



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES
MATERIALES ELECTRÓNICOS

**DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDOS METÁLICOS DOPADOS POR EL MÉTODO DE LÁSER PULSADO
DE DOBLE PULSO**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
MÓNICA ESTEFANÍA MARTÍNEZ SAUCEDO

TUTOR PRINCIPAL
DRA. ROSALBA CASTAÑEDA GUZMÁN
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA
DR. ALEJANDRO CRESPO SOSA
INSTITUTO DE FÍSICA

CIUDAD DE MÉXICO, ABRIL, 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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón
Secretario: Dr. Francisco Manuel Sánchez Arévalo
Vocal: Dra. Rosalba Castañeda Guzmán
1er. Suplente: Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro
2o. Suplente: Dr. Roberto Ysacc Sato Berrú

La tesis se realizó en Instituto de Ciencias Aplicadas, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dra. Rosalba Castañeda Guzmán

Para mis hermanos, Nancy y Fernando, porque en los momentos en los que se requiere la mayor concentración, siempre saben cómo necesito distraerme.

Agradecimientos

Agradezco primeramente a mi familia, por su apoyo incondicional a lo largo de toda mi vida.

Agradezco también a la Dra. Rosalba Castañeda por sus enseñanzas, su paciencia y su apoyo en la realización de la presente tesis, sobre todo en esta época tan complicada de Pandemia.

Gracias al Dr. José Luis Benítez y a la M. en C. Brenda Carreño por sus enseñanzas, su apoyo y compañía durante la elaboración del trabajo experimental de la presente tesis, además del apoyo con las caracterizaciones de SEM y XRD. Gracias también a la Dra. Beatriz de la Mora, por su apoyo con las caracterizaciones de UV-Vis y MicroRaman.

Gracias a la Dra. Citlali Sánchez y al Dr. Alejandro Crespo, por formar parte mi comité académico y estar al pendiente cada semestre.

Agradezco el apoyo económico brindado a través del proyecto CONACYT CB A1-S-22695, el proyecto DGAPA IN104121 y de la beca CONACYT para maestría.

Resumen

Dentro de los óxidos metálicos más utilizados para crecer películas delgadas se destacan el óxido de Titanio (TiO_2) y el óxido de Zinc (ZnO), valorados por ser materiales semiconductores transparentes. Estos materiales se presentan en diferentes formas cristalinas, el TiO_2 en: Rutilo, Anatasa y Brokita, siendo el Rutilo la forma más utilizada industrialmente por ser termodinámicamente más estable; y el ZnO en Wurtzita, Zinc Blenda y Sal de Roca, siendo la Wurtzita la más utilizada y la más estable. Sin embargo, para aplicaciones fotocatalíticas es preferible el TiO_2 en fase Anatasa y el ZnO en alguna de sus fases cúbicas. Una forma de mejorar y expandir las aplicaciones de las películas delgadas de TiO_2 y de ZnO es el uso de dopantes. De entre todos los elementos que se utilizan para este fin, podemos destacar al Aluminio, debido a su bajo costo y fácil acceso.

Existen diversas técnicas para sintetizar películas delgadas de ZnO y TiO_2 , entre ellas se destaca la técnica de Depósito mediante Láser Pulsado (*PLD, por sus siglas en inglés*). La cual se distingue por la cantidad de parámetros experimentales que permite controlar para obtener una película delgada con las características deseadas. Una de las variantes de esta técnica es el Depósito por Láser Pulsado de Doble Pulso, el cual, además de las ventajas de la técnica de PLD, también permite dopar a la película *in-situ*; lo cual hace más eficiente el proceso de dopaje y elimina complicaciones como la elaboración de blancos con estructuras complejas.

En el presente trabajo, se pretende obtener películas delgadas de dióxido de Titanio en fase Anatasa y de óxido de Zinc en fase Wurtzita utilizando la técnica de Depósito mediante Láser Pulsado y su variante de doble pulso para doparlas con Aluminio. Una vez obtenidas las películas, comparar la estructura cristalina de las películas dopadas con la estructura cristalina de las películas sin dopar y analizar el efecto de la presencia del dopante al variar diversos parámetros experimentales. También se pretende calcular el valor de la banda prohibida de las películas obtenidas. Y, por último, medir su espesor.

La síntesis de las películas delgadas de TiO_2 y ZnO se llevó a cabo utilizando la técnica de PLD convencional variando los siguientes parámetros experimentales: la temperatura del sustrato para las películas de TiO_2 ; la presión de oxígeno dentro de la cámara de vacío y el tipo de sustrato para las películas de ZnO . Después se implementó la técnica de doble pulso para dopar las películas con Aluminio y se variaron los mismos parámetros experimentales. La caracterización de las películas delgadas se llevó

a cabo utilizando las técnicas de Difracción de Rayos X, Espectroscopía MicroRaman, Fotoacústica de Láser Pulsado, Espectroscopía por UV-Vis y Microscopía Electrónica de Barrido.

Las películas de TiO_2 dopadas con Aluminio crecidas a 400 y 600°C de temperatura de sustrato presentan tanto la fase Anatasa como la fase Rutilo. La presencia de Aluminio parece inhibir el crecimiento de la fase Anatasa a la vez que favorece la formación de la fase Rutilo. Por otra parte, las películas de ZnO y de ZnO:Al crecidas a 15, 25 y 50 mTorr de presión de O_2 , presentan la estructura hexagonal Wurtzita. Al comparar los patrones de difracción entre las películas dopadas y sin dopar, se sugiere que la presencia del Al mejora la cristalinidad de las películas de ZnO. De igual forma, al comparar las características de las películas que se sintetizaron sobre un sustrato de vidrio con las que se sintetizaron sobre un sustrato de Si(100), no se encontró evidencia de que el tipo de sustrato fuera relevante en la fase estructural que se presente en la película. El análisis mediante fotoacústica demuestra la presencia de una pequeña porción de la fase Zinc Blenda en la película de ZnO:Al crecida a 25 mTorr de presión de O_2 . Al calcular el valor de la banda prohibida de las películas de TiO_2 :Al se encontró un corrimiento hacia el azul en la película crecida a 600°C. Mientras que para las películas de ZnO se obtuvieron valores de la banda prohibida de entre los 3-4 eV. Por último, se encontró que las películas de ZnO y ZnO:Al poseen un espesor cercano a $1\mu\text{m}$.

En general, los resultados obtenidos son congruentes con los reportados en la literatura, por lo que el uso de la técnica de Depósito de Láser Pulsado de Doble Pulso es una herramienta con mucho potencial para el crecimiento de películas delgadas de óxidos metálicos dopadas. Como se esperaba, se obtuvieron películas delgadas de ZnO:Al en fase Wurtzita e incluso se detectó una porción en fase estructural Zinc Blenda, lo cual es muy prometedor para aplicaciones fotocatalíticas. En cuanto a las películas de TiO_2 :Al, en lugar de obtenerlas en una fase pura de Anatasa se obtuvo una combinación de fases Rutilo y Anatasa, lo cual puede atribuirse en gran medida a la presencia del Aluminio como dopante.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	V
Índice de figuras	IX
Índice de tablas	XI
1. Introducción	1
1.1. Películas delgadas	1
1.2. Películas Delgadas de TiO_2	2
1.2.1. Películas delgadas de TiO_2 dopadas	3
1.3. Películas delgadas de ZnO	5
1.3.1. Películas delgadas de ZnO dopadas	6
1.4. Depósito por Láser Pulsado (<i>Pulsed Laser Deposition, PLD</i>)	9
1.4.1. Fluencia	10
1.4.2. Ambiente dentro de la cámara de vacío	10
1.4.3. Formación de la película delgada	11
1.4.3.1. Crecimiento Volmer-Weber	11
1.4.3.2. Crecimiento Frank-Van der Merwe	12
1.4.3.3. Crecimiento Stranski-Krastanov	12
1.5. Método de láser pulsado de doble pulso	12
2. Hipótesis y Objetivos	15
2.1. Hipótesis	15
2.2. Ojetivo	15
2.2.1. Objetivos Particulares	16
3. Diseño Experimental	17
3.1. Síntesis de las películas de ZnO y TiO_2 sin dopar	17
3.2. Síntesis de las películas de ZnO y TiO_2 dopadas con Aluminio	18
3.3. Caracterización	21
3.3.1. Difracción de Rayos X	21

ÍNDICE GENERAL

3.3.2.	Espectroscopia por UV-Vis	22
3.3.2.1.	<i>por Absorción</i>	22
3.3.2.2.	<i>por Reflexión</i>	22
3.3.3.	Espectroscopia Raman	23
3.3.4.	Fotoacústica de Láser Pulsado	24
3.3.5.	Microscopía Electrónica de Barrido	24
4.	Resultados y análisis de resultados	29
4.1.	Análisis de la estructura de las películas delgadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Al}$	29
4.1.1.	Patrones de Difracción	29
4.1.2.	Espectro Raman	31
4.1.3.	Fotoacústica de Láser Pulsado	33
4.2.	Análisis de la estructura de las películas delgadas de ZnO y $\text{ZnO}:\text{Al}$	35
4.2.1.	Patrones de difracción	35
4.2.2.	Espectro Raman	37
4.2.3.	Fotoacústica de Láser Pulsado	37
4.3.	Espectroscopía por UV-Vis y valores calculados de la banda prohibida	41
4.3.1.	Análisis de los valores de la banda prohibida de las películas de $\text{TiO}_2:\text{Al}$	42
4.3.2.	Análisis de los valores de la banda prohibida de las películas de ZnO y $\text{ZnO}:\text{Al}$	42
4.4.	Análisis de las micrografías obtenidas por SEM	43
5.	Conclusiones	47
A.	Apéndice	51
A.1.	Gráficas elaboradas para calcular el valor de la banda prohibida	51
	Bibliografía	55

Índice de figuras

1.1. Representación poliédrica TiO_6 de las fases del TiO_2 . Imagen recuperada de (11).	3
1.2. Representación con esferas y líneas de las estructuras cristalinas del ZnO . Imagen recuperada de (19).	5
1.3. Esquema del proceso de PLD. Un láser altamente energético incide sobre un blanco sólido, generando una pluma de plasma la cual se propaga por el medio, para finalmente incidir en el sustrato, donde se crecerá la película delgada.	9
1.4. Esquema que muestra las configuraciones utilizadas para el depósito de películas delgadas mediante dos plasmas. (a) CBPLD: ablación con haces cruzados, imagen recuperada de (32) y (b) DBPLD: ablación dos haces láser, imagen recuperada de (33).	13
3.1. Diagrama que muestra el arreglo experimental utilizado para realizar PLD convencional.	18
3.2. Diagrama que muestra el arreglo experimental utilizado para aplicar la técnica de DP-PLD.	20
3.3. Diagrama que muestra el arreglo experimental utilizado para caracterizar las películas delgadas mediante la técnica de Fotoacústica de láser Pulsado.	25
4.1. Comparación de los patrones de difracción de Rayos X obtenidos de las películas de TiO_2 y $TiO_2:Al$ sintetizadas sobre un sustrato de Silicio a 15 mTorr de O_2 y a diferentes temperaturas de sustrato. Las líneas verticales continuas (), señalan la posición de los picos de difracción correspondientes a la estructura Anatasa. Las líneas verticales punteadas (·), señalan la posición de los picos de difracción correspondientes a la estructura Rutilo.	30

4.2. Comparación de los espectros Raman obtenidos de las películas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Al}$. Sintetizadas a 15 mTorr de presión de O_2 y sobre un sustrato de Silicio a 400 y 600°C respectivamente. Las líneas verticales continuas () representan las bandas características de la estructura Anatasa. Las líneas verticales punteadas (·) representan a las bandas características de la estructura Rutilo.	32
4.3. Comparación entre los patrones obtenidos mediante fotoacústica de las películas delgadas de TiO_2 dopada con Aluminio y sin dopar. Sintetizadas sobre un sustrato de Si(100) a 400°C y a 15 mTorr de presión de O_2	34
4.4. Patrón de Difracción de Rayos X obtenido de las películas de ZnO y ZnO:Al sintetizadas a 15, 25 y 50 mTorr de presión de O_2 . Todas fueron crecidas sobre Si(100) a una temperatura de 400°C	36
4.5. Comparación de los espectros Raman obtenidos de las películas de ZnO sintetizadas a: (I) 25 mTorr de presión de O_2 , (II) 15 mTorr de presión de O_2 y (III) 50 mTorr de presión de O_2 . Todas sintetizadas sobre sustrato de vidrio.	38
4.6. Comparación de los espectros Raman obtenidos de las películas de ZnO:Al sintetizadas bajo las siguientes condiciones experimentales: (I) Sobre sustrato de Si(100) a 15 mTorr de presión de O_2 , (II) Sobre sustrato de Si(100) a 25 mTorr de presión de O_2 , (III) Sobre sustrato de vidrio a 15 mTorr de presión de O_2 y (IV) Sobre sustrato de vidrio a 25 mTorr de presión de O_2	39
4.7. Comparación de los patrones obtenidos mediante fotoacústica de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Al sintetizadas a diferentes presiones de O_2 . Las películas fueron crecidas sobre un sustrato de Silicio.	40
4.8. Comparación de las micrografías obtenidas mediante SEM. Las micrografías marcadas con los incisos (a) y (b) corresponden a la película de TiO_2 crecida sobre Silicio a 400°C y 15 mTorr de presión de O_2 . Las micrografías marcadas con los incisos (c) y (d) corresponden a la película de $\text{TiO}_2\text{:Al}$ crecida sobre Silicio a 600°C y 15 mTorr de presión de O_2 . Las micrografías marcadas con los incisos (e) y (f) corresponden a las películas de ZnO crecidas sobre Silicio a 400°C y 25mTorr de O_2 . Por último, las micrografías marcadas con los incisos (g) y (h) corresponden a la película de ZnO:Al crecida sobre Silicio a 400°C y 25mTorr de O_2	44
4.9. Comparación entre los espectros UV-Vis de las películas de ZnO y ZnO:Al sintetizadas a 25mTorr de presión de O_2	46

Índice de tablas

3.1. Parámetros experimentales utilizados para la síntesis de las películas delgadas de ZnO y TiO ₂ por PLD convencional	19
3.2. Parámetros experimentales utilizados para la síntesis de las películas delgadas de ZnO dopadas con Al por DB-PLD	20
3.3. Parámetros experimentales de la síntesis de las películas delgadas de TiO ₂ dopadas con Al por DB-PLD	21
3.4. Resumen de los parámetros experimentales utilizados para la síntesis de películas delgadas de TiO ₂ y ZnO dopadas y sin dopar. También se señala qué tipo de caracterización se realizó a cada película.	27
4.1. Valores de la banda prohibida de las películas de ZnO y TiO ₂ dopadas con Aluminio y sin dopar, calculados a partir de los espectros UV-Vis	42

Introducción

1.1. Películas delgadas

Las películas delgadas forman parte de nuestro día a día, las podemos encontrar en los teléfonos celulares, en las pantallas de las computadoras, en los lentes, en las cámaras fotográficas, en los carros, entre muchos otros objetos cotidianos. Históricamente se han utilizado en aplicaciones tecnológicas desde hace más de medio siglo.

La principal finalidad de utilizar una película delgada, es, modificar las características de la superficie que la contiene. Puede diseñarse de manera que presente un rango de propiedades como lo son: eléctricas, térmicas, químicas e incluso acústicas, sin embargo, el objetivo más frecuente es obtener un conjunto de propiedades ópticas que modifiquen la forma en la que la superficie interactúa con la luz (1). Wasa K. y colaboradores (2) definen una película delgada como un material de baja-dimensión formado a partir de la condensación, una a una, de especies atómicas, iónicas o moleculares. El cual presenta un grosor menor a unas cuantas micras. Las propiedades que exhiben las películas delgadas dependen de su composición, de su fase cristalina y orientación, de su grosor y de su microestructura. Estas características son controladas mediante el método de fabricación o síntesis que se utilice (2).

Existe una diversidad de técnicas para sintetizar películas delgadas y múltiples formas de clasificarlas. Dos grandes grupos que se destacan son: el grupo de Depósito por Vapor Químico (*CVD, por sus siglas en inglés*) y el grupo de Depósito Físico de Vapor (*PVD, por sus siglas en inglés*). Las técnicas de CVD consisten en exponer al sustrato (superficie sobre la que se crecerá la película delgada) a uno o varios precursores en forma de vapor, los cuales reaccionan sobre la superficie del sustrato para formar la película delgada deseada. Mientras que las técnicas de PVD suelen contener los siguientes tres pasos básicos: la creación de una fase vapor del material a depositar, el transporte de este vapor al sustrato y el crecimiento de la película sobre el sustrato (3).

Los materiales con los que se elaboran las películas delgadas son muy variados, sin embargo, los óxidos metálicos conductores y transparentes, se destacan debido a su amplio rango de aplicaciones en la industria y en la investigación. Dentro de este grupo

de materiales, se encuentran el dióxido de Titanio (TiO_2) y el óxido de Zinc (ZnO), los cuales son ampliamente estudiados debido tanto a sus propiedades físicas y químicas como a su bajo costo. A continuación se describe más a profundidad las propiedades y usos de estos materiales como películas delgadas.

1.2. Películas Delgadas de TiO_2

El dióxido de Titanio (TiO_2), también denominado Titania, es un material semiconductor tipo n (4), con estabilidad a largo plazo, no tóxico para el ambiente y de bajo costo. Por lo que se utiliza en el recubrimiento de superficies, en fotoelectrodos, en dieléctricos, pinturas, cosméticos, etc. Sin embargo, son sus propiedades fotocatalíticas las que colocan al TiO_2 en el foco de muchas investigaciones y desarrollos tecnológicos. Debido a que puede foto-inducir la descomposición de compuestos orgánicos y foto-inducir el volverse hidrofílico. Propiedades que pueden aplicarse sobre todo en el campo ambiental. Ya se ha utilizado exitosamente en antibacteriales, en sustancias que protegen de la contaminación ambiental y en sustancias para eliminar malos olores (5).

La Titania se presenta naturalmente en 3 formas cristalinas: Rutilo (*Tetragonal*, $P4_2/mnm$), Anatasa (*tetragonal*, $I4_1/amd$) y Brokita (*Ortorómbica*, $Pbca$) (6), en la Figura 1.1 se pueden apreciar las diferentes geometrías de estas estructuras. La fase termodinámicamente más estable es el Rutilo, las fases metaestables son la Anatasa y la Brokita, las cuales a altas temperaturas se transforman en Rutilo. La Anatasa se puede sintetizar a temperaturas relativamente bajas (4), mientras que la Brokita se forma en un ambiente muy básico (utilizando NaOH) y después de aplicar un tratamiento térmico a $\approx 200^\circ C$ durante más de 20 hr. (7). El cambio de fase de Anatasa a Rutilo, en el material en bulto, es irreversible y sucede entre los 700 y $1000^\circ C$.

En películas delgadas, el cambio de fase de Anatasa a Rutilo depende en esencia del método que se utilice para sintetizar las películas, ya que de este depende la concentración de defectos, la concentración de fronteras de grano y la forma en la que se empaquetan las partículas (8). Utilizando un método de síntesis que depende de la temperatura, se ha considerado que el cambio de fase de Anatasa a Rutilo en aire comienza en los $600^\circ C$. Sin embargo, las temperaturas de transición reportadas varían desde los $400^\circ C$ a los $1200^\circ C$ (9). Inclusive, utilizando la técnica de Depósito por Laser Pulsado (*PLD*, por sus siglas en inglés) Inue y colaboradores (10) reportaron este cambio de fase a los $300^\circ C$.

Las características del TiO_2 también lo colocan en estudios para aplicaciones fotovoltaicas. La banda prohibida del TiO_2 es directa y tienen un valor de 3.03 eV (Rutilo: ≈ 3 eV, Anatasa: ≈ 3.4 eV y Brokita ≈ 3.3 eV) es decir, es fotoactivo en la región ultravioleta (*UV*). Por lo que, por sí solo, es un material ineficiente para la construcción de celdas solares (11). Sin embargo, es esta misma característica la que le confiere sus propiedades fotocatalíticas, ya que puede dar paso a los procesos de oxidación y reducción al generar un par agujero-electrón aplicándole radiación UV. Como los procesos de oxidación y reducción son fenómenos superficiales, se busca que los materiales

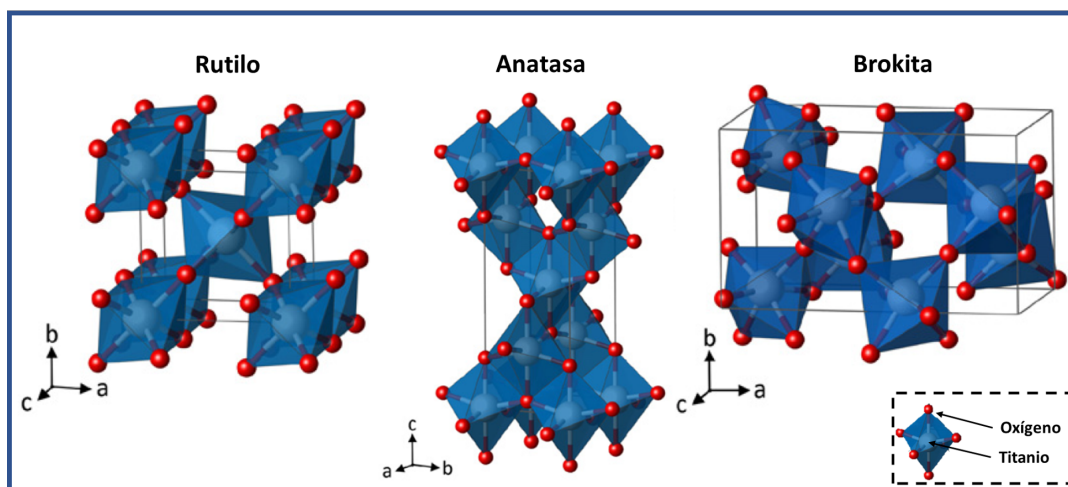


Figura 1.1: Representación poliédrica TiO_6 de las fases del TiO_2 . Imagen recuperada de (11).

catalíticos presenten una gran área superficial específica (*área por unidad de masa*), lo cual se obtiene cuando las superficies son rugosas o micro-particuladas. En el caso específico de las películas delgadas que funcionan como recubrimientos, también se busca que tengan un grosor aproximado de $1 \mu\text{m}$ para que sean eficientes, ya que el coeficiente de absorción del TiO_2 bajo luz UV es de $10^5 - 10^6 \text{cm}^{-1}$ (10).

Múltiples técnicas se han utilizado para crecer películas de TiO_2 , entre ellas se encuentran: Evaporación por Haz Electrón, Depósito mediante Haz de Iones Asistido, *Sputtering*, Sol-Gel, Depósito de Vapor Químico y Depósito por Láser Pulsado (8). La Técnica de PLD se destaca debido a que permite trabajar a presiones altas de gases reactivos y por la facilidad que otorga para poder crecer películas delgadas de multicomponentes. Además de la flexibilidad que permite tener para modificar diversos parámetros experimentales, con lo cual es posible ajustar las propiedades de la película a un fin específico (4).

1.2.1. Películas delgadas de TiO_2 dopadas

Una forma de mejorar y expandir las aplicaciones de las películas delgadas de TiO_2 , es alterar sus propiedades ópticas y aumentar su absorción de luz, con la finalidad de que exista actividad fotocatalítica también dentro del espectro de la luz visible (5). Para este propósito se requiere poder ajustar la banda prohibida del TiO_2 (12). Los métodos más populares que se han utilizado para alcanzar este objetivo son: dopar y codopar al TiO_2 con elementos metálicos y no metálicos, aumentar su sensibilidad a la luz visible con puntos cuánticos semiconductores y, diseñar materiales compuestos con TiO_2 y nanomateriales a base de carbono (13).

Cuando se dopa a la Titania con elementos metálicos o no metálicos se crean nuevos

1. INTRODUCCIÓN

niveles de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, lo cual modifica la banda prohibida del material (13). También es bien conocido que la introducción de estos dopantes afecta el equilibrio de las fases del TiO_2 (14). Entre los elementos más comunes usados para dopar al TiO_2 se encuentran los elementos metálicos: Ag, Cu, Al y W; los elementos no metálicos: B, N y C; y una combinación de metales no metales: Zr/N, Mo/C y Al/N (15).

Existen diversos métodos para preparar películas delgadas de TiO_2 dopadas, entre los más populares se encuentran: Aleación mecánica, *Sputtering*, método Sol-gel, Depósito por Láser Pulsado, métodos solvotermales y rocío pirolítico (13).

Un ejemplo del uso de dopantes para mejorar las propiedades catalíticas del TiO_2 es la investigación elaborada por Qu y colaboradores (12), en la cual prepararon películas delgadas de dióxido de Titanio nanoestructurado y lo doparon con iones Fe^{3+} y Ce^{3+} utilizando el método de síntesis Sol-gel. En sus resultados no solo reportan una actividad fotocatalítica mejorada comparada con las películas de TiO_2 puro, también encontraron que la presencia de los iones co-dopantes además de suprimir la formación de la fase Brookita, inhiben la transformación de la fase Anatasa a la fase Rutilo en altas temperaturas.

Otro ejemplo más reciente, es el trabajo publicado por Faisal S. y colaboradores (16), quienes investigaron sobre las propiedades de las películas delgadas de TiO_2 dopadas con Indio crecidas sobre sustratos de GaAs con diferentes índices cristalinos. Como método de síntesis utilizaron PLD para crecer una película de TiO_2 sobre los sustratos, después utilizaron la técnica de Evaporación térmica para crecer sobre esos sustratos una película de Indio y finalmente los sometieron a un proceso de templeado para que se formara una película de TiO_2 dopada con Indio. Reportan que a menores concentraciones de Indio encontraron TiO_2 en fase Anatasa y Rutilo, mientras que a mayores concentraciones del dopante solo encontraron la fase Rutilo. También reportan un corrimiento hacia el rojo en el espectro de absorción en las películas dopadas. Concluyen que, bajo ciertas condiciones de síntesis, las películas de TiO_2 dopadas con Indio pueden ser aplicadas en celdas solares, debido a que la presencia del dopante mejora la absorción de la película en el espectro visible.

Dentro de los diversos metales utilizados como dopantes uno de los más interesantes de analizar es el Aluminio, debido a que es fácil de obtener y de bajo costo. En el 2013, Faouzi Hanini y colaboradores (17), publicaron un artículo en el que analizaron las propiedades estructurales y ópticas de las películas delgadas de TiO_2 dopadas con este metal. Utilizaron la técnica de síntesis de Láser Pulsado con blancos de TiO_2 que contenían diferentes concentraciones de Aluminio. Reportaron un corrimiento hacia el azul en las bandas de absorción lo cual relacionan con el incremento de la concentración del dopante. Las películas que obtuvieron eran policristalinas con estructura Anatasa, sin embargo, mencionan que al incrementar la concentración de Aluminio se disminuye el tamaño de grano, por lo tanto, sugieren que el Aluminio podría inhibir el crecimiento de la fase Anatasa.

Por otra parte, en 2017, Akihiro Ishii y colaboradores (14), también sintetizaron películas delgadas de TiO_2 dopadas con Aluminio utilizando el método de Láser Pula-

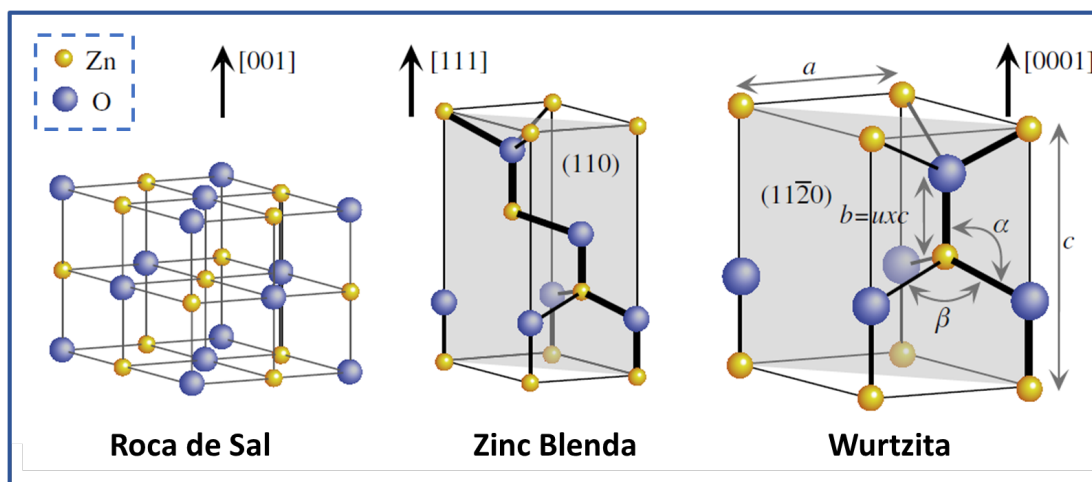


Figura 1.2: Representación con esferas y líneas de las estructuras cristalinas del ZnO. Imagen recuperada de (19).

do. Proponen que el Aluminio promueve la formación de la fase Rutilo a temperaturas bajas y reportan la presencia de esta fase en películas sintetizadas con temperaturas de sustrato desde los 350°C hasta los 600°C , utilizando una presión de O_2 de 0.5 Pa ($\approx 3.7\text{ mTorr}$) y una concentración de 5 y 10 %mol de Al en el blanco. Sus resultados sugieren, que el uso de una película delgada de TiO_2 dopada al 10 % de Al, en fase Rutilo, podría funcionar como semilla para continuar creciendo la película con esta fase a una temperatura menor a 350°C .

1.3. Películas delgadas de ZnO

Otro material que presenta excelentes propiedades fotocatalíticas, e incluso ha demostrado ser más eficiente en el proceso de degradación de contaminantes orgánicos que el TiO_2 (18), es el óxido de Zinc.

El óxido de Zinc (ZnO) se presenta en 3 fases estructurales: Wurtzita (Hexagonal), Zinc blenda (Cúbica), Sal de Roca (Cúbica). En la Figura 1.2 se muestra una representación gráfica, a modo de comparación, de las tres estructuras cristalinas (19). La Wurtzita es la más común, debido a que es termodinámicamente estable a temperatura ambiente, mientras que para obtener la fase Zinc blenda o la fase Sal de roca es necesario utilizar un sustrato con estructura cristalina cúbica o condiciones de alta presión (Para pasar de Wurtzita a Sal de roca se requiere una presión de transición de 8.8 GPa (20)). El óxido de Zinc es un material semiconductor tipo n , muy estable a temperaturas altas ($T_{\text{fusion}} = 1975^{\circ}\text{C}$) y muy resistente al daño por radiación. Razón por lo que se utiliza tanto en la industria microelectrónica como en la industria espacial (21).

El fenómeno que ocurre cuando se utiliza al ZnO como fotocatalizador comienza al irradiar al material con una longitud de onda más energética que el valor de su banda prohibida. La luz que absorbe el material desencadena una separación de cargas y excita a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, de manera que se forman agujeros en la banda de valencia. Los pares agujero-electrón fotogenerados se mueven a la superficie del ZnO. Al mismo tiempo, ocurre la recombinación de electrones y agujeros, lo cual reduce la eficiencia del rendimiento cuántico (*Quantum Yield*). Las especies reactivas, electrones (e^-) y agujeros (h^+), que llegan a la superficie del ZnO facilitan los procesos de oxidación y reducción (*reacciones redox*) característicos en la catálisis (18).

El ZnO también es un material piezoeléctrico muy conocido, se utiliza en materiales que funcionan como filtros y resonadores los cuales se aplican en comunicaciones inalámbricas y procesamiento de señales. En cuanto a sus propiedades ópticas, posee una banda prohibida de 3.37eV a temperatura ambiente (Wurtzita 3.37 eV, Zinc Blend ≈ 3.27 eV y Sal de roca ≈ 3.07 eV (20)) y es transparente tanto a la luz visible como al UV cercano. El hecho de que presente una banda prohibida directa y una fotorepuesta prolongada, lo convierte en un material muy adecuado para la creación de fotodetectores de luz UV(21).

El ZnO también posee una baja toxicidad, comparado con otros materiales semiconductores, además de que es abundante y relativamente de bajo costo. Por ello también se utiliza en la industria farmacéutica como fungicida, bactericida (18) y como ingrediente en muchos medicamentos (21).

Existe una variedad de técnicas, tanto químicas como físicas, empleadas para la síntesis de películas delgadas de ZnO, entre ellas se destaca el PLD. Una de las ventajas específicas de la técnica de PLD es que permite mantener cierto control sobre la cantidad de oxígeno que se incorpora a la película y que a su vez nos permite obtener desde películas de ZnO conductoras hasta películas de ZnO aislantes (21).

1.3.1. Películas delgadas de ZnO dopadas

Al igual que en las películas delgadas de TiO_2 , se busca mejorar las propiedades de las películas delgadas de ZnO para ampliar y mejorar su uso en la industria. Para lo cual, se han implementado diversos métodos como: dopar las películas con elementos metálicos y/o no metálicos, mezclarlas con metales nobles, construir *heterouniones* y acoplarlas con materiales a base de carbón (18). A continuación se describen estos métodos.

Al acoplar ZnO con materiales a base de carbón (fulerenos, nanotubos de carbono y grafeno) se aumenta considerablemente su actividad fotocatalítica. Esto debido a que los materiales a base de carbón almacenan y transportan los fotoelectrones generados en el ZnO, también pueden funcionar como fotosensibilizador, lo cual mejora la absorción de luz por parte del fotocatalizador.

Por otra parte, cuando se diseña una *heterounión*, es decir, al acoplar el ZnO con otros materiales semiconductores, lo que se consigue es prolongar la vida de los porta-

dores e incrementar la transferencia de carga entre las superficies.

En cuanto a la técnica de depositar metales nobles sobre el ZnO, se habla de estructuras tipo nanopartículas, es decir, nanopartículas de metales nobles que decoran a nanopartículas de ZnO. Esta combinación de materiales permite que las islas de materiales metálicos (Cu, Ag, Au) capturen los electrones fotogenerados lo que causa que se incremente la absorción de luz del ZnO al generar Resonancia Plasmónica de Superficie (*SPR, por sus siglas en inglés*). Este proceso facilita las reacciones redox y por lo tanto se mejora la actividad fotocatalítica del ZnO (18).

Por último, si se agregan dopantes metálicos o no metálicos al ZnO lo que ocurre es que se crean niveles de energía localizados dentro de la brecha prohibida (como en el caso del TiO₂ dopado). Los niveles energéticos creados debido a la presencia del dopante se localizan por debajo de la banda de conducción, lo que permite atrapar a los portadores de carga fotogenerados y consecuentemente incrementar la actividad fotocatalítica. Los elementos no-metálicos más comúnmente utilizados son el C, el N y el S. Estos átomos se introducen en la red como defectos de tipo sustitución, en lugar de los átomos de oxígeno (18). Por otra parte, los elementos metálicos más usados como dopantes son:

- Metales de transición: Fe, Co, Ni, Mn, Cr, V, Cu y Zr.
- Tierras Raras: Ce y Eu.
- Metales alcalinos: Na, K, Li y Mg.
- Otros metales: Al e In.

Las técnicas más populares para crecer películas delgadas de ZnO dopadas son Depósito Químico de Vapor, *Magnetron Sputtering*, método Sol-gel, Depósito por haz de iones asistido, *Molecular-beam epitaxy* y Depósito de Láser pulsado. Dentro de las anteriores, el PLD se destaca por crecer películas de alta calidad a escala atómica, por permitir obtener películas a temperaturas de sustrato bajas, en comparación con otras técnicas (22) y por la flexibilidad que ofrece para escoger los parámetros experimentales óptimos (23).

Un claro ejemplo de la flexibilidad que nos ofrece la técnica de PLD para modificar los parámetros experimentales, es el trabajo presentado por Qasem A. Drmosh y colaboradores en 2012 (24). En este trabajo reportan obtener exitosamente películas delgadas de ZnO dopadas con Cu, crecidas sobre un sustrato de vidrio y a temperatura ambiente, sin aplicar un proceso de recocido ni antes ni después del depósito. Lo cual, hasta ese momento, era el proceso requerido para obtener un dopaje adecuado de la película de ZnO con Cu. Las películas de ZnO dopadas con Cu que obtubieron, presentaron además un corrimiento hacia el rojo en el espectro de fotoluminiscencia y una disminución en la banda prohibida cuando se incrementó la concentración del dopante.

Dentro de los materiales más utilizados para dopar las películas de ZnO se destaca el Aluminio. Debido a que estas películas dopadas presentan una buena transmisión en la región del espectro visible (400-700 nm) y una resistividad eléctrica baja, lo que las

1. INTRODUCCIÓN

convierte en una excelente promesa para reemplazar al óxido de Estaño dopado con Indio (ITO) como electrodo en *displays*, ya que presentan una resistividad eléctrica similar ($\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$) y el ITO es escaso y muy caro. Uno de los trabajos donde se elaboraron este tipo de películas es el realizado en el 2001 por Chang y colaboradores (25). En este trabajo reportaron obtener una resistividad de $8.74 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ en una película de ZnO dopada con Aluminio. El método de síntesis que utilizaron fue el de *Magnetron Sputtering*. La película obtenida presentaba estructura Wurtzita y fue sometida a un tratamiento térmico bajo una atmósfera de Hidrógeno.

Continuando en esta rama de investigación, en 2007, Liu y colaboradores (26), utilizaron la técnica de PLD para crecer exitosamente películas de ZnO dopadas con Aluminio. Reportan que la concentración de Al: mejora la cristalinidad de la película, influye en la dirección preferencial en la que crece la estructura Wurtzita y permite modificar la concentración de portadores de carga y la concentración de los defectos intrínsecos. Obtienen que la concentración óptima de Al para obtener la menor resistividad en la película, se encuentra al 2%wt.

Finalmente, en el 2017, Coman y colaboradores (23), reportan obtener una película de ZnO dopada con Aluminio la cual es transparente y con una resistividad eléctrica de $5.1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Como método de síntesis utilizaron la técnica de PLD, con la particularidad de utilizar una atmósfera compuesta de Oxígeno y Argón.

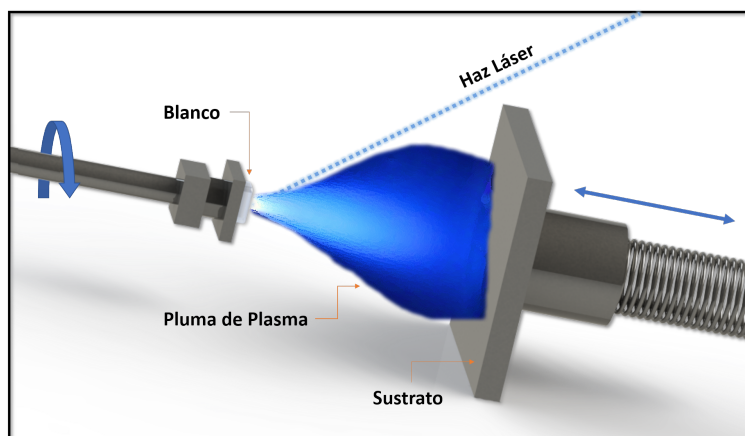


Figura 1.3: Esquema del proceso de PLD. Un láser altamente energético incide sobre un blanco sólido, generando una pluma de plasma la cual se propaga por el medio, para finalmente incidir en el sustrato, donde se creará la película delgada.

1.4. Depósito por Láser Pulsado (*Pulsed Laser Deposition, PLD*)

Como se mencionó en las secciones anteriores, entre los métodos de síntesis de películas delgadas se encuentra el denominado Depósito por Láser Pulsado (*PLD, por sus siglas en inglés*). Los primeros experimentos reportados que utilizan esta técnica se llevaron a cabo en los años 60, sin embargo, ganó popularidad hasta los años 80. Esto debido al éxito que tiene para crecer de manera “*in situ*” películas superconductoras de alta temperatura, además de demostrar ser una técnica rápida y reproducible. Hoy en día, el PLD se emplea para sintetizar películas aislantes, semiconductoras, metálicas, de polímeros e incluso de materiales biológicos (27).

La técnica de Depósito por Láser Pulsado consiste en irradiar un blanco (material del que estará formada la película) con un pulso láser, de una duración de nanosegundos (ns), altamente energético. Lo cual provoca que del blanco se desprendan electrones, iones, átomos y moléculas y se forme una pluma de plasma. Esta pluma de plasma tiene una dirección normal a la superficie del blanco, como se representa en la Figura 1.3, en la cual también podemos observar el arreglo blanco-sustrato. Durante el depósito, el blanco se encuentra en movimiento para que el haz láser pueda escanear su superficie y de esta forma asegurar un desgaste uniforme (28). El proceso de depósito se lleva a cabo en condiciones de alto vacío. Dependiendo del tipo de película que se desee obtener, se puede insertar un gas inerte o algún gas estratégico.

Son muchos y muy variados los factores experimentales que influyen en la calidad de la película obtenida, sin embargo, los que podemos controlar son: la fluencia del láser, la distancia blanco-sustrato, la temperatura del sustrato y el ambiente dentro de la cámara de vacío (29). Todos estos factores definen la distribución y energía de las

especies que conforman a la pluma plasma (electrones, iones, moléculas, etc.) y por lo tanto nos permiten controlar las características de la película delgada obtenida.

1.4.1. Fluencia

La fluencia es el resultado de dividir la energía del pulso láser entre el área del *spot*. El *spot* es la marca que deja el láser sí se apunta sobre una superficie plana (como un papel película). Otros aspectos muy importantes a considerar son la longitud de onda del pulso láser y la duración del pulso.

Una de las características más emblemáticas del PLD, es su habilidad para transferir al sustrato, la razón estequiométrica que conforma al blanco, incluso cuando se trata de un blanco multicatiónico. Esta habilidad tiene su origen en la misma naturaleza del proceso de ablación, el cual a su vez depende de la fluencia. Para una fluencia baja y/o una baja absorción de la longitud de onda del láser, el pulso láser calentará el blanco, provocando un vapor compuesto por las especies que conforman al blanco. Por lo tanto, sí se trata de un blanco compuesto de múltiples especies, la composición del vapor estará determinada por las diferentes presiones de vapor de las especies constituyentes. Al ir aumentando la fluencia, se alcanza el umbral de ablación, en el cual el blanco absorbe más energía que la necesaria para la evaporación. El umbral de ablación depende del coeficiente de absorción del blanco y por lo tanto depende de la longitud de onda. Sí se continúa aumentando la fluencia, las especies que sufrieron la ablación, comienzan a absorber la energía, resultando en la formación de un plasma en la superficie del blanco. De manera que, con la elección apropiada de la fluencia en función de las propiedades de absorción del blanco, la alta energía del pulso láser será absorbida por un pequeño volumen de material, resultando en la formación de un vapor que no depende de las presiones de vapor de las especies constituyentes (27).

Dado que la Fluencia del láser es la responsable de que ocurra la ablación del blanco, también será entonces la responsable de la cantidad de material que se desprende del blanco. Entre mayor sea la fluencia, mayor será la masa que conforma a la pluma de plasma y por lo tanto la pluma será más grande, o más estrecha, en caso contrario (28).

1.4.2. Ambiente dentro de la cámara de vacío

A la cámara de vacío se le introduce un gas de fondo, el cual puede servir a dos propósitos: como componente del flujo y/o como una especie reactiva. Por ejemplo, para crecer películas de óxidos se utiliza oxígeno como gas de fondo. La interacción entre la especies provenientes del blanco y el gas de fondo, comúnmente ocasiona que se formen especies moleculares en la pluma de plasma (27).

La cantidad de gas de fondo que se introduce a la cámara de vacío se mide como presión de gas. El incremento o la disminución de esta presión de gas, también tiene efectos muy importantes sobre la pluma de plasma. Primero, modifica el alcance de la pluma, es decir, entre mayor sea la presión, la pluma será más corta y entre menor sea la presión, la pluma será más larga. Esto es de gran importancia para considerar

la distancia blanco sustrato. Segundo, a cierta presión, el gas de fondo también puede reducir el camino libre medio de las especies que provienen del sustrato a un valor menor a la distancia blanco-sustrato, por lo tanto, también influye sobre la tasa de depósito de la película delgada. Por último, al incrementar la presión, se disminuye gradualmente la velocidad de las especies que conforman a la pluma de plasma, lo que ocasiona que también se disminuya la eficacia del proceso de *resputtering* y por lo tanto que se incremente la tasa de depósito (28).

1.4.3. Formación de la película delgada

Cuando las especies que conforman a la pluma de plasma alcanzan al sustrato, estas pueden, desorberse o adsorberse en la superficie y difundirse. Las especies que se adsorben y difunden en la superficie del sustrato se acumulan y se condensan formando la película delgada (30).

El proceso de difusión y el posterior acomodo de las partículas (provenientes de la pluma de plasma) en los sitios de la red cristalina, es un proceso que se activa térmicamente y se acelera al incrementar la temperatura del sustrato. Debido a la energía interna y a la energía cinética disipada de las especies que impactan en el sustrato y al calor de condensación y desorción, la temperatura del sustrato/película cambia durante y entre los pulsos láser. Por lo tanto, la formación de la película delgada está definida por la relación compleja que existe entre los parámetros del láser, las propiedades del blanco, las características de la pluma de plasma formada y los diferentes procesos que ocurren sobre la superficie del sustrato (30).

Cuando las partículas provenientes de la pluma de plasma comienzan a condensarse en la superficie del sustrato, el estrés resultante del desequilibrio en la red cristalina contribuye a la energía libre de superficie, la cuál es un parámetro clave para determinar el modo de crecimiento de la película delgada. Para el crecimiento *heteroepitaxial*, se distinguen 3 mecanismos de crecimiento: Volmer-Weber o crecimiento de islas, Frank-Van der Merwe o crecimiento por capas y Stranski-Krastanov o crecimiento intermediado (31).

1.4.3.1. Crecimiento Volmer-Weber

Este tipo de crecimiento ocurre cuando las fuerzas intermoleculares de atracción entre los átomos y las moléculas que se adhieren al sustrato son más grandes que las fuerzas de atracción de estas partículas con el material del sustrato. De manera que, tan pronto como se forman los sitios de nucleación de la primera capa de la película, comienza también a formarse la segunda capa encima (31).

Este tipo de islas que se forman sobre el sustrato comienzan a crecer y el resultado es una película multicapa con una superficie rugosa y con diferentes orientaciones cristalinas. La tasa de nucleación en este mecanismo de crecimiento puede aumentarse al incrementar la tasa de depósito o disminuyendo la temperatura del sustrato (31).

1.4.3.2. Crecimiento Frank-Van der Merwe

Cuando las fuerzas de enlace entre el material del sustrato y el material del que se conformará la película son más grandes que las fuerzas intermoleculares entre los átomos y las moléculas que se adhieren al sustrato. Los sitios de nucleación se forman de la misma manera que en el crecimiento Volmer-Weber, pero el crecimiento de la película se da por capas, es decir, la segunda capa crecerá hasta que termine de formarse la primera capa. Este tipo de crecimiento permite obtener monocapas (31).

1.4.3.3. Crecimiento Stranski-Krastanov

Por último, el mecanismo de crecimiento Stranski-Krastanov, consiste en una combinación de los 2 crecimiento anteriores, en el cual primeramente se forman 1 o 2 monocapas sobre el sustrato y posteriormente, sobre estas monocapas, comienzan a formarse islas para continuar con el crecimiento de la película (31).

1.5. Método de láser pulsado de doble pulso

Por lo mencionado en las dos secciones anteriores podemos concluir que para el desarrollo de nuevos y mejores materiales es necesario poder sintetizar películas delgadas a base de diferentes elementos. Al tratar de incorporar la técnica de PLD para poder sintetizar este tipo de materiales, podemos darnos cuenta de la principal limitación de la técnica: para preparar materiales más complejos se requiere preparar un blanco con esa misma complejidad, muchas veces la preparación de estos blancos requiere procesos de más de 12 horas. Por lo que en diversos artículos se ha propuesto modificar el arreglo experimental, de tal forma que se puedan utilizar múltiples blancos y múltiples Láser.

Se ha reportado que mediante esta configuración se han depositado películas de multicapas y materiales dopados de gran calidad. Sin embargo, dado que los procesos físicos que toman lugar durante la interacción entre los plasmas son muy complejos, éstos no están del todo entendidos y la técnica no ha sido perfeccionada.

La implementación de dos láseres se ha presentado en diversas configuraciones, en donde se presentan diferentes geometrías de los láseres incidentes, diversos arreglos de colección de luz, longitudes de onda de excitación, duración temporal de los pulsos láser y diversas energías de excitación, etc. En algunos trabajos los dos haces son generados por un láser único, mientras que en otros se utilizan dos láseres distintos.

En el caso de ablación con dos haces láser para el depósito de películas delgadas existen dos configuraciones principales: I) con haces cruzados y II) con haces paralelos. En la configuración de haces cruzados, la técnica usualmente se denota como CBPLD (por sus siglas en inglés, *Cross-Beam Pulsed Laser Deposition*). La Figura 1.4(a) muestra un esquema de la configuración CBPLD. Si las plumas son suficientemente densas, éstas interactúan dinámicamente y serán desviadas. Bajo esta geometría, las especies pueden ser redirigidas al sustrato que está colocado fuera de la trayectoria original de

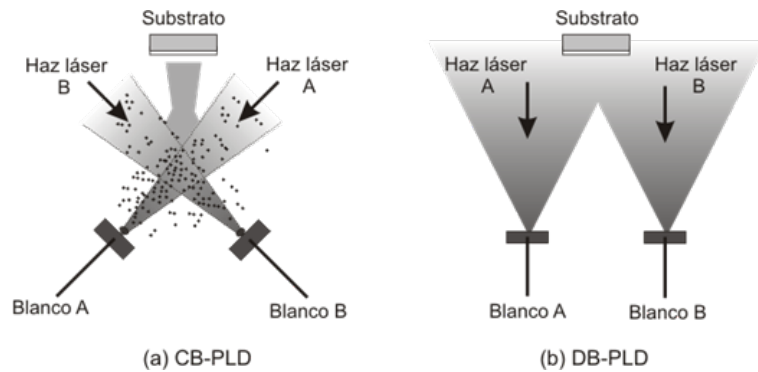


Figura 1.4: Esquema que muestra las configuraciones utilizadas para el depósito de películas delgadas mediante dos plasmas. (a) CBPLD: ablación con haces cruzados, imagen recuperada de (32) y (b) DBPLD: ablación dos haces láser, imagen recuperada de (33).

las plumas de ablación. Por otra parte, las partículas pesadas atraviesan la región de intersección experimentando solamente una pequeña perturbación de sus trayectorias originales y no alcanzan el sustrato (32). La otra técnica con dos haces láser involucra la formación de dos plasmas paralelos, se conoce como DBPLD (por sus siglas en inglés, *Dual-Beam Pulsed Laser Deposition*) [ver Figura 1.4(b)]. En esta configuración dos blancos de distinto material se colocan paralelos al sustrato permitiendo la llegada del material de ambos blancos al mismo, de modo que las películas depositadas pueden ser de multicapas o dopadas.

En el 2014, L. Moreno y colaboradores (33), publicaron en la revista *Applied Surface Science*, un artículo titulado “*Double-beam pulsed laser deposition of Al-incorporated ZnO thin films*”. En el cual incorporan Aluminio en una película delgada de ZnO de manera *in situ*. Para lograrlo utilizan la técnica de DBPLD enfocando dos haces láser pulsados en dos blancos de diferente composición para crecer una película delgada. Utilizaron 2 tipos de láser un Nd:YAG con una longitud de onda de 1064 nm y un exímero KrF con una longitud de onda de 248 nm. Apuntaron el más energético al ZnO y el menos energético al Aluminio. Concluyen que la técnica de usar 2 pulsos láser para dopar películas de ZnO con Aluminio es efectivo, que la composición de la película obtenida depende, tanto del periodo de tiempo que hay entre que se genere una pluma de plasma y que se genere la otra, así como de la fluencia de los láseres incidentes.

Por otra parte, en el 2018, A. Rosales-Córdova y colaboradores (34), publicaron en el *Journal of Materials Science. Materials in electronics*, un artículo titulado “*Zinc blende phase detection in ZnO thin films grown with low doping Mn concentration by double-beam pulsed laser deposition*”. En el cual utilizan el mismo arreglo experimental que Moreno et al. pero esta vez para incorporar Manganeso (Mn) en una película delgada de ZnO. Concluyen que la incorporación del Mn en la película de ZnO está relacionada con el tiempo que hay entre la formación de plumas de plasma y que existe una relación entre la cantidad de Mn en la película y el grosor de esta.

1. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se decidió utilizar la técnica de PLD sobre las otras técnicas de síntesis de películas delgadas de óxidos metálicos, debido a la cantidad de variables que nos permite controlar. Pues con ello se tiene más control sobre las características estructurales de las películas, además de que, implementando el método de doble pulso, el agregar Aluminio a la película se puede realizar *in situ*.

Por otra parte, se escogió la configuración de DBPLD, para el dopado de las películas delgadas de ZnO y TiO₂, debido a que en el laboratorio se cuenta con el equipo necesario para implementar este arreglo láser-blanco-sustrato. Mientras que para poder utilizar la configuración CBPLD se requeriría el diseño, la fabricación y la posterior incorporación de elementos que nos permitieran realizar el acomodo láser-blanco-sustrato de manera que las plumas de plasma generadas se crucen en diferentes ángulos. Proceso que necesitaría más tiempo del disponible. Además de que, con base en la literatura revisada, no es posible concluir que una configuración es mejor que la otra para el crecimiento de películas delgadas dopadas.

Así mismo, es importante tener en cuenta que la configuración DBPLD nos permite sincronizar retrasos entre los láseres, modulando así el porcentaje de ingreso del dopante. Sin embargo, en el presente trabajo se decidió disparar los dos láseres simultáneamente, para no agregar más variables experimentales y además poder utilizar los resultados como punto de partida para trabajos futuros.

Hipótesis y Objetivos

2.1. Hipótesis

El método de síntesis de películas delgadas de Depósito por Láser Pulsado nos permitirá obtener películas delgadas de óxido de Titanio en la fase Anatasa y de óxido de Zinc en fase Wurtzita. El método de Depósito por Láser Pulsado de Doble Pulso nos permitirá obtener películas delgadas de óxido de Titanio y de óxido de Zinc dopadas con Aluminio. Debido a la presencia de Aluminio en las películas, se espera que al variar los parámetros experimentales de: temperatura de sustrato, presión de oxígeno y tipo de sustrato, las películas dopadas obtenidas presenten más de una fase estructural. También, se espera que el valor de la banda prohibida en las películas de $\text{TiO}_2\text{:Al}$ aumente, mientras que en las películas de ZnO:Al el valor de la banda prohibida se reduzca. Se esperará que, debido al tiempo de depósito, las películas tengan cerca de $1\mu\text{m}$ de espesor.

2.2. Ojetivo

Obtener películas delgadas de óxido de Titanio y óxido de Zinc utilizando la técnica de Depósito mediante Láser Pulsado y su variante de doble pulso para doparlas con Aluminio. Una vez obtenidas las películas, comparar la estructura cristalina obtenida en las películas dopadas y las películas sin dopar y analizar el efecto de la presencia del dopante al variar los siguientes parámetros experimentales: la temperatura del sustrato para las películas de TiO_2 , y la presión de oxígeno y el tipo de sustrato para las películas de ZnO . También se pretende calcular el valor de la banda prohibida de las películas obtenidas. Y, por último, medir su espesor.

2.2.1. Objetivos Particulares

1. Sintetizar películas delgadas de óxido de Titanio y de óxido de Zinc utilizando la técnica de PLD convencional variando los siguientes parámetros experimentales:
 - Temperatura del sustrato, para las películas de TiO_2 .
 - Presión de O_2 dentro de la cámara de vacío y tipo de sustrato para las películas de ZnO .
2. Implementar la técnica de Depósito por Láser Pulsado de Doble Pulso para sintetizar películas delgadas de óxido de Titanio y óxido de Zinc dopadas con Aluminio. Variando los parámetros experimentales descritos en el punto anterior.
3. Caracterizar las películas delgadas obtenidas utilizando las siguientes técnicas:
 - Difracción de Rayos X
 - Espectroscopía MicroRaman
 - Fotoacústica de Láser Pulsado
 - Espectroscopía por UV-vis
 - Microscopía Electrónica de Barrido
4. Utilizar los datos obtenidos mediante UV-Vis para calcular los valores de la banda prohibida de las películas sintetizadas.

Diseño Experimental

La síntesis de las películas delgadas de ZnO y TiO₂ se llevó a cabo utilizando la técnica de PLD convencional. Las películas delgadas de ZnO y TiO₂ dopadas con Aluminio se sintetizaron implementando la técnica de Depósito por Láser Pulsado de Doble Pulso (DB-PLD *por sus siglas en inglés*).

En ambos casos se utilizó el láser Exímero KrF marca COHERENT con una longitud de onda de 248 nm y una frecuencia de 10 Hz y una duración de pulso de 25 ns. Los blancos utilizados para sintetizar las películas delgadas fueron: un blanco de ZnO de la marca *Kurt J. Lesker Company*, con una pureza del 99.99% con estructura Wurtzita; y un blanco de TiO₂ de la misma marca, con una pureza del 99.9% con estructura Rutilo. Para controlar la temperatura del sustrato se utilizó el horno *SHQ-15A* y para generar el vacío la bomba turbomolecular marca *Adixen*.

La caracterización de las películas delgadas se llevó a cabo utilizando las técnicas de Difracción de Rayos X, Espectroscopía por UV-Vis, Espectroscopía Raman, Fotoacústica de Láser Pulsado y Microscopía Electrónica de Barrido. Debido a que la presente tesis se llevó a cabo durante la pandemia por COVID-19, no fue posible realizar todas las caracterizaciones a todas las películas sintetizadas. Es por ello que al final del capítulo se presenta la Tabla 4.1 donde se especifica qué caracterizaciones se realizaron a cada película.

3.1. Síntesis de las películas de ZnO y TiO₂ sin dopar

El arreglo experimental utilizado para hacer PLD convencional, se muestra en la Figura 3.1. En el esquema podemos diferenciar 2 entornos, dentro y fuera de la cámara de vacío. Dentro de la cámara de vacío se encuentra el arreglo blanco-sustrato. El blanco se colocó sobre un sistema de motores automatizados, los cuales nos permitieron moverlo durante la síntesis siguiendo un patrón tipo “s”. Por otra parte, el sustrato se colocó sobre un sistema mecánico que nos permitió mantenerlo a una temperatura controlada y moverlo manualmente para modificar la distancia blanco-sustrato. Fuera de la cámara de vacío se encuentran: el láser Exímero KrF, los equipos de control (de temperatura,

3. DISEÑO EXPERIMENTAL

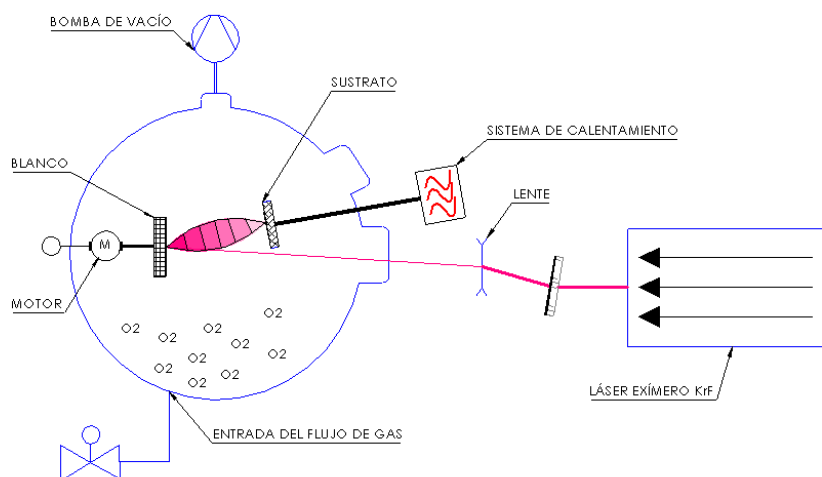


Figura 3.1: Diagrama que muestra el arreglo experimental utilizado para realizar PLD convencional.

de vacío, de flujo de gas y de los motores) y un arreglo óptico. El arreglo óptico consiste en un juego de espejos y una lente que tienen la finalidad de dirigir y concentrar el haz láser en el blanco.

Se realizaron 4 juegos de películas delgadas utilizando la técnica de PLD convencional, 3 juegos para ZnO y un juego para el TiO₂. Todos los depósitos se llevaron a cabo a 400°C de temperatura de sustrato, a una distancia blanco-sustrato de 5 cm y el depósito se realizó durante 60 min (Se utilizaron ≈ 36000 pulsos en cada depósito). Los parámetros experimentales que se utilizaron como variables se describen en la Tabla 3.1. La fluencia se calculó al dividir el valor promedio de la energía de varios pulsos láser entre el área del *spot*. La energía promedio de un pulso láser se obtuvo utilizando un medidor de alta energía marca COHERENT y el área del *spot* se midió utilizando un microscopio óptico y el programa GIMP2. Todas las películas fueron crecidas con una fluencia de 3.5 J/cm².

3.2. Síntesis de las películas de ZnO y TiO₂ dopadas con Aluminio

La técnica de DBPLD se implementó anexando al arreglo experimental anterior un láser Nd:YAG EKSPILA NL300, con una longitud de onda de 1064 nm y una frecuencia de 10 Hz, como se muestra en la Figura 3.2. En esta configuración experimental podemos distinguir dos arreglos principales: 1) El arreglo experimental utilizado para dirigir cada

Condiciones de síntesis de las películas de ZnO y TiO ₂			
Composición	Presión de O ₂	Sustrato	
ZnO	15 mTorr	Si (100) y vidrio	
ZnO	25 mTorr	Si (100) y vidrio	
ZnO	50 mTorr	Si (100) y vidrio	
TiO ₂	15 mTorr	Si (100)	

Tabla 3.1: Parámetros experimentales utilizados para la síntesis de las películas delgadas de ZnO y TiO₂ por PLD convencional

láser a un blanco diferente y II) El arreglo experimental utilizado para sincronizar ambos haces láser.

Para dirigir cada láser a un blanco diferente de manera que las dos plumas de plasma que se generen durante la ablación sean paralelas entre sí, se colocaron los blancos uno paralelo al otro, para que además, estas plumas sean paralelas al sustrato, ambos blancos se colocaron frente al sustrato, como se muestra en la Figura 3.2. Posteriormente, se agregó un arreglo de espejos y una lente, con la finalidad de dirigir y concentrar el haz láser del Nd:YAG en el blanco de Aluminio. Por otra parte, se mantuvo el arreglo óptico descrito en la sección anterior para enfocar el haz del láser Excímero KrF sobre el blanco de TiO₂/ZnO.

Para sincronizar ambos láseres, se utilizó un osciloscopio (*Tektronix TDS5054B Digital Phosphor Oscilloscope*), un Generador de Pulsos (*BNC model:575 Pulse Delay Generator*) y dos fotodiodos acomodados como se muestra en el esquema de la Figura 3.2. De manera que, los fotodiodos captan la señal lumínica proveniente de los láseres, la transforman a una señal eléctrica que recibe el osciloscopio. El osciloscopio identifica la señal y la manda al Generador de Pulsos, el cual, a su vez, controla el disparo en ambos láseres. De esta forma es posible controlar el retraso entre pulsos. En este caso el retraso entre pulsos se mantuvo en 0 ns para todos los depósitos, se escogió este valor para no agregar más variables en las condiciones de depósito, además de que es un buen punto de partida para trabajos futuros.

Utilizando esta técnica se realizaron 7 juegos de películas delgadas: 5 juegos de películas de ZnO dopadas con Aluminio y 2 juegos de películas de TiO₂ dopadas con Aluminio. Todas se realizaron con una distancia blanco-sustrato de 5 cm y con una duración de depósito de 60 min (Se utilizaron ≈ 36000 pulsos en cada depósito). Los valores de fluencia en ambos blancos, se escogieron con base en la literatura revisada.

Para las películas de ZnO:Al se utilizó una temperatura de sustrato de 400°C para todos los depósitos. La descripción de los parámetros experimentales se muestra en la Tabla 3.2.

Finalmente, para las películas de TiO₂:Al se utilizó una atmósfera con 15 mTorr de

3. DISEÑO EXPERIMENTAL

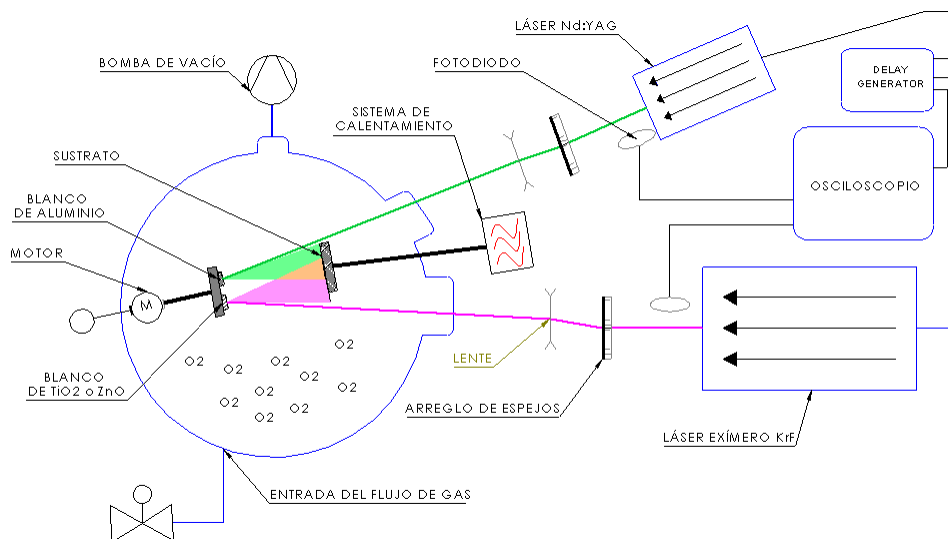


Figura 3.2: Diagrama que muestra el arreglo experimental utilizado para aplicar la técnica de DP-PLD.

Condiciones de síntesis de las películas de ZnO:Al			
Sustrato	Presión de O_2	Fluencia en el ZnO	Fluencia en el Al
Si(100)	15 mTorr	3 J/cm^2	6 J/cm^2
Si(100)	25 mTorr	3 J/cm^2	6 J/cm^2
Si(100)	50 mTorr	2.5 J/cm^2	6 J/cm^2
Vidrio	15 mTorr	4 J/cm^2	6 J/cm^2
Vidrio	25 mTorr	4 J/cm^2	6 J/cm^2

Tabla 3.2: Parámetros experimentales utilizados para la síntesis de las películas delgadas de ZnO dopadas con Al por DB-PLD

presión de oxígeno para todos los juegos de películas. La descripción de los parámetros experimentales se muestra en la Tabla 3.3.

Condiciones de síntesis de las películas de TiO ₂ :Al			
Sustrato	Temperatura de sustrato	Fluencia en el TiO ₂	Fluencia en el Al
Si(100)	400°C	3 J/cm ²	6 J/cm ²
Si(100)	600°C	4 J/cm ²	5.9 J/cm ²

Tabla 3.3: Parámetros experimentales de la síntesis de las películas delgadas de TiO₂ dopadas con Al por DB-PLD

3.3. Caracterización

3.3.1. Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X (*XRD*, por sus siglas en inglés) se utiliza para estudiar la estructura cristalina de los materiales, debido a que los Rayos X poseen longitudes de onda (entre los 0.2-10 nm) que son comparables con las distancias interatómicas. Cada material cristalino posee una estructura atómica discreta, la cual, cuando es irradiada con Rayos X, dispersa el haz, causando interferencia constructiva y destructiva. Esta interferencia genera un patrón único, el cual presenta diversos picos, conocidos como picos de difracción de Bragg (35).

La relación entre la longitud de onda de los Rayos X con el espacio interatómico está descrita por la Ley de Bragg, y es la siguiente:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Donde d es la distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes, θ es el ángulo de incidencia o ángulo de Bragg, λ es la longitud de onda del haz, y n un número integral, conocido como el orden de reflexión y es la diferencia de camino, en términos de longitud de onda, entre ondas dispersadas por átomos en planos adyacentes (35).

Entonces, para obtener un patrón de difracción de Rayos X, en términos simples, se necesita primeramente generar un haz de Rayos X. Para ello se requiere un tubo de vacío donde un haz de electrones es colimado y acelerado utilizando un potencial eléctrico de 20-45 Kv. Este haz de electrones es dirigido hacia un ánodo metálico, donde se generan los Rayos X. El ánodo se encuentra en una cámara a alto vacío para evitar colisiones no deseadas. Después este haz de Rayos X es dirigido a la muestra que se desea analizar a un ángulo conocido. La absorción de Rayos X que pasen a través del material depende del peso atómico de los elementos presentes en el material. Por último, los Rayos X dispersados son detectados por un detector y las señales procesadas con un microprocesador o de forma electrónica. El espectrograma se obtiene alterando el ángulo entre la fuente de Rayos X y la muestra (35).

3. DISEÑO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo, las muestras se analizaron utilizando la técnica de Difracción de Rayos X con el equipo *Rigaku Ultima IV* con lámpara de *Cu* y variando los ángulos de 5° a 60° .

3.3.2. Espectroscopia por UV-Vis

3.3.2.1. *por Absorción*

La espectroscopía UV-Vis, también conocida como espectroscopía de absorción, esta basada en la cantidad de luz que absorbe un material debido a las transiciones electrónicas en la muestra que se analiza y es ampliamente usada para la caracterización de nanomateriales. La longitud de onda (λ) requerida para que ocurra una transición electrónica se encuentra típicamente dentro de la región ultravioleta (200-390 nm) y visible (390-780 nm) del espectro electromagnético (35).

En la espectroscopía UV-Vis, se mide la intensidad de luz que pasa a través de la muestra. Cuando el haz de luz incide sobre la muestra, una parte es absorbida y el resto se transmite. La razón entre la intensidad de la luz transmitida (I) y la intensidad de la luz incidente (I_0) a cierta longitud de onda es llamada transmitancia (T) ($T = I/I_0$), mientras que al logaritmo negativo de la transmitancia se le denomina absorbancia (A) ($A = -\log T$). La energía de la radiación que es absorbida es igual a la diferencia de energía entre el estado base y el estado energético más alto del electrón. En general, la transición electrónica entre el orbital molecular más alto ocupado y el orbital molecular más bajo desocupado, es favorecida (35).

Un espectrofotómetro es el instrumento utilizado para medir la transmitancia o la absorbancia de una muestra cuando es sometida a radiación electromagnética con diferentes longitudes de onda. Consiste en: lámparas de Tungsteno y Deuterio, para obtener las longitudes de onda correspondientes a la región visible y ultravioleta, respectivamente, la celda donde se coloca la muestra, la celda de referencia, un detector y un monocromador. Funciona de la siguiente manera: la luz policromática generada por las fuentes es enfocada en la rejilla de entrada del monocromador, el cual selectivamente transmite una banda limitada de luz. Esta luz pasa a través de la muestra hacia el detector. La absorbancia de la muestra se determina midiendo la intensidad de la luz que alcanza al detector, después de pasar a través de la muestra, y comparándola con la intensidad de la luz que alcanza al detector sin pasar a través de la muestra (celda de referencia) (35).

En el presente trabajo experimental se realizó espectrofotometría por UV-Vis a las muestras depositadas en vidrio. Para ello se utilizó el equipo *Cary 5000* con un barrido de longitudes de onda de 1200-200 nm y un paso de 1 nm.

3.3.2.2. *por Reflexión*

Sí la muestra que se desea analizar no es brillante, y por cualquier razón no es apta para utilizar espectroscopía de transmisión convencional, una alternativa lógica es

utilizar Espectroscopía de Reflectancia Difusa. Un espectro de reflectancia se obtiene al recolectar y analizar la radiación electromagnética reflejada por una superficie en función de la frecuencia o la longitud de onda. Comúnmente se utilizan las longitudes de onda que pertenecen a las regiones del ultravioleta (UV), visible (Vis) e infrarrojo (IR) del espectro electromagnético (36).

La reflexión difusa ideal requiere que la distribución angular de la radiación reflejada sea independiente del ángulo de incidencia. Cuando la luz incide sobre una superficie opaca, resulta en la combinación de los fenómenos de reflexión, difracción y refracción de la luz incidente, e incluso, en algunos casos también es absorbida a ciertas longitudes de onda. Cuando se utilizan las longitudes de onda que corresponden a las regiones UV-Vis del espectro electromagnético los fenómenos de absorción están relacionados con las transiciones electrónicas fundamentales (36).

El análisis de las muestras depositadas sobre Si (1 0 0) se llevó a cabo mediante Espectroscopía de Reflectancia Difusa. Para ello se utilizó el equipo *Cary 5000* con un barrido de longitudes de onda de 1200-200 nm con un paso de 1 nm.

3.3.3. Espectroscopia Raman

Cuando se incide radiación monocromática electromagnética, de energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Plank y ν la frecuencia del fotón), sobre una muestra, esta se refleja, se absorbe o se dispersa en todas las direcciones. Si la radiación se dispersa, ocurre en dos formas: de manera elástica, conocida como dispersión Rayleigh, o de manera inelástica, denominada dispersión Raman. La porción de la radiación que es dispersada de manera inelástica tiene una frecuencia diferente a la frecuencia de la radiación incidente. Si posee una frecuencia menor a la de la radiación incidente, $h\nu_0 - h\nu$, se le llama Stokes, por otra parte, si posee una frecuencia mayor a la de la radiación incidente, se le denomina anti-Stokes. Este cambio en la longitud de onda de los fotones dispersados se debe a cambios en la polarizabilidad de las moléculas y por lo tanto provee información sobre la muestra (37).

Cuando se irradia a una muestra, la interacción entre el campo eléctrico de la radiación incidente y los electrones que conforman al enlace entre dos átomos, de la muestra, provoca que el enlace se deforme. A la medida de la deformación en el enlace debido a un campo eléctrico se le denomina polarizabilidad del enlace. La polarizabilidad cambia en función de la distancia entre los núcleos de los átomos que forman el enlace. Esta energía que se absorbe o se emite en la muestra, debido a los cambios en la polarizabilidad del enlace, esta relacionada con la dispersión inelástica de la luz y se le denomina corrimiento Raman (37).

Un espectrómetro Raman a grandes rasgos consiste en, una fuente de excitación, la cual es un haz láser, que pasa a través de un filtro de corte antes de llegar a la abertura de entrada y poder iluminar la superficie de la muestra, la radiación dispersada es colectada por lentes. Después pasa por un monocromador, para separar las longitudes de onda que conforman a la señal Raman. La señal es medida utilizando un fotomultiplicador sensitivo y después un amplificador, y es procesada utilizando una computadora.

3. DISEÑO EXPERIMENTAL

La configuración Micro-Raman, que es la que se utilizó en el presente trabajo, utiliza una lente objetivo para enfocar y coleccionar la luz láser. Después, la radiación dispersada pasa por un filtro de corte para remover la dispersión inelástica Rayleigh. Para que finalmente, la luz dispersada tipo Raman sea enfocada hacia el espectrómetro y detectada utilizando una cámara CCD (37).

En el presente trabajo se utilizó el equipo Vitec Alpha300R acoplado a un sistema de microscopía confocal y a un haz de luz láser con una longitud de onda de 532 nm, para obtener el espectro Raman de las muestras. Para cada muestra se promediaron las mediciones de al menos 3 diferentes zonas. Los espectros se obtuvieron con una resolución de 5cm^{-1} , utilizando el objetivo 50x.

3.3.4. Fotoacústica de Láser Pulsado

El efecto fotoacústico consiste en generar señales acústicas en un material al irradiarlo con luz modulada. Basada en este efecto existe la técnica de espectroscopía fotoacústica, la cual nos permite detectar cambios de fase. Cuando la luz interactúa con la muestra, una parte de la energía del pulso electromagnético que incide será absorbida por el material, lo cual excitará a sus átomos y después de cierto tiempo estos se relajarán decayendo en energía radiativa y/o no radiativa. Al final de este proceso lo que queda es calor, este calor pasará a expandir la zona iluminada y pasado un tiempo esta misma zona se contraerá. Con esto se genera un proceso de expansión-compresión el cual generará la onda mecánica que viajará dentro del material a la velocidad del sonido, esta velocidad es diferente en cada material, y es lo que se denomina la señal acústica (38).

Como fuente de radiación electromagnética se utiliza luz coherente proveniente de un láser pulsado el cual incide sobre la muestra, las señales acústicas generadas son detectadas utilizando un sensor piezoeléctrico (PZT), sobre el cual se encuentra adherida la muestra (38). Después la señal del piezoeléctrico llega al osciloscopio, donde se guardará periódicamente la señal recibida. Finalmente se procesan los datos para poder interpretarlos.

En el presente trabajo experimental, el arreglo que se utilizó para poder realizar esta caracterización a las películas delgadas de TiO_2 y ZnO dopadas y sin dopar, se muestra en la Figura 3.3. Se utilizó un láser tipo Nd:YAG marca *EKSPLA* con una longitud de onda de 355 nm, un piezoeléctrico PZT, un osciloscopio *Digital Phosphor Oscilloscope* Tektronix TDS5054B y un horno *OTF-1200X*. En todos los casos se utilizó una rampa de temperatura de temperatura ambiente a 550°C a $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.3.5. Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*, por sus siglas en inglés), es una técnica que genera imágenes con alta resolución y alta magnificación de la superficie de una muestra, esto lo logra debido a que utiliza un haz de electrones enfocado para “barrer” la muestra. Con el SEM se puede alcanzar una resolución de hasta 1nm y alcanzar una

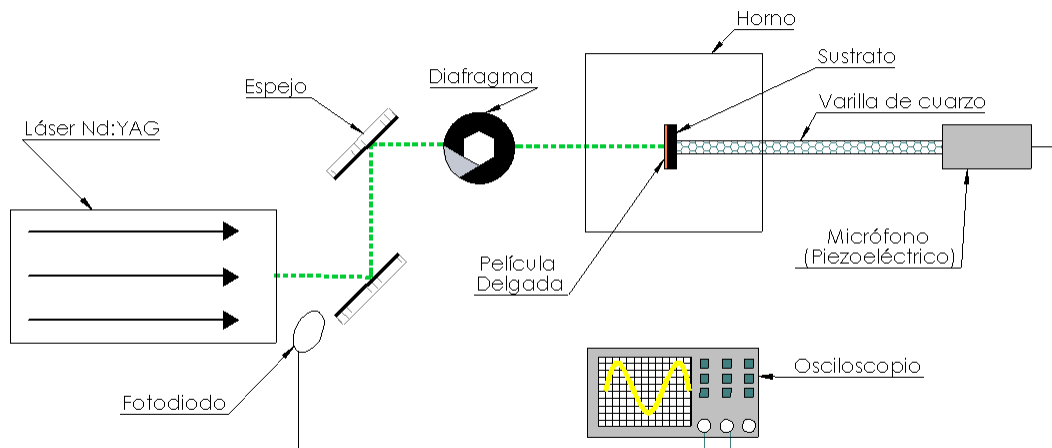


Figura 3.3: Diagrama que muestra el arreglo experimental utilizado para caracterizar las películas delgadas mediante la técnica de Fotoacústica de láser Pulsado.

magnificación de 400 000 X. El haz de electrones incidente interactúa con el material generando diversas señales que reflejan los detalles topográficos y la composición atómica de la superficie escaneada. La interacción entre el haz de electrones y la superficie de la muestra causa la emisión de Rayos X, electrones retrodispersados elásticamente, electrones inelásticos secundarios y electrones tipo Auger. Los electrones secundarios poseen la información más relevante sobre la superficie de la muestra (36).

Dentro del microscopio electrónico, los electrones son generados en la pistola de electrones, la cual puede ser un filamento de Tungsteno o un cristal de estado sólido de CeB6 o LaB6. Estos electrones son acelerados a voltajes entre 1-40 kV para formar el haz de electrones. Este haz es moldeado utilizando lentes electromagnéticas, para enfocarlo en un pequeño punto sobre la muestra. El tamaño del punto determina la resolución del equipo. Una vez que el haz de electrones está enfocado, se comienza a realizar el barrido a la vez que un detector cuenta el número de electrones secundarios, u otras radiaciones, emitidas por la superficie de la muestra. La imagen obtenida es un mapa de la distribución de las intensidades de las señales de electrones secundarios emitidos por la superficie escaneada. El instrumento es operado en condiciones de alto vacío(36).

Para poder utilizar la técnica de SEM, la superficie de la muestra debe ser eléctricamente conductora y debe estar aterrizada para evitar la acumulación de carga electrostática, de otra forma no se podría obtener una imagen confiable. También es importante remover el agua de la muestra, ya que se evapora bajo condiciones de vacío y puede destruir la claridad de la imagen (36).

La caracterización por SEM se llevó a cabo con el Microscopio Electrónico de Ba-

3. DISEÑO EXPERIMENTAL

rrido JEOL7600F con un voltaje de aceleración de 20 KV.

Composición	Sustrato	Temp. de Sustrato	Presión de O ₂	DRX	MicroRaman	Fotoacústica	UV-Vis	SEM
TiO ₂	Si (100)	400°C	15 mTorr	Sí	Sí	Sí	No	Sí
TiO ₂ :Al	Si (100)	400°C	15 mTorr	Sí	Sí	Sí	Sí	No
TiO ₂ :Al	Si (100)	600°C	15 mTorr	Sí	Sí	No	Sí	Sí
ZnO	Si (100)	400°C	15 mTorr	Sí	No	Sí	No	No
ZnO	Vidrio	400°C	15 mTorr	No	Sí	No	Si	No
ZnO	Si (100)	400°C	25 mTorr	Sí	No	Sí	No	Sí
ZnO	Vidrio	400°C	25 mTorr	No	Sí	No	Si	No
ZnO	Si (100)	400°C	50 mTorr	Sí	No	No	No	No
ZnO	Vidrio	400°C	50 mTorr	No	Sí	No	No	No
ZnO:Al	Si (100)	400°C	15 mTorr	Sí	Sí	Sí	Sí	No
ZnO:Al	Vidrio	400°C	15 mTorr	No	Sí	No	Si	No
ZnO:Al	Si (100)	400°C	25 mTorr	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
ZnO:Al	Vidrio	400°C	25 mTorr	No	Sí	No	Si	No
ZnO:Al	Si (100)	400°C	50 mTorr	Sí	No	No	No	No

Tabla 3.4: Resumen de los parámetros experimentales utilizados para la síntesis de películas delgadas de TiO₂ y ZnO dopadas y sin dopar. También se señala qué tipo de caracterización se realizó a cada película.

Resultados y análisis de resultados

4.1. Análisis de la estructura de las películas delgadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Al}$

4.1.1. Patrones de Difracción

En la Figura 4.1 se muestra la comparación de los patrones de difracción correspondientes a las películas delgadas de TiO_2 dopadas con Aluminio y sin dopar, crecidas a 15 mTorr de presión de O_2 , sobre un sustrato de Si (100) y a una temperatura de 400 y 600°C respectivamente. Los picos de difracción de Bragg presentes en los valores de $2\theta = 25.33^\circ$, 38.6° , 47.91° , 53.94° y 55.02° , corresponden a las reflexiones (101), (112), (200), (105) y (211) de la fase Anatasa del TiO_2 . El pico que aparece en el valor de $2\theta = 44.7^\circ$, corresponde a la reflexión del plano (200) de la estructura CCP (Por sus siglas en inglés *Cubic Closets Packed*) del Aluminio, esta estructura también presenta una reflexión en la posición de $2\theta = 38.5^\circ$ correspondiente al plano (111). Debido a la cercanía en la posición 2θ entre la reflexión correspondiente al plano (111) de la estructura cúbica del Aluminio y la reflexión correspondiente al plano (112) de la estructura Anatasa ($2\theta = 38.6^\circ$), no es posible distinguir a cual reflexión pertenece el pico que se encuentra en la posición $2\theta = 38.55$. Sin embargo, debido a la intensidad que presenta, es posible que en las películas de TiO_2 dopadas con Aluminio se trate de la reflexión correspondiente a la estructura CCP del Aluminio. El pico que aparece entre los $52-53^\circ$ en los patrones de difracción se debe al sustrato de Si sobre el cual se crecieron las películas. El análisis de los picos de difracción de Bragg se realizó con base a las fichas 0019093 para la Anatasa, 0011136 para el Aluminio y 0001737 para el Rutilo obtenidas de la *American Mineralogist Crystal Structure Database* (39). El número de ficha JCPDS para el TiO_2 en estructura Anatasa es 21-1272 y para la estructura Rutilo es 21-1276.

De manera que, la película de TiO_2 sin dopar y sintetizada a una temperatura de sustrato de 400°C se encuentra en fase Anatasa policristalina con orientación preferencial

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

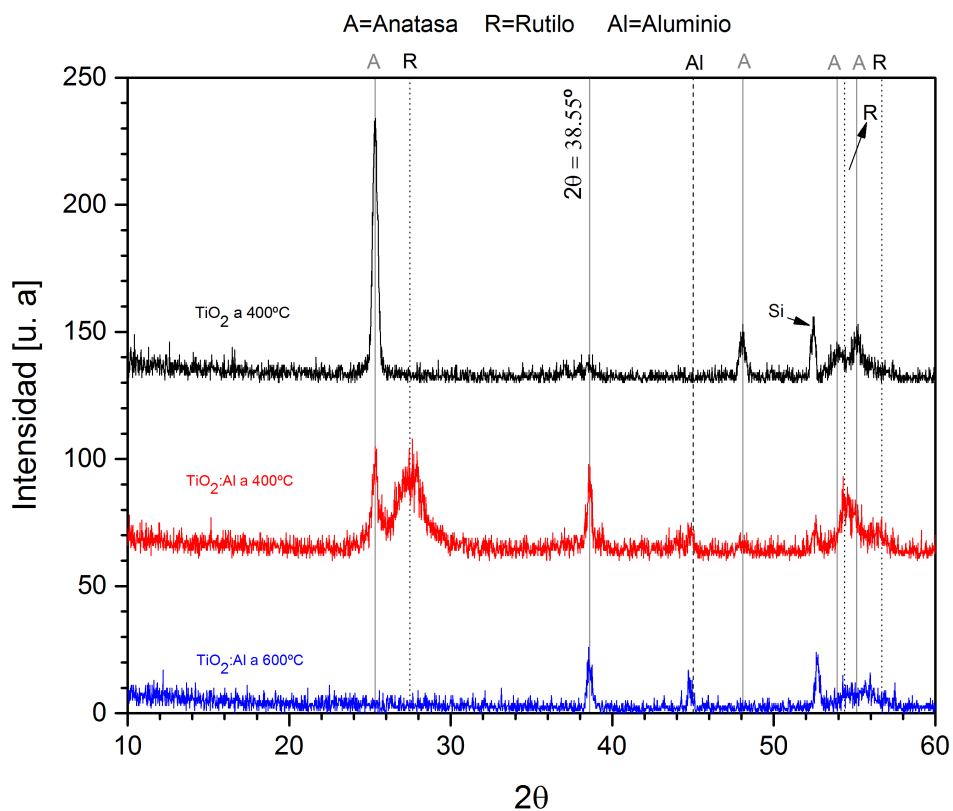


Figura 4.1: Comparación de los patrones de difracción de Rayos X obtenidos de las películas de TiO₂ y TiO₂:Al sintetizadas sobre un sustrato de Silicio a 15 mTorr de O₂ y a diferentes temperaturas de sustrato. Las líneas verticales continuas (|), señalan la posición de los picos de difracción correspondientes a la estructura Anatasa. Las líneas verticales punteadas (·), señalan la posición de los picos de difracción correspondientes a la estructura Rutilo.

(101). Este resultado coincide con lo reportado en la literatura (4, 40). Por otra parte, la película de TiO_2 dopada con Aluminio, sintetizada a una temperatura de sustrato de 400°C y a 15 mTorr de presión de O_2 , presenta picos de difracción correspondientes a las estructuras cristalinas Rutilo y Anatasa. Los picos encontrados en esta película para la estructura Anatasa coinciden con lo reportado en el artículo de Hanini y colaboradores (17); mientras que la presencia de las 2 fases cristalinas en una película de TiO_2 dopada con Aluminio se reporta en el artículo de Ishii y colaboradores (14). Todas las películas de TiO_2 dopadas contienen Aluminio con estructura cristalina cúbica.

Al comparar los patrones de difracción de las películas crecidas a una temperatura de sustrato de 400°C , podemos notar que, a pesar de crecer bajo las mismas condiciones experimentales, la película dopada con Aluminio presenta tanto la fase Rutilo como la fase Anatasa. Según la literatura, debido a la similitud entre el radio iónico del Aluminio (0.68\AA para Al^{3+}) y del Titanio (0.68\AA para Ti^{4+}), el Aluminio puede ocupar una posición regular del Titanio en la red cristalina dando paso a la formación de una solución sólida substitucional(17). Cuando el Al^{3+} reemplaza al Ti^{4+} en la red cristalina, obliga a que se generen vacancias de oxígeno para compensar la carga, lo que puede desencadenar la formación de la fase Rutilo (14).

4.1.2. Espectro Raman

En la Figura 4.2 se muestra la comparación de los espectros Raman obtenidos de las películas de TiO_2 dopadas con Aluminio y la película de TiO_2 sin dopar. Todas las películas fueron crecidas sobre un sustrato de $\text{Si}(100)$ a una presión de O_2 de 15 mTorr y a temperaturas de sustrato de: 400 y 600°C respectivamente.

Se puede apreciar que la película de TiO_2 sin dopar y crecida a 400°C exhibe el espectro característico de la fase Anatasa con bandas a los 147.54cm^{-1} (E_g), 398.5cm^{-1} (B_{1g}), 518.6cm^{-1} (A_{1g}) y 640cm^{-1} (E_g). Los modos fueron asignados en función de los valores reportados por Balachandran y colaboradores (41). Este resultado coincide con el análisis realizado a los resultados obtenidos mediante XRD (ver Figura 4.1).

En la película de $\text{TiO}_2:\text{Al}$ crecida a una temperatura de sustrato de 400°C , en el espectro Raman se encuentran bandas muy pequeñas en las posiciones 144.5cm^{-1} y 398.5cm^{-1} , las cuales corresponden a los modos E_g y B_{1g} , respectivamente, de la estructura Anatasa. También se encontraron bandas en las posiciones 445.6cm^{-1} y 605.5cm^{-1} que corresponden, respectivamente, a los modos E_g y A_{1g} de la estructura Rutilo. La asignación de los modos correspondientes a la estructura Rutilo se realizó con base a los valores reportados en el artículo de Mazza y colaboradores (42). De manera que, se confirma que esta película contiene tanto la fase Anatasa como la fase Rutilo, como se obtuvo en los resultados de XRD (ver Figura 4.1).

El espectro Raman de la película de $\text{TiO}_2:\text{Al}$ crecida a una temperatura de sustrato de 600°C se muestra en la Figura 4.2, en color azul. En este espectro se aprecian las bandas ubicadas en las posiciones 439.7cm^{-1} (E_g) y 611.3cm^{-1} (A_{1g}) las cuales son características de la estructura Rutilo. También se aprecia una banda en la posición 159.6cm^{-1} que podemos atribuir al modo E_{g1} de la estructura Anatasa. Sí comparamos

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

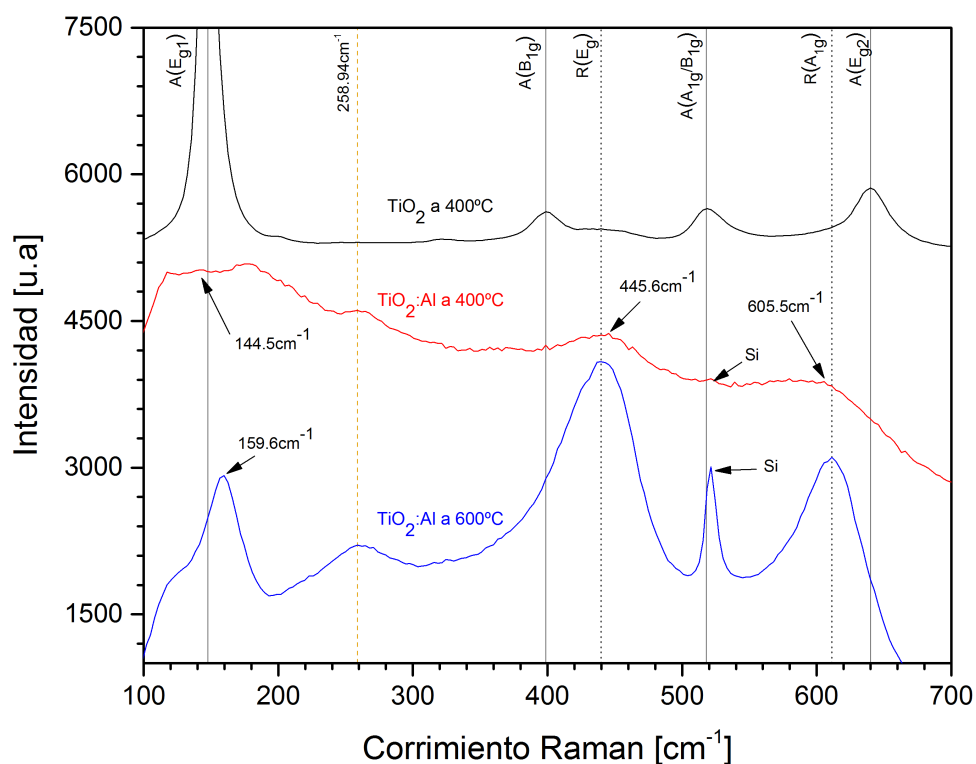


Figura 4.2: Comparación de los espectros Raman obtenidos de las películas de TiO₂ y TiO₂:Al. Sintetizadas a 15 mTorr de presión de O₂ y sobre un sustrato de Silicio a 400 y 600°C respectivamente. Las líneas verticales continuas (|) representan las bandas características de la estructura Anatasa. Las líneas verticales punteadas (:) representan a las bandas características de la estructura Rutilo.

los espectros raman de la película de TiO_2 y la película de $\text{TiO}_2:\text{Al}$ crecida a 600°C podemos notar que el modo E_{g1} de la estructura Anatasa presenta un corrimiento hacia el azul en la película dopada con Aluminio. Según la literatura, la razón de que esta banda presente este tipo de corrimiento, se debe al tamaño del cristal, entre más pequeño sea este (un tamaño de cristal promedio de 4 ± 1 nm) la banda se mueve hacia el azul (43). Además, en el artículo elaborado por Hanini y colaboradores (17), proponen que la presencia de Aluminio inhibe el crecimiento de los cristales en fase Anatasa. De manera que, la película de $\text{TiO}_2:\text{Al}$ crecida a 600°C contienen estructura Anatasa con un tamaño de cristal menor al que se obtuvo en la película de TiO_2 sin dopar. Y, esto se puede atribuir a la presencia de Aluminio como dopante.

Por último, podemos apreciar que en todas las películas dopadas con Aluminio aparece una banda centrada en la posición 258.94cm^{-1} la cual puede ser atribuida a la incorporación del Aluminio en la red cristalina del TiO_2 . La banda presente en la posición 521.5cm^{-1} pertenece al modo fonónico longitudinal de primer orden del Silicio. La presencia de las fases cristalinas Anatasa y Rutilo en todas las películas de $\text{TiO}_2:\text{Al}$ sustenta la propuesta de que el Aluminio promueve la formación de la fase Rutilo.

4.1.3. Fotoacústica de Láser Pulsado

En la Figura 4.3, se muestra el análisis fotoacústico de las películas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Al}$, sintetizadas a 15 mTorr de presión de O_2 , sobre un sustrato de Silicio a una temperatura de 400°C . Las gráficas indican la correlación de las señales fotoacústicas entre dos mediciones consecutivas, en función de los cambios en la temperatura. Los valores se encuentran normalizados. De manera que, la presencia de un pico indica un cambio en la estructura medida.

Los cambios en la estructura que se presentan entre los 75 y los 200°C en ambas películas, se atribuyen a la evaporación de las moléculas de agua presentes en la superficie de las mismas y al posterior acomodo de la red cristalina. Esto se debe a que la radiación UV promueve la reducción de los iones Ti^{4+} a Ti^{3+} lo que genera vacancias de oxígeno en la superficie de la película. Estas vacancias son ocupadas por las moléculas de agua presentes en el ambiente, las cuales comienzan a evaporarse debido al tratamiento térmico (44).

El pico ubicado entre los 425 - 475°C que se aprecia en la gráfica que corresponde a la película de TiO_2 sin dopar (la cual fue crecida a 400°C de temperatura de sustrato y a 15 mTorr de presión de O_2) lo podemos atribuir al cambio de fase de Anatasa a fase Rutilo. El análisis mediante Micro-Raman y XRD confirma que esta película presenta una estructura Anatasa bien definida. Múltiples artículos demuestran que, en películas delgadas, este cambio se puede alcanzar desde los 300 - 350°C (10, 45, 46).

De igual forma, la gráfica que corresponde a la película dopada con Aluminio (la cual fue crecida a 400°C de temperatura de sustrato y a 15 mTorr de presión de O_2) presenta un pico, más pequeño, en estos mismos valores de temperatura. De manera que, este pequeño pico, también se atribuye al cambio de fase de Anatasa a Rutilo. El

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

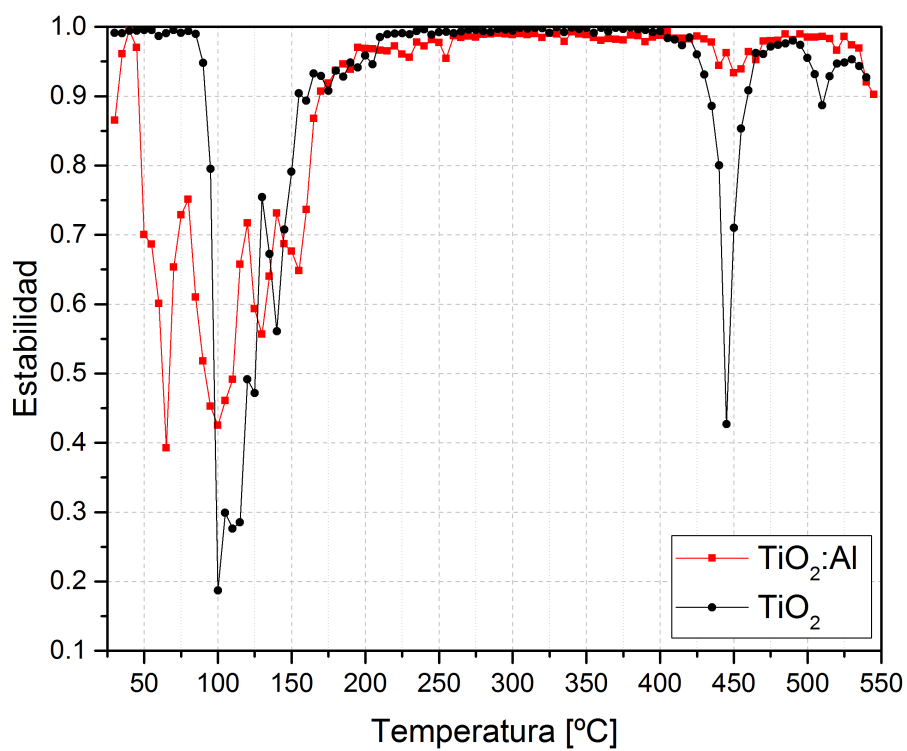


Figura 4.3: Comparación entre los patrones obtenidos mediante fotoacústica de las películas delgadas de TiO_2 dopada con Aluminio y sin dopar. Sintetizadas sobre un sustrato de Si(100) a 400°C y a 15 mTorr de presión de O_2

hecho de que el pico que indica el cambio de estructura sea más pequeño en la película dopada con Aluminio que en la película sin dopar, es evidencia de que en la película dopada con Aluminio existe una menor cantidad de TiO_2 en fase Anatasa.

4.2. Análisis de la estructura de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Al

4.2.1. Patrones de difracción

En la Figura 4.4 se muestran los patrones de difracción obtenidos de las películas delgadas de ZnO dopadas con Aluminio, las cuales fueron crecidas sobre un sustrato de Si(100) a una temperatura de 400°C y a 15, 25 y 50 mTorr de presión de O_2 . En todas las estructuras se puede apreciar un pico de difracción de Bragg en la posición $2\theta=34.5^\circ$ el cual corresponde a la reflexión del plano (002) de la estructura Wurtzita del ZnO. También se puede apreciar en los espectros correspondientes a las películas crecidas a los 15 y 25 mTorr un pico menos intenso en la posición $2\theta=38.6^\circ$ que corresponde a la reflexión del plano (101) de la estructura Wurtzita. Las gráficas embebidas en la Figura 4.4 corresponden a los patrones de difracción de las películas de ZnO sin dopar y crecidas bajo las mismas condiciones experimentales que las dopadas con Aluminio. En esta películas únicamente se aprecia el pico correspondiente a la familia de planos (002) de la estructura Wurtzita. La asignación de los planos a los picos de difracción se llevó a cabo con base en los datos obtenidos del artículo de Zhaochun y colaboradores (47). El número de ficha JCPDS para el ZnO en estructura Wurtzita es 36-1451.

De manera que, las películas obtenidas presentan la estructura hexagonal del ZnO con una orientación preferencial (002); lo que indica que crecen a lo largo del *eje C*. También podemos notar que en las películas de ZnO, la intensidad del pico de difracción (002) disminuye en las películas crecidas a una presión de oxígeno mayor. Esto se atribuye a que a presiones altas de oxígeno las especies expulsadas del blanco poseen una energía cinética menor, lo cual resulta en una menor difusión de estas partículas y por lo tanto, en una calidad cristalina pobre de las películas (31).

En los patrones de difracción correspondientes a las películas dopadas con Aluminio se puede apreciar un ligero corrimiento de los picos hacia ángulos más grandes, este corrimiento es mayor al aumentar la presión de oxígeno. Esto se atribuye a la incorporación del Aluminio en la red cristalina en forma de defecto sustitucional, los iones de Al^{3+} sustituyen a los iones de Zn^{2+} . Debido a que el radio iónico del Al^{3+} es menor al del Zn^{2+} , se espera que el valor de C (en la celda unitaria) disminuya, lo cual causa que los picos de difracción se muevan hacia ángulos mayores(33).

Por otra parte, al comparar los patrones de difracción de las películas de ZnO y ZnO:Al crecidas a la misma presión de oxígeno, podemos notar que el pico de difracción correspondiente al plano (002) es más angosto y más intenso en las películas dopadas con Al. Diversos artículos reportan una mejora en la cristalinidad de las películas de ZnO al

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

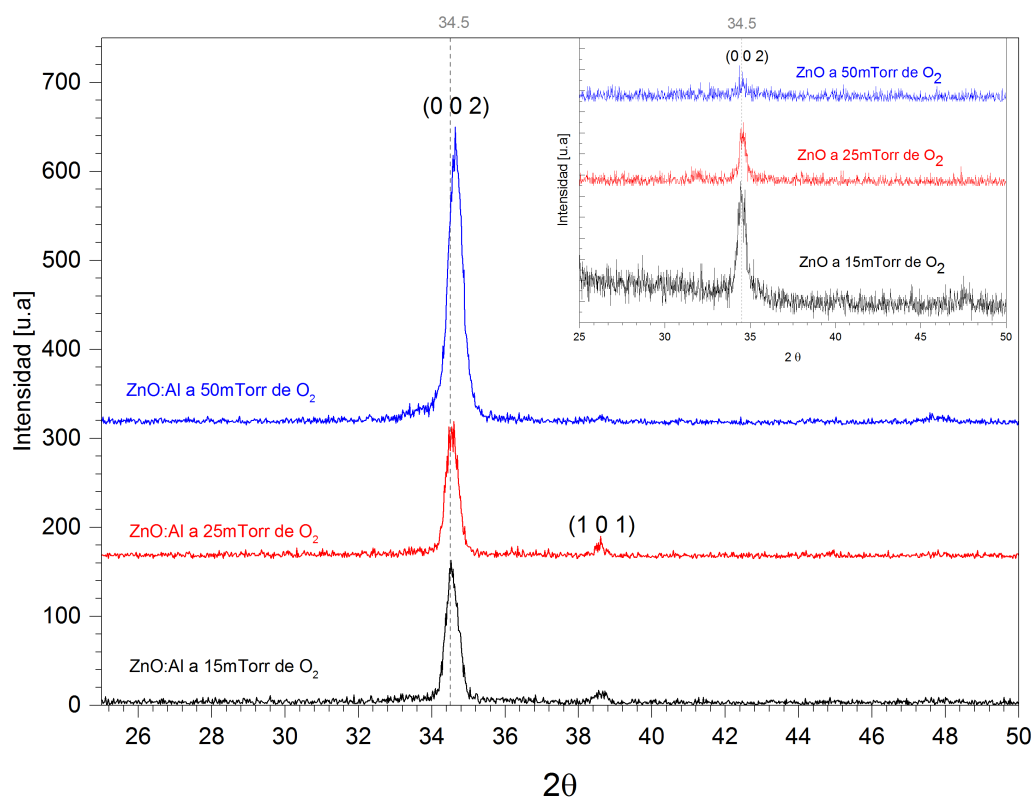


Figura 4.4: Patrón de Difracción de Rayos X obtenido de las películas de ZnO y ZnO:Al sintetizadas a 15, 25 y 50 mTorr de presión de O_2 . Todas fueron crecidas sobre Si(100) a una temperatura de $400^\circ C$

incorporarles Aluminio como dopante (26, 47). Por lo tanto, la presencia de Aluminio como dopante mejora la cristalinidad en las películas delgadas de ZnO inclusive cuando se aumenta la presión de oxígeno durante las síntesis por PLD.

4.2.2. Espectro Raman

Los espectros Raman de las películas de ZnO se muestran en la Figura 4.5. Estas películas fueron crecidas sobre sustratos de vidrio a 15, 25 y 50 mTorr de presión de oxígeno. Las bandas que se encuentran en las posiciones 109cm^{-1} , 446.94cm^{-1} y 583cm^{-1} son características de la fase Wurtzita del óxido de Zinc y pertenecen a los modos $E_2(\text{Low})$, $E_2(\text{High})$ y $A_1(\text{LO})$. Estas 3 bandas las encontramos en el espectro Raman que pertenece a la película sintetizada a 25 mTorr (I), mientras que la película sintetizada a 50 mTorr (III) solo presenta los modos E_2 . Por otra parte, la película crecida a 15 mTorr (II) parece amorfa, lo cual entra en conflicto con los resultados obtenidos mediante XRD, sin embargo, esto puede atribuirse a que la película es muy delgada y lo que se observa es el sustrato de vidrio. Las bandas que se aprecian en las posiciones 212cm^{-1} , 239cm^{-1} y 263cm^{-1} podemos asociarlas con las moléculas de agua adheridas a la película; ya que son características de las películas $\text{ZnO}(\text{OH})_2$ (ver ref RA). En cuanto a la banda que aparece en la posición 343cm^{-1} se relaciona a los procesos multi-fonónicos.

Por otra parte, en la Figura 4.6, se muestra la comparación de los espectros Raman de las películas de ZnO dopadas con Aluminio. Los espectros numerados I y II pertenecen a las películas que fueron crecidas sobre sustratos de Si(100) a 15 y 25 mTorr de presión de oxígeno, respectivamente. Mientras que los espectros numerados III y IV pertenecen a las películas crecidas sobre vidrio a 15 y 25 mTorr de presión de oxígeno, respectivamente. Podemos notar que en todos los espectros podemos encontrar las bandas en las posiciones 101cm^{-1} , 377.88cm^{-1} , 439.7cm^{-1} y 573.73cm^{-1} que pertenecen a los modos $E_2(\text{Low})$, $A_1(\text{TO})$, $E_2(\text{High})$ y $A_1(\text{LO})$ de la estructura Wurtzita. En los espectros I y II también podemos apreciar bandas en las posiciones 303.7cm^{-1} , 521.5cm^{-1} y 619.8cm^{-1} las cuales son características del Silicio.

De manera que, en todos los casos se obtuvo una película de ZnO:Al con estructura Wurtzita independientemente del uso de vidrio o Silicio (100) como sustrato, e independientemente de la presión de O_2 utilizada durante la síntesis. Sin embargo, si comparamos los espectros Raman de las películas de ZnO y ZnO:Al (Figuras 4.5 y 4.6), parece ser que la presencia del dopante favorece la formación de la estructura Wurtzita.

4.2.3. Fotoacústica de Láser Pulsado

En la Figura 4.7, se muestra la comparación del análisis fotoacústico de las películas de ZnO y ZnO:Al, las cuales fueron sintetizadas sobre Silicio a una temperatura de sustrato de 400°C y a 15 y 25 mTorr de presión de O_2 . Las gráficas indican la correlación de las señales fotoacústicas entre dos mediciones consecutivas, en función de los cambios

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

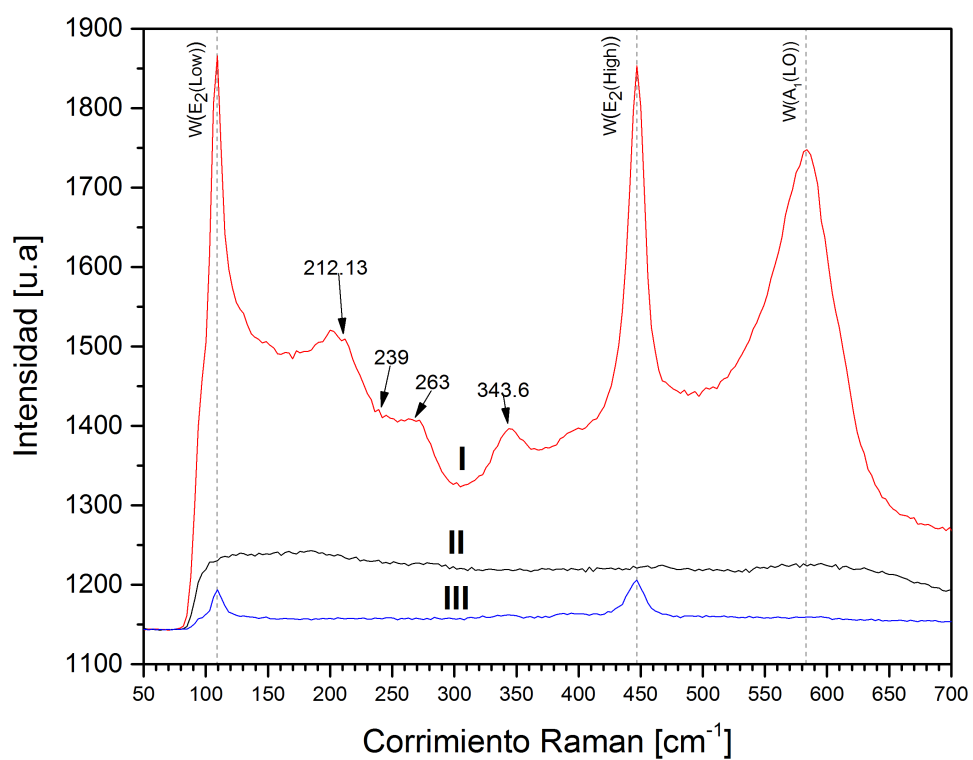


Figura 4.5: Comparación de los espectros Raman obtenidos de las películas de ZnO sintetizadas a: (I) 25 mTorr de presión de O₂, (II) 15 mTorr de presión de O₂ y (III) 50 mTorr de presión de O₂. Todas sintetizadas sobre sustrato de vidrio.

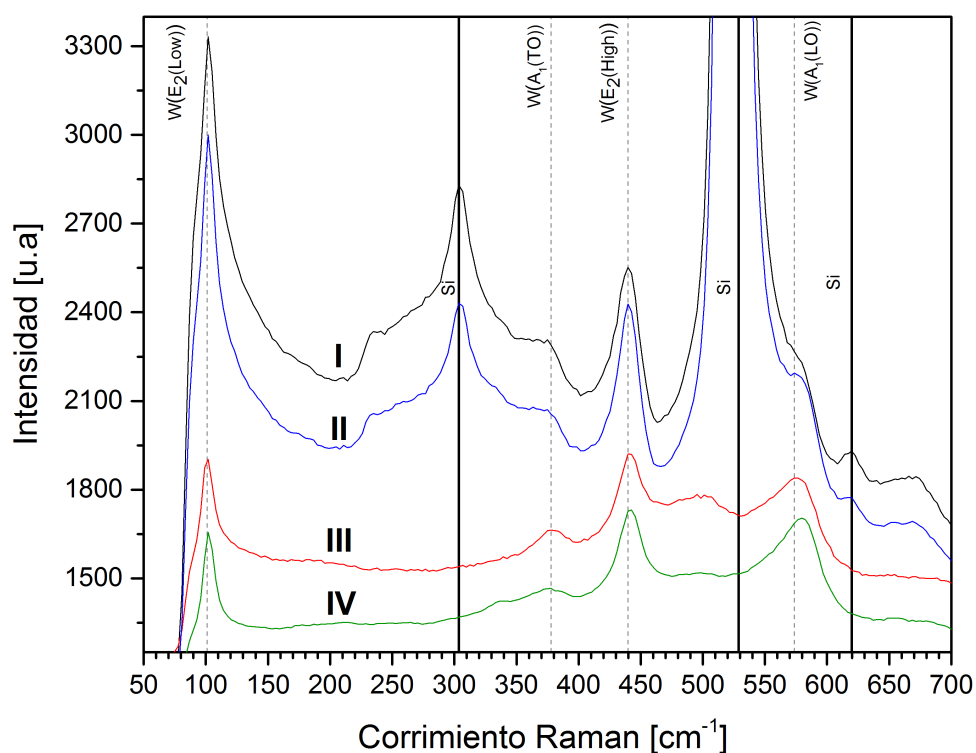


Figura 4.6: Comparación de los espectros Raman obtenidos de las películas de ZnO:Al sintetizadas bajo las siguientes condiciones experimentales: (I) Sobre sustrato de Si(100) a 15 mTorr de presión de O_2 , (II) Sobre sustrato de Si(100) a 25 mTorr de presión de O_2 , (III) Sobre sustrato de vidrio a 15 mTorr de presión de O_2 y (IV) Sobre sustrato de vidrio a 25 mTorr de presión de O_2 .

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

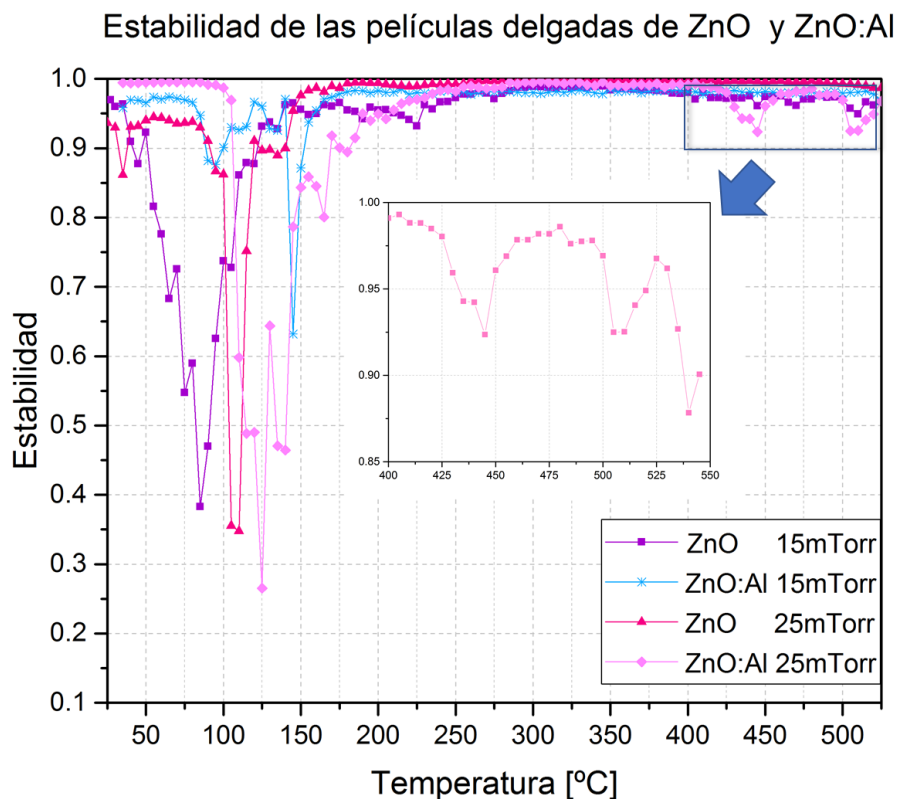


Figura 4.7: Comparación de los patrones obtenidos mediante fotoacústica de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Al sintetizadas a diferentes presiones de O_2 . Las películas fueron crecidas sobre un sustrato de Silicio.

en la temperatura. Los valores se encuentran normalizados. De manera que, la presencia de un pico indica un cambio en la estructura medida.

Podemos apreciar que todas las estructuras muestran un cambio entre los 50 y 200°C. La presencia de estos cambios se atribuye a la evaporación de las moléculas de agua presentes en la estructura tanto en forma superficial como en forma intersticial.

Después de los 200°C, todas las películas se mantienen estables, aproximadamente hasta los 400°C. Exactamente a los 450°C podemos notar un pequeño proceso que ocurre en la película de ZnO:Al sintetizada a 25 mTorr de presión de O_2 , en la Figura 4.7 se muestra un acercamiento de este proceso, este cambio nos indica la presencia de una pequeña cantidad de fase cúbica Zinc Blenda, que se transforma en la fase termodinámica más estable, la Wurtzita hexagonal.

4.3. Espectroscopía por UV-Vis y valores calculados de la banda prohibida

El cálculo del valor de la banda prohibida de las películas delgadas de TiO_2 y ZnO sin dopar y dopadas con Al se realizó a partir de los resultados obtenidos por espectroscopía UV-Vis. Los datos obtenidos mediante espectroscopía por absorbancia fueron analizados utilizando el método conocido como *Gráficas de Tauc*, mientras que los datos obtenidos mediante espectroscopía por reflexión fueron analizados utilizando el método de *Kubelka-Munk*, a continuación se describe brevemente cada procedimiento.

Método gráficas de Tauc

Mientras investigaban las propiedades electrónicas del Germanio amorfo, Tauc y colaboradores demostraron que la absorción óptica depende de la diferencia de energía entre el fotón y la brecha prohibida como se describe en la siguiente ecuación:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Donde h es la constante de Plank, ν es la frecuencia del fotón, α el coeficiente de absorción, E_g el valor de la banda prohibida, y A una constante de proporcionalidad. El valor del exponente n depende de la naturaleza de la transición electrónica, para las transiciones electrónicas directas y permitidas $n = 1/2$.

Entonces, el procedimiento básico para un análisis tipo Tauc, consiste en obtener los datos de la absorbancia óptica de la muestra que se desea analizar, de manera que se analice un rango de energías por debajo y por encima del valor de la banda prohibida. Posteriormente se realiza una gráfica $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs $h\nu$ a la cual se le realiza un ajuste lineal, en la parte recta de la gráfica. Después se calcula la intersección entre la recta obtenida y el eje $h\nu$, obteniendo, de esta forma, el valor de la banda prohibida (48).

Método de Kubelka-Munk

Al igual que en el método anterior, el valor de la banda prohibida se determina por el punto de intersección entre el eje $h\nu$ y la línea extrapolada desde la porción lineal de la función. La función que se utiliza es la llamada Kubelka-Munk o función de re-emisión, y se describe en la siguiente ecuación.

$$F_{KM} [R_d(h\nu)] = \frac{1 - R_d(h\nu)^2}{2R_d(h\nu)} = \frac{\alpha h\nu}{S}$$

Donde $R_d = I_{difuso} / I_{estandar}$ y son los valores de la reflectancia obtenidos al analizar la muestra deseada, S es el factor de dispersión (Para partículas muy pequeñas el valor de S se aproxima a la unidad), h es la constante de Plank, ν es la frecuencia del fotón y α el coeficiente de absorción (49).

Los valores de la banda prohibida calculados para las películas depositadas bajo las diferentes condiciones experimentales se describen en la Tabla 4.1. Las gráficas realizadas para calcular el valor de la banda prohibida se muestran en el Anexo1.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Composición	Sustrato	Presión de O_2	Temp.	Band Gap
ZnO	vidrio	15mTorr	400°C	4.019eV
ZnO	vidrio	25mTorr		3.301eV
ZnO:Al	vidrio	15mTorr		4.020eV
ZnO:Al	vidrio	25mTorr		3.385eV
ZnO:Al	Si(100)	15mTorr		3.040eV
ZnO:Al	Si(100)	25mTorr		3.021eV
TiO ₂ :Al	Si(100)	15mTorr	400°C	3.237eV
TiO ₂ :Al	Si(100)	15mTorr	600°C	3.114eV

Tabla 4.1: Valores de la banda prohibida de las películas de ZnO y TiO₂ dopadas con Aluminio y sin dopar, calculados a partir de los espectros UV-Vis

4.3.1. Análisis de los valores de la banda prohibida de las películas de TiO₂:Al

Como se puede apreciar en la Tabla 4.1, los valores calculados para las películas delgadas de TiO₂ dopadas con Aluminio crecidas a 400°C y 600°C son de 3.237 eV y 3.114 eV respectivamente. La película crecida a 400°C, de acuerdo con los resultados de XRD, MicroRaman y fotoacústica, presenta principalmente la fase cristalina Anatasa y una pequeña porción de fase Rutilo. Mientras que, la película crecida a 600°C, se encuentra principalmente en fase Rutilo. Como se menciono anteriormente, los valores reportados de la banda prohibida del TiO₂ son: 3eV para la fase Rutilo y 3.4eV para la fase Anatasa. Entonces, podemos notar que el valor determinado para la película que presenta ambas fases cristalinas se encuentra a la mitad entre los valores reportados en la literatura, mientras que el valor calculado para la película que se encuentra en su mayoría en fase Rutilo, presenta un corrimiento hacia el azul en relación al valor reportado en la literatura.

4.3.2. Análisis de los valores de la banda prohibida de las películas de ZnO y ZnO:Al

En la Tabla 4.1, se muestran los valores calculados de la banda prohibida para las películas de ZnO y ZnO:Al, los cuales se encuentran entre los 3-4 eV. Se distinguen 3 grupos de películas: las películas de ZnO crecidas sobre vidrio, las películas de ZnO dopadas con Aluminio crecidas sobre vidrio y las películas de ZnO dopadas con Aluminio

crecidas sobre Si(100). En cada grupo, una de película fue crecida a 15 mTorr de presión de O_2 y la otra a 25 mTorr de presión O_2 . Podemos apreciar que en todos los grupos, la película crecida a 25 mTorr de presión de O_2 posee una banda prohibida mayor que la película crecida a 15 mTorr de presión de O_2 . También, podemos notar que las películas de ZnO:Al crecidas sobre vidrio poseen una banda prohibida mayor que las películas crecidas sobre Si(100).

Recordando que el valor de la banda prohibida del óxido de Zinc es de 3.37 eV, podemos decir que existe una disminución de la banda prohibida en las películas de óxido de Zinc dopadas con Aluminio crecidas sobre Si(100), ya que el valor calculado se encuentra alrededor de los 3 eV en ambas películas. Por otra parte, si tomamos como referencia los valores de la banda prohibida obtenidos para las películas de ZnO crecidas sobre vidrio: 4.01 eV y 3.3eV, y los comparamos con los valores obtenidos para las películas de ZnO:Al crecidas también sobre vidrio: 4.02 eV y 3.38 eV, podemos notar que los valores son muy similares entre sí. De manera que, la disminución en el valor calculado de la banda prohibida se puede atribuir al uso de una oblea de Si(100) como sustrato.

4.4. Análisis de las micrografías obtenidas por SEM

En la Figura 4.8 se muestra una comparación de las micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Todas las micrografías que se muestran, se encuentran a una escala de 100 nm y con un aumento de 50000x.

Las micrografías (a) y (b) corresponden a la película de TiO_2 crecida sobre Silicio a una temperatura de sustrato de 400°C y a 15 mTorr de presión de O_2 . La micrografía indicada como (b) corresponde a una imagen tomada de la sección transversal de la película, en la cual podemos apreciar que el grosor de la película es de 361.1 nm. Por otra parte, en la micrografía marcada con el inciso (a), se puede distinguir la presencia de granos cristalinos en la superficie de la película.

Las micrografías (c) y (d) corresponden a la película de TiO_2 :Al crecida sobre Silicio a una temperatura de sustrato de 600°C y a 15mTorr de presión de O_2 . La micrografía marcada con la letra (d) corresponde a una sección transversal de la película, como se puede apreciar, no es posible distinguir la película de TiO_2 :Al, por lo que no fue posible medir su espesor. La micrografía marcada como (c), corresponde a la imagen obtenida de la superficie de la película. En ambas micrografías se puede apreciar la presencia de partículas que se encuentran distribuidas sobre la superficie, las cuales, podrían ser partículas de Aluminio o suciedad en la película. Más caracterizaciones y/o un tratamiento térmico, son requeridos para poder identificar la composición de estas partículas que se observan en la superficie. Estos procesos no se llevaron a cabo por límite de tiempo.

En cuanto a las micrografías (e) y (f), estas corresponden a la película de ZnO crecida a una temperatura de sustrato de 400°C y a 25 mTorr de presión de O_2 y las micrografías (g) y (h) corresponden a la película de ZnO crecida bajo las mismas

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

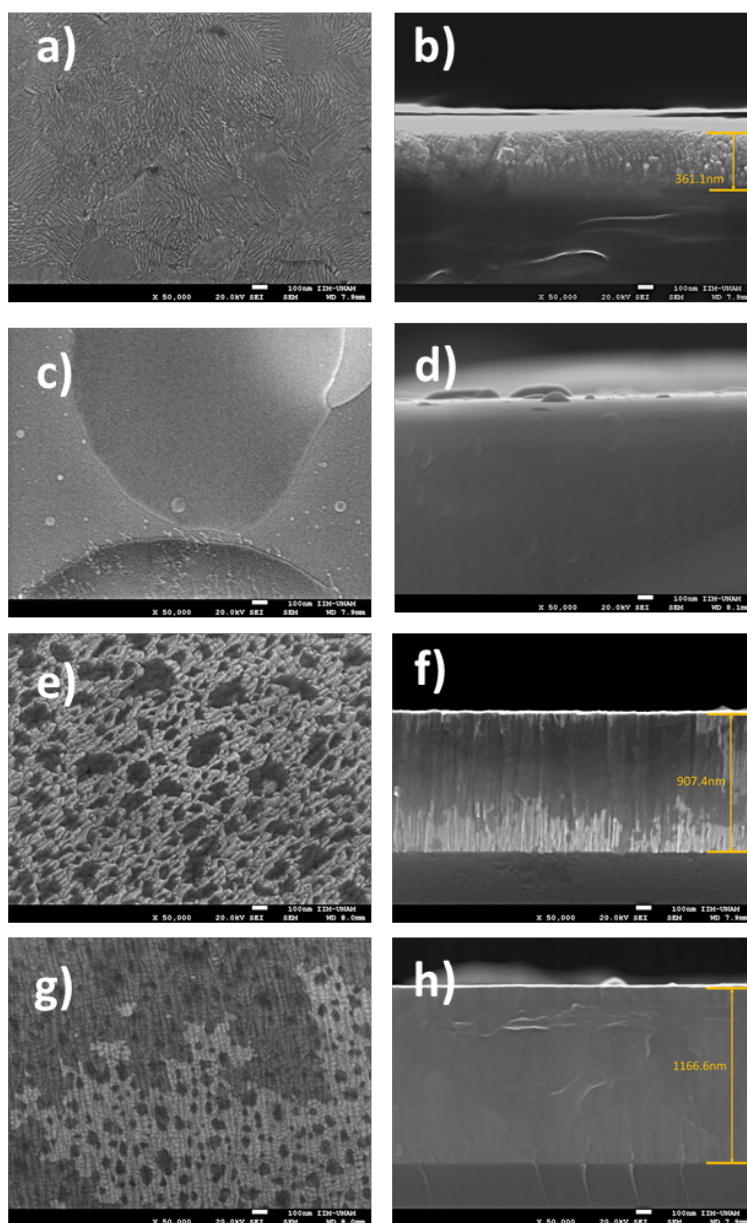


Figura 4.8: Comparación de las micrografías obtenidas mediante SEM. Las micrografías marcadas con los incisos (a) y (b) corresponden a la película de TiO_2 crecida sobre Silicio a 400°C y 15 mTorr de presión de O_2 . Las micrografías marcadas con los incisos (c) y (d) corresponden a la película de $\text{TiO}_2:\text{Al}$ crecida sobre Silicio a 600°C y 15 mTorr de presión de O_2 . Las micrografías marcadas con los incisos (e) y (f) corresponden a las películas de ZnO crecidas sobre Silicio a 400°C y 25mTorr de O_2 . Por último, las micrografías marcadas con los incisos (g) y (h) corresponden a la película de $\text{ZnO}:\text{Al}$ crecida sobre Silicio a 400°C y 25mTorr de O_2 .

condiciones experimentales pero dopada con Aluminio. En las micrografías (f) y (h) se puede apreciar la sección transversal de cada película, en ambas imágenes se pueden distinguir 3 secciones horizontales de diferentes tonalidades, siendo la sección del centro (la del tono gris más claro), la película delgada. Al realizar los respectivos cálculos, se obtiene que la película de ZnO presenta un espesor de 907.4nm y la película de ZnO:Al un espesor de 1166.6 nm. Por otra parte, si comparamos la micrografía (e) y (g), que corresponden a las superficies de las películas de ZnO y ZnO:Al respectivamente, podemos notar que en ambas superficies se aprecian granos formando hileras, siendo estos granos más pequeños en la micrografía correspondiente a la película de ZnO:Al. Debido a la disposición y la forma de estos granos en la superficie, es posible que se trate de Nanoalambres. También, podemos notar que en ambas superficies se pueden apreciar zonas más oscuras, siendo estas más pequeñas en la película dopada con Aluminio. La presencia de estas zonas más oscuras podría atribuirse a la ausencia de un Nanoalambre en esa zona.

Las películas de ZnO y ZnO:Al, debido a su espesor, son prometedoras para su aplicación en procesos fotocatalíticos.

Al comparar los espesores medidos de las películas de ZnO y ZnO:Al podemos notar que la película dopada con Aluminio aumentó casi en un 30% su espesor, siendo la única diferencia entre estas dos películas la adición del Aluminio. Además, en la Figura 4.9 se muestra una comparación entre los espectros de transmitancia de estas mismas películas. La transmitancia promedio de la película de ZnO dopada con Aluminio es de $70.73 \pm 5.28\%$ mientras que para la película sin dopar la transmitancia promedio es de $81.66 \pm 4.32\%$. Estos cambios, tanto en el espesor como en la transmitancia, nos llevan a pensar que existe un exceso de Aluminio en las películas. En el artículo de Moreno y colaboradores (33) reportan obtener películas de ZnO con Aluminio incorporado, que presentan una transmitancia promedio del $73.00 \pm 9.45\%$, las cuales poseen entre 14-30at% de Aluminio. De manera que, es posible que la película de ZnO:Al sintetizada a 25mTorr de presión de O_2 presente un porcentaje similar de Aluminio.

Al igual que en los semiconductores en bulto, se dice que un semiconductor 2D esta dopado cuando un átomo de un elemento diferente (a los átomos componentes del semiconductor) sustituye a un átomo del arreglo cristalino, lo cual induce cambios permanentes en las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas del material(50). De manera que, para conocer la cantidad máxima de un elemento que podemos agregar a un semiconductor para considerarlo dopado podemos usar como referencia la solubilidad de los materiales. En este caso, la solubilidad del Al en el ZnO esta estimada entre 0.3-0.5%mol para el material en bulto y de hasta 1%mol en películas delgadas ($\approx 0.33\text{at}\%$)(51). Con base en estos datos, podemos decir que la películas de ZnO:Al sintetizada a 25mTorr de presión de O_2 , contiene más Aluminio del necesario para dopar la película. Sin embargo, en el análisis de la estructura que se muestra en el Capítulo 4.2, podemos notar que hay incorporación del Aluminio en la red cristalina del ZnO. Por lo cual, se requiere realizar más caracterizaciones para determinar en que forma se encuentra el Aluminio excedente, lo cual, por falta de tiempo, no se incluye en el presente trabajo.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

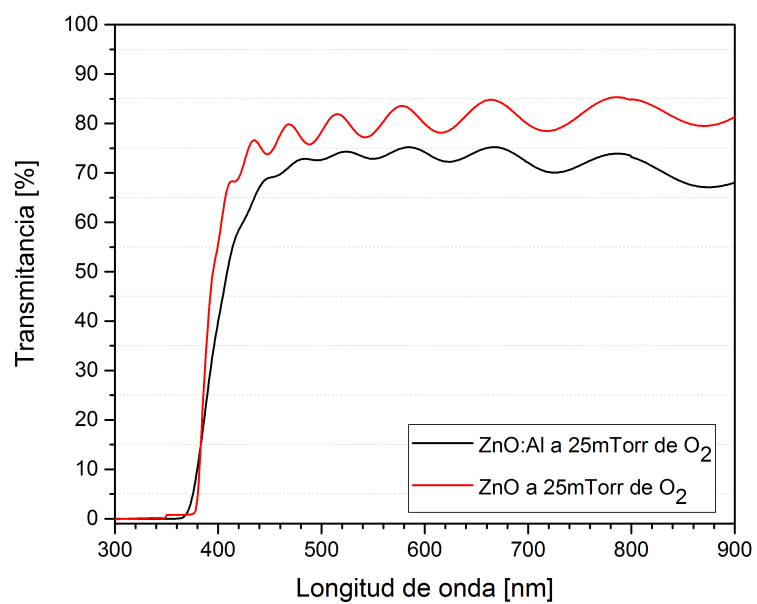


Figura 4.9: Comparación entre los espectros UV-Vis de las películas de ZnO y ZnO:Al sintetizadas a 25mTorr de presión de O₂

Conclusiones

Se crecieron películas delgadas de óxido de Zinc utilizando la técnica de Depósito por Láser Pulsado variando los parámetros de: presión de oxígeno y tipo de sustrato.

Se logró encontrar las condiciones experimentales para obtener películas de óxido de Zinc en fase Wurtzita y películas de óxido de Titanio en fase Anatasa.

Al implementar la técnica de Depósito por Láser Pulsado de Doble Pulso se logró obtener películas delgadas de óxido de Zinc y de óxido de Titanio dopadas de manera *in situ* con Aluminio. Las películas de ZnO:Al se sintetizaron variando los siguientes parámetros experimentales: presión de oxígeno y tipo de sustrato. Mientras que las películas de TiO₂:Al se sintetizaron variando la temperatura del sustrato.

Se encontraron las condiciones experimentales para obtener películas delgadas de óxido de Titanio y de óxido de Zinc dopadas con Aluminio con más de una fase estructural.

Al comparar el análisis estructural de las películas dopadas con el análisis estructural de las películas sin dopar se logró encontrar el efecto del dopante al variar ciertas condiciones experimentales. Se encontró que, a diferencia de la película de TiO₂, la película de TiO₂:Al crecida a 15 mTorr de presión de oxígeno y a una temperatura de sustrato de 400°C presenta una combinación de las fases Anatasa y Rutilo. Además, se encontró que la presencia de ambas fases se mantiene en las películas dopadas con Aluminio sintetizadas a temperaturas mayores de sustrato.

No se encontró evidencia de que el tipo de sustrato (vidrio o Si(100)) sea relevante en la fase estructural que presenten las películas de ZnO dopadas con Aluminio.

Se encontró que la presencia del Aluminio en las películas de ZnO mejora la cristalinidad de las películas, incluso cuando se crecen a diferentes presiones de oxígeno.

Se encontró un aumento en la banda prohibida de una película de TiO₂ dopada con Aluminio, la cual fue crecida a una temperatura de sustrato de 600°C y a una presión de oxígeno de 15 mTorr.

Se encontró una disminución en el valor de la banda prohibida de las películas de ZnO dopadas con Aluminio, las cuales fueron crecidas sobre un sustrato de Si (100) a una temperatura de 400°C y a diferentes presiones de oxígeno (15 y 25 mTorr).

Se lograron obtener películas de ZnO:Al con un espesor cercano a una micra. Por

5. CONCLUSIONES

lo cual las películas de ZnO:Al son prometedoras para su aplicación como fotocatalizadores.

Se encontró evidencia de que la presencia de Aluminio en las películas delgadas de TiO₂ favorece la formación de la fase Rutilo.

Se encontró que en la película de TiO₂:Al (con estructura Rutilo y Anatasa) el valor de la banda prohibida se encuentra entre los valores de la banda prohibida reportados para la estructura Rutilo y la estructura Anatasa.

La técnica de Depósito por Láser Pulsado de Doble pulso es muy prometedora para el crecimiento de películas delgadas de óxidos metálicos a los cuales se les requiere añadir un tercer elemento, ya sea para dopar la película o incluso para el diseño de estructuras multicapas. Esta técnica de síntesis de películas delgadas nos permite, además, controlar una gran cantidad de variables experimentales, sin embargo, para obtener películas con más de una fase estructural parece adquirir más relevancia la temperatura del sustrato. Los resultados obtenidos en el presente trabajo son congruentes con los reportados en la literatura revisada.

TRABAJO FUTURO

- Realizar estudios para probar la eficiencia de las películas de ZnO dopadas con Aluminio como catalizadores, en procesos como la degradación de contaminantes en agua.
- Caracterizar las películas de ZnO y ZnO:Al utilizando la técnica de AFM (por sus siglas en inglés: Atomic Force Microscopy) para comprobar si las estructuras observadas en las micrografías de SEM son nanoalambres.
- Caracterizar las películas de TiO₂:Al utilizando SEM y EDS (por sus siglas en inglés: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) para comprobar si contiene islas o gotas de Aluminio y encontrar la solubilidad de ambos materiales con respecto al Aluminio.
- Caracterizar las películas de ZnO:Al utilizando SEM y EDS (por sus siglas en inglés: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) para identificar cuánto y en qué forma se incorporó el Aluminio excedente en la película.
- Realizar mediciones de resistividad a las películas de TiO₂:Al y ZnO:Al para analizar el potencial de estas películas como electrodos transparentes.
- Ampliar el número de muestras de películas delgadas de TiO₂:Al sintetizadas a diferentes temperaturas de sustrato, para encontrar la temperatura mínima de sustrato a la que se obtiene fase Rutilo en la película. Analizar todas las muestras mediante fotoacústica, para tener una idea de la cantidad de fase Anatasa y Rutilo que hay en cada película. Y, calcular los valores de la banda prohibida de cada película, para saber si existe una relación predecible entre la cantidad de fase en cada película y el valor de la banda prohibida obtenida.

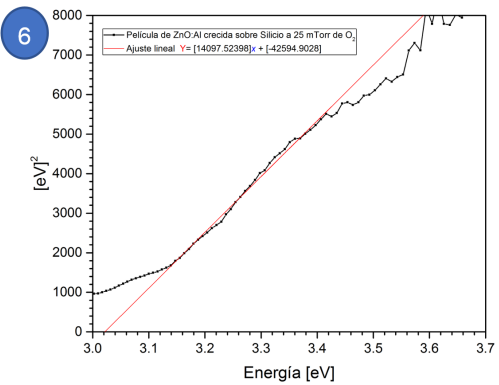
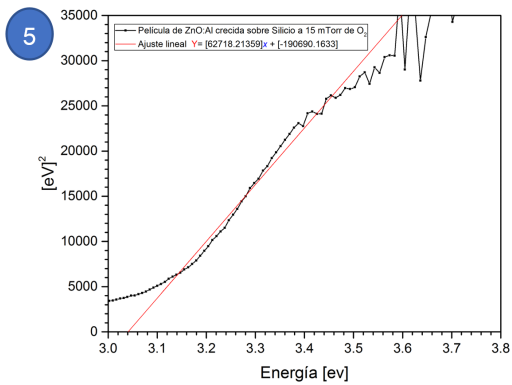
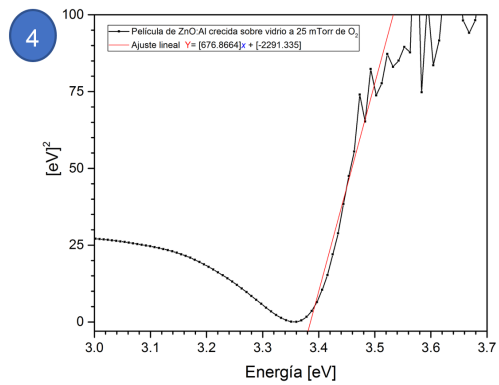
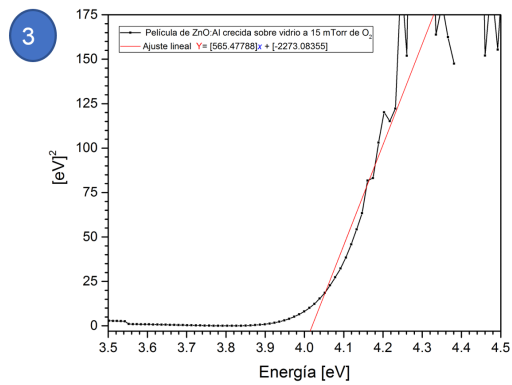
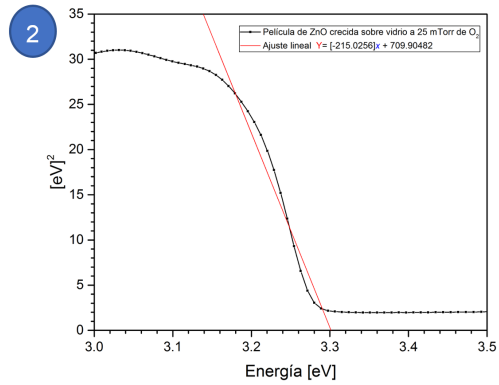
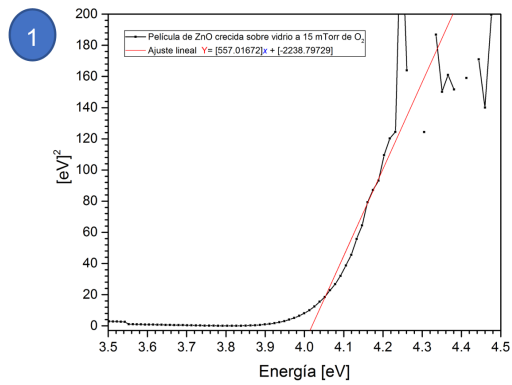
-
- Ampliar el número de muestras de las películas delgadas de ZnO:Al, sintetizarlas a diferentes valores de fluencia y analizar las películas obtenidas utilizando EDS, para estudiar la relación entre este parámetro experimental y la cantidad de Aluminio que se incorpora en la película.
 - Sintetizar películas delgadas de ZnO:Al y TiO₂:Al utilizando el método de Depósito de Láser Pulsado de Doble Pulso, aumentando el retraso entre pulsos y disminuyendo la fluencia del láser en el blanco de Aluminio para encontrar las condiciones experimentales en las cuales se evita el exceso de Aluminio presente en las películas.

A.1. Gráficas elaboradas para calcular el valor de la banda prohibida

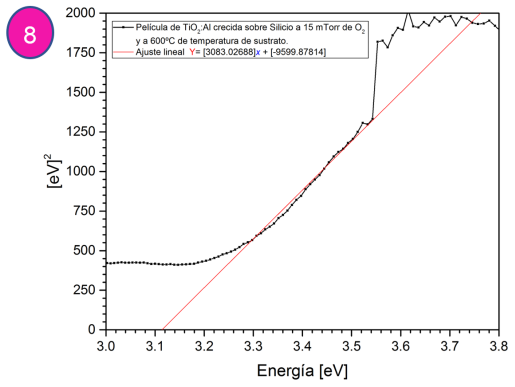
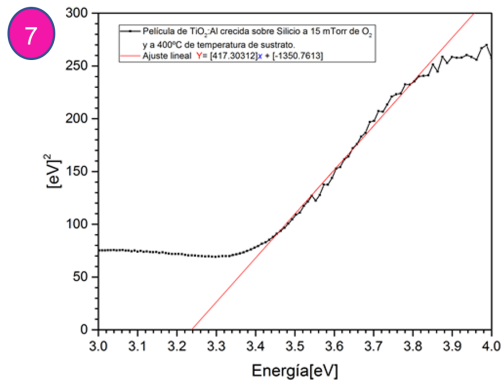
Las gráficas 1-4, que se muestran a continuación, son el resultado de aplicar el método *gráficas de Tauc* a los resultados obtenidos mediante espectroscopía UV-Vis de absorbancia. Por otra parte, las gráficas 5-8, son el resultado de aplicar el método *Kubelka-Munk* a los resultados obtenidos mediante espectroscopía UV-Vis de reflexión.

En cada gráfica se puede apreciar la intersección entre las rectas extrapoladas y el eje denominado *Energía*, el valor de dicha intersección, según los métodos, corresponde al valor de la banda prohibida de la película. También, en cada gráfica se muestra la ecuación de la recta que corresponde al ajuste lineal que se realizó, por lo que se puede obtener el valor de la intersección de manera más precisa. Esto último, fue lo que se realizó para obtener los datos que se muestran en el trabajo principal.

A. APÉNDICE



A.1 Gráficas elaboradas para calcular el valor de la banda prohibida



Bibliografía

- [1] Angela Piegari and François Flory. *Optical Thin Films and Coatings: From Materials to Applications*, volume 1. Woodhead Publishing, segunda edición edition, June 2018. [1](#)
- [2] Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, and Hideaki Adachi. *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*. William Andrew, May 2004. [1](#)
- [3] Peter M. Martin. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology*. William Andrew, December 2009. [1](#)
- [4] S. Murugesan, P. Kuppusami, N. Parvathavarthini, and E. Mohandas. Pulsed laser deposition of anatase and rutile TiO₂ thin films. *Surface and Coatings Technology*, 201(18):7713–7719, June 2007. [2](#), [3](#), [31](#)
- [5] M. Maeda and T. Yamada. Photocatalytic activity of metal-doped titanium oxide films prepared by sol-gel process. *Journal of Physics: Conference Series*, 61:755–759, April 2007. [2](#), [3](#)
- [6] Damien Dambournet, Ilias Belharouak, and Khalil Amine. Tailored Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties †. *Chemistry of Materials*, 22(3):1173–1179, February 2010. [2](#)
- [7] Agatino Di Paola, Marianna Bellardita, and Leonardo Palmisano. Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. *Catalysts*, 3(1):36–73, March 2013. [2](#)
- [8] M. C. Rao, K. Ravindranadh, and M. S. Shekhawat. Structural and electrical properties of TiO₂ thin films. *AIP Conference Proceedings*, 1728(1):020077, May 2016. Publisher: American Institute of Physics. [2](#), [3](#)
- [9] A. Ali, I. Ruzybayev, E. Yassitepe, A. Karim, S. Ismat Shah, and A. S. Bhatti. Phase Transformations in the Pulsed Laser Deposition Grown TiO₂ Thin Films as a Consequence of O₂ Partial Pressure and Nd Doping. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(21):11578–11587, May 2015. Publisher: American Chemical Society. [2](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [10] Narumi Inoue, Hiromitsu Yuasa, and Masayuki Okoshi. TiO₂ thin films prepared by PLD for photocatalytic applications. *Applied Surface Science*, 197-198:393–397, September 2002. 2, 3, 33
- [11] M. Landmann, E. Rauls, and W. G. Schmidt. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(19):195503, April 2012. 2
- [12] Juguang Hu, Huabin Tang, Xiaodong Lin, Zhongkuan Luo, Huiqun Cao, Qiwen Li, Yi Liu, Jinghua Long, and Pei Wang. Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Pulsed Laser Deposition Method. *International Journal of Photoenergy*, 2012, January 2012. 3, 4
- [13] Hossein Rasoulnezhad, Ghader Hosseinzadeh, Naser Ghasemian, Reza Hosseinzadeh, and Amir Homayoun Keihan. Transparent nanostructured Fe-doped TiO₂ thin films prepared by ultrasonic assisted spray pyrolysis technique. *Materials Research Express*, 5(5):056401, May 2018. Publisher: IOP Publishing. 3, 4
- [14] Akihiro Ishii, Kosei Kobayashi, Itaru Oikawa, Atsunori Kamegawa, Masaaki Imura, Toshimasa Kanai, and Hitoshi Takamura. Low-temperature preparation of rutile-type TiO₂ thin films for optical coatings by aluminum doping. *Applied Surface Science*, 412:223–229, August 2017. 4, 31
- [15] Saravanan Sigamani. Study of Al-Doped and Al/N Co-Doped TiO₂ Nanoparticles for Dye Sensitized Solar Cells. *Journal of Materials and Environmental Science*, 11:8–14, January 2020. 4
- [16] Faisal S. Al mashary, Jorlandio F. Felix, Sukarno O. Ferreira, Daniele de Souza, Yara G. Gobato, Jashinder Chauhan, Natalia Alexeeva, Mohamed Henini, Abdulrahman M. Albadri, and Ahmed Y. Alyamani. Investigation of the structural, optical and electrical properties of indium-doped TiO₂ thin films grown by Pulsed Laser Deposition technique on low and high index GaAs planes. *Materials Science and Engineering: B*, 259:114578, September 2020. 4
- [17] Faouzi Hanini, Yassine Bouachiba, Fouad Kermiche, Adel Taabouche, Abderrahmane Bouabellou, Tahar Kerdja, and Kamel Boukheddaden. Characteristics of Al-doped TiO₂ thin films grown by pulsed laser deposition. *Int. J. of Nanoparticles*, 6:132–142, January 2013. 4, 31, 33
- [18] Kezhen Qi, Bei Cheng, Jiaguo Yu, and Wingkei Ho. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 727:792–820, December 2017. 5, 6, 7
- [19] Ümit Özgür, Vitaliy Avrutin, and Hadis Morkoç. Chapter 16 - Zinc Oxide Materials and Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy. In Mohamed Henini, editor, *Molecular Beam Epitaxy (Second Edition)*, pages 343–375. Elsevier, January 2018. 5

-
- [20] Shouxin Cui, Wenxia Feng, Haiquan Hu, Zhenbao Feng, and Yuanxu Wang. Structural and electronic properties of ZnO under high pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1-2):306–310, May 2009. 5, 6
- [21] Jacques Perrière, Eric Millon, and Valentin Craciun. ZnO and ZnO-Related Compounds. In *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, pages 261–289. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. Section: 12 _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9780470052129.ch12>. 5, 6
- [22] A. Taabouche, A. Bouabellou, F. Kermiche, F. Hanini, C. Sedrati, Y. Bouachiba, and C. Benazzouz. Preparation and characterization of Al-doped ZnO piezoelectric thin films grown by pulsed laser deposition. *Ceramics International*, 42(6):6701–6706, May 2016. 7
- [23] Tudor Coman, Daniel Timpu, Valentin Nica, Catalin Vitelaru, Alicia Petronela Rambu, George Stoian, Mihaela Olaru, and Cristian Ursu. Sequential PLD in oxygen/argon gas mixture of Al-doped ZnO thin films with improved electrical and optical properties. *Applied Surface Science*, 418:456–462, October 2017. 7, 8
- [24] Qasem A. Drmash, Saleem G. Rao, Zain H. Yamani, and Mohammed A. Gondal. Crystalline nanostructured Cu doped ZnO thin films grown at room temperature by pulsed laser deposition technique and their characterization. *Applied Surface Science*, 270:104–108, April 2013. 7
- [25] J. F. Chang, W. C. Lin, and M. H. Hon. Effects of post-annealing on the structure and properties of Al-doped zinc oxide films. *Applied Surface Science*, 183(1):18–25, November 2001. 8
- [26] Yaodong Liu and Jianshe Lian. Optical and electrical properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 253(7):3727–3730, January 2007. 8, 37
- [27] David P. Norton. Pulsed Laser Deposition of Complex Materials: Progress Toward Applications. In *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, pages 1–31. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. Section: 1 _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9780470052129.ch1>. 9, 10
- [28] S. Amoruso. 6 - Plume characterization in pulsed laser deposition of metal oxide thin films. In Nini Pryds and Vincenzo Esposito, editors, *Metal Oxide-Based Thin Film Structures*, Metal Oxides, pages 133–160. Elsevier, January 2018. 9, 10, 11
- [29] Leonid R. Shaginyan. Chapter 13 - Pulsed laser deposition of thin films: Expectations and reality. In Hari Singh Nalwa, editor, *Handbook of Thin Films*, pages 627–673. Academic Press, Burlington, January 2002. 9
- [30] Dieter Bäuerle. *Laser Processing and Chemistry*. Springer Science & Business Media, September 2011. 11
-

- [31] Rajesh Kumar, Girish Kumar, and Ahmad Umar. Pulse laser deposited nanostructured ZnO thin films: a review. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(2):1911–1930, February 2014. [11](#), [12](#), [35](#)
- [32] André Gorbunoff. Cross-Beam PLD: Metastable Film Structures from Intersecting Plumes. In *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, pages 131–160. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. Section: 6 _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9780470052129.ch6>. [13](#)
- [33] L. Moreno, C. Sánchez-Aké, and M. Bizarro. Double-beam pulsed laser deposition for the growth of Al-incorporated ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 302:46–51, May 2014. [13](#), [35](#), [45](#)
- [34] A. Rosales-Córdova, Rosalba Castañeda-Guzmán, and C. Sanchez-Aké. Zinc blende phase detection in ZnO thin films grown with low doping Mn concentration by double-beam pulsed laser deposition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(22):18971–18977, November 2018. [13](#)
- [35] Ravin Narain. *Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications*. Elsevier, June 2020. [21](#), [22](#)
- [36] Francis M. Mirabella, editor. *Modern techniques in applied molecular spectroscopy*. Techniques in analytical chemistry series. Wiley, New York, 1998. [23](#), [25](#)
- [37] Nebu John and Sony George. Chapter 5 - Raman Spectroscopy. In Sabu Thomas, Raju Thomas, Ajesh K. Zachariah, and Raghvendra Kumar Mishra, editors, *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Micro and Nano Technologies, pages 95–127. Elsevier, January 2017. [23](#), [24](#)
- [38] Rosalba Castañeda Guzmán, Mayo Villagrán Muñiz, and Nacional Autónoma de México Universidad. *Análisis de transiciones de fase en materia condensada por fotoacústica de laser pulsado*. PhD thesis, 2002. [24](#)
- [39] R.T Downs and M. Hall-Wallace. American Mineralogist Crystal Structure Database, 2003. [29](#)
- [40] Hiroharu Kawasaki, Daichi Taniyama, Tamiko Ohshima, Takeshi Ihara, Yoshihito Yagyu, and Yoshiaki Suda. Titanium Oxide Thin Film Preparation by Pulsed Laser Deposition Method Using a Powder Target:. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 38(1):69–72, 2013. [31](#)
- [41] U. Balachandran and N. G. Eror. Raman spectra of titanium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 42(3):276–282, May 1982. [31](#)
- [42] T. Mazza, E. Barborini, P. Piseri, P. Milani, D. Cattaneo, A. Li Bassi, C. E. Bottani, and C. Ducati. Raman spectroscopy characterization of tio_2 rutile nanocrystals. *Physical Review B*, 75(4):045416, January 2007. Publisher: American Physical Society. [31](#)

-
- [43] Varghese Swamy, Alexei Kuznetsov, Leonid S. Dubrovinsky, Rachel A. Caruso, Dmitry G. Shchukin, and Barry C. Muddle. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO_2 . *Physical Review B*, 71(18):184302, May 2005. Publisher: American Physical Society. 33
- [44] A. Pérez-Pacheco, R. Castañeda-Guzmán, C. Oliva Montes de Oca, A. Esparza-García, and S. J. Pérez Ruiz. Phase transition of TiO_2 thin films detected by the pulsed laser photoacoustic technique. *Applied Physics A*, 102(3):699–704, March 2011. 33
- [45] A. K Sharma, R. K Thareja, Ulrike Willer, and Wolfgang Schade. Phase transformation in room temperature pulsed laser deposited TiO_2 thin films. *Applied Surface Science*, 206(1):137–148, February 2003. 33
- [46] Ahti Niilisk, Mart Moppel, Martti Pärs, Ilmo Sildos, Taavi Jantson, Tea Avarmaa, Raivo Jaaniso, and Jaan Aarik. Structural study of TiO_2 thin films by micro-Raman spectroscopy. *Central European Journal of Physics*, 4:105–116, January 2006. 33
- [47] Zhang Zhaochun, Huang Baibiao, Yu Yongqin, and Cui Deliang. Electrical properties and Raman spectra of undoped and Al-doped ZnO thin films by metalorganic vapor phase epitaxy. *Materials Science and Engineering: B*, 86(2):109–112, September 2001. 35, 37
- [48] Brian Viezbicke, Shane Patel, Benjamin Davis, and Dunbar Birnie. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system (Phys. Status Solidi B 8/2015). *physica status solidi (b)*, 252, March 2015. 41
- [49] M. Nowak, B. Kauch, and P. Szperlich. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 80(4):046107, April 2009. Publisher: American Institute of Physics. 41
- [50] Kehao Zhang and Joshua Robinson. Doping of Two-Dimensional Semiconductors: A Rapid Review and Outlook. *MRS Advances*, 4(51-52):2743–2757, 2019. Publisher: Materials Research Society. 45
- [51] Hélène Serier, Manuel Gaudon, and Michel Ménétrier. Al-doped ZnO powdered materials: Al solubility limit and IR absorption properties. *Solid State Sciences*, 11(7):1192–1197, July 2009. 45