



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA NUCLEAR Y
APLICACIONES DE LA RADIACIÓN
INSTITUTO DE FÍSICA UNAM

ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES
FÍSICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO AL SER
IRRADIADAS CON IONES DE HE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A:

KAREN RUBÍ GUTIÉRREZ ROMERO

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. ALEJANDRA LÓPEZ SUÁREZ
CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2024





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.

«Para eso sirven los sueños. Para enseñarnos hasta dónde podemos llegar.»

Laura Gallego García

Dedicatoria ...

A mi familia

Agradecimientos

- A mi asesora, la Dra. Alejandra López Suárez, que me ha orientado desde que fui su estudiante; además de compartir sus conocimientos y guiarme en todo este proceso de titulación.
- A los proyectos PAPIIT (IN101219 y IN101122) por las becas otorgadas durante la elaboración de esta tesis.
- Al Instituto de Física UNAM por todos los recursos proporcionados.
- Al Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala por su apoyo en la síntesis y caracterización de las muestras.
- Al Sr. Antonio Morales Espino por el apoyo con el análisis de Difracción de rayos X de las muestras.
- A mis profesores a lo largo de la carrera por su ayuda, conocimientos, paciencia y dedicación.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ciencias por mostrarme camino, abrirme oportunidades y darme la dicha de conocer personas extraordinarias.
- A Alejandro Pompa García, Cain Gonzalez Sánchez y Celic Carmen Martínez Cañedo por su apoyo en el análisis de similitudes de esta tesis con otras fuentes con el software COMPILATIO MAGISTER.
- A mis amigos por la motivación diaria.
- A mis padres por su apoyo y confianza.
- A mis hermanas y hermanos por su cálida manera de impulsarme hacia el término de esta carrera y darme fuerzas para continuar.

Resumen

El ZnO tiene un amplio campo de aplicaciones, debido a su naturaleza de TCO (Transparent Conducting Oxide, por sus siglas en inglés), su uso como electrodos, pantallas, celdas solares, en la construcción de diodos emisores de luz (Light Emissor Diode LED), como ánodos en los OLEDs, entre otras aplicaciones importantes es que hacen de este material una excelente opción para recubrimientos de materiales. En el presente trabajo se prepararon tres películas delgadas de ZnO con la técnica de rocío pirolítico, atomizando 30, 50 y 70 ml (M1, M2 y M3, respectivamente) sobre un sustrato de SiO_2 , calentado a $450^\circ C$. Se hicieron pruebas de caracterización para después irradiarlas en el acelerador Peletron con partículas alfa de 2.5 MeV. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron la Retrodispersión de Rutherford (RBS), la técnica espectrométrica UV-Visible, el método TAUC, la difracción de rayos X (XRD) y la microscopía electrónica de barrido (SEM). Se realiza una comparación de los resultados de esta caracterización de las películas delgadas irradiadas con las no irradiadas.

Con RBS se encontró que las películas tenían los siguientes espesores: M1 de 132.25 ± 6.76 nm, M2 de 77.58 ± 3.88 nm y M3 de 73.57 ± 3.68 nm.

Con UV-Vis, se obtuvo la energía de la banda prohibida, la cual en la muestra M1 indica que aumenta después de la irradiación, pasando de un valor de 3.282 ± 0.1641 a 3.288 ± 0.0792 eV. En el caso de M2, se observa que la energía de la banda prohibida disminuye de 3.286 ± 0.1237 a 3.275 ± 0.1396 eV, y finalmente en la muestra M3 no se observan cambios significativos en la energía de la banda prohibida al ser irradiada, dando un valor de 3.2760 ± 0.1875 eV, sin irradiar y de 3.2759 ± 0.1531 eV al irradiarla.

Respecto a XRD, el tamaño promedio del cristal se incrementa en los tres casos, concluyéndose que la irradiación produce un aumento en el tamaño de los cristales.

Finalmente, con la técnica SEM, se observa que la irradiación induce un cambio en la forma de las partículas, transformándolas de partículas redondeadas a tener forma de hojuela. Esto se debe directamente al efecto de la irradiación y las pérdidas de energía electrónica y nuclear sobre las muestras.

Palabras Clave: ZnO, Película delgada, RBS, UV-Vis, XRD, SEM, Caracterización, irradiación con iones, partículas alfa, rocío pirolítico, semiconductores, cristales.

Abstract

ZnO has a wide range of applications, due to its nature of TCO (Transparent Conducting Oxide), its use as electrodes, screens, solar cells, in the construction of light emitting diodes (LED), as anodes in OLEDs, among other important applications that make this material an excellent choice for coating materials and structures. We report a study of ZnO thin films prepared with the spray pyrolysis technique, atomizing 30, 50 and 70 ml (M1, M2 and M3, respectively) on a SiO_2 substrate, heated to $450^\circ C$. These films were characterized by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Ultraviolet-Visible (UV-Vis) absorption measurements, TAUC Method, X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). The same techniques were carried out for the 2.5 MeV alpha particles irradiated samples.

RBS technique was used to calculate the thickness of the samples, which are M1 132.25 ± 6.76 nm, M2 77.58 ± 3.88 nm and M3 73.57 ± 3.68 nm.

The energy of the band gap was obtained using UV-Vis which in the M1 sample indicates that the band gap increases after irradiation, going from 3.282 ± 0.1641 to 3.288 ± 0.0792 eV. In the case of M2, it is observed that the energy of the band gap decreases from 3.286 ± 0.1237 to 3.275 ± 0.1396 eV, M3 sample does not show significant changes in the energy of the band gap after irradiation, giving a value of 3.2760 ± 0.1875 eV, without irradiating it, and 3.2759 ± 0.1531 eV when irradiated.

Using the XRD technique, it was noticed that the average crystal size increases in the three cases. It is observed that the irradiation produces an increase in the size of the crystal.

The SEM technique shows that the irradiation induces a change in the shape of the particles, transforming them from rounded to flake-shaped particles. This is due to the effect of irradiation and to the loss of electronic and nuclear energy on the samples.

Keywords: Thin films, RBS, UV-VIS, XRD, SEM, characterization, ion irradiation, alpha particles, spray pyrolysis, semiconductors, crystals

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	IV
Abstract	V
1. Introducción	1
2. Objetivos	4
2.1. Generales	4
2.2. Particulares	4
3. Marco Teórico	5
3.1. Óxido de Zinc (ZnO)	5
3.1.1. Aplicaciones del ZnO	7
3.2. Películas delgadas	8
3.2.1. Películas delgadas irradiadas con iones	10
3.2.2. Uso de las películas delgadas de ZnO	11
3.3. Técnicas de preparación de películas delgadas	12
3.4. Técnicas físicas	13
3.4.1. Depósito físico en fase vapor (PVD)	13
3.4.2. Erosión catódica (Sputtering)	14
3.5. Técnicas químicas	16
3.5.1. Depósito químico en fase de vapor (CVD)	16
3.5.2. Epitaxia en fase de vapor (VPE)	16
3.5.3. Implantación iónica	17
3.5.4. Depósito químico en fase líquida (CLD)	18
3.5.5. Electro-depósito	18
3.5.6. Epitaxia en fase líquida (LPE)	19
3.5.7. Técnica de rocío pirolítico (SP)	19
3.6. Depósito por la técnica de rocío pirolítico (SP)	20
4. Metodología	23
4.1. Preparación de películas delgadas de ZnO	23
4.2. Irradiación iónica	25

4.2.1. Acelerador Pelletron	26
4.3. Técnicas empleadas para la caracterización de las muestras	30
4.3.1. Retrodispersión de Rutherford (RBS)	30
4.3.2. Espectroscopía UV-Visible	37
4.3.3. Método de TAUC para calcular la energía de la banda prohibida	43
4.3.4. Difracción de rayos X (XRD)	46
4.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	53
5. Resultados y Análisis	56
5.1. Análisis de la composición elemental de las muestras y cálculo del espesor de la película delgada de ZnO	56
5.2. Análisis de los espectros de transmitancia óptica para estudiar las propiedades ópticas y obtener la energía de la banda prohibida de las muestras de ZnO	59
5.3. Análisis de los difractogramas de rayos X (XRD) para estudiar las propiedades estructurales de las películas de ZnO, irradiadas y no irradiadas	64
5.4. Análisis de las micrografías SEM para estudiar las propiedades morfológicas y obtener el tamaño promedio de las partículas de las muestras.	69
6. Conclusiones	74
Referencias	76

Índice de figuras

3.1.	Estructura cristalina hexagonal del ZnO [49].	6
3.2.	Esquema de una película delgada recubriendo a un sustrato.	9
3.3.	Esquema de defectos puntuales producidos por irradiación iónica.	10
3.4.	Erosión iónica. (a) Principio físico. (b) Sistema de depósito [4].	15
3.5.	Esquema de implantación iónica [27].	18
3.6.	Esquema del proceso de electrodeposición [64].	19
3.7.	Esquema del proceso de Rocío Pirolítico [22, 39].	20
4.1.	Arreglo experimental de la técnica SP. (a) Superficie calentada sobre la cual va el sustrato. En la parte superior se aprecia el atomizador. (b) En el extremo superior izquierdo se observa la solución dentro de un envase, mientras que del lado derecho se muestra el mecanismo de control de gotas que saldrán del atomizador. Debajo se aprecia el camino que seguirán las gotas hacia el sustrato.	24
4.2.	Esquema del Acelerador Pelletron del IF-UNAM [21].	27
4.3.	Esquema interno del Acelerador Pelletron del IF-UNAM [1].	28
4.4.	Esquema de la sección de alto voltaje y el <i>stripper</i> del acelerador [54].	28
4.5.	Esquema de la fuente SNICS [56].	29
4.6.	Esquema de la fuente NEC Alphasatross [74].	30
4.7.	Cámara de análisis utilizada para la espectroscopía RBS.	31
4.8.	Diagrama de una colisión elástica para obtener K.	32
4.9.	Diagrama donde se muestra la definición de sección eficaz.	33
4.10.	Pérdida de energía de un haz de partículas al atravesar un material.	35
4.11.	Diferencia de energías en la superficie y a profundidad t de un ion retrodispersado.	35
4.12.	Espectro electromagnético [12].	38
4.13.	Transiciones electrónicas con espectros de átomos, siendo S_n el número de banda de absorbancia [55].	39
4.14.	Transiciones electrónicas y espectros de moléculas, siendo S_n el número de banda de absorbancia [55].	40
4.15.	Paso óptico vs transmisión [55].	41
4.16.	Esquema de un espectrofotómetro de red de diodos [55].	43
4.17.	Espectrofotómetro del Instituto de Física UNAM.	43
4.18.	Diagrama para explicar la teoría de bandas. [38].	44

4.19. Parámetros de red. (a) Arreglo cristalino.(b) Celda Unitaria [16].	47
4.20. Sistemas Cristalinos [16].	48
4.21. La ley de Bragg. (a) Demostración Geométrica [32]. (b) Demostración gráfica.	49
4.22. Patrón de difracción por método de polvos. (a) Esquema experimental. (b) Patrón [60].	51
4.23. Difractómetro Bruker D8 Discover del IF-UNAM.	52
4.24. Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). [42] págs[17-19] .	54
4.25. Microscopio electrónico JSM-7800F del IF-UNAM.	55
5.1. Espectro RBS de una película delgada de ZnO	58
5.2. Obtención de la energía de la banda prohibida de las películas delgadas de ZnO. (a) No irradiado.(b) Irradiado.	60
5.3. Ajuste lineal a los datos de M1. (a) No irradiado. (b) Irradiado.	61
5.4. Ajuste lineal a los datos de M2. (a) No irradiado. (b) Irradiado.	62
5.5. Ajuste lineal a los datos de M3. (a) No irradiado. (b) Irradiado.	63
5.6. Comparación de la energía de la banda prohibida de las películas delgadas de ZnO irradiadas y no irradiadas.	63
5.7. Difractogramas de ZnO. (a) Sin irradiar. (b) Irradiado con iones de He de 2.5 MeV.	65
5.8. Micrografías SEM de la muestra M1. (a) Irradiado.(b) No irradiado.	70
5.9. Micrografías SEM de la muestra M2. (a) Irradiado. (b) No irradiado.	71
5.10. Micrografías SEM de la muestra M3. (a) Irradiado. (b) No irradiado.	72
5.11. Histograma de los tamaños promedios de las partículas de M_1 . (a) Sin irradiar. (b) Irradiado con iones de He de 2.5 MeV.	72
5.12. Histograma de los tamaños promedios de las partículas de M_2 . (a) Sin irradiar. (b) Irradiado con iones de He de 2.5 MeV.	73
5.13. Histograma de los tamaños promedios de las partículas de M_3 . (a) Sin irradiar. (b) Irradiado con iones de He de 2.5 MeV.	73

Índice de tablas

3.1. Guía de algunas aplicaciones de las películas delgadas [79].	12
5.1. Espesor y concentraciones elementales de las películas delgadas de ZnO. . .	57
5.2. Concentración normalizada de Zn y O en las películas delgadas de ZnO. . .	58
5.3. Parámetros de red a y c y la distancia interplanar $d(h,k,l)$ de películas delgadas de ZnO sin irradiar (valores en nm).	66
5.4. Parámetros de red a y c y la distancia interplanar $d(h,k,l)$ de las películas delgadas de ZnO irradiadas (valores en nm).	67
5.5. Parámetros de ajuste Gaussiano de M_1 , sin irradiar e irradiada con iones de He de 2.5 MeV.	68
5.6. Parámetros de ajuste Gaussiano de M_2 , sin irradiar e irradiada con iones de He de 2.5 MeV.	69
5.7. Parámetros de ajuste Gaussiano de M_3 , sin irradiar e irradiada con iones de He de 2.5 MeV.	69
5.8. Tamaño promedio de las partículas en muestras irradiadas con iones de He de 2.5 MeV.	71
5.9. Tamaño promedio de las partículas en muestras No irradiadas.	71

Capítulo 1

Introducción

La ciencia es el antecedente primordial de los dispositivos tecnológicos actuales, mismos que siguen evolucionando y mostrando a la luz nuevas necesidades que deben cubrirse para mejorar dichos dispositivos en uso, y además abrir nuevas puertas a la investigación para mejorar artefactos de uso cotidiano, y por ende la manera de vivir de los seres humanos. Estos dispositivos pueden pertenecer a cualquier área de aplicación, como son la electrónica, la mecánica, la óptica, la energía, el transporte, el deporte, etc, por mencionar algunos. Sucede dentro de las industrias antes mencionadas que los materiales deben tener ciertas modificaciones sutiles para poder obtener propiedades distintas y no solo se puede encontrar con la misión de mejorar o cambiar propiedades de los materiales, sino que de manera más ambiciosa es posible fabricarlos de cero para ciertos propósitos. Estos cambios son posibles gracias a pequeñas y delgadas capas que recubren el material. Una característica importante de estas capas es que son extremadamente delgadas por lo tanto no se suelen emplear aisladas, sino que se utilizan sobre sustratos. A éstas capas se les suele llamar *Películas Delgadas*.

En el caso de materiales en forma de película delgada algunas de sus aplicaciones son la fabricación de componentes ópticos, en monitores, en la apariencia estética o bien, en la regulación de adhesión celular tomando en cuenta la biocompatibilidad; por lo que se utilizan frecuentemente en prótesis quirúrgicas [19].

En particular las películas delgadas de óxido de zinc han sido utilizadas para la fabricación de sistemas multifamiliares estratificados, para la fabricación de monitores, de celdas fotovoltaicas o para regular ciertas propiedades de líquidos, como son la hidrofobicidad, y poder obtener propiedades aislantes en electrónicos [79]. Es por ello que la investigación en películas delgadas de ZnO continúa siendo importante hasta nuestros días.

En esta tesis, se sintetizaron películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) con la técnica de rocío pirolítico para posteriormente dividirse en dos grupos, el primero se irradia con iones de helio (He) en el acelerador Pelletron del IF- UNAM (ver *Sección 4.2*) a 2.5 MeV y el otro se conserva sin irradiación.

El método de irradiación mediante aceleradores es útil para modificar propiedades fe-

roeléctricas, dieléctricas, así como piezoeléctricas y magnéticas, y ha sido utilizado en películas delgadas para materiales con aleaciones con oxígeno, con éxito, como el caso de películas delgadas de ZnO [36, 82].

Ambos grupos se caracterizan usando diferentes técnicas como son:

La técnica de Difracción de Rayos X (XRD) permite estudiar la estructura cristalina de las películas de ZnO. Por otro lado, la morfología de las películas se analiza utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). Las propiedades ópticas se estudian por medio de un espectrofotómetro dentro del rango ultravioleta y el espectro visible (UV-Vis) del cual se obtienen las medidas de transmitancia óptica en el rango de 200-1000 nm, para calcular la energía de la banda prohibida del material. Finalmente, es posible calcular la composición elemental y el espesor de las películas delgadas utilizando la técnica de Retrodispersión de Rutherford (RBS).

Partiendo de los resultados obtenidos será posible realizar un estudio comparativo de las propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales de las películas delgadas de ZnO al ser irradiadas con iones de He a 2.5 MeV.

En el capítulo 2, se presentan los objetivos de esta tesis, haciendo referencia a las herramientas utilizadas, tanto experimentales como computacionales. Dentro del objetivo general se busca identificar y ubicar las propiedades de las películas delgadas del ZnO en sus distintas ramas de estudio; es decir, dentro de la bibliografía se han encontrado referencias acerca del ZnO, que al ser irradiado como película delgada altera su conductividad [18, 77, 79].

Dentro de los objetivos particulares, se centra toda la atención en comparar las películas delgadas que fueron irradiadas con las que no lo fueron, dentro del campo estudiado que viene dado por las herramientas experimentales y computacionales.

En el capítulo 3 se describe al ZnO, desde lo más básico de su estructura; es decir, los tipos de átomos que lo forman, el enlace en que están unidos, hasta el tipo de estructura cristalina que posee y algunas de sus propiedades como material; es decir sus propiedades semiconductoras y su facilidad para utilizarse como un recubrimiento.

Posteriormente, se detallan las películas delgadas, lo que son y sus aplicaciones, para poder aterrizar en las técnicas más utilizadas en la preparación de las mismas, las técnicas físicas y químicas. Siendo parte de esta última el rocío pirolítico, técnica utilizada para sintetizar las películas delgadas de esta tesis.

En el capítulo 4 se muestra la metodología, donde se introducen las bases físicas de las técnicas de caracterización utilizadas, desde la preparación de las películas delgadas de ZnO, la irradiación iónica, las características estructurales del Acelerador Peletron y finalmente las técnicas empleadas para la caracterización de las muestras, como son la Retrodispersión de Rutherford (RBS), la Espectroscopía UV-Visible, el Método de TAUC para calcular la energía de la banda prohibida, la Difracción de rayos X (XRD) y la Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En el capítulo 5 se presentan todos los resultados, gráficas y tablas comparativas de los

tratamientos computacionales y experimentales utilizados en las muestras irradiadas y no irradiadas, haciendo diferencia en el volumen de la solución que se utilizó al momento de depositar la película delgada, (30, 50 y 70 ml).

En el capítulo 6 se muestran las conclusiones, retomando los objetivos y un poco del marco teórico. Se indaga, dentro de las referencias consultadas, sobre los estudios del ZnO para conocer sus propiedades y aplicaciones; concluyendo así, si al irradiar las películas delgadas de ZnO podrían mejorar o intensificar (o disminuir si es el caso) las propiedades que las hicieron mejor opción en las aplicaciones antes mencionadas.

Capítulo 2

Objetivos

2.1. Generales

- Utilizar distintas herramientas experimentales y computacionales para estudiar las propiedades físicas de películas delgadas de ZnO.
- Caracterizar dichas propiedades y ubicarlas en distintas ramas de estudio para su futura aplicación tecnológica.

2.2. Particulares

- Realizar un análisis comparativo de las propiedades de películas delgadas de ZnO irradiadas con iones de He de 2.5 MeV y no irradiadas.
- Estudiar las posibles aplicaciones de películas delgadas del ZnO irradiadas con iones de He y caracterizarlas para su posible futura aplicación tecnológica con base en los resultados obtenidos.

Capítulo 3

Marco Teórico

En este capítulo se mostrarán, de manera general, las propiedades físicas y químicas del Óxido de Zinc (ZnO). También se detallarán algunas características de importancia como son sus propiedades cristalinas, mecánicas y eléctricas; además de su reacción ante interacciones con ondas electromagnéticas. Una vez puntualizadas sus propiedades, éstas se caracterizan de acuerdo a las aplicaciones que tiene el ZnO en la industria y en la investigación.

Posteriormente se define el concepto de recubrimiento y las características que debe cubrir para considerarse una película delgada. Tras un poco de historia desde su creación y su uso por primera vez en 1927, se profundiza sobre las películas delgadas irradiadas con iones, estableciendo medidas de referencia para alta, media y baja energía, dando pie a algunos defectos puntuales que se dan en la estructura atómica de la película delgada.

Por consecuente, se introduce al uso de las películas delgadas de ZnO, tomando en cuenta las propiedades del ZnO, dando lugar a una síntesis de aplicaciones más importantes de éstas, mismas que se detallarán en la *Sección 3.1*. Finalmente se detallan algunas técnicas de preparación de películas delgadas: las técnicas físicas y químicas y se explica brevemente en qué consiste cada una de ellas, en qué condiciones se deben llevar a cabo y qué características se esperan de las películas delgadas fabricadas con ellas. Entre las técnicas que se desarrollarán se encuentran: el depósito físico en fase vapor (PVD), la implantación iónica, la electro-deposición y la técnica de rocío pirolítico, ésta última se desarrolla con más detalle, ya que fue la técnica utilizada para la síntesis de las películas delgadas de ZnO de esta tesis.

3.1. Óxido de Zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO), es un compuesto formado por zinc (Zn) y por oxígeno (O) en un enlace covalente [8]. Es un semiconductor importante utilizado en diversas aplicaciones como es la microelectrónica y en dispositivos opto-electrónicos, incluido también en la industria del caucho y las pinturas.

Físicamente, es un polvo blanco de tamaño pequeño, sedoso, con densidad volumétrica de 5.606 g/cm^3 [79], es insoluble en agua y posee un comportamiento anfótero; es decir, que es soluble en sustancias fuertes y ácidas. Cabe mencionar que se considera a una sustancia fuerte cuando en un medio acuoso el proceso de ionización es total y en la solución se encontrará la misma concentración de aniones que de cationes.

Posee un diámetro de partícula que oscila entre 500 y 600 nm y está compuesto por un átomo de oxígeno que es el anión (esferas azules) y uno de zinc que es el catión (esferas naranjas), ver *Fig 3.1* (simulación realizada en el software VESTA[49]). Tiene estructura cristalina hexagonal, cuyos parámetros de red son $a=0.3249 \text{ nm}$ y $c=0.5207 \text{ nm}$ a 27°C [79] y $a = 0.3249 \text{ nm}$ y $c = 0.5206 \text{ nm}$ a 120°C . Además, a esa temperatura, el oxígeno tiene posiciones atómicas de $x = 3.3333 \text{ nm}$, $y = 6.6670 \text{ nm}$ y $z = 3.9170 \text{ nm}$, mismos parámetros para el zinc, sólo que el parámetro z es cero [18]. Cada átomo de zinc está rodeado por cuatro átomos de oxígeno, los cuales están ubicados en las esquinas de un tetraedro regular [67]. Estructuralmente, es un cristal tipo Wurzita no-centrosimétrico con superficies polares [29]. Para mayor detalle, ver la *sección 4.3.4*. Difracción de rayos X (XRD).

Además, el ZnO posee propiedades piezoeléctricas; es decir, que los cristales estresados mecánicamente generan diferencias de potencial [19]. Es uno de los semiconductores piezoeléctricos con un buen coeficiente piezoeléctrico de $K_L = 0.27$, incluyendo su alta adherencia a varios tipos de sustratos [29].

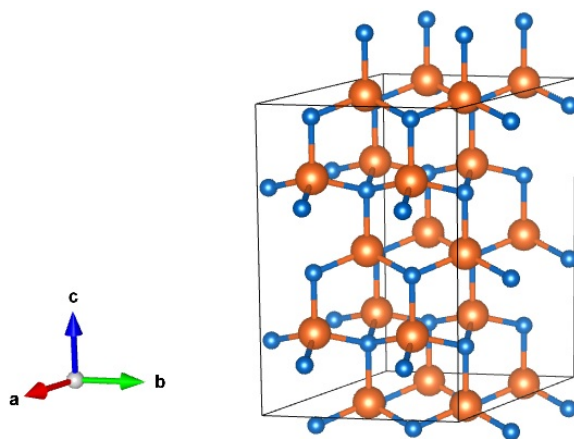


Figura 3.1: Estructura cristalina hexagonal del ZnO [49].

También posee una alta densidad de energía de cohesión (CED), cuyo valor es 1.89 eV , la cual es una medida de polaridad y energía de amarre (binding energy), valor que hace al ZnO resistente al daño por el uso [29].

Posee elevada conductividad térmica, tiene un alto punto de fusión (2248 K) y un bajo coeficiente de dilatación. Su alta conductividad (se considera semiconductor) hace que pueda disipar rápidamente el calor. Para rangos entre 250 K y 1000 K su conductividad aumenta de manera casi lineal desde 10^{-4} a $10^{-2} \frac{\Omega}{\text{cm}}$ [29].

Ya se ha mencionado que el ZnO es blanco; sin embargo, sólo a la luz visible. Si se calienta a 300°C es amarillo. Es interesante cómo este fenómeno se debe al desplazamiento térmico de la banda de absorción de la región visible. Así mismo, es azul de 900 a 1000°C y ante luz ultravioleta es negro. Esta característica se menciona para resaltar sus propiedades luminiscentes, fotoconductoras, fotoquímicas y fotovoltaicas. Además puede convertir luz ultravioleta, rayos X y rayos catódicos (haz de electrones) en distintos colores del espectro visible, por lo que también es fosforescente. El ZnO es considerado una de las mejores opciones para construir diodos de emisión de luz UV y diodos láser, debido a su energía de enlace excitónica de 60 meV, a comparación con el GaN que es de 25 meV [67]. Su índice de refracción es de 2.0041 [79].

También se sabe que su estructura electrónica y las características superficiales de sus cristales favorecen para acelerar las reacciones químicas y es la única sustancia inorgánica que puede convertir energía solar en energía química, similarmente a la función clorofílica, también llamada fotosíntesis, que utiliza energía solar más dióxido de carbono para obtener energía y emitir oxígeno, a grandes rasgos. Esta propiedad se puede intuir con base en el trabajo de Lihua Zhang, Melbert Jeem, et al.[2] donde mencionan que la fabricación de nanoestructuras de ZnO mediante el método de Fotosíntesis Sumergida de Cristalitos (SPSC, por sus siglas en inglés) tuvo reacciones fotoquímicas implicadas en el proceso. Otra propiedad interesante del ZnO es que proporciona una resistencia al agua considerable (hidrofobicidad), por lo que se aplica en materiales que necesiten aislamiento eléctrico [77]. El ZnO posee una energía de banda prohibida de $E_g = 3.37$ eV (ver la *sección* 4.3.3. Método de TAUC para calcular la energía de la banda prohibida). Cabe mencionar que pertenece a la clase de óxidos conductores transparentes (Transparent Conducting Oxide TCO) [79].

El óxido de indio dopado con estaño (Indium Tin Oxide ITO) es el más común TCO utilizado, debido a su alta transparencia a la luz visible y su alta conductividad eléctrica. Sin embargo, el ZnO, como conductor transparente es un material extremadamente factible para reemplazar al ITO debido a sus buenas propiedades ópticas y eléctricas, incluyendo su bajo costo, su no toxicidad y su abundancia en la naturaleza. También se considera para la construcción de dispositivos de ondas acústicas de superficie (Surface Acoustic Wave Devices SAW) [35].

Otra propiedad importante del ZnO es su alta estabilidad electroquímica y térmica, así también, su buen uso como ánodo dentro del grupo de diodos orgánicos emisores de luz (Organic Light Emitting Diodes OLEDs) [48].

3.1.1. Aplicaciones del ZnO

Como ya se ha mencionado en la sección anterior, de las aplicaciones más importantes del ZnO son, debido a su naturaleza de TCO, su uso como electrodos, pantallas, celdas solares, en la construcción de diodos emisores de luz (Light Emission Diode LED) y como ánodos en los OLEDs.

También se utiliza como sensor de gas, el cual tiene múltiples aplicaciones como son el control de la contaminación ambiental, la detección de fuego, en alcoholímetros o bien en

la industria para la detección de gases dañinos para la salud.

Otra aplicación se centra en la construcción de biosensores cuya función es detectar fenómenos biológicos y traducirlos a señales eléctricas. Estos sensores son usados en la industria de la salud y en las industrias de procesamiento de alimentos. Así mismo, el ZnO puede utilizarse como un fotodetector, fotoconductor, o bien, como un láser [79].

El óxido de zinc tiene una amplia gama de usos y aplicaciones, una más es la mejora que ofrece a la resistencia al agua y al envejecimiento, por lo que suele incorporarse a adhesivos, en cintas quirúrgicas o industriales. Mientras que en la agricultura, el ZnO también se hace presente, ya que se ha demostrado que el zinc favorece el crecimiento y productividad de plantas y como menciona *Verdeja* en [77] "El zinc es esencial para el desarrollo armónico de toda célula viva" y para una mejor producción se suele agregar ZnO en cantidades considerables a fertilizantes comerciales. Otra aplicación en esta misma industria es la de los fungicidas, ya que en pruebas realizadas, el ZnO dio resultados favorables por encima de otros tradicionalmente utilizados.

Aplicado en la industria cosmética, las propiedades del ZnO permiten producir: polvos faciales, cremas contra las quemaduras, bálsamos para labios, esmaltes de uñas, bloqueadores solares, además sirve como desodorante para neutralizar los ácidos de la transpiración [77].

En los vidrios disminuye el tiempo de fusión y la temperatura de reblandecimiento, rebaja la viscosidad, eleva la resistencia química y el índice de refracción. Proporciona también elasticidad a los materiales y otorga un bajo coeficiente de dilatación. Como consecuencia de estas propiedades, el ZnO es un material perfecto para fabricar vidrios para termómetros, vidrios que necesiten ser resistentes al calor, refractarios, para su uso en la parte superior de estufas, cristales ópticos, o bien, vidrio para bombillas de iluminación.

En la rama de los textiles, se utiliza su compatibilidad con tintes y acabados. Además, de su nivel de blancura, que hace las telas más suaves al tacto, facilita en alto grado la coloración de los tintes y hace a los tejidos a prueba de agua.

Adicionalmente, el ZnO se utiliza en aceites y grasas lubricantes como agente químico para mejorar la lubricación y evitar la corrosión [77].

Debido a todas estas propiedades, el ZnO es utilizado en la construcción de nano y micro-dispositivos complejos. Los nanoalambres de ZnO también son utilizados en muchas otras áreas de la ciencia y la tecnología. Para especificar y aterrizar lo antes mencionado, estos alambres de ZnO son utilizados como transistores de efecto de campo, celdas solares, láseres, sensores biológicos y químicos, foto-diodos y en la industria optoelectrónica [31].

3.2. Películas delgadas

Se considera a una delgada capa de algún material con espesores menores a un micrómetro (10^{-3} mm) [20]. Estas películas delgadas o capas finas optimizan una o varias propiedades de los sustratos (que pueden ir de varios mm a varios cm) que recubren, además de

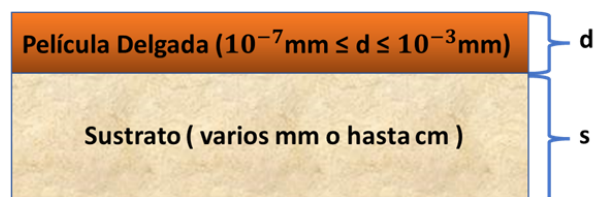


Figura 3.2: Esquema de una película delgada recubriendo a un sustrato.

ofrecerles nuevas propiedades (ver en la *Fig. 3.2*). Las películas delgadas tienen extrema delgadez por lo que no se suelen emplear de manera aislada, sino que se encuentran sobre otros materiales sólidos más gruesos y con diferentes propiedades físico - químicas, a los que se les llama *sustratos*. Las películas delgadas tienen dos principales funciones: mejorar alguna o varias de las propiedades de los sustratos a los que éstas recubren o bien, dotarlos de propiedades nuevas, por lo que también se les suele llamar recubrimientos [4].

El uso de las películas delgadas tiene registro desde finales del siglo *XIX*; sin embargo, no fue hasta el año de 1927 que se realizó la difracción de electrones sobre películas delgadas por Davison - Germer [7]. Por otro lado, el ZnO había sido investigado desde 1912 con el comienzo de la era de los semiconductores y la invención de los transistores [19]. La tecnología empleada para las películas delgadas ha servido para avanzar a su vez, en el campo de las técnicas de depósito [52]. Conforme ha pasado el tiempo, se ha tenido registro de técnicas infalibles de depósito y fabricación de películas delgadas sobre sustratos, dependiendo del objetivo al que se quiera llegar. Para esta tesis se utilizó la técnica de rocío pirolítico para el crecimiento de las películas delgadas de ZnO, misma que se detallará en la *Sección 3.6*.

Algunos ejemplos de su uso es para la fabricación de sistemas multilaminares estratificados, para la fabricación de monitores, de celdas fotovoltaicas o para regular ciertas propiedades de líquidos, como son la hidrofiliidad o hidrofobicidad [20].

Las características de estas películas delgadas suelen variar de acuerdo al objetivo del experimento. Sin embargo, deben cumplirse ciertos requisitos para asegurar que su uso sea óptimo. Para empezar, el grosor de la película debe caer preferiblemente dentro del rango establecido anteriormente (de 10^{-7} mm a 10^{-3} mm) [20], su composición química, misma que sirve para descartar impurezas, y finalmente su estructura cristalina, si es amorfa, mono o policristalina, o bien su microestructura cristalina, su tamaño, su orientación, etc.

Todo lo anterior, es información importante para determinar su naturaleza eléctrica, es decir, si se trata de un semiconductor, conductor o aislante. (ver *Sección 4.3.3*. Método de TAUC para calcular la energía de la banda prohibida), su comportamiento frente a la luz; es decir si la absorbe, si es transparente o si la refleja; o bien, los comportamientos mecánicos, magnéticos o químicos.

Algunos campos de aplicación de las películas delgadas son en la fabricación de componentes ópticos, en monitores, en la apariencia estética o bien, en la regulación de adhesión celular tomando en cuenta la biocompatibilidad; por lo que se utilizan frecuentemente en prótesis quirúrgicas [20].

3.2.1. Películas delgadas irradiadas con iones

La técnica de irradiación de iones es un método bien desarrollado que tiene amplias aplicaciones en la industria tradicional de los semiconductores (como el caso del ZnO). Consiste en utilizar iones energéticos para interactuar con un material sólido y así modificar su estructura y sus propiedades. Si las energías de los iones incidentes son lo suficientemente altas ($\geq 1\text{MeV/nucleón}$ [81]), los átomos del material objetivo después del bombardeo pueden abandonar sus posiciones de la red, dando lugar a la formación de defectos a escala atómica (ver *Fig. 3.3*). Por otro lado, también pueden yacer en el material y comportarse como dopantes (a esta técnica se le llama implantación iónica).

La irradiación de iones puede clasificarse en función de la energía de los iones proyectiles, por lo que se habla de irradiación de iones de baja energía (del orden de keV/nucleón), de irradiación de iones de energía media (del orden de decenas de keV a algunos MeV/nucleón) y de irradiación de iones de alta energía ($\geq 1\text{MeV/nucleón}$) [81].

Durante la irradiación con iones, éstos pierden energía al interactuar con los átomos del material objetivo o blanco (también usado en literatura con su nombre en inglés *Target*), al chocar con los electrones y producirse un frenado electrónico, o con los núcleos (provocando un frenado nuclear). Dependiendo de la energía de los iones incidentes es que se puede saber si dominará el frenado electrónico o el nuclear. Por ejemplo, para el caso de iones de alta energía el frenado electrónico sobresaldrá al nuclear.

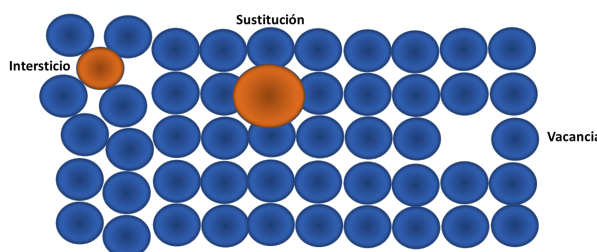


Figura 3.3: Esquema de defectos puntuales producidos por irradiación iónica.

No solo se pueden presentar interacciones como colisiones, también se puede dar el caso en el que se presenten defectos en el material, como son las vacancias (un lugar antes ocupado por un átomo ahora está vacío), sustitución (un especie de átomo toma el lugar de otro) o intersticio (un átomo toma un lugar en los espacios vacíos que quedan entre los átomos que forman la red cristalina) [9]. Estos son efectos debido a la radiación iónica, como se puede notar en *Fig. 3.3*, donde se muestran estos efectos sobre una red de átomos de una película delgada. Puede suceder que se pierda energía por el frenado electrónico o nuclear durante las colisiones, o bien que se produzcan efectos de radiación.

El irradiar películas delgadas con iones surge como una herramienta importante en el área de las películas delgadas de óxidos, ya que suelen presentar una fuerte correlación electrónica, a diferencia de los semiconductores convencionales, por lo que además de tener características propias (como la piezoelectricidad), hace que el material muestre cierta sensibilidad a las modificaciones estructurales locales, como los dopantes, los defectos, la

distorsión en los parámetros de red. Esto hace que las propiedades de los óxidos puedan manipularse mediante la irradiación de iones [81].

3.2.2. Uso de las películas delgadas de ZnO

Las películas delgadas de ZnO han sido preparadas desde 1935, en un principio por el método de evaporación, aunque ya se ha mencionado que existen otras técnicas de crecimiento. Las investigaciones se fortalecieron a tal grado que para 1980 creció su importancia en la aplicación como electrodos transparentes [19]. Las películas delgadas de ZnO, son excelentes para la detección de gases; por ello, es posible utilizarlos para la emisión o detección de UV cercano y como electrodos transparentes. También, el recubrimiento con ZnO es un eficiente emisor de luz dentro del espectro ultravioleta; además de que es favorable para aplicaciones opto-electrónicas.

El ZnO ocupa un puesto importante para la fabricación de dispositivos electrónicos y opto-electrónicos de bajo costo y alto rendimiento, como películas conductoras transparentes, celdas solares, LEDs y Thin-Film Transistors (TFT) [79]. Algunas aplicaciones importantes están resumidas en la *Tabla 3.1*.

En la *Tabla 3.1* se pueden apreciar importantes áreas del conocimiento, entre ellas la ingeniería, misma que se une a la ingeniería química para poder fabricar revestimientos de baja fricción para reducir el desgaste, eso elevaría el tiempo de vida de los materiales, además de ahorrar recursos en mantenimiento, reparación o bien, en el reemplazo de material irrecuperable. También se une a estas áreas la metalurgia, para el tratamiento de los metales, con la finalidad de recubrirlos con una capa de protección contra la corrosión y el óxido. Otra sería el área de diseño, dado que varios recubrimientos podrían tener únicamente la función de decorar un espacio sin modificar los materiales del sustrato en el que se encuentre.

Área	Aplicación
Ingeniería y procesamiento	Capas protectoras y revestimientos de baja fricción para reducir el desgaste, la corrosión y la erosión, corrosión a alta temperatura, pasivación ¹ de superficie y revestimientos decorativos.
Óptica	Óptica integrada, revestimientos antirreflectantes y de alta reflexión (espejos, láser, filtros de interferencia).
Electrónica	Elementos activos de película fina (diodos, transistores); elementos pasivos de película fina (interconexiones resistencias, condensadores); dispositivos de carga acoplada (CCD); circuitos integrados a gran escala (VLSI).
Optoelectrónica	Fotodetectores, pantallas de cristal líquido (LCD), Transistor de película delgada (TFT), memorias ópticas, amplificación de la luz por emisión estimulada de radiación (LASER) y LEDs.
Criogenia²	Dispositivos de interferencia cuántica superconductora (SQUIDS) ³ , películas finas superconductoras, interruptores y memorias.
Sensores	Sensores de gas y biosensores.

Tabla 3.1: Guía de algunas aplicaciones de las películas delgadas [79].

Cabe mencionar que incluso el área de la física cuántica se ve favorecida con las películas delgadas; por ejemplo, los SQUIDS que son dispositivos que constituyen los detectores de campos magnéticos más sensibles existentes (su sensibilidad es de 10^{-14} T), esto se aplica en el diagnóstico de tumores cerebrales. Algunas aplicaciones impactantes de estos dispositivos de interferencia cuántica son: captar fluctuaciones en el campo magnético del cerebro de un paciente para hallar la lesión debida a la epilepsia, percibir minúsculas perturbaciones propias de ondas gravitacionales, o bien detectar alguna fuente potencial de energía geotérmica [58, 14].

3.3. Técnicas de preparación de películas delgadas

Desde su primera aparición en la historia de la ciencia y la tecnología, los métodos de preparación de películas delgadas han evolucionado de manera impresionante dado que

¹Proceso para el tratamiento de los metales con la finalidad de remover el hierro libre de su superficie y para recubrirlo con una capa protectora contra la corrosión y el óxido [80].

²Es la ciencia que se ocupa de la producción de fenómenos físicos a temperaturas bajas, así como el monitoreo de sus efectos (por debajo de -150°C) [62].

³Se utilizan para medir el campo magnético del corazón, con un valor de 10^{-10}T y el del cerebro de 10^{-13}T [30].

tenían una gran demanda que cubrir, pues desde sus inicios se vio el gran potencial tecnológico y científico de éstas.

Se ha registrado un crecimiento importante en la industria de las películas delgadas; por ejemplo, en Norte América se registró un monto de 1.3 billones de dólares en su fabricación para su uso en cerámicos [4]. También se tuvo un crecimiento del 39% para el 2020, usando diversas técnicas como el depósito físico en fase vapor (PVD), el rocío pirolítico, la inmersión, el sol-gel, la micro oxidación, la difusión, el tratamiento superficial por haz de iones y técnicas basadas en LASER. Algunas de estas técnicas se detallan en esta sección, por su mayor impacto, tanto en la industria como en la investigación [4].

Aunque es posible distinguir y clasificar entre dos grupos de técnicas de crecimiento (físicas y químicas), se han desarrollado técnicas que son físico-químicas, llevadas a cabo por medio de procesos electroquímicos⁴. Además, es importante tomar en cuenta el grosor que se desea de la película delgada, dado que de ella dependerá el método que se utilice [52].

El método físico abarca las técnicas de depósito que dependen de la evaporación o erosión; es decir, el *sputtering* que puede traducirse al español como erosión catódica. Mientras que los métodos químicos dependen de las propiedades y reacciones químicas. El rendimiento de las películas delgadas se basa en las técnicas de fabricación, por lo que es importante elegir la técnica de preparación de películas delgadas adecuadamente [34].

3.4. Técnicas físicas

Dentro de esta clasificación se pueden encontrar los siguientes métodos, donde la película es formada por átomos directamente transportados de la fuente hasta el sustrato por medio del cambio de fase de gas [34].

3.4.1. Depósito físico en fase vapor (PVD)

Es uno de los métodos más utilizados en la fabricación de películas delgadas. En esta técnica se evapora, o bien se sublima, si es el caso de un sólido; una vez en ese estado es transportado a través del vacío o de un ambiente con gas a baja presión (o un plasma) hasta llegar a un sustrato, donde es condensado. Existen algunas variantes de este método, como el que se realiza al vacío, la que es asistida por plasma: Plasma Assisted Physical Vapor Deposition (PAPVD), por sus siglas en inglés. Por haces de electrones, la epitaxia por haces moleculares, Molecular-Beam Epitaxy (MBE, por sus siglas en inglés) o bien la reactiva que consiste en una reacción química entre los reactivos evaporados y el gas dentro de la cámara, depositándose así, comúnmente a bajas velocidades. La reacción suele activarse por medio de radiación ultravioleta o bien, bombardeo iónico o electrónico. Es posible también, agregar campos magnéticos para direccionar a los haces sobre el sustrato.

⁴Son reacciones de óxido reducción en las cuales la energía liberada de una reacción espontánea se convierte en electricidad, o también la energía eléctrica se aprovecha para provocar una reacción química no espontánea [64].

Para esta técnica se considera un mejor panorama si se trabaja con bajas presiones y altas temperaturas del sustrato [52].

Los procesos PAPVD son usados para depositar películas con espesores en el rango de uno hasta 1×10^3 nm y pueden ser aplicables para formar películas multicapas, depósitos muy gruesos y estructuras independientes. Existen diversas configuraciones de los sistemas PAPVD para elaborar las películas delgadas. Sin embargo, en términos generales las categorías principales se pueden reunir en: evaporación al vacío, baño de iones y erosión catódica [4, 34].

Finalmente, para MBE se emplean haces de moléculas o átomos que provienen de la sublimación o evaporación de una fuente pura. Hay dos caminos para seguir con esta técnica, el primero es hacer absorber sobre el sustrato las moléculas (o átomos) presentes en la cámara de crecimiento. El segundo corresponde a la interacción del material evaporado junto a los átomos (o moléculas) presentes en la cámara.

Algunos factores en contra del crecimiento epitaxial de películas delgadas es que es posible que se generen capas de distinta composición química, y algunas veces sucede que presenten distintos parámetros estructurales, o bien, que estén contaminadas con impurezas.

3.4.2. Erosión catódica (Sputtering)

La erosión catódica o *sputtering* en inglés, es un proceso donde los átomos de la superficie de un material son expulsados físicamente por la transferencia de momento producida al hacer bombardear partículas energéticas de tamaño atómico sobre un blanco. Como en el caso de la evaporación *convencional*, que por medio de un cambio de temperatura los átomos adquieren energía por agitación térmica y el material se evapora, en este caso los átomos ganan energía por medio de colisiones con las partículas que son bombardeadas.

Estas partículas son usualmente iones acelerados desde un plasma generado por la diferencia de potencial entre un cátodo y un ánodo, el cual es utilizado para pulverizar la superficie del blanco (ubicado en el cátodo). El material que es pulverizado se le llama blanco y puede ser un elemento, una aleación, un material compuesto (como el ZnO) o una mezcla de varios elementos [4]. En la erosión catódica, los átomos del blanco son condensados en la superficie del sustrato, formando así un recubrimiento. Se puede ver un esquema en la *Fig. 3.4(a)* donde se aprecia la superficie del blanco siendo bombardeado por un ion incidente, mismo que cede energía a un átomo de la superficie y éste se separa de su lugar inicial. En la *Fig. 3.4(b)* se muestra un esquema básico del arreglo experimental. En él se observa al sustrato colocado sobre una placa que tiene la función de ánodo, del lado opuesto al alto voltaje, todo esto dentro de la cámara de vacío, los átomos “*arrancados*” del blanco son condensados en el sustrato.

Esta técnica se caracteriza por el cociente (también llamado rendimiento sputtering [52]) entre el número de átomos que se emiten por el número de iones incidentes. Los efectos que este método puede ocasionar son: la emisión de radiación, la formación de electrones secundarios, el incremento en la temperatura y la expulsión de átomos neutros, compuestos o átomos fragmentados. También se puede tener bombardeo con iones más energéticos (del

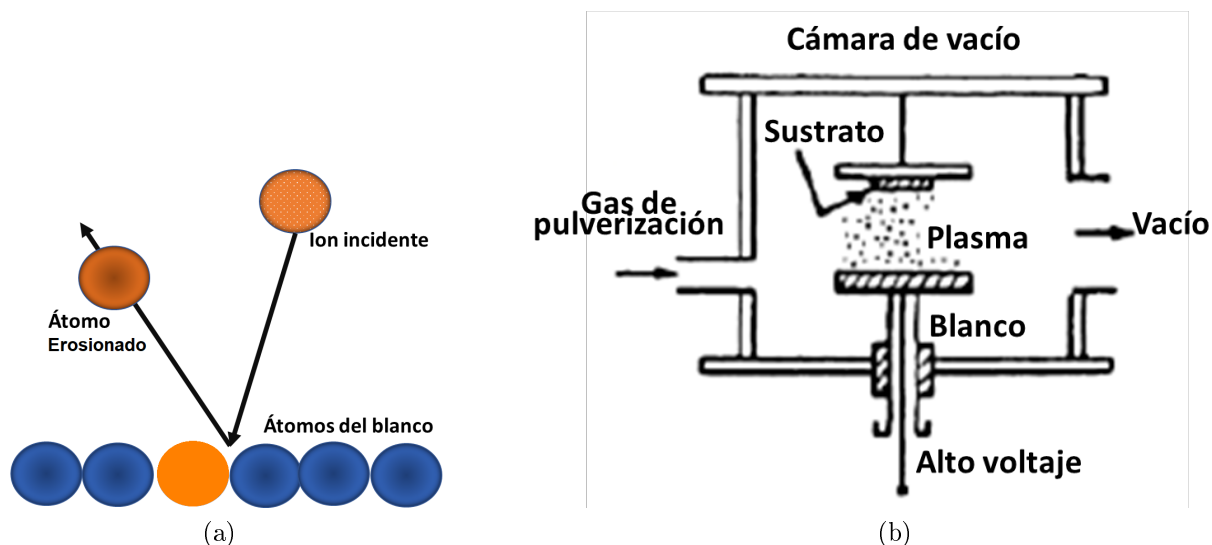


Figura 3.4: Erosión iónica. (a) Principio físico. (b) Sistema de depósito [4].

orden de 50 a 1000 eV) y es cuando se habla de *Ion Beam Sputtering*. Por otro lado, si se desea trabajar con energías bajas (por debajo de 50 eV) es necesario activar física o químicamente el crecimiento de la películas, que es lo que se conoce como *Depósito asistido por iones*. También se da el caso en que se atrapan los electrones por medio de campos magnéticos dando origen al *Sputtering magnético*, donde las energías de los iones incidentes van de 100 a 1000 eV. Existe también el *Sputtering DC*, técnica que utiliza una fuente de corriente directa o la *Sputtering AC*, que utiliza una corriente alterna, donde el potencial del blanco es revertido periódicamente. En estos casos, se usan frecuencias menores a 50 kHz. Otra variante es el *Sputtering RF*, producido por radio frecuencia y que se da a frecuencias superiores a los 50 kHz. Existen más variantes de esta técnica; sin embargo, exceden los límites de esta tesis.

Las condiciones que deben tomarse en cuenta es que se debe trabajar con bajas presiones en el gas reactivo y a altas velocidades de los iones que bombardean. En caso contrario, se produce una mayor cantidad de electrones secundarios, lo que minimiza la velocidad del método. Para evitar esto, se utilizan corrientes constantes en el circuito de la *Fig. 3.4(b)* [52].

Esta técnica de depósito, al menos la DC, no es eficaz para películas semiconductoras o aislantes, dada la acumulación de carga positiva en la superficie del objetivo que repele los iones incidentes. Esto da como resultado que el plasma se apague en intervalos de tiempo de aproximadamente $1\mu s$, por lo que en la mayoría de los casos se utiliza la frecuencia estándar de 13.56 MHz, aún cuando desde 1 MHz es posible neutralizar las cargas superficiales positivas periódicamente en electrones del plasma. Si bien, ya en este punto se trata de un voltaje acoplado de radiofrecuencia (*Sputtering RF*) [42].

3.5. Técnicas químicas

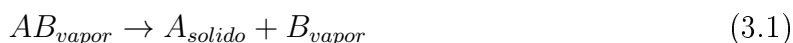
Las técnicas químicas conllevan reacciones que pueden depender de los efectos térmicos, como en el depósito de vapor y el crecimiento térmico. Sin embargo, en todos estos casos se requiere una reacción química definida para obtener la película final. Por ejemplo, existen algunas técnicas de evaporación con un enfoque químico, donde la película se forma por reacciones químicas en la superficie del sustrato.

Existen métodos químicos en fase gaseosa y líquida. Para la fase gaseosa se tiene: el depósito químico en fase de vapor (CVD, LPCVD, APCVD, LCVD y PECVD), además de la epitaxia en fase de vapor (MOCVD, PHCVD).

En la fase líquida se tienen las técnicas de electrodeposición, epitaxia en fase líquida y la técnica de rocío pirolítico: *Spray Pyrolysis (SP)* [34].

3.5.1. Depósito químico en fase de vapor (CVD)

Este método se basa en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío, de esta reacción se forma la película delgada sobre el sustrato. Existen varios tipos de CVD, entre ellos se encuentran la pirólisis, la reducción, la oxidación y la hidrólisis. Esencialmente se tiene una cámara con algún compuesto en su fase gaseosa AB. La reacción química estará constituida por el elemento A en estado sólido que quedará sobre el sustrato y por el elemento B en estado gaseoso que será extraído de la cámara, ver la *Ec. 3.1*.



De los gases más utilizados se encuentran: hidruros gaseosos (SiH_4 , Si_2H_6) para microelectrónica, halogenuros (WF_6 , ZrI_4), carbonilos líquidos o sólidos, aunque tóxicos en su estado gaseoso ($Ni(CO)_4$, $W(CO)_6$, $Fe(CO)_5$) y metales como $InCl_2$, $GaCl_3$ y $CuCl_2$. Para estos procesos es necesario mantener altas presiones del gas de la cámara, para alcanzar velocidades de depósito altas. Dependiendo de la presión se pueden categorizar los métodos de la siguiente manera:

Si la presión total es < 1 atm se considera un proceso de depósito en fase vapor a baja presión (LPCVD por sus siglas en inglés). Si la presión total = 1 atm se considera un proceso de depósito en fase vapor a presión atmosférica (APCVD por sus siglas en inglés) [34].

3.5.2. Epitaxia en fase de vapor (VPE)

Es un proceso en el que una capa sólida delgada se sintetiza partiendo de una fase gaseosa mediante una reacción química. Una característica importante es que los compuestos se depositan ordenadamente siguiendo la cristalografía del sustrato. La VPE es óptima para trabajar a presión atmosférica, por lo que no es necesario invertir en algún sistema de vacío. Dentro de VPE se encuentran las técnicas MOCVD y PHCVD.

El depósito de epitaxia metalorgánica en fase de vapor (MOCVD por sus siglas en inglés), utiliza compuestos como $AlH_3(NCH_3)_3$, $Cu(Acac)_2$, $TMGa$ y $TMAI^5$, entre otros, que producen recubrimientos puros. Al no estar covalentemente enlazados al elemento a depositar, mantiene un mayor control del espesor de la película y del dopaje de las capas del recubrimiento. Esta técnica ha demostrado tener excelentes resultados al obtenerse películas de alta calidad cristalina y alta pureza [52, 26].

La técnica MOCVD es un proceso para el crecimiento epitaxial de películas delgadas semiconductoras sobre un sustrato del mismo (homoepitaxia) o diferente material (heteroepitaxia).

Otra técnica de VPE es el depósito fotoquímico en fase vapor (PHCVD por sus siglas en inglés), que se basa en la activación de los reactantes en fase gas mediante radiación electromagnética, comúnmente UV. El proceso se basa en la absorción de esta radiación de las moléculas o átomos que inician la reacción. Así es como se producen radicales libres⁶ que interaccionan para formar el producto final; usualmente se utiliza el vapor de mercurio para transferir su energía cinética a los reactantes y así poder provocar la aparición de los radicales libres.

3.5.3. Implantación iónica

La técnica de implantación iónica es un método que tiene amplias aplicaciones en la industria tradicional de los semiconductores. El proceso consiste en utilizar iones energéticos para interactuar con un material sólido y así poder modificar su estructura y sus propiedades. (ver *Fig. 3.3* y *Fig. 3.5*).

Si las energías de los iones incidentes son lo suficientemente altas puede ocurrir que los átomos del material bombardeado abandonen su posición estructural dentro de la red dando lugar a la formación de defectos a escala atómica. También puede ocurrir que estos iones permanezcan en el blanco, produciéndose una capa modificada en el sustrato [81]. Existe la opción de llevar a cabo la implantación iónica por medio de un implantador comercial, especificando la dosis y la energía de implantación y obteniéndose *obleas comerciales* (ver la *Fig. 3.5*) [52, 27].

Esta técnica también puede ajustar las funcionalidades de la película delgada de algún óxido. Los iones energéticos ceden su energía a algún electrón del blanco provocando la distorsión de la red de átomos que lo componen, la formación de defectos, etc. Como resultado, se pueden ver afectadas las propiedades de la película delgada, propiedades como las ferroeléctricas, dieléctricas y piezoeléctricas. La implantación iónica no sólo puede funcionar para depositar material en un sustrato y fabricar películas delgadas, sino que también la irradiación puede modificar las propiedades del material, su estructura electrónica, su red local, entre otras características.

Lo que lleva a un reto tecnológico poder separar los efectos de la radiación y así identificar

⁵TrimetilGalio $Ga(CH_3)_3$ y Trimetilaluminio $(CH_3)_3Al$, respectivamente.

⁶Los radicales libres son moléculas que tienen un electrón desapareado en su orbital más externo, gracias a eso se les atribuye una capacidad de reacción muy elevada [57].

los cambios críticos que conducen a una nueva funcionalidad del material [81].

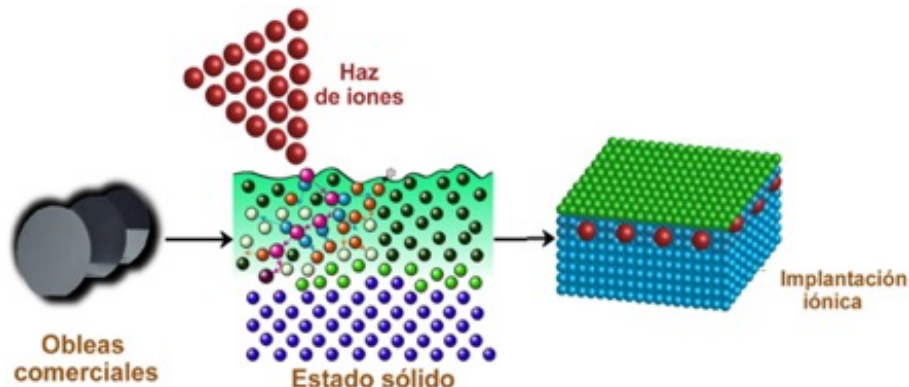


Figura 3.5: Esquema de implantación iónica [27].

3.5.4. Depósito químico en fase líquida (CLD)

Este tipo de técnicas comienzan siempre con un proceso electroquímico, que incluye la anodización y la electrodeposición. La anodización electrolítica se utiliza para obtener películas de óxido sobre un sustrato. El proceso comienza al reaccionar el ánodo por los iones negativos en el electrolito de la solución provocando la oxidación y formando una capa de óxido con buena adherencia al sustrato si se trata de semiconductores [52]. Esta técnica se usa, por ejemplo, para modificar la superficie del aluminio, generando una capa protectora de óxido de aluminio (Al_2O_3), conocida como alúmina; de esta manera se consigue una mayor resistencia y durabilidad del aluminio. El nombre de esta técnica proviene del hecho de que el sustrato está conectado al ánodo del circuito eléctrico durante el proceso electrolítico [25].

3.5.5. Electro-depósito

Esta técnica consiste en electro-depositar un metal sobre el cátodo de una celda electrolítica, que es un dispositivo experimental que requiere de electricidad para llevar a cabo una reacción por Óxido Reducción⁷. Estas reacciones son aquellas en las que se transfieren electrones de una sustancia a otra [64]. Los metales utilizados en esta técnica son variados, entre ellos destacan el Cu, Ni, Ag, Au, Rh y Zn. La electro-deposición puede ser utilizada para recubrir piezas de grandes dimensiones con bajo costo de operación, comparado con la técnica de depósito al vapor. Cabe mencionar que esta técnica puede cambiar las propiedades mecánicas del material inicial [50].

Este método de fabricación de películas delgadas consiste en recubrir con un metal a una superficie por medio de una corriente eléctrica (generalmente continua). El proceso necesita un electrolito, que es una solución que contiene iones del metal que se desea

⁷Es una reacción en la que hay una transferencia de electrones entre los átomos, los iones o las moléculas que intervienen en la reacción [63].

depositar, un cátodo que es la superficie donde se lleva a cabo la reducción⁸ y donde se encontrará el recubrimiento, un ánodo donde se lleva a cabo la oxidación⁹ y corriente eléctrica (que va de + a -), que es proporcionada por una fuente de poder, como puede verse en la *Fig. 3.6*.

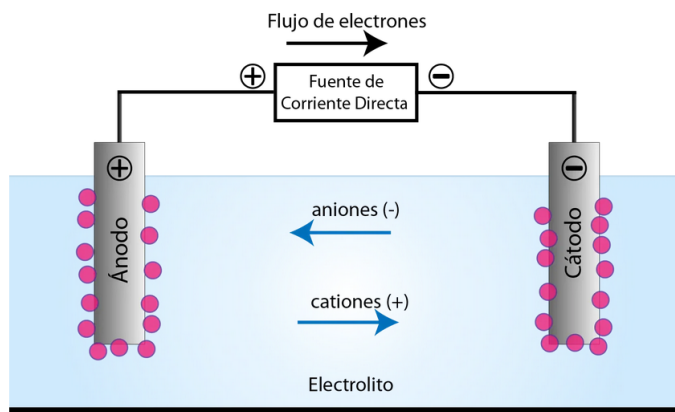


Figura 3.6: Esquema del proceso de electrodeposición [64].

3.5.6. Epitaxia en fase líquida (LPE)

La Epitaxia en fase líquida (Liquid Phase Epitaxy -LPE- por sus siglas en inglés), es una técnica que permite el crecimiento de películas delgadas a partir de una solución sobresaturada que entra en contacto con un sustrato, por lo general el solvente es previamente elegido. Algunos de los materiales utilizados comúnmente como solventes son el Ga y el In.

Esta técnica surge en la época de los 60's y gracias a ella es que se pudieron desarrollar dispositivos semiconductores como fotodiodos, fototransistores y láseres, con excelentes parámetros ópticos-eléctricos [71].

A diferencia de la VPE, realizar un crecimiento por fase líquida implica conocer el diagrama de fase que determina la relación de las partes líquida y sólida a diferentes temperaturas en el estado de equilibrio o cercano al equilibrio. Este método se basa en la solubilidad de un elemento diluido en un solvente líquido. El crecimiento de la película delgada se basa en la sobre-saturación de una solución, tal que al entrar en contacto con una parte sólida, el material de la solución se deposita sobre el sustrato. Este método es un tanto complicado, por lo que no se detallará de manera minuciosa, pero puede leerse más al respecto en la tesis doctoral del Dr. Francisco Sánchez Niño [71].

3.5.7. Técnica de rocío pirolítico (SP)

La técnica de rocío pirolítico (Spray Pyrolysis -SP- por sus siglas en inglés), fue la técnica que se utilizó en esta tesis para crecer las películas delgadas de ZnO, usando metanol

⁸Se refiere a la ganancia de electrones al reaccionar [63].

⁹Se refiere a la pérdida de electrones al reaccionar [63].

como solvente en la solución precursora. Esta técnica se detallará en la siguiente sección.

3.6. Depósito por la técnica de rocío pirolítico (SP)

La pirólisis es una degradación térmica de una sustancia cuando no se tiene oxígeno, por lo que dichas sustancias se descomponen mediante calor sin producir combustión; sin embargo, una característica importante de la pirólisis es que el único oxígeno presente es el contenido en el residuo a tratar [47].

Esta técnica se utilizó por primera vez para fabricar películas transparentes de óxidos en 1944 y ya para 1960 se prepararon películas de sulfuros y selenuros. En el procedimiento se utiliza un solvente, que en este trabajo fue el metanol. El compuesto a utilizar es de vital importancia dado que tanto el solvente como el tipo y la concentración de las sales y aditivos, además de la temperatura del sustrato, pueden influenciar las propiedades físicas y químicas de la película. La variación del volumen de la solución depositada también es relevante, pues de ella depende el espesor de las muestras, que está directamente relacionado con las propiedades ópticas del material [43, 48].

El SP es un método efectivo y poco costoso, es simple y no necesita alto vacío como otras técnicas antes mencionadas, además de ser seguro y generar pocos desperdicios [48]. Esta técnica de depósito es útil para obtener películas delgadas de diferentes grupos como óxidos, sulfuros y metales [42] o bien, para materiales metálicos, superconductores y semiconductores (como es el caso del ZnO), siendo un método poderoso en comparación con otras maneras de fabricar películas delgadas, ya que conserva la pureza de la película [61]. Otras ventajas radican en la incorporación de un semiconductor complementario de óxido metálico (CMOS por sus siglas en inglés), que es un grupo de materiales utilizados en la fabricación de circuitos integrados. Es rentable en relación costo- beneficio, puede recubrir sustratos con geometrías complejas, las películas son relativamente uniformes y de alta calidad, además de que no se requieren altas temperaturas durante el procedimiento (comparado con las técnicas químicas vistas en la sección anterior) [22].

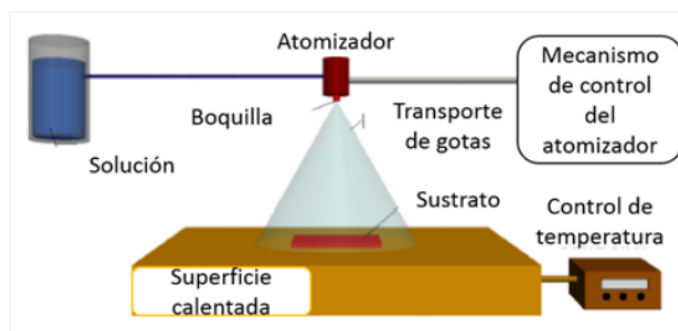


Figura 3.7: Esquema del proceso de Rocío Pirolítico [22, 39].

El proceso consiste en rociar una solución sobre un sustrato, que se encuentra a una temperatura de entre 200° y $600^{\circ}C$. La solución es generalmente acuosa y debe contener sales que sean solubles en agua de los elementos que van a formar parte de la película;

la temperatura del sustrato proporciona la energía necesaria para realizar la reacción endotérmica ¹⁰. Así, a través de un atomizador de aire sobre un sustrato precalentado, se puede sintetizar una película delgada.

Uno de los aspectos más influyentes en la morfología y la calidad de las películas es la temperatura, ya que de ella depende si la película es uniforme, si aparecen defectos en ella o si se torna porosa. Esto último se produce cuando las reacciones ocurren antes de que la solución atomizada llegue al sustrato [22, 39].

Las propiedades del sustrato también juegan un papel importante. Este debe ser elegido en función de sus propiedades térmicas, ya que debe calentarse y además puede influir en la morfología superficial, la adherencia y la cristalinidad de la película depositada. El esquema de esta técnica se puede ver en *Fig.3.7*. Dentro del proceso resaltan tres grandes etapas [22]:

- Atomización de la solución precursora.
- Transporte en aerosol de la gota.
- Descomposición del precursor para iniciar el crecimiento de la película.

El procedimiento de atomización es el primer paso, se generan gotas de una solución y se envían con cierta velocidad inicial hacia la superficie del sustrato. El rocío pirolítico suele utilizar también técnicas ultrasónicas o electrostáticas. La variante ultrasónica del método consiste en generar un aerosol a partir de una solución que contiene los elementos de interés por medio del ultrasonido (frecuencia de 1.7 MHz) [42]. Puede considerarse como una técnica similar al CVD [69]. Los atomizadores difieren en el tamaño de las gotas resultantes, la velocidad del atomizado y la velocidad inicial de las gotas, mientras que el tamaño de la gota generada depende únicamente del nivel de densidad de carga del fluido ρ_e como se muestra en la relación matemática de la *Ec. 3.2*.

$$r^2 = \frac{-\alpha' 3\epsilon_0}{\beta' q\rho_e} \quad (3.2)$$

donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío, q es la carga, el cociente $\frac{-\alpha'}{\beta'}$ es una constante experimental con un valor de energía aproximado a $1.0 \times 10^{-17} J$, r es el radio de la gota y se relaciona, a su vez, con ρ_q que es la densidad de la gota que viene de asumir una forma esférica (ver la *Ec. 3.3*).

$$m = \frac{4\pi}{3} \rho_q r^3 \quad (3.3)$$

La velocidad inicial de salida de la gota es un parámetro importante ya que determina la velocidad a la que las gotas alcanzan la superficie del sustrato, la velocidad de calentamiento de la gota y la cantidad de tiempo que la gota permanece en el transporte [22].

¹⁰Es una reacción química que absorbe energía en forma calor.

Debido a su facilidad de producción, muchas empresas optaron por utilizar atomizadores a presión en lugar de los atomizadores ultrasónicos. El precursor de la solución en forma líquida es llevado a un atomizador que usualmente trabaja a chorros de aire, el cual rocía en forma de aerosol (de ahí el nombre de la técnica) al sustrato, que se mantiene a una temperatura adecuada. El atomizador suele generar variaciones en los resultados del tamaño de la gota. Una vez que las gotas del atomizador llegan a la superficie del sustrato caliente, se evaporan y los productos de la reacción de pirólisis se depositan sobre la superficie del sustrato. La cantidad depositada es un parámetro dependiente de la temperatura, la concentración de la solución y de la cantidad de gotas que llegan al sustrato [39]. El viaje que deben realizar las gotas no es sencillo ya que éstas se modifican al ser transportadas desde la boquilla de atomización al sustrato, puede variar su temperatura y el tamaño inicial de la gota. A medida que las gotas se mueven en el entorno, éstas sufren cambios físicos y químicos. Al atravesar el ambiente hay cuatro fuerzas que actúan simultáneamente sobre la gota, describiendo su trayectoria.

Estas fuerzas son la gravitacional, la eléctrica, la termoforética¹¹ y la fuerza de Stokes¹², las gotas también experimentan una evaporación durante su trayectoria, lo que podría afectar a la deposición [22].

¹¹La termoforesis es una fuerza que se genera por un gradiente de temperatura entre un gas caliente y una superficie fría, lo cual afecta la trayectoria de las partículas hacia el sustrato.

¹²Fuerza que describe la relación entre la fuerza de fricción, el radio y la velocidad de la partícula que se mueve dentro de un líquido.

Capítulo 4

Metodología

En este capítulo se presentan algunas bases teóricas necesarias para introducir a la metodología que se utilizó, desde la preparación de las películas delgadas hasta las técnicas empleadas para la caracterización de las muestras.

Se introduce el equipo requerido y utilizado para llevar a cabo la preparación de las películas delgadas con la técnica de rocío pirolítico, después se presenta la teoría sobre la irradiación iónica, así como todos los parámetros establecidos para la irradiación de las películas delgadas en el acelerador Peletron, dispositivo que también es detallado desde su función física hasta su estructura experimental.

Las técnicas que se llevan a cabo son la Retrodispersión de Rutherford (RBS), donde también se presentan los conceptos físicos del factor cinemático de dispersión, la sección eficaz diferencial, el poder de frenado y las fluctuaciones de energía; la técnica espectrométrica UV-Visible; el método de TAUC para calcular la energía de la banda prohibida, apartado donde también se muestra un poco de teoría de bandas y propiedades y características de semiconductores; la difracción de rayos X (XRD) donde como teoría base se muestran conceptos de cristalografía, la ley de Bragg y la relación general que predice el ángulo de difracción para cualquier conjunto de planos obtenida de la antes mencionada ley de Bragg y la ecuación de espaciado de un cristal y finalmente se utiliza la microscopía electrónica de barrido (SEM) que a diferencia de un microscopio óptico, ésta utiliza haces de electrones en lugar de radiación lumínica, para comparar las propiedades morfológicas de las películas delgadas irradiadas con las muestras no irradiadas.

4.1. Preparación de películas delgadas de ZnO

EQUIPO DE ROCÍO PIROLÍTICO

Las películas delgadas fueron crecidas en el Laboratorio de Películas delgadas del Instituto de Física UNAM con la técnica de rocío pirolítico. La *Fig. 4.1* presenta la versión experimental del esquema de la *Fig. 3.7*.

Para depositar la película delgada de ZnO por rocío pirolítico se utilizó una solución

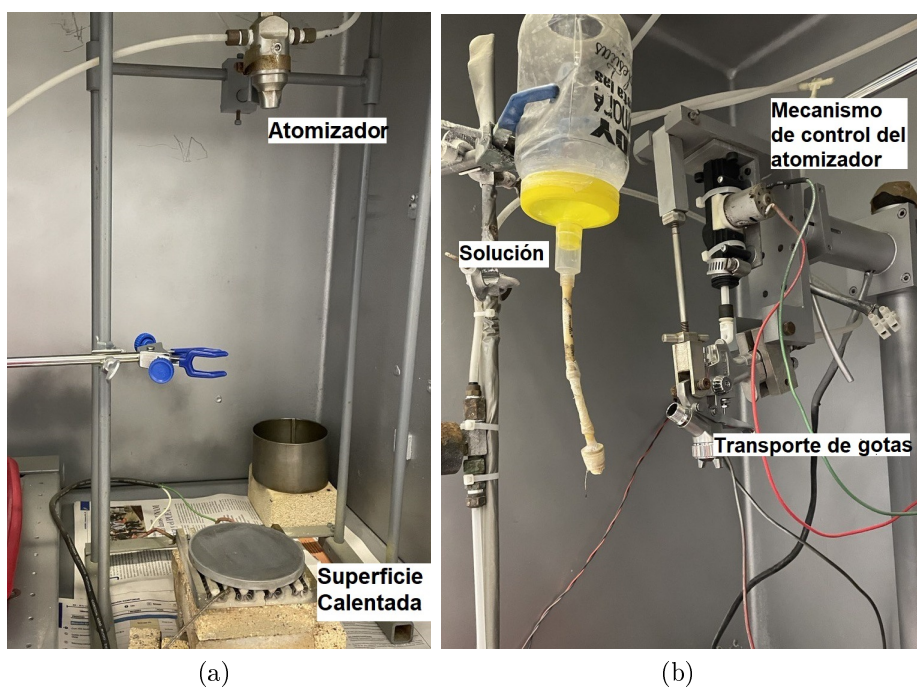


Figura 4.1: Arreglo experimental de la técnica SP. (a) Superficie calentada sobre la cual va el sustrato. En la parte superior se aprecia el atomizador. (b) En el extremo superior izquierdo se observa la solución dentro de un envase, mientras que del lado derecho se muestra el mecanismo de control de gotas que saldrán del atomizador. Debajo se aprecia el camino que seguirán las gotas hacia el sustrato.

precursora con una concentración molar¹ de 0.05M de acetato de zinc. Se mezclaron 10.97 g de acetato de zinc en 250 ml de H_2O desionizada hasta disolver. Después de aproximadamente 15 minutos de agitación continua a 40 °C, se agregan 50 ml de ácido acético y se continúa la agitación de la mezcla hasta disolver el material. La presencia de este aditivo permite obtener películas densas y uniformes, además que inhibe la formación de hidróxidos no solubles en la solución. Una vez disuelto, se agregan 700 ml de metanol como disolvente para obtener 1 litro de solución.

A partir de este litro de solución, se toman 30, 50 y 70 ml, que son los tres volúmenes que se atomizaron sobre el sustrato de SiO_2 , el cual se calentó a una temperatura de 450 °C. A estos valores corresponden las tres muestras que se estudiaron, y que serán llamadas M_1 a la de 30 ml, M_2 a la de 50 ml y M_3 a la de 70 ml. Cabe mencionar que esta información fue proporcionada por la asesora a cargo de esta tesis, dada la imposibilidad de acudir al laboratorio por la emergencia sanitaria Covid-19.

4.2. Irradiación iónica

Si bien, ya se ha detallado un poco en las secciones 3.2.1 y 3.5.3 titulados: Películas delgadas irradiadas con iones e Implantación iónica, respectivamente, es importante indagar un poco más profundo en este tema, dado que la irradiación iónica es un factor clave para la comparación de las propiedades de las películas delgadas de ZnO de esta tesis.

La comprensión de las respuestas de los materiales a la irradiación de iones es importante, como ya se ha visto para la caracterización de los defectos, el análisis y la modificación de iones; siendo distintas áreas de la ciencia considerablemente beneficiadas como es la geología, la exploración espacial y las aplicaciones nucleares. Cuando un ion incidente penetra en un sólido (o película delgada), su energía se transfiere a los electrones y a los núcleos atómicos del mismo, reaccionando de acuerdo a la energía de los iones incidentes.

El haz de iones al encontrarse con la nube electrónica del material puede producir un gran número de pares electrón-hueco que pueden formar defectos atómicos o causar alteración en la carga de los defectos producidos (ver *Fig. 3.3*), al igual que excitaciones electrónicas localizadas, ruptura de enlaces covalentes o bien, en el caso de materiales cerámicos, la ruptura de enlaces iónicos. También puede producir la redistribución de la carga en materiales metálicos, y las barreras energéticas pueden verse afectadas. Sin embargo para tener una predicción realista de los efectos de la irradiación iónica en los materiales, es necesaria una comprensión fundamental de los procesos acoplados de la dinámica electrónica y atómica [82].

S.O Kucheyet et al. [36] han estudiado que al bombardear ZnO con iones de ^{208}Pb con una energía de 360 keV a 77 K, no se presenta ningún cambio estructural; es decir, el ZnO conserva su estructura cristalina sin presentar estructuras amorfas en ella. Por otro lado, también demostraron que al irradiar ZnO con iones de ^{197}Au del orden de keV se inducen perturbaciones estequiométricas significativas, es decir, perturbaciones en el equilibrio químico de la reacción química [36].

¹La molaridad o concentración molar es el número de moles de soluto por litro de solución.

La irradiación con iones de helio (con carga $+2e$) produce una ionización directa y si se supone una energía de 1 MeV poseería una velocidad de $6.944 \times 10^8 \frac{cm}{s}$, lo cual representaría un 2.3 % la velocidad de la luz. Las partículas alfa (iones de helio) son fáciles de frenar por lo que no suelen penetrar tanto a un material (aun así depende de la energía que lleven). La ionización producida al irradiar un material puede provocar daño severo, dependiendo del tipo de enlace de los componentes del material, siendo el más dañino para enlaces covalentes y menor para enlaces metálicos, dejando en medio al enlace iónico [28]. El enlace covalente se caracteriza porque sus componentes comparten los electrones; es decir, que éstos se encuentran "orbitando" a los núcleos de los elementos que forman al compuesto. La energía que mantienen estos tipos de enlaces son del orden de eV por lo que radiación de energía suficiente producirá cambios químicos considerables [28].

El ZnO es un semiconductor, por lo que la irradiación iónica sobre este tipo de materiales tendrá efectos interesantes que dependen de las características de los mismos, en la sección 4.3.3. Método de TAUC para calcular la energía de la banda prohibida, se detallan algunas propiedades. La irradiación en semiconductores produce un gran número de átomos excitados por lo que vacancias son producidas y los electrones pasan a la banda de conducción, por lo que es posible que se creen pares electrón-vacancia. En general, los semiconductores irradiados alteran su conductividad [28].

4.2.1. Acelerador Pelletron

Los aceleradores de partículas son instrumentos utilizados para, como lo dice su nombre, acelerar partículas o bien, cambiar la velocidad de partículas de orden atómico o menor. Su uso puede aplicarse a diversas áreas, desde la investigación científica básica, hasta los usos industriales y médicos; además de servicios diversos. Es importante mencionar que el 95 % de los aceleradores alrededor del mundo están dedicados a estudios y aplicaciones en áreas ajenas a la investigación en física pura, estas áreas son la ciencia de materiales y la medicina; por lo que se puede concluir que, si bien su construcción desde sus inicios fue principalmente científica, su desarrollo está más asociado a la ingeniería, a la tecnología y al diseño [21].

La irradiación con iones de helio puede realizarse dentro de un acelerador de partículas. Para las películas delgadas de ZnO se utilizó el acelerador electrostático de partículas Pelletron tipo Tandem de 3 MV de la Corporación Nacional Electrostática (NEC), del Instituto de Física (IF) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), véase la Fig. 4.2. El acelerador es modelo 9SDH-2 que puede entregar $300 \mu A$ en la terminal [72]. Comenzó a operar en abril del 1995. Este acelerador emite haces de iones de todas las especies atómicas y es capaz de acelerarlos en un amplio rango de energías. Estos iones son generalmente empleados en experimentos de Física Nuclear, implantación iónica, Retrodispersión de Rutherford (Rutherford Backscattering Studies -RBS-, por sus siglas en inglés), Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (Particle Induced X-ray Emission -PIXE-, por sus siglas en inglés) y otras técnicas [23, 54].

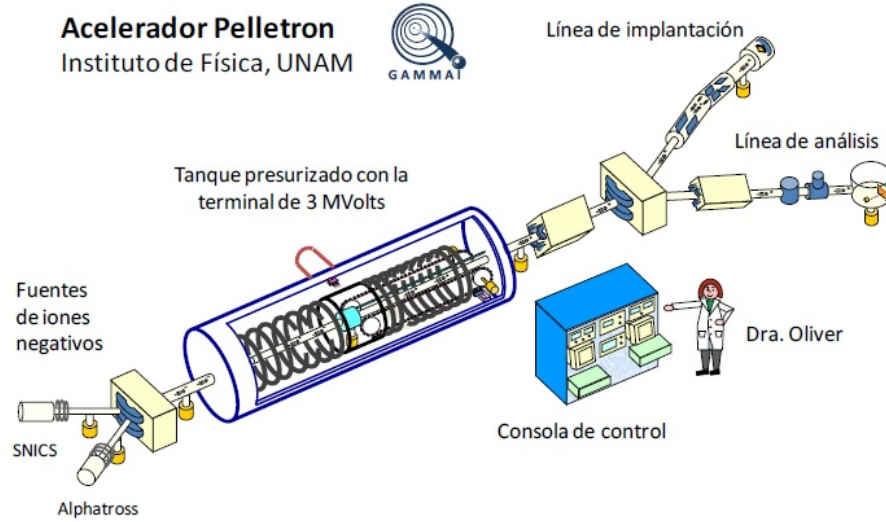


Figura 4.2: Esquema del Acelerador Pelletron del IF-UNAM [21].

Los fundamentos de la operación de los aceleradores se llevan a cabo por medio de la Electrodinámica Clásica; es decir, las ecuaciones de Maxwell. En las *Ec.* 4.1 se muestran las Leyes de Gauss para electrostática y magnetismo, respectivamente y en las *Ec.* 4.2 la ley de Faraday - Lenz y la Ley de Ampere-Maxwell, respectivamente:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \qquad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \qquad (4.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \qquad \nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \mathbf{J} \qquad (4.2)$$

Adicionalmente, los aceleradores de partículas también siguen la fuerza de Lorentz. Dicha ecuación muestra cómo una partícula cargada se movería, estando inmersa en un campo magnético. La fuerza de Lorentz se muestra en la *Ec.* 4.3.

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \qquad (4.3)$$

El acelerador se encuentra inmerso en una atmósfera de hexafluoruro de azufre (SF_6) protegido por un tanque metálico, el cuál le permite alcanzar altas diferencias de potencial sin producir descargas. En la *Fig.* 4.3 se puede observar la fuente de iones, el imán inyector, el acelerador encapsulado, el imán analizador y al final, dos cámaras, la de implantación y la de análisis donde se llevan a cabo las técnicas de Retrodispersión de Rutherford (RBS), el Análisis de Iones de Retroceso Elástico (Energy Recoil Detection Analysis -ERDA-, por sus siglas en inglés) y la Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE) [23, 54, 72].

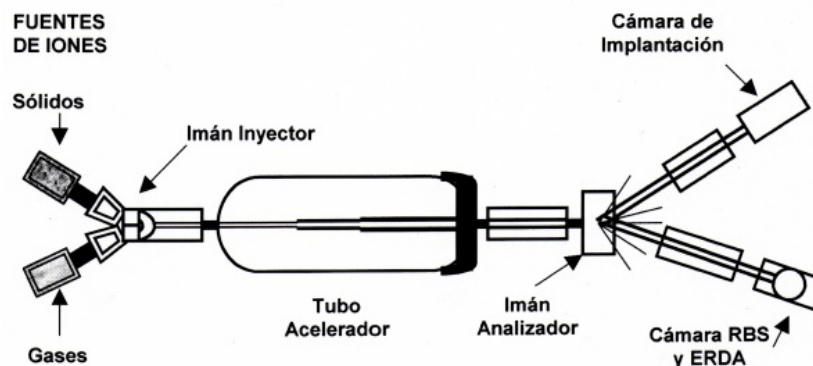


Figura 4.3: Esquema interno del Acelerador Pelletron del IF-UNAM [1].

En la fuente de iones se producen haces de casi cualquier elemento que llegan a ser acelerados con una energía entre 40 y 80 keV antes de ser inyectados por medio del imán inyector al acelerador en la sección de baja energía del acelerador (lado izquierdo de la *Fig. 4.4*). Una vez dentro del acelerador, el haz se acelera de nuevo alcanzando energías de hasta 20 MeV. Los iones negativos son acelerados gracias al generador de alto voltaje [1, 23, 54].

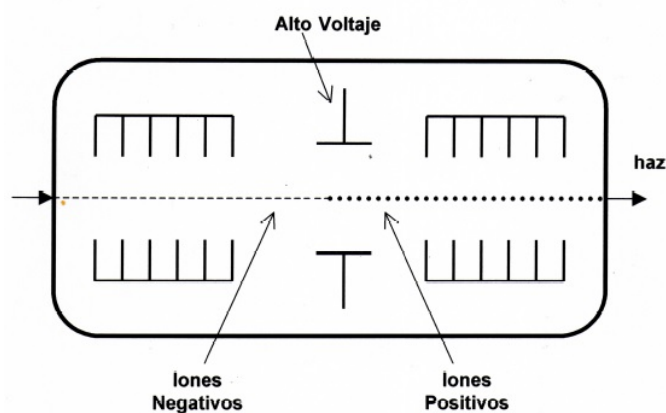


Figura 4.4: Esquema de la sección de alto voltaje y el *stripper* del acelerador [54].

Dentro de la terminal de alto voltaje (positivamente cargada), los iones entran a un dispositivo lleno de gas (nitrógeno) llamado *stripper* donde pierden electrones y adquieren carga positiva, las cuales son nuevamente aceleradas al ser repelidas por la terminal de alto voltaje aquí inicia la segunda etapa de aceleración (lado derecho de la *Fig. 4.4*) hasta que abandonan el tanque con el doble de la energía inicial [1, 23, 54].

El Pelletron está formado por dos fuentes de iones que se localizan a $+30^\circ$ y a -30° con respecto a la dirección del haz [54]. La primera es la Fuente de Iones Secundarios producidos por erosión iónica debida al cesio (SNICS por sus siglas en inglés). El esquema

de la fuente SNICS consiste en un cátodo, una cámara de producción de iones, un horno de cesio y la extracción de iones (ver la *Fig. 4.5*).

El elemento de interés (del cual se desean producir iones) se encuentra como sólido en el cátodo enfriado. Este se bombardea con un haz de iones de cesio lo cual produce una erosión en el cátodo. Proceso que ocurre dentro de una cámara de producción de iones donde se encuentra la superficie caliente que funciona como ionizador. Los átomos expulsados interactúan con el vapor del cesio del horno. De esta interacción se produce un haz de iones negativos por medio de la captura electrónica. Estos iones negativos se dirigen al acelerador mediante el electroimán inyector [23, 56].

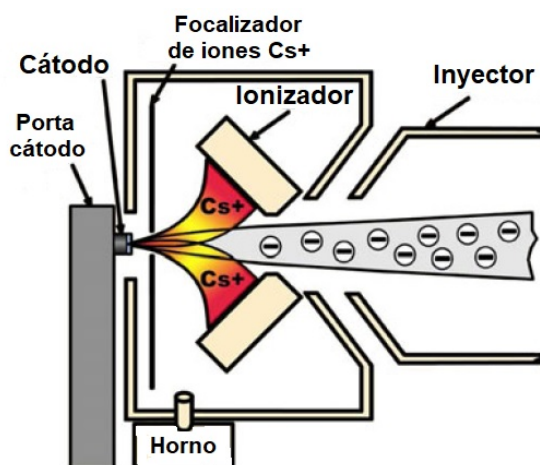


Figura 4.5: Esquema de la fuente SNICS [56].

La segunda fuente es la Fuente de Radiofrecuencia NEC ALPHATROSS. A diferencia de la cámara SNICS, esta produce iones positivos y lo hace por medio de la ionización de un gas. En la *Fig. 4.6* se puede apreciar el esquema básico de funcionamiento. Se puede observar un cilindro de cuarzo en el cual se vierte el gas a ionizar. Un oscilador de radiofrecuencia es el encargado de ionizar a dicho gas. Una diferencia de potencial es lo que empuja a los iones fuera de la cámara produciendo un haz continuo. Si se desea un haz negativo, éste es direccionado hacia un intercambiador de carga de rubidio [74].

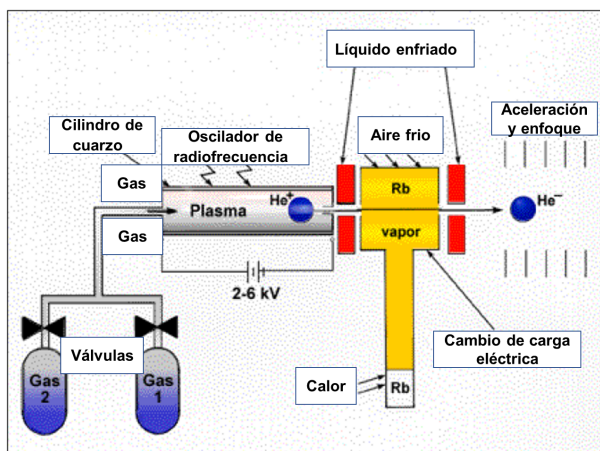


Figura 4.6: Esquema de la fuente NEC Alphasross [74].

El acelerador cuenta con cuatro líneas de análisis; sin embargo las más utilizadas están a $+15^\circ$ y -15° siendo la primera utilizada para análisis de materiales por medio de técnicas como RBS, NRA, PIXE y ERDA, mientras que la segunda se utiliza para la implantación de iones.

En este trabajo se enfocarán los detalles técnicos a la técnica RBS (ver *sección* 4.3.1. Retrodispersión de Rutherford (RBS)) ya que fue la utilizada para la elaboración de esta tesis.

Las partes que forman la cámara de análisis de RBS son: detector, sistema electrónico, sistema de vacío (asociado a la cámara), colimador del haz y porta-muestras.

Las señales producidas por el detector son amplificadas en el sistema electrónico del detector formado por el pre-amplificador y el amplificador, con el propósito de ser enviadas posteriormente a un analizador multicanal y a una computadora donde se forman los espectros RBS.

El porta-muestras tiene la capacidad de contener cinco muestras. Presenta la posibilidad de moverse en tres direcciones gracias a la ayuda de un goniómetro², cuya manipulación puede ser manual o remota. El porta-muestras también cuenta con un dispositivo que permite retirarlo sin perder el vacío de la cámara.

4.3. Técnicas empleadas para la caracterización de las muestras

4.3.1. Retrodispersión de Rutherford (RBS)

La cámara de análisis de RBS se encuentra a -15° respecto a la dirección del haz. El porta-muestras se localiza en dirección perpendicular al haz. Después de ser retrodispersadas,

²Dispositivo de medición de ángulos de entre 180° y 360° . También llamado sextante o transportador universal.

las partículas alfa son detectadas a un ángulo de 167° por medio de un detector de barrera superficial. Ver la *Fig. 4.7*.

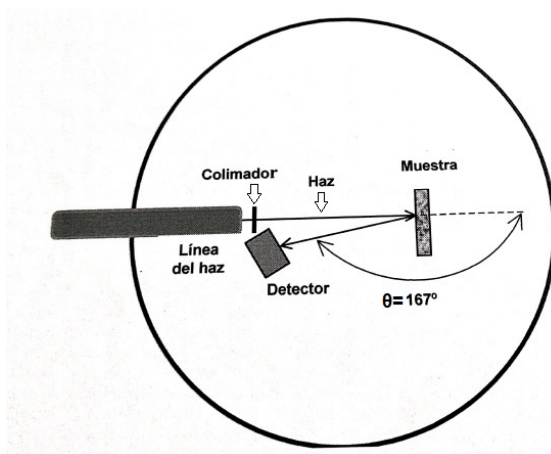


Figura 4.7: Cámara de análisis utilizada para la espectroscopía RBS.

Los detectores de barrera superficial son detectores de estado sólido. Estos detectores tienen buena resolución de detección al estar fabricados con materiales semiconductores [33]. En el siguiente capítulo, se revisará a mayor detalle sobre la teoría de bandas y los semiconductores; sin embargo, en esta sección se mencionarán algunos conceptos importantes.

En un semiconductor, la separación entre la banda de valencia y la de conducción es pequeña, por lo que es sencillo que un electrón pase de una a otra sin problemas. Ya sea térmicamente o por interacción con radiación ionizante, es posible sacar a un electrón de su lugar y provocar así un par electrón-vacancia, siendo ésta última de carga positiva. La energía necesaria para la creación de este par se conoce como energía de ionización. En semiconductores, esta energía es baja, por lo que se provoca un número considerable de cargas libres, beneficiando así a la resolución del detector [33].

Se utilizó la espectrometría de Retrodispersión de Rutherford -RBS- la cual es una técnica analítica de origen nuclear utilizada en ciencia de materiales. Esta técnica consiste en irradiar materiales con iones (proyectiles) de una energía conocida. Los proyectiles interactúan con los átomos del material a analizar y depositan parte de su energía en estos átomos, retrodispersándose con una energía menor a la energía inicial. Esta pérdida de energía de los proyectiles nos da información acerca de la masa de los átomos con los cuales interactuó y de esta manera es posible conocer la composición del material.

El principio físico consiste en incidir un haz de iones (como el helio) sobre el material a analizar. Parte de la energía incidente se transfiere al núcleo de los átomos del blanco (la muestra irradiada) por lo que la partícula retrodispersada ofrece información sobre dicho material, dada la dependencia entre esta energía y las masas del proyectil y blanco [24].

Conceptos Teóricos (Físicos) de RBS

La técnica RBS se fundamenta en los siguientes cuatro conceptos [13]:

- Factor cinemático de dispersión.
- Sección eficaz diferencial.
- Poder de frenado.
- Fluctuaciones de energía.

FACTOR CINEMÁTICO DE DISPERSIÓN

Es el factor que relaciona la energía cinética del ion dispersado (E) y el ion incidente (E_0), se puede ver en la *Ec.* 4.4.

$$K = \frac{E}{E_0} \quad (4.4)$$

Para calcular K se considera la interacción entre el ion incidente o proyectil y el núcleo como una colisión elástica, por lo que tanto la energía como la cantidad de momento lineal se conservan. El esquema del choque se puede apreciar en la *Fig.* 4.8.



Figura 4.8: Diagrama de una colisión elástica para obtener K .

Se considera un proyectil con masa m_1 que colisiona elásticamente con una partícula con masa m_2 en el sistema de laboratorio. La velocidad del proyectil es v_0 y la partícula blanco se encuentra en reposo. Después de la colisión el proyectil es dispersado con velocidad v_1 a un ángulo θ y el blanco tendrá una velocidad v_2 y un ángulo ϕ . El factor cinemático de dispersión K se muestra en la *Ec.* 4.5.

$$K = \left[\frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right]^2 \quad (4.5)$$

Al realizar el experimento se conoce m_1 , E_0 y θ , por lo que de la *Ec.* 4.5 se puede calcular m_2 , obteniendo información del blanco [13].

SECCIÓN EFICAZ DIFERENCIAL

Una vez llevada a cabo la colisión, se puede cuantificar la probabilidad de que ocurra la dispersión a un ángulo θ . Por lo que la sección eficaz es de gran importancia.

La sección eficaz (σ) es el número de partículas registradas por un detector dentro de un ángulo sólido, como se observa en la configuración de la *Fig. 4.9*. Recordando que el ángulo sólido es esa porción de área de un objeto proyectado en una esfera en proporción a la misma.

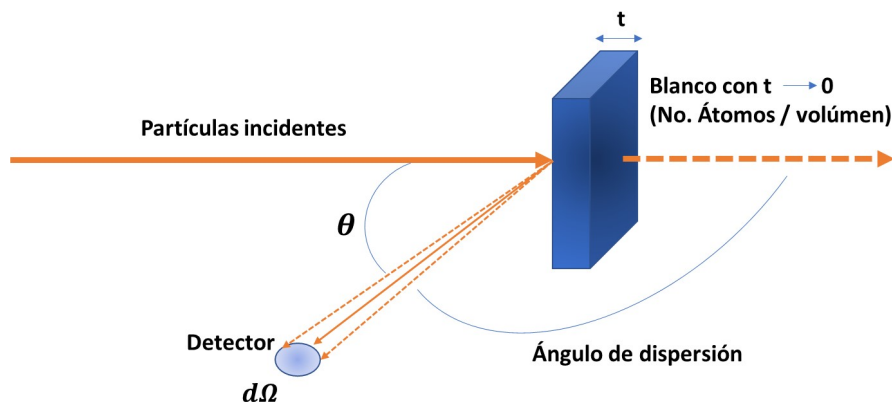


Figura 4.9: Diagrama donde se muestra la definición de sección eficaz.

La configuración de la *Fig. 4.9* considera a un haz de partículas que incide sobre un blanco cuyo espesor tiende a cero (es decir, que es muy delgado). A un cierto ángulo (θ) se coloca un detector que registra a cada partícula que se dispersa dentro del ángulo sólido (Ω). El número total de partículas que chocan con la muestra es Q y dQ es el número de partículas que registra el detector. Matemáticamente la sección eficaz $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ se define como se ve en la *Ec. 4.6*

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{Nt} \left[\frac{1}{Q} \left(\frac{dQ}{d\Omega} \right) \right] \quad (4.6)$$

Donde Nt es el número de átomos del blanco por unidad de área recorrida y se relaciona con el espesor t de la muestra. La sección eficaz se considera dentro del rango de una colisión elástica con dispersión meramente coulombiana. En el sistema de laboratorio la sección eficaz queda como lo muestra la *Ec. 4.7*.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right) \frac{4}{\sin^2 \theta} \frac{\left[\left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2} + \cos \theta \right]^2}{\left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (4.7)$$

Aquí Z_1 y m_1 son el número atómico y la masa del proyectil, Z_2 y m_2 son el número atómico y la masa del blanco, e es la carga del electrón, θ es el ángulo de dispersión y E_0 la energía del proyectil.

Por fines prácticos, es común utilizar la sección eficaz promedio (σ) que se consigue integrando la sección eficaz respecto al ángulo sólido como lo muestra la *Ec. 4.8*.

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad (4.8)$$

De todo lo anterior es posible establecer una relación para obtener la composición cuantitativa de la muestra, como se puede ver en la *Ec.* 4.9.

$$A = \sigma \Omega Q N t \quad (4.9)$$

Donde A es el número de partículas registradas y los otros términos ya han sido mencionados [13].

PODER DE FRENADO

Al momento en que un ion penetra un material, éste pierde energía cinética conforme va avanzando dentro del material, eso como consecuencia de las interacciones con las partículas cargadas del propio blanco. El ion va a perder cierta energía ΔE al viajar una distancia Δx del material. Comúnmente se toma en consideración un blanco muy delgado, es decir que $\Delta x \rightarrow 0$. Sea el poder de frenado $S(E)$ definido como se muestra continuación:

$$S(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x}$$

de donde se obtiene la *Ec.* 4.10:

$$S(E) = \frac{dE}{dx} \quad (4.10)$$

Ocasionalmente se utiliza el poder de frenado por densidad atómica y se denota como ε , por lo que la *Ec.* 4.10 se convierte en la *Ec.* 4.11.

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \left(\frac{dE}{dx} \right) \quad (4.11)$$

Este cambio es importante para el caso en que se tenga una muestra compuesta por más de dos elementos. Para este caso la pérdida de energía se calcula sumando las energías perdidas de cada elemento, y se multiplica por la abundancia del elemento en cuestión. Dicho postulado se conoce como *Regla de Bragg* y dice que la sección eficaz de frenado $\varepsilon^{A_m B_n}$ de un compuesto AB , con concentraciones m y n respectivamente, se puede obtener por medio de la *Ec.* 4.12:

$$\varepsilon^{A_m B_n} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \quad (4.12)$$

El esquema de la interacción se puede observar en la *Fig.* 4.10.

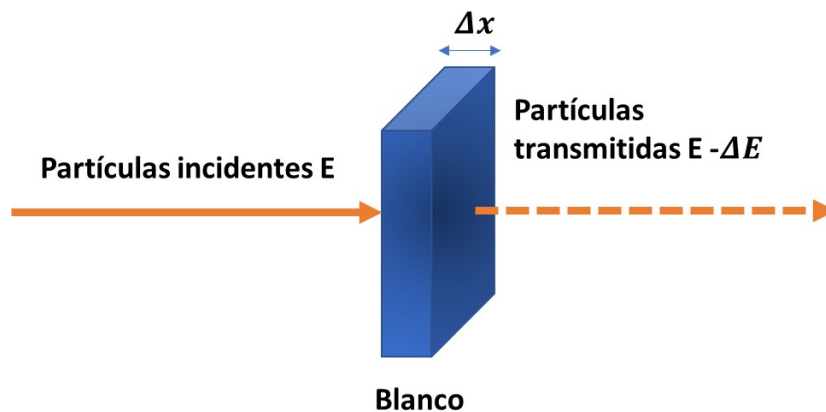


Figura 4.10: Pérdida de energía de un haz de partículas al atravesar un material.

El factor de pérdida de energía, el espesor del material y la diferencia de energía del ion incidente y transmitido se relacionan por medio de la *Ec.* 4.13.

$$\Delta E = [S]t \tag{4.13}$$

Siendo $[S]$ el factor de pérdida de energía, valor que se puede calcular a través del factor cinemático de dispersión y la disposición de la muestra (ver la *Fig.* 4.11).

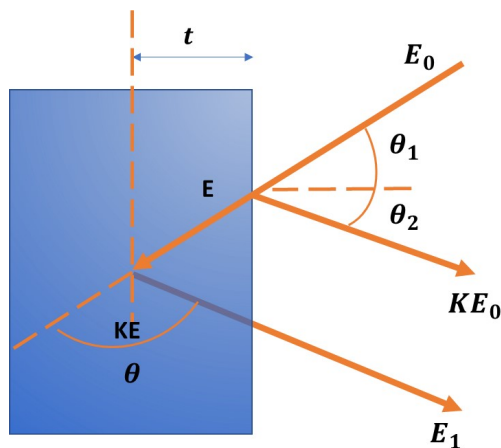


Figura 4.11: Diferencia de energías en la superficie y a profundidad t de un ion retrodispersado.

La diferencia de energía ΔE será igual a $KE_0 - E_1$. Con E igual a la *Ec.* 4.14 y E_1 a la *Ec.* 4.15:

$$E = E_0 - \frac{t}{\cos \theta_1} \left| \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \tag{4.14}$$

$$E_1 = KE - \frac{t}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE} \quad (4.15)$$

Se tiene que $\theta = 180^\circ - \theta_1 - \theta_2$, por lo que al sustituir los valores de $\Delta E = KE_0 - E_1$, de las *Ec.* 4.14 y 4.15, en la *Ec.* 4.13 se obtiene que el factor de pérdida de energía está dado por la *Ec.* 4.16:

$$[S] = \frac{K}{[\cos \theta_1]} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{[\cos \theta_2]} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE} \quad (4.16)$$

Para el caso en el que el haz incida en un ángulo recto a la superficie de la muestra, entonces $\theta_1 = 0$ y $\theta_2 = 180^\circ - \theta$ por lo que la *Ec.* 4.16 se convierte en la *Ec.* 4.17 [13]:

$$[S_0] = K \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{[\cos \theta]} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0} \quad (4.17)$$

FLUCTUACIONES DE ENERGÍA

Proyectiles "ligeros", como es el caso de los núcleos de helio, dentro del rango de MeV pierden energía principalmente por la interacción entre los electrones del blanco y dicho proyectil [13]. El número promedio de encuentros que generan una pérdida de energía E_\perp sobre una distancia Δx es $NZ_2\Delta x2\pi bdb$, siendo b el parámetro de impacto de cada encuentro (por eso se debe disponer de una integral). Por supuesto que dichas interacciones son fluctuaciones estadísticas alrededor del promedio de energía $d\Delta nE_\perp$, por lo que se puede tomar una distribución de Poisson. Así, cambiando la notación a la utilizada en física estadística se tiene que la varianza de interacciones con un parámetro de impacto entre b y $b + db$ es la *Ec.* 4.18:

$$d\langle(\delta\Delta E)^2\rangle = E_\perp^2 NZ_2\Delta x2\pi bdb \quad (4.18)$$

En el año de 1915, Niels Bohr desarrolló una teoría de fluctuaciones de energía que relaciona al proyectil con el blanco. Dado que una partícula a través de un medio pierde energía en procesos distintos, por lo que no mantiene la misma energía después de recorrer el espesor del material, la relación se puede ver en la *Ec.* 4.19 [13].

$$\Omega_B = 4\Pi(Z_1e^2)^2 Z_2 Nt \quad (4.19)$$

Donde Ω_B es la fluctuación de energía de Bohr que puede interpretarse como la desviación normal del ensanchamiento de la energía; es decir, está directamente relacionada con el ancho total a la mitad del máximo (FWHM), por sus siglas en inglés *Full Width at Half Maximum*, Z_1e es la carga de proyectil ionizado, Z_2N es la carga del blanco ionizado y t el espesor del blanco [13]. La *Ec.* 4.19 se basa en la teoría clásica de la dispersión electrónica por el potencial de Coulomb en un átomo. La primera aproximación cuántica la realizaron

Livingston–Bethe, ecuación que se basaba en la teoría de perturbaciones, posteriormente Fano la modificó aplicando algunos detalles importantes [40]. Ambas ecuaciones se relacionan según lo muestra la *Ec.* 4.20:

$$\Omega_B = \frac{FWHM}{2(2In2)^{\frac{1}{2}}} = \frac{FWHM}{2.35} \quad (4.20)$$

El modelo de Bohr supone una transferencia de energía entre un electrón libre y un proyectil de carga Z_1e ionizado, válido sólo para altas energías (Región Bethe-Bloch). Fueron Linhard y Scharff quienes llevan la teoría a un intervalo de energías bajas - intermedias y obtienen las siguientes relaciones: *Ec.* 4.21 y *Ec.* 4.22 [13, 40].

$$\Omega^2 = \Omega_B^2 1/2L(\chi) \quad \chi \leq 3 \quad (4.21)$$

$$\Omega^2 = \Omega_B^2 \quad \chi > 3 \quad (4.22)$$

Siendo $\chi = \frac{v^2}{Z_2 v_0^2}$ con v la velocidad del proyectil, $v_0 = \frac{e^2}{h} = 2.2 \times 10^8$ cm/s y $L(\chi)$ el número de frenado.

La teoría de fluctuaciones de energía de Bohr no sólo ofrece la desviación estándar del haz de partículas en un medio, sino que además predice que dicha distribución es gaussiana [13].

Los espectros RBS se analizaron con el programa SIMNRA³ [44]. Con este programa se calibró el sistema utilizando espectros de titanio Ti y silicio Si, además de ser de gran utilidad para obtener el espesor de las películas delgadas, proceso que se abordará en el Capítulo 5.

4.3.2. Espectroscopía UV-Visible

Las películas delgadas de ZnO fueron sometidas a la técnica de espectrometría UV-Visible usando un espectrofotómetro de red de diodos UV-Vis Agilent HP 8453, del Laboratorio de Películas delgadas del Instituto de Física UNAM. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en el intervalo de 300-1000 nm.

³SIMNRA es un programa de Microsoft Windows 95 con interfaz de usuario gráfica para la simulación de espectros RBS, RBS no Rutherford, ERDA y reacciones nucleares con iones de energía del orden de MeV. Se pueden incluir al menos 300 secciones transversales diferentes de reacciones nucleares y no-Rutherford. Este programa también puede calcular cualquier combinación ion-objetivo, incluidos los iones pesados incidentes, además de elegir cualquier geometría, incluida la geometría de transmisión. Se pueden utilizar películas arbitrarias de varias capas delante del detector. La pérdida de energía por fluctuaciones incluye las correcciones de Chu a la teoría de fluctuaciones de Bohr [13].

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es una potente técnica para diversas aplicaciones, tanto en la industria, como en la investigación. Por ejemplo, al someter a una muestra a cierta longitud de onda electromagnética (200 a 800 nm) se da una relación única entre la sustancia y su espectro UV-Vis, lo cual sirve para determinar la presencia de sustancias en dicha muestra. Un ejemplo es la comprobación de la pureza del ADN/ARN [12].

La espectroscopía UV-Vis, también se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas y en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos [76].

La muestra absorbe (dependiendo del tipo de elementos que contenga) parcialmente la radiación ultravioleta o visible. La luz transmitida, se registra como una función de la longitud de onda mediante un detector. El detector produce entonces el espectro UV-Vis único de la muestra (también conocido como el “espectro de absorción”) [12]. Cabe mencionar que esta técnica también se utiliza para estudiar la estructura de bandas, importante para conocer la conductividad eléctrica de los materiales.

Así es como la muestra puede absorber y transmitir la radiación que se le hace incidir. Para comprender mejor esta parte es importante señalar algunas definiciones:

La sección de interés del espectro electromagnético va desde el ultravioleta y hasta el final del visible. Con el fin de ubicar este rango, se representa en la *Fig. 4.12*.

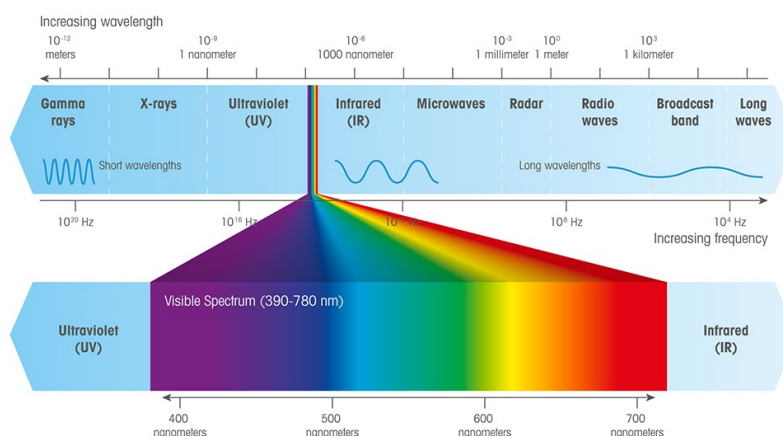


Figura 4.12: Espectro electromagnético [12].

La energía asociada a la radiación electromagnética se define por la *Ec. 4.23*:

$$E = h\nu \quad (4.23)$$

donde E es la energía (en joules), h es la constante de Planck, cuyo valor es de 6.62×10^{-34} J.s y ν es la frecuencia medida en unidades de $\frac{1}{s}$ cuyo valor se puede expresar en términos de la velocidad de la luz en el vacío c y la longitud de onda de ese rango

λ , es decir, $\nu = \frac{c}{\lambda}$. En algunos casos, esta energía es suficiente para causar reacciones fotoquímicas imprevistas al momento de obtener los espectros (es importante recordar que la parte UV ya es radiación ionizante). [55].

Cuando la radiación interacciona con la materia, pueden ocurrir varios procesos como reflexión, dispersión, absorbancia, fluorescencia/fosforescencia (absorción y re-emisión) y una reacción fotoquímica (absorbancia y rotura de enlaces). En general en espectrometría UV-Vis, sólo es necesario capturar la absorbancia. La absorción de esta energía por la materia causa algunos cambios en la energía propia de la molécula o átomo de la muestra; a saber, la energía potencial de una molécula es la suma de la energía electrónica, vibracional y rotacional (No es necesario entrar en teorías de física atómica muy sofisticadas para poder entender el fenómeno).

Los fotones de luz UV-Vis tienen suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles energéticos, por lo que la longitud de onda de la luz absorbida es aquella que tiene la energía suficiente para mover un electrón desde un nivel de energía inferior a uno superior. Estas transiciones deben resultar en bandas de absorbancia muy estrechas, ya que corresponden a longitudes de onda características de la diferencia entre los niveles de energía de los átomos que absorbieron dicha energía. Para el caso de moléculas es distinto, dado que los niveles de energía vibracional y rotacional están superpuestos sobre los niveles de energía electrónica. Estas transiciones pueden ocurrir con diferentes energías por lo que las bandas se ensanchan. El ensanchamiento es incluso mayor en las disoluciones, debido a las interacciones disolvente-soluto. Las Fig. 4.13 y 4.14 muestran la diferencia entre los espectros de átomos y moléculas [55].

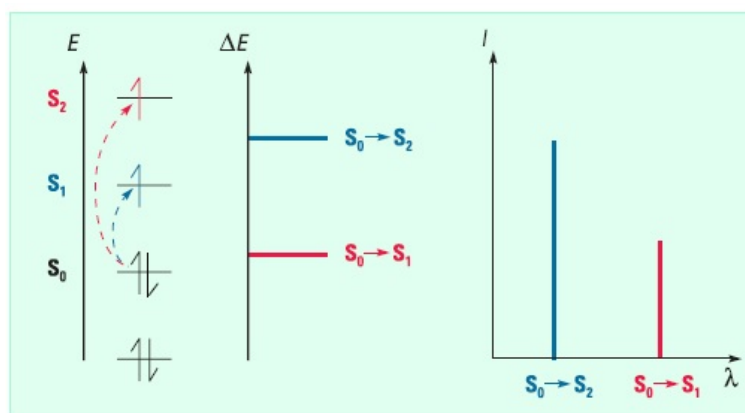


Figura 4.13: Transiciones electrónicas con espectros de átomos, siendo S_n el número de banda de absorbancia [55].

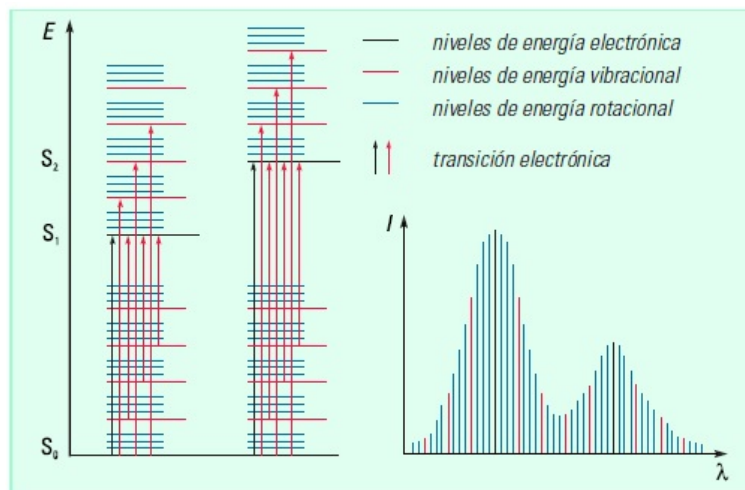


Figura 4.14: Transiciones electrónicas y espectros de moléculas, siendo S_n el número de banda de absorción [55].

Para fines prácticos, la absorción se da cuando la longitud de onda de la luz absorbida corresponde a una excitación de los electrones en el objeto, entonces el resto es transmitido; es decir, atraviesa el objeto. La absorción se expresa matemáticamente como lo muestra la *Ec.* 4.24 [12, 55].

$$A = -\text{Log}T \quad (4.24)$$

En un espectrofotómetro, la transmitancia se puede medir al dividir el espectro de intensidad de la luz transmitida a través de una muestra (I_0) por la intensidad de la luz transmitida a través del blanco (I) [12, 55], como se puede ver en la *Ec.* 4.25, en ocasiones se expresa en términos de proporciones, como puede apreciarse en la *Ec.* 4.26

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.25)$$

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (4.26)$$

Es posible representar a la transmitancia en función del camino óptico⁴ frente a la concentración.

⁴La distancia por la que pasa la luz a través de la muestra. En términos prácticos la dimensión de la celda o película [3].

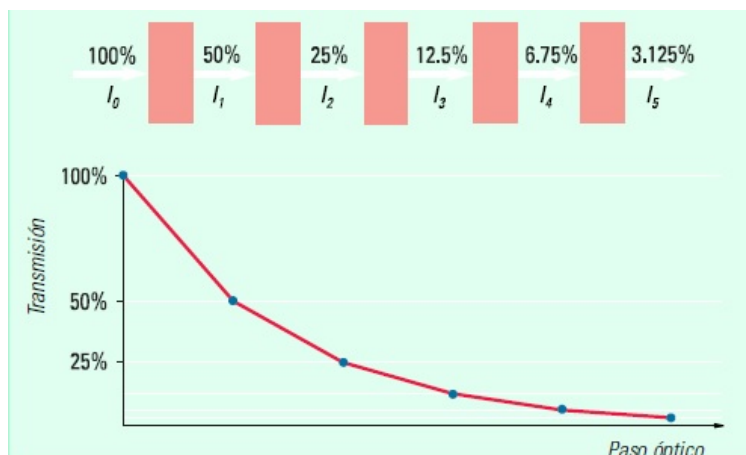


Figura 4.15: Paso óptico vs transmisión [55].

De una manera intuitiva puede verse una transmitancia del 50 % como si cierta cantidad de fotones de luz entraran en un contenedor y sólo la mitad logrará cruzar. Es posible hacerlo sucesivamente (dividiendo a la mitad) hasta lograr visualizar un comportamiento exponencial, como se aprecia en la *Fig.* 4.15 y matemáticamente en la *Ec.* 4.27:

$$\%T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (4.27)$$

donde I_0 es la intensidad incidente, I es la intensidad transmitida, e es la base de los logaritmos naturales, α es una constante (posteriormente se verá que es el coeficiente de absorción y d es el camino óptico (comúnmente medido en centímetros) [55].

Experimentalmente, es importante conocer los componentes principales de un espectrofotómetro, que son [12, 55]:

- Fuente generadora de banda ancha de radiación electromagnética.
- Dispositivo de dispersión.
- Porta-muestra.
- Detectores.

La fuente ideal de luz sería aquélla que generara todas las longitudes de onda de manera constante, con bajo ruido y estabilidad; sin embargo, en la práctica, estas fuentes no existen. Hay dos tipos de fuentes que son utilizadas en espectrofotómetros UV-Vis. Éstas son la lámpara de arco de deuterio y la lámpara halógena de wolframio [55].

La primera produce un buen continuo de intensidad en la región UV, mientras que en la región visible, la intensidad es al menos suficiente. Se ha presentado bajo ruido en lámparas modernas de deuterio. Se ha visto también que con el tiempo, la intensidad

de luz de estas lámparas disminuye de modo homogéneo y tienen una vida media⁵ de aproximadamente 1000 horas.

La segunda, la lámpara halógena de wolframio tiene buena intensidad en una parte del espectro UV y completamente en el rango visible. Tiene muy bajo ruido y cuenta con una vida útil de 10000 horas.

La mayoría de los espectrofotómetros utilizados para medir el rango UV-Vis contienen ambos tipos de lámparas, por lo que cuentan con un sistema de selección de fuente según el experimento, o bien, se mezcla la luz de ambas fuentes para dar lugar a una sola banda ancha [55].

Los dispositivos de dispersión producen que diferentes longitudes de onda de luz sean dispersadas con ángulos distintos. Con el fin de seleccionar una longitud de onda adecuada se combinan con una rendija en la salida del haz. Comúnmente, en los espectrofotómetros UV-Vis se utilizan dos dispositivos de dispersión, prismas y redes holográficas de difracción.

La mayoría de los espectrofotómetros modernos utilizan redes holográficas en lugar de prismas. Estos dispositivos son de cristal, en los que se realizan abolladura muy estrechas. Antes se realizaba mecánicamente, en la actualidad se utiliza un proceso óptico holográfico [55, 76].

Finalmente, los detectores convierten una señal de luz en una señal eléctrica, para posteriormente poderla cuantificar. Idealmente, debe ofrecer una respuesta lineal con bajo ruido y buena sensibilidad.

Los espectrofotómetros tienen un tubo fotomultiplicador o un fotodiodo, como detector. Un solo fotomultiplicador es suficiente para una buena sensibilidad en el rango UV-Vis completo; sin embargo, cada vez más, los fotodiodos se utilizan como detectores en los espectrofotómetros. Tienen un rango dinámico más ancho y son más robustos que los fotomultiplicadores. En un fotodiodo, la luz que incide sobre el material semiconductor permite que los electrones fluyan a través, reduciendo la carga en un condensador conectado a él. Los límites de detección son, aproximadamente, 170 – 1100 nm para detectores de silicio [12, 55, 76].

En un espectrofotómetro de red de diodos, la muestra se ilumina con todos los componentes espectrales de la luz al mismo tiempo, por lo que absorbe simultáneamente la luz de diferentes energías, posteriormente una red de reflexión difracta la luz transmitida. Esta instrumentación ayuda a adquirir el espectro UV-Vis más rápido de lo que se puede obtener con un espectrofotómetro de barrido tradicional [12, 55].

⁵El tiempo requerido para que la intensidad disminuya a la mitad de su valor inicial [12].

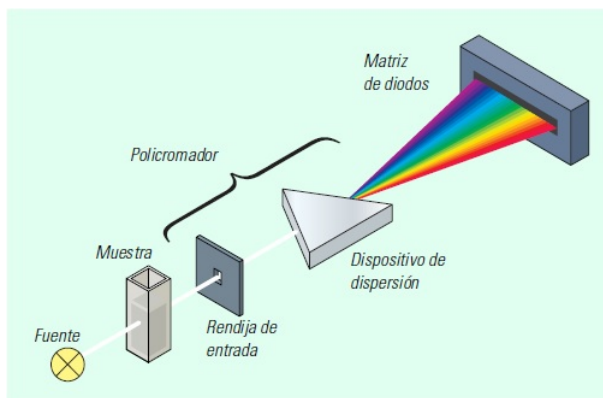


Figura 4.16: Esquema de un espectrofotómetro de red de diodos [55].

A continuación, en la *Fig. 4.17* se aprecia el espectrofotómetro utilizado en esta tesis.



Figura 4.17: Espectrofotómetro del Instituto de Física UNAM.

4.3.3. Método de TAUC para calcular la energía de la banda prohibida

SEMICONDUCTORES Y TEORÍA DE BANDAS

Los semiconductores y sus aplicaciones son una base muy importante para las revoluciones tecnológicas, ya que éstos desarrollan nuevos productos que han cambiado la manera de visualizar a la ciencia de materiales, y por ende a la cotidianidad de las sociedades en todo el mundo. Es decir, que sus propiedades únicas permiten que la ciencia dé cada vez mejores pasos y más firmes en su camino hacia el desarrollo de tecnología.

En 1782 el término “semiconductor” fue utilizado por primera vez por Alessandro Volta, y la primera observación documentada sobre ciertos efectos que producían los semiconductores fue la de Michael Faraday en el año de 1833, quien se percató que la resistencia

en el sulfuro de plata disminuye conforme aumenta la temperatura; la cual era distinta a la de los metales.

Los semiconductores son parte de una categoría jerarquizada por su conductividad de materiales, donde también se tienen a los aislantes y a los conductores, por lo que los semiconductores presentan un comportamiento intermedio entre los otros dos. Cuando se encuentran en estado puro, a baja temperatura poseen una conductividad muy baja, muy parecido al comportamiento de los aislantes; en cambio, cuando se encuentran a temperatura ambiente (promedio o de laboratorio), su conductividad aumenta de forma considerable [6], incluso puede cambiar en función de la presión y otros parámetros.

Los semiconductores también pueden caracterizarse por medio de la teoría de bandas; ver la *Fig. 4.18*. En esta teoría se aplica la mecánica cuántica a la física de la materia sólida. Dado que la energía del electrón ligado está cuantizada se llega a que los estados de energía electrónicos se presentan en bandas de estados permitidos que están separadas por bandas de energía prohibidas.

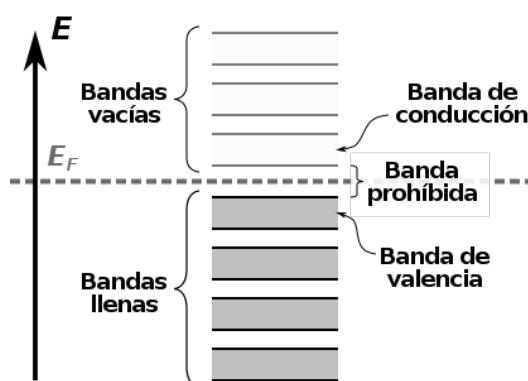


Figura 4.18: Diagrama para explicar la teoría de bandas. [38].

Dentro de la distancia inter-atómica de equilibrio, existe una banda de energías permitidas, dichas energías están en niveles discretos que obedecen el principio de exclusión de Pauli, por lo que no puede haber dos electrones con el mismo número cuántico. La energía discreta debe dividirse en una banda de energías para que cada electrón pueda ocupar un estado cuántico distinto. Esta división de bandas de energía y la formación de bandas permitidas y bandas prohibidas es la teoría de las bandas de energía de los materiales monocristalinos.

La teoría de bandas permite dar una descripción cuántica de aislantes, conductores y semiconductores. Cuando una o más bandas no están completamente llenas (entre un 10 % y un 90 %) se dice que el material es conductor. Aislante se les llama cuando las bandas están completamente llenas o vacías y finalmente se le llama semiconductor cuando una o más bandas están ligeramente llenas o vacías.

Estas bandas están identificadas como las bandas de conducción, donde es más fácil para un electrón salir. La banda prohibida que es aquella dada por el principio de exclusión de

Pauli y la banda de valencia, que ofrece valiosa información al momento de tener enlaces químicos.

Los semiconductores se dividen en dos grupos, dependiendo si conducen en su mayoría huecos o electrones, por lo que serán Tipo-n si conducen casi exclusivamente por electrones y Tipo-p si conducen casi exclusivamente por huecos. Estas propiedades dependen tanto del dopaje, como de sus características ambientales y estructurales y no de la naturaleza del compuesto en sí; es decir, que se puede tener ZnO tanto de Tipo-n como de Tipo-p [38, 51].

MÉTODO de TAUC

Como se vió en la *sección* 4.3.2. Espectroscopía UV-Visible, uno de los métodos más utilizados para caracterizar películas delgadas es la absorción UV-Vis. Así mismo, un buen candidato para evaluar el método de Tauc⁶ es el óxido de zinc, dado que ha sido ampliamente estudiado para una serie de aplicaciones útiles (ver *sección* 3.1 y 3.2). Entre estas aplicaciones la energía de la banda prohibida juega un papel fundamental, ya que controla muchos fenómenos de absorción y conductividad [78].

Muchos de los trabajos estudiados en el análisis de películas delgadas han recogido datos de películas muy bien cristalizadas o incluso capas crecidas epitaxialmente, lo que hace a las muestras de esta tesis buenas candidatas para utilizar el *método de Tauc* que será descrito a continuación.

Al investigar las propiedades ópticas y las propiedades electrónicas del germanio amorfo, Tauc y su equipo propusieron y fundamentaron un método para determinar la energía de la banda prohibida utilizando datos de absorbancia óptica y la energía. Este método se desarrolló en el trabajo de E. A. Davis y N. F. Mott sobre semiconductores amorfos. Ellos muestran que la intensidad de la absorción óptica depende de la diferencia entre la energía del fotón y la energía de la banda prohibida como se muestra en la *Ec.* 4.28:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (4.28)$$

Dado que A es una constante de proporcionalidad se puede hacer igual a 1, sin perder generalidad, E_g es la energía de la banda prohibida, α el coeficiente de absorción, h la constante de Planck y ν la frecuencia del fotón. El valor del exponente n , viene de la naturaleza de las transiciones electrónicas, dependiendo si son permitidas, prohibidas, directas o indirectas:

- Para transiciones directas y permitidas $n = \frac{1}{2}$
- Para directas y prohibidas $n = \frac{3}{2}$
- Para indirectas y permitidas $n = 2$
- Para indirectas y prohibidas $n = 3$

⁶Llamado así en honor al físico checo Jan Tauc (1922-2010), profesor de física e ingeniería en la Universidad de L. Herbert Ballou. Su área de investigación era sobre las propiedades fotovoltaicas, termoeléctricas y ópticas de semiconductores cristalinos [11].

Comúnmente, las transiciones permitidas dominan en el proceso de absorción, dando n igual a 1/2 o a 2, para transiciones directas e indirectas, respectivamente.

Para el caso del ZnO, las transiciones son directas y permitidas, por lo que la *Ec.* 4.28 se convierte en la *Ec.* 4.29 [17, 78]:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = (h\nu - E_g) \quad (4.29)$$

El siguiente paso del método de Tauc, es obtener el valor de α de las *Ec.* 4.26 y 4.27, misma que da un resultado mostrado en las *Ec.* 4.30.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{\%T} \right) \quad (4.30)$$

Se debe enfatizar en que el porcentaje de transmitancia se obtiene experimentalmente y el espesor de la muestra se obtiene con la técnica RBS. Finalmente se grafica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ y realizando una aproximación a una recta justo en el borde de absorción (llamada zona lineal), se interpola la recta para que corte con el eje de las abscisas. Justo ese punto es el valor de la energía de la banda prohibida E_g [11, 17, 78].

4.3.4. Difracción de rayos X (XRD)

Antes de poder introducir el método de difracción de rayos X es importante recordar algunos detalles históricos, así como algunos conceptos de cristalografía. Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Wilhelm Konrad Röntgen, y su nombre hace referencia al desconocimiento de los mismos. Fue entonces que hasta el año de 1912 se estableció la naturaleza de los rayos X gracias al descubrimiento de la difracción de rayos X en cristales; adicionalmente también se obtuvo un nuevo método para investigar la estructura de los materiales.

Los rayos X pertenecen al espectro electromagnético en un rango menor a la luz visible; es decir, más energética y más corta. Los rayos utilizados en difracción tienen longitudes de onda que van de $0.5 - 2.5 \text{ \AA}$ que corresponden de 10^{-8} a 10^{-12} m, mientras que la longitud de onda de la luz visible está dentro del rango de 10^{-6} m [73].

Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos X.

La difracción de rayos X (XRD) es un proceso por el cual se irradia un material con rayos X, produciendo un espectro específico con información acerca de la estructura de sus átomos. Son los rayos difractados los que permiten analizar la geometría, que dependen de la forma de la celda unitaria del cristal. El uso de XRD es primordial para conocer la estructura cristalina de los materiales.

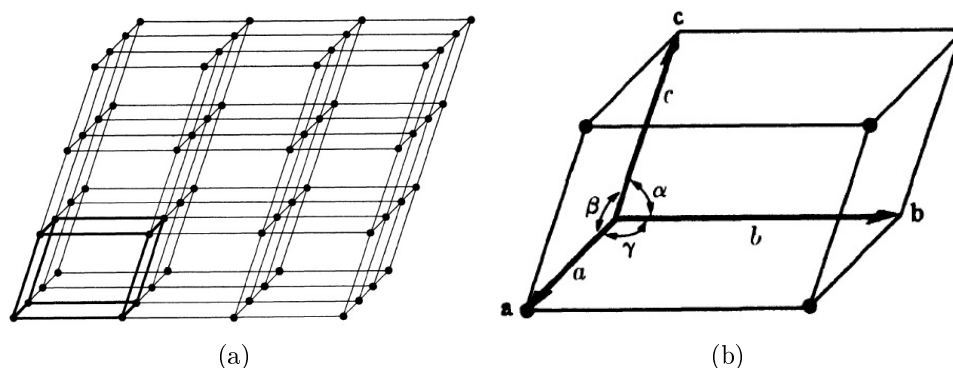


Figura 4.19: Parámetros de red. (a) Arreglo cristalino.(b) Celda Unitaria [16].

Los cristales pueden definirse como sólidos compuestos por átomos en un patrón periódico en tres dimensiones. Análogamente cuando se habla de la diferencia entre sólidos y líquidos es precisamente esa idea de patrones bien definidos. Sin embargo, existen cristales y sólidos amorfos, éstos últimos suelen ser difíciles de diferenciar de un líquido por su amorfismo. De hecho, se le llama *líquido sub-enfriado* a un sólido amorfo.

En la naturaleza, los cristales tienen una clasificación bien establecida formando grupos con cristales de características en común. Estos cristales pueden ser representados por medio de símbolos o gráficas utilizando la orientación de sus líneas y sus planos [16].

En cristalografía se utiliza un conjunto de puntos imaginarios que tienen relación fija en el espacio con los átomos del cristal, en lugar de utilizar los átomos reales, estructura que puede considerarse como esqueleto sobre el que se construye el cristal real (a la estructura repetible de uno o más átomos en un cristal se le llama módulo mínimo material). Para construir este esqueleto es necesario identificar tres conjuntos de planos paralelos e igualmente espaciados en cada conjunto. Se producirá un conjunto de celdas en forma de paralelepípedo, siendo cada una de sus caras un paralelogramo, cada una de ellas idéntica en tamaño, forma y orientación de sus vecinas, como lo muestra la *Fig. 4.19(a)*.

Este conjunto de puntos, formado de esta manera tiene la propiedad de constituir una red de puntos con un contorno idéntico, por lo que se puede elegir cualquiera de ellas y llamarla con un nombre muy particular, el de *celda unitaria* como se puede observar en la *Fig. 4.19(b)*. Su tamaño se define con tres vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , denominados ejes cristalográficos de la celda, y son trazados desde una esquina de ésta; sus magnitudes son a , b y c , respectivamente y los ángulos entre ellos son denominados α , β y γ . A estas longitudes y ángulos se les llaman constantes de red o parámetros de red de la celda unitaria [4, 16].

Una vez definidos los parámetros anteriores, es posible definir los sistemas cristalinos. Se clasifican por la forma de sus celdas unitarias, por ejemplo, el sistema hexagonal con las magnitudes de los vectores $a=b$ y c distinto. Estos vectores forman ángulos: $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$. Es así como sólo son necesarios siete tipos diferentes de celdas para incluir todas las celdas puntuales posibles. Éstas corresponden a los siete sistemas

cristalinos en los que se pueden clasificar todos los cristales. Estos sistemas son el cúbico, el tetragonal, el ortorrómbico, el romboidal, el hexagonal, el mono-cíclico y tri-cíclico; todos con parámetros de red particulares [16]. Ver la *Fig. 4.20*.

Sistema cristalino	Ejes cristalográficos y ángulos	Redes de Bravais	Símbolo de red
Cúbico	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centrado en el cuerpo	I
		Centrado en la cara	F
Tetragonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Centrado en el cuerpo	P I
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Centrada en el cuerpo	I
		Centrada en la base	C
		Centrada en la cara	F
Romboidal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple	P
Hexagonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	Simple	P
Monocíclico	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple	P
		Centrada en la base	C
Tricíclico	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$	Simple	P

Figura 4.20: Sistemas Cristalinos [16].

Sin embargo, hay otros arreglos de puntos que cumplen los requisitos de una red, este problema lo trabajó el cristalógrafo francés Bravais y en 1848 demostró que hay catorce celdas de puntos posibles. Lo que Bravais vio fue que también hay arreglos con puntos de red en las caras de los sistemas cristalinos. Para arreglar este problema se llamaron celdas primitivas a los sistemas con sólo puntos de red en sus esquinas y no-primitivas a quienes tenían más, no solo en sus esquinas. Las celdas primitivas se caracterizan por tener sólo un punto de red por celda, mientras que las no primitivas tienen más de uno. Para comprender mejor esto, un punto de red en el interior de una celda "pertenece" a esa celda; mientras que uno en la cara de una celda es compartido con la celda de ese lado y uno en una esquina es compartido por ocho. El número de puntos de red por celda viene dado por la *Ec. 4.31*, siendo N_i el número de puntos internos de red, N_f el número de puntos de red en las caras y N_c el número de puntos en las esquinas [16]. Véase la tercer y cuarta columna de la tabla de la *Fig. 4.20*.

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8} \quad (4.31)$$

LEY DE BRAGG

Entre el los años 1912 y 1913, los británicos W. Henry Bragg y su hijo W. Lawrence Bragg simplificaron la interpretación teórica del científico Max Von Laue, lo cual los llevó a ganar el Premio Nobel de Física en 1915 y por lo que se consideró a Bragg como el fundador de la ciencia que estudia los cristales mediante rayos X (método que se detallará en esta sección).

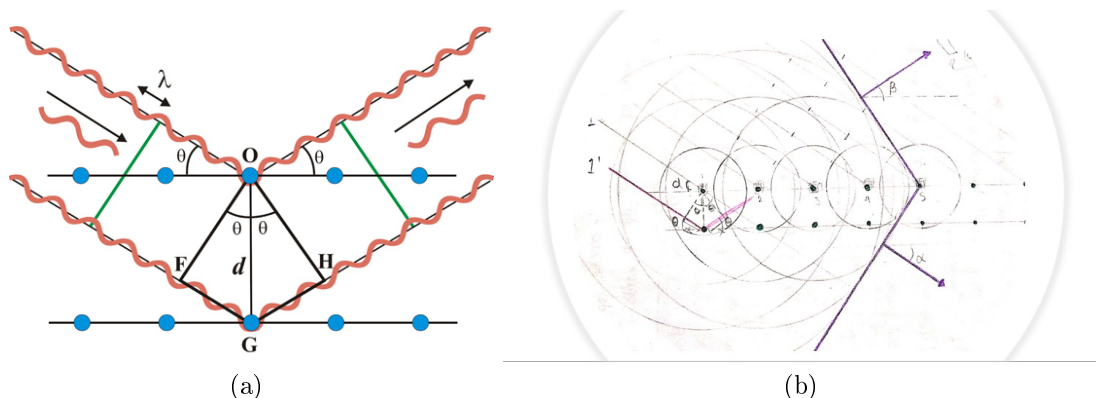


Figura 4.21: La ley de Bragg. (a) Demostración Geométrica [32]. (b) Demostración gráfica.

De este modelo se desarrolló la ley de Bragg, que menciona que la difracción de los rayos X por un cristal se comporta como la reflexión de la luz en un espejo; es decir, que los ángulos de incidencia y de reflexión son iguales, con la diferencia de que los haces difractados por un cristal no se reflejan por completo, dado que los rayos X sólo reflejan en un cristal cuando inciden sobre él en ciertas direcciones, debido a que los rayos X incidentes se reflejan no sólo en la superficie del cristal sino también en su interior.

Básicamente lo que describe el modelo y los experimentos es que los rayos dispersados por electrones de átomos iguales en diferentes módulos mínimos materiales se reforzarán uno a otro y se auto-destruirán para así poder tomar solo una dirección de dispersión. Estas direcciones se conocen aplicando esta ley, dependiendo de la profundidad a la que se encuentran los nodos de la red imaginaria interna [15].

La ley de Bragg puede demostrarse de dos maneras, una teórica utilizando leyes trigonométricas (ver la *Fig. 4.21(a)*) y la otra utilizando geometría (ver la *Fig. 4.21(b)*) donde se toma en cuenta la interacción de cada átomo excitado con su átomo compañero, siendo el rayo difractado la línea perpendicular al círculo que envuelve todos los círculos pequeños, que representan esta irradiación de los átomos al ser excitados por los rayos X incidentes. Resulta que el ángulo que forma el rayo incidente respecto al eje horizontal y el rayo "reflejado" son iguales, como bien lo predice la *ley de Bragg Ec. 4.32*.

Entonces, la Ley de Bragg iguala el producto de la longitud de onda de los rayos X incidentes λ con un número entero n , con dos veces el producto de la distancia interplanar de familia de planos d_{hkl} y con el seno del ángulo θ_{hkl} (ángulo entre la línea recta entre dos puntos de red y la línea perpendicular entre un punto de red y el haz hacia el punto de red siguiente sobre la vertical); ver la *Fig. 4.21(a)* y la *Ec. 4.32*.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}(\theta_{hkl}) \quad (4.32)$$

Los índices hkl son los índices de familia de planos de puntos de red y éstos varían dependiendo de la familia de planos que se elija. Por ejemplo, si se elige un origen dentro del paralelepípedo y se elige a la familia de planos más cercano a este origen sin tocarlo,

se tiene una intersección en a y b en ∞ (porque dos planos paralelos se intersectan en el infinito) y finalmente c intersecciona en $\frac{1}{2}$. Así, tomando los recíprocos multiplicativos se tienen los índices de esa familia de planos de puntos de red $hkl = 002$, también llamados coloquialmente como índices de Miller, en honor a William Miller, mineralogista galés conocido por su trabajo en los comienzos de la cristalografía moderna y profesor emérito en la Universidad de Cambridge [10].

Como ya se ha visto, la distancia interplanar es la distancia entre plano y plano d y los índices de Miller h , k y l . La *Ec.* 4.33 relaciona estas variables para un sistema cristalino hexagonal, sistema de interés ya que el ZnO es de este tipo de cristal.

$$\frac{1}{d^2(hkl)} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.33)$$

De la *Ec.* 4.33 no se conoce la distancia d , a , c y los tres índices de Miller. Para conocerlos se utiliza otra expresión y los difractogramas en cuestión.

La relación para predecir el ángulo de difracción de cualquier conjunto de planos se obtiene combinando la ley de Bragg en la *Ec.* 4.32 y la ecuación de espaciado aplicable al sistema hexagonal *Ec.* 4.33. Así es como se llega a la expresión *Ec.* 4.34, que posteriormente se utilizará para realizar los cálculos correspondientes.

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{3} \left(\frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (4.34)$$

La *Ec.* 4.34 va a predecir los ángulos de difracción de una longitud de onda y un cristal de un sistema hexagonal con índices de Miller (hkl), por lo que el patrón de difracción será único por cada sistema cristalino [22][pág.16].

Se utilizó el Método de polvos cristalino de difracción de rayos X, el cual permite obtener una lista de espaciados e intensidades (datos de difracción) de una forma rápida y sencilla. La muestra de forma de mineral reducido a polvo o en forma de película delgada se introduce al porta-muestras. La muestra, al ser cristalina y delgada, se puede obtener un número muy elevado de pequeños cristales orientados al azar, los cuales pueden difractar los rayos X. La difracción de rayos X por el método de polvos juega un papel importante en la determinación estructural de nuevos materiales cristalinos de los que no es posible obtener mono-cristales, como en el caso de muestras de las que no se sepa su composición o películas delgadas de la cual se quiera obtener su espectro.

A partir de la posición angular, la intensidad y la forma de los máximos de difracción en un patrón de difracción de rayos X de polvos se puede obtener información estructural de la muestra cristalina que se estudia, tomando en cuenta los parámetros de celda, el sistema cristalino, el grupo espacial de simetría y la intensidad, entre otros. El patrón de polvo se considera una "huella digital" para un determinado material; proporciona información acerca de la fase (polimorfo) y cristalinidad del material. Es común que se utilice este método para estudiar minerales, otros sólidos y películas delgadas, además de establecer la pureza de la mayor parte de las especies moleculares [60, 68].

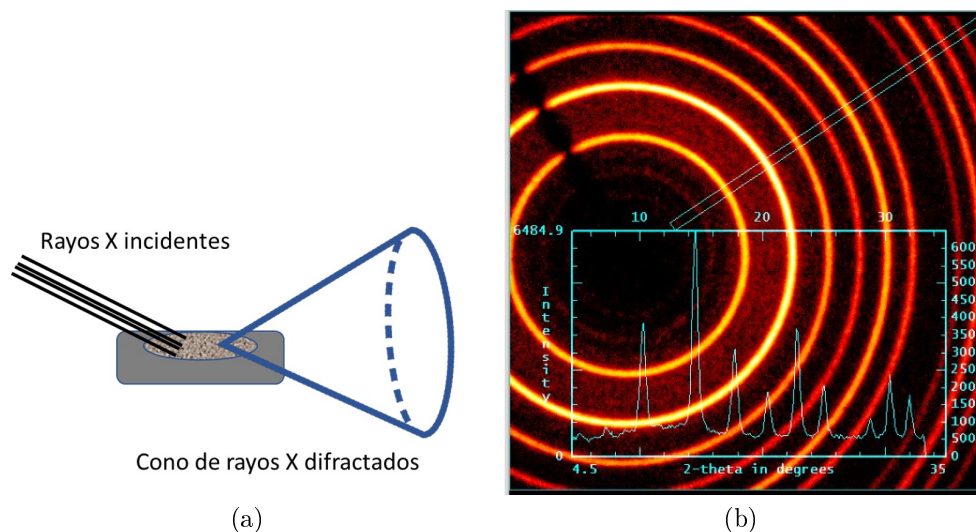


Figura 4.22: Patrón de difracción por método de polvos. (a) Esquema experimental. (b) Patrón [60].

En una muestra de polvos, los rayos X interactúan con muchos cristales pequeños en orientaciones al azar. Por lo tanto, se ve un patrón de difracción circular que se observa en la *Fig. 4.22(b)*. Las intensidades de los círculos de difracción se trazan entonces contra los ángulos entre el anillo el eje del haz en 2θ para dar una trama bi-dimensional conocida como patrón de polvo. Estos aros provienen de conos que se dan de los máximos y mínimos de las interacciones al azar al irradiar la muestra hecha como se muestra en *Fig. 4.22(a)*.

Las muestras fueron introducidas en un difractómetro marca *Bruker* modelo *D8 Discover* en el *Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas* del Instituto de Física UNAM, como se puede observar en la *Fig. 4.23*.

Los parámetros del experimento fueron los siguientes: para el tubo de rayos X: $V = 40$ kV, $I = 35$ mA, $\lambda = 1.54056 \pm 1.0 \times 10^{-6}$ Å y se midió de 0° a 360° en 2θ con pasos de 0.02° con un total de 25 minutos de medición. La *Fig. 4.23* muestra el difractómetro, con sus tres principales componentes:

TORRETA DE RAYOS X

Dentro de esta torreta se encuentra el tubo de rayos X donde se originarán los rayos incidentes. Este tubo está compuesto por un ánodo y un cátodo dentro de una cavidad al vacío, donde el proceso de producción de rayos X se da al emerger electrones del cátodo, (pieza de wolframio) e impactar en el ánodo. El ánodo es una pieza de Cu.

Se hace pasar una corriente eléctrica por el cátodo, lo que proporciona calor a sus átomos y genera una “nube” de electrones libres en su superficie (termo-ionización). Para generar esta nube electrónica, es necesario que el filamento tenga temperaturas elevadas, por lo que se usa el tungsteno aprovechando su alta temperatura de fusión (3600°C).

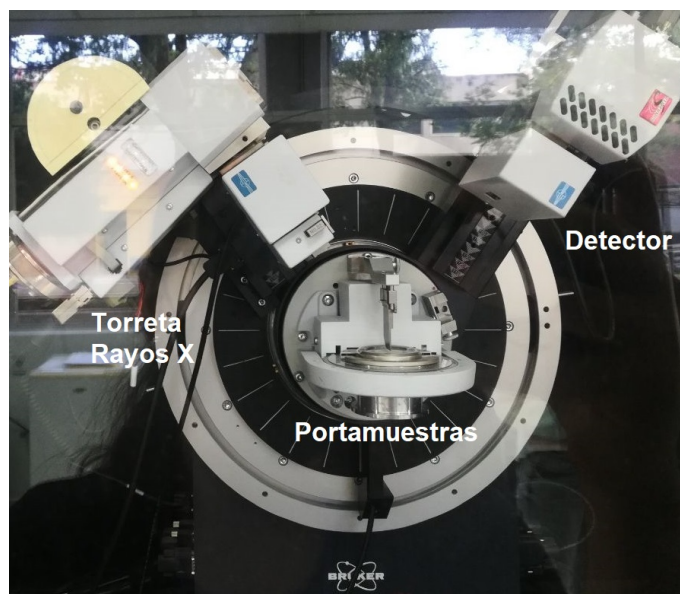


Figura 4.23: Difractómetro Bruker D8 Discover del IF-UNAM.

Se aplica un diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo y los electrones desprendidos de este último se dirigirán al ánodo acelerándose por esa diferencia de potencial, así alcanzarán su velocidad máxima al llegar al ánodo. Al impactar y frenar bruscamente contra el cobre y perder toda su energía cinética, los electrones producen rayos X, principalmente por *Bremsstrahlung* que se dan por la desaceleración de interacción eléctrica del electrón proyectil y el campo eléctrico del núcleo de los átomos del ánodo y por *Rayos X característicos*, donde el electrón proyectil interactúa con un átomo del blanco, desprende un electrón de una de las capas internas y genera un lugar vacío que es ocupado por un electrón de una órbita superior, el cual libera un fotón con energía cinética igual a la diferencia de energía entre esas capas. La longitud de onda de estos rayos X corresponde a la λ del $Cu_{k\alpha}$ con un valor de $\lambda = 1.54056 \pm 1.0 \times 10^{-6} \text{ \AA}$. La $k\alpha$ corresponde a las líneas del mismo nombre, donde los electrones caen a la capa más interior del átomo. Cerca de esta torreta se encuentra la rendija de dispersión de 2 mm la cuál permite guiar al haz de rayos X [37].

PORTAMUESTRAS Y DETECTOR

En el portamuestras se colocan las películas delgadas. De la muestra al detector se encuentra otra rendija, la llamada rendija del detector, de 2 mm también.

El detector está hecho de varios componentes, entre ellos el Talio que es excitado por los rayos X y estos rayos al excitar a los electrones de material emiten fotones del espectro visible; éstos ionizan a una mezcla de gases que se encuentra en una cámara dentro del detector. Los fotones del gas ionizado ofrecen las señales necesarias para analizarlas en una computadora (al cambiar estas señales en conjuntos de unos y ceros). Finalmente del difractómetro se obtienen espectros como los que pueden verse en la *sección 5.5*, en la *Fig. 5.7*.

4.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía comenzó con el uso de propiedades físicas de la luz, así la óptica fue una herramienta muy importante para poder desarrollar sistemas ópticos que permitieran hacer perceptibles objetos pequeños para el ojo humano, (para el caso de objetos grandes se utilizaron sistemas ópticos en un arreglo distinto, llamados telescopios).

Dada la limitación de la microscopía convencional (cuyo límite es de aproximadamente 2000 aumentos [42][págs.17-19] se ha adoptado el uso de la microscopía electrónica, en donde a diferencia del uso de luz y sus propiedades, se utilizan las propiedades físicas de los electrones que permiten obtener imágenes con mayor resolución [66] y mayor capacidad de aumento (de hasta un millón de aumentos [42][págs.17-19]).

El microscopio cuenta con un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones (generalmente de 1 kV a 15 kV). Estos electrones generan fenómenos bien conocidos dentro del área de la física como la emisión de electrones secundarios⁷ (SE) de 10 eV, electrones retrodispersados⁸ (BSE) mayores a 10 eV, electrones Auger⁹ y generación de rayos X¹⁰ con energía y longitud de onda característica de cada elemento.

El haz de electrones pasa a través de las lentes condensadoras, para posteriormente llegar a las bobinas de barrido, y finalmente pasar a través de la lente objetivo y poder llegar a la muestra, mientras que un detector mide cada punto en la superficie. El esquema puede observarse en la *Fig. 4.24*.

⁷Son producidos cuando el haz de electrones pasa muy cerca del núcleo del átomo del material de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para desprenderse de la muestra. Son de baja energía y proporcionan información topográfica [66, 41].

⁸Se producen cuando el haz de electrones choca con el núcleo de los átomos de la muestra, siendo arrojados en sentido contrario fuera de la muestra. La intensidad del efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra, Por lo que se utilizan para obtener información sobre la composición superficial de la muestra [41, 66].

⁹Cuando un electrón secundario es expulsado del átomo, otro electrón externo salta al interior para llenar el lugar vacío. El exceso de energía se conserva emitiendo un electrón de la capa más externa. Estos electrones son utilizados para obtener información de la composición de algunas partes de la muestra superficial [41].

¹⁰El proceso en el que un electrón externo ocupa el lugar de un electrón interno y se producen rayos X característicos de cada elemento de la muestra, por lo que se utilizan para obtener información sobre la composición de la muestra. A diferencia de los electrones Auger de baja energía, los rayos X proporcionan información analítica no solo de la superficie de la muestra sino de un volumen más considerable [41].

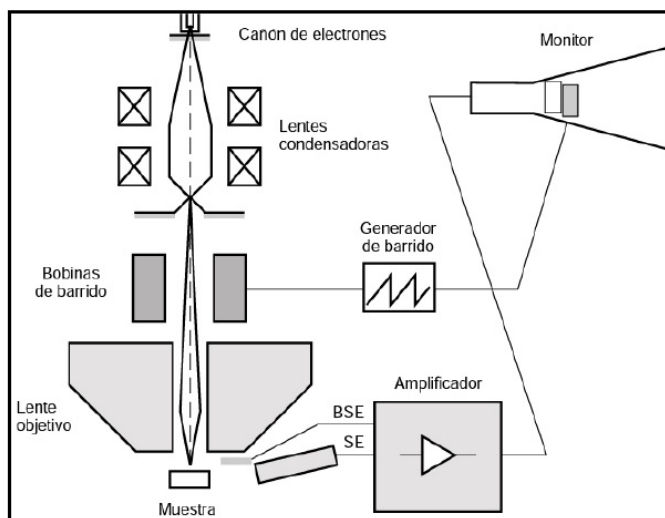


Figura 4.24: Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). [42] págs[17-19]

Técnicamente, el cañón de electrones consiste en un cátodo de tungsteno al cual se le hace pasar una corriente para producir el efecto de termo-ionización (para obtener electrones al elevar la temperatura por dicha corriente), pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial se va colimando por una serie de lentes condensadoras desde unos 25-50 nm, hasta aproximadamente 10 nm, por lo que puede considerarse un haz casi puntual. La intensidad de corriente suministrada proporcionará información sobre la emisión de electrones. El haz electrónico es desplazado sobre toda la superficie de la muestra gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento [65].

Existen tres tipos de señales que se producen por la interacción entre el haz de electrones y la muestra (que son las que darán lugar a la formación de la imagen), estas son:

- Señales con carácter de ondas electromagnéticas, tales como rayos X y *cátodo-luminiscencia*.¹¹
- Señales compuestas por electrones, que incluyen retrodispersados, secundarios, transmitidos y absorbidos.
- Solamente en el caso de semiconductores, señales de fuerza electromotriz (f.e.m.).

De estos tres tipos de señales predominan las interacciones de los electrones, en particular, las debidas a los electrones secundarios y a los reflejados, ya que son éstos los que serán recogidos por el detector y finalmente, expresadas en términos de brillos y oscuros sobre la pantalla del osciloscopio de rayos catódicos (ORC).

Las muestras de ZnO fueron analizadas en el Laboratorio Central de Microscopia (LCM) del Instituto de Física UNAM. El microscopio es un microscopio electrónico de barrido

¹¹ Algunos materiales naturales emiten luz visible cuando se les hace incidir un haz de electrones [46].

de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope.

Este modelo de Microscopio electrónico es caracterizado por su resolución y estabilidad de escaneo y análisis debido a su alto poder de magnificación de hasta 1.000.000X con resolución de menos de 1 nm. También tiene una mayor área de colección de mapas de difracción de electrones retrodispersados (EBSD por sus siglas en inglés) es a menor magnificaciones sin distorsión, se desempeña a bajos kV en escaneo y análisis de muestras altamente magnéticas [75]. La *Fig. 4.25* muestra una fotografía tomada en agosto 2022 en el Instituto de Física UNAM.

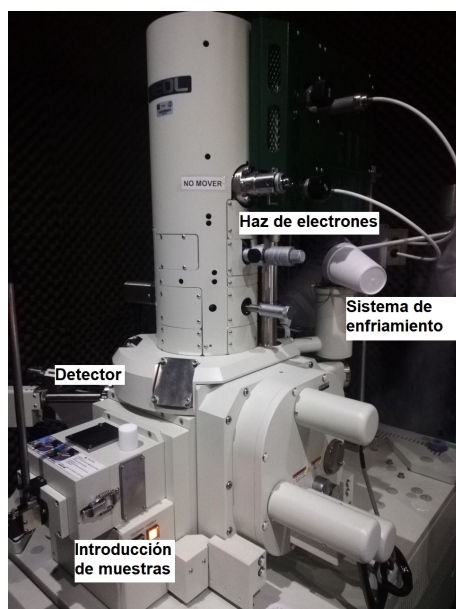


Figura 4.25: Microscopio electrónico JSM-7800F del IF-UNAM.

Capítulo 5

Resultados y Análisis

Una vez introducida la teoría necesaria para comprender la metodología que se llevó a cabo para la caracterización de las películas delgadas de ZnO, se prosigue con los resultados obtenidos y el análisis de los mismos. Todas las secciones anteriores culminan en este capítulo, por lo que es de suma importancia que la teoría, el arreglo experimental y el análisis se unan.

Comenzando con el análisis de la composición elemental, se calcula el espesor de la película delgada de ZnO, utilizando los resultados obtenidos de la técnica analítica de origen nuclear RBS; posteriormente se muestra el análisis de espectros de transmitancia óptica para obtener la energía de la banda prohibida; en seguida, se presentan los difractogramas obtenidos por la técnica XRD para calcular el tamaño promedio del cristal de ZnO, y por último, se analizan las micrografías obtenidas con la técnica SEM para estudiar la morfología y el tamaño promedio de las partículas de las muestras, usando la ecuación de Scherrer.

5.1. Análisis de la composición elemental de las muestras y cálculo del espesor de la película delgada de ZnO

Como se vió en las *secciones* 3 y 4, es necesario conocer el espesor de las películas delgadas para obtener la energía de la banda prohibida del material. Para esto, se realizó el análisis RBS de las películas delgadas de ZnO que fueron depositadas sobre un sustrato de SiO_2 e irradiadas con partículas alfa de 2.5 MeV. Mediante esta técnica y el uso del programa de análisis SIMNRA se pudo medir la concentración de los elementos que componen el material, además del espesor de la película delgada de ZnO. El valor del espesor de la película delgada se calculó con la *Ec.* 4.13:

$$\Delta E = [S]t$$

Recordando que ΔE es la diferencia de energía obtenida directamente del espectro RBS, t es el espesor de la muestra y $[S]$ se obtiene de la *Ec.* 4.16:

$$[S] = \frac{k}{|\cos \theta_1|} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{|\cos \theta_2|} \frac{dE}{dx} \Big|_{kE}$$

Como se detalló en el capítulo anterior, $S(E)$ es la pérdida de energía de las partículas alfa al retrodispersarse con los átomos de Zn, ver *Ec.* 4.10.

Como primer paso, se calibró el sistema RBS utilizando los espectros de *Ti* y *Si* que se habían usado para este fin. Una vez calibrado el sistema, se midió el *FWHM* (ancho total a la mitad del máximo) del pico correspondiente al Zn.

Este procedimiento se realiza con el Zn, ya que el O, que es el otro componente de la película delgada, también se encuentra en el sustrato, y desgraciadamente con la técnica *RBS* no es posible diferenciar la señal del O que proviene de la película y la del sustrato. Este espectro puede visualizarse en la *Fig.* 5.1. La curva azul corresponde a la simulación hecha a partir de datos teóricos que se introducen al programa SIMNRA, mientras que los puntos rojos corresponden a los datos experimentales.

La *Fig.* 5.1 muestra el espectro RBS de una de las películas delgadas de ZnO que se utilizaron en este trabajo. En ella se observa un pico grande a una energía de 1990 keV, que corresponde a la señal del Zn, proveniente de las partículas alfa retrodispersadas por este elemento en superficie. El Zn se sitúa a una mayor energía en el espectro RBS, debido a que su sección eficaz es la mayor de todos los elementos presentes en la muestra. A una energía de 1275 keV se puede observar un escalón, que corresponde al Si presente en el sustrato. Por último, a energías cercanas a 890 keV, se aprecia otro escalón que corresponde a la señal del O. Aunque la sección eficaz del O es menor que la del Si, y en principio, su altura debería de ser menor que la de este elemento; el hecho de que el O forme parte de la película y del sustrato, hacen que su señal sea más intensa que la del Si.

Los valores del *FWHM* del Zn, así como los de la pérdida de energía de las partículas alfa, al retrodispersarse con los átomos de Zn (obtenidas con el programa SRIM) se sustituyen en la *Ec.* 4.13 y se obtiene el espesor de la película delgada de ZnO.

Este mismo análisis fue desarrollado para los espectros *RBS* correspondientes a las muestras M_1 , M_2 y M_3 y obteniéndose el valor del espesor de cada película delgada. Estos valores, al igual que la concentración elemental de cada película delgada, se muestran en la *Tabla* 5.1.

Muestra	Espesor [nm]	Concentración Zn (%)	Concentración O (%)
M_1	132.25 ± 6.76	32	42
M_2	77.58 ± 3.88	50	40
M_3	73.57 ± 3.68	39.8	56.2

Tabla 5.1: Espesor y concentraciones elementales de las películas delgadas de ZnO.

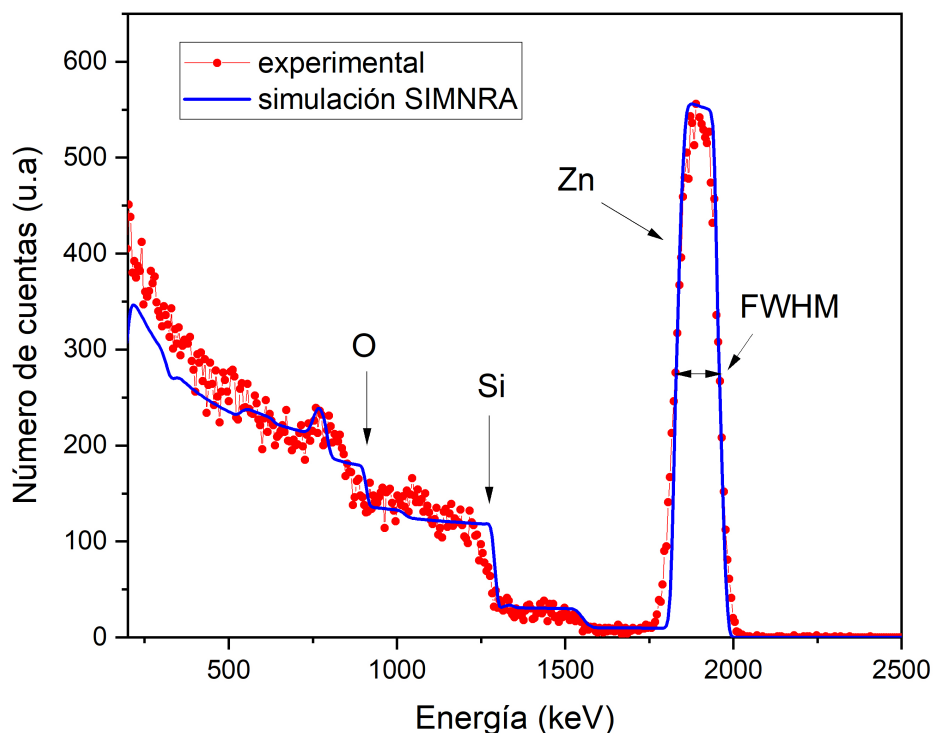


Figura 5.1: Espectro RBS de una película delgada de ZnO

En la *Tabla 5.1* se observa que los valores de Zn y O en la película delgada no suman 100 %, como era de esperarse. Lo anterior se debe a que las muestras presentan algunas impurezas en la película que provocan una disminución en las concentraciones relativas de Zn y O obtenidas con la técnica RBS. Sin embargo, si se considera solo las concentraciones de los componentes de la película delgada de ZnO, se obtienen los siguientes valores que se muestran en la *Tabla 5.2*:

Muestra	Concentración normalizada Zn (%)	Concentración normalizada O (%)
M_1	43	57
M_2	55.5	44.5
M_3	41.5	58.5

Tabla 5.2: Concentración normalizada de Zn y O en las películas delgadas de ZnO.

Si se considera que la estequiometría teórica del ZnO es 50 % Zn y 50 % O, las muestras obtenidas están cerca de estos valores, dentro de ciertos límites de incertidumbre, que para RBS son del orden del 7 % de la medida.

5.2. Análisis de los espectros de transmitancia óptica para estudiar las propiedades ópticas y obtener la energía de la banda prohibida de las muestras de ZnO

Como ya ha sido mencionado, el método de *Tauc* propone una manera de obtener la banda prohibida de los semiconductores usando sus propiedades ópticas y en particular las medidas de absorción óptica [78]. La absorción óptica se relaciona con la energía de la banda prohibida E_g como se muestra en la *Ec.* 5.1.

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (5.1)$$

donde A es una constante que se puede tomar como 1 sin pérdida de generalidad, E_g es la energía de la banda prohibida, α es el coeficiente de absorción, h la constante de Planck y ν la frecuencia del fotón, n toma el valor de acuerdo a si se trata de una transición electrónica permitida o prohibida y directa o indirecta. Este resultado corresponde al caso del ZnO que tiene una transición directa y permitida, por lo que $n = \frac{1}{2}$. Por lo tanto, la *Ec.* 5.1 queda de la siguiente forma:

$$(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g) \quad (5.2)$$

Para obtener el coeficiente de absorción α , se utiliza la *técnica UV-Vis* y la siguiente ecuación:

$$\frac{I_2}{I_1} = e^{-\alpha d} \quad (5.3)$$

donde I_1 es la intensidad de la luz que llega a la superficie del material, I_2 es la intensidad de la luz que penetra el material y d es el espesor del material obtenido en la sección 5.1. Al cociente del lado izquierdo de la *Ec.* 5.3 se le denomina transmitancia (T). Este valor suele ser representado en porcentaje siendo 0% (toda la radiación es absorbida) y 100% (la radiación es transmitida). Cabe mencionar que los valores de % T se obtuvieron experimentalmente. La *Ec.* 5.4 muestra esta representación.

$$\%T = \frac{I_2}{I_1} \times 100\% \quad (5.4)$$

Primero se calculó la energía de los fotones incidentes con la *Ec.* 5.5.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (5.5)$$

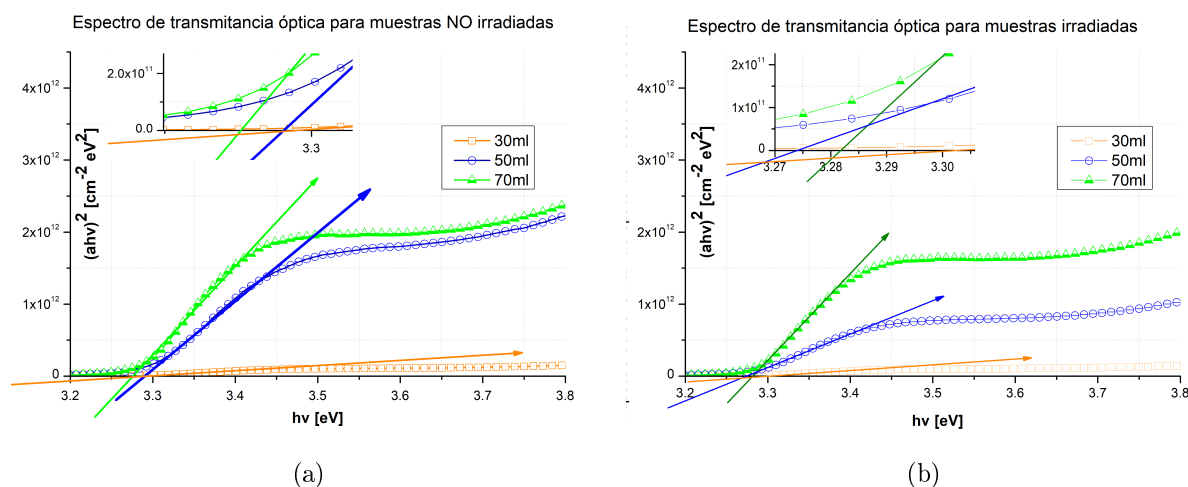


Figura 5.2: Obtención de la energía de la banda prohibida de las películas delgadas de ZnO. (a) No irradiado. (b) Irradiado.

donde c es la velocidad de la luz en el vacío, $hc = 1241.25 \text{ eV}\cdot\text{nm}$ y la longitud de onda λ , propia del experimento.

Ahora bien, despejando α de la Ec. 5.3 y sustituyendo el valor de $\frac{I_2}{I_1}$ de la Ec. 5.4 se obtiene la Ec. 4.30:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{\%T} \right)$$

Ya teniendo todos los términos necesarios, se grafica hv vs $(\alpha hv)^2$ y se ubica la pendiente en el primer hombro de la gráfica, llamada *zona lineal*. Si se analizan los datos con un ajuste lineal, extrapolando una línea hasta cortar con el eje de las abscisas se obtiene la energía de la banda prohibida para cada caso. En la Fig. 5.2(a) y Fig. 5.2(b) se muestran los tres espectros no irradiados y los irradiados respectivamente. La energía de la banda prohibida es el punto donde corta la línea extrapolada con el eje de las abscisas.

Los ajustes se pueden observar en las Fig. 5.3, Fig. 5.4 y Fig. 5.5 para las muestras M1, M2 y M3, respectivamente. También se presenta el valor de x para el cual la recta ajustada corta al eje y . Este valor de x es precisamente la energía de la banda prohibida.

Dentro de esta zona lineal, los datos se ajustaron a una recta de la forma:

$$Y = Ax - B$$

De este ajuste, se busca el valor de x en el que y es igual a cero, es decir:

$$x = \frac{B}{A}$$

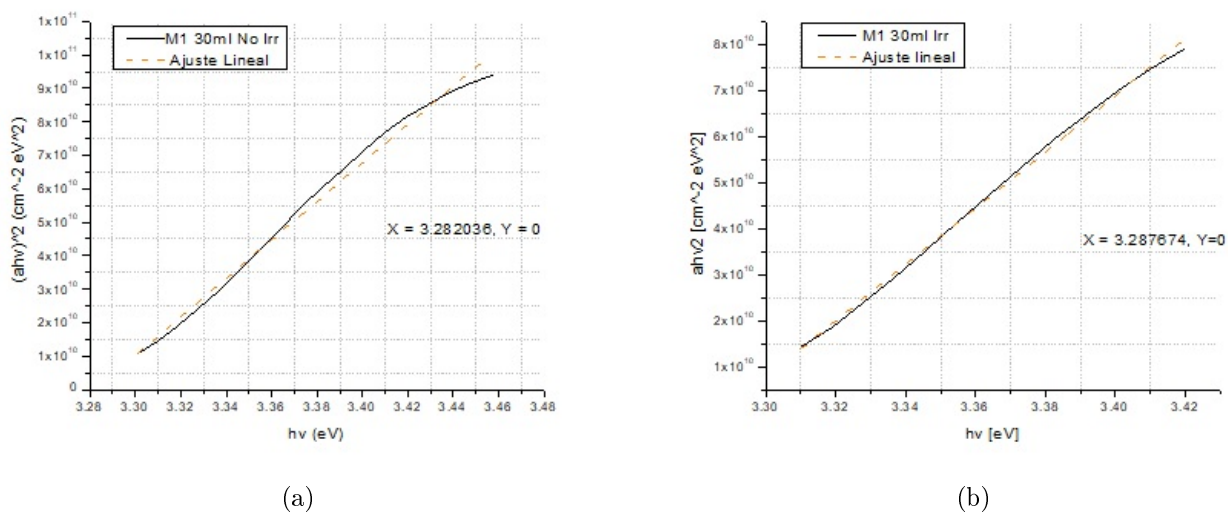


Figura 5.3: Ajuste lineal a los datos de M1. (a) No irradiado. (b) Irradiado.

Si calculamos la propagación de incertidumbres [53] para esa ecuación obtenemos:

$$\delta x = \frac{B\delta A + A\delta B}{A^2}$$

La ecuación que resultó del ajuste de los datos de la zona lineal de la Muestra 1 (M1) no irradiada se muestra en la *Ec.* 5.6:

$$Y = 5.7306x10^{11}X - 1.8808x10^{12} \quad (5.6)$$

Con un error estándar de $4.77046x10^{10}$ para la ordenada al origen y de $1.41198x10^{10}$ para la pendiente, dando una incertidumbre de $\delta x = 0.1641$.

Para el caso de las muestras irradiadas se tiene una serie de ecuaciones que resultaron del ajuste de los datos de la zona lineal de M1, M2 y M3. Para M1 irradiada se ve en la *Ec.* 5.7:

$$Y = 6.1389x10^{11}X - 2.0182x10^{12} \quad (5.7)$$

Con un error estándar de $2.46121x10^{10}$ para la ordenada al origen y de $7.31559x10^9$ para la pendiente, dando una incertidumbre de $\delta x = 0.0792$.

Por otro lado, la ecuación que resultó del ajuste de los datos de la zona lineal de M2 no irradiada se muestra en la *Ec.* 5.8:

$$Y = 9.1021x10^{12}X - 2.9907x10^{13} \quad (5.8)$$

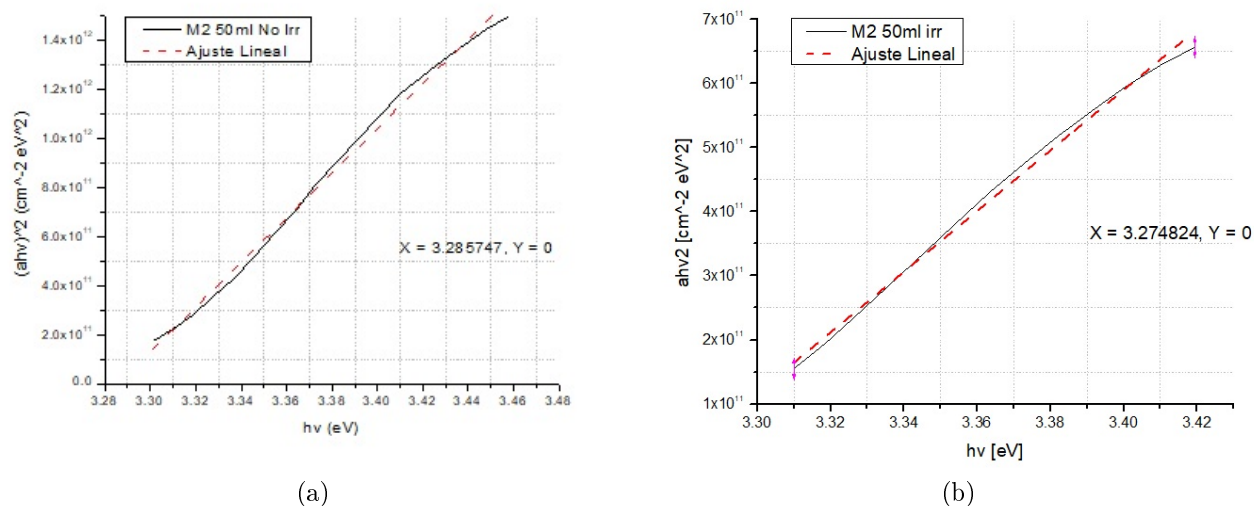


Figura 5.4: Ajuste lineal a los datos de M2. (a) No irradiado. (b) Irradiado.

Con un error estándar de $5.7097x10^{11}$ para la ordenada al origen y de $1.68998x10^{11}$ para la pendiente, dando una incertidumbre de $\delta x = 0.1237$.

Para M2 irradiada se ve en la *Ec.* 5.9:

$$Y = 4.7293x10^{12}X - 1.5489x10^{13} \quad (5.9)$$

Con un error estándar de $3.34649x10^{11}$ para la ordenada al origen y de $9.94695x10^{10}$ para la pendiente, dando una incertidumbre de $\delta x = 0.1396$.

Finalmente, la ecuación que resultó del ajuste de los datos de la zona lineal de M3 no irradiada se muestra en la *Ec.* 5.10:

$$Y = 1.2247x10^{13}X - 4.0122x10^{13} \quad (5.10)$$

Con un error estándar de $1.16367x10^{12}$ para la ordenada al origen y de $3.45846x10^{11}$ para la pendiente, dando una incertidumbre de $\delta x = 0.1875$.

Para concluir, el ajuste de M3 irradiada se ve en la *Ec.* 5.11:

$$Y = 1.1535x10^{13}X - 3.7841x10^{13} \quad (5.11)$$

Con un error estándar de $8.9297x10^{11}$ para la ordenada al origen y de $2.661535x10^{11}$ para la pendiente, dando una incertidumbre de $\delta x = 0.1531$.

Los resultados anteriores se grafican y se muestran en la *Fig.* 5.6.

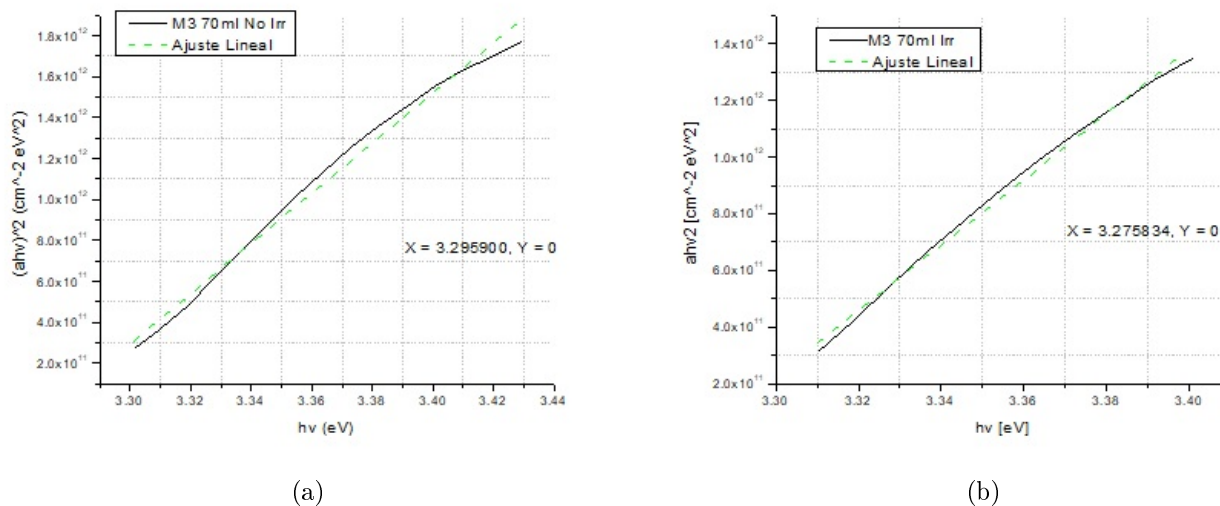


Figura 5.5: Ajuste lineal a los datos de M3. (a) No irradiado. (b) Irradiado.

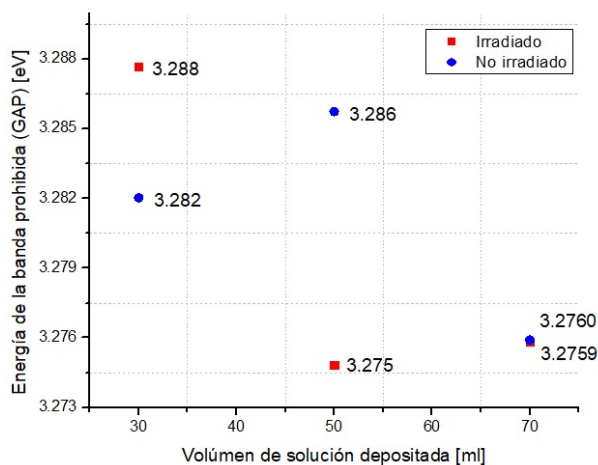


Figura 5.6: Comparación de la energía de la banda prohibida de las películas delgadas de ZnO irradiadas y no irradiadas.

La Fig. 5.6 muestra los valores de la energía de la banda prohibida para las muestras M_1 , M_2 y M_3 , antes y después de la irradiación. Se observan tres casos en el comportamiento de esta energía, los cuales están relacionados con el volumen de la solución depositada sobre el sustrato. Los resultados de la muestra M_1 indican que E_g aumenta después de la irradiación, pasando de un valor de 3.282 ± 0.1641 a 3.288 ± 0.0792 eV. En el caso de M_2 , se observa un comportamiento completamente diferente, pues la energía de la banda prohibida disminuye de 3.286 ± 0.1237 a 3.275 ± 0.1396 eV, cuando la muestra ha sido irradiada con iones de He. Por otro lado, en la muestra M_3 no se observan cambios significativos en E_g al ser irradiada, dando un valor de 3.2760 ± 0.1875 eV, sin irradiar y de 3.2759 ± 0.1531 eV al irradiarla. Los cambios en la energía de la banda prohibida de las

muestras al ser irradiadas se pueden deber a los defectos producidos en la estructura del ZnO durante la irradiación iónica. Los resultados de la *Fig. 5.6* también muestran que un cambio en el volumen de la solución depositada en el sustrato, puede alterar los valores de la energía de la banda prohibida y, de esta manera, es posible sintetizar un material con propiedades conductoras o aislantes, dependiendo del volumen de la solución depositada o de la irradiación iónica a la que es sometida la película delgada.

5.3. Análisis de los difractogramas de rayos X (XRD) para estudiar las propiedades estructurales de las películas de ZnO, irradiadas y no irradiadas

La técnica de difracción de rayos X (XRD) permite estudiar la estructura cristalina de un material; así como los cambios que ésta sufre al ser dopada, irradiada o sometida a algún tratamiento térmico. En este trabajo se estudió el ZnO con y sin irradiación, para analizar el efecto que los iones de He producen en el material.

El ZnO es una estructura hexagonal con parámetros de red c y a , mismos que comprenden el largo del hexágono y el valor de cada lado de este, respectivamente. La distancia interplanar es la distancia entre plano y plano d y los índices de Miller h , k y l .

Como se ha mencionado en la *sección 4.3.4*. (Difracción de rayos X), la *Ec. 4.33* relaciona estas variables para un sistema cristalino hexagonal. A partir de esta ecuación se pueden conocer los parámetros de red del material al conocer la distancia interplanar:

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

A partir de la *Ec. 4.33* se pueden conocer los parámetros de red del material antes y después de ser sometidos a una modificación iónica y analizar si éstos se transformaron como consecuencia de este proceso. También es posible, con la ayuda de la Ley de Bragg (*Ec. 4.32*) y los difractogramas obtenidos al realizar un estudio de XRD a las películas delgadas de ZnO, conocer la distancia interplanar y los índices de Miller. Para fines prácticos se utiliza la Ley de Bragg según la *Ec. 5.12*:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d(hkl)} \quad (5.12)$$

El primer paso fue leer los datos proporcionados por el difractómetro con el programa *Origin Pro 8*. En el espectro se pueden observar picos, los cuales se caracterizan por su ángulo de difracción 2θ y se toma nota de los índices de Miller (hkl) que correspondan según la tabla mostrada por H. McMurdie [45].

A n se le da un valor de 1, dado que se desea la difracción de primer orden. Lambda tiene un valor $\lambda = 1.54056 \pm 1.0 \times 10^{-6} \text{ \AA}$ que como ya se ha visto anteriormente, es el valor

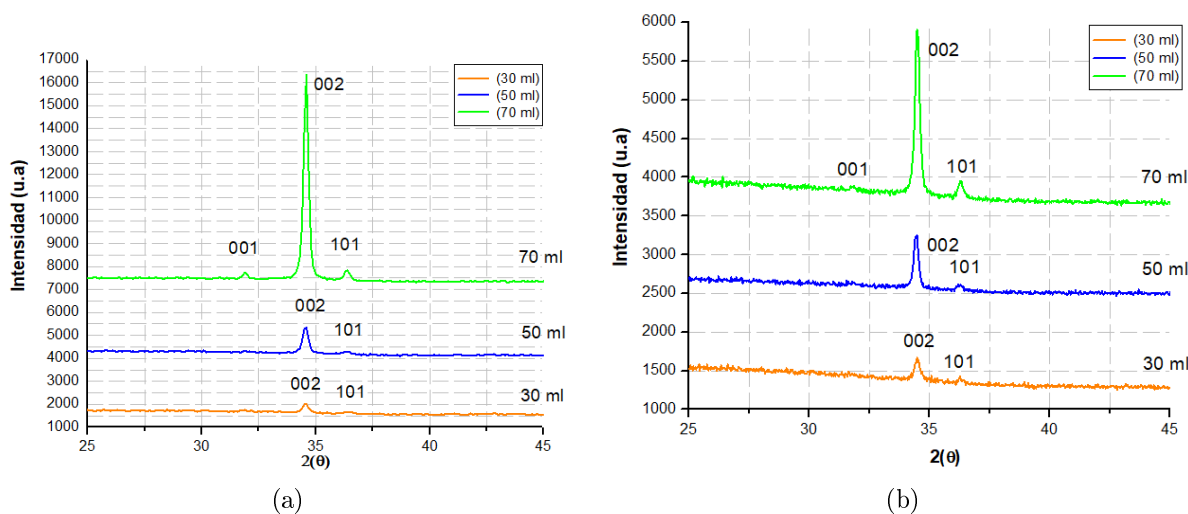


Figura 5.7: Difractogramas de ZnO. (a) Sin irradiar. (b) Irradiado con iones de He de 2.5 MeV.

asociado a la longitud de onda de los rayos X del Cu, elemento utilizado en el tubo de rayos X del dispositivo utilizado en este trabajo.

La estructura cristalina de las películas delgadas de ZnO antes y después de ser irradiadas con iones de He, se estudió con la técnica de Difracción de rayos X, como se observa en la *Fig 5.7*. En los difractogramas se identificaron los principales picos de difracción del ZnO, que corresponden a los índices de Miller (100), (002) y (101). Los resultados sugieren que las películas delgadas de ZnO son policristalinas, que tienen una estructura hexagonal tipo Wurtzita y que su crecimiento se da a lo largo del eje *c*. Esto se aprecia en el hecho de que el pico más intenso es (002).

La *Fig 5.7* muestra una relación directa entre el incremento de la intensidad de los picos de difracción y la cristalización de las películas, con el volumen de la solución depositada sobre el sustrato de SiO_2 . También se aprecia que las películas sintetizadas con menores volúmenes de solución presentan una menor cristalinidad que aquellas depositadas con un mayor volumen. Este resultado se esperaba, pues cuando el volumen depositado es menor, la película no se alcanza a formar completamente, presentando un comportamiento más cercano al amorfo que al cristalino.

Al comparar los difractogramas de las *Fig. 5.7 (a)* y *Fig. 5.7 (b)*, se observa que los picos en las muestras irradiadas son menos intensos y definidos que los no irradiados. Esto se debe a que durante la irradiación iónica se forman defectos que alteran la estructura cristalina del material, y tienden a amorfizarlo.

En la *Fig. 5.7 (a)* se pueden apreciar los índices de Miller asociados a los picos obtenidos en los difractogramas de las películas delgadas de ZnO sin irradiar. Sólo para el caso de 70 ml se pudo hacer uso del pico (001), ya que en los otros casos no estaban bien definidos. Para el caso donde se usa el pico (101), se utilizó el valor de *c* calculada del pico (002) y

Muestra	d(h,k,l) para a	d(h,k,l) para c	a	c
M_1	$2.465 \pm 2.98 \times 10^{-3}$	$2.593 \pm 3.16 \times 10^{-5}$	$3.234 \pm 2.50 \times 10^{-3}$	$5.186 \pm 6.31 \times 10^{-5}$
M_2	$2.469 \pm 2.75 \times 10^{-3}$	$2.595 \pm 4.45 \times 10^{-5}$	$3.240 \pm 2.32 \times 10^{-3}$	$5.188 \pm 8.90 \times 10^{-5}$
M_3	$2.802 \pm 1.00 \times 10^{-2}$	$2.590 \pm 1.70 \times 10^{-4}$	$3.236 \pm 6.68 \times 10^{-3}$	$5.180 \pm 3.35 \times 10^{-4}$

Tabla 5.3: Parámetros de red a y c y la distancia interplanar $d(h,k,l)$ de películas delgadas de ZnO sin irradiar (valores en nm).

los índices de Miller (101) para calcular a .

Los valores de los parámetros de red a y c y de la distancia interplanar $d(hkl)$ obtenidos de las tres muestras no irradiadas se pueden ver en la *Tabla* 5.3. Estos valores son del mismo orden y varían en la segunda o tercera cifra significativa. las incertidumbres para las distancias fueron calculadas de acuerdo con lo establecido en [53] y tomando en cuenta la *Ec.* 5.12:

$$\delta d(h, k, l) = \left| \frac{\partial d}{\partial \lambda} \right| \delta \lambda + \left| \frac{\partial d}{\partial \theta} \right| \delta \theta$$

por lo que:

$$\delta d(h, k, l) = \left| \frac{1}{2 \operatorname{sen}(\theta)} \right| \delta \lambda + \left| \frac{\lambda \cos(\theta)}{2 \operatorname{sen}^2(\theta)} \right| \delta \theta$$

Las incertidumbres para los parámetros a y c se calculan bajo el mismo criterio de propagación usado anteriormente[53] y utilizando la *Ec.* 4.33. Dependiendo de los picos a utilizar, es decir, para a si se utiliza el pico (100), la incertidumbre es: $\delta a = \sqrt{\frac{4}{3}} \delta d$; si se utiliza el pico (101), entonces la incertidumbre se ve en la siguiente ecuación:

$$\delta a = \left| \frac{2d^3}{\sqrt{3}(c^2 - d^2)^{3/2}} \right| \delta c + \left| \frac{2c^3}{\sqrt{3}(c^2 - d^2)^{3/2}} \right| \delta d$$

Para c , que se utilizó el pico (002) es $\delta c = 2\delta d$.

Análogamente, se realizó el mismo procedimiento para las muestras irradiadas y se obtuvieron los datos mostrados en la *Fig.* 5.7b. Los valores de los parámetros de red para las muestras irradiadas se pueden consultar en la *Tabla* 5.4. Como se puede notar, el pico correspondiente a los índices de Miller (001) no se diferencia del resto del espectro por lo que utilizaron los picos (101). Para esto, se utilizó el valor de c calculado del pico (002) y los índices de Miller (101) para calcular a .

La intensidad de los picos de un espectro de difracción es una característica fundamental de un diagrama de difracción. El pico más alto representa la dirección de crecimiento del cristal, que en este caso fue (002). Existen seis factores que influyen en la intensidad relativa de las líneas de difracción, factor de polarización, factor de estructura, factor de

Muestra	$d(h,k,l)$ para a	$d(h,k,l)$ para c	a	c
M_1	$2.478 \pm 1.78 \times 10^{-3}$	$2.599 \pm 2.70 \times 10^{-4}$	$3.245 \pm 1.48 \times 10^{-3}$	$5.198 \pm 5.52 \times 10^{-4}$
M_2	$2.479 \pm 1.56 \times 10^{-3}$	$2.601 \pm 3.89 \times 10^{-4}$	$3.258 \pm 1.28 \times 10^{-3}$	$5.202 \pm 7.78 \times 10^{-4}$
M_3	$2.473 \pm 6.62 \times 10^{-4}$	$2.595 \pm 3.18 \times 10^{-4}$	$3.247 \pm 5.09 \times 10^{-2}$	$5.199 \pm 6.36 \times 10^{-4}$

Tabla 5.4: Parámetros de red a y c y la distancia interplanar $d(h,k,l)$ de las películas delgadas de ZnO irradiadas (valores en nm).

multiplicidad, factor de Lorentz, factor de absorción y factor de temperatura. A continuación se detallarán algunos de ellos:

Factor de polarización. Se refiere a la dependencia con el ángulo de dispersión. Este factor hace referencia a que la intensidad máxima del haz dispersado será en la dirección del haz incidente y será mínima en la dirección perpendicular a este [59].

Factor de estructura. La dispersión de rayos X por un átomo es equivalente a la dispersión por cada electrón, por lo que es dependiente del número de electrones que posea cada átomo. De alguna manera esto se traduce directamente en el factor de dispersión atómico (f). Cabe mencionar que la amplitud dispersada por una celda unidad se obtiene sumando la amplitud dispersada por los átomos en la celda unidad. En otras palabras el haz difractado en la dirección que predice la Ley de Bragg es proporcional al cuadrado del modulo del factor de estructura.

Factor de multiplicidad (p). Se define como el número de permutaciones de posición de los componentes del cristal y signo de $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$ para los planos que tienen los mismos valores de distancia interplanar d.

Factor de Lorentz, incluye factores trigonométricos que influyen en la intensidad del haz difractado. Principalmente la intensidad difractada es máxima al ángulo de Bragg y aun visible para ángulos desviados del ángulo de Bragg.

Otro factor geométrico consiste en que dado que la intensidad de una reflexión a cualquier ángulo de Bragg depende del número de cristales orientados a ese ángulo, dicho número no es constante aun tomando en cuenta que los cristales estén orientados aleatoriamente. Y finalmente el tercer factor geométrico va de la mano con el hecho de que para ángulos próximos a 180° se detecta una fracción del cono mucho mayor que cuando se mide a $2\theta = 90^\circ$, afectando así a la intensidad de la reflexión.

Factor de absorción. Toma en cuenta el efecto de la atenuación de la intensidad con la radiación que va penetrando el grosor de la muestra.

Factor de Temperatura. Se refiere a los átomos que ocupan posiciones fijas en la red y que están sometidos constantemente a una vibración térmica de sus posiciones de equilibrio. Esta agitación disminuye la intensidad de un haz difractado ya que afecta la estructura de los átomos en la red en la que se basa la Ley de Bragg. Esta disminución de la intensidad es mayor a ángulos altos [59].

Por otro lado, como ya se ha mencionado, el pico más alto representa la dirección de creci-

miento del cristal, su anchura y la forma de los picos, por lo que en un difractograma, estos parámetros son el resultado de las contribuciones de estos factores antes mencionados, así como de factores provenientes de la microestructura de la muestra [59].

Comparando los resultados de las *Tablas* 5.3 y 5.4, se observa un pequeño incremento en los parámetros de red de las películas del ZnO al ser irradiadas. Esto se debe a que durante la irradiación, algunos iones de He pueden perder la energía suficiente para quedar atrapados en los intersticios de la red cristalina del ZnO, provocando que la celda unitaria se expanda un poco, pues el tamaño del átomo del He es muy pequeño comparado con los átomos de Zn y O que conforman la red cristalina.

El tamaño promedio del cristal puede calcularse con la ecuación de Scherrer mostrada en la *Ec.* 5.13 [5, 70].

$$\beta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L\cos(\theta)} \quad (5.13)$$

Siendo β el FWHM (Full Width at Half Maximum, por sus siglas en inglés) del pico en cuestión, λ la longitud de onda de los rayos X del tubo del difractómetro igual a $0.154056 \pm 1 \times 10^{-7} \text{nm}$, K es la constante de Scherrer cuyo valor para cristales de ZnO es 0.89 [70], L el tamaño promedio del cristal en nm y θ el ángulo de difracción, cabe mencionar que los grados se deben colocar en radianes y la longitud de onda en nm.

M_1	$X_c/2(^{\circ})$	FWHM	L (nm)
NO IRRADIADO	$17.2770 \pm 2.5 \times 10^{-3}$	0.2780	$0.517 \pm 7.4 \times 10^{-6}$
IRRADIADO	$17.2425 \pm 3 \times 10^{-3}$	0.22395	$0.641 \pm 1.19 \times 10^{-5}$

Tabla 5.5: Parámetros de ajuste Gaussiano de M_1 , sin irradiar e irradiada con iones de He de 2.5 MeV.

Para calcular el tamaño promedio del cristal (L) de las películas de ZnO irradiadas y no irradiadas, se utiliza la *Ec.* 5.13, utilizando el pico (002) para obtener el FWHM y el ángulo de difracción. Los valores obtenidos se muestran en la *Tabla* 5.5.

Para calcular la incertidumbre de estos datos se obtiene de la siguiente expresión:

$$\delta L = \left| \frac{\partial L}{\partial \lambda} \right| \delta \lambda + \left| \frac{\partial L}{\partial \theta} \right| \delta \theta$$

Dando como resultado:

$$\delta L = \frac{K}{\beta \cos(\theta)} \delta \lambda + \frac{K\lambda \operatorname{Sen}(\theta)}{\beta \cos^2 \theta} \delta \theta$$

Los valores de la *Tabla* 5.5, 5.6 y 5.7 muestran dos resultados importantes. El primero es que el tamaño promedio de cristal se incrementa con el volumen de la solución depositada sobre el sustrato, ya que esto facilita el crecimiento de los cristales, aumentando su tamaño. Como segundo punto, se observa que la irradiación también produce un aumento en

M_2	$X_c/2(^{\circ})$	FWHM	L (nm)
NO IRRADIADO	$17.2770 \pm 2.4 \times 10^{-3}$	0.27287	$0.526 \pm 7.2 \times 10^{-6}$
IRRADIADO	$17.2200 \pm 1 \times 10^{-3}$	0.22822	$0.629 \pm 3.8 \times 10^{-6}$

Tabla 5.6: Parámetros de ajuste Gaussiano de M_2 , sin irradiar e irradiada con iones de He de 2.5 MeV.

el tamaño de los cristales. Este comportamiento se observa en materiales que han sido sometidos a un tratamiento térmico, durante el cual la temperatura del material aumenta, produciendo así que el cristal aumente su tamaño.

M_3	$X_c/2(^{\circ})$	FWHM	L (nm)
NO IRRADIADO	$17.2890 \pm 1.2 \times 10^{-3}$	0.24262	$0.592 \pm 4.4 \times 10^{-6}$
IRRADIADO	$17.2452 \pm 0.8 \times 10^{-3}$	0.23327	$0.615 \pm 3.1 \times 10^{-6}$

Tabla 5.7: Parámetros de ajuste Gaussiano de M_3 , sin irradiar e irradiada con iones de He de 2.5 MeV.

A nivel atómico, existe un proceso similar al tratamiento térmico, que se produce de manera local cuando el haz atraviesa el material. Durante una irradiación iónica, los proyectiles, cuyas velocidades son muy altas, interactúan con los electrones del material, perdiendo parte de su energía y produciendo un gas caliente con los electrones que rodean la trayectoria de los iones. A este proceso se le conoce como *Spike térmico*, y se caracteriza por incrementar la temperatura de la trayectoria del proyectil en un corto tiempo, produciendo la nucleación de los cristales que forman el material.

Una de las aplicaciones importantes del Oxido de Zinc es que es un esencial vitrificante, por lo que al ser utilizado como película delgada y por sus propiedades cristalinas puede aumentar el brillo, mientras que en otros materiales puede inducir la opacidad, e incluso si se obtiene una película de ZnO semicristalino puede provocar una superficie mate, que puede utilizarse para pantallas de tv, celulares para evitar reflejen la luz.

Visto lo anterior, dado que la irradiación indujo un aumento de tamaño del cristal, no produjo una variación en los parámetros de red, pero desaparecieron picos de los difractogramas de muestras irradiadas, debido al inicio de la amorfización del material, a este punto de puede intuir que podría tratarse de un material semicristalino, por lo que se tendrían recubrimientos capaces de matizar superficies [77].

5.4. Análisis de las micrografías SEM para estudiar las propiedades morfológicas y obtener el tamaño promedio de las partículas de las muestras.

La microscopía electrónica de barrido, *SEM* (por sus siglas en inglés), surge ante los inconvenientes de los efectos de la difracción de la luz como en el caso de la microscopía

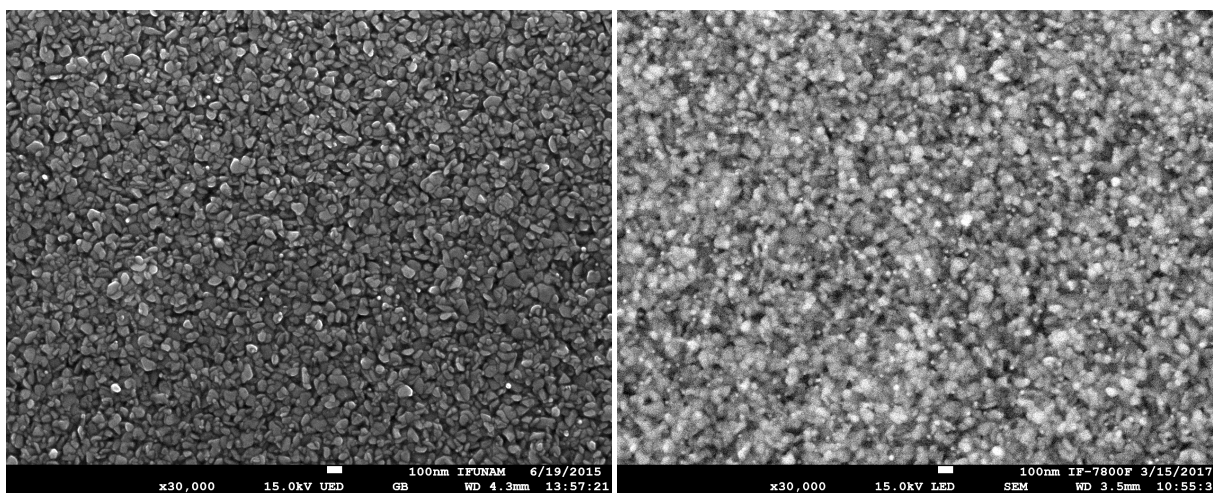
óptica.

Las partículas de las muestras de ZnO fueron detectadas con electrones retrodispersados, que son aquellos electrones que chocan frontalmente con el núcleo y son dispersados hacia afuera de la muestra, y con electrones secundarios, que son aquellos que pasan muy cerca al núcleo de un átomo de la muestra proporcionando su energía a algún electrón interno para ‘saltar’ afuera de la muestra. Así mismo, es importante mencionar que el usar uno u otro depende de la muestra.

Por medio del programa de computadora *ImageJ* se analizaron las imágenes de las tres películas delgadas de ZnO sintetizadas a 450 °C, tanto irradiadas como no irradiadas. El programa permite observar y medir las partículas que forman la superficie de las películas delgadas de ZnO [20].

Los resultados de las micrografías presentadas en la *Fig. 5.8*, *Fig. 5.9* y *Fig. 5.10* muestran cambios en la morfología y tamaño de las partículas. En el caso de las muestras no irradiadas *Fig. 5.8* (b), *Fig. 5.9* (b) y *Fig. 5.10* (b) se aprecia que el tamaño de las partículas se incrementa con el volumen de la solución depositada, lo cual se puede deber a que la cantidad de solución promueve el crecimiento de las partículas. En los seis casos se utilizó una magnificación de x 30 000.

Al comparar las micrografías de las muestras irradiadas con las no irradiadas, se observa que la irradiación induce un cambio en la forma de las partículas, transformándolas de partículas redondeadas a tener forma de hojuela. Esto se debe directamente al efecto de la irradiación y las pérdidas de energía electrónica y nuclear sobre las muestras.



(a)

(b)

Figura 5.8: Micrografías SEM de la muestra M1. (a) Irradiado.(b) No irradiado.

Finalmente, de los tres grupos de concentraciones, se analizaron las partículas para obtener el promedio de cada una de las muestras. Este análisis se encuentra en la *Tabla 5.8* para las muestras irradiadas

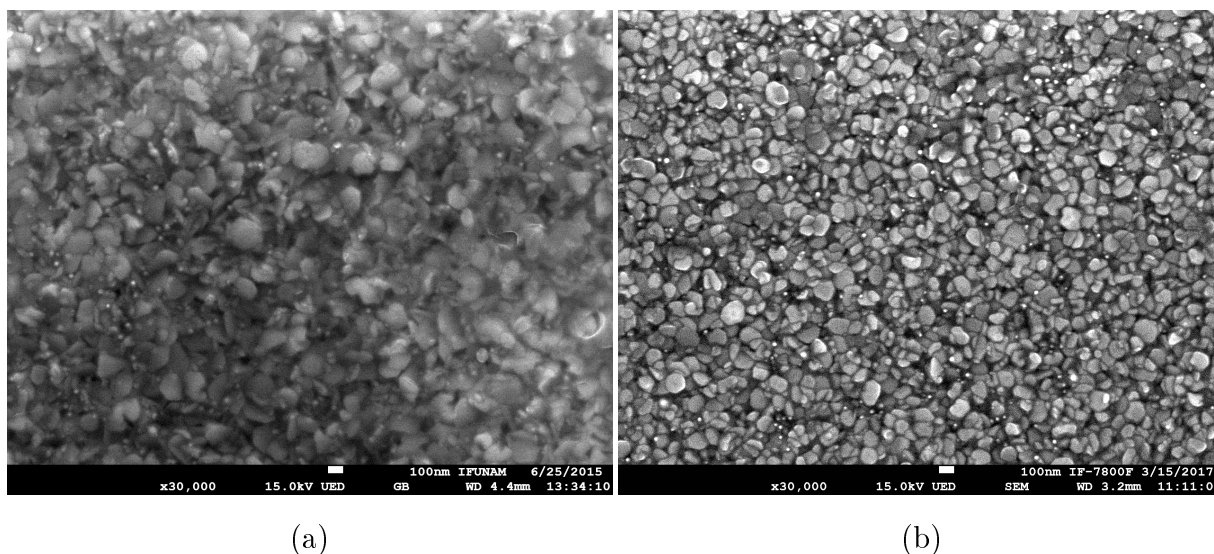


Figura 5.9: Micrografías SEM de la muestra M2. (a) Irradiado. (b) No irradiado.

Muestras	Número de partículas	Longitud promedio (nm)
M_1 (30 ml)	521	51.91
M_2 (50 ml)	2317	168.41
M_3 (70 ml)	1065	147.09

Tabla 5.8: Tamaño promedio de las partículas en muestras irradiadas con iones de He de 2.5 MeV.

Así mismo, se hizo el mismo análisis para las muestras no irradiadas, que se observa en la *Tabla 5.9*:

Muestras	Número de partículas	Longitud promedio (nm)
M_1 (30 ml)	500	59.70
M_2 (50 ml)	300	97.40
M_3 (70 ml)	200	148.21

Tabla 5.9: Tamaño promedio de las partículas en muestras No irradiadas.

Por medio de un histograma se puede analizar visualmente el promedio del tamaño de las partículas. Para el caso de M_2 se tiene la *Fig. 5.12*; así mismo, para el caso de M_1 y M_3 en la *Fig. 5.11*, y *Fig. 5.13*, respectivamente.

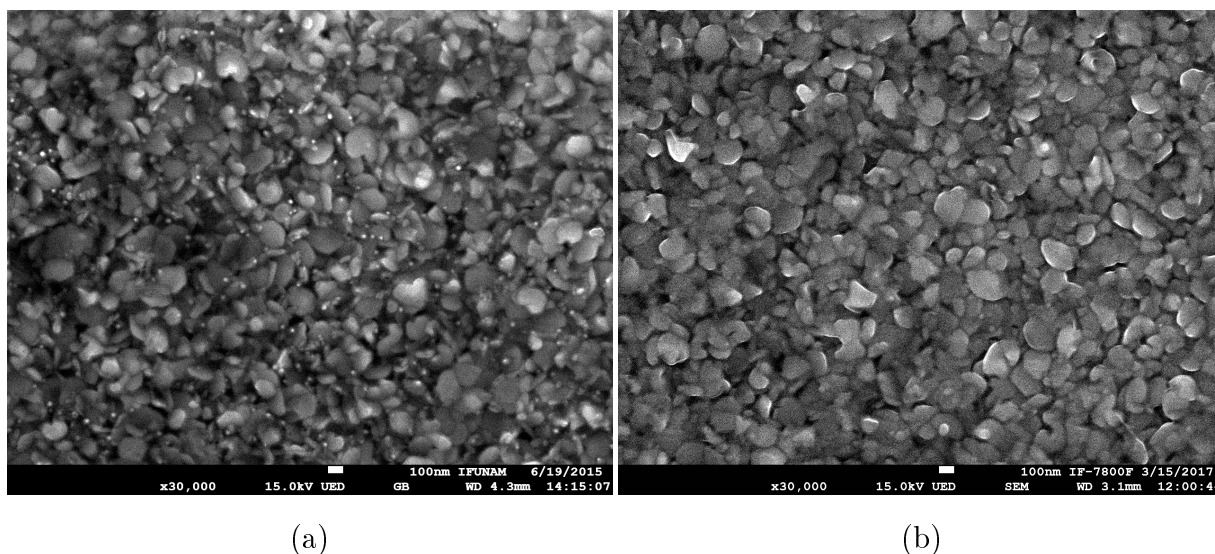


Figura 5.10: Micrografías SEM de la muestra M3. (a) Irradiado. (b) No irradiado.

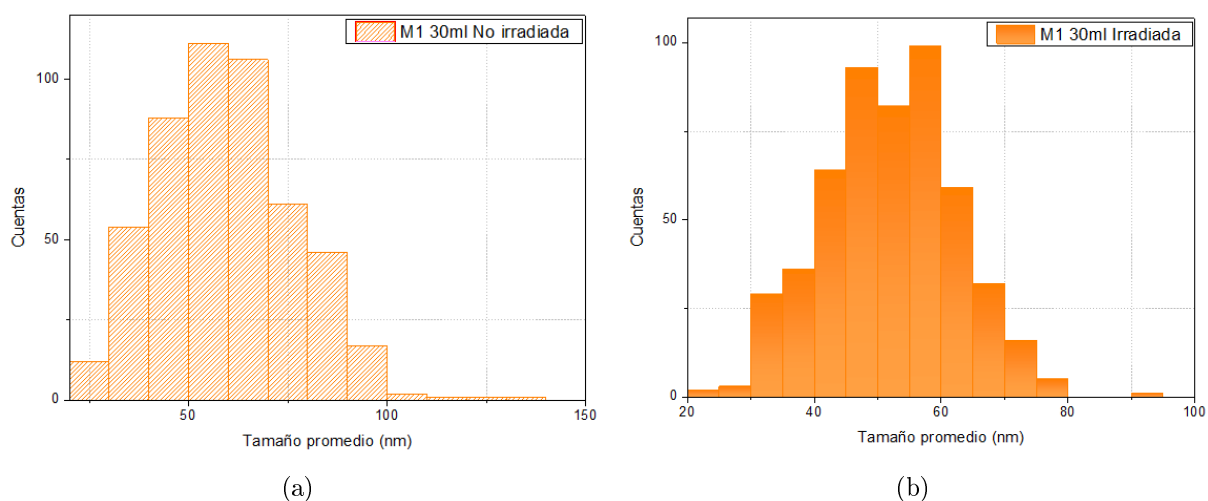


Figura 5.11: Histograma de los tamaños promedios de las partículas de M_1 . (a) Sin irradiar. (b) Irradiado con iones de He de 2.5 MeV.

Al ser irradiadas, estas películas delgadas cambiaron algunas de las características de sus partículas, como es el caso de que su apariencia se tornó en forma de ojuela o incluso que el tamaño se vio claramente afectado.

Las películas delgadas cuyas partículas son mayores en tamaño, pueden funcionar como buen cubridor (es decir que puede desaparecer por completo el color que tiene el sustrato), por lo que se puede utilizar en la industria estética. Así mismo, estas características superficiales pueden favorecer ciertas reacciones [77] químicas, por ejemplo, la obtención de gasolinas de hidrocarburos.

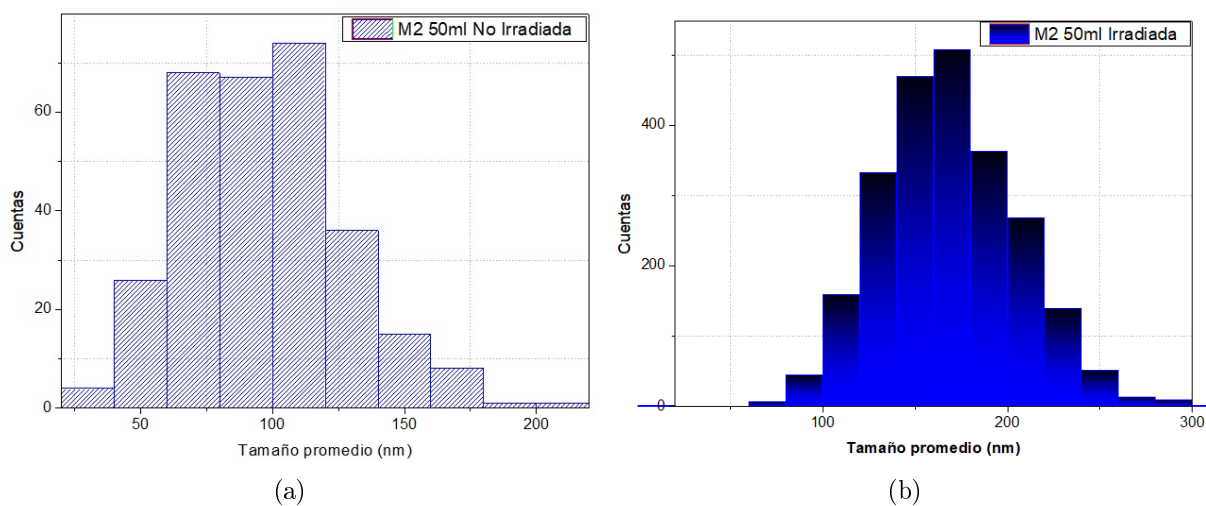


Figura 5.12: Histograma de los tamaños promedios de las partículas de M_2 . (a) Sin irradiar. (b) Irradiado con iones de He de 2.5 MeV.

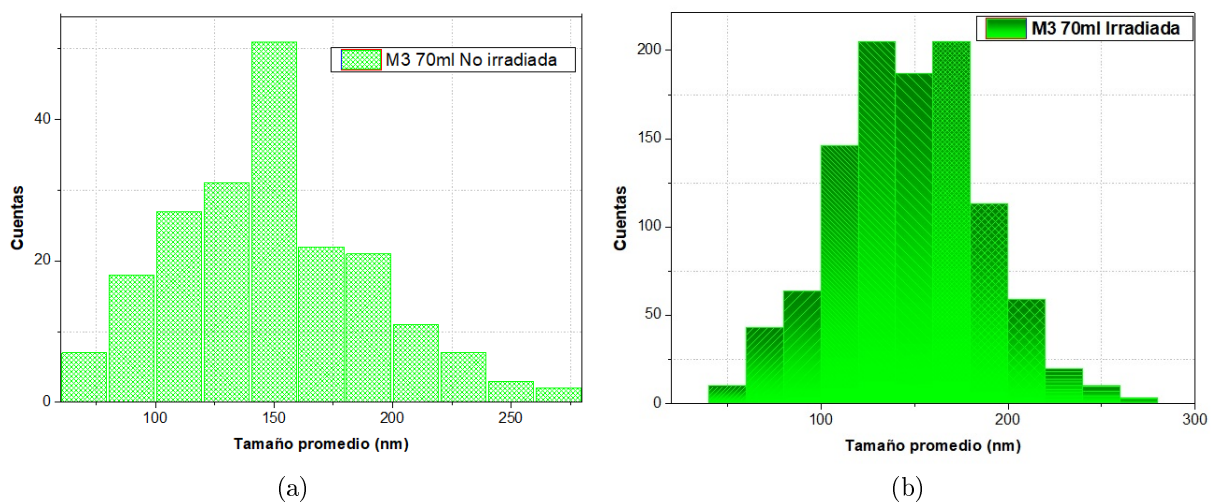


Figura 5.13: Histograma de los tamaños promedios de las partículas de M_3 . (a) Sin irradiar. (b) Irradiado con iones de He de 2.5 MeV.

Capítulo 6

Conclusiones

El ZnO es un material semiconductor que ha tenido gran aceptación en la industria debido a su alto rango de aplicaciones que van desde la electrónica, óptica y hasta la aplicación de la agricultura. Todas estas aplicaciones se deben a la gran versatilidad de este semiconductor, por lo que es de gran interés las posibilidades que se pueden tener con este material al modificarlo de distintas formas. En este trabajo, películas delgadas de ZnO, se irradiaron con partículas alfa de 2.5 MeV, que como son de alta energía, el frenado electrónico resaltará sobre el nuclear. Al comparar las muestras irradiadas y no irradiadas utilizando diferentes técnicas, se obtiene que por medio de la difracción de rayos X (XRD) se pudo identificar que para el ZnO el plano de mayor intensidad se mantiene en el pico (002), produciéndose el crecimiento del cristal a lo largo del eje c. Para el caso de la muestra de 30 ml al irradiar con iones de helio desaparece el pico (001) que era posible verse en la muestra no irradiada. Esto se debe a que al usar un volumen de solución depositada de 30 ml, la muestra no está totalmente formada; apenas inicia su proceso de cristalización. Al irradiarla, los iones de He chocan contra la estructura cristalina en formación, amorfizándola y desapareciendo algunos picos del difractograma.

La irradiación hace que el material muestre cierta sensibilidad a las modificaciones estructurales locales, como los dopantes, los defectos, la distorsión en los parámetros de red. Esto hace que las propiedades de los óxidos puedan manipularse mediante la irradiación de iones. Como se puede observar en las micrografías de las películas delgadas irradiadas, se aprecia que la irradiación cambió la forma de las partículas; así mismo modificó los parámetros de red a, b y c.

La irradiación con iones de helio tiene distintas consecuencias en las tres muestras, ya que los resultados de la muestra M1 indican que E_g aumenta después de la irradiación, pasando de un valor de 3.282 a 3.288 eV. En el caso de M2, se observa un comportamiento completamente diferente, pues la energía de la banda prohibida disminuye de 3.286 a 3.275 eV cuando la muestra ha sido irradiada con iones de He. Por otro lado, en la muestra M3 no se observan cambios significativos en E_g al ser irradiada. Los cambios en la energía de la banda prohibida de las muestras al ser irradiadas se puede deber a los defectos producidos en la estructura del ZnO durante la irradiación iónica.

Respecto a los difractogramas, el tamaño promedio de cristal se incrementa con el volumen de la solución depositada sobre el sustrato, ya que éste facilita el crecimiento de los cristales, aumentando su tamaño. Como segundo punto, se observa que la irradiación también produce un aumento en el tamaño de los cristales. Este comportamiento se observa en materiales que han sido sometidos a un tratamiento térmico, durante el cual la temperatura del material aumenta considerablemente, produciendo un aumento en el tamaño de los cristales, que en el caso de la irradiación iónica, se debe al efecto de spike térmico.

En las micrografías se aprecia que el tamaño de las partículas se incrementa con el volumen de la solución depositada, lo cual se puede deber a que la cantidad de solución promueve el crecimiento de las partículas. Se observa que la irradiación induce un cambio en la forma de las partículas, transformándolas de partículas redondeadas a tener forma de hojuela. Esto se debe directamente al efecto de la irradiación y las pérdidas de energía electrónica y nuclear sobre las muestras.

Estos cambios en las propiedades analizadas pueden contribuir de manera significativa al uso de películas delgadas de ZnO, por ejemplo, los cambios en la energía de banda prohibida, pueden aplicarse en recubrimientos de materiales que se busque, sean mejores (o peores) conductores. El cambio en los valores de los parámetros de red cristalina puede aumentar el brillo, mientras que en otros materiales puede inducir la opacidad, e incluso si se obtiene una película de ZnO semicristalino puede provocar una superficie mate, que puede utilizarse para pantallas de tv, celulares para evitar reflejen la luz.

El irradiar películas delgadas con iones de He a 2.5 MeV, ha traído consigo resultados positivos ya que si hay cambios en las muestras. El uso de esta técnica se recomienda para cuando se requieren estas propiedades analizadas en las películas delgadas irradiadas y se quieren reducir costos, ya que el ZnO es un material económico, e incluso con el aumento del uso del acelerador, el gasto sería bajo en comparación de películas realizadas con otros materiales.

Las aplicaciones consecuencia de estos resultados son amplios, ya que el cambio de forma de partículas y modificación de los parámetros de red por ejemplo, son propiedades que en macro-escala pueden depender de varios factores, comenzando con el tipo de película, grosor, etc. por lo que se abre un gran rango de posibilidades para investigación en el área, variando incluso parámetros que aquí se tuvieron constantes.

Las aplicaciones que pudieran tener estas películas delgadas irradiadas ya en industria podría ser que su uso como capas protectoras, al ser menos conductoras por el aumento del band gap, puede usarse como un aislante eléctrico, y debido al cambio en los parámetros de red, que están directamente relacionados con su estructura cristalina pueden cambiar sus propiedades ópticas, siendo estas utilizadas para revestimientos decorativos.

Para sus propiedades electrónicas, se puede utilizar para la construcción de diodos, dispositivos que permiten el paso de corriente eléctrica de un lado y del otro no, por lo que este material, podría utilizarse para un lado el irradiado (E_g más pequeño) y al otro cuando no es irradiado (E_g más grande).

Referencias

- [1] E. Adem. (2000). *Una ventana hacia la investigación en física*. Ediciones Científicas Universitarias. Cap. XIX.
- [2] Et al, Melbert Jeem y Lihua Zhang. (2018). *Photochemistry and the role of light during the submerged photosynthesis of zinc oxide nanorods*. NATURE, Scientific Reports, págs. 1-5.
- [3] F. Amézquita. (2021). *Glosario de términos de Espectrometría UV-VIS. Material de apoyo académico para el curso de Química Analítica III*. Universidad de Guanajuato, págs. 1-5.
- [4] L. Angarita. (2017). *Síntesis de Películas Delgadas por la Técnica de Magnetron Sputtering a partir de Blancos de Renio y Boro [Tesis de Maestría]*. Universidad EAFIT, Colombia.
- [5] M. Aparicio y G. Carbajal. (2010). *Utilidad de la difracción de rayos X en las nanociencias*. 3 vols. Centro de Nanociencias y Nanotecnología. UNAM, págs. 63-72.
- [6] D. Baccino y S. Falcón et al. (2018). *A fundamental experimental activity on Hall effect*. Vol. 4. Revista Brasileira de Ensino de Física, e4302-e4305.
- [7] P. Barna. (2005). *History of Thin Films: Growth, Techniques and Characterization*. Autumn School on Advanced Materials Science y Electron Microscopy. Humboldt University of Berlin.
- [8] G. Bolívar. (2019). *Óxido de zinc (ZnO): estructura, propiedades, usos, riesgos*. Lifeder. Consulta: Julio 2022.
- [9] G. Bolívar. (2021). *Defectos puntuales*. Lifeder. URL: [www.lifeder.com/defectos-puntuales/..](http://www.lifeder.com/defectos-puntuales/)
- [10] T. Britannica. (2022). *Miller indices*. *Encyclopedia Britannica*. Editors of Encyclopaedia. URL: www.britannica.com.
- [11] M. Cardona, S. Nagel y R. Zallen. (2011). *Jan Tauc [1922–2010]: Biographical Memoirs*. National Academy of Sciences, págs. 3-5.
- [12] C. De Caro y C. Haller. (2015). *UV/VIS Spectrophotometry - Fundamentals and Applications*. METTLER TOLEDO. Cap. I y II.
- [13] W. Chu, J. Mayer y M. Nicolet. (1978). *Backscattering Spectrometry*. Academic Press NY, Cap.II.

- [14] J. Clarke. (1994). *Superconductores de Interferencia Cuántica*. Investigación y Ciencia.
- [15] A. Cordero. (1999). *El origen del estudio de los Cristales en México. Roentgen, Von Laue y Bragg” Primera parte*. Vol. 148. Ciencia y Desarrollo, Conacyt, págs. 60-65.
- [16] B. Cullity. (1956). *Elements of X-ray diffraction*. Reading. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., págs. 29-52.
- [17] E. Davis y N. Mott. (1970). *Conduction in Non-crystalline Systems V. Conductivity, Optical Absorption and Photoconductivity in Amorphous Semiconductors*. Cavendish Laboratory, University of Cambridge, págs. 1-21.
- [18] E.Araujo, F. Nobre y G. Sousa et al. (2017). *Synthesis, growth mechanism, optical properties and catalytic activity of ZnO microcrystals obtained via hydrothermal processing*. RSC Adv, págs. 263-281.
- [19] K. Ellmer, A. Klein y B. Rech. (2008). *Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Spring Series in Saterials Science, págs. 15-25.
- [20] J. Espinós. (2010). *Cuadernos de Divulgación Científica: Aplicación de Películas Delgadas*. Vol. 2. Centro de Investigaciones Científicas Isla de Cartuja, págs. 25-28.
- [21] L. Fernández. (2009). *Aceleradores de partículas: Irradiación con iones y electrones*. Instituto de Física UNAM, págs. 1-38.
- [22] L. Filipovic, S. Selberherr y G. Mutinati et al. (2013). *Modeling Spray Pyrolysis Deposition*. Vol. 2. Proceedings of the World Congress on Engineering.
- [23] Instituto de Fisica. (1997). *Acelerador de partículas Tandem Peletron*. UNAM. Recuperado de. URL: www.fisica.unam.mx/peletron/.
- [24] F. Franco. (1998). *Uso de la técnica RBS (Rutherford Backscattering) para el análisis de obsidianas y películas de carburo de silicio*. [Tesis de Licenciatura]. UAEM, Cap.II.
- [25] O. Gómez. (2019). *Estandarización de un Proceso de Anodizado* [Tesis de Licenciatura]. Empresa Allegion Colombia S.A.S.
- [26] V. González. (2017). *Crecimiento y Caracterización de Películas III-nitruros para su Aplicación en Celdas Solares* [Tesis de Maestría]. Cinvestav IPN, págs. 35-39.
- [27] A. Hernández e Y. Kudriavtsev. (2018). *Implantación Iónica como Instrumento para la Nanoestructuración de Semiconductores*. Vol. 5. Boletín Científico de la Escuela Superior Tepeji del Río.
- [28] K. Holbert. (2007). *Radiation Effects and Damage*, págs. 1-8.
- [29] Sajjad Hussain. (2008). *Investigation of Structural and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO* [Tesis de Licenciatura]. Institute of Technology, Suecia, págs. 1-6.
- [30] Hyperphysics. *Squid Magnetometer*. Consulta: Marzo 2022.

- [31] Javed Iqbal y H. Tabassum et al. (2014). *Carbon Ion-beam-induced Modification in Structural and Electrical Properties of ZnO Nanowires*. Sains Malaysiana, págs. 283-287.
- [32] E. Jimenez. (2018). *Síntesis y caracterización de nanoestructuras tipo cobre-selenio obtenidas mediante las técnicas de microondas y mecano-síntesis [Tesis de Licenciatura]*. UNMSM, Perú, pág. 43.
- [33] G. Knoll. (1989). *Radiation Detection and Measurement*. John Wiley y Sons, Cap.XII.
- [34] A. Koçak. (2018). *Materials Science and Engineering Thin Film Preparation, Particle Size and Thickness Analysis Experimental Report*. Tusas Engine Industries.
- [35] V. Kondkar y D. Rukadel et al. (2017). *Controlled Morphological Modifications of ZnO Thin Films by Ion Irradiation*. Vol. 4. Iop Publishing.
- [36] S.O Kucheyev, J. Williams y C. Jagadish et al. (2003). *Ion-beam-produced structural defects in ZnO*. The American Physical Society, págs. 1-3.
- [37] Myeongkyu Lee. (2016). *X-Ray Diffraction for Materials Research. From Fundamentals to Applications*. Apple Academic Press, págs. 15-25.
- [38] C. López. (2020). *La teoría de bandas explica la conducción eléctrica. Junio 2022*. Cuaderno de Cultura Científica. URL: www.culturacientifica.com.
- [39] J. Luna. (2020). *Películas Delgadas de ZnO Puro y Dopado para su Aplicación como Sensores de Gases [Tesis de Licenciatura]*. UNAM.
- [40] D. Makarov. (2014). *Fluctuations of Energy Losses of Charged Particles Colliding with an Oscillator*. Vol. 119. Journal of Experimental y Theoretical Physics No.4, págs. 624-631.
- [41] Universidad de Málaga. (2022). *Microscopía Electrónica de Barrido*. Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación. URL: <https://www.scai.uma.es/>.
- [42] J. Malagón. (2022). *Síntesis, estudio estructural y funcionalización de estructuras unidimensionales de óxido de zinc [Tesis de Maestría]*.
- [43] A. Martínez. (2006). *Estudio Fisicoquímico de Nuevos Óxidos Conductores Transparentes [Tesis de Doctorado]*. Posgrado UNAM.
- [44] M. Mayer. (1999). *SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA*. Max Planck Institute Für Plasmaphysik, Garching, Alemania, págs. 541-544.
- [45] H. McMurdie et al. (1986). *Powder Diffraction*. Vol. 1. Universidad Complutense, Madrid, pág. 76.
- [46] Departamento de Mineralogía y Petrología. (2022). *Laboratorio de catodoluminiscencia*. Universidad Complutense, Madrid. URL: <https://ucm.es/mineralogia-y-petrologia/laboratorio-de-catodoluminiscencia>.
- [47] Miteco. (2022). *Valorización Energética / Tratamientos Térmicos*. Gobierno de España.
- [48] E. Muchuweni, T. Sathiaraj y H. Nyakoty. (2017). *Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Thin Films for Optoelectronic Applications*. Vol. 3. Heliyon, e00285.

- [49] Canal Nanoencryption. (2020). *How to Draw Wurtzite Crystal structure of ZnO (Hexagonal Str.) using VESTA software [Archivo de Vídeo]*. Youtube. URL: www.youtube.com/watch?v=PVPuQDF2vac.
- [50] D. Nava. (2013). *Electrodeposicion y Caracterizacion de Recubrimientos de Ni-P [Tesis de maestría]*. CIDETEQ-CONACYT.
- [51] D. Neamen. (2021). *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles*. University of New Mexico: McGrawHill.
- [52] E. Nieto et al. (1994). *Películas Delgadas: Fabricación y Aplicaciones*. Vol. 33. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, págs. 245-257.
- [53] B. Oda Noda. (2013). *Introducción al análisis gráfico de datos experimentales*. Facultad de Ciencias. UNAM, pág. 23.
- [54] A. Oliver. (1997). *The new Pelletron Accelerator Laboratory at the University of Mexico*. Instituto de Fisica UNAM, págs. 1105-1107.
- [55] T. Owen. (2000). *Fundamento de la espectroscopia UV-Visible moderna*. Agilent Technologies, Cap.I.
- [56] V. Palonen. (2008). *Accelerator Mass Spectrometry and Bayesian Data Analysis*. University of Helsinki, págs. 15-17.
- [57] F. Paredes y J. Roca. (2002). *Influencia de los Radicales Libres en el Envejecimiento Celular*. Vol. 21. OFFARM.
- [58] A. Payo. (2021). *Descubren Ondas Gravitacionales que Pueden ser Ocasionadas por Partículas de Materia Oscura*. Vol. 3. Escudo Digital, págs. 776-785.
- [59] J. Pérez. (2021). *Aplicaciones de DRX Apuntes y Ejercicios*. Universidad Politécnica de Cartagena. Cap. III. URL: https://www.upct.es/~dimgc/webjoseperez/DOCENCIA_archivos/Aplicaciones_DRX_Apuntes_y_ejercicios.pdf.
- [60] T. Powers. (2022). *Single Crystal and Powder X-ray Diffraction*. JoVE Science Education Database. Cambridge. URL: www.jove.com.
- [61] T. PrasadaRao y M. SanthoshKumar et al. (2010). *Physical Properties of ZnO Thin Films Deposited at Various Substrate Temperatures Using Spray Pyrolysis*. Vol. 405. Elsevier Journals, págs. 226-231.
- [62] R. Radebaugh. (2002). *Cryogenic Technology Resources. About Cryogenics*. The MacMillan Encyclopedia Of Chemistry NIST.
- [63] *Reacciones de oxidación-reducción (redox)*. Consulta: Marzo 2022. URL: www.KhanAcademy.com.
- [64] *Reacciones Redox*. Consulta: Abril 2022. URL: www.yubrain.com.
- [65] J. Renau-Piqueras y M. Faura. (1994). *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido*. Centro de Investigación. Hospital "La Fé", Valencia. Cap. III.
- [66] J. Rincón y et al J. Guzmán. (2015). *Propuesta de diseño de un simulador de un microscopio electrónico de barrido para el desarrollo de aprendizaje significativo en nanotecnología*. Revista Elementos No.6. CIDEINNOVA, Colombia. Cap. II.

- [67] P. Rodnyi e I. Khodyuk. (2011). *Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide*. Vol. 3. St.Petersburg State Technical University, págs. 776-785.
- [68] J. Rodríguez, L del Castillo y J. Balmaseda. (2015). *Metodologías para determinar estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos*. Materiales Avanzados Instituto de Investigaciones en Materiales, Base de Datos UNAM.
- [69] S. Rodríguez. (2018). *Técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico para la Obtención de Películas Delgadas de SnS Impurificadas con Cu (SnS:Cu) para Aplicaciones Fotovoltaicas* [Tesis de Maestría]. Instituto Tecnológico de la Laguna.
- [70] S. Sajal y S. Pijus Kanti. (2021). *Peak Profile Analysis of X-ray Diffraction Pattern of Zinc Oxide Nanostructure*. Vol. 13. Journal of nano y electronic physics, págs. 05001-05004.
- [71] F. Sánchez. (2016). *Automatización de Experimentos Relacionados con la Epitaxia en Fase Líquida* [Tesis de Doctorado]. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- [72] J. Schroeder y C. Howell et al. (1987). *A new 3 MV tandem pelletron system*. Nucl. Instr. y Meth. in Physics R. B, págs. 763-766.
- [73] G. Stark. "X-ray". Encyclopedia Britannica, Consulta en 2022.
- [74] T. Tran. (2017). *Synthesis of Germanium-Tin Alloys by Ion Implantation and Pulsed Laser Melting: Towards a Group IV Direct Band Gap Semiconductor*. [Tesis de Doctorado]. Australian Nacional University, págs. 32-33.
- [75] IF-UNAM. (2020). *Laboratorio Central de Microscopia*. Instituto de Física UNAM. URL: www.laboratorios.fisica.unam.mx.
- [76] ENLACE UNAM. (2022). *Espectroscopía de UV-Visible*. UNAM. URL: enlace.unam.mx.
- [77] L. Verdeja, P. Coque y M. Huerta. (1992). *El Óxido de Zinc: Propiedades y Aplicaciones*. RDM Revista de Minas, págs. 87-96.
- [78] B. Vreizbicke, S. Patel y B. Davis. (2015). *Evaluation of the Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System*. Vol. 8. Basic Solid State Physics PSS, págs. 1700-1710.
- [79] Sumit Vyas. (2020). *A Short Review on Properties and Applications of Zinc Oxide Based Thin Films and Devices*. Vol. 64. Johnson Matthey Technol., págs. 202-218.
- [80] Empresa Wattco. *¿Qué es la Pasivación? y ¿Por qué necesitamos someter a la Pasivación a los Calentadores de Brida?*. Consulta: Marzo 2022.
- [81] X.Xiang, Zuyun He y J. Rao et al. (2021). *Applications of Ion Beam Irradiation in Multifunctional Oxide Thin Films: A Review*. Vol. 3. ACS Applied Electronic Materials, págs. 1031-1042.
- [82] Y. Zhang y W.J. Weber. (2020). *Ion irradiation and modification: The role of coupled electronic and nuclear energy dissipation and subsequent nonequilibrium processes in materials*. Applied Physics Reviews, págs. 31-32.