cuenta con la resolución suficiente.

4.2 Microscopía

Las películas sintetizadas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), para determinar el tipo de estructura de los óxidos, su morfología, el grosor de las películas y la dependencia de la morfología con el grosor.

Para poder realizar estos análisis, fue necesario cortar las muestras en dimensiones más pequeñas con un cortador de vidrio, para poder ingresarlas al microscopio, tanto paralelas al lente del microscopio, para el análisis de la superficie, como de canto para la medida del grosor de la muestra. Por ello fue necesario medir primero las propiedades ópticas de las películas antes de ingresarlas al microscopio, puesto que la medida del umbral de láser aleatorio es dependiente del área de la muestra, que se verá en estudios posteriores.

Por medio de las micrografías obtenidas se calculó el tamaño de partícula así como su área promedio por medio del software de imageJ y aproximando a una distribución normal las mediciones obtenidas.

Se hicieron análisis elementales por espectroscopía de electrones dispersados (EDS), para comprobar la presencia del ZnO de las muestras y la presencia de algunos contaminantes.

4.3 Propiedades ópticas

4.3.1 Transmitancia

Para medir la transmitancia de las muestras se utilizó una lámpara que emite en el rango de 210 nm a 1530 nm. Se guió la luz de ésta, normal a la muestra, por medio de una fibra óptica y se recaudó la luz después de interactuar con la muestra con la ayuda de una

fibra óptica colineal a la primera, como se muestra en la Figura 7. La luz recolectada por la segunda fibra es analizada por un espectrómetro marca Ocean Optics. Este arreglo permite medir la luz que se envía a la muestra, así como la luz que logra atravesarla después de interactuar con ella.

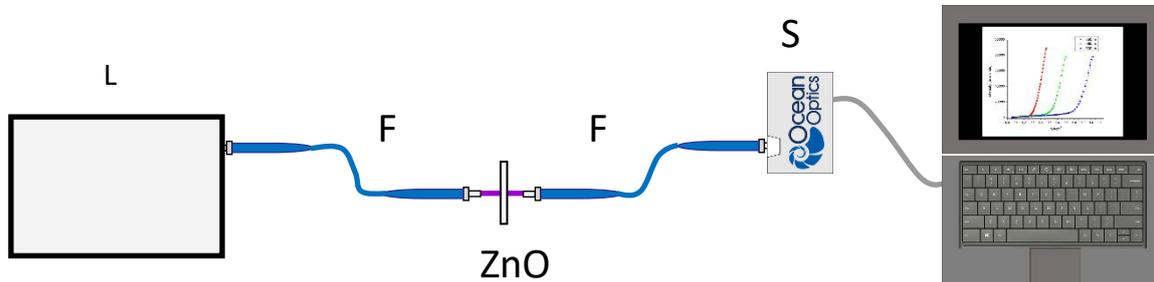


Figura 7 Esquema del arreglo experimental utilizado para obtener el espectro de transmitancia.

Con los espectros obtenidos es posible calcular la transmitancia de la muestra al dividir la intensidad de luz transmitida entre la intensidad de luz que se envía, es decir:

$$\%T_{\lambda} = \frac{S_{\lambda} - D_{\lambda}}{R_{\lambda} - D_{\lambda}} \times 100\%$$

Donde S es el espectro de luz transmitida por la muestra, D es el espectro a oscuras (con la lámpara apagada) y R es el espectro de luz enviada a la muestra.

Primero se obtiene R al medir el espectro de un sustrato sin crecimiento, pues sólo nos interesa saber la transmitancia de la película delgada y no del conjunto vidrio-película; a este espectro también se le llama espectro de referencia. El software Ocean View guarda este espectro para poder calcular después la transmitancia.

Ya obtenido R se puede medir una muestra con ZnO, conforme al arreglo experimental mencionado anteriormente. El software OceanView obtiene el espectro de transmitancia con los cálculos correspondientes.

4.3.2 Luminiscencia

La luminiscencia de las películas se revisa cualitativamente con una lámpara ultra violeta, de 4 Watts, con una longitud de onda de 254 nm, al salir del sistema de crecimiento, como se muestra en la Figura 8



Figura 8 Prueba cualitativa de luminiscencia de las películas de ZnO.

Para observar y caracterizar la luminiscencia de las muestras se ocuparon 2 métodos distintos de análisis, uno para observar el espectro de luminiscencia espontánea de la muestra, y otro para observar y medir las emisiones estimuladas de la misma.

Para analizar la emisión espontánea el proceso consistió en excitar la muestra con un haz enfocado de un láser continuo a 325 nm de longitud de onda. El espectro de luminiscencia se observó con un espectrómetro Ocean Optics con la ayuda de una fibra óptica colocada a 45° de la muestra respecto a su eje normal.

Para el análisis de emisión estimulada se midió la luminiscencia de las películas excitando con pulsos de 355 nm y 26 ps provenientes del tercer armónico de un láser Nd:YAG. El primer arreglo experimental que se utilizó para llevar a cabo las mediciones con 355 nm se muestra en la Figura 9.

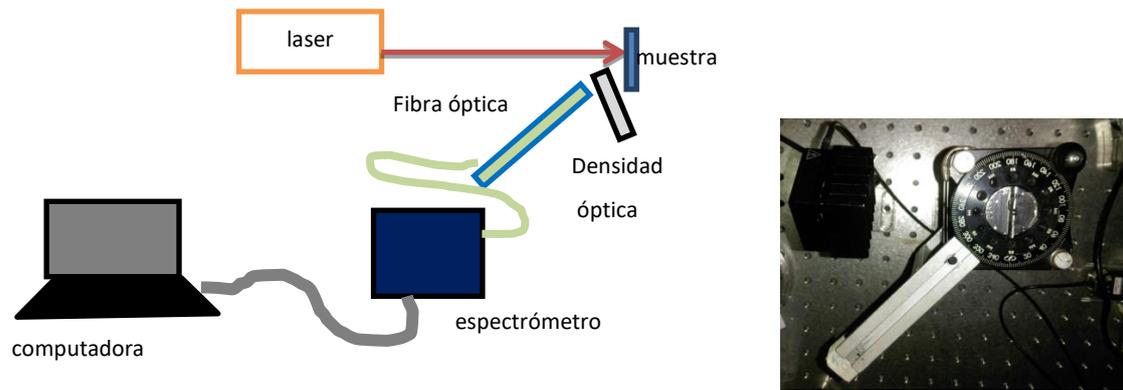


Figura 9 Arreglo experimental para la medición de luminiscencia

En este arreglo experimental, el haz de 355 nm incide perpendicular a la muestra, a mitad de camino se ubicó una base para poder colocar y quitar el detector de energía cuando se requiera.

Se establecieron los siguientes pasos para la medición: primero se mide la energía irradiada, se toman 100 mediciones y promediándolas, posteriormente se retira el medidor para dejar el camino libre al haz para incidir en la muestra. La fibra óptica se ubicó a 45° con respecto a la normal, pues en esta posición se encontró un máximo de emisión de la muestra, para luego analizar su espectro de luminiscencia. Igualmente se promedian 100 espectros y se guarda el espectro promedio para ser analizado posteriormente. Se calculan los promedios pues la energía de los pulsos del láser varía con el tiempo debido a la temperatura ambiente, alineación, humedad, entre otros factores. Estos cambios de quitar y poner el detector de energías hacen de las mediciones muy tardadas (entre 4 y 5 horas por muestra), además, generalmente la energía promedio del láser varía con el tiempo, como se acaba de mencionar, lo que genera una desviación estándar alta en las mediciones y por lo tanto poca precisión en las mediciones finales.

Debido a este problema, se buscó agilizar el experimento al relacionar automáticamente la medición de energía con su espectro asociado, con lo que se evitó así el cálculo de promedios. Para lograr esto, se utilizó como divisor de haz un porta muestras de microscopio óptico. Así el haz puede alcanzar simultáneamente al detector de energías y a la muestra analizada. En la Figura 10 se muestra el arreglo experimental.

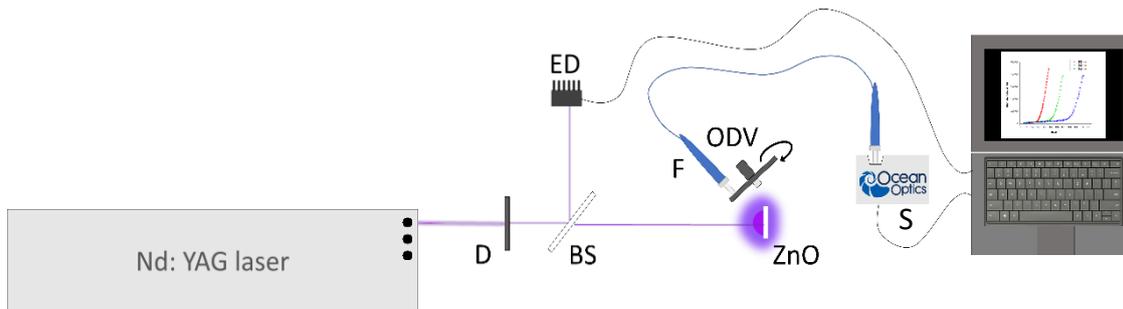


Figura 10 Desarrollo experimental para caracterizar la emisión láser de las muestras; D (diafragma), BS (divisor de haz), ED (fotodiodo), F (fibra óptica), ODV (densidad óptica variable), S (espectrómetro).

En este arreglo experimental, la salida a 355 nm se pasa primero por un diafragma para variar el área del haz que llegará a la muestra, después llega al divisor de haz para dirigirlo tanto al detector como a la muestra y se detecta el espectro de luminiscencia con una fibra a 45° respecto a la normal de la muestra. Se ubicó una densidad óptica variable circular de Thorlabs entre la fibra y la muestra, ya que, después de cierta intensidad de excitación, el espectrómetro se saturaba.

Se desarrolló un programa donde se pudieran controlar tanto el medidor de energía como el espectrómetro, así como poder hacer las conversiones de la densidad óptica variable y la relación entre mediciones. Esto fue logrado por medio del software Labview, puesto que este software permite comunicarse vía comunicación serial (protocolo RS232) con el detector de energías y existen librerías para la comunicación con el espectrómetro Ocean Optics.

Al poder hacer esta asociación, se eliminó el error de estadística de las 100 mediciones y se agilizó la medición, de 4 horas a 5 minutos aproximadamente, además de obtener muchas más mediciones en un tiempo mucho menor, sólo se tiene el error asociado a

los instrumentos de medición y al arreglo experimental. En la

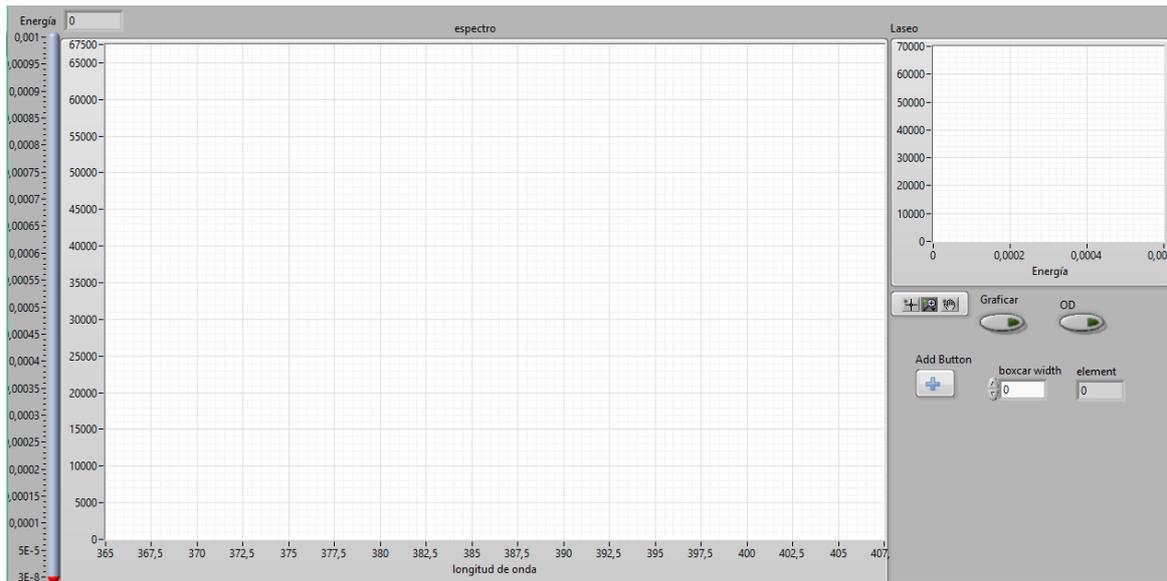


Figura 11 se muestra la interfaz del programa diseñado para el experimento.

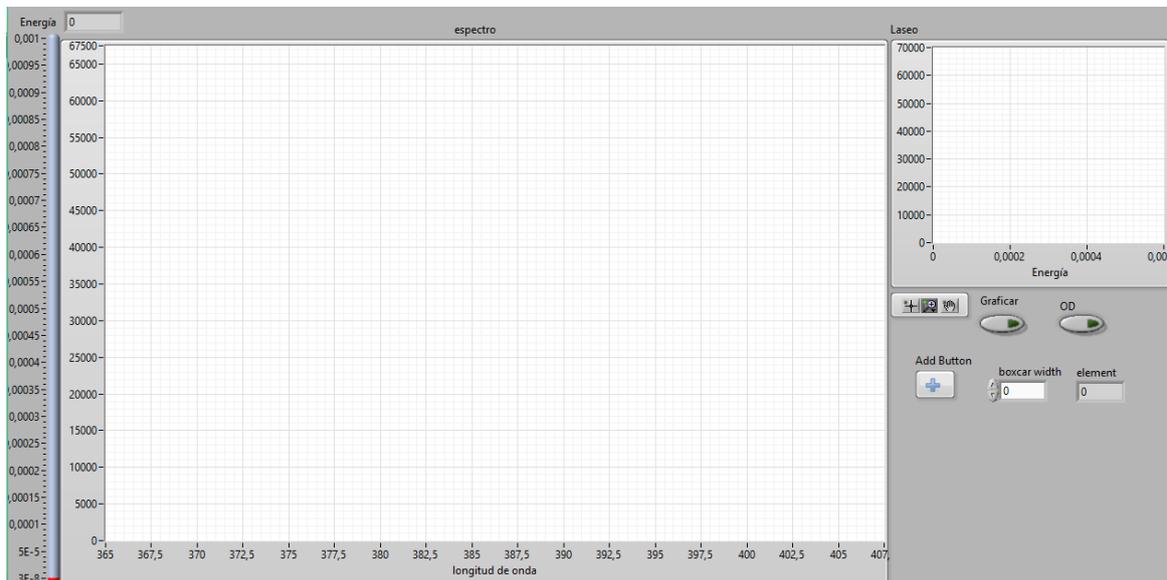


Figura 11 Interfaz del programa de medición de las muestras

Sin embargo, se descubrió que el portaobjetos de microscopio no soportaba altas energías puesto que su relación de reflectancia contra transmitancia variaba con el uso, y a falta de un divisor de haz para muy alta energía, se optó por volver a cambiar el arreglo experimental.

Se decidió obtener la energía de excitación de manera indirecta por medio del haz de salida del láser a 1064 nm, ya que al ser los 2 haces parte del mismo láser, están relacionadas sus energías por medio de una curva, a la que llamaremos curva de calibración, que relacionara la energía de la salida a 355 nm (que llega a la muestra) con la energía de la salida a 1064 nm. Así, por medio de esta curva y aproximando su ecuación por mínimos cuadrados, se puede conocer la energía aproximada del haz a 355 nm con la medición de la salida a 1064 nm.

Para obtener la curva de calibración se utilizaron 2 detectores de energía, al tomar los datos, uno a la salida de 1064 y otro en la salida de 355 nm, como se muestra en la Figura 12.

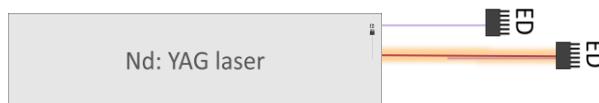


Figura 12 Arreglo para medir curva de calibración.

Se desarrolló el software necesario para relacionar las dos mediciones en tiempo real, al conectar los dos detectores a una computadora y guardar pares ordenados en un archivo de texto donde el eje x corresponde a las energías medidas de 1064 nm y el eje y a las energías medidas a 355 nm. En la Figura 13 se muestran los datos medidos junto con la aproximación calculada en Origin®, al utilizar una regresión lineal por mínimos cuadrados, se obtiene la siguiente aproximación de la curva:

$$I_{355} = 13.4764I_{1064}^{2.17383}$$

Donde I_{355} e I_{1064} son las intensidades a 355 y 1064, medidas en mJ, respectivamente.

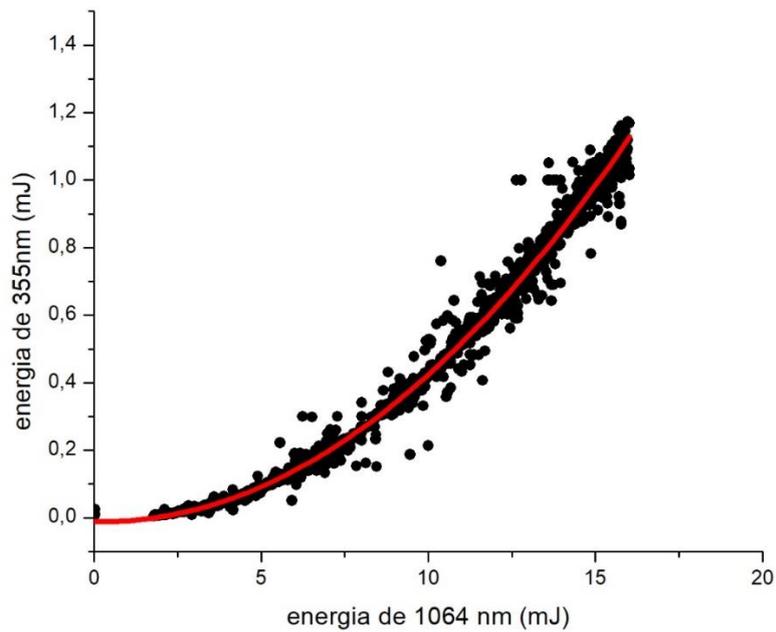


Figura 13 Curva de calibración obtenida

Así finalmente, se midió el laseo del pico de emisión de la brecha prohibida del ZnO (389 nm aproximadamente), al irradiar igualmente con una longitud de onda de 355 nm, con un láser pulsado Nd: YAG, al hacer el seguimiento del máximo valor de la emisión a 389 nm, al variar las energías del láser, y graficar posteriormente el valor máximo de luminiscencia de la brecha prohibida respecto a la densidad de energía incidente. Para el cálculo de la densidad de energía incidente se dividieron las mediciones obtenidas por el programa entre el área de excitación definida por la apertura del diafragma.

Todas estas mediciones se hicieron con un espectrómetro Ocean Optics y una fibra de 300 μm para la medición del laseo. Con base en estas mediciones se calculó el umbral de laseo al aproximar rectas en la sección de cambio de pendiente. Estos datos son después re-escalados multiplicando por el factor correspondiente según la curva de calibración obtenida.

5. Resultados y Discusiones

5.1 Microscopía Electrónica de Barrido.

Las muestras sintetizadas fueron analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido en el laboratorio central de microscopía del IF UNAM. Lo que permitió conocer su morfología, así como el espesor de la película delgada.

Al variar el tiempo de crecimiento de las películas de ZnO se logran espesores de 100 nm hasta 1 μ m aproximadamente, con tiempos entre 40 seg y 15 min, respectivamente.

Estos espesores fueron medidos por medio de procesamiento de imágenes de microscopía Figura 14.

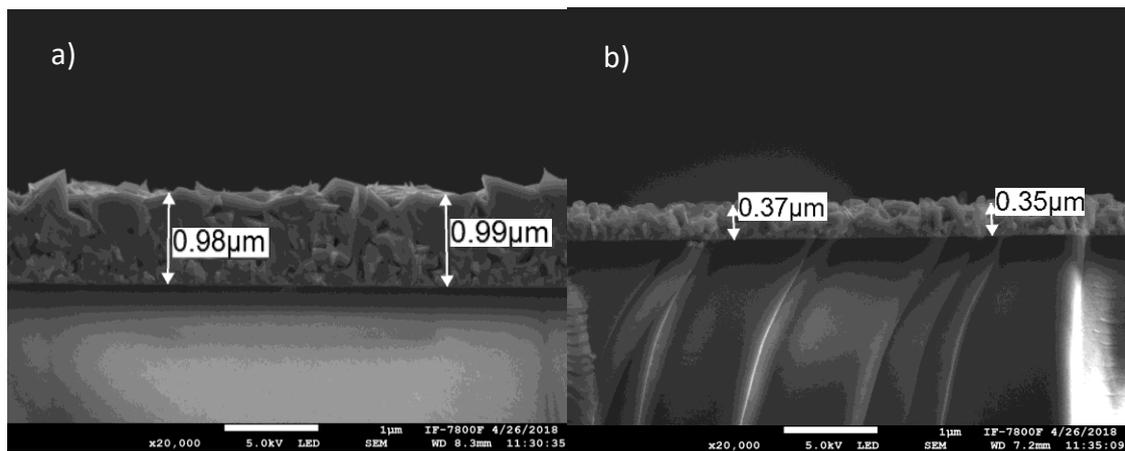
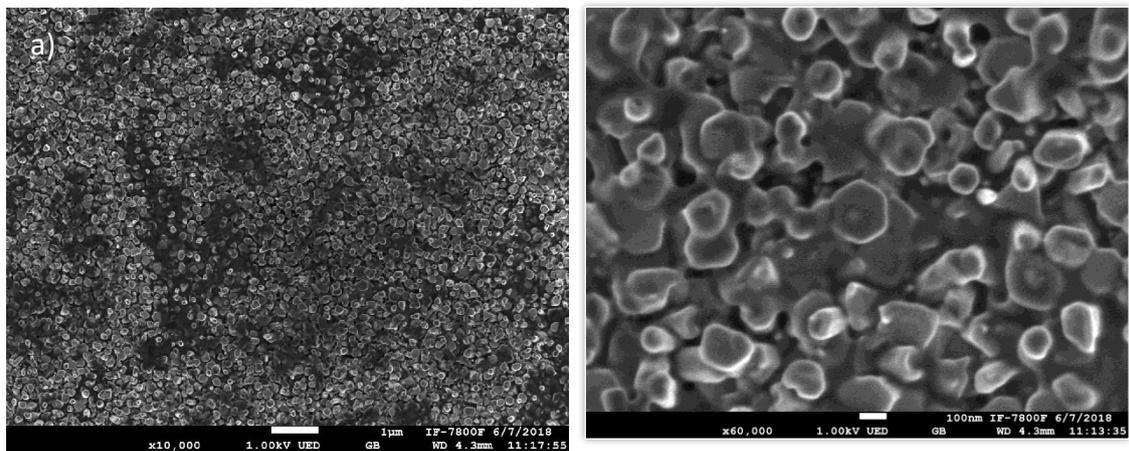


Figura 14 Sección transversal de las muestras para a) 15 minutos o b) 5 minutos de crecimiento

En general se obtuvieron morfologías dependientes del espesor de la película delgada, que empiezan por granos asimétricos los cuales aumentan de tamaño hasta formar estructuras de obleas hexagonales, como se muestra en la Figura 15.



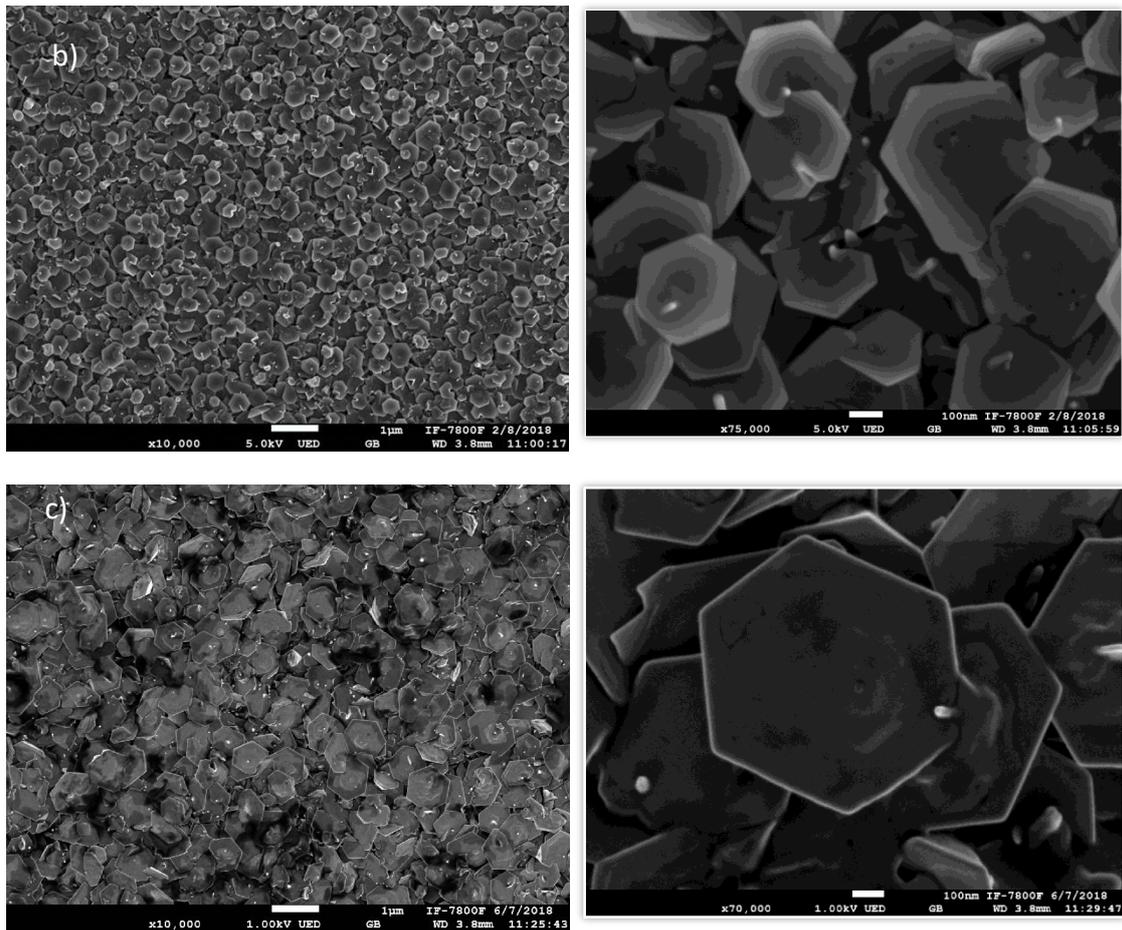


Figura 15 Imágenes de SEM de muestras con espesores de a) 350 nm, b) 580 nm y c) 830 nm, respectivamente. A una escala de 1 μ m (barra blanca) y 100 nm en las ampliaciones.

Se observa en las imágenes de los cortes transversales cómo el crecimiento comienza con granos pequeños que se acumulan y forman obleas cada vez más grandes hasta conseguir una forma hexagonal. En general se tiene una distribución uniforme de los tamaños de oblea.

Con la ayuda de ImageJ se obtuvo una distribución del tamaño de partícula y área promedio de éstas para cada espesor como se muestra en la Figura 16.

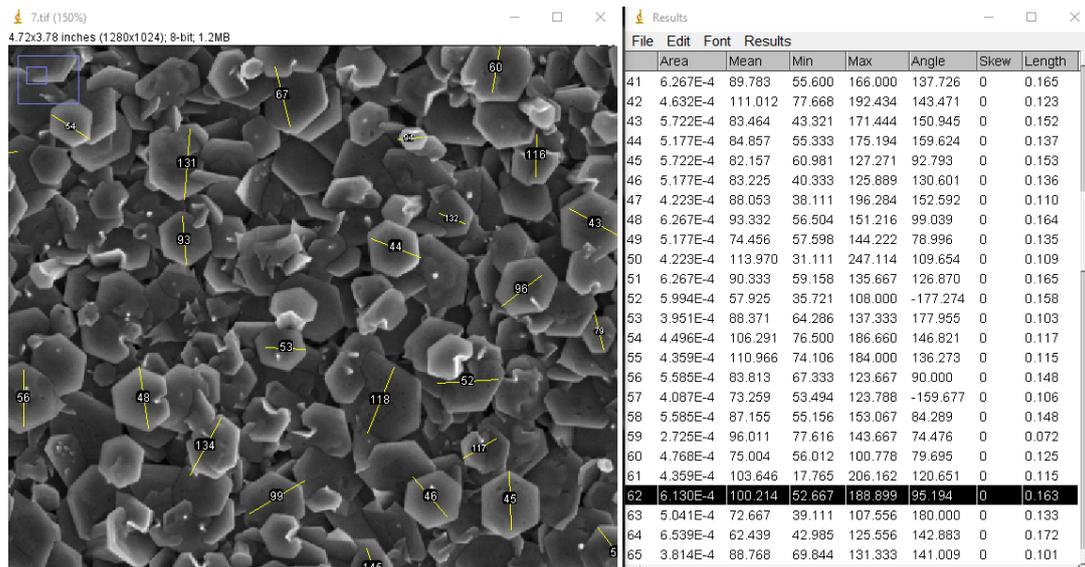


Figura 16 Uso de ImageJ para la medición del tamaño de partícula y su área promedio, en la imagen se muestra para una película de grosor de 580 nm y las mediciones en unidades de micrómetros

Con los datos de ImageJ se aproximó con el software de OriginLab una distribución normal para calcular tanto el tamaño de partícula como el área promedio de las mismas, en la Figura 17 se puede observar la distribución obtenida para la muestra de 530 nm.

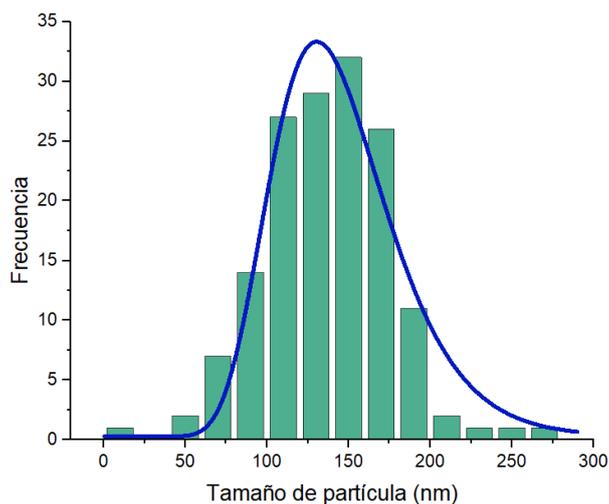


Figura 17 Mediciones de tamaño de partícula y distribución normal aproximada para la muestra de 530 nm

Se sabe además que de una distribución normal se puede obtener la media cuya ecuación es:

$$\langle D \rangle = D_0 e^{-\frac{\sigma^2}{2}}$$

Donde D_0 es el valor máximo en la distribución y σ es la desviación estándar, ambos obtenidos de OriginLab al hacer la aproximación. De igual manera se contaron el número

de partículas por micrómetro cuadrado para obtener la densidad de partícula y poder obtener el camino libre medio $l_s = \frac{1}{pa_s}$, donde p es la densidad de partículas por unidad de área y a_s es el tamaño de partícula. En la tabla se muestran los cálculos de tamaños promedios, densidades y caminos libres medios para las muestras de 350 nm, 580 nm y 830 nm de grosor.

Grosor (nm)	a_s Tamaño de partícula (nm)	p Densidad de partículas por μm^2 (μm^{-2})	l_s Camino libre medio (nm)
350	45.76	31.3	698.18
580	135.22	17.2	429.96
830	279.94	2.5	1428.87

Tabla 1 Cálculo de camino libre medio

Ahora puesto que todos los tamaños de partícula son menores a la longitud de onda de excitación (355 nm), podemos aproximar el esparcimiento por teoría de Mie. Esto hace que quizá encontremos una emisión coherente. Además, puesto que los caminos libres medios de todas las muestras son mayores que la longitud de onda incidente (y menores que la longitud de la muestra que es de 1 cm), nos encontramos en el régimen de dispersión difusa.

Se obtuvieron los siguientes resultados del análisis elemental de las películas.

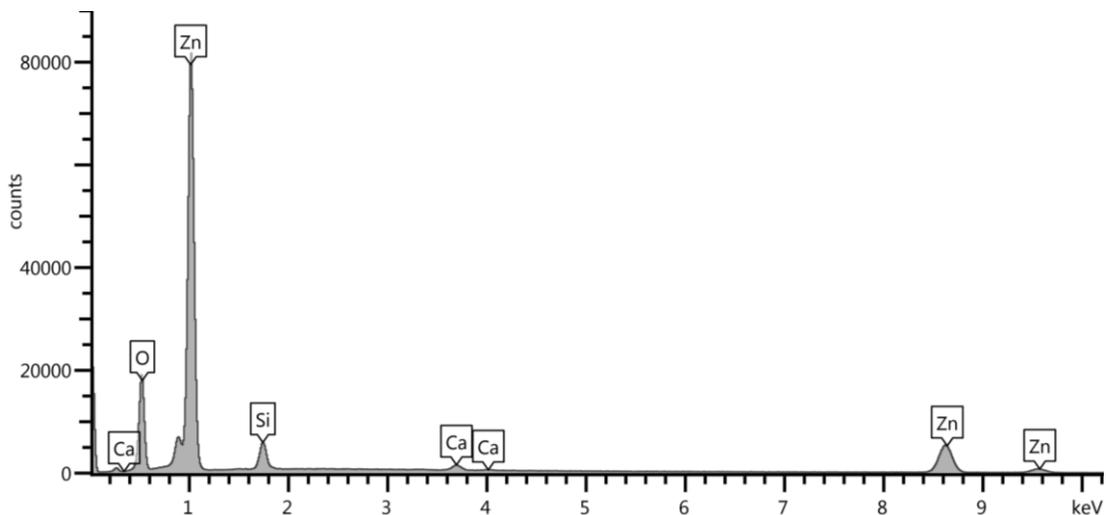


Figura 18 Espectro EDS de una de las muestras analizadas

Se observan picos de Oxígeno (19.06%), Zinc (75.10%), Si (4.57) y Ca (1.27%). Los dos picos de mayor intensidad son precisamente de Zinc y de Oxígeno, los cuales coinciden

con espectros ya reportados de ZnO por Ravish Majithia y colaboradores [25]. Tanto los picos de Silicio como de Calcio corresponden al vidrio en el cual se han crecido las películas ya que el haz de electrones logra penetrar hasta el.

5.2 Transmitancia

Los espectros obtenidos de transmitancia mostraron como era de esperarse que, a mayor grosor de película, menor transmitancia. Se observa que partir de aproximadamente 390 nm en todas las muestras, la transmitancia es prácticamente nula, es decir, existe alta absorción de luz para longitudes de onda mayores a esa, lo cual coincide con la brecha prohibida del material. En la Figura 19 se muestran los espectros de transmitancia de las muestras analizadas.

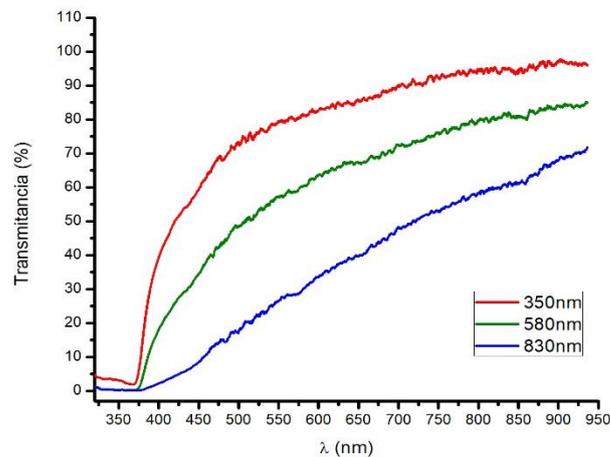


Figura 19 Espectros de transmitancia para 3 diferentes espesores de película.

Este fenómeno puede explicar el color característico de las películas delgadas, donde películas con espesores muy pequeños son prácticamente transparentes y se comienzan a ver de un color perla cada vez mayor al aumentar el espesor de la película.

5.3 Luminiscencia

Se obtuvo el espectro de luminiscencia que se muestra a continuación, para una película de 350 nm de espesor.

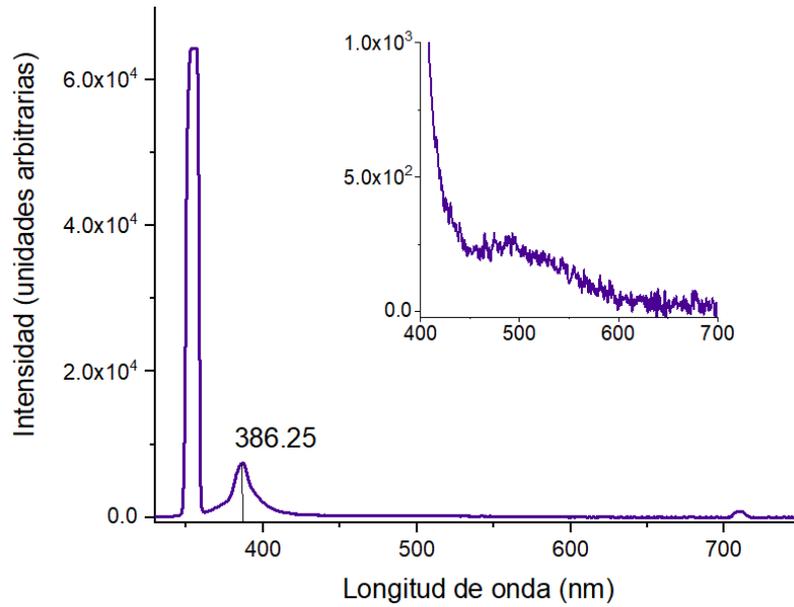


Figura 20 Espectro de luminiscencia excitando a 355nm se observa el pico de luminiscencia correspondiente a la brecha prohibida del ZnO a 386.25 nm. En el acercamiento la banda de luminiscencia centrada aproximadamente en 500 nm.

En el espectro se observa el pico de 355 nm del bombeo del láser con el que se excita, y al hacer un acercamiento, la luminiscencia del gap del material centrada en 386.25 nm. Finalmente, al observar detenidamente se logra distinguir una pequeña banda centrada aproximadamente 500 nm.

Esta banda de luminiscencia se logra observar mejor con el láser continuo al excitar con 325 nm, observado en la Figura 21.

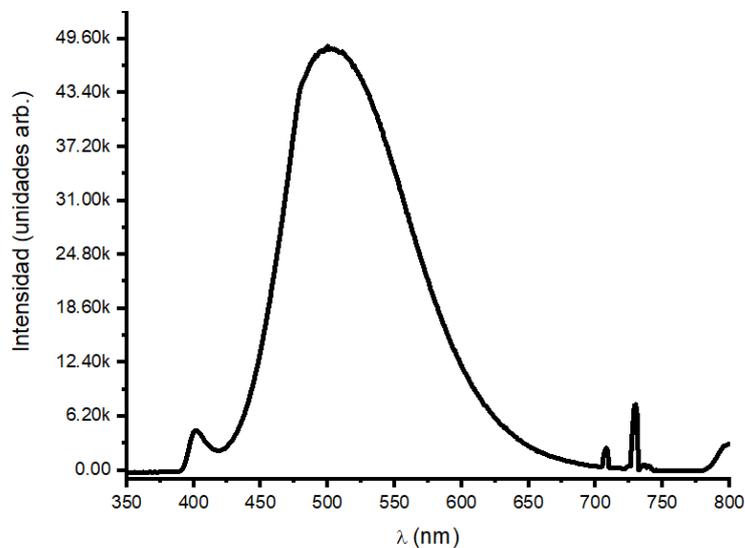


Figura 21 Espectro de luminiscencia de la película con grosor de 350nm excitando a 325nm.

En este espectro se distingue que el pico de luminiscencia del gap con respecto al de color verde es mucho menor. Este cambio brusco en las relaciones de los picos del gap y el verde parece estar relacionado por la naturaleza de la excitación. Se ha reportado ampliamente la luminiscencia centrada en verde del ZnO [26]–[29]. Esta emisión se cree que se debe a los defectos generados por vacancias de Oxígeno en la estructura cristalina del ZnO.

Con respecto a las mediciones del laseo de las muestras, se obtuvieron rectas que cambian bruscamente de pendiente después de cierta cantidad de energía irradiada. En la Figura 22 se muestran las gráficas obtenidas de muestras con diferentes espesores.

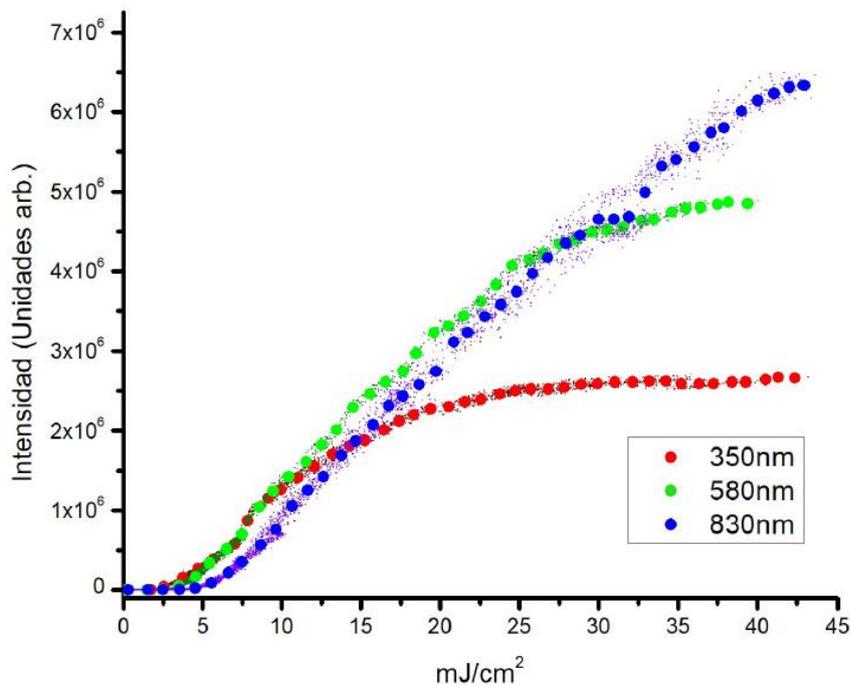


Figura 22 Gráficas donde se observa el efecto de laseo para diferentes espesores de película

Al hacer un acercamiento a la Figura 22, se puede notar el cambio del umbral en el que la emisión de las muestras aumenta considerablemente, de forma que es posible aproximar una recta y buscar su intersección con el eje de energía de bombeo, para así obtener el umbral de laseo.

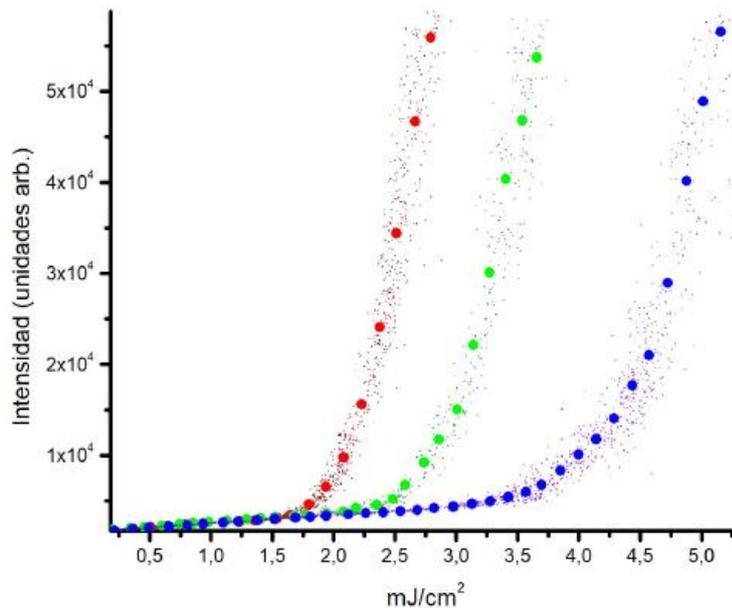


Figura 23 Cambio del umbral de laseo respecto al espesor de película

En la siguiente tabla se muestran algunas mediciones para las tres películas delgadas mostradas anteriormente.

Grosor (nm)	Umbral de laseo (mJ/cm ²)	emisión final (nm)	Intensidad (x10 ⁶)	
			Máxima	saturación
350	3,164	390,20	2,713	2,585
580	3,721	391,66	4,880	4,800
830	5,530	390,93	6,492	6,492

Se observa que a mayor espesor de película el umbral de laseo aumenta, además de obtener diferentes niveles de saturación. Para películas con grosor pequeño se consigue la saturación mucho antes que para películas con mucho grosor.

El cambio en el umbral de laseo puede ser explicado con el cambio en el tamaño de partícula, pues para tamaños más pequeños la luz es esparcida por un mayor número de partículas y éstas a su vez al ser más, están distribuidas aleatoriamente en mayor grado, lo que conlleva a aumentar el tiempo en el que se encuentra la luz dentro del medio antes de poder escapar, y por tanto es ligeramente más sencillo conseguir la inversión de población necesaria para conseguir la emisión estimulada.

Al medir los espectros de luminiscencia se encontró que el gap tiene un corrimiento hacia el rojo en la longitud de onda donde se encuentra el máximo pico de luminiscencia, como se observa a continuación.

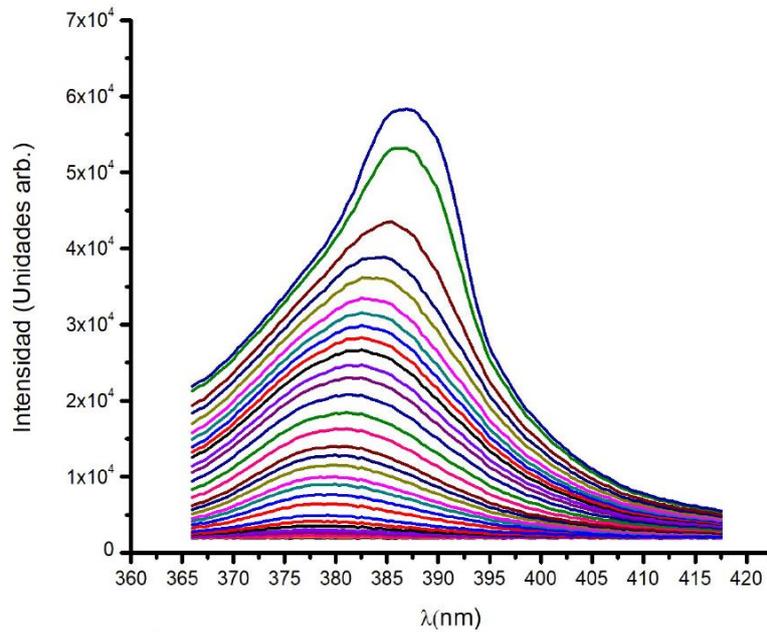


Figura 24 Corrimiento de la longitud de onda donde se encuentra el máximo de luminiscencia

El comportamiento claramente muestra cómo después del umbral de laseo, el corrimiento del máximo en luminiscencia es cada vez menor y tiende aproximadamente al mismo valor para cualquier muestra. Además, en el espectro se observa solo un pico de luminiscencia sin picos delgados debidos a interferencia dentro del material, esto puede ser debido a que nos encontramos en el régimen de dispersión difusa y es muy poco probable obtener las interferencias que se generan por caminos cerrados dentro del material, ya que para éstos es necesario contar con un alto grado de localización de la luz.

Esto llevo a analizar el cambio en el FWHM del pico de luminiscencia UV con respecto al bombeo. En la Figura 25 se observa como disminuye drásticamente para llegar aproximadamente a un ancho entre 4 y 5 nm.

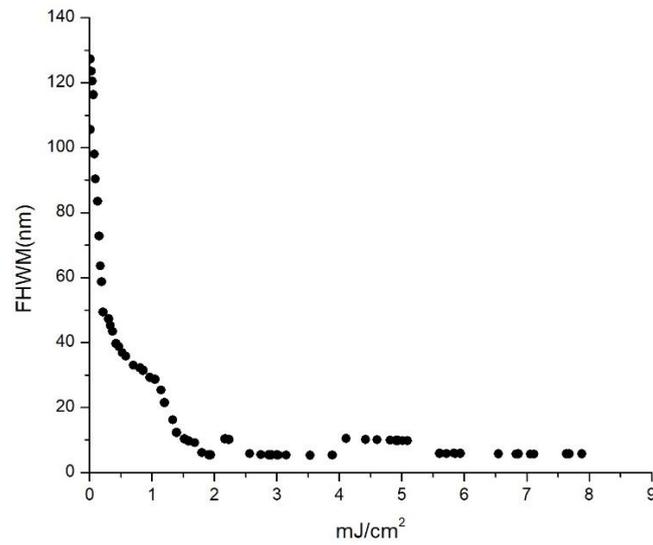


Figura 25 Cambio del FWHM con el bombeo

Esta caída brusca del FWHM es característica de un láser, que unida con el aumento de emisión abrupto, muestra la generación de emisión estimulada por parte del ZnO, que junto con el régimen de dispersión difusa y la ausencia de picos de interferencia se deduce que se obtuvo un laseo aleatorio incoherente.

6. Conclusiones y Perspectivas.

- Se fabricaron películas delgadas de ZnO por el método de rocío pirolítico, y se varió su espesor con sólo cambiar el tiempo de crecimiento, con lo que se obtuvieron espesores entre 100 nm y 1µm para tiempos entre 40 seg y 15 min de depósito, respectivamente. El método de crecimiento es de muy baja reproducibilidad al cambiar de condiciones completamente de un día a otro, por lo que se recomienda fabricar y analizar “paquetes” de películas que sean crecidas el mismo día. Además, se cree que ésta baja reproducibilidad se debe al poco control que se tiene del flujo de arrastre ya que la válvula que se ocupa actualmente no cuenta con la resolución suficiente para esta tarea. Se recomienda cambiar la válvula por una más fina o buscar otro método para controlar el flujo de arrastre ya que nunca se pudo saber si se usó el mismo flujo en todos los experimentos.
- Se obtuvieron obleas hexagonales de ZnO con una distribución uniforme a lo largo de toda la superficie, lo cual mejoró la aleatoriedad de éstas y propició así el fenómeno de laseo aleatorio.
- Se encontró que el umbral de laseo aleatorio es directamente proporcional al espesor de la película delgada.
- El método de fabricación de rocío pirolítico, a pesar de tener poca reproducibilidad del espesor, es poco costoso y permite lograr películas de ZnO con un buen grado de aleatoriedad en la dirección de sus partículas.
- El ZnO tiene una emisión muy alta de laseo aleatorio que puede ser ocupada para futuras aplicaciones.

Trabajo a Futuro

- Mejorar el equipo para el crecimiento de las películas, pues era complicado controlar el flujo de arrastre por falta de válvulas con buena precisión para rangos de flujo bajos.
- Buscar otro método para la medida del grosor de la película delgada, pues el método por medio de imágenes SEM es muy tardado, además de la necesidad de destruir las muestras para poder analizarlas.

- Calcular experimentalmente el camino libre medio para determinar el régimen de localización en el que se encuentran las películas delgadas con mayor precisión.

7. Bibliografía

- [1] Ü. Özgür *et al.*, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, pp. 1–103, 2005.
- [2] A. Janotti and C. G. Van De Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 72, no. 12, 2009.
- [3] D. M. Bagnall *et al.*, “Optically pumped lasing of ZnO at room temperature,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 17, pp. 2230–2232, 1997.
- [4] H. Cao *et al.*, “Spatial confinement of laser light in active random media,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 24, pp. 5584–5587, 2000.
- [5] V. Gupta and K. Sreenivas, “Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures,” *Zinc Oxide Bulk, Thin Film. Nanostructures*, pp. 85–174, 2006.
- [6] J. B. Mooney and S. B. Radding, “Spray Pyrolysis Processing,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 12, no. 1, pp. 81–101, 1982.
- [7] L. J. Gauckler, “Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis,” no. March 2005, pp. 103–104, 2015.
- [8] G. L. Griffin, “Aerosol Processing of Materials By Toivo T. Kodas and Mark J. Hampden-Smith (Superior Micropowders, Albuquerque, NM). Wiley-VCH: New York. 1999. xxx + 656 pp. \$175.00. ISBN 0-471-24669-7.” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 14, pp. 3565–3565, 2002.
- [9] J. C. Langlet, M., Joubert, *The Pyrosol Process or the Pyrolysis of an Ultrasonically Generated Aerosol*. Oxford, 1993.
- [10] M. B. SORDO, “PROPIEDADES DE AISLAMIENTO ELÉCTRICO DEL ÓXIDO TERNARIO ZrAlO PREPARADO POR ROCÍO PIROLÍTICO.” UNAM, 2007.
- [11] A. E. Siegman, *Lasers / Anthony E. Siegman*. 1986.
- [12] D. R. Paschotta, “RP Photonics Encyclopedia,” *RP Photonics Consulting GmbH*, 2012. .

- [13] H. Cao, "Review on latest developments in random lasers with coherent feedback," *J. Phys. A. Math. Gen.*, vol. 38, no. 49, pp. 10497–10535, 2005.
- [14] V. S. Lethokov, "GENERATION OF LIGHT BY A SCATTERING MEDIUM WITH NEGATIVE RESONANCE," *Opt. Express*, 2017.
- [15] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, "Transparent conductors-A status review," *Thin Solid Films*, vol. 102, no. 1, pp. 1–46, 1983.
- [16] W. A. MacDonald, "Engineered films for display technologies," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 1, pp. 4–10, 2004.
- [17] S. Fernández and F. B. Naranjo, "Optimization of aluminum-doped zinc oxide films deposited at low temperature by radio-frequency sputtering on flexible substrates for solar cell applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 2, pp. 157–163, 2010.
- [18] C. Guillén and J. Herrero, "TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 1, pp. 1–17, 2011.
- [19] G. Socol *et al.*, "Pulsed laser deposition of transparent conductive oxide thin films on flexible substrates," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 260, no. 23, pp. 42–46, 2012.
- [20] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 403, no. 1996, p. 403, 1995.
- [21] K. H. Yoon and J. Y. Cho, "Photoluminescence characteristics of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique," *Mater. Res. Bull.*, vol. 35, no. 1, pp. 39–46, 2000.
- [22] J. Fallert, R. J. B. Dietz, M. Hauser, F. Stelzl, C. Klingshirn, and H. Kalt, "Random lasing in ZnO nanocrystals," *J. Lumin.*, vol. 129, no. 12, pp. 1685–1688, 2009.
- [23] Y. Chen, N. T. Tuan, Y. Segawa, H. J. Ko, S. K. Hong, and T. Yao, "Stimulated emission and optical gain in ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy with buffers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 11, pp. 1469–1471,

2001.

- [24] and J. A. R. E. D. R. Martínez, E. V. G. Ramírez, S. A. R. López, E. Viguera-Santiago, "ZnO Films Photoluminescence and Nonlinear Optical Properties," *Front. Opt.*, 2016.
- [25] R. Majithia, J. Speich, and K. E. Meissner, "Mechanism of generation of ZnO microstructures by microwave-assisted hydrothermal approach," *Materials (Basel)*, 2013.
- [26] M. Patricia, "Síntesis de ZnO Nanoestructurado con Propiedades Luminiscentes Synthesis of ZnO Nanostructured with Luminiscent Properties," vol. 37, no. 1, 2016.
- [27] P. A. Rodnyi and I. V. Khodyuk, "Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review)," *Opt. Spectrosc.*, vol. 111, no. 5, pp. 776–785, 2011.
- [28] B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, "Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 7, pp. 943–945, 2001.
- [29] H. S. Kang, J. S. Kang, J. W. Kim, and S. Y. Lee, "Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 3, pp. 1246–1250, 2004.