INFLUENCIA DEL *Co/Mn* SOBRE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y MORFOLÓGICAS DE NANO ESTRUCTURAS DE *ZnO* FABRICADAS POR CO-SPUTTERING

Lina Fernanda Prieto Rivera

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Física

Programa Maestría en Ciencias – Física – Profundización

Bogotá, Colombia

2024

INFLUENCIA DEL *Co/Mn* SOBRE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y MORFOLÓGICAS DE NANO ESTRUCTURAS DE *ZnO* FABRICADAS POR CO-SPUTTERING

Lina Fernanda Prieto Rivera

Trabajo final de Maestría presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias - Física

Director:
PhD. Anderson Dussán Cuenca

Grupo de Investigación:
Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones - MNYSA

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Programa Maestría en Ciencias - Física
Bogotá, Colombia
2024

A mis padres Lina Rivera H. y Luis Fernando Prieto.
A mi amor Jonathan Zamora.
A mi hermano Johann Fdo. Prieto.

La mente es como un paracaídas. . . Solo funciona si la tenemos abierta.

Albert Einstein (1879 − 1955)

Agradecimientos

Extiendo un agradecimiento por las experiencias y aprendizajes vividos en esta etapa de estudio. Agradezco el apoyo incondicional de mis padres y el compromiso que inculcaron en mi para continuar con mi formación académica. A Jonathan Zamora por su cariño, su comprensión y su apoyo incondicional, pues me permitió avanzar y culminar exitosamente este proceso favoreciendo mi desarrollo como persona, estudiante y docente. A mi hermano Johann Prieto quien siempre me acompañó en mi crecimiento académico y profesional.

Así mismo, manifiesto un profundo agradecimiento al grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones, a mi director de trabajo final de Maestría profesor Anderson Dussán Cuenca PhD quien con su integridad, compromiso, dedicación y pasión por la ciencia y la física, me enseñó, acompañó y orientó mi proceso formativo de manera continua, siendo ejemplo de ser humano y docente.

A Heiddy Paola Quiroz PhD gracias por su guía, aportes y colaboración. A Jorge Arturo Calderón PhD por el apoyo incondicional, la paciencia y sabiduría en los tiempos dedicados a la construcción de este trabajo y por todo el acompañamiento brindado para finalizar con los objetivos propuestos.

Muchas gracias a todos los que aportaron enseñanzas y aprendizajes al desarrollo de este trabajo. ¡Gracias!

RESUMEN

Influencia del Co/Mn Sobre las Propiedades Ópticas y Morfológicas de Nano Estructuras de ZnO Fabricadas por co-Sputtering

En este trabajo se estudiaron los efectos de Mn y Co sobre las propiedades morfológicas, ópticas y estructurales de películas delgadas de ZnO fabricadas por el método DC Magnetron Co-Sputtering, modificando algunos parámetros de síntesis sobre cada muestra, algunos como; concentración de Mn o de Co, temperatura del sustrato, uso de sustrato de distinta naturaleza a la del vidrio; tal como el Titanio y la variación en el tiempo de depósito. Es así que a partir de la caracterización a través de microscopia SEM, FESEM y AFM mostraron formación granular, la topografía de las muestras ZnO:Co constituida por pequeños gránulos, en donde a mayor concentración del material depositado las nanoestructuras granulares tienen mayor tamaño y se definen al aumentar la resolución de la micrografía. Por otra parte, para las muestras ZnO:Mn el aumento en la potencia del Mn genera la formación de "clusters" en la superficie de la película delgada. La caracterización óptica se realizó a través del uso de un espectrofotómetro Cary 5000 del UV-VIS-NIR de alto rendimiento fotométrico en el rango de 250 a 2500 nm a presión atmosférica y temperatura ambiente, este estudio mostró que la brecha de energía "gap" del material ZnO:Co toma valores entre 3,00 eV y 3,58 eV de acuerdo a los parámetros de síntesis y la concentración de Co, a su vez para las muestras ZnO:Mn el valor del gap toma valores entre 3,48 eV y 3,64 eV. También, se establecieron los comportamientos del coeficiente de absorción (α), el coeficiente de extinción (k), gap y una estimación del espesor (d) de las muestras. A partir de la caracterización por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y espectroscopia RAMAN revelan la característica amorfa de la muestra, lo que implica que la película delgada no presenta fases cristalinas. Así mismo, se identificaron bandas asociadas a los modos de vibración que son atribuidas a los modos E2 (alto) y E1 (LO) permiten afirmar la presencia de la fase de ZnO.

Palabras clave: DC Magnetron Sputtering, Diluted Magnetic Semiconductor, Manganeso (Mn), Cobalto (Co), Oxido de Zinc (ZnO), espintrónica.

ABSTRACT

Influence of Co/Mn on the Optical and Morphological Properties of ZnO Nanostructures Fabricated by Co-Sputtering

In this work the effects of Mn and Co on the morphological, optical and structural properties of ZnO thin films fabricated by the DC Magnetron Co-Sputtering method were studied, modifying some synthesis parameters on each sample, such as; concentration of Mn or Co, substrate temperature, use of substrate of different nature to that of glass; such as Titanium and the variation in the deposition time. Thus, from the characterization through SEM microscopy, FESEM and AFM showed granular formation, the topography of the ZnO:Co samples constituted by small granules, where the higher the concentration of the deposited material, the larger the granular nanostructures are and they are defined by increasing the resolution of the micrograph. On the other hand, for the ZnO:Mn samples the increase in Mn power generates the formation of "clusters" on the surface of the thin film. The optical characterization was performed through the use of a Cary 5000 UV-VIS-NIR spectrophotometer of high photometric performance in the range of 250 to 2500 nm at atmospheric pressure and room temperature, this study showed that the energy gap of the ZnO:Co material takes values between 3.00 eV and 3.58 eV according to the synthesis parameters and the concentration of Co, in turn for the ZnO:Mn samples the value of the gap takes values between 3.48 eV and 3.64 eV. Also, the behaviors of the absorption coefficient (α), extinction coefficient (k), gap and an estimation of the thickness (d) of the samples were established. Characterization by X-ray diffraction (XRD) and RAMAN spectroscopy revealed the amorphous characteristic of the sample, which implies that the thin film does not present crystalline phases. Likewise, bands associated to the vibrational modes were identified, which are attributed to the E2 (high) and E1 (LO) modes and allow affirming the presence of the ZnO phase.

Keywords: DC Magnetron Sputtering, Diluted Magnetic Semiconductor, manganese (Mn), Cobalt (Co), Zinc oxide (ZnO), spintronics.

Contenido

RESUMEN ..... **I**

ABSTRACT ..... **II**

Lista de figuras ..... **V**

Lista de tablas ..... **VIII**

INTRODUCCIÓN **9**

1. Marco Teórico **11**

1.1 Transporte en Semiconductores **11**

1.2 Estado del arte **13**

1.3 Generalidades ZnO **18**

1.3.1 Propiedades Ópticas 20

1.3.2 Propiedades Morfológicas 22

1.4 ZnO Dopado **22**

1.5 Método de Síntesis **24**

1.5.1 Películas Delgadas 24

1.5.2 Método Sol-Gel 24

1.5.3 MBE (Molecular Beam Epitaxy) 25

1.5.4 Pulverización Catódica *"Magnetrón Sputtering"* 26

2. Técnicas de Caracterización Involucradas **28**

2.1 Propiedades Ópticas **28**

2.1.1 Espectrofotometría UV-Vis NIR 28

2.2 Propiedades Morfológicas **33**

2.2.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés) 33

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) 34

2.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (FESEM, por sus siglas en inglés) 38

2.3 Propiedades Estructurales **39**

2.3.1 Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) 39

2.3.2 Refinamiento Rietveld 40

2.3.3 Espectroscopia Raman 40

3. Aspectos experimentales **42**

3.1. Síntesis Nanoestructuras de ZnO:Co y ZnO:Mn **42**

3.1.1. Fabricación compuesto ZnO:Co 42

3.1.2. Fabricación Compuesto ZnO:Mn 43

3.2. Caracterización Morfológica 44

3.3. Caracterización Óptica....45

3.4. Caracterización Estructural 45

4. Resultados y Análisis....46

4.1. Propiedades Morfológicas....46

4.1.1. Oxido de Zinc Dopado con Co 46

4.1.2. Oxido de Zinc Dopado con Mn 52

4.2. Propiedades Ópticas 55

4.2.1. ZnO Dopado con Co....55

4.2.2. ZnO Dopado con Mn....60

4.3. Propiedades Estructurales 63

5. Conclusiones....67

6. Perspectivas y Trabajos sometidos 69

7. Referencias 71

8. Anexos....79

Lista de figuras

Figura 1: Diagrama esquemático de la estructura de bandas de energía en materiales aislantes, conductores y semiconductores. [14] 11
Figura 2: Esquema de bandas con diferencia entre un semiconductor de tipo-n y de tipo-p. [13], [14].....13
Figura 3: Espectros de transmitancia óptica de las láminas delgadas de ZnO-Mn crecidas y recocidas. [33] 16
Figura 4: (a) Espectros de absorción (UV-Visible) y (b) diagrama de la banda de energía óptica estimada de la muestra de ZnO puro y codopado con Co/Mn. [34].....17
Figura 5: Estructuras cristalinas de ZnO. (a) sal de roca cúbica, (b) blenda cubica de zinc y (c) wurtzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris representan átomos de Zn y las negras representan átomos de O. [13], [49] 19
Figura 6: Propiedades estructura Wurzita del ZnO. [47] 20
Figura 7: Espectros de Transmitancia correspondientes a películas delgadas de ZnO, TiO2 y SnO2. [50] 21
Figura 8: Esquema de los procesos de absorción de un semiconductor de *"Bandgad"* (a) Directo y (b) Indirecto. [49] 22
Figura 9: Visión general de los tipos de procesos que se pueden realizar mediante el método sol-gel y los productos derivados de ellos.[62] 25
Figura 10: Diagrama esquemáticos de las tres técnicas de crecimiento en MBE. a) Crecimiento por capa a capa. b) Crecimiento en modo isla. c) Crecimiento Stranski-Krastanov [2] 25
Figura 11: Esquema de la cámara y los elementos presentes en la etapa de Pulverización catódica. 27
Figura 12: Esquema de la interacción de la radiación con la materia evidenciando la Ley de Beer-Lambert. [98].....29
Figura 13: Sistema completo de la película delgada. [70] 30
Figura 14: Espectro de transmitancia con franjas de interferencia. [70].....31
Figura 15: Esquema principio básico AFM [99].....34
Figura 16: Esquema interno del SEM. [100].....36
Figura 17: Esquema del volumen de interacción y las señales producidas. [78] 36
Figura 18: Mecanismos de emisión de electrones [78] 37
Figura 19: Esquema de la ecuación de Bragg. [83].....39
Figura 20: Esquema equipo de Espectroscopía RAMAN. [101] 41
Figura 21: Esquema del sistema "magnetron co-Sputtering" usado para la síntesis de las muestras [1]. Modificado. 42
Figura 22: Micrografías SEM de películas delgadas de $ZnO\ y\ ZnO{:}Co$, $PZnO = 100\ W$, Ts = ambiente variando la potencia del Co, $a)\ 0\ W, b)\ 25\ W, c)\ 50\ W$ con parámetro t = 10 min y las muestras $d)\ Co = 25\ W, e)\ Co\ = 50\ W$ con parámetro t = 15 min. 47

Figura 23: Micrografías FESEM de películas delgadas de ZnO:Co depositadas. $\boldsymbol{a})\ Co = 25\ W, TS = Amb,\ t = 15\ min, \boldsymbol{b})\ Co = 25\ W, TS = 200\ ºC, t = 10\ min, \boldsymbol{c})\ Co = 50\ W, TS = Amb,\ t = 15\ min$.....48
Figura 24: Tamaño de grano en función de la concentración de Co, en películas depositadas a temperatura ambiente y 200 °C, mediciones con ImageJ a partir de las micrografías SEM y FESEM. Variación de $\pm$ 4,2 nm ver **Tabla 5**.....49
Figura 25: Micrografías SEM de películas delgadas de *ZnO* y *ZnO:Co*, y variando la potencia del Co, sobre Titanio: $a)\ Co = 25\ W, b)\ Co = 50\ W$ parámetros fijos $t = 15\ min, TS = ambiente, PZnO\ = 100\ W$ 50
Figura 26: Micrografías SEM de películas delgadas de ZnO:Co depositadas sobre vidrio: $\boldsymbol{a})\ Ts = 200ºC, c)\ Ts = 200\ °C\ +\ Tr =\ 200\ °C\ (2h)$ y sobre Titanio: $\boldsymbol{b})\ Ts = 200\ °C, \boldsymbol{d})\ Ts = 200\ °C\ +\ Tr =\ 200\ °C\ (2h)$ con parámetros fijos t=10 min, PCo= 25 W, ZnO =100 W. 51
Figura 27: Representación gráfica de la composición elemental de Co. 52
Figura 28: Micrografías SEM de películas delgadas de ZnO y ZnO:Mn, P_ZnO = 100 W, t = 10 min variando la potencia del Mn a) 0 W,b) 25 W,c) 50 W con parámetro Ts = ambiente y la muestra d) Mn=25 W con parámetro Ts = 200 ºC. 53
Figura 29: Micrografía AFM de película delgada de ZnO:Mn con $PZnO = 100\ W\ PMn = 25\ W$ y tiempo de depósito de 10 min $\boldsymbol{a})\ Ts =\ Amb\ \ \boldsymbol{b})\ Ts =\ 200\ °C$.....54
Figura 30: Micrografías MFM de película delgada de ZnO:Mn con $PZnO = 100\ W\ PMn = 25\ W$ y tiempo de depósito de 10 min $\boldsymbol{a})\ Ts =\ Amb\ \ \boldsymbol{b})\ Ts =\ 200\ °C$.....54
Figura 31: Espectros de Transmitancia espectral para las muestras fabricadas con los parámetros de síntesis, variación del tiempo de depósito $a)\ Series\ A - B\ y\ D - E, (inset: PCo)$ y variación de la temperatura de sustrato $b)\ Series\ A - C - F$ 55
Figura 32: Valores estimados para la absorbancia a partir de la aproximación 4-2 para la variación ***a)*** Potencia Co y ***b)*** Temperatura del sustrato. 57
Figura 33: Coeficiente de extinción en función de la longitud de onda de las películas de ZnO:Co en las que se varió el tiempo de depósito y la temperatura de sustrato. 58
Figura 34: $(\boldsymbol{\alpha hv})\boldsymbol{2}vs\ \boldsymbol{hv}$ permite obtener el valor de Eg para cada una de las muestras obtenidas de ZnO:Co. 59
Figura 35: Espectros de Transmitancia espectral para las muestras ZnO:Mn fabricadas con los parámetros de síntesis a) Variación del tiempo de depósito (tD), b) Variación de la temperatura de sustrato (Ts) 61
Figura 36: Valores estimados para la absorbancia para la variación **a)** Potencia Mn y ***b)*** Temperatura del sustrato. 61
Figura 37: Coeficiente de extinción en función de la longitud de onda de las películas de ZnO:Mn en las que se varió la temperatura de sustrato. 62
Figura 38: Gráfica $(\boldsymbol{\alpha hv})\boldsymbol{2}vs\ \boldsymbol{hv}$ para encontrar el valor de Eg para cada una de las muestras obtenidas de ZnO:Mn. 63

Figura 39: Patrones de difracción de rayos X, ZnO y ZnO: Co sobre sustrato de vidrio Borosilicato con Potencia de Co 25 W variando la Ts. 64
Figura 40: Espectro Raman de películas delgadas de ZnO:Co con Potencia de Co 25 W variando la Ts. 65
Figura 41: Espectro Raman de películas delgadas de ZnO:Mn con Potencia de Mn 50 W variando la Ts. 66

Lista de tablas

Tabla 1: Posición de los sustratos ubicados en la cámara. 43
Tabla 3: Parámetros de síntesis nanoestructuras de *ZnO:Co* (P: Potencia **,** Ts: Temperatura del sustrato, Tr: Temperatura del recocido por 2 horas) 43
Tabla 4: Parámetros de síntesis nanoestructuras de *ZnO:Mn* (P: Potencia **,** Ts: Temperatura del sustrato) 44
Tabla 5: Tamaño de grano para las muestras depositadas variando el tiempo y la concentración de Co. 46
Tabla 6: Composición elemental de las muestras de ZnO:Co. 52
Tabla 7: Tamaño de grano para las muestras depositadas variando la concentración de Mn y temperatura del sustrato. 53
Tabla 8: Valores de Eg directo de las películas delgadas de ZnO:Co 60
Tabla 9: Valores de Eg directo de las películas delgadas de ZnO:Mn 62
Tabla 10: Modos vibracionales reportados para el óxido de zinc [96] 64

INTRODUCCIÓN

El impacto del desarrollo tecnológico ha permitido al ser humano interactuar con elementos electrónicos de fácil acceso, el uso y el conocimiento de las propiedades físicas de los materiales que los componen, dan un aporte relevante al descubrimiento científico; avanzar en estudios de materiales que favorecen el funcionamiento de dispositivos electrónicos basados en semiconductores, es un reto que ha traído de una u otra manera una revolución tecnológica prominente. Actualmente, el estudio de las propiedades físicas de materiales nanoestructurados ha sido de gran interés para producciones comerciales y tecnológicas a gran escala.

Desde hace varios años las herramientas con las que el ser humano trabaja se han transformado en eficiencia y rendimiento, adaptándose a los nuevos procesos tecnológicos que las hacen de menor dimensión y mayor utilidad, sin embargo, la base de dicha construcción está estrechamente relacionada con procesos de investigación y aplicación que desde los últimos setenta años se han enfocado en el desarrollo de materiales semiconductores con propiedades eléctricas y magnéticas no convencionales, los cuales aprovechan tanto la carga eléctrica como el espín del electrón para mejorar y revolucionar la construcción de dispositivos modernos con éstos, los cuales son conocidos como materiales espintrónicos [1].

Por otro lado, el ZnO es un semiconductor que ha sido objeto de estudio por sus altas propiedades de transparencia facilitando el desarrollo de dispositivos electrónicos y ópticos [2]. El ZnO también ha sido estudiado en el desarrollo de la espintrónica, rama de la física que es conocida por explotar la carga del electrón y su espin; dentro de este estudio ZnO adopta propiedades ferromagnéticas al ser dopado con Mn, teniendo una temperatura crítica (Tc) estimada superior a la temperatura ambiente [3]. Al ser un semiconductor del grupo II-VI tiene diversas propiedades favorables que lo ubican como un elemento potencial en la fabricación de dispositivos fotoelectrónicos [5], catalíticos [5], [6], de detección algunos como fotodetectores, sensores de gas y sensores de humedad [7], como parte de la restructura en sistemas fotovoltaicos [8], entre otros. Dentro de las propiedades más importantes se resaltan la buena transparencia, alta movilidad de electrones, amplio rango de energía donde no existen estados electrónicos y fuerte luminiscencia a temperatura ambiente [9]. Estas propiedades son importantes para las aplicaciones emergentes: electrodos transparentes en aparatos de cristal líquido, ventanas ahorradoras de energía o protectoras del calor, y electrónicos como transistores de película delgada y diodos emisores de luz [10]. La adición de impurezas para modular sus propiedades eléctricas, morfológicas, ópticas y estructurales es conocida como dopaje, esta, es posible a través de diferentes métodos dependiendo de las necesidades de respuesta y aplicación para el material.

En este sentido, el desarrollo de este trabajo se centra en la fabricación de nanoestructuras en película delgada de ZnO dopadas con metales de transición Cobalto (Co) y Manganeso (Mn) con la intención de reconocer los cambios generados en las propiedades ópticas y morfológicas del

material. Sin lugar a duda, la incorporación de átomos de Co o Mn transformarán la estructura de la matriz semiconductora y presentarán cambios en sus propiedades ópticas y morfológicas en dependencia del átomo o impureza introducida. El estudio del efecto sobre estas propiedades permitirá el conocimiento profundo del compuesto para optimizar su aplicación tanto en sistemas de desarrollo basado en semiconductores, como en aplicaciones en el campo de la espintrónica.

Posteriormente, se presentan cinco capítulos que contienen información sobre los alcances realizados de acuerdo al estudio del ZnO, ZnO:Co y ZnO:Mn junto con los aspectos teóricos principales para la comprensión de los fenómenos físicos involucrados (capítulo uno); la descripción de las técnicas fabricación y de caracterización de las películas delgadas depositadas (capítulo dos); aspectos experimentales de acuerdo a la caracterización realizada (capítulo tres); luego se presentan los resultados, el análisis y las interpretaciones alcanzadas (capítulo cuatro). Finalmente se muestran las conclusiones (capítulo cinco); las perspectivas de la investigación, producto de la comprensión y del conocimiento alcanzado sobre las películas delgadas de ZnO:Co y ZnO:Mn a través de la caracterización óptica y morfológica.

1. Marco Teórico

Los materiales semiconductores representan una posibilidad de innovación y variedad en aplicaciones, gran parte de las expectativas tecnológicas del futuro están centradas en dispositivos basados en éstos; pues sus propiedades físicas y químicas ayudan al desarrollo de dispositivos electrónicos, algunos como fabricación de celdas solares, sensores, catalizadores etc, alcanzado un avance significativo en la industria [11], [12].

Indudablemente, el estudio de dichos materiales abre el campo de investigación y el avance científico, generando expectativas sobre los cambios que pueden generar algunos metales de transición como el Mn y el Co sobre la matriz fundamental del ZnO.

1.1 Transporte en Semiconductores

Un resultado esencial de la física moderna es que los niveles de energía que un electrón es capaz de tomar dentro de un átomo son discretos. Sin embargo, para el potencial periódico generado en un arreglo cristalino de átomos no se obtienen niveles discretos de energía sino bandas, que consisten en un gran número de niveles energéticos permitidos estrechamente separados [13]. De manera análoga a lo que ocurre en un átomo, los electrones dentro de un sólido solo pueden tomar valores energéticos dentro de las bandas, teniendo prohibido los valores energéticos que se encuentran por fuera de éstas. Por otra parte, el principio de exclusión de Pauli [14], implica que los electrones se acumulan en niveles de energía cada vez más grandes. Se dice que una banda está llena cuando ésta no puede ser ocupada por más electrones. La estructura de bandas de un material determina si este es conductor, aislante o semiconductor; en la **Figura 1** se puede observar de forma esquemática la estructura de las bandas de energía para un material aislante, semiconductor y conductor; allí se puede notar que la brecha de energía prohibida denominada "Band-gap" para un aislante es muy grande comparada con la de un material conductor.

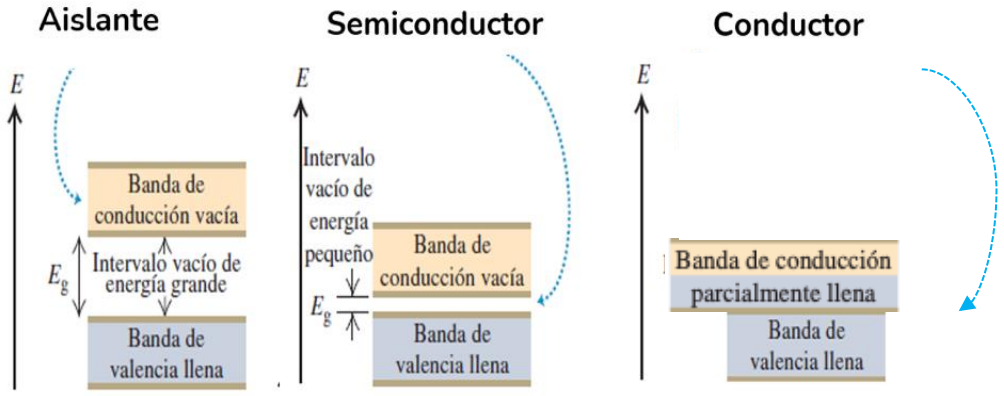


Figura 1: Diagrama esquemático de la estructura de bandas de energía en materiales aislantes, conductores y semiconductores. [14]

En este caso los materiales semiconductores tienen una banda prohibida que varía entre el borde superior de la Banda de valencia (BV) y el borde inferior de la Banda de conducción (BC). La estructura de bandas de este material es similar a la de un aislante, con la diferencia de que la banda prohibida entre las dos últimas bandas disponibles es más estrecha, permitiendo a los electrones atravesarla mediante transiciones térmicas. El tamaño energético de esa banda prohibida permite conocer las aplicaciones que puede tener el material, algunas como; células solares, emisores de luz (Led`s), transistores, teléfonos celulares y algunos sensores de temperatura, de humedad, entre otros [15], [16]. Con un ancho de banda menor se incrementa la transición de la banda de valencia a la banda de conducción, mientras que una banda prohibida mayor requiere más energía para que los electrones puedan pasar a los estados de la banda de conducción. Esto se puede lograr mediante fotones de menor longitud de onda, los cuales poseen mayor energía [13].

Por otra parte, en el caso de los aislantes la brecha de energía prohibida es muy ancha alcanzando valores entre 4 eV y más, imposibilitando la conducción de electrones [17], [18]. Por el contrario, en los materiales conductores los electrones cuentan con estados de la banda de conducción solapados con los estados de la banda de valencia lo que hace que éstos puedan ocupar estados adyacentes desocupados y disponibles a partir de la una ganancia mínima de energía como respuesta a una excitación del material [19].

En consecuencia, algunos de los semiconductores que se utilizan en electrónica se encuentran dopados, i.e. tienen impurezas que modifican sus propiedades y en particular las electrónicas. Hay dos formas de dopar un semiconductor. Por ejemplo, se podría dopar un semiconductor de germanio puro (conocido como un material intrínseco), el cual tiene 4 electrones en su capa de valencia, con un elemento como el antimonio, que presenta 5 electrones en su capa de valencia. En este caso, se tendría un material cuyas impurezas tienen electrones energéticamente cercanos a su banda de conducción. Por lo tanto, se espera que el material dopado cuente con más electrones en su banda de conducción, aumentando así la conductividad del material. Como las impurezas de antimonio otorgan electrones al material, decimos que tenemos impurezas de tipo donante. Por otra parte, al aumentar el número de portadores de carga negativos en el material (electrones) nos referimos a este como un semiconductor de tipo-n [14].

Por otra parte, se puede dopar al semiconductor puro con impurezas de un elemento que tiene menos electrones en su capa de valencia. Por ejemplo, al dopar un semiconductor de germanio con impurezas de galio, se estarían proporcionando niveles energéticos vacíos que pueden ser ocupados por electrones del semiconductor. Esto generara huecos en el semiconductor, i.e. más portadores de carga positivos, lo cual aumentaría conductividad del material. En este caso, se habla de impurezas aceptoras y el semiconductor sería de tipo-p [13].

En la **Figura 2**, se esquematiza cómo los semiconductores dopados con impurezas donantes poseen un mayor número de portadores de carga negativos, por eso se les llama de tipo-n. Por otra parte, los materiales tipo-p están dopados con impurezas aceptoras lo que aumenta el número de huecos, i.e. portadores de carga positivos.

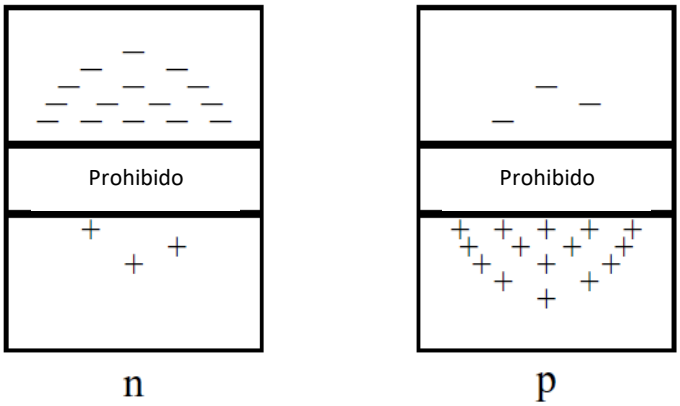


Figura 2: Esquema de bandas con diferencia entre un semiconductor de tipo-n y de tipo-p. [13], [14]

1.2 Estado del arte

El uso de materiales semiconductores recobra su importancia desde 1782 cuando el término "semiconductor" fue utilizado por primera vez por Alessandro Volta, y la primera observación documentada sobre el efecto producido por 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; lo cual era distinto al comportamiento de la resistencia en los metales [12]. Estos materiales a temperatura baja poseen una conductividad muy baja así mismo, a temperatura ambiente aumenta su conductividad de forma notable.

Por lo anterior, es esperado que cuando la temperatura sea suficientemente alta, la agitación térmica promueve electrones de la banda de valencia, dejando huecos en ésta. Con lo que se puede deducir que si aumenta la temperatura aumenta la conductividad, ya que habrá cada vez más electrones con energía suficiente para saltar a la banda de conducción de forma directa o con la ayuda de otras partículas o excitaciones elementales [13].

Los semiconductores son fundamentales para la electrónica moderna, pues su uso en transistores, circuitos integrados, celdas solares, diodos emisores de luz [LED`s], puntos cuánticos [20] permiten el avance en el desarrollo de dispositivos más rápidos, eficaces y con un consumo de energía más bajo. Algunos materiales como el Ge, Si y GaAs han permitido dicho desarrollo, sin embargo, como lo menciona Gustavo Grinblat *"Ni el Si ni el GaAs (con anchos de banda en el infrarrojo) son semiconductores con propiedades físicas apropiadas para aplicaciones en electrónica transparente, de alta temperatura, alta potencia, o fotoemisión en el rango UV-azul*

(rango óptimo de frecuencias para generar luz visible de cualquier color)" [20]. En esta situación, otros compuestos como GaN y ZnO brindan al estudio de materiales semiconductores un panorama más amplio para ser aprovechados en la creación de dispositivos optoelectrónicos provechosos por su alta velocidad, por ejemplo diodos láser y circuitos integrados.

Actualmente, existen temas de investigación relacionados con la espintrónica centrados en el estudio de los semiconductores magnéticos diluidos (DMS, por sus siglas en inglés), donde se incluye una fracción muy pequeña de átomos magnéticos en una matriz semiconductora lo que permite que dicha estructura de bandas de material permanezca inalterada [21]. Particularmente, el ZnO como compuesto semiconductor ha sido estudiado por su dopaje con algunos elementos de transición como el Co, Mn y Ni. Estos sistemas de acuerdo a algunos resultados teóricos, deberían presentar ferromagnetismo a temperatura ambiente. Sin embargo, desde el punto de vista experimental, los resultados reportados en la literatura aún no son concluyentes [22].

El óxido de zinc es uno de los compuestos óxidos básicos inorgánicos, químicamente estable, no tóxico e históricamente más empleado por el hombre [23]; por lo tanto, es necesario identificar a través del estudio de sus propiedades la potencialidad y los posibles avances en el desarrollo de sistemas a nivel tecnológico.

En consecuencia, investigaciones realizadas han demostrado que el dopaje puede cambiar las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales del ZnO. Según un estudio realizado por el grupo Zheng-bin Gu et al. [24], se prepararon películas de ZnO (Mn, Co) co-dopadas sobre sustratos de zafiro (0001); el método consistió en la generación de un plasma que se obtiene al generar una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo. Se utilizó argón como gas de trabajo y el flujo total de gas fue de 25 sccm. Se encontró que las películas co-dopadas presentaban un valor para la brecha de energía prohibida o "gap" relativamente pequeña, que suele ser alrededor de 3,0 eV. En comparación con la brecha de energía prohibida de las películas de ZnO, sin ningún átomo usado como impureza, ésta es equivalente a 3,22 eV [25]; de igual manera, los resultados encontrado mostraron de manera concluyente un aumento de la banda si se introducen en la matriz del ZnO iones Mn^{2+}, mientras que el dopaje de iones con Co^{2+} en la película de ZnO dió lugar a una disminución de la energía asociada al "gap", mostrando así la dependencia del contenido del dopante que se agrega a la muestra.

Adicionalmente, en este estudio el desplazamiento al rojo de la brecha de banda indica una mayor interacción de intercambio de espín en las películas de ZnO:Mn y ZnO:Co. Además de los fonones anfitriones del ZnO, existen cuatro modos vibracionales adicionales a 276,6, 525,6, 634,6 y 643,9 cm^{-1} en los espectros Raman de las películas, sin embargo, el origen del modo de vibración de $634{,}6\ cm^{-1}$ no quedó claramente identificado [24].

Así mismo, Y.M Hu at al. [26] usaron la técnica de co-sputtering por magnetrón utilizando películas de ZnO sin dopar sobre sustratos de óxido de aluminio Al_2O_3. Por medio de los patrones

de difracción de DRX se comprueba que las películas de ZnO mostraron composiciones estructurales de tipo wurtzita, lo que implica su alta pureza, por característica propia.
En la actualidad el ZnO es de vital importancia para analizar los posibles cambios a los que se puede orientar con la técnica de “Sputtering” y las aplicaciones en las que puede ser implementado como en la elaboración de dispositivos optoelectrónicos basados en la unión pn [27].

La técnica de co-“Sputtering” es un método de síntesis muy usado para el depósito de materiales elementales, compuestos binarios, ternarios, cuaternarios, sistemas con estructuras basadas en dispositivos de aplicación optoelectrónica, entre otros [27], [28], [29]. A partir de la síntesis por pulverización catódica, es posible fabricar materiales puros y/o con niveles de impurezas deseables, que permitan estudiar el efecto en la incorporación de estos átomos en sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas, químicas, electrónicas, morfológicas [27], [28], [30], [31], [32], [33]. El depósito por “Sputtering” es uno de los métodos más populares para hacer películas de Oxido de Zinc y posee un alto potencial para el depósito de este compuesto [1].

En este sentido, películas de ZnO dopadas con Magnesio y Fluor, fueron depositadas por la técnica de “Sputtering” entre una temperatura ambiente y 200 ºC. Se encontró que la introducción de pequeñas cantidades de elementos como el Mg y el F no generan cambios en su estructura wurtzita hexagonal orientada en el plano (002) de ZnO pero si se evidenció una mejora en la cristalinidad y en las propiedades optoelectrónicas al aumentar la temperatura del sustrato [34]. Del mismo modo, se realizaron otros estudios que comprueban que las películas de ZnO que se dopan con Al por el método de pulverización catódica se orientaron en el plano (002) alcanzando una resistividad de 0,1 Ω cm, lo que permite analizar un gran potencial para aplicación en sensores [35].

Las propiedades físicas y químicas del ZnO necesitan ser controladas durante la síntesis del sistema “Sputtering” pues el crecimiento de las películas de ZnO es influenciado por esta radiación de partículas energéticas presentes en el plasma. Por lo anterior, si se mantienen bajo control las propiedades de depósito (potencia de los blancos usados como base para el depósito, la presión de trabajo, la temperatura del sustrato, el tiempo de síntesis, etc), se entenderá la influencia los parámetros en la estructura de las películas de ZnO y la relación entre estas propiedades y los parámetros del sistema “Sputtering” [36].

A continuación, se presentarán otras investigaciones que utilizan nanopartículas de ZnO dopadas con Co/Mn pero lo realizan con métodos diferentes para recoger información en la variación de propiedades ópticas, morfológicas, magnéticas y estructurales.

Las cualidades del ZnO por ser un semiconductor con propiedades potenciales para diversas aplicaciones han sido estudiadas con intereses particulares, uno de ellos es analizar lo que ocurre cuando se dopa con dos elementos, Co y Mn, en el primer caso las investigaciones [30], [37], [38] muestran que al dopar películas de ZnO con Co, exhiben un comportamiento cristalino, las

técnicas de análisis como la espectroscopia de Raman confirman la estructura hexagonal de wurzita, una forma esférica de los granos con un tamaño mínimo de 53 nm y transmitancia óptica superior al 70% y se utiliza como electrodo transparente en pantallas planas [38].

De forma semejante, si las películas de ZnO cambian con el Co, también ocurrirá al ser dopadas con Mn, en este último caso en la literatura se ha reportado que por medio del método de evaporación térmica [39] se dopa el ZnO haciendo un recocido a diferentes temperaturas, demostrándose que en las capas de la muestra hubo presencia de oxígeno y Mn, así mismo se comprueba que la temperatura del recocido si altera la morfología de las películas, pues a una temperatura de 500 ºC aparecieron nanoagujas, información que reveló variaciones en las propiedades estructurales y morfológicas de la muestra [39].

En la **Figura 3** se muestran los espectros de transmisión óptica de las láminas delgadas de ZnO-Mn crecidas y recocidas a 300, 400 y 500 °C. Estos espectros se obtuvieron variando la longitud de onda en el rango de 200-1000 nm. Se reporta que la transmitancia cae bruscamente en la región UV debido a la absorción fundamental [33]. Por lo tanto, la transmitancia de las películas crecidas es inferior al 7% para todas las longitudes de onda, lo que significa que las películas son prácticamente opacas. Sin embargo, la transmitancia aumenta bruscamente hasta alcanzar valores entre el 72 y el 77% con el recocido.

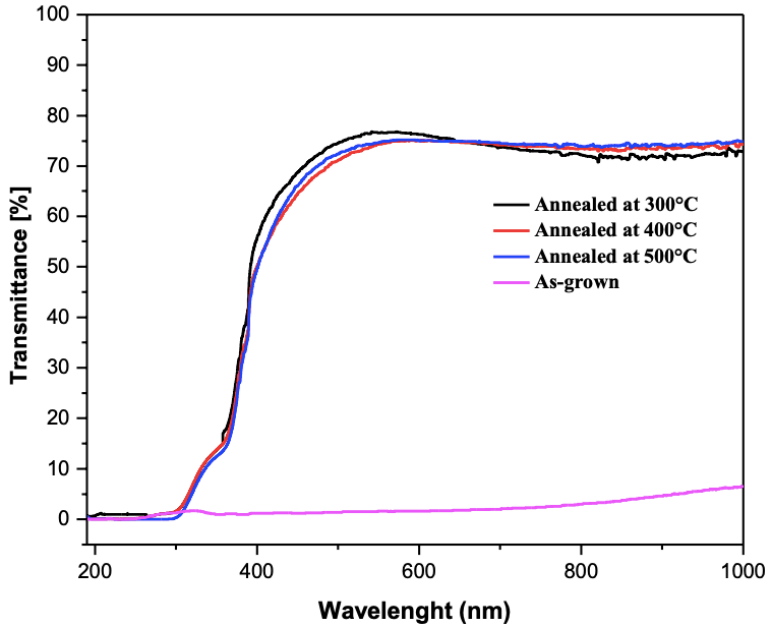


Figura 3: Espectros de transmitancia óptica de las láminas delgadas de ZnO-Mn crecidas y recocidas. [33]

En el trabajo de Darshan Sharma [40] se presenta un panorama completo con el uso de nanopartículas de ZnO puro y de ZnO co-dopado con Co/Mn por el método de co-precipitación. Este método, considerado dentro de los métodos de síntesis química, permite disolver un elemento soluble durante la formación de un precipitado. A partir de los estudios realizados por el grupo de

Darshan Sharma [40] se encuentra que la estructura wurtzita hexagonal es posible su formación en un estado del material sin impurezas; esto se comprobó a través del refinamiento Rietveld de los datos generados por las medidas de difracción (XRD, por sus siglas en inglés) [40].

Así mismo, en las propiedades ópticas de las muestras, se reporta a partir de las medidas de espectrofotometría, que los espectros de absorción evidenciaron una disminución en la banda energética óptica a medida que la concentración de Mn disminuye. En la **Figura 4** se muestran los espectros de absorción de las muestras y las correspondientes bandas de energía óptica estimadas, respectivamente. Los picos de absorción se observan en torno a 376 - 379 nm.

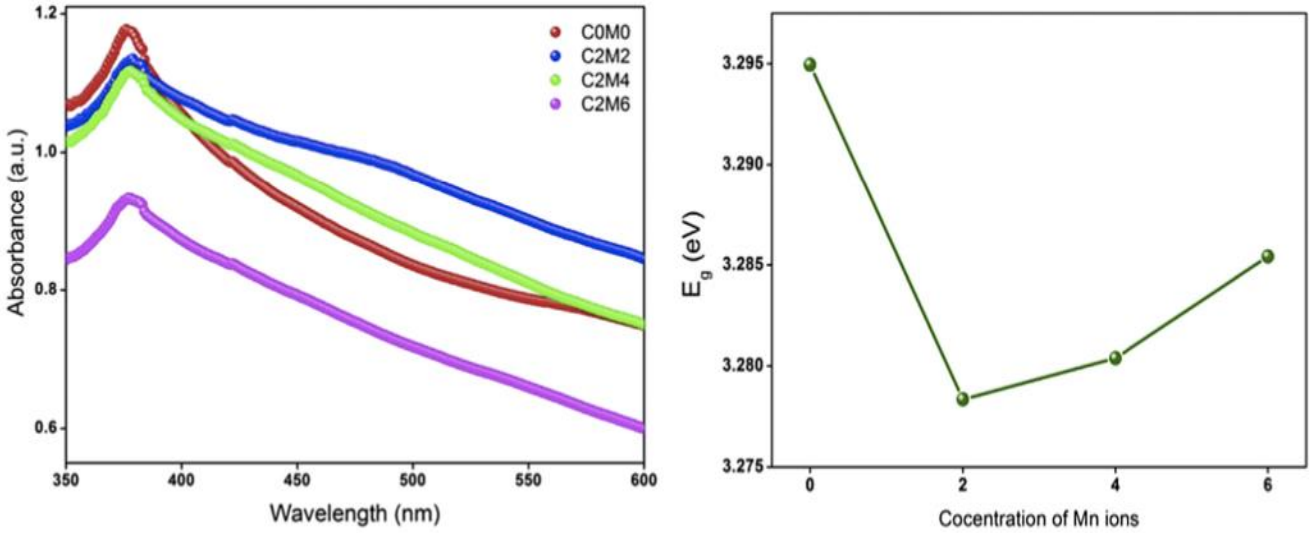


Figura 4: (a) Espectros de absorción (UV-Visible) y (b) diagrama de la banda de energía óptica estimada de la muestra de ZnO puro y codopado con Co/Mn. [34]

Por otra parte, M. Nirmala [41] menciona el uso de nano polvos de ZnO puros y dopados con Mn/Co que se sintetizaron mediante el método de plasma térmico DC. Las muestras realizadas se estudiaron mediante varios métodos: XRD, SEM, EDX, UV-Vis y PL (Fotoluminiscencia); de acuerdo a los resultados de XRD en las muestras se confirma la estructura wurtzita hexagonal característica del ZnO en condiciones estables; se observó que a medida que aumenta la temperatura para el recocido (proceso de tratamiento térmico utilizado para reducir la dureza, aumentar la ductilidad y ayudar a eliminar las tensiones internas) el material se vuelve más cristalino, sin embargo, pierde resistencia. Por lo anterior, entre los resultados obtenidos en la investigación se pueden destacar la brecha de banda óptica para el ZnO que disminuye cuando está dopado con Mn y Co, así mismo la intensidad de la fotoluminiscencia debido al incremento de las vacantes de oxígeno.

De manera análoga V.K. Sharma [42] analizó las propiedades estructurales y magnéticas de muestras cristalinas de nanopartículas de ZnO dopadas con metales de transición (Mn, Co) por medio del método de deposición química por vapor (CVD, por sus siglas en inglés), este método consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío (reactor) para

dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada. Se realizó el proceso con diferentes cargas o presiones de argón (Ar), oxígeno (O_2) y nitrógeno (N_2); se comprueba por medio de la técnica de difracción de rayos X y la microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) la composición de ZnO con un tamaño de las partículas en el rango de 15-40 nm y un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente. Los picos de los patrones de DRX se desplazan hacia los ángulos inferiores con el aumento de la concentración de Mn en el material, fundamento que define que las propiedades magnéticas de las muestras dependerán de la carga seleccionada para hacer incidir en el sistema [18].

Finalmente, es importante mencionar que los amplios estudios del ZnO permiten tener un punto de partida y/o referencia para interpretar lo que ocurre con ZnO al sufrir dopaje por metales de transición, aunque las técnicas trabajadas son diferentes al co-"Sputtering" estas nos permiten tener en cuenta las propiedades del material sin impurezas y su comportamiento bajo la incorporación de átomos a manera de dopado.

1.3 Generalidades ZnO

El Óxido de zinc es un compuesto inorgánico conformado por varios elementos, su símbolo químico *ZnO*. A niveles altos de pureza se presenta como un polvo blanco, prácticamente insoluble en agua y alcohol, pero soluble en la mayoría de los ácidos. Naturalmente este compuesto se encuentra en la zincita que es el mineral del *ZnO*; la estructura de la zincita consiste en tetraedros de ZnO_4, todos ellos orientados en una misma dirección, dando lugar a una simetría hexagonal tipo wurtzita. El óxido de zinc, como ya lo hemos mencionado antes, es un material semiconductor transparente tipo II-VI, tiene diversas propiedades tales como: buena transparencia, alta movilidad de electrones, amplio rango de energía donde no existen estados electrónicos *bandgap*, y fuerte luminiscencia a temperatura ambiente.

Además el *ZnO* es un material multifuncional atractivo para uso potencial como diodo emisor de luz, dispositivo de onda acústica superficial, transductor, sensor de gas químico, biosensor, material de ventana para visualización y celdas solares, fotocatalizador, electrónica, optoelectrónica, semiconductores transparentes y tecnología láser [32], [33]. En su estructura el óxido de zinc cristaliza en wurtzita hexagonal y blenda de zinc cubica, tal como se muestra en la **Figura 5**; sal de roca cúbica, blenda cúbica de zinc y wurzita hexagonal.

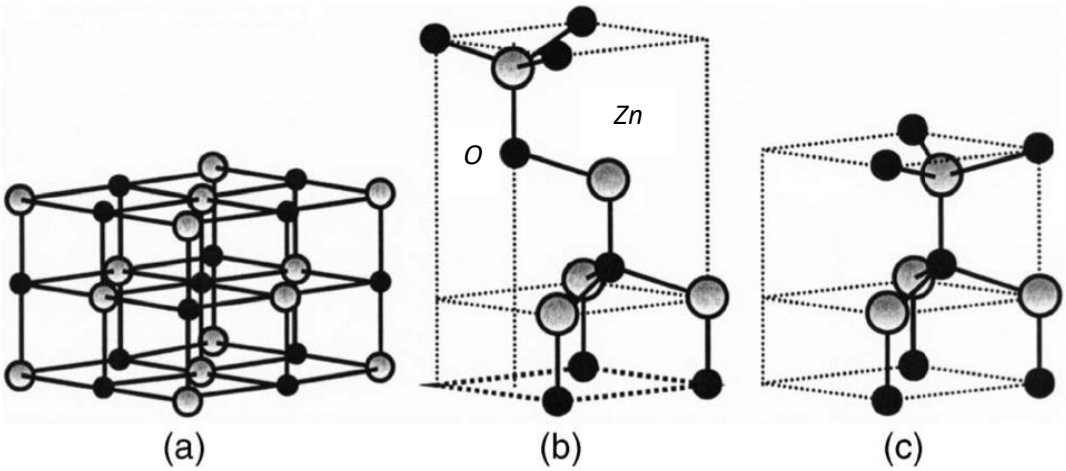


Figura 5: Estructuras cristalinas de ZnO. (a) sal de roca cúbica, (b) blenda cubica de zinc y (c) wurtzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris representan átomos de Zn y las negras representan átomos de O. [13], [49]

La estructura hexagonal tipo wurzita es la estructura más estable a temperatura ambiente del ZnO esto se debe a que la diferencia de electronegatividad entre los elementos oxigeno (3.44) y zinc (1.65), generan un enlace iónico; esta diferencia también provoca una repulsión entre los elementos al formar el enlace, por lo cual se necesita un espacio entre ellos para mantener una neutralidad eléctrica y de esta manera se forma la estructura tipo wurzita [43]. Los parámetros de red de ésta estructura son a= 0.325 nm, c= 0.52066 nm, en ella los átomos de zinc se encuentran rodeados por los de oxígeno en un arreglo casi tetragonal [43].

El *ZnO* es un óxido semiconductor de la familia II-VI con estructura Wurtzite que posee un borde de absorción directo cuya energía del *bandgap* usualmente reportada es de alrededor de 3.3 eV [44]. También se han reportado valores de 3.1 y 3.4 eV entre otros [31]. Los valores más bajos suelen asociarse a estados de defectos rasantes mientras que, como es un semiconductor se le puede encontrar generalmente como semiconductor tipo-n [31].

En la **Figura 5** se muestran las estructuras cristalinas del *ZnO* notando que por cada átomo de oxígeno existente en el compuesto existe un átomo de zinc, el *ZnO* en fase zincblenda solo es estable cuando su crecimiento se produce en estructuras cúbicas, mientras que la fase de sal de roca cúbica es una fase metaestable que se forma a presiones del orden de 10 GPa, la red cristalina tipo wurzita tiene un número de coordinación igual a cuatro, esto quiere decir que cada átomo tiene cuatro átomos vecinos en sus regiones más cercanas [45].

Los planos cristalográficos polares formados por iones de zinc y oxigeno con diferentes energías superficiales conducen a una mayor rapidez de crecimiento a lo largo del eje c, formando nanoestructuras de forma alargadas similares a nanobarras (“nanorods”) o nanoagujas (“nanoneedles”). Estas nanoestructuras de ZnO poseen alta área superficial, por lo que, junto con su buena biocompatibilidad y comunicación electrónica, son potenciales candidatos para aplicaciones en biosensores [46].

A continuación se presentan algunas propiedades importantes del ZnO, **Figura 6**:

Propiedad	Símbolo (Unidad)	Valor
Parámetros de red	a(Å)	3,2475-3,2501
	c(Å)	5,2042-5,2075
Temperatura de fusión	T_f(K)	> 2250
Densidad	ρ (kg/m^3)	5675
Entalpía de formación	Δ H (J/mol K)	$6,5 \times 10^5$
Entropía de formación	Δ S (J/mol K)	100
Calor especifico	C_p (J/mol K)	41
Coeficiente de expansión térmica	α_a(K^{-1})	$6,5 \times 10^{-6}$
	α_c (K^{-1})	$3,0 \times 10^{-6}$
Conductividad térmica	λ (W/m K)	0,6
Gap (2K)	E_g(eV)	3,42
Gap (300K)	E_g(eV)	3,35
Energía de enlace excitónica	E_b(meV)	60

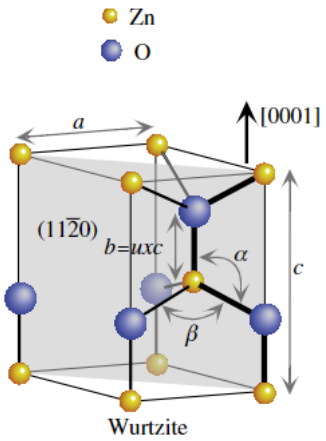


Figura 6: Propiedades estructura Wurzita del ZnO. [47]

Cómo se ha mencionado anteriormente el ZnO es un material promisorio para avances científicos por tener diferentes propiedades puede ser funcional como emisor de luz ultravioleta (UV) y como posible dispositivo utilizando efectos excitónicos, inclusive a temperatura ambiente, es un semiconductor transparente atractivo para posibles aplicaciones novedosas en circuitos integrados de electrónica transparente [48].

1.3.1 Propiedades Ópticas

La manifestación de las propiedades ópticas del óxido de Zinc (ZnO) empezaron a ser estudiadas desde 1950 donde se observaron espectros con emisiones en el visible [49], el ZnO presenta propiedades de transparencia en casi todo el espectro (desde 350 nm hasta 1000 nm) es altamente transparente, pues su transmitancia alcanza valores del 80% en la región del espectro.

Un ejemplo de ello es mostrado en la **Figura 7**, el espectro de transmitancia en el rango de 300 a 1200 nm, para las películas delgadas de TiO_2, SnO_2 y ZnO depositadas por spray-pyrolysis. Se observan, en todos los casos, valores de transmitancia por encima del 70%, y oscilaciones debidas a la interferencia por reflexión en la interfase sustrato – muestra [50].

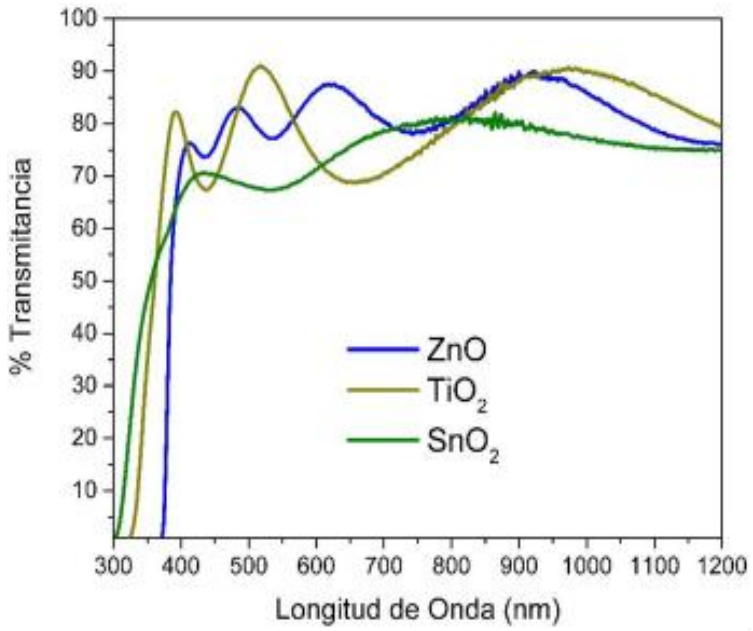


Figura 7: Espectros de Transmitancia correspondientes a películas delgadas de ZnO, TiO2 y SnO2. [50]

Además el ZnO posee un índice de refracción de 2.05, característica predominante para la fabricación de dispositivos ópticos [2].

Ahora bien, los fotones que interactúan con el ZnO pueden ser absorbidos, transmitidos o reflejados. La porción de luz que es absorbida, es aquella que se encuentra en el rango de su banda prohibida "gap". Para un semiconductor existen distintos tipos de absorción, los cuales están en función de la energía del fotón incidente y de las características del material [51].

Al incidir un fotón en un material semiconductor, el fotón puede ser absorbido para permitir la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción; en la **Figura 8** se muestran dos formas de clasificar dichas transiciones:

- Donde el máximo de la Banda de Valencia coincide con el mínimo de la Banda de Conducción, y el vector de onda k permanece con el mismo valor. A esta interacción se le denomina Transición DIRECTA.

- Donde el máximo de la de la Banda de Valencia no coincide con el mínimo de la Banda de Conducción, y el vector de onda k tendrá un valor diferente. Por lo tanto, a esta interacción se le denomina Transición INDIRECTA.

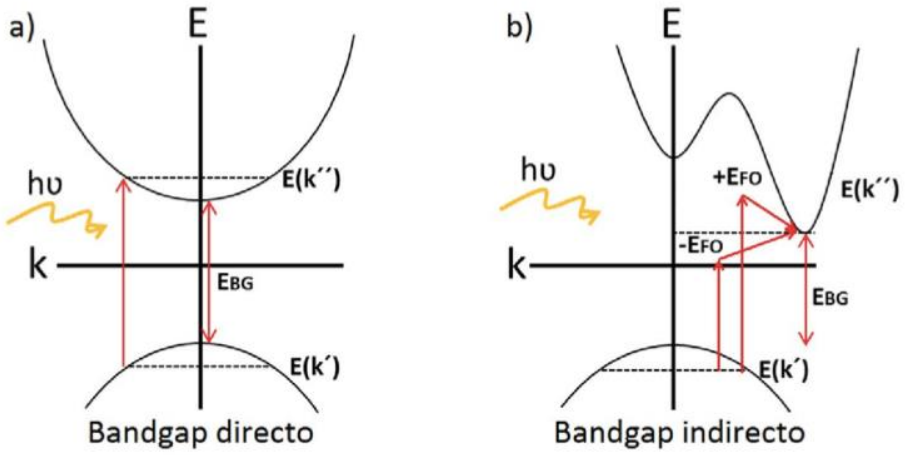


Figura 8: Esquema de los procesos de absorción de un semiconductor de *"Bandgad"* (a) Directo y (b) Indirecto. [49]

Para el caso del ZnO en la literatura se ha reportado que es un semiconductor de Bandgap directo de 3,3 eV.

1.3.2 Propiedades Morfológicas

El ZnO es un material muy variable, debido a su estructura cristalina tetraédrica, debido a su estructura Wurzita, puede ser procesado en diferentes morfologías.

Este material tiene un gran interés tecnológico en estructuras de baja dimensionalidad, conocidas como nanoestructuras. Se pueden obtener múltiples tipos de estas nanoestructuras en forma de nanopartículas, nanohilos, nanofibras, nanotubos, U. Karlsruhe te. al. [52] reportaron la obtención de nano varillas de este material que emiten luz visible al ser excitadas con una fuente láser en el rango del ultravioleta, éstas nanoestructuras pueden aplicarse en proyectos y dispositivos que necesiten nanoláseres en el ultravioleta debido a sus propiedades ópticas [52].

1.4 ZnO Dopado

Como se mencionó en la sección 1.2 Estado del arte, el ZnO es un buen candidato para obtener DMS que presenten propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente, es por ello que existen reportes científicos sobre algunos cambios en la matriz semiconductora del ZnO alterando sus propiedades estructurales, ópticas y magnéticas de acuerdo a la impureza agregada y la concentración de la misma.

Óxido de Zinc dopado con Co

Al dopar ZnO con Co, este compuesto (ZnO:Co) presenta propiedades físicas como un "gap" de energía grande, estructura electrónica favorable para los defectos de red, movilidad electrónica

aceptable, alta pureza, entre otras. Además, este tipo de semiconductores presentan ventajas sobre las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas, ya que hacen que el compuesto sea de bajo costo y de fácil procesamiento, lo cual explica su gran éxito en la producción a gran escala de dispositivos electromecánicos y semiconductores. [53]

Además de lo mencionado, el ZnO:Co no genera grandes cambios en su estructura cristalina, contrario a lo que ocurre con algunas otras propiedades que en gran medida presentan cambios importantes, [54] algunos de ellos se reportan en la literatura:

- Por el método de síntesis Sol-gel con concentraciones entre 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08 y 0.1 % de átomos de Co se encuentra una disminución de la brecha de banda a medida que aumenta el contenido de Co debido a las interacciones de intercambio entre los electrones d de los iones Co^{2+} que sustituyen a los iones Zn^{2+} y los electrones s y p del ZnO, así mismo los parámetros de red a y c, junto con el volumen de celda disminuyen con el aumento de la concentración del dopaje. En este caso, el tamaño del cristalito aumenta con el contenido de Co [55].

- Por el método de síntesis de Co-precipitación de dopaje 0, 1, 3, 7 y 10 % se encuentra una disminución de a, c y el volumen de celda con la concentración de Co, no se observaron clúster de Co, ni de óxidos de cobalto. El tamaño del cristalito crece con el aumento del dopaje y la Brecha de banda decrece con el contenido de Co, a causa de defectos creados por el Co dentro del ZnO [56] Así mismo por dicho método Co-precipitación de dopaje 0, 0.05, 0.10 y 0.15 %, se corrobora [57] no se formaron fases secundarias. Los parámetros a, c y el volumen de la celda aumentan con la concentración de Co. El tamaño del cristalito disminuye con el dopaje [55].

- A su vez por el método de Combustión asistida por microondas con un dopaje 0, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 %, no se observó fases binarias (cobalto metálico, oxido de cobalto) o aglomeraciones. Se genera un aumento de a, c y el volumen de celda con la cantidad de Co, por lo que la brecha de banda disminuye con la cantidad de Co adicionada debido a los cambios en los parámetros de red. De manera similar el tamaño del cristalito se incrementa con el aumento del dopaje [58].

Óxido de Zinc dopado con Mn

Al dopar ZnO con Mn, este compuesto (ZnO:Mn) muestra un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente; este comportamiento es visible en materiales DMS semiconductores diluidos cuando el manganeso cumple condiciones de bajas concentraciones y otras adicionales.

Es por esto que el ZnO dopado con Mn se clasifica como un semiconductor extrínseco tipo-N, con el electrón como portador de carga mayoritario. La calidad de las películas mejora con el incremento de la temperatura del sustrato pero el ferromagnetismo disminuye, los patrones de difracción indican que la estructura tipo wurtzita del ZnO se conserva [59]. La adición de iones

de Mn no altera la estructura del ZnO. En la fabricación de películas delgadas, la intensidad del pico de difracción crece y la banda prohibida disminuye ($E_g = 2{,}83\ eV$, para un espesor de $170\ nm$) con el aumento del espesor. En cuanto a la resistividad eléctrica, se identifica un espesor óptimo de 479 nm, presentando la resistividad más baja, igual a $2{,}1\times10^{-4}\ \Omega$ cm; igualmente, se reporta una transmitancia relativamente alta por encima del 84% en el rango visible. [60]

1.5 Método de Síntesis

1.5.1 Películas Delgadas

Las películas de ZnO tienen muchas aplicaciones para diferentes dispositivos electrónicos, incluyendo sensores, transductores, diodos, dispositivos emisores de campo, sensores de gas y electrodos transparentes [59]. Las películas delgadas de ZnO, por ejemplo, se pueden depositar sobre un sustrato empleando varias técnicas como la MBE (Molecular Beam Epitaxy), PLD ("Pulse Laser Deposition"), la MS ("Magnetron Sputtering") y la ALD ("Atomic Layer Deposition")

Estas películas pueden fabricarse con diferentes técnicas en donde cada una de ellas ofrece la posibilidad de sintetizar el material en diversas formas como grandes cristales, estructuras epitaxiales, películas delgadas y gruesas, así como nanoestructuras y nanopartículas [61].

A continuación se presentan algunos métodos de síntesis utilizadas para la fabricación de películas delgadas.

1.5.2 Método Sol-Gel

El proceso sol-gel es un método más del tipo químico (método químico húmedo) para la síntesis de nanoestructuras, especialmente nanopartículas de óxido metálico. En este método, el precursor molecular (generalmente alcóxido metálico) se disuelve en agua o alcohol y se convierte en gel por calentamiento y agitación por hidrólisis/alcohólisis. Dado que el gel obtenido del proceso de hidrólisis/alcohólisis está húmedo o húmedo, debe secarse utilizando los métodos apropiados en función de las propiedades deseadas y la aplicación del gel, así como se muestra en la **Figura 9**. [62]

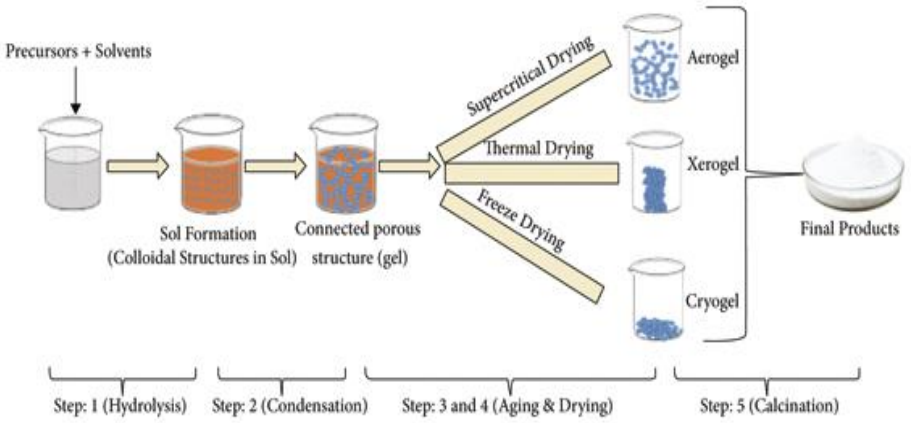


Figura 9: Visión general de los tipos de procesos que se pueden realizar mediante el método sol-gel y los productos derivados de ellos.[62]

1.5.3 MBE (Molecular Beam Epitaxy)

En el crecimiento cristalino de materiales semiconductores, la epitaxia por haces moleculares (MBE, "*molecular beam epitaxy")* permite el crecimiento de capas cristalinas con control del espesor a nivel de la monocapa atómica (ML, *monolayer*) y la fabricación de estructuras avanzadas para el estudio de la física de semiconductores en la escala nanométrica [63].

Las películas epitaxiales de ZnO se crecen empleando la técnica MBE. Esta técnica requiere de una atmósfera de ultra alto vacío ($10^{-8}\ a\ 10^{-12}\ Torr$) y elementos ultra puros (con una pureza de 99,999 % a 99,99999 %). En el caso del ZnO, el Zn se ubica en un crisol el cual se calienta para generar a ́tomos libres de Zn, mientras que el O se genera de forma remota a través de un plasma de oxígeno [2]. En la **Figura 10** se presenta las diferentes maneras en las que se puede depositar el material en el sustrato con la técnica de MBE.

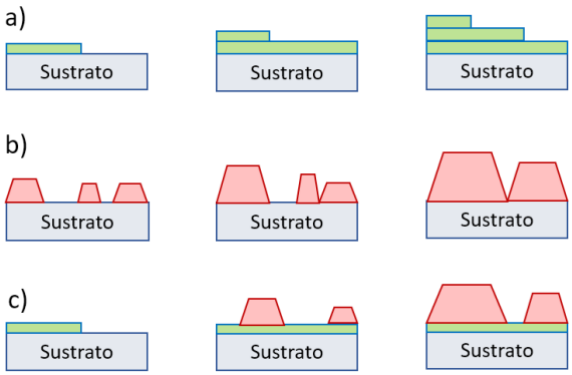


Figura 10: Diagrama esquemáticos de las tres técnicas de crecimiento en MBE. a) Crecimiento por capa a capa. b) Crecimiento en modo isla. c) Crecimiento Stranski-Krastanov [2]

1.5.4 Pulverización Catódica *"Magnetrón Sputtering"*

Una de las configuraciones de pulverización catódica más usadas es el "magnetrón Sputtering", en la cual aplica un campo magnético cerca al blanco para concentrar los electrones de la cámara de pulverización en dicha región y con el alto flujo de electrones se genera un plasma de alta densidad desde el cual se puedan extraer los iones que realizan posteriormente la pulverización del blanco, incrementando así las velocidades de deposición y de pulverización. La pulverización catódica con magnetrón es un método bastante exitoso en la producción de películas de alta calidad y pureza a una velocidad de deposición razonable, por lo que su uso comercial ha sido ampliamente extendido desde su desarrollo a mediados de la década de 1970 [64], [65].

El depósito por la técnica de "Magnetrón Sputtering" es uno de los métodos más usados para hacer películas de ZnO y posee unas características fundamentales que atrae a varios investigadores algunas de ellas son: excelente desempeño, control en las propiedades del depósito, reproducibilidad en la síntesis sin impacto que afecten al entorno.

El método de pulverización catódica consiste básicamente en el bombardeo con iones sobre un material o blanco conocido comúnmente como "*target"* (termino atribuido al material usado para la síntesis en este sistema) a partir de una descarga eléctrica para la producción de plasma dentro de una cámara en condiciones de vacío. La condición de uso de un gas inerte dentro de la cámara crea un ambiente necesario en ausencia de oxígeno que, dada la condición de polarización con un potencial aplicado, permite interactuar con el material o blanco a manera de ataque, lo que produce el desprendimiento de átomos y su disposición sobre algún tipo de sustrato [1].

Manteniendo bajo control las propiedades de depósito, entenderemos la influencia de los parámetros en la estructura de las películas de ZnO y la relación entre estas propiedades y los parámetros de "Sputtering". Por lo general, en la técnica se utiliza Argón (Ar) para realizar los depósitos como gas que bombardea los iones, esto es debido a su bajo costo. Aunque se utilice Argón como gas fundamental, es importante tener en cuenta que también se puede hacer uso de otros gases tales como: Helio (He), Neón (Ne), Xenón (Xe), Krypton (Kr) y Radón (Rn) para la preparación de la técnica.

Ahora bien, en la activación del sistema se necesita tener en cuenta parámetros claros en el depósito, esto debido a que la implementación de un campo magnético dentro de la máquina permite controlar los parámetros de síntesis en la preparación de las muestras; lo anterior debido a que se contiene plasma en un espacio pequeño de la cámara tal como lo muestra la **Figura 11**, este esquema representa los elementos que intervienen en la pulverización catódica o "sputtering".

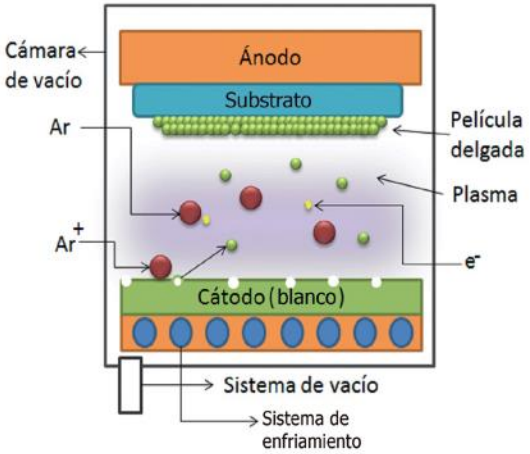


Figura 11: Esquema de la cámara y los elementos presentes en la etapa de Pulverización catódica.

Así mismo, el campo magnético introducido en sistemas tipo "magnetrón" hace que los electrones secundarios emitidos por el cátodo en cada colisión describan trayectorias helicoidales, que permiten un aumento en el ataque o interacción sobre la superficie de los blancos, en comparación con el sistema "*Sputtering"* tipo diodo o sin campo magnético. A esta configuración se le conoce como "*Magnetron Sputtering*" o "*magnetron co-sputtering*" dependiendo de la cantidad de blancos posicionados dentro del sistema y dispuestos para realizar el ataque en la superficie [1].

Este sistema permite tener una condición de prevacío y alto vacío para dar calidad al ejercicio experimental realizado; después de alcanzar la presión base, se puede comenzar la etapa de depósito, donde un gas ionizante, en este caso argón, fluye dentro de la cámara. Aquí se debe tener en cuenta la presión de trabajo establecida para poder iniciar con el proceso, en nuestro caso se define como el valor $2{,}5\ x10^{-2} Torr$ (este valor fue establecido con anterioridad en la calibración del equipo y puesta a punto para los procesos de síntesis desde sus inicios); es con está presión con la que se hace la síntesis del material que previamente ha sido ubicado dentro de la cámara.

2. Técnicas de Caracterización Involucradas

En este capítulo se presentan algunos conceptos básicos de las técnicas de caracterización utilizadas en el estudio de las muestras preparadas, la Espectrofotometría (UV-Vis-NIR por sus siglas en inglés) empleada para la caracterización de las propiedades ópticas de las nanoestructuras del ZnO sintetizadas, otras como la Microscopía de Fuerza Atómica y Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) para caracterizar las propiedades morfológicas del material. Así mismo, se menciona la técnica de difracción de rayos X (X Ray Diffraction, XRD por sus siglas en inglés) para entender la estructura cristalina del material.

2.1 Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas de los materiales son de gran importancia para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas y científicas; son la respuesta al comportamiento del material al hacer incidir radiación electromagnética, principalmente en el espectro visible.

2.1.1 Espectrofotometría UV-Vis NIR

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica que permite obtener algunas propiedades ópticas de materiales en películas delgadas a través de los espectros de absorción, transmisión y/o reflexión, como son para este caso: el índice de refracción del material, la energía de band gap (E *gap*) del semiconductor y la energía de Urbach (Eu) [66]. En el ejercicio de encontrar las propiedades ópticas de cada material es necesario hacer incidir un rayo de luz sobre la muestra que se analizará, la intensidad de la luz incidente puede ser reflejada, absorbida o atravesar la muestra, que es lo que se denomina como *transmitancia*.

Si bien aunque la interpretación de los resultados de cada material da las características del mismo pueden ser potencialmente importantes para algunos avances tecnológicos como son los fibras ópticas, detectores ópticos, los dispositivos de grabación, lectura y almacenamiento ópticos, entre otros.

Las propiedades ópticas del material analizado dependen la longitud de onda incidente λ, en un el rango Ultra Violeta – Visible e Infrarrojo Cercano (UV-Vis-NIR por sus siglas en Inglés). La espectrofotometría UV-Vis-NIR utiliza haces luminosos de diferentes longitudes de onda seleccionadas por medio de un filtro o monocromador y estudia el comportamiento de la muestra al ser iluminada con la longitud de onda seleccionada en el intervalo del Ultra Violeta al Infrarrojo Cercano pasando por el espectro Visible [67].

Para este trabajo se toman como base los resultados de la medición de la transmitancia espectral, medida que se obtiene a partir de la cantidad de luz que pasa a través de la muestra y la información cuantitativa de las propiedades reflectantes y transmisivas del material. Los valores de transmitancia generalmente se informan como un porcentaje, comparando la relación entre la luz que llega al detector y la luz incidente que entra en la muestra. Una muestra que es perfectamente transparente transmite toda la luz (100% T); una muestra completamente opaca no transmite nada de la luz (0% T) [68]. Por tanto, la disminución en la intensidad de la luz trasmitida es proporcional a la intensidad de la luz incidente y al espesor de la muestra.

La espectrofotometría UV-Vis-NIR utiliza la Ley de Beer-Lambert para obtener la determinación de absorbancia y transmitancia de la muestra a estudiar, utilizando la siguiente expresión:

$$A = -\log \frac{I}{I_o} = -\log T \qquad \textbf{(2-1)}$$

Donde I_o es la intensidad de luz incidente e I es la luz que atraviesa la muestra a estudiar así como se muestra en la **Figura 12**.

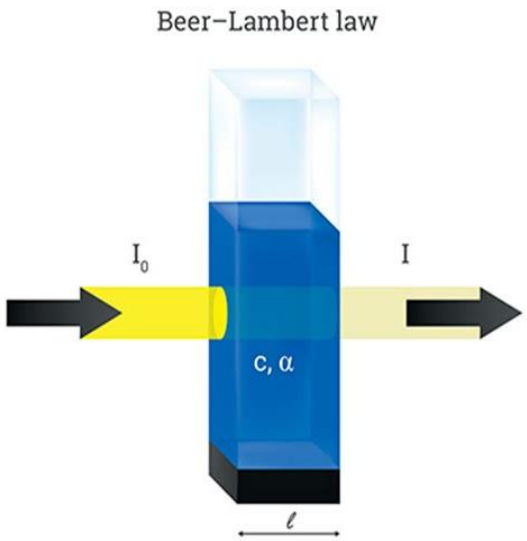


Figura 12: Esquema de la interacción de la radiación con la materia evidenciando la Ley de Beer-Lambert. [98]

- **Método Swanepoel (ANEXO A)**

Para la determinación de las propiedades ópticas, el método presentado por R. Swanepoel puede ser usado para calcular el espesor, el índice de refracción y la brecha de energía prohibida óptica *gap* de películas delgadas sobre sustratos transparentes utilizando datos de transmisión. [69] Este método consiste en el análisis de las medidas experimentales de la transmitancia de la muestra en función de la longitud de onda para conseguir las expresiones que permitan establecer el valor de las constantes ópticas del mismo, el índice de refracción (n) coeficiente de absorción (α), espesor de la muestra (d) y el ancho de brecha prohibido Gap (E_g).

Este método (Swanepoel 1983), basado en el modelo teórico para el Silicio amorfo α-Si: H de Clark (1980), toma como referente inicial una película delgada sobre un sustrato transparente; dicha película tiene un espesor d y un índice de refracción complejo $n = n - ik$, en el que n corresponde al índice de refracción y k al coeficiente de extinción **Figura 13** [70].

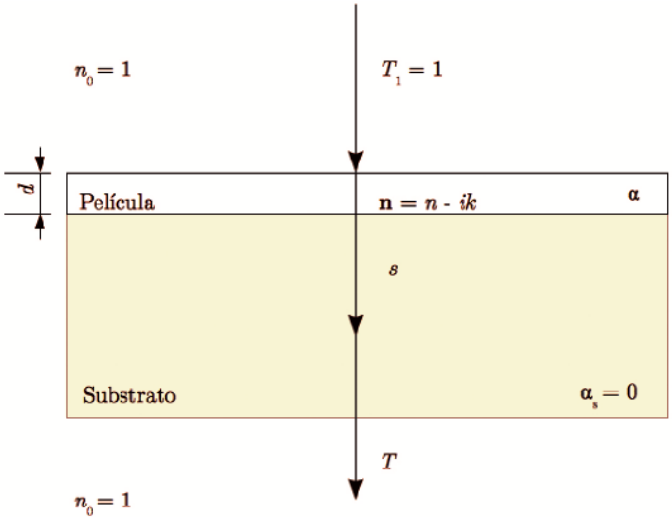


Figura 13: Sistema completo de la película delgada. [70]

Ahora bien, el estudio de las propiedades ópticas requerirá de la interpretación que se haga a los datos de acuerdo con el material utilizado, tomando el índice de refracción en su forma más habitual descrita por la relación compleja $\eta = n - ik$, de ahí n corresponde al índice de refracción, k al coeficiente de extinción que se puede expresar en términos del coeficiente de absorción α, considerando λ como la longitud de onda.

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad \textbf{(2-2)}$$

A continuación se presenta el espectro de transmitancia definido en las regiones de alta, media-baja y cero absorción. De acuerdo a la **Figura 14** en la parte transparente el coeficiente de absorción es cero, la transmisión se encuentra determinada por n y s a través de las reflexiones múltiples. [70]

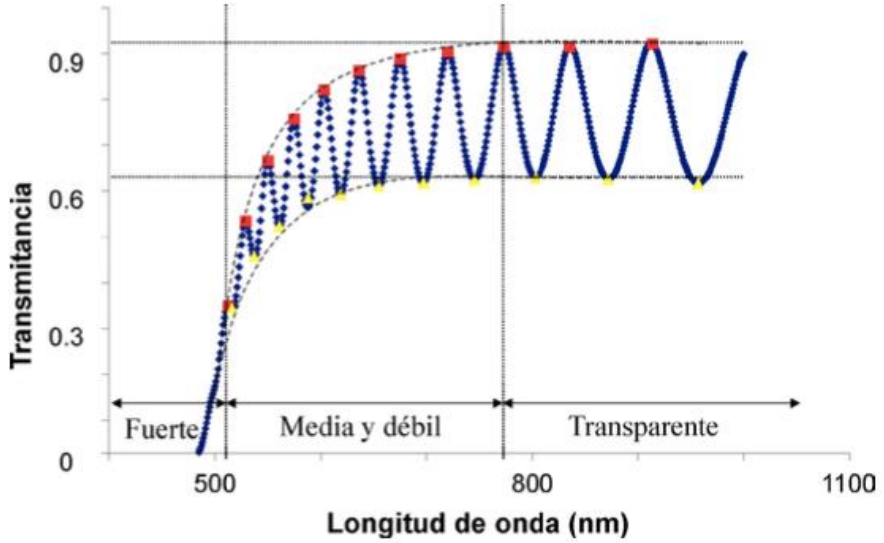


Figura 14: Espectro de transmitancia con franjas de interferencia. [70]

- **Método Bhattacharyya (ANEXO B)**

El cálculo de las constantes ópticas a partir de la longitud de onda de películas delgadas es fundamental para el estudio de las propiedades del material y sus posibles aplicaciones, algunos estudios elipsométricos, determinación del grosor de la película d y la información sobre su complejo índice de refracción descrita por la relación compleja $\eta = n - ik$, de ahí n corresponde al índice de refracción, k al coeficiente de extinción es bastante difícil experimentalmente, ya que en la mayoría de los casos prácticos las trazas de transmitancia carecen de franjas de interferencia como se muestra en la **Figura 14**, que generalmente se emplean para determinar el grosor de las películas.[71]

La situación se hace más difícil en el caso de películas delgadas creadas con materiales nanocristalinos, el análisis de dichas películas al no tener franjas para determinar el grosor de la película se da a partir de espectros ópticos; algunos métodos alternativos [72] [73] han mostrado que es posible encontrar n, k y d de películas delgadas si se tiene información relevante como; datos de transmitancia y reflectancia frente a la longitud de onda, una relación de dispersión para el índice de refracción dependiente de la longitud de onda y condiciones especiales como la presencia de franjas en los espectros ópticos de la película delgada. [71]

En este sentido, se propusieron diferentes técnicas numéricas considerando el modelo paralelo de plano homogéneo e isotrópico de película delgada y posteriormente se modificaron teniendo en cuenta la inhomogeneidad y la rugosidad de las películas. [74]

En el método propuesto por Bhattacharyya et al. [71], no se requiere espesor como valor de entrada, sin embargo si se necesita conocer la transmitancia (T) y la reflectancia (R) medida por

el lado donde se encuentra la película. Por lo tanto, el requisito de un modelo teórico efectivo que implicaría la menor cantidad de datos experimentales para producir resultados útiles sigue trabajándose.

Ahora bien, asumiendo que el espectro de transmitancia no posea franjas de interferencia y teniendo en cuenta la evaluación de las constantes ópticas como *n*, *k*, constante dieléctrica junto con el grosor (*d*) a partir de los espectros de transmitancia, se utilizará el método de Bhattacharyya haciendo uso del modelo de Kramers-Kronig (KK) que utiliza un único espectro de transmitancia, no requiere ninguna relación de dispersión para el índice de refracción dependiente de la longitud de onda, lo que lo convierte en una opción superior para calcular las constantes ópticas de las películas delgadas.

A continuación se presenta un método para el cálculo simultáneo de los parámetros ópticos de películas delgadas transparentes junto con su espesor utilizando el enfoque KK [70].

La parte real del índice de refracción, n (λ) de los materiales semiconductores puede relacionarse con el coeficiente de absorción óptica α (λ) y utilizando el modelo KK se puede escribir:

$$n(\lambda) = 1 + \frac{1}{2\pi^2}\int_0^{\infty} \frac{\alpha(\Psi)d\Psi}{1-\frac{\Psi^2}{\lambda^2}} \qquad (2\text{-}\mathbf{3})$$

donde ψ es la variable corrida para la longitud de onda en el rango de longitudes de onda [0, ∞]. El coeficiente de extinción dependiente de la longitud de onda k (λ) puede relacionarse con el coeficiente de absorción igual como se encuentra en la ecuación (2-2) Ahora bien, la parte real e imaginaria de las constantes dieléctricas ($\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$) pueden relacionarse con la parte real del índice de refracción y el coeficiente de extinción como:

$$\varepsilon_1 = n^2(\lambda) - k^2(\lambda) \qquad (2\text{-}\mathbf{4})$$

$$\varepsilon_2 = 2n(\lambda)\, k(\lambda) \qquad (2\text{-}\mathbf{5})$$

Así mismo, conociendo los valores del coeficiente de absorción e índice de refracción se pueden conocer las constantes dieléctricas. El coeficiente de absorción óptica está relacionado con el coeficiente de transmisión como:

$$T = exp(-\alpha(\Psi)d) \qquad (2\text{-}\mathbf{6})$$

Ahora bien, el rango de longitudes de onda de 0 hasta ∞; puede dividirse en tres partes diferentes, a saber, el límite inferior de longitud de onda que va desde $[0, \lambda_1]$, el rango de longitud de onda estimable $[\lambda_1, \lambda_2]$ y el límite superior de longitud de onda $[\lambda_2, \infty]$.

Reescribiendo la Ec. (2-3)

$$n(\lambda) = 1 + I \qquad (2\text{-}\mathbf{7})$$

Donde $$I = \frac{1}{2\pi^2}\int_0^{\infty}\frac{\alpha(\Psi)d\Psi}{1-\frac{\Psi^2}{\lambda^2}} \quad (2\text{-}\mathbf{8})$$

El rango de longitud de onda significaría aquí el rango de los espectros registrados por el espectrómetro UV-VIS-NIR. Teniendo en cuenta los rangos de longitudes de onda la integral se divide en tres partes:

$$I = I_1 + I_2 + I_3 \quad (2\text{-}\mathbf{9})$$

Quedando así para cada rango de longitud de onda una integral determinada por los límites:

$$I_1 = \frac{1}{2\pi^2}\int_0^{\lambda_1}\frac{\alpha(\Psi)d\Psi}{1-\frac{\Psi^2}{\lambda^2}} \quad (2\text{-}\mathbf{10})$$

Consecuentemente para los rangos de longitud de onda estimable $[\lambda_1, \lambda_2]$ y el límite superior de longitud de onda $[\lambda_2, \infty]$. En este caso las integrales en cada uno de los rangos de longitud de onda deben evaluarse por separado y, a continuación, utilizando la Ec. (2-7) se puede estimar n (λ). Una vez que se conoce α (λ) para una longitud de onda (λ), el cálculo de k (λ) se vuelve sencillo [71]. Coeficiente de absorción óptica para el semiconductor de separación de banda directa cerca del borde de banda, donde la energía del fotón es mayor que la energía de separación de banda (Eg), viene dado por:

$$\alpha(\Psi) = A(hv - Eg)^{1/2} \quad (2\text{-}\mathbf{11})$$

2.2 Propiedades Morfológicas

2.2.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés)

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) es una técnica de medida superficial de la muestra basada en la interacción de una punta afilada, conocida como cantiléver; situada en el extremo de una palanca flexible manteniendo constante una pequeña fuerza de interacción, esta es debido a las fuerzas de tipo Van der Waals entre los dipolos inducidos, característicos del material, con el cantiléver [1].

El microscopio de fuerza atómica es un instrumento mecano-óptico que forma imágenes de las superficies utilizando una sonda o micro palanca, esta recorre la muestra haciendo una exploración línea por línea, es decir escanea la muestra en función de la posición generando una imagen. Esta técnica permite obtener imágenes topográficas en 3D, hacer mediciones del orden de los nm, detectar fuerzas de nN, hacer mediciones de visco-elasticidad y dureza de la muestra, entre otras [75].

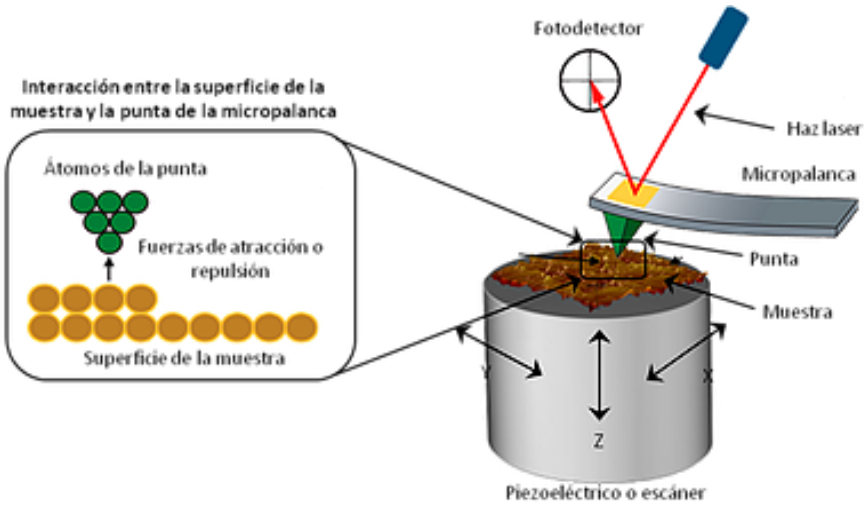


Figura 15: Esquema principio básico AFM [99]

Esta técnica permite el análisis superficial de muestras con resolución nanométrica o incluso atómica. Como principal ventaja tiene la posibilidad de hacer medidas sin ningún tratamiento previo de la muestra a medir, y sin la necesidad de emplear vacío. La técnica es funcional en la entrega de información de propiedades físicas e imágenes topográficas que surgen de la interacción entre el cantiléver y la superficie de la muestra.

La punta de AFM se encuentra montada en una micro palanca, a la cual se le hace incidir un láser **Figura 15**, así, cada vez que la punta sube o baja debido a la interacción con la superficie que se encuentra analizando, la micro palanca reflecta la desviación del láser a un fotodetector y es interpretada por el software generando una imagen [75].

La medición de las fuerzas a partir de la flexión del cantiléver se registra empleando un haz de laser reflejado y de manera uniforme se barre la superficie.

Por otra parte, la resolución del instrumento es de menos de 1 nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones de veces. El AFM ha sido clave para el desarrollo de las nanociencias y las nanotecnologías ya que es de las pocas que permite realizar mediciones a nivel nanométrico e incluso, hasta nivel atómico [76]

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés)

La microscopia óptica y la visión del ojo humano tienen un límite dado por la naturaleza ondulatoria de la luz visible, con el microscopio óptico se puede magnificar hasta 2000 veces (2000x) el tamaño de un objeto y resolver detalles de hasta 0,2 µm [77]. En el caso del ojo humano la longitud de onda más pequeña que puede detectar es de 0,2 µm. Si bien, son longitudes de onda

muy pequeñas, se necesita sobrepasar el límite de un microscopio óptico para longitudes de onda diferentes a la del espectro visible y formar una imagen. En 1920 diversos descubrimientos comprobaron que un haz de electrones acelerados en el vacío, además de recorrer trayectorias rectas, se comportaba también como una onda similar a la luz visible caracterizada por una longitud de onda 100.000 veces más pequeña [77].

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite caracterizar materiales brindando información de su morfología y estructura.

Dicha información se da a traves del SEM (Scanning Electron Microscopy), instrumento óptico que realiza un barrido sobre la superficie de la muestra con un haz de electrones acelerados por un alto potencial eléctrico (25.000 Voltios) y una columna de alto vacío del orden de 10^{-5}mmHg. Este haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra analizada. Los detectores electrones secundarios (SE, “secondary electron”), electrones retro-dispersados (BSE, “Back-scattered electron”) y rayos X (“X-ray”) registran las señales producidas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra, que son procesadas y visualizadas en el sistema final de observación (monitor). La parte final de la columna del microscopio electrónico es la cámara con cierre de vacío que contiene la platina donde se coloca la muestra **Figura 16**. Un conjunto de controles externos permite desplazar esta platina según los tres ejes **xyz** y variar su orientación según dos ejes de rotación. En esta cámara se colocan los detectores para registrar las distintas señales emitidas por la muestra [77].

Para producir una imagen con el microscopio electrónico SEM son utilizadas las señales producidas de la interacción del haz de electrones con los átomos que están ubicados a varias profundidades en la muestra. La producción de distintas señales de electrones secundarios (SE), electrones reflejados o retrodispersados (BSE), rayos X característicos y luz (catodoluminiscencia) (CL), corriente absorbida (corriente de muestra) y electrones transmitidos; permiten su representación en una imagen.

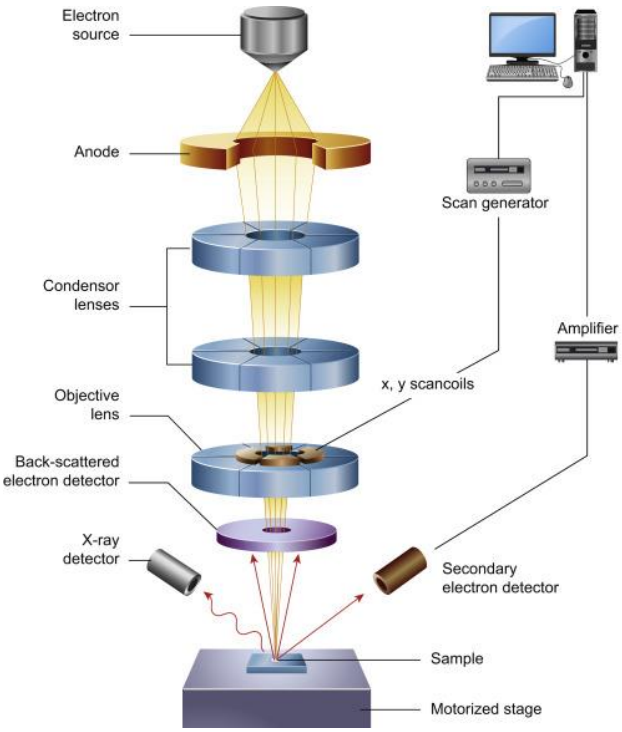


Figura 16: Esquema interno del SEM. [100]

Ahora bien, las señales que se utilizan para la obtención de la imagen provienen de un cierto volumen debajo de la superficie de la muestra. El haz de electrones penetra una cierta distancia debajo de la superficie e interactúa con los átomos de la muestra a lo largo de su trayectoria. Las señales que se originan por estas interacciones provienen entonces del llamado volumen de interacción [77]. En la **Figura 17** se esquematiza la forma básica de este volumen y los tipos de señales generadas por la interacción electrón-muestra.

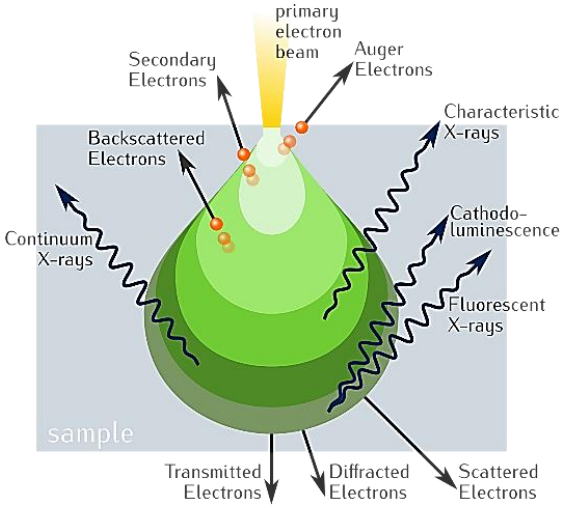


Figura 17: Esquema del volumen de interacción y las señales producidas. [78]

Las señales clave son los electrones primarios, SE y rayos X. Los electrones primarios que se dispersan a $90° - 180°$ y vuelven a salir de la superficie de la muestra son BSE (identificados con el detector BSE); estos son importantes en la determinación composicional de la muestra. Así mismo, los SE son generados por varios mecanismos de dispersión inelástica, se presentan dos tipos, SE lentos, de la capa externa o de valencia del átomo, expulsados con energías muy bajas ($0 - 50\ eV$); y los SE rápidos expulsados de las capas atómicas internas, con energías hasta del 50% de la energía primaria incidente. Este tipo de señales permite identificar la topografía del material estudiado [79].

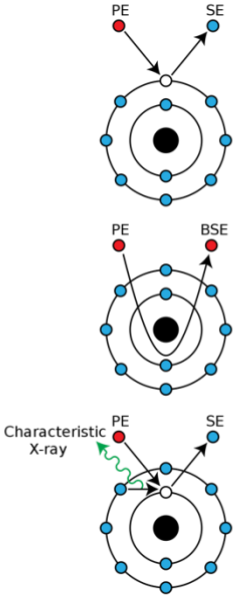


Figura 18: Mecanismos de emisión de electrones [78]

En el caso de los rayos X son emitidos cuando se genera dispersión inelástica y los rayos X característicos también son emitidos cuando el haz de electrones primarios apartan un electrón de un átomo **Figura 18**, ocurrirá entonces que un electrón tenga una transición de un estado energético a otro generando características particulares de la muestra analizada.

Finalmente las imágenes obtenidas en SEM dependen del material y se distinguen desde dos puntos de vista:

- **<u>Micrografía de Electrones Secundarios</u>** (Modo emisivo) donde la información sobre la topografía se aprecia con detalle.
- **<u>Micrografía de Electrones Retrodispersados</u>** (Modo reflectivo) donde la diferencia de contrastes está asociada a los diferentes pesos atómicos. Las imágenes obtenidas con electrones retrodispersados también aparecen como una micrografía óptica de la superficie pero son más contrastadas y presentan efectos de luz y sombra más definidos. [77]

Por lo anterior, muestras más densas o compuestas por elementos pesados, tienden a reducir la entrada del haz y disminuir la distancia que pueden atravesar las señales generadas sin ser reabsorbidas por la muestra. El volumen de interacción tiende a ser más aplastado. Por el

contrario, en muestras menos densas o compuestas por elementos livianos el volumen toma la forma característica de gota como se muestra en la **Figura 17** [77]. En un microscopio electrónico de barrido (SEM), la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDXS) se utiliza para analizar la composición elemental de una muestra. El SEM emplea un haz de electrones de alta energía que se enfoca sobre la superficie de la muestra. Este haz genera varias interacciones, incluyendo la emisión de rayos X característicos cuando los electrones expulsan otros electrones de las capas internas de los átomos de la muestra.

Finalmente, un detector EDXS, acoplado al SEM, recoge estos rayos X y mide sus energías. A partir de estos datos, se puede identificar y cuantificar la composición elemental de la muestra. Esta técnica permite obtener información detallada sobre la distribución de los elementos en la superficie del material, haciendo del SEM-EDXS una herramienta poderosa para el análisis de materiales a nivel microscópico.

2.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (FESEM, por sus siglas en inglés)

La microscopía electrónica de barrido por emisión de campo, es una técnica de caracterización de materiales que utiliza el instrumento óptico; microscopio electrónico de barrido de emisión de campo para brindar información procedente de la superficie de la muestra, esta técnica al igual que la SEM ofrece datos con mayor resolución y con variación de energía mayor. El funcionamiento es igual al de un SEM, la diferencia reside en la generación de electrones, pues mediante el uso de un cañón de emisión de campo en lugar de los filamentos convencionales de tungsteno o filamentos de $LaB6$. En condiciones ideales alcanza una resolución de 0,5 nm; regularmente a 30 kV, alcanza 5 nm con materiales conductores y con aislantes alrededor de 50 nm. Otra característica muy destacable de los FESEM es la utilización de detectores dentro de la lente, (in lens).Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento al equipo [80].

En el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) se genera un haz de electrones mediante un cañón, y éste se hace incidir sobre la muestra, se focaliza y se controla el tamaño del haz por medio de las lentes magnéticas, el microscopio cuenta con un detector de electrones secundarios (SE) del que se obtiene una imagen de alta resolución topográfica, a su vez cuenta con un detector de electrones retrodispersados (BSE) de donde se obtienen imágenes con elevado contraste entre zonas o fases conteniendo material constituido por elementos de distinto número atómico (Z) y finalmente, con un espectro de rayos X, en donde la emisión de rayos X (Microanálisis de rayos X) es el fenómeno que permite obtener la composición elemental de la muestra de una forma cualitativa y cuantitativa [81].

2.3 Propiedades Estructurales

El estudio de las propiedades estructurales de los materiales permiten caracterizar su estado cristalino, una técnica para dicha caracterización es la difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés).

2.3.1 Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés)

En 1895 los rayos X fueron descubiertos por Wilhem Conrad Röntgen, se denominaron así porque en aquel momento se desconocía su naturaleza. A diferencia de la luz ordinaria, estos rayos eran invisibles, pero se desplazaban en línea recta y afectaban a la película fotográfica del mismo modo que la luz. Pues eran mucho más penetrantes que la luz y podían atravesar fácilmente el cuerpo humano, la madera, piezas de metal bastante gruesas y otros objetos "opacos" [82].

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva utilizada en la identificación de las fases cristalinas de un material. Es decir, permite conocer las propiedades físicas, posiciones atómicas que conforman una sustancia, su composición química, tamaño de partículas, orientación de un cristal, entre otros, a través de la interacción de rayos X con una muestra entregada.

Es decir, al irradiar una muestra con un haz de rayos X, la radiación es dispersada por los electrones que rodean a los núcleos atómicos de la muestra con direcciones diferentes a la del haz incidente.

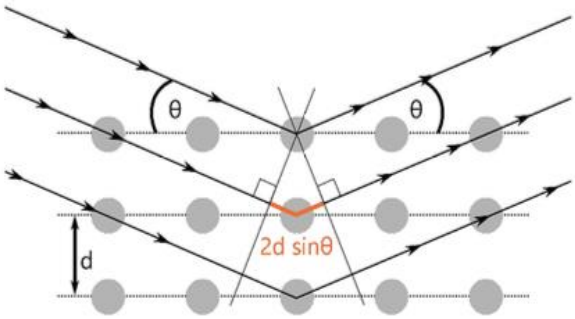


Figura 19: Esquema de la ecuación de Bragg. [83]

Como se muestra en la **Figura 19**, un haz de rayos X, de longitud de onda λ, incide con un ángulo, θ, sobre una serie de planos atómicos de espaciado, d. El haz de rayos X se dispersa en los planos con un ángulo, θ, igual al ángulo incidente con respecto al plano cristalino. Los desplazamientos de fase relativos entre los rayos X dispersados por el primer y el segundo plano, vienen dados por la distancia marcada en naranja en la **Figura 19**. A partir de consideraciones geométricas, es sencillo mostrar que la interferencia constructiva tendrá lugar para ciertos ángulos, θB, dependiendo del espaciado interplanar, d`, [83] según la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d` \, sin\theta \qquad (2\text{-}\mathbf{12})$$

donde *n* es el orden de reflexión, igual al número de ondas en la diferencia de camino entre los rayos X difractados desde los planos cristalinos. Para $d = d`/n$ (2-12) se reescribe:

$$n\lambda = 2d\ sin\theta \qquad (2\text{-}\mathbf{13})$$

Por lo tanto, la *n-ésima* orden de reflexión de un determinado plano cristalino $(h\ k\ l)$ con distancia interplanar d puede considerarse la reflexión de primer orden a partir de un plano $(nh\ nk\ nl)$. Dado que el plano $(nh\ nk\ nl)$ es paralelo al plano $(h\ k\ l)$, la reflexión de primer orden es equivalente a la reflexión de planos espaciados por $d = d'/n$ [79].

2.3.2 Refinamiento Rietveld

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados [85]. Aplicar el método permite conocer información valiosa de la estructura cristalina de la muestra algunas como:

- Mayor precisión parámetros de red y las posiciones atómicas,
- Tamaño de cristal y cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra aunque haya superposición de picos de difracción.

El método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El ajuste del modelo teórico se realiza a partir de la minimización de la función residual:

$$R = \sum_j w_j \left| I_{j(O)} - I_{j(C)} \right|^2 \qquad (2\text{-}\mathbf{14})$$

donde $I_{j(0)}$ y $I_{j(C)}$, son las intensidades experimentales (O) y calculadas (C) en un punto j del patrón de difracción, respectivamente, y w_j el peso o valor de ponderación de dichas intensidades. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que R adopte el valor mínimo posible. Actualmente el método es utilizado ampliamente en la revisión y estudio de nuevos materiales [85][86].

2.3.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica empleada para el análisis cuantitativo de prácticamente cualquier material, ya sea orgánico o inorgánico. Sus principales ventajas radican en que no es necesaria ninguna preparación de la muestra a estudiar y que se trata de un proceso no destructivo [87]. El análisis de la técnica se basa en el comportamiento de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. El espectro de la luz dispersada presenta tres bandas: Rayleigh o del láser (muy intensa con igual frecuencia de la luz

incidente), Raman Stokes y Raman Anti-Stokes (bandas muy débiles). Generalmente, solo se mide el espectro Raman Stokes, que ocurre cuando un fotón incidente genera un fonón más otro fotón dispersado con la energía sobrante [79].

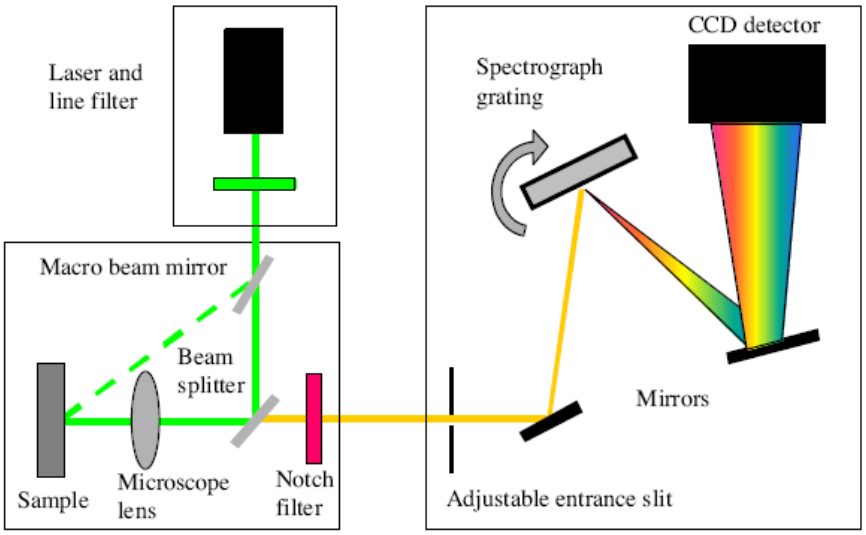


Figura 20: Esquema equipo de Espectroscopía RAMAN. [101]

En la **Figura 20** se muestra el funcionamiento del equipo de espectroscopía RAMAN que cuenta con tres fuentes de excitación monocromáticas intercambiables, de distinta longitud de onda, de manera que sea posible obtener distintos espectros dependiendo de la longitud de onda incidente, con el fin tomar solo el espectro que tenga una intensidad mayor. La radiación se guía mediante fibra óptica de excitación y se focaliza en la zona de la muestra que se desea analizar. Seguidamente se recoge la luz dispersada señal Raman y se guía de nuevo mediante fibra óptica hasta el detector multicanal, el cual emplea un espectrógrafo con el objetivo de separar las distintas longitudes de onda y que sean detectadas simultáneamente mediante el detector CCD [87].

3. Aspectos Experimentales

En este capítulo se presenta, de forma precisa, el proceso de fabricación de las películas delgadas de *ZnO:Co* y *ZnO:Mn*, por medio de la técnica "*DC Magnetron Sputtering"* incluyendo las características y parámetros de síntesis. Así mismo, se especifican los equipos y condiciones de la caracterización óptica, morfológica y estructural.

3.1. Síntesis Nanoestructuras de ZnO:Co y ZnO:Mn

3.1.1. Fabricación compuesto ZnO:Co

La síntesis de películas delgadas de ZnO:Co se realizó por medio de la técnica "DC Magnetrón co-Sputtering" (**Figura 21**) alcanzando condiciones de alto vacío $\sim 10^{-6}\ Torr$ y una presión de trabajo de $2{,}5\ x\ 10^{-2}\ Torr$. Los blancos utilizados fueron uno de ZnO y Co, ambos de 76,2 mm de diámetro y 3 mm de espesor y con una pureza del 99,99%. La **Figura 21** corresponde muestra la configuración esquemática del sistema de síntesis utilizado, la posición de los blancos y los sustratos en los que se genera un depósito controlado.

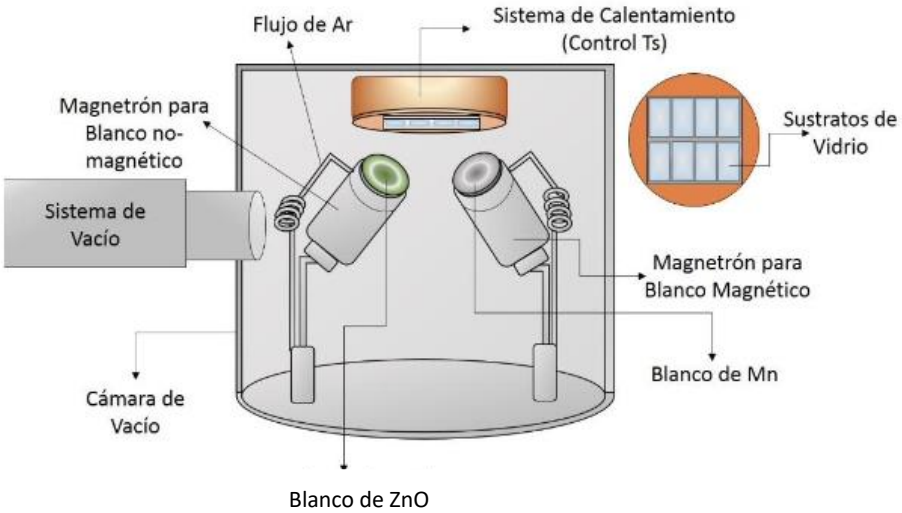


Figura 21: Esquema del sistema "magnetron co-Sputtering" usado para la síntesis de las muestras [1]. Modificado.

Dicho depósito controlado se realizó sobre sustratos de vidrio borosilicato y titanio policristalino (pureza del 99,9%). Los sustratos previamente fueron limpiados con agua y jabón, posteriormente con un baño de ultrasonido, agua destilada, Solución de Alconox (detergente concentrado y limpiador de precisión), secado con nitrógeno grado 5N y almacenado en una campana en vacío, una vez secados y conservados se utilizan para realizar los depósitos deseados. En la **Tabla 1** se muestran las posiciones con una numeración definida en las que se ubican los sustratos en la placa

calefactora teniendo en cuenta que quedan a una distancia de trabajo de 7 .0 ± 0 .5 cm de los magnetrones.

Tabla 1: Posición de los sustratos ubicados en la cámara.

(1) Vidrio	(2) Vidrio	(5) Vidrio	(6) Vidrio
(3) Vidrio	(4) Titanio	(7) Vidrio	(8) Vidrio

De manera similar, se realiza la limpieza de la cámara con el proceso de eliminación de sustancias orgánicas con alcohol isopropílico y el calentamiento de la cámara para generar desorción de partículas contaminantes.

Posteriormente al proceso de preparación, se da inicio a la síntesis del material. A la cámara se le aplica un proceso de vacío, al llegar a una presión de $5\ x\ 10^{-6}\ Torr$ se realiza el proceso de purga introduciendo N_2 99.999% a 20 sccm durante 3 minutos, teniendo esto ya hecho, se hace introducir el gas de Ar 99.999% a la cámara a 20 sccm para poder obtener una presión de trabajo cercana a $2{,}5\ x\ 10^{-2}\ Torr$ y tener una atmósfera controlada generando un plasma que garantice la pulverización de los blancos.

La **Tabla 2** muestra la variación de los parámetros de síntesis y el número de series que son objeto de estudio. La síntesis se realiza de manera simultánea en los dos "*target*" o blancos en este caso ZnO y Co, con una presión de trabajo de $2{,}5 \times 10^{-2}\ Torr$ (3,2 Pa) y con tiempos definidos de acuerdo a la potencia asignada para el blanco de Co.

Tabla 2: Parámetros de síntesis nanoestructuras de ZnO:Co (P: Potencia , Ts: Temperatura del sustrato, Tr: Temperatura del recocido por 2 horas)

Serie	P. ZnO (W)	P. Co (W)	Tiempo (min)	Ts (ºC)	Tr (ºC)
A	100	25	10	Ambiente	/
B	100	25	15	Ambiente	/
C	100	25	10	200	/
D	100	50	10	Ambiente	/
E	100	50	15	Ambiente	/
F	100	25	10	200	200

3.1.2. Fabricación Compuesto ZnO:Mn

La fabricación de películas delgadas de *ZnO:Mn*, se realizó de manera análoga a las de *ZnO:Co* con los parámetros que se muestran a continuación en la **Tabla 3**, allí se consideran importantes los cambios en la potencia del blanco de Mn y la variación de tiempo en el depósito que se realizó de manera simultánea en los sustratos ubicados en el sistema de calentamiento considerando las mismas ubicaciones de la **Tabla 1**.

Tabla 3: Parámetros de síntesis nanoestructuras de *ZnO:Mn* (P: Potencia **,** Ts: Temperatura del sustrato)

Serie	P. ZnO (W)	P. Mn (W)	Tiempo (min)	Ts (ºC)
G	100	0	10	Ambiente
H	100	25	10	Ambiente
I	100	25	15	Ambiente
J	100	50	10	Ambiente
K	100	50	15	Ambiente
L	100	25	10	200
M	100	25	15	200

Una vez finalizada la síntesis se inicia el proceso de relajación del sistema, la cámara alcanza la temperatura ambiente en condiciones de vacío y posteriormente es posible presurizar la cámara destapándola lentamente y realizar la extracción de las muestras depositadas. Para ambos casos, tanto *ZnO:Co* como *ZnO:Mn* cada serie desde la A hasta la M, contiene ocho muestras de las cuales siete están en sustrato de vidrio y una sobre titanio.

3.2. Caracterización Morfológica

Las muestras de *ZnO:Co* y *ZnO:Mn* se caracterizaron a partir del uso de dos técnicas de análisis, la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y la microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés).

En el caso de SEM se utilizó un microscopio VEGA3 SB con una fuente termoiónica de tungsteno, un voltaje de aceleración de $10\,kV$ – $30\,kV$, en condiciones de alto vacío ($\sim 10^{-6}\,torr$), adicionalmente cuenta con un detector XFlash Detector 410M y SDD de Bruker para microanálisis de Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (EDXS por sus siglas en inglés). De igual manera, se realizaron medidas de *Field Emission* SEM (FESEM por sus siglas en inglés) con un Microscopio TESCAN LYRA que tiene la resolución de hasta $1\,nm$ se trabajó en condiciones de alto vacío, distancia de trabajo $\sim 8mm$, magnificación de $70\,kx$ y un voltaje aceleración de $10\,kV$.

Por lo anterior y por su naturaleza semiconductora, fue necesario recubrirlas con una capa de oro, depositado por sputtering durante $120\,s$, todo con el fin de obtener una mejora en la resolución de las micrografías. Es de puntualizar que adicional a las dos técnicas mencionadas anteriormente, para las muestras de *ZnO:Mn* se realizó una medición topográfica con un microscopio de fuerza atómica Asylum Research MFP 3D Bio en disposición de contacto intermitente (o modo “tapping”).

3.3. Caracterización Óptica

Se realizó la caracterización de las películas delgadas de *ZnO:Co* y *ZnO:Mn* a través del uso de un espectrofotómetro Cary 5000 del UV-VIS-NIR de alto rendimiento fotométrico. Las medidas se toman en el rango de 250 a 2500 nm a presión atmosférica y temperatura ambiente. El sistema es controlado por el software modular de Cary WinUV basado en Windows, que facilita la recolección de datos. Posteriormente, los espectros de transmitancia y datos recolectados se interpretaron a través del Modelo Bhattacharyya.

3.4. Caracterización Estructural

Las muestras de *ZnO:Co* y *ZnO:Mn* se analizaron manejando la técnica de difracción de rayos X, usando un difractómetro Policrystal X'Pert Pro de PANalytical equipado con una fuente de $Cu - K\alpha = 1{,}540598$ Å empleando una diferencia de potencial de $45\ kV$, una corriente de $40\ mA$ y un detector X'Celerator. Se analizaron los patrones de difracción a partir de la configuración Bragg-Brentano, con barrido angular 2θ de $10° - 90°$ con pasos de $0{,}01°$. Adicionalmente, para dicho análisis se utilizó el software X'Pert Pro HighScore Plus, por medio de refinamiento Rietveld.

4. Resultados y Análisis

4.1. Propiedades Morfológicas

La morfología de las muestras de *ZnO*:*Co* junto con *ZnO*:*Mn*, se analizó por medio de las micrografías que se obtuvieron de las técnicas SEM y FESEM. Los efectos de la concentración de Co y Mn respectivamente, el tiempo de depósito, la influencia de la temperatura del sustrato durante la síntesis y el espesor de la superficie de las películas delgadas tanto en vidrio borosilicato como en titanio, fueron identificados. Así mismo, se presenta una medición complementaria para $ZnO{:}Mn$ analizado con AFM con información de la superficie de la muestra fabricada. Similarmente, se presenta información recopilada de la composición de las muestras fabricadas, $ZnO,\ ZnO{:}Co$ y $ZnO{:}Mn$ por medio de los resultados de EDXS. La observación de la morfología de manera general evidencia formación de nanoestructuras granulares, además de la presencia de cúmulos dados por la variación de los parámetros de fabricación, bien sea por tiempo y/o potencia de los elementos depositados.

4.1.1. Oxido de Zinc Dopado con Co

En la **Figura 22** se presentan las micrografías de SEM de las muestras de las series G, A y D sintetizadas respectivamente; con el parámetro potencia de $Co:\ 0\ W, 25\ W\ y\ 50\ W$, depositadas en un tiempo de 10 minutos a temperatura ambiente, en sustrato borosilicato. Así mismo, se presentan las micrografías de las series B y E, con la variación del parámetro de tiempo por 15 min, con potencias $C{:}\ 25\ W\ y\ 50\ W$ con el orden dado. En la **Figura 22 *a)*** se aprecia la morfología de ZnO sin átomos de Co, y se puede observar que la superficie es dominada por la no formación de granos sin evidencia de aglomeraciones o "clusters" en la superficie. Esto está asociado a un proceso de síntesis y la tasa de depósito controlado con los parámetros antes descritos. Posteriormente al realizar el depósito simultáneo de ZnO y Cobalto, se puede apreciar en las **Figura 22 *b)*** y ***c)*** que a mayor concentración del material depositado las nanoestructuras granulares tienen mayor tamaño y se definen al aumentar la resolución de la micrografía. Se encontró el tamaño del grano promedio, haciendo uso del programa de versión libre *"ImageJ"* que varía alrededor de $43{,}9 \pm 7{,}2\ nm$ hasta $62{,}1 \pm 4{,}2\ nm$.

Tabla 4: Tamaño de grano para las muestras depositadas variando el tiempo y la concentración de Co.

Serie	$P_{ZnO}\ (W)$	$P_{Co}\ (W)$	Tiempo (min)	$T_S(°C)$	Tamaño de grano (nm)	Desviación estándar (nm)
A	100	25	10	Ambiente	48,4	12,1
D	100	50	10	Ambiente	56,5	7,3
E	100	50	15	Ambiente	62,1	4,2
F	100	25	10	200 + 200 T_r	43,9	7,2

Ahora bien, sobre la superficie de la muestra con una potencia de $Co = 25\,W$ existe una distribución importante de tamaños de granos (**Figura 22 *d)***) poco perceptibles a la resolución, distinto a lo que ocurre al variar $Co = 50\,W$ (**Figura 22 *e)***) con una distribución uniforme de granos en su mayoría con forma redondeada formándose pequeñas aglomeraciones. Lo anterior puede ser asociado como, consecuencia de los cambios de potencia y de tiempo; a mayor tiempo de depósito se espera mayor depósito de material y por lo tanto se den formaciones de granos más grandes y por tanto aglomeraciones de material. La presencia de conglomerados de partículas, es debido posiblemente a una interacción magnética dipolar entre ellas [88]; sin embargo, esto es aún objeto de estudio.

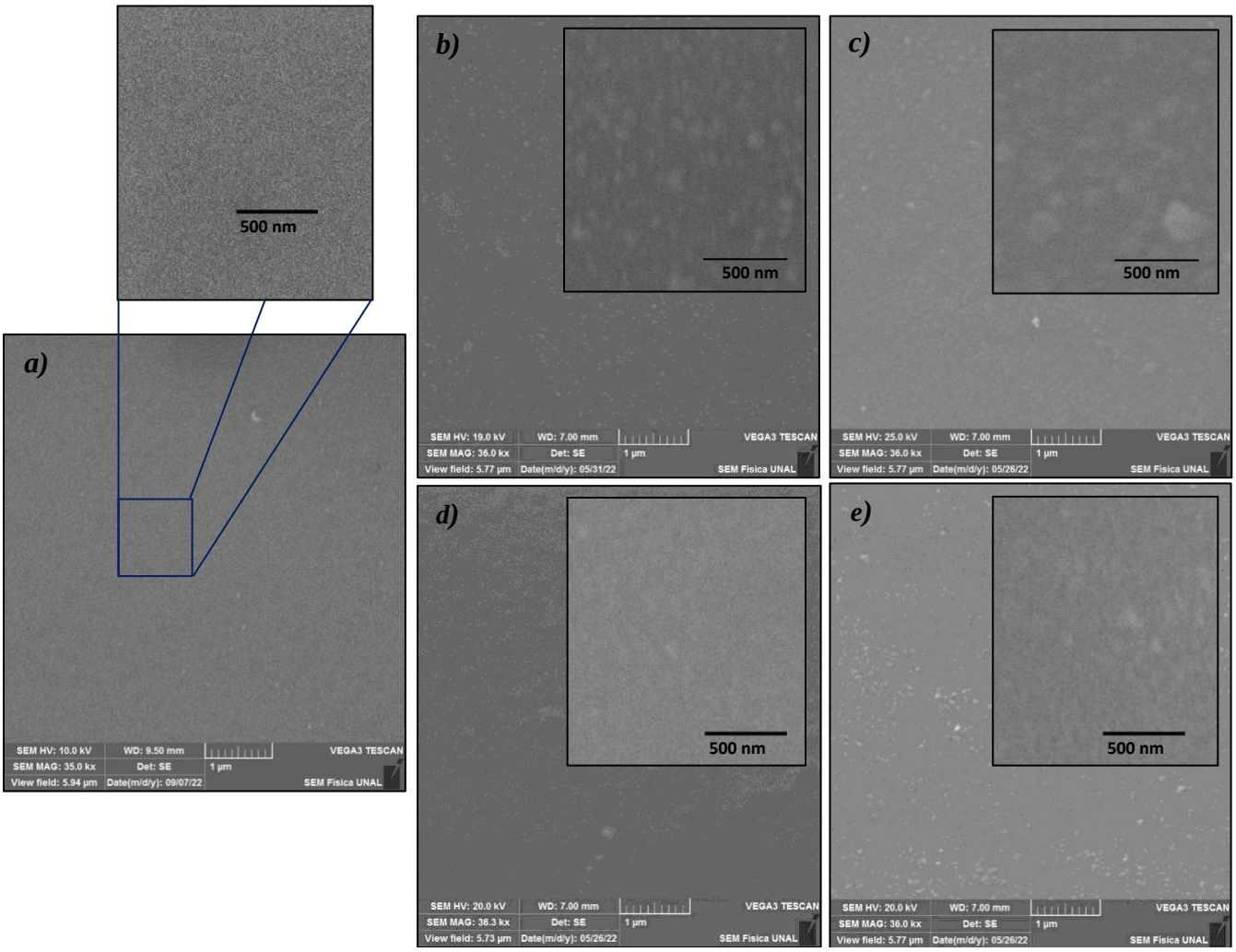


Figura 22: Micrografías SEM de películas delgadas de *ZnO y ZnO:Co*, $P_{ZnO} = 100\,W$, Ts = ambiente variando la potencia del Co, $a)\ 0\,W, b)\ 25\,W, c)\ 50\,W$ con parámetro t = 10 min y las muestras $d)\ Co = 25\,W, e)\ Co = 50\,W$ con parámetro t = 15 min.

A pesar de que los granos se encuentran distribuidos en la **Figura 22 *e)*** el SEM convencional carece de resolución aunque podemos distinguir algunas aglomeraciones.

Para complementar la información morfológica del material, se presentan micrografías adicionales realizadas por FESEM en donde se confirma la formación de aglomeraciones a medida que la potencia del Co aumenta (**Figura 23** ***a)*** y ***c)***). El dopado tiene un efecto significativo en la morfología de la superficie de las muestras con efectos en su forma, tamaño y formación de "clusters" [17].

Además, teniendo en cuenta el modelo de crecimiento planteado por Movcham y Demchysim (MD) la relación entre la temperatura del sustrato y la temperatura de evaporación del material concuerda con la formación de aglomeraciones dadas por la difusión superficial del material [89], mostrando crecimientos preferenciales o más densos en zonas particulares que son relacionados directamente con el cambio de temperatura del sustrato y el tiempo de depósito.

Para el caso de las muestras de ZnO con Co a 50 W (Ver **Figura 23** ***b)***), se puede interpretar que la Ts permite hacer definir los granos en la superficie empezando a generarse conglomerados, condiciones que ya se han reportado cuando hay la cantidad de átomos suficientes los centros de nucleación, a medida que la tasa de depósito siga presente, generan la aglomeración de éstos y conforman los grupos granulares [67].

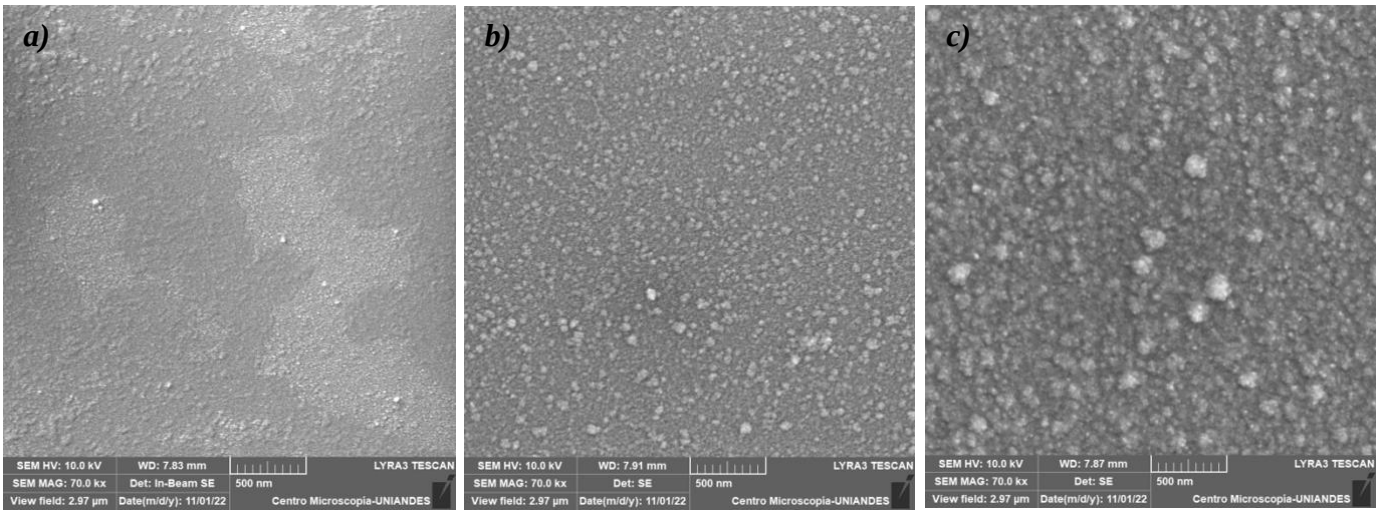


Figura 23: Micrografías FESEM de películas delgadas de ZnO:Co depositadas. $\boldsymbol{a})\ Co = 25\ W, T_S = Amb,\ t = 15\ min, \boldsymbol{b})\ Co = 25\ W, T_S = 200\ ºC, t = 10\ min, \boldsymbol{c})\ Co = 50\ W, T_S = Amb,\ t = 15\ min.$

A continuación se presenta la **Figura 24** que corresponde a la representación gráfica de la variación del tamaño del grano **Tabla 4** en función de la potencia del blanco de Co, en la que se resalta el aumento del tamaño de grano dadas las características de depósito y dadas las características de la Ts aquí se puede identificar que el tamaño de grano tiende a incrementarse debido al mayor tiempo de depósito y mayor potencia del blanco. También se observa que la Ts no garantiza un crecimiento considerable del tamaño de grano, se observa que si bien el cambio del tamaño esta con una diferencia de 5 nm entre la muestra preparada a ambiente y la realizada con Ts de 200ºC, su incertidumbre promedio es mayor a esta diferencia ($\sim 7\ nm$) por lo que no

podemos concluir que un aumento de la Ts posibilite el aumento de tamaño de grano en la superficie.

De manera análoga, tener en cuenta Ts implica considerar un factor importante en el depósito de ZnO:Co, y es el hecho de considerar que el dopaje se realice en otro material diferente al sustrato vidrio borosilicato (Base de las muestras caracterizadas anteriormente) asumiéndose por otro material como el Titanio.

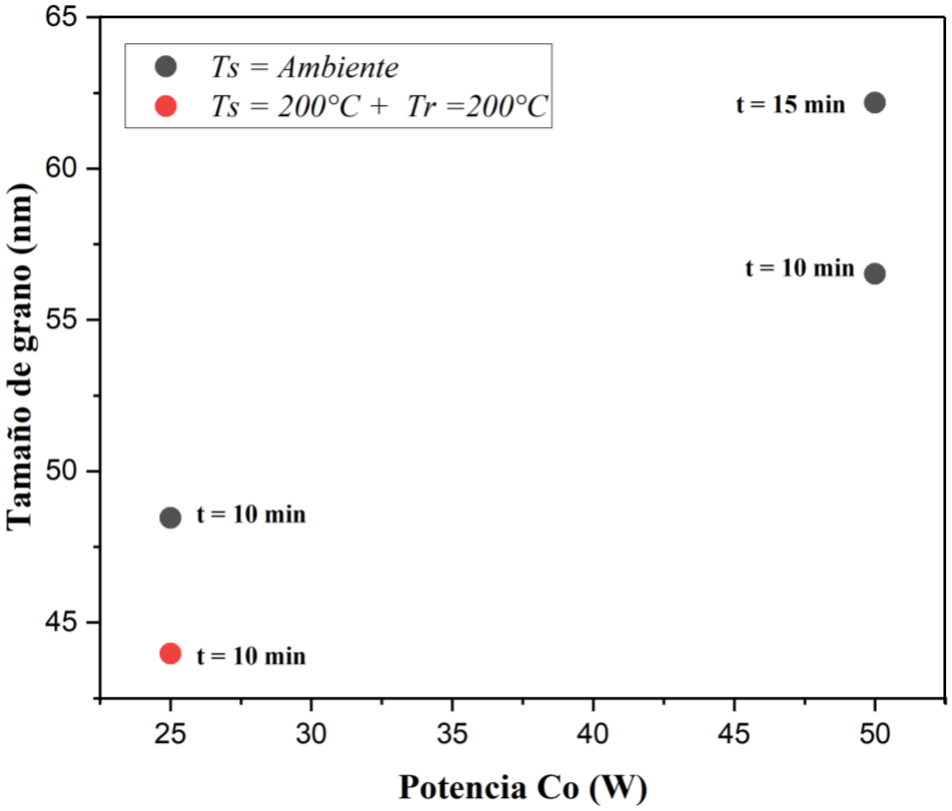


Figura 24: Tamaño de grano en función de la concentración de Co, en películas depositadas a temperatura ambiente y 200 °C, mediciones con ImageJ a partir de las micrografías SEM y FESEM. Variación de $\pm$ 4,2 nm ver **Tabla 4**.

La **Figura 25** presenta las micrografías SEM de las muestras sintetizadas con una temperatura de depósito ambiente, tiempo de depósito de 15 minutos, potencia de Co variable de 25 W y 50 W respectivamente, y la constancia de la potencia aplicada al blanco de ZnO en 100 W. En la **Figura 25 *a)*** se observa un crecimiento no uniforme tipo escamas [2]; esta característica morfológica puede estar asociada al cambio de sustrato ya que se sintetizó sobre una lámina de Titanio y a la energía de activación atómica necesaria para la adsorción y difusión que se genera entre el material de depósito y el sustrato [67].

Adicionalmente, en la **Figura 25 *b)*** se observa que se mantiene la naturaleza tipo escamas, con un cambio en su granulosidad, a medida que cambia la potencia de 25 W a 50 W, aumentan las formas agrietadas pero con presencia de gránulos circulares sobre la superficie. Esto es evidencia de que la potencia favorece la nucleación de granos generando sobre él presencia de nanoestructuras de *ZnO:Co*, mostrando que el crecimiento no es homogéneo posiblemente por la capacidad de difusión de un grano a otro.

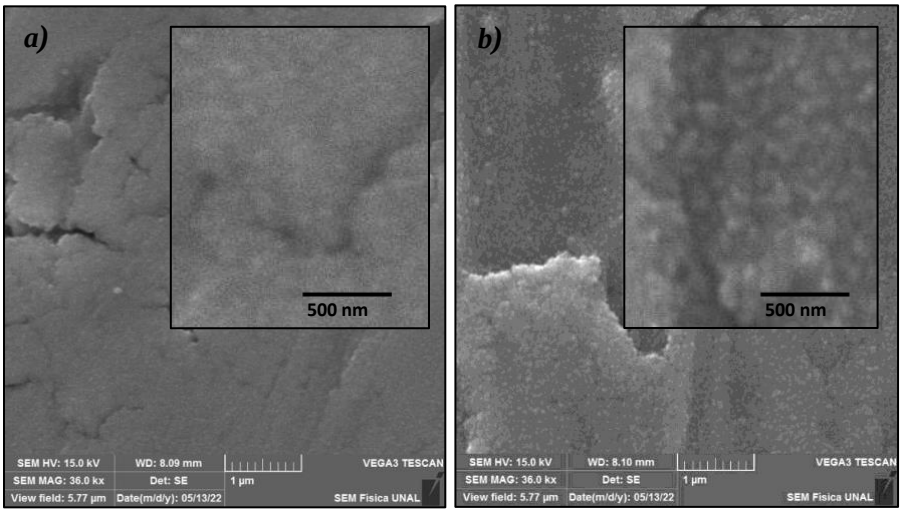


Figura 25: Micrografías SEM de películas delgadas de *ZnO* y *ZnO:Co*, y variando la potencia del Co, sobre Titanio: $a)\ Co = 25\ W, b)\ Co = 50\ W$ parámetros fijos $t = 15\ min, T_S = ambiente,\ P_{ZnO} = 100\ W$

Por otra parte, en la **Figura 26** se muestran micrografías SEM que recogen un parámetro importante como la Ts y los efectos producidos en los dos diferentes sustratos, se puede apreciar que el cambio de sustrato genera una manera distinta de crecimiento del material, es decir, dos mecanismos de crecimiento diferentes. Comparativamente con las muestras depositadas en vidrio (**Figura 26 *a)***) la formación de la película se da debido a que hay una nucleación porque la superficie del vidrio posee menos imperfecciones superficiales y fomenta la nucleación de los elementos provocando reducción del tamaño del grano, pero proliferación más amplia en la superficie, es decir, un recubrimiento más uniforme, contrario a lo que ocurre en **Figura 26 *c)*** a la que se le añade Temperatura de recocido (Tr) favoreciendo la formación de "*Clusters*".

Mientras que cuando se trabaja con Titanio metálico (ver **Figura 26 *b)***) la Ts hace que exista movilidad entre los átomos favoreciendo la formación tipo escamas, los átomos de Zn y los iones de O en la superficie del material durante el proceso de síntesis provocan la formación de granos ovalados o con forma de escamas, obteniéndose un cambio en la rugosidad de la superficie [2]. Contrario a lo ocurrido en la **Figura 26 *d)*** pues la Tr favorece la nucleación, la configuración de granos sobre la superficie es más evidente debido a que al mantener la temperatura durante dos

horas, la superficie se fue cubriendo de manera uniforme y luego, las tensiones superficiales pueden generar fronteras entre granos debido a que no se agregó más material, generándose separaciones intermedias que forman capas con ciertas zonas de relieve .

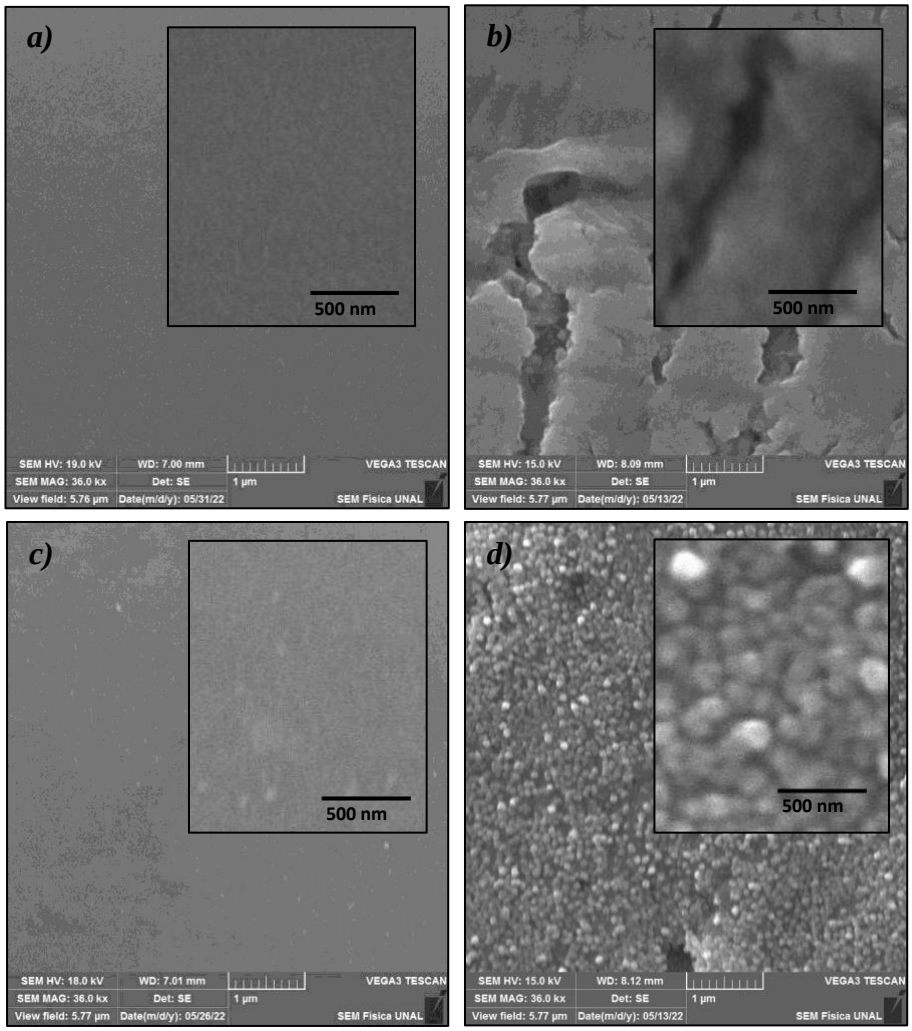


Figura 26: Micrografías SEM de películas delgadas de ZnO:Co depositadas sobre vidrio: $\boldsymbol{a})\ Ts = 200ºC, c)\ Ts = 200\ °C\ +\ Tr =\ 200\ °C\ (2h)$ y sobre Titanio: $\boldsymbol{b})\ Ts = 200\ °C, \boldsymbol{d})\ Ts = 200\ °C\ +\ Tr = 200\ °C\ (2h)$ con parámetros fijos t=10 min, PCo= 25 W, ZnO =100 W.

Adicionalmente, se presenta información composicional de las muestras fabricadas, ZnO, $ZnO{:}Co$ por medio de los resultados de EDXS se identifican los elementos que hacen parte de la película delgada como lo son el Mn, Zn y O, así como los elementos que se encuentran en el sustrato (Si, Ca, Na, Mg, Al, K). En la **Tabla 5** se registran los datos encontrados para cada una de las series con la composición normalizada en peso porcentual *(wt%)* para los elementos O, Zn y Co, el porcentaje de concentración elemental restante corresponde con el sustrato siendo el Silicio y el Sodio los elementos más representativos $\sim 30\%\ y\ 11\%$, respectivamente. Así mismo, los valores registrados en la **Tabla 5** se representan gráficamente en la **Figura 27**.

Tabla 5: Composición elemental de las muestras de ZnO:Co.

SERIE	A	B	C	D	E	F
O	41,1	43,7	44,6	38,9	43,3	45,3
Zn	1,71	4,6	3,09	3,25	4,4	3,41
Co	0,89	2,49	1,8	5,33	5,78	2,03

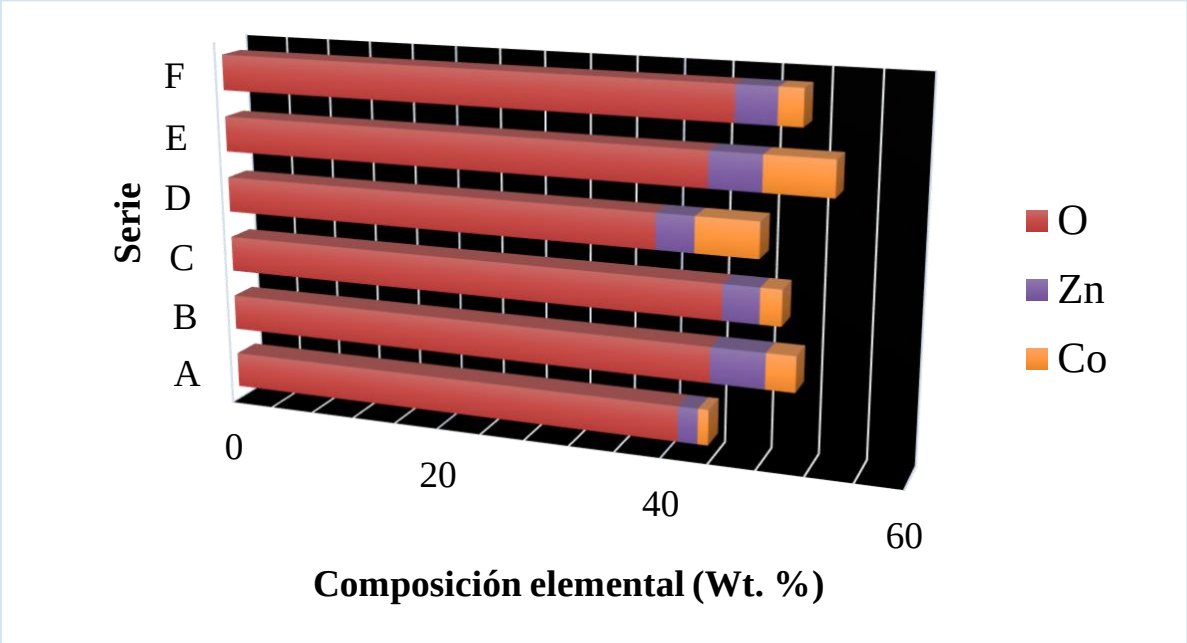


Figura 27: Representación gráfica de la composición elemental de Co.

4.1.2. Oxido de Zinc Dopado con Mn

La **Figura 28** presenta las micrografías SEM de las películas de ZnO puro y ZnO:Mn con potencias desde 0 W hasta 50 W respectivamente (imágenes a, b, c) con Ts ambiente, y con una variación de la Ts de 200 ºC (imagen d), donde se aprecia sutilmente la formación de granos cuando se realiza el cambio de potencia del blanco. Dicha formación se pudo determinar por medio del "software" ImageJ (versión libre) y el tamaño de grano esta alrededor de $28{,}5 \pm 5{,}4\ nm$ y $62{,}3 \pm 12{,}4\ nm$. En la **Tabla 6**, se puede observar que el tamaño de grano más grande es cuando la potencia es de 25 W. Es de resaltar que aunque en las micrografías **Figura 28** tamaño de grano más grande **Figura 28 *b)*** se presentan para una potencia de 25 W, la micrografía de 50 W **Figura 28 *c)*** evidencia la creación de aglomeraciones o "clusters" en la superficie de la muestra de manera más repetitiva, dicho evento puede ocurrir debido a la concentración del material depositado Mn que fue de alrededor de 1,6 wt% (del total de elementos detectados en los que se incluye el sustrato).

El anterior fenómeno puede afectar las propiedades semiconductoras del ZnO y, adicionalmente, ocasionar fases magnéticas que se oponen a la formación de un DMS [79].

Tabla 6: Tamaño de grano para las muestras depositadas variando la concentración de Mn y temperatura del sustrato.

Serie	P_{ZnO} (W)	P_{Mn} (W)	Tiempo (min)	$T_S(°C)$	Tamaño de grano (nm)	Desviación estándar (nm)
H	100	25	10	Ambiente	62,3	12,4
J	100	50	10	Ambiente	38,6	4,43
L	100	25	10	200	28,4	5,39

Por otra parte, en la **Figura 28** ***d)*** se observa que el cambio en la temperatura del sustrato afecta directamente en la formación de granos sobre la superficie de la película, pues en SEM la micrografía no muestra ninguna formación morfológica importante. Lo anterior, puede ser consecuencia del aumento de la *Ts=200 ºC* y del tiempo de depósito (15 minutos), pues el aumento de temperatura del sustrato provoca fases de cristalización en el mismo, permitiendo la solubilidad (adherencia) del material de síntesis, con posterior segregación o inmiscibilidad durante el enfriamiento; también puede facilitar la nucleación y difusión de los átomos durante la síntesis [90]. Lo anterior puede ser corroborado en el análisis estructural del material.

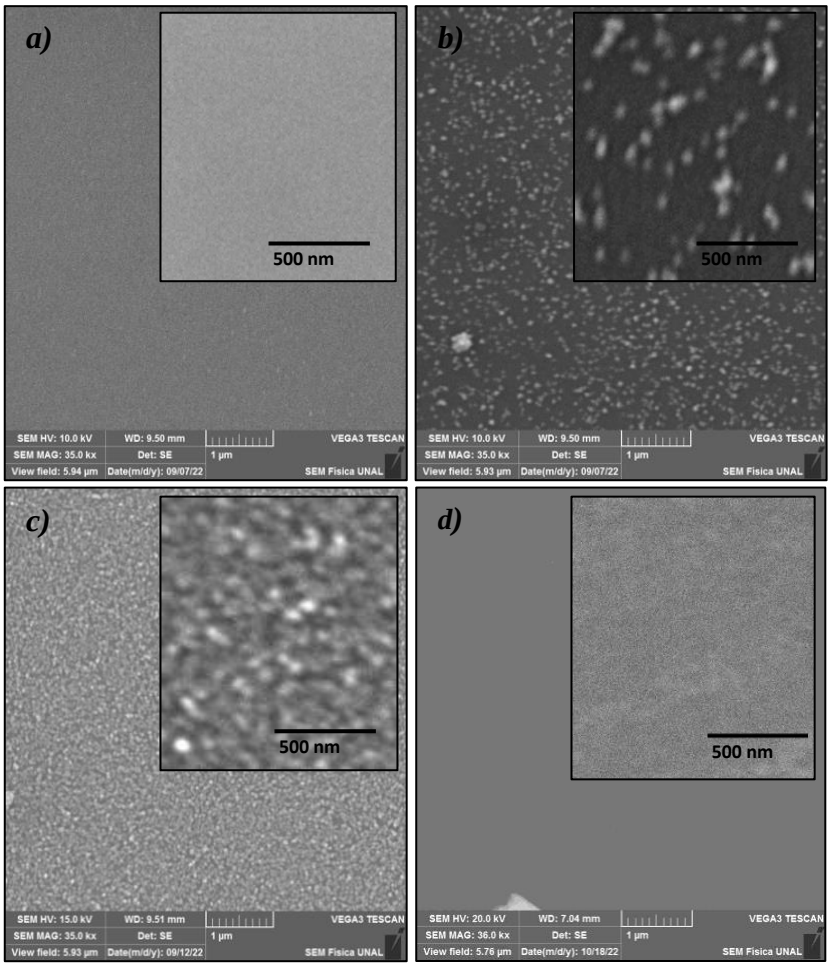


Figura 28: Micrografías SEM de películas delgadas de ZnO y ZnO:Mn, P_ZnO = 100 W, t = 10 min variando la potencia del Mn a) 0 W,b) 25 W,c) 50 W con parámetro Ts = ambiente y la muestra d) Mn=25 W con parámetro Ts = 200 ºC.

Finalmente, se tomaron micrografías AFM de las muestras sintetizadas. En la **Figura 29 *a)*** se puede apreciar la formación de granos uniformes en la superficie de la película delgada de ZnO:Mn, sintetizada con una potencia de $Mn = 25\ W$, en un tiempo de 10 minutos con $Ts = ambiente$. De manera similar, se presenta la micrografía **Figura 29 *b)*** en donde hay una formación de granos elongados, tipo escamas.

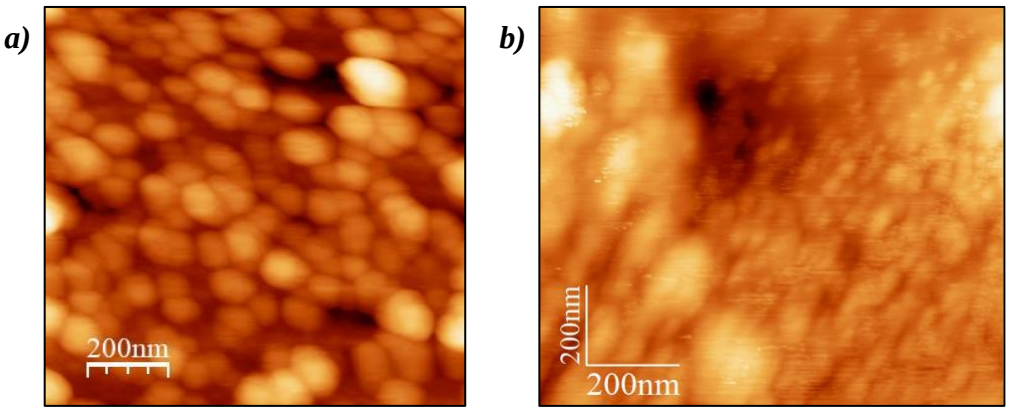


Figura 29: Micrografía AFM de película delgada de ZnO:Mn con $P_{ZnO} = 100\ W\ P_{Mn} = 25\ W$ y tiempo de depósito de 10 min $\boldsymbol{a})\ Ts = Amb\ \ \boldsymbol{b})\ Ts = 200\ °C$.

A partir de las micrografías tomadas con AFM se muestra información relevante sobre la topografía de las películas delgadas al determinar la rugosidad o relieve topográfico de la superficie. En este caso, el valor determina las variaciones en la altura de las protuberancias de la muestra con respecto a su altura media, los resultados de RMS para una superficie de ~0,732 μm^2 se encontraron utilizando el "software" IGOR y la versión libre WSxM 4.0. Se encontró un valor de Medida de RMS (nm) **Figura 30 *a)*** 13,567 y para ***b)*** 2,865.

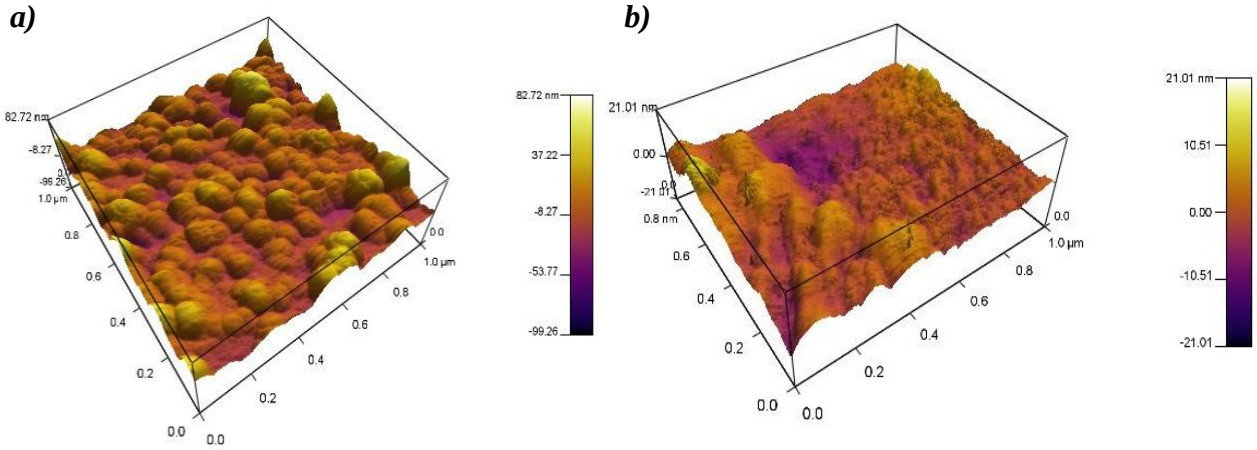


Figura 30: Micrografías MFM de película delgada de ZnO:Mn con $P_{ZnO} = 100\ W\ P_{Mn} = 25\ W$ y tiempo de depósito de 10 min $\boldsymbol{a})\ Ts = Amb\ \ \boldsymbol{b})\ Ts = 200\ °C$.

De manera complementaria y como un aporte adicional al trabajo realizado se hicieron medidas MFM para visualizar su carácter magnético teniendo en cuenta el interés del tipo de estructura en la aplicación. En la **Figura 30** muestra la topografía y la micrografía, representadas conjuntamente por una escala de colores del amarillo al violeta. La punta del cantiléver que recorre la muestra presenta inclinaciones en dos direcciones: una hacia la muestra (zonas violetas) y hacía afuera de la muestra (zonas amarillas), comportamiento asociado con la formación de granos y clusters corroborando la información que se evidencia en la **Figura 29** en donde hay contraste de la imagen con las zonas más oscuras o que están debajo de las zonas blancas.

4.2. Propiedades Ópticas

La caracterización óptica de las películas delgadas de *ZnO:Co* y *ZnO:Mn* se realizó a partir de las medidas de Transmitancia espectral. La síntesis se realizó sobre un sustrato de vidrio con potencia fija del ZnO de 100 W, parámetros variables tales como: tiempo de depósito, temperatura del sustrato y potencia del "target" de Co y Mn por separado. (Ver secciones 3.1.1 y 3.1.2)

4.2.1. ZnO Dopado con Co

La deconvolución de los espectros de transmitancia fue realizada usando el Modelo Tauc y su implementación en el software de aplicación de Windows Excel por medio del cual fue posible obtener el comportamiento de constantes ópticas; coeficiente de absorción (α), coeficiente de extinción (k), gap y una estimación del espesor (d) de las muestras.

La **Figura 31** muestra los espectros de Transmitancia espectral asociados a las muestras obtenidas con los parámetros de síntesis mencionados anteriormente **Tabla 2**.

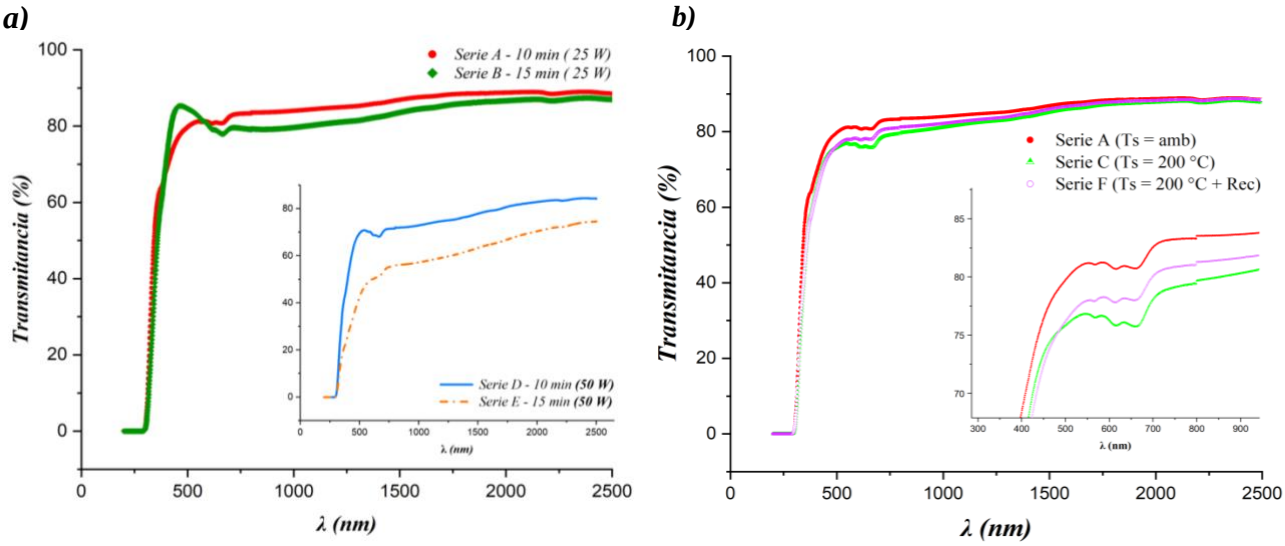


Figura 31: Espectros de Transmitancia espectral para las muestras fabricadas con los parámetros de síntesis, variación del tiempo de depósito $a)\ Series\ A - B\ y\ D - E, (inset: P_{Co})$ y variación de la temperatura de sustrato $b)\ Series\ A - C - F$

Se presentan los espectros de transmitancia de las muestras sintetizadas, en este caso particular se evidencia que la transmitancia de las muestras tiene un valor aproximado del 80 % en el rango de 650 nm a 2500 nm, porcentaje que indica que las muestras dopadas con Co presentan rastro del elemento creando un obstáculo para la luz incidente, comprobándose que su valor es menor al de la transmitancia del vidrio sin dopar $\sim 90\%$.

En la **Figura 31** ***a)*** se observan cambios en dos parámetros esenciales, en primera instancia el tiempo de depósito; evidenciándose que a mayor exposición de la muestra al dopaje, el recubrimiento de su superficie se hará de manera homogénea y se acumulará mayor cantidad de material sobre la muestra. Es así que al realizar la comparación entre las series A y B, la primera $> 80\%$ y la segunda $\sim 78\%$ porcentajes más bajos de transmitancia en el rango del espectro visible, igualmente ocurre para las series D y E (**Figura 31** ***inset: a)***) donde se obtienen valores de transmitancia $\sim 70\%$ y 48% respectivamente. Igualmente, para las variaciones de potencia del Co, se estima que de acuerdo a los porcentajes de las series D y E, la potencia afecta de manera directa la transmitancia de la muestra, pues el incremento en la misma genera un mayor depósito lo que hace que la formación de la película tenga un espesor cada vez más uniforme y hace que la muestra sea más opaca.

Por otra parte, en la **Figura 31** ***b)*** se muestra el espectro de transmitancia para muestras a las que se les cambió el parámetro Ts, dejando evidencia que el aumento en el mismo hace que la intensidad transmitida se reduzca y los espectros sean menos evidentes. Lo anterior puede ocurrir debido a que al incrementar Ts esta favorece la formación de fases cristalinas dentro del material, de igual manera, también será posible indicar que en la serie F aunque existe recocido *insitu* durante 2 horas no se generan cambios perceptibles, lo que indica que el recocido no afecta las propiedades de transmitancia en el material.

Ahora bien, a partir de los espectros de transmitancia, se puede realizar un análisis empleando el modelo de Tauc para identificar el valor del gap óptico de cada muestra. Es así que de acuerdo a que las muestras estudiadas fueron depositadas sobre sustratos traslucidos para el rango de longitudes de onda medidos y dada la conservación de la energía, la absorbancia del material fue estimada asumiendo que la reflectancia de las muestras es nula, por lo tanto la Transmitancia, la Reflectancia y la Absorbancia se encuentran relacionadas por medio de la expresión:

$$T + R + A = 1 \qquad (\mathbf{4\text{-}1})$$

$$R = O, \rightarrow \quad T + 0 + A = 1\,; \;\; A = 1 - T \qquad (\mathbf{4\text{-}2})$$

Los valores obtenidos para la Absorbancia por medio de la aproximación (4-2) son mostrados en la **Figura 32**.

Con los valores obtenidos para la Absorbancia y haciendo uso de la ley de Beer (Sección 2-1) se obtienen los valores para el coeficiente de absorción por medio de la expresión:

$$\alpha = \ln(10)\frac{\ln(I_t/I_O)}{d} = 2.303\frac{A}{d} \qquad (\mathbf{4\text{-}3})$$

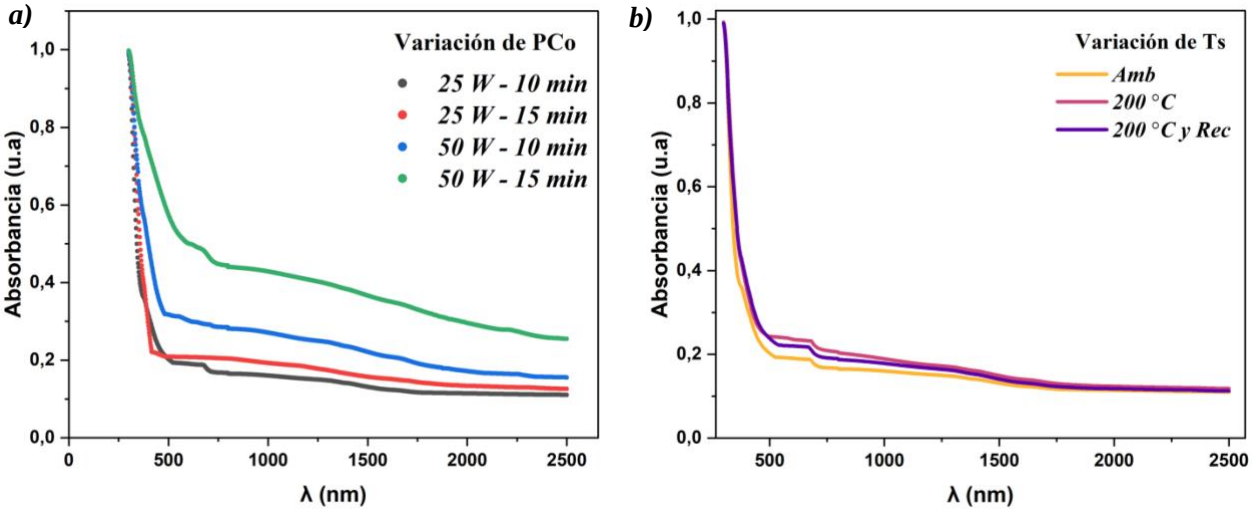


Figura 32: Valores estimados para la absorbancia a partir de la aproximación 4-2 para la variación ***a)*** Potencia Co y ***b)*** Temperatura del sustrato.

En la **Figura 32** se pueden evidenciar los valores estimados de la absorbancia que corresponden a los valores de Transmitancia para las mismas Series. Así mismo, siendo A la Absorbancia y el d espesor de las películas, se realizó el cálculo del coeficiente de extinción (k) fue realizado a través de la expresión (Sección 2.1):

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$$

Donde $(\boldsymbol{\kappa})$ es el coeficiente de extinción relacionado con la probabilidad de interacción entre la energía fotónica incidente y la generación de transiciones electrónicas [91], (λ) la longitud de onda y (α) el coeficiente de absorción.

En la **Figura 33** ***a)*** y ***b)*** se presenta el coeficiente de extinción en función de la longitud de onda para las muestras en las que se varió la potencia de cobalto y la temperatura de sustrato, respectivamente. El coeficiente de extinción κ es proporcional a la probabilidad de absorción de un fotón por el material , y es determinado utilizando la Ley de Beer-Lambert, se muestra la capacidad de la película para absorber la luz debido a la presencia del dopante de cobalto y es importante en el diseño y la optimización de dispositivos optoelectrónicos que utilizan este material. En la **Figura 33** ***a)*** se observa que para el UV y el visible se muestran valores bajos de $\boldsymbol{\kappa}$**,** respectivamente. Para las series A y B, con potencia de cobalto de 25 W, con variaciones de tiempo de depósito de 10 y 15 minutos, se evidencia que el valor de $\boldsymbol{\kappa}$ está por debajo de las 3 unidades, posiblemente debido a la baja probabilidad de que se presenten transiciones electrónicas

en el material asociadas a los diversos tipos de absorción, así mismo se podría indicar que concentraciones bajas de dopante en este caso Cobalto, pueden resultar en una absorción óptica mínima y, por lo tanto, en un coeficiente de extinción bajo.

En contraste, para los rangos por encima de 700 nm se observa para las series D y E, con potencia de 50 W ***κ*** va en incremento dado que la potencia en el blanco de Co aumenta y así mismo, para la serie E, ***κ*** es mayor dadas las condiciones de depósito con un tiempo mayor a la serie D, por lo tanto, los valores máximos de κ se verán desplazados hacia valores superiores de λ. Lo anterior, puede demostrar la presencia de impurezas o defectos en la estructura cristalina del material lo que puede crear niveles de energía adicionales dentro de la brecha de energía, lo que aumenta la probabilidad de absorción de fotones y, por lo tanto, aumenta el coeficiente de extinción.

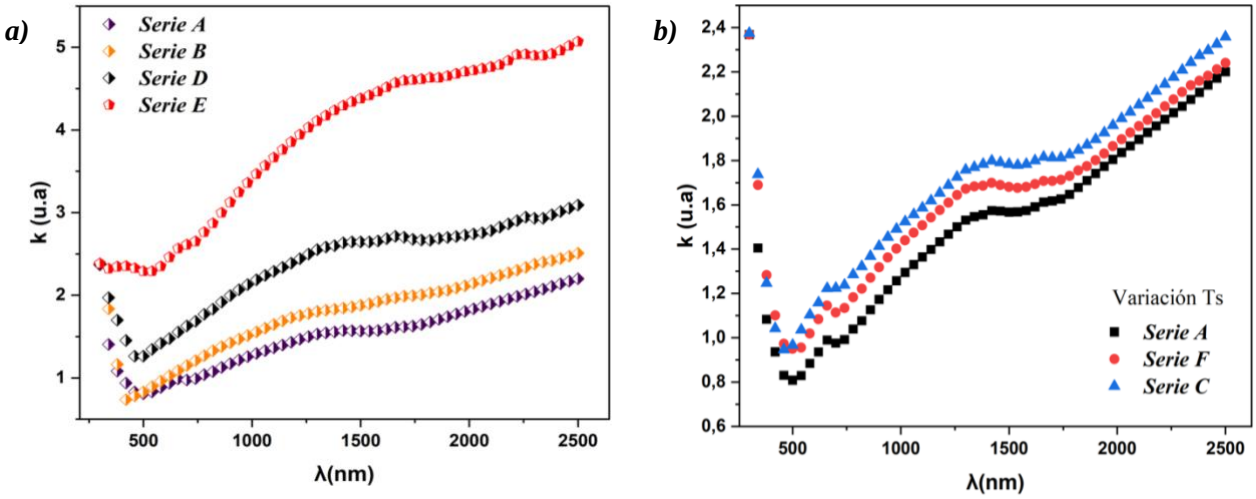


Figura 33: Coeficiente de extinción en función de la longitud de onda de las películas de ZnO:Co en las que se varió el tiempo de depósito y la temperatura de sustrato.

Ahora bien, para el caso de la **Figura 33** ***b)*** se presentan las tres series A, F y C, a las que se les varió la Ts ambiente, 200 ºC con Recocido exsitu y 200 ºC respectivamente; con potencia fija Co de 25 W, se observa que la curva con mayores valores de ***κ*** corresponde a la serie con mayor temperatura de sustrato lo que puede estar asociado a que hay más zonas de atrapamiento en la muestra con Ts = 200°C, lo que genera zonas de absorción en el material, por el contrario para la serie F, se puede inferir que el recocido si aumenta ***κ*** respecto a la serie A, reconociendo que pueden mejorar la cristalinidad, redistribuir el Co, alterar la morfología de la superficie y reducir la densidad de defectos, lo que aumenta la capacidad del material para absorber la luz incidente.

Ahora bien, por medio del modelo de Tauc, es posible determinar la banda de energía prohibida (Eg), donde es igual n a 2 o 1/2 dependiendo si es de transición directa o indirecta, respectivamente. Para el ZnO que es un semiconductor de transmisión directa, la expresión queda dada así:

$$(\alpha h\nu)^n = A\left(h\nu - E_g\right) \qquad (\mathbf{4\text{-}4})$$

donde A es una constante de proporcionalidad y $h\nu$ es la energía.

A continuación se realizó el cálculo del gap óptico por medio del modelo de Tauc [92], cuyos valores se presentan en la **Figura 34** y en la **Tabla 7**

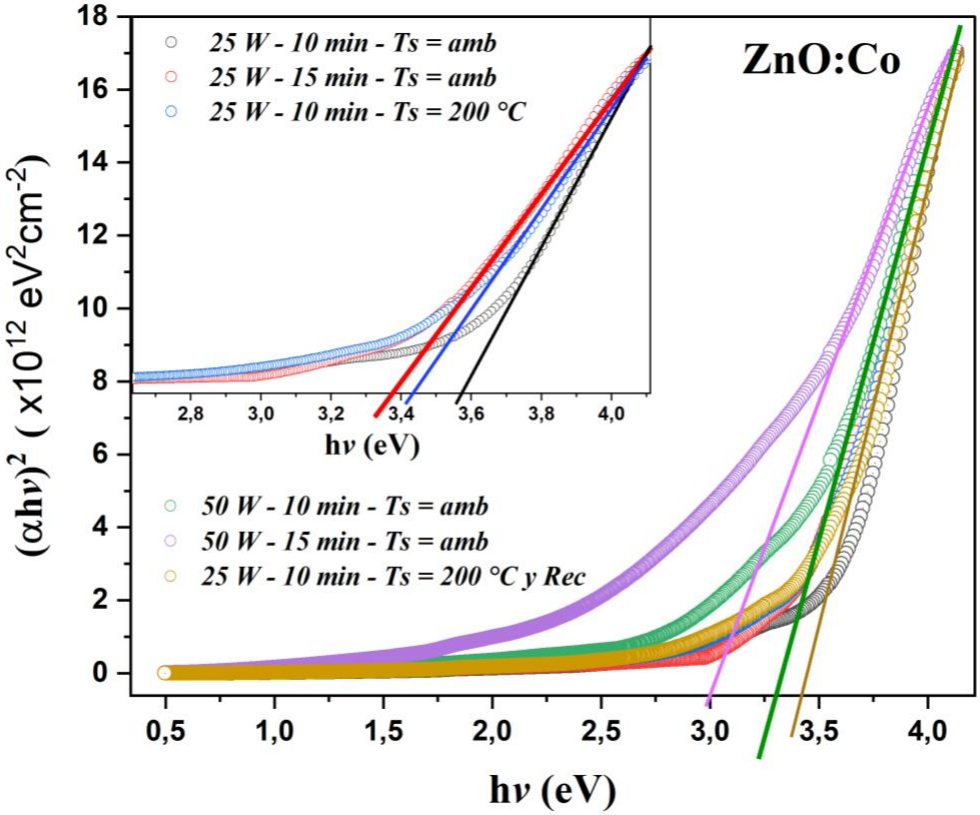


Figura 34: $(\boldsymbol{\alpha h\nu})^{\mathbf{2}} vs\ \boldsymbol{h\nu}$ permite obtener el valor de Eg para cada una de las muestras obtenidas de ZnO:Co.

Utilizando la aplicación en películas delgadas, la ley de Beer-Lambert, fue posible determinar la brecha prohibida, de la **Figura 34** se puede apreciar que los parámetros como la temperatura del sustrato, tiempo de depósito y el recocido afectan el valor del Gap generando corrimientos sobre la banda. Cuando las muestras tienen Ts amb y con la potencia del Co invariante, se observa que se tiene un gap determinado por el tiempo de depósito, por ejemplo, para las series A y B, el gap es de *3,58 eV* y *3,37 eV*, indicando que a mayor t_D los valores del gap disminuyen, lo anterior puede estar asociado a que para este t_D no se presenta una formación de fases cristalinas. De igual manera, para las series D y E, también se presenta una disminución en el valor del gap de *3,13 eV* y *3,00 eV*. Por lo tanto, se puede inferir que un tiempo de depósito más largo generalmente conduce a una película delgada más gruesa y por ende, puede experimentar una tensión interna, lo que puede distorsionar la estructura de bandas y reducir la brecha de energía. Así mismo, se podría interpretar que la variación del valor del gap en relación con la razón entre los materiales depositados afecta la formación de fases cristalinas.

Por otra parte, el cambio en la temperatura del sustrato afecta la energía de gap como se evidencia en las series C y F, donde el valor de energía es de *3,44 eV* y *3,42 eV*, para las películas delgadas que se depositaron con diferencia en la Ts de 200 ºC y 200 ºC (Con recocido), respectivamente. Si bien son valores mayores debido a la influencia de Co y a que el material es amorfo, estos pueden dar muestra de que el recocido puede inducir cambios en la estructura cristalina del material, como la transformación de fases o la cristalización de una fase amorfa.

Los valores estimados se presentan en la **Tabla 7**, en donde se puede apreciar que la variación de los parámetros de síntesis tuvieron un impacto en el valor del gap óptico de las muestras *(valor estimado alrededor de 3.28 eV)* [44]

Tabla 7: Valores de Eg directo de las películas delgadas de ZnO:Co

Serie	P. Co (W)	Tiempo (min)	Ts (ºC)	$E_g \pm 0,02\ eV$
A	25	10	Ambiente	3,58
B	25	15	Ambiente	3,37
C	25	10	200	3,44
D	50	10	Ambiente	3,13
E	50	15	Ambiente	3,00
F	25	10	200 y Rec	3,42

Finalmente, en los resultados obtenidos, el efecto de la potencia de Cobalto en las películas también genera ciertos cambios comparables en gap`s ya que para una potencia de Cobalto de 50 W los valores del gap son inferiores a los valores con una potencia de 25 W. Lo anterior, puede ser una evidencia de que un aumento en la concentración de material dopante puede aumentar la concentración de portadores de carga (electrones o huecos) en el material dopado.

4.2.2. ZnO Dopado con Mn

En la **Figura 35** se presentan los espectros de transmitancia de las muestras de ZnO:Mn, para estas mediciones se puede identificar que la transmitancia de las muestras tiene un valor aproximado del 80 % en el rango del espectro visible, este porcentaje formula que las muestras dopadas con Mn (a T ambiente) presentan rastro del elemento creando un obstáculo para la luz incidente, comprobándose que su valor es menor al de la transmitancia del vidrio sin dopar $\sim 90\%$ **Figura 35 *a)*** Serie G). Ahora bien, en la interpretación de la representación gráfica se presenta variación en el parámetro t_D observándose nuevamente que a mayor t_D la tasa del material depositado genera en las películas cierta tonalidad oscura que genera disminución en el rango de transmitancia en el visible. Así mismo, se puede indicar que las muestras son transparentes en la región óptica del visible y los máximos de transmitancia disminuyen alrededor del valor de 400 nm con el aumento de la concentración de Mn, significando que aumenta el porcentaje de absorción en la muestra.

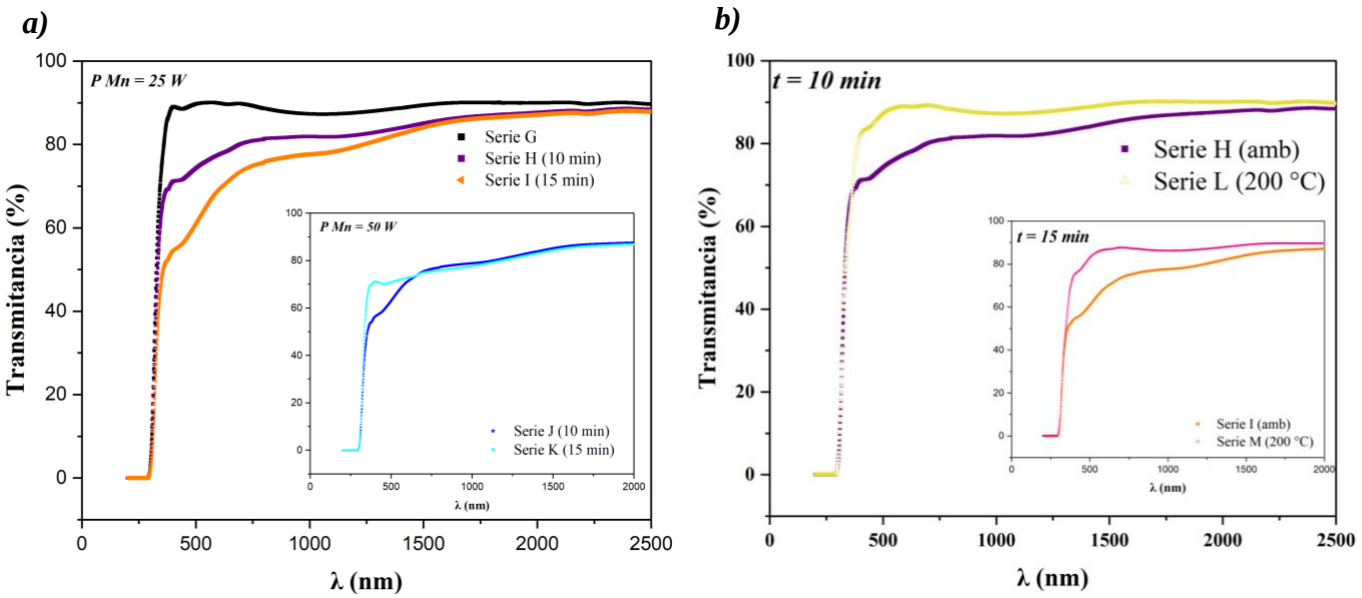


Figura 35: Espectros de Transmitancia espectral para las muestras ZnO:Mn fabricadas con los parámetros de síntesis a) Variación del tiempo de depósito (t_D), b) Variación de la temperatura de sustrato (T_s)

De igual manera, en la **Figura 35** ***b)*** se observa que la variación en T_s cambia el espectro de Transmitancia, generando menor absorción alrededor de 350 nm pues la representación de las series L y M, evidencia que el aumento de temperatura a 200 ºC permite la creación mayoritaria de fases cristalinas en el sustrato, por lo que la superficie se vuelve más transparente. Por lo tanto, se puede concluir que el manganeso (Mn) es uno de los dopantes metálicos de uso común en las nanoestructuras de ZnO, pues favorece las propiedades ópticas para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

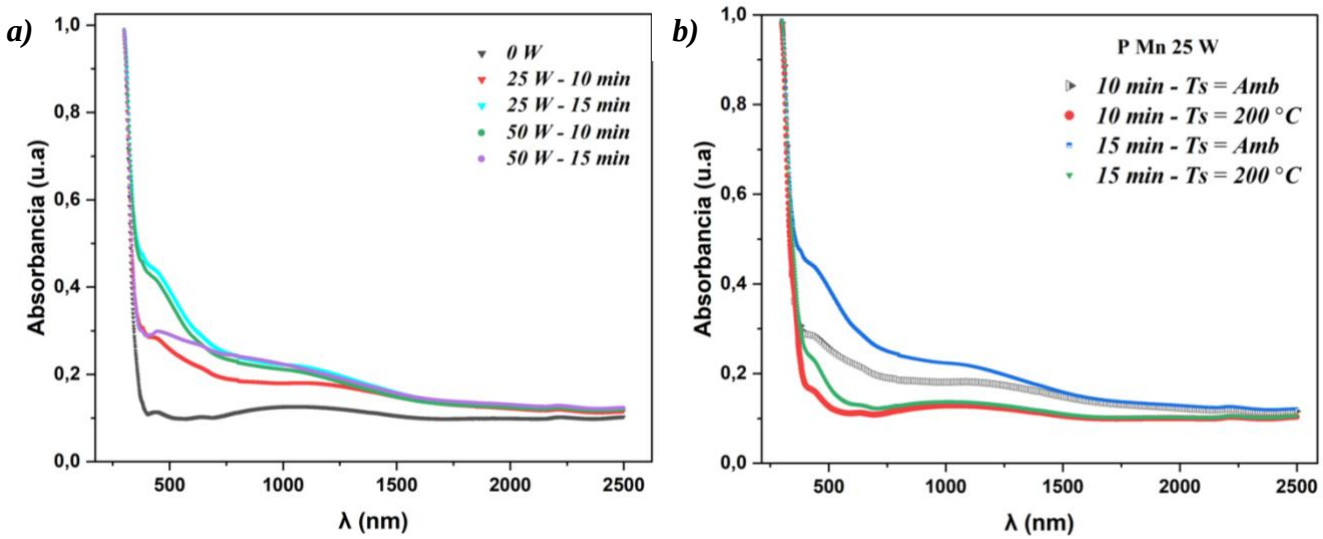


Figura 36: Valores estimados para la absorbancia para la variación **a)** Potencia Mn y ***b)*** Temperatura del sustrato.

De manera similar, utilizando los datos de la transmitancia para el Mn, se obtienen los espectros de absorbancia de acuerdo a la aproximación (4-2) ver **Figura 36**. En ambos casos, se muestran espectros correspondientes a la transmitancia a partir de espectro visible, algo que es coherente con la disminución en las gráficas ***a)*** y ***b)***.

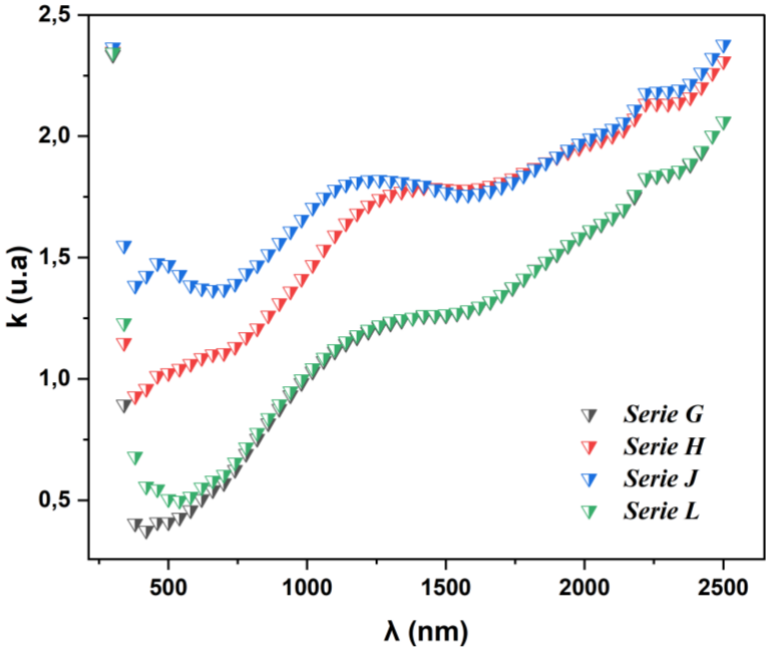


Figura 37: Coeficiente de extinción en función de la longitud de onda de las películas de ZnO:Mn en las que se varió la temperatura de sustrato.

En la **Figura 37** se observa el aumento de $\boldsymbol{\kappa}$ para la serie J, evidenciando que a mayor potencia del blanco de Mn se tendrá mayor coeficiente de extinción, esto se presenta hasta el rango de 1000 nm, posteriormente lo que se evidencia es que empieza a incrementar en función de λ y para las series J y H el comportamiento se vuelve muy similar al pasar del rango de los 1400 nm aun cuando las potencias del blanco son de 50 W y 25 W, respectivamente lo que se relaciona con la posibilidad de que se presenten algunos de los procesos de absorción.

Así mismo, para las muestras de ZnO:Mn se realizan cálculos con el fin de encontrar los valores de "gap" como se muestran en la **Tabla 8**.

Tabla 8: Valores de Eg directo de las películas delgadas de ZnO:Mn

Serie	P. Mn (W)	Tiempo (min)	Ts (ºC)	$E_g \pm 0,02\ eV$
G	0	10	Ambiente	3,64
H	25	10	Ambiente	3,62
I	25	15	Ambiente	3,50
J	50	10	Ambiente	3,48
K	50	15	Ambiente	3,58
L	25	10	200	3,61
M	25	15	200	3,53

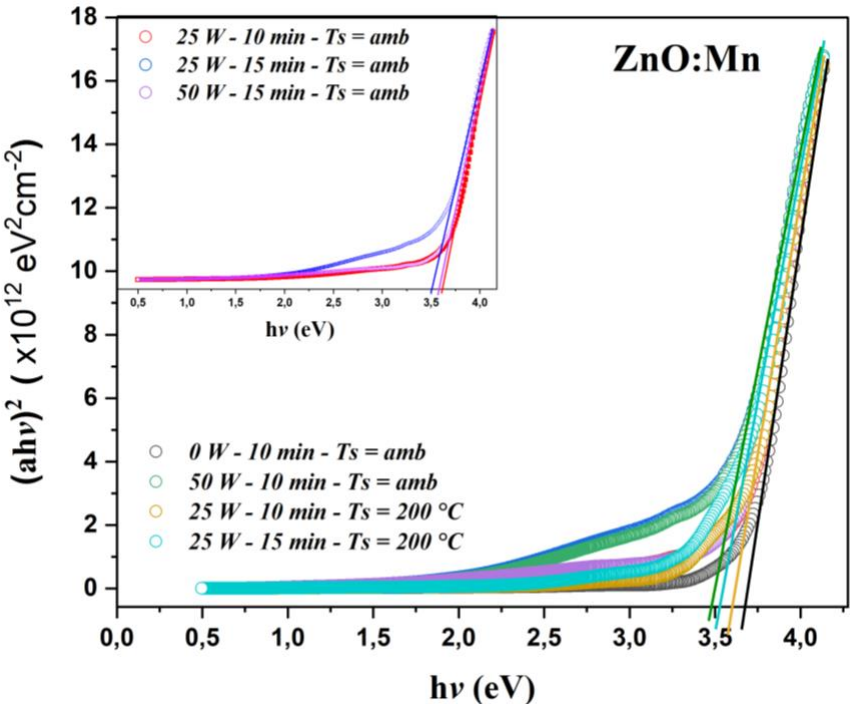


Figura 38: Gráfica $(\boldsymbol{\alpha h\nu})^{\mathbf{2}} vs\ \boldsymbol{h\nu}$ para encontrar el valor de Eg para cada una de las muestras obtenidas de ZnO:Mn.

En la **Figura 38** se muestran las variaciones de gap para las películas delgadas depositadas, encontrándose que nuevamente como ocurre con Cobalto, a mayor tiempo de depósito el gap disminuye. Contrario a lo que ocurre con las muestras de Cobalto, las de Manganeso evidencian que el cambio en la temperatura de sustrato no altera los valores del gap lo que puede indicar que sustrato más caliente puede facilitar la difusión y la incorporación de manganeso en la película, lo que puede influir en la estructura de bandas y, por lo tanto, en la brecha de energía.

4.3. Propiedades Estructurales

La caracterización estructural se realizó de acuerdo a la información obtenida de las técnicas de Difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y Espectroscopía Raman. En la **Figura 39** se presentan los patrones XRD de las muestras de ZnO y ZnO:Co variando la Ts en cada muestra. Se observa que los patrones de XRD de las películas delgadas revelan la característica amorfa de la muestra, lo que implica que la película delgada no presenta fases cristalinas. Esto puede ser asociado al uso de un substrato amorfo como el vidrio borosilicato [93].

Con el fin de obtener una evidencia del compuesto de la película delgada se realizaron medidas de Espectroscopía Raman las cuales se reportan en la **Figura 40**, los corrimientos Raman que se presentan son propios de la fase Wurzita del ZnO, teniendo como modos vibracionales correspondientes al enlace Zn-O con valores de 449 cm^{-1} y 551,2 cm^{-1}.

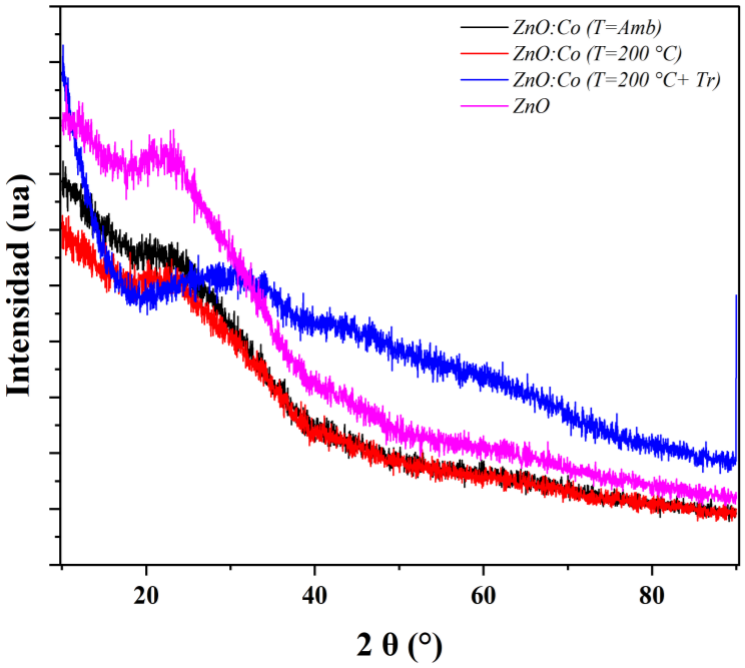


Figura 39: Patrones de difracción de rayos X, ZnO y ZnO: Co sobre sustrato de vidrio Borosilicato con Potencia de Co 25 W variando la Ts.

Se identificaron bandas asociadas a los modos de vibración que son atribuidas a los modos E2 (alto) y E1 (LO), para los corrimientos $449\ cm^{-1}$ y $551\ cm^{-1}$, [94], [95][96] respectivamente **Tabla 9**.

Tabla 9: Modos vibracionales reportados para el óxido de zinc [96]

Modo vibracional	Desplazamiento Raman cm^{-1}
E2 (alto)	**437** *Modo de alta frecuencia E2 asociado a la estructura de cristal de wurtzita.*
E1 (LO)	**583** *Defectos debido a las vacancias de oxígeno, vacancias de zinc o portadores libres.*

En consecuencia, el pico asociado a la banda ubicada alrededor del valor $449\ cm^{-1}$ está relacionada al modo de alta frecuencia E2 correspondiente a la fase wurtzita del ZnO y a la conformación tetraédrica de los oxígenos. El pico $551\ cm^{-1}$ es asociado a los posibles defectos debido a las vacancias de oxígeno, vacancias de zinc o portadores libres [96].

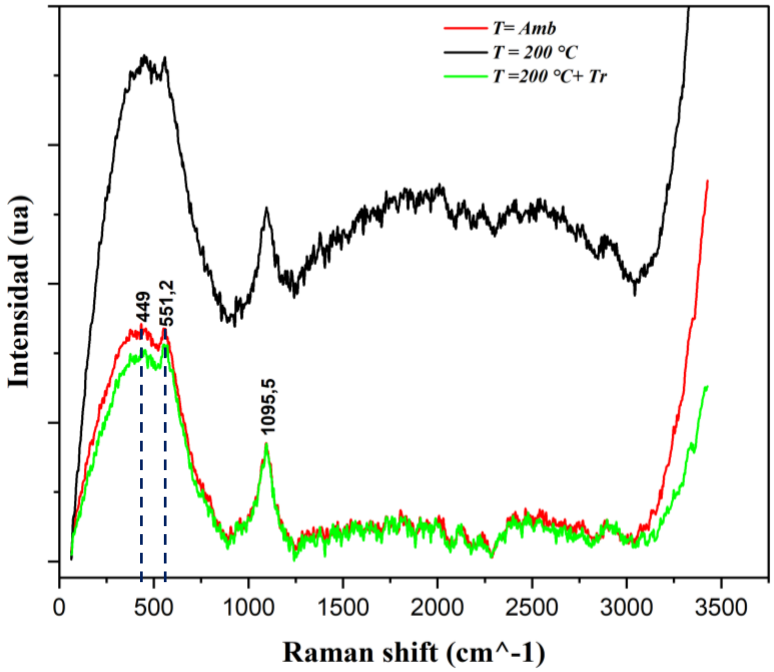


Figura 40: Espectro Raman de películas delgadas de ZnO:Co con Potencia de Co 25 W variando la Ts.

Ahora bien, para el pico adicional marcado en la figura para $1095\ cm^{-1}$ se atribuyen a la presencia de otro modo vibracional o podría deberse a ciertas condiciones experimentales o impurezas en la muestra, relacionado con modos de vibración ópticos en la región de la zona de brillouin M y L del cristal de ZnO [95]. Para estas zonas de Brillouin, ocurre superposición o acoplamiento de modos de vibración TO y LO, en donde ambas vibraciones ópticas la longitudinal y la transversal contribuyen a picos del orden de $1095\ cm^{-1}$.

En consecuencia, la banda localizada en $551\ cm^{-1}$ puede estar asociada a los defectos generados por la inclusión de los iones de Co en la matriz semiconductora junto con las vacancias de oxígeno producidas al incorporar material a medida que se va conformado la muestra.

Adicionalmente, se realizaron procesos de recocido Exsitu a las muestras de la **Figura 39** para favorecer la cristalización observando nuevamente que existe una leve mejoría sin que se mostrara una evidencia significativa en el material, pues igual que en la figura mencionada persiste la estructura amorfa para los patrones XRD. Sin embargo, las franjas $449\ cm^{-1}$ y $551\ cm^{-1}$ corroboraron la presencia de ZnO en la muestra. Tal como se reporta en la literatura, lo que permite afirmar la presencia de la fase de ZnO [95].

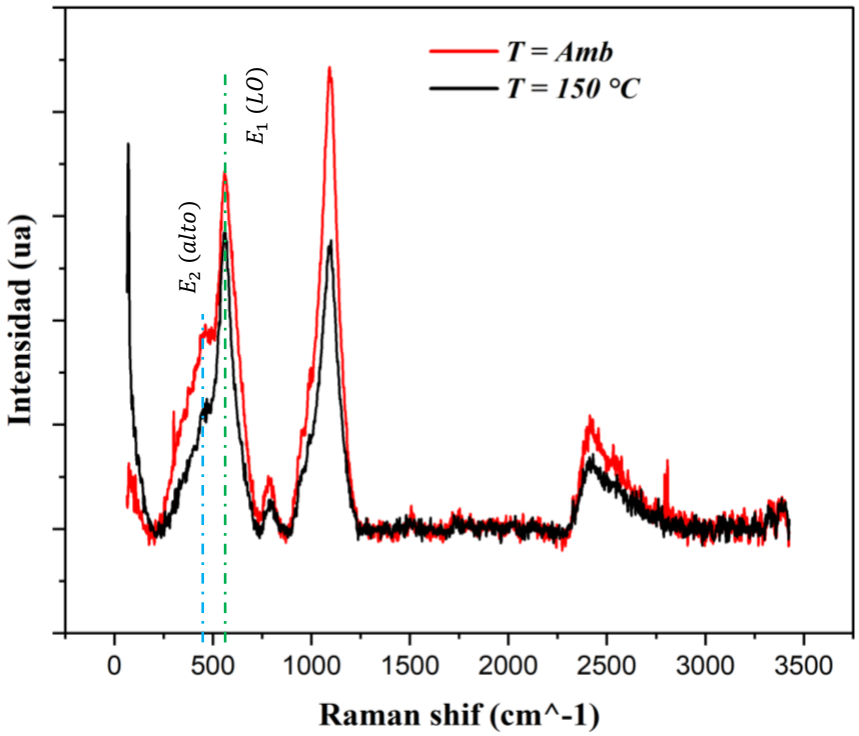


Figura 41: Espectro Raman de películas delgadas de ZnO:Mn con Potencia de Mn 50 W variando la Ts.

Así mismo, en la **Figura 41** se identificaron bandas asociadas a los modos de vibración que son atribuidas a los modos E_2(alto) y E_1(LO), para los corrimientos 437 cm^{-1} y 583 cm^{-1}, respectivamente. El pico asociado a la banda, aproximadamente, 437 cm^{-1} es considerada como la banda característica de la fase de ZnO en las muestras, lo que indica que mantienen la estructura wurtzita ZnO.

Estructuras de este tipo ha sido reportada en un paper [97] en donde de manera complementaria las medidas Raman dan tranquilidad frente a la fase.

5. Conclusiones

En este trabajo se prepararon películas delgadas de ZnO:Co y ZnO:Mn a través del método de pulverización catódica "DC magnetron co-Sputtering" manejando los parámetros de fabricación tales como; potencia de los blancos, temperatura de sustrato, tiempo y temperatura de depósito para estudiar los efectos que tiene el dopaje con Co y/o Mn sobre la matriz semiconductora del material de ZnO. De las series fabricadas de ZnO:Co se obtuvo una composición normalizada en peso porcentual *(wt%)* entre 0,89 % a 5,78 % para las series ZnO:Mn un peso porcentual de 1,56 wt% (del total de elementos detectados en los que se incluye el sustrato).

Los patrones de XRD de las películas delgadas revelan la característica amorfa de la muestra, lo que implica que la película delgada no presenta fases cristalinas. Apartir Espectroscopía Raman se identificaron bandas asociadas a los modos de vibración que son atribuidas a los modos E2 (alto) y E1 (LO), para los corrimientos $449\ cm^{-1}$ y $551\ cm^{-1}$ permiten afirmar la presencia de la fase de ZnO.

A través de microscopía SEM, FESEM y AFM se identificó que la topografía de la muestra ZnO:Co se formó por pequeños gránulos, a mayor concentración del material depositado las nanoestructuras granulares tienen mayor tamaño y se definen al aumentar la resolución de la micrografía. Se encontró el tamaño del grano promedio, haciendo uso del programa de versión libre ImageJ que oscila alrededor de 43,98±7,21 nm hasta 62,18±4,26 nm.

Para el ZnO:Mn el aumento en la potencia del Mn genera la formación de "clusters" en la superficie de la película delgada con una concentración elemental obtenida para el Mn fue de 0,99 *wt%* (del total de elementos detectados en los que se incluye el sustrato) cuando la potencia aplicada al "target" fue 50 W. En estos "clusters" es evidente el aumento de material de forma localizada en algunos sitios de la superficie, este fenómeno puede afectar las propiedades semiconductoras del ZnO.

La caracterización óptica muestra cambios en dos parámetros esenciales, en primera instancia el tiempo de depósito; evidenciándose que, a mayor exposición de la muestra al dopaje, el recubrimiento de su superficie se hará de manera homogénea y se acumulará mayor cantidad de material sobre la muestra. Así mismo, la potencia afecta de manera directa la transmitancia de la muestra, pues el incremento en la misma genera un mayor depósito lo que hace que la formación de la película tenga un espesor cada vez más uniforme y hace que la muestra sea más opaca.

La Temperatura del sustrato favorece la formación de fases cristalinas dentro del material, de igual manera, también será posible indicar que en la serie F aunque existe recocido *insitu* durante 2 horas no se generan cambios perceptibles, lo que indica que el recocido no afecta las propiedades de transmitancia en el material. Por otra parte, para determinar las propiedades

ópticas de las películas delgadas se emplearon medidas de transmitancia espectral, utilizando el modelo de Tauc determinándose el valor del “gap” que varía de acuerdo a la presencia de Co en la matriz de ZnO. Así mismo, se encontró el valor del espesor de la película y la reducción del comportamiento de la transmitancia con contenido de Co y/o Mn.

6. Perspectivas y Trabajos sometidos

6.1. Perspectivas

En este trabajo se presentó un estudio sobre la síntesis y la caracterización de películas delgadas de ZnO:Co y ZnO:Mn como un material semiconductor para aplicación espintrónica. Considerando los resultados obtenidos y la aplicabilidad del material de acuerdo a las características encontradas será importante ampliar próximos estudios como:

- Análisis del efecto de la temperatura de sustrato y de recocido en las muestras de ZnO:Mn, para determinar si esto favorece la cristalización del material. Esto permitirá estudiar la inclusión de átomos de Mn en la matriz semiconductora del ZnO.

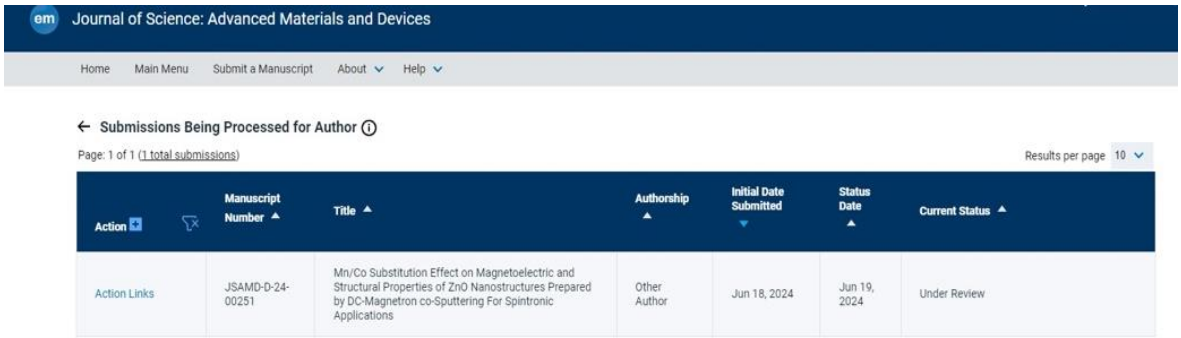
- El análisis de las propiedades magnéticas y eléctricas que permitan ampliar el conocimiento sobre el material bajo las condiciones de fabricación de este trabajo, buscando otros campos de aplicación como en sensores de foto-detección y microelectrónica.

- Realizar medidas de microscopía a las secciones transversales de las muestras (TEM). Esto permitirá caracterizar el proceso de crecimiento de las películas delgadas.

- Realizar medidas complementarias de resistividad para determinar los mecanismos de transporte de las películas delgadas.

6.2. Trabajos sometidos

- **Artículo sometido:** Journal of Science: Advanced Materials and Devices
  Mn/Co Substitution Effect on Magnetoelectric and Structural Properties of ZnO Nanostructures Prepared by DC-Magnetron co-Sputtering For Spintronic Applications.



- **Poster sometido:**

Mn/Co Substitution Effect on Magnetoelectric and Structural Properties of ZnO Nanostructures Prepared by DC-Magnetron co-Sputtering For Spintronic Applications

Ángela P. Lanchero D.[1], Lina F. Prieto R.[1], Heiddy P. Quiroz[1], Jorge A. Calderón[1,2], A. Dussan[1], and F. Mesa[3]
[1]Universidad Nacional de Colombia - Bogotá, Dpto. de Física, Grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones, Cra. 30 No. 45-03, Edificio 404 Yu Takeuchi Lab. 121C/121B-1, Ciudad Universitaria–Bogotá, 110001, Colombia
[2]Grupo de investigación en Bioingeniería, Nanotecnología y Transferencia de Tecnología, Cluster in convergent sciences and technologies, Universidad Central, Colombia. joalderonc5@ucentral.edu.co
[3]Fundación Universitaria Los Libertadores, Facultad de Ingeniería y Ciencias Básicas, Cra.16 # 63a-68, Bogotá, Colombia.

2024 INTERMAG

2024 INTERMAG

ABSTRACT

This work presents the study of the Mn/Co effect on the structural, morphological, electrical, and magnetic properties of Zn*O* thin films deposited by DC Magnetron co-Sputtering method, varying doping concentration, substrate temperature, as well as the substrates types (borosilicate glass, ITO, titanium and oriented silicon wafer) for spintronic applications. From the characterization by X-ray diffraction (XRD) and RAMAN spectroscopy it was identified the formation of a hexagonal crystalline structure in the wurtzite phase whose preferential growth plane was [002] along the c axis when manganese was substituted in the ZnO matrix; while form FTIR measurements to samples with doping of Cobalt characteristic bands own of ZnO:Co were observed.

INTRODUCTION

The variation of the physical properties of the ZnO material is determined by manufacturing factors such as the synthesis techniques, the substrate temperature and post-annealing processes, substrate type, morphology, and dopant concentration, such as Mn or Co.

EXPERIMENTAL DETAILS

Thin films of Co/Mn doped ZnO were synthesized using DC magnetron sputtering on various substrate types: soda-lime glass, Alumina (Al_2O_3/Glass), Indium Tin Oxide (ITO/Glass), Titanium (Ti sheet) and Silicon wafer (Si n-type). All Glass substrates were cleaned following a standardized process: Soap bath, Alconox detergent, 15 minutes of ultrasonic bath, distilled water washed, acetic acid (CH_3COOH) bath, hydrogen peroxide (H_2O_2) bath, 15 minutes of ultrasonic bath in deionized water, isopropanol washed and N_2 drying. Samples were deposited in argon atmosphere at a work pressure of 2.5×10^{-2} Torr. The targets used were ZnO with a purity of 99.99%, Mn, and Co, both with a purity of 99.9% (762 mm diameter and 3 mm thickness), positioned 70 mm away from the substrate. The target power for Mn and Co (P_{Mn} and P_{Co}, respectively) ranged from 25 W to 50 W, and the substrate temperature varied between 293 K and 423 K, while the target power for ZnO (P_{ZnO}) was set to 100 W. All samples were subjected to in situ annealing at 473 K for 2 hours.

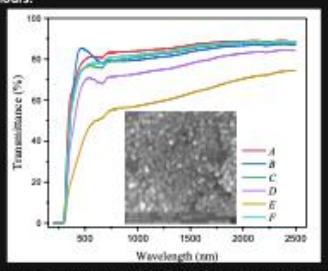


Fig.1. Optical transmittance spectra of ZnO:Co deposited varying the synthesis parameters: Target power, substrate temperature, deposit time, and annealing time (reported Table I). The inset shows an SEM image of ZnO:Co deposited at 473 K and an annealing temperature in situ of 473 K (sample F).

ANALYSIS AND RESULTS

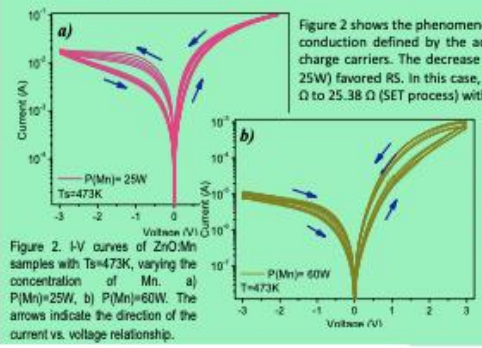


Figure 2. I-V curves of ZnO:Mn samples with Ts=473K, varying the concentration of Mn. a) P(Mn)=25W, b) P(Mn)=60W. The arrows indicate the direction of the current vs. voltage relationship.

Figure 2 shows the phenomenon of bipolar RS given by an interfacial type conduction defined by the action of the applied potential or majority charge carriers. The decrease in the concentration of Mn (power target 25W) favored RS. In this case, resistive changes are observed from 91.33 Ω to 25.38 Ω (SET process) with a V_{SET}=2.538 V for an ICC=100 mA.

In the RESET process there is a progressive resistive change reaching an HRS ~220 Ω for a voltage of -0.08 V.

On the other hand, for a higher concentration of Mn (Figure 2-b) the HRS value is higher by 4 orders of magnitude (~106 Ω) and in LRS it is ~2.7×103 Ω, with V_{SET}=2.7 V, that is, $I_{optimal}$=1 mA

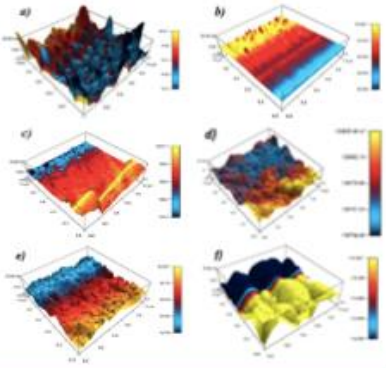


Fig. 3. MFM micrographs of ZnO:Mn with a)Ts=300K, b) Ts=423K, and c) Ts=473K. ZnO:Co with d)Ts=300K, e) Ts=473K, and f) Ts=473K and Ta=473K. Power of Mn/Co was 25W, for both cases.

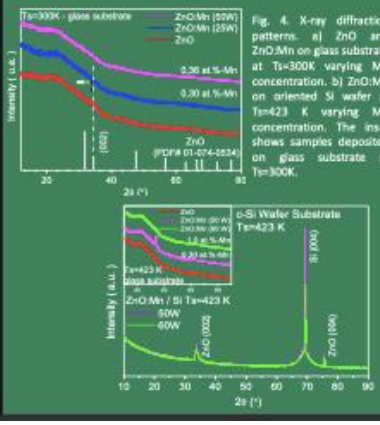


Fig. 4. X-ray diffraction patterns. a) ZnO and ZnO:Mn on glass substrate at Ts=300K varying Mn concentration. b) ZnO:Mn on oriented Si wafer at Ts=423 K varying Mn concentration. The inset shows samples deposited on glass substrate at Ts=300K.

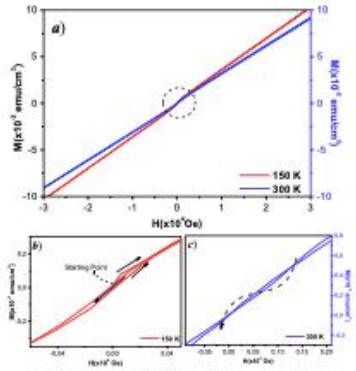


Fig.5 M vs H of ZnO:Mn, P(Mn)=25W, Ts=423 K when a) T_M=150K (red) and T_M= 300K (blue). Expanded view of the hysteresis: b) M vs H at T_M=150K, c) M vs H at T_M=300K (dashed arrow as visual support of the direction of the curve).

CONCLUSIONS

The electrical study identified samples exhibiting unipolar and bipolar resistive switching (RS) behavior, along with non-filamentary or interfacial conductivity, interpreted through the Schottky barrier model. The attraction or repulsion of oxygen vacancies near the contact widens or narrows the width of the barrier, allowing charge flow and RS under a bias voltage. Vibrating sample magnetometry (VSM) revealed hysteresis associated with ferromagnetism for samples deposited with a substrate temperature Ts=423K, Mn power 25W, and Co power 50 W. The obtained information confirms the feasibility of fabricating diluted magnetic semiconductors (DMS) from ZnO:Mn/Co with potential applications in spintronic devices.

ACKNOWLEDGMENT

The Universidad Nacional de Colombia supported this work via project QUIPU 202010042199, and supported by Min-Ciencias through Conv. 937.

7. Referencias

[1] Dussán Cuenca Anderson, Quiroz Gaitán Heiddy Paola, y Calderón Cómbita Jorge Arturo, "Nanomateriales que revolucionan la tecnología.", Bogotá, D.C. Colombia, jun. 2020.

[2] C. L. Terán Ramírez, "Caracterización y estudio de dispositivos basados en nanoestructuras de ZnO:Co para su aplicación en memorias no volátiles usando una configuración tipo transistor", 2022, Accedido: 27 de septiembre de 2024. [En línea]. Disponible en: https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/82126

[3] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, y D. Ferrand, "Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors", *Science (1979)*, vol. 287, nº 5455, pp. 1019–1022, feb. 2000, doi: 10.1126/SCIENCE.287.5455.1019.

[4] P. Shukla *et al.*, "Investigation on structural, morphological and optical properties of Co-doped ZnO thin films", *Physica B Condens Matter*, vol. 550, pp. 303–310, dic. 2018, doi: 10.1016/J.PHYSB.2018.08.046.

[5] A. Kolodziejczak-Radzimska y T. Jesionowski, "Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review", *Materials*, vol. 7, nº 4, p. 2833, 2014, doi: 10.3390/MA7042833.

[6] A. Ashar *et al.*, "Integrated hydrothermal assisted green synthesis of ZnO nano discs and their water purification efficiency together with antimicrobial activity", *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 15, pp. 6901–6917, nov. 2021, doi: 10.1016/J.JMRT.2021.11.009.

[7] P. Mitra, A. P. Chatterjee, y H. S. Maiti, "ZnO thin film sensor", *Mater Lett*, vol. 35, nº 1–2, pp. 33–38, abr. 1998, doi: 10.1016/S0167-577X(97)00215-2.

[8] S. Fernández, A. Bollero, F. B. Naranjo, O. de Abril, y J. J. Gandía, "Optimization of ZnO:Al based back reflectors for applications in thin film flexible solar cells", *Vacuum*, vol. 99, pp. 56–61, ene. 2014, doi: 10.1016/J.VACUUM.2013.04.013.

[9] S. A. al Rifai y E. P. Domashevskaya, "The synthesis and optical properties of different zinc oxide nanostructures", *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 87, nº 13, pp. 2246–2252, dic. 2013, doi: 10.1134/S0036024413130037.

[10] Y. Kumari, L. K. Jangir, y A. Kumar, "ZnO in solar cell and ultraviolet detectors", *Nanostructured Zinc Oxide*, pp. 319–350, ene. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-818900-9.00019-X.

[11] Flores Moreno Armando, "Estudio de nanoestructuras de ZnO estabilizadas con polímeros.", 2019. Accedido: 29 de enero de 2022. [En línea]. Disponible en: http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/bitstream/handle/231104/2677/Estudio%20de%20nanoestructuras%20de%20ZnO%20estabilizadas%20con%20pol%c3%admeros.pdf?sequence=1&isAllowed=y

[12] M. M. F. F. F. F. A. G. M. (LA) Alejandro Mercado Mercado, "Historia Y Evolución De La Industria De Semiconductores Y La Integración De México En El Sector", *European Scientific Journal, ESJ, 12(18), 65.* .

[13] W. González, V. Héctor, y L. Mancini, "Ciencia de los Materiales". [En línea]. Disponible en: http://fisica.unav.es/

[14] Eggleston Dennis L., "Basic Electronics for Scientists and Engineers", Los Ángeles. [En línea]. Disponible en: www.cambridge.org/Eggleston.

[15] Dr. Guido Tarrach, "Los Semiconductores y sus Aplicaciones", 2001, Accedido: 27 de septiembre de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.academia.edu/11494235/Los_Semiconductores_y_sus_Aplicaciones

[16] J. S. Meena, S. M. Sze, U. Chand, y T. Y. Tseng, "Overview of emerging nonvolatile memory technologies", *Nanoscale Res Lett*, vol. 9, nº 1, p. 526, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-526.

[17] N. Y. Bautista Sapuyes, "Preparación y caracterización del semiconductor ZnO con impurezas magnéticas", 2019, Accedido: 22 de enero de 2022. [En línea]. Disponible en: https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/76534

[18] J. Antonio, J. Miramontes, y V. H. Collins Martínez, "ESTUDIO DE LAS FASES CRISTALOGRAFICAS DE LA FERRITA DE ESTRONCIO COMO FOTOCATALIZADORES EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO", 2018. Accedido: 27 de septiembre de 2024. [En línea]. Disponible en: http://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1004/1926

[19] Y. • Freedman, "Física universitaria CON FÍSICA MODERNA".

[20] G. S. Grinblat, "Nanoestructuras semiconductoras de ZnO: fabricación, estudio y optimización de propiedades ópticas lineales y no lineales", 2015. Accedido: 27 de septiembre de 2024. [En línea]. Disponible en: https://repositorio.ecci.edu.co/handle/001/4000

[21] A. Quesada, M. A. García, J. L. Costa-Krämer, J. F. Fernández, M. Martín-González, y A. Hernando, "Semiconductores magnéticos diluidos: Materiales para la espintrónica", REF Enero-Marzo 2007 , 2007. [En línea]. Disponible en: http://www.rsef.org

[22] A. Carrero, V. Sagredo, C. Pernechele, y J. Larionova, "Propiedades estructurales, ópticas y magnéticas del ZnO: Co preparado por el método sol gel autocombustión". 2014

[23] D. Olga Sánchez Garrido Ramón Escobar Galindo, M. Yuste Yuste, y J. de, "Dopaje y nanoestructuración de láminas delgadas de ZnO mediante sputtering magnetrón reactivo", 2013. Accedido: 27 de septiembre de 2024. [En línea]. Disponible en: http://hdl.handle.net/10486/660453

[24] Z. bin Gu *et al.*, "Optical properties of (Mn, Co) co-doped ZnO films prepared by dual-radio frequency magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 515, nº 4, pp. 2361–2365, dic. 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2006.04.030.

[25] G. F. Neumark, I. L. Kuskovksy, y H. X. Jiang, *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology by Hadis Morkoç, 220mit Özgür (z-lib.org)*.

[26] Y. M. Hu *et al.*, "The morphology and optical properties of Cr-doped ZnO films grown using the magnetron co-sputtering method", *Appl Surf Sci*, vol. 254, nº 13, pp. 3873–3878, abr. 2008, doi: 10.1016/J.APSUSC.2007.12.014.

[27] A. Janotti y C. G. van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor", *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, nº 12, p. 126501, oct. 2009, doi: 10.1088/0034-4885/72/12/126501.

[28] Tosi Ezequiel, "Estudios de Superficies de Nanoestructuras Semiconductoras", 2019. Accedido: 29 de enero de 2022. [En línea]. Disponible en: https://notablesdelaciencia.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/102479/CONICET_Digital_Nro.88ecbdd0-9820-4539-a5c1-64131be3e9fd_A.pdf?sequence=2&isAllowed=y

[29] Ü. Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *J Appl Phys*, vol. 98, nº 4, p. 041301, ago. 2005, doi: 10.1063/1.1992666.

[30] V. Balaprakash, M. Mohan, P. Gowrisankar, K. Thangavel, y S. Sudha, "Structural, morphological and optical properties of nano structured cobalt doped ZnO thin films", *Mater Today Proc*, vol. 33, pp. 2251–2254, ene. 2020, doi: 10.1016/J.MATPR.2020.04.061.

[31] Javier Pereyra, "Propiedades Ópticas de Materiales Nanoestructurados: Transmitancia y Fotoluminiscencia.", Montevideo, Uruguay., 2013. Accedido: 22 de enero de 2022. [En línea]. Disponible en: https://www.colibri.udelar.edu.uy/jspui/bitstream/20.500.12008/4040/1/uy24-63816.pdf

[32] J. Cui, "Zinc oxide nanowires", *Mater Charact*, vol. Complete, nº 64, pp. 43–52, 2012, doi: 10.1016/J.MATCHAR.2011.11.017.

[33] A. Moezzi, A. M. McDonagh, y M. B. Cortie, "Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications", *Chemical Engineering Journal*, vol. 185–186, pp. 1–22, mar. 2012, doi: 10.1016/J.CEJ.2012.01.076.

[34] F.-H. Wang, M.-S. Chen, Y.-L. Jiang, H.-W. Liu, y T.-K. Kang, "Fabrication and characterization of sputtered Mg and F co-doped ZnO thin films with different substrate temperature for silicon thin-film solar cell applications", *J Alloys Compd*, vol. 897, p. 163174, mar. 2022, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2021.163174.

[35] F. García-Salinas, A. Vázquez-Durán, y J. M. Yáñez-Limón, "Comparative study of Al-doped ZnO films deposited by sol–gel and by sputtering using a sintered target from ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, nov. 2021, doi: 10.1016/J.BSECV.2021.11.004.

[36] Temístocles Mendivil Reynoso, "Fabricación de transistores FET a base de una película delgada de ZnO", 2010. Accedido: 27 de septiembre de 2024. [En línea]. Disponible en: http://hdl.handle.net/20.500.12984/7572

[37] R. Amari, B. Deghfel, A. Mahroug, A. A. Mohamad, A. Boukhari, y N. Selmi, "Effects of Mn doping on the structural, morphological, electronic and optical properties of ZnO thin films by sol-gel spin coating method: An experimental and DFT+U study", *Physica B Condens Matter*, vol. 577, p. 411766, ene. 2020, doi: 10.1016/J.PHYSB.2019.411766.

[38] P. Shukla *et al.*, "Investigation on structural, morphological and optical properties of Co-doped ZnO thin films", *Physica B Condens Matter*, vol. 550, pp. 303–310, dic. 2018, doi: 10.1016/J.PHYSB.2018.08.046.

[39] F. Lekoui *et al.*, "Investigation of the effects of thermal annealing on the structural, morphological and optical properties of nanostructured Mn doped ZnO thin films", *Opt Mater (Amst)*, vol. 118, ago. 2021, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2021.111236.

[40] D. Sharma y R. Jha, "Transition metal (Co, Mn) co-doped ZnO nanoparticles: Effect on structural and optical properties", *J Alloys Compd*, vol. 698, pp. 532–538, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.227.

[41] M. Nirmala, P. Smitha, y A. Anukaliani, "Optical and electrical properties of undoped and (Mn, Co) co-doped ZnO nanoparticles synthesized by DC thermal plasma method", *Superlattices Microstruct*, vol. 50, nº 5, pp. 563–571, nov. 2011, doi: 10.1016/j.spmi.2011.09.002.

[42] V. K. Sharma, M. Najim, A. K. Srivastava, y G. D. Varma, "Structural and magnetic studies on transition metal (Mn, Co) doped ZnO nanoparticles", *J Magn Magn Mater*, vol. 324, nº 5, pp. 683–689, mar. 2012, doi: 10.1016/j.jmmm.2011.08.061.

[43] ELEAZAR GÁNDARA MARTÍNEZ, "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HETEROESTRUCTURAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO: AL/ZNS", dic. 2015, Accedido: 22 de enero de 2022. [En línea]. Disponible en: http://eprints.uanl.mx/id/eprint/11783

[44] N. Kamarulzaman, M. F. Kasim, y R. Rusdi, "Band Gap Narrowing and Widening of ZnO Nanostructures and Doped Materials", *Nanoscale Res Lett*, vol. 10, nº 1, pp. 1–12, dic. 2015, doi: 10.1186/S11671-015-1034-9/TABLES/4.

[45] de atocha Martín Enrique A., "Propiedades estructurales, morfologicas y optoelectronicas de peliculas delgadas de oxido de zinc preparadas por rf-sputtering". Accedido: 15 de enero de 2022. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/317452869_Propiedades_estructurales_morfologicas_y_optoelectronicas_de_peliculas_delgadas_de_oxido_de_zinc_preparadas_por_rf-sputtering#pf11

[46] A. M. Luis Angelats Silva, A. López Milla, J. Rodríguez Rodríguez, O. Perales-Pérez, y S. Rojas Flores, "CRECIMIENTO Y MORFOLOGÍA DE NANOESTRUCTURAS DE ZnO OBTENIDAS POR ROCIADO PIROLÍTICO GROWTH AND MORPHOLOGY OF ZnO NANOESTRUCTURES OBTAINED BY SPRAYED PYROLITIC", *Pueblo Cont*, vol. 24, pp. 105–112, 2013.

[47] HINESTROZA SAMIR AGÁMEZ, “Determinación de la Longitud del Enlace Zn − O en el Semiconductor ZnO Dopado con Ce Mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier y Difracción de Rayos X”, 2021.

[48] R. Yakimova, “Developments in the growth of wide bandgap semiconductors*”, *Phys Scr*, vol. 2006, nº T126, p. 121, ago. 2006, doi: 10.1088/0031-8949/2006/T126/027.

[49] M. López Ponce, “PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESTRUCTURALES DE NANOESTRUCTURAS DE Zn(Cd)(Mg)O”, 2015.

[50] E. , P. R. , & R. L. . Villegas, “Métodos de medición de espesores de películas delgadas basadas en óxidos semiconductores”, *Revista mexicana de física, 64(4), 364-367.*, 2018.

[51] E. Adrián, D. E. Atocha, y M. Tovar, “‘PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MORFOLÓGICAS Y OPTOELECTRÓNICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE ZINC PREPARADAS POR RF-SPUTTERING’ TESIS PRESENTADA POR”, 2010.

[52] L. M.-A. a, A. G. H.-Z. Alondra S. Mendoza-Villeda, “Caracterización morfológica de nanotubos de ZnO”, *TEPEXI Boletín Científico de la Escuela Superior Tepeji del Río*, 2020.

[53] N. Yanira y B. Sapuyes, “Preparación y caracterización del semiconductor ZnO con impurezas magnéticas”, 2019.

[54] L. A. Florez Galvan, “CORRELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ÓPTICAS DEL ÓXIDO DE ZINC NANOESTRUCTURADO DOPADO CON COBALTO”, 2020.

[55] J. J. Beltrán, C. A. Barrero, y A. Punnoose, “Identifying the sources of ferromagnetism in sol-gel synthesized Zn1−xCoxO (0≤x≤0.10) nanoparticles”, *J Solid State Chem*, vol. 240, pp. 30–42, ago. 2016, doi: 10.1016/J.JSSC.2016.05.013.

[56] Y. Kumar, A. Sahai, S. F. Olive-Méndez, N. Goswami, y V. Agarwal, “Morphological transformations in cobalt doped zinc oxide nanostructures: Effect of doping concentration”, *Ceram Int*, vol. 42, nº 4, pp. 5184–5194, mar. 2016, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2015.12.041.

[57] V. Gandhi, R. Ganesan, H. Hameed, A. Syedahamed, y M. Thaiyan, “Effect of Cobalt Doping on Structural, Optical, and Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by Coprecipitation Method”, 2016.

[58] N. M. Basith, J. J. Vijaya, L. J. Kennedy, M. Bououdina, S. Jenefar, y V. Kaviyarasan, “Co-Doped ZnO Nanoparticles: Structural, Morphological, Optical, Magnetic and Antibacterial Studies”, *J Mater Sci Technol*, vol. 30, nº 11, pp. 1108–1117, nov. 2014, doi: 10.1016/J.JMST.2014.07.013.

[59] DEISY RAMÍREZ VINASCO y LILIANA PATRICIA VERA L, “PELÍCULAS DELGADAS DE Zn 1-x Mn x O”, 2009.

[60] H. fu Zhang, R. jin Liu, H. fa Liu, C. xin Lei, D. tai Feng, y C. K. Yuan, “Mn-doped ZnO transparent conducting films deposited by DC magnetron sputtering”, *Mater Lett*, vol. 64, nº 5, pp. 605–607, mar. 2010, doi: 10.1016/j.matlet.2009.12.015.

[61] M. A. Borysiewicz, "ZnO as a Functional Material, a Review", *Crystals, vol. 9, no. 10, p. 505, 2019.*, 2019, doi: 10.3390/cryst9100505.

[62] Dmitry Bokov, Abduladheem Turki Jalil, Supat Chupradit, y Wanich Suksatan, "Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application", *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021.

[63] Jesús Herranz Zamorano, "Crecimiento por Epitaxia de Haces Moleculares de puntos cuánticos de InAs sobre GaAs(001) con control en su lugar de formación para su integración en microcavidades ópticas", *Instituto de Microelectrónica de Madrid*, 2015.

[64] L. Guillermo, A. Gutiérrez, D. C. Constanza, y P. Espinosa, "SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS POR LA TÉCNICA DE MAGNETRÓN SPUTTERING A PARTIR DE BLANCOS DE RENIO Y BORO", 2017.

[65] J. A. Juhasz y S. M. Best, "Surface modification of biomaterials by calcium phosphate deposition", *Surface Modification of Biomaterials: Methods Analysis and Applications*, pp. 143–169, ene. 2011, doi: 10.1533/9780857090768.1.143.

[66] M. Camino, "Electrodeposición de películas delgadass de ZnO para aplicaciones fotovoltaicas", 2020. [En línea]. Disponible en: http://rinfi.fi.mdp.edu.arhttp://rinfi.fi.mdp.edu.ar/xmlui/handle/123456789/424

[67] C. C. Jorge Arturo, "ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DEL COMPUESTO Ga 1-x Mn x Sb USADO PARA APLICACIONES EN ESPINTRÓNICA", 2016.

[68] Recursos para el espectrofotómetro UV-Vis, "Recursos para el espectrofotómetro UV-Vis", Thermo Fisher Scientific Inc. Accedido: 21 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: https://www.thermofisher.com/co/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis

[69] J. Sánchez-González, A. Díaz-Parralejo, A. L. Ortiz, y F. Guiberteau, "Determination of optical properties in nanostructured thin films using the Swanepoel method", *Appl Surf Sci*, vol. 252, nº 17, pp. 6013–6017, jun. 2006, doi: 10.1016/J.APSUSC.2005.11.009.

[70] F. Mesa, V. Ballesteros, y A. Dussan, "Cálculo de constantes ópticas de películas delgadas de Cu3BiS3 a través del método de Wolfe", *Univ Sci (Bogota)*, vol. 19, nº 2, mar. 2014, doi: 10.11144/Javeriana.SC19-2.ccop.

[71] S. R. Bhattacharyya, R. N. Gayen, R. Paul, y A. K. Pal, "Determination of optical constants of thin films from transmittance trace", *Thin Solid Films*, vol. 517, nº 18, pp. 5530–5536, jul. 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.03.168.

[72] M. Nowak, "Thin Solid Films", *254 (1995) 200*.

[73] D. Poelman y P. F. Smet, "Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review", *J Phys D Appl Phys*, vol. 36, nº 15, pp. 1850–1857, ago. 2003, doi: 10.1088/0022-3727/36/15/316.

[74] I. O. D. Franta, “Optical characterization of inhomogeneous thin films of ZrO2 by spectroscopic ellipsometry and spectroscopic reflectometry”, *Wiley Analytical Science*, 2000.

[75] Ana Iris Peña Maldonado., “LINAN LABORATORIO NACIONAL DE INVESTIGACIONES EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA IPICYT”.

[76] J. Ernesto y V. Cadre, “Microscopía de Fuerza Atómica”, 2020, doi: 10.13140/RG.2.2.17860.24963.

[77] E. N. La, C. De Materiales, M. Ipohorski, y P. B. Bozzano, “MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO”.

[78] “Microscópio electrónico escaneando HistoriayPrincipios y Capacidades”, Microscópio electrónico escaneando HistoriayPrincipios y capacidades, https://hmong.es/wiki/Scanning_electron_microscope (accessed 10 December 2023).

[79] A. Patricia y L. Díaz, “SÍNTESIS Y ESTUDIO DEL EFECTO DEL Mn SOBRE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE NANOESTRUCTURAS DE ZnO”, 2023.

[80] “Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo : Servicio de Microscopía Electrónica : UPV”. Accedido: 12 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html#

[81] C. Á. Romero, M. Teresa, y D. Carbó, “APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO CON HAZ DE IONES FOCALIZADO-MICROANÁLISIS DE RAYOS X A COLECCIONES NUMISMÁTICAS”.

[82] B. D. (Bernard D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978.

[83] G. F. Harrington y J. Santiso, “Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films”, *J Electroceram*, vol. 47, nº 4, pp. 141–163, dic. 2021, doi: 10.1007/s10832-021-00263-6.

[84] Y. Waseda, E. Matsubara, y K. Shinoda, “X-Ray Diffraction Crystallography”, *X-Ray Diffraction Crystallography*, 2011, doi: 10.1007/978-3-642-16635-8.

[85] U. Nacional, A. De México, M. Luisa, y R. García, “Centro de Investigación en Energía Introducción al Método Rietveld Septiembre de 2007”.

[86] V. Esteve, “El método de Rietveld”, 2006, Accedido: 12 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://latam.casadellibro.com/libro-el-metodo-rietveld/9788480215756/1133058

[87] J. Otero, “Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones”, 2015, doi: 10.13140/RG.2.1.5015.5362.

[88] A. Carrero, V. Sagredo, C. Pernechele, y J. Larionova, “Propiedades estructurales, ópticas y magnéticas del ZnO: Co preparado por el método sol gel autocombustión”, 2014.

[89] José M. Albella, *Capas delgadas y modificación superficial de materiales*. 2018.

[90] T. MARIA FERNANDEZ NAVARRO Doctor en Ciencias Químicas, "Nucleación y cristalización en vidrios".

[91] "Shalimova_K_V_Fisica_De_Los_Semiconducto", *Editorial MIR MOSCU*, 1975.

[92] P. Makuła, M. Pacia, y W. Macyk, "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra", 6 de diciembre de 2018, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.jpclett.8b02892.

[93] Gerardo García Naumis, "Nuevas tecnologías que surgen del desorden: LOS MATERIALES AMORFOS", 2003.

[94] I. C. R. H. P. P. Oslen Dilayder Jaimes, "Correlation Method in a ZnO Crystal", *Ciencia en Desarrollo, Vol. 9 No. 2*, 2018.

[95] Marcel Schumm, "ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures", 2008.

[96] "Nanopartículas de Óxido de Zinc Dopadas con Co, Cr, Fe, Mn y Ni. Propiedades Y Aplicación En La Degradación Fotocatalítica De Compuestos Orgánicos Contaminantes". Accedido: 27 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/83694

[97] M. I. Medina-Montes *et al.*, "Physical properties of photoconductive Ag-Sb-S thin films prepared by thermal evaporation", *Mater Sci Semicond Process*, vol. 137, p. 106167, ene. 2022, doi: 10.1016/J.MSSP.2021.106167.

[98] E. M. García Martínez, "Aplicación de la ley de Lambert-Beer en espectroscopía UV-visible", jun. 2012, Accedido: 22 de julio de 2024. [En línea]. Disponible en: https://riunet.upv.es:443/handle/10251/16360

[99] "Microscopio de Fuerza Atómica (ATM)". Accedido: 3 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Fuerza_Atomica.html

[100] B. J. Inkson, "Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization", *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, pp. 17–43, ene. 2016, doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.

[101] "The Raman Spectrophotometer". Accedido: 12 de enero de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.sas.upenn.edu/~crulli/TheRamanSpectrophotometer.html

8. Anexos

ANEXO A: Cálculo de constantes ópticas de películas delgadas de Cu3BiS3 a través del método de Wolfe. **F. Mesa[1] , V. Ballesteros[2], A. Dussan[3]** Univ. Sci. 2014, Vol. 19 (2): 123-131 doi: 10.11144/Javeriana.SC19-2.ccop

OPEN ACCESS
Freely available on line

Univ. Sci. 2014, Vol. 19 (2): 123-131
doi: 10.11144/Javeriana.SC19-2.ccop

ORIGINAL ARTICLE

Cálculo de constantes ópticas de películas delgadas de Cu_3BiS_3 a través del método de Wolfe

F. Mesa[1], V. Ballesteros[2], A. Dussan[3]

Calculation of the optical constants of Cu_3BiS_3 thin films using the Wolfe method

Abstract

Using the Wolfe method, we calculated the procurement of optical constants. These constants, absorption coefficient (α), refraction index of (n) and thin film thickness (d), are significant in the optical characterization of the material. We compared the Wolfe method with the method employed by R. Swanepoel. To estimate the optical constants of semiconductor thin films, we developed a constrained nonlinear programming model, based solely, on known transmission data. Ultimately, we presented a solution to this nonlinear programming model for quadratic programming. Through numerical experiments and transmittance spectral data of Cu_3BiS_3 thin films, we obtained values of a= 10378.34 cm^{-1}, n = 2.4595, d =989.71 nm and E_g= 1.39 Ev, demonstrating the reliability of the proposed method.

Keywords: Cu_3BiS_3 thin films; optical constants; Wolfe method.

Edited by Beynor Paez & Alberto Acosta

1 Unidad de Estudios Universitarios, Universidad del Rosario, Bogotá, Colombia.

2 Facultad de Ingeniería, Universidad Libre- Bogotá, Colombia.

3 Departamento de Física, Grupo de Materiales Nanoestructurados, Universidad Nacional de Colombia - Bogotá, Colombia.

Received: 22-11-2013 **Accepted:** 20-03-2014
Published on line: 28-04-2014

Citation: Mesa F, Ballesteros V, Dussan A (2014) Cálculo de constantes ópticas de películas delgadas de Cu_3BiS_3 a través del método de Wolfe. *Universitas Scientiarum* 19(2): 123-131
doi: 10.11144/Javeriana.SC19-2.ccop

Funding: Universidad Libre, Universidad Nacional de Colombia

Electronic supplementary material: Supt. 1

Introducción

El método propuesto por R. Swanepoel en 1983 permite la determinación de propiedades ópticas de películas delgadas (Swanepoel 1983). Este método puede ser usado para evaluar el índice de refracción, espesor, índice de absorción, coeficiente de extinción y brecha de energía prohibida óptica (*gap*) de películas delgadas sobre sustratos transparentes (Sánchez-González et al. 2006, Ragina et al. 2011, Dorranian et al. 2012, Ehsani et al. 2013)

Por otra parte, se han llevado a cabo trabajos exhaustivos con el propósito de verificar las condiciones de favorabilidad del uso de películas delgadas de Cu_3BiS_3 como capa absorbente en dispositivos fotovoltaicos (Estrella et al. 2003, Gerein

Universitas Scientiarum, Journal of the Faculty of Sciences, Pontificia Universidad Javeriana, is licensed under the Creative Commons 2.5 of Colombia: Attribution - Noncommercial - No Derivative Works.

ANEXO B: Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **R Swanepoel.** Department of Physics, Rand Afrikaans University, Johannesburg, South Africa. Received 27 May 1983**.**

J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 16, 1983. Printed in Great Britain

Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon

R Swanepoel
Department of Physics, Rand Afrikaans University, Johannesburg, South Africa

Received 27 May 1983

Abstract. The rigorous expression for the transmission of a thin absorbing film on a transparent substrate is manipulated to yield formulae in closed form for the refractive index and absorption coefficient. A procedure is presented to calculate the thickness to an accuracy of better than 1% with similar accuracies in the values of n. A method to correct for errors due to slit width is also given. Various formulae to calculate the absorption coefficient accurately over almost three orders of magnitude are discussed. Only data from the transmission spectrum are used and the procedure is simple, fast and very accurate. All formulae are in closed form and can be used on a programmable pocket calculator.

1. Introduction

Amorphous silicon or hydrogenated α-Si:H is an important material for photovoltaic devices. These devices consist of films with thicknesses of about 1 μm and it is important to know the refractive index and absorption coefficient as function of wavelength to predict the photoelectric behaviour of a device. Knowledge of these optical constants is also necessary to determine the optical gap or to verify theoretical models of α-Si:H (Clark 1980).

The thickness of films can be determined using a surface-profiling stylus or by various interferometric methods (Bennet and Bennet 1967). A method is proposed in this paper to determine the thickness from the interference fringes of the transmission spectrum to an accuracy of better than 1%, provided the films are of good quality.

The refractive index and absorption coefficient are usually determined by elaborate computer iteration procedures (Lyashenko *et al* 1964, Wales *et al* 1967, Szczyrbowski *et al* 1977) using both the transmission and reflection spectra. A simple straightforward process has also been devised (Manifacier *et al* 1976) for calculating n and α but it will be pointed out in this paper that this process contains some mistakes. Methods are proposed in this paper to determine $n(\lambda)$ and $\alpha(\lambda)$ by simple straightforward calculations using the transmission spectrum alone. The accuracy is also of the order of 1% which is even better than the accuracy of the elaborate iteration methods.

In the discussion only the spectrum in the optical region is considered. All formulae are, of course, also valid in the near-infrared region and for films with small optical gaps it may be essential to do measurements in this region.

2. Theory

The practical situation for a thin film on a transparent substrate is shown in figure 1. The film has thickness d and complex refractive index $\boldsymbol{n} = n - \mathrm{i}k$, where n is the refractive index and k the extinction coefficient which can be expressed in terms of the absorption coefficient α using equation (27). The transparent substrate has a thickness several orders of magnitude larger than d and has index of refraction s and absorption coefficient $\alpha_s = 0$. The index of the surrounding air is $n_0 = 1$. Rigorous analysis has to take into account all the multiple reflections at the three interfaces when calculating T.

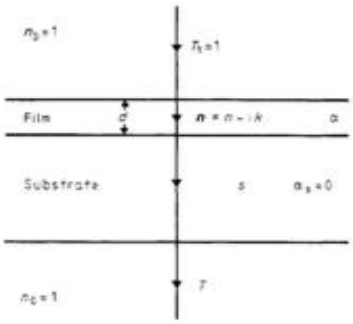


Figure 1. System of an absorbing thin film on a thick finite transparent substrate.

If the thickness d is not uniform or is slightly tapered, all interference effects are destroyed and the transmission is a smooth curve as shown by the dotted curve T_s in figure 2. The spectrum can roughly be divided into four regions. In the transparent region $\alpha = 0$ and the transmission is determined by n and s through multiple reflections. In the region of weak absorption α is small but starts to reduce the transmission. In the region of medium absorption α is large and the transmission decreases mainly due to the effect of α. In the region of strong absorption the transmission decreases drastically due almost exclusively to the influence of α. The smooth transmission curve T_s is often used (Freeman and Paul 1979) to determine $\alpha(\lambda)$ in the optical and infrared region using a formula given in the appendix (A3).

If the thickness d is uniform, interference effects give rise to a spectrum shown by the full curve in figure 2. Far from being a nuisance, these fringes can be used to calculate the optical constants of the film as will be shown in this paper.

Considering the thick substrate alone in the absence of a film, the interference-free transmission is given by the well known expression

$$T_s = \frac{(1-R)^2}{1-R^2}$$

where

$$R = [(s-1)/(s+1)]^2$$

or

$$T_s = \frac{2s}{s^2+1} \tag{1}$$

and

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1\right)^{1/2}. \tag{2}$$

The basic equation for interference fringes is

$$2nd = m\lambda \tag{3}$$

© 1983 The Institute of Physics

ANEXO C: Determination of optical constants of thin films from transmittance trace. **S.R. Bhattacharyya, R.N. Gayen, R. Paul, A.K. Pal.** Department of Instrumentation Science, USIC Building, Jadavpur University, Calcutta-700 032, India.

Thin Solid Films 517 (2009) 5530–5536

Contents lists available at ScienceDirect

Thin Solid Films

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tsf

Determination of optical constants of thin films from transmittance trace

S.R. Bhattacharyya, R.N. Gayen, R. Paul, A.K. Pal *

Department of Instrumentation Science, USIC Building, Jadavpur University, Calcutta-700 032, India

ARTICLE INFO

Article history:
Received 3 September 2008
Received in revised form 17 March 2009
Accepted 19 March 2009
Available online 26 March 2009

PACS:
78.20.Ci

Keywords:
Optical constants
Transmittance

ABSTRACT

A simple method is depicted in this communication to determine the optical constants of transparent thin films from transmittance versus wavelength traces, showing no fringes, for evaluating thickness. The strength of this technique is apparent when applied to $Zn_{1-x}Mg_xO$ films.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Accurate knowledge of the wavelength dependent optical constants of thin films is very much essential from both academic and technological standpoints for obtaining fundamental information about its optical behaviour and material properties and in order to put it into device application. Apart from ellipsometric studies, simultaneous determination of the thickness (d) of the thin film and obtaining information about its complex refractive index ($\eta = n + ik$, where n = refractive index and k = extinction coefficient) is quite difficult experimentally as in most practical cases the transmittance traces are devoid of interference fringes which are generally employed to determine the thickness of the films. This problem is more aggravated in the case of nanocrystalline materials in thin film form. Hence, to overcome this inadequacy, several alternative theoretical models and experimental methods involving the determination of n, k and d of thin films from optical spectra were developed [1–11]. In this regard, different numerical techniques were proposed by considering homogeneous, isotropic plane parallel model of thin film and subsequently modified by considering the inhomogeneity and roughness of the films [1–3]. Most of the theoretical techniques developed so far required the knowledge of:

i. both transmittance (T) and reflectance (R) versus wavelength (λ) data [8,9], or,
ii. a dispersion relation for the wavelength dependent refractive index [10–12], or,
iii. special conditions like the presence of fringes in the optical spectra of the thin film [13,14] or a combination of any of these.

All the methods mentioned earlier, except the one proposed by Bhattacharyya et al. [4], thickness values were either supplied or determined from the fringes appearing in the transmittance spectra. Although the method presented by Bhattacharyya et al. did not require thickness as input value but it needed to record the transmittance (T), reflectance (R) measured from film side and reflectance (R_1) from the substrate side. Besides this, all the above spectra have to be taken from the same area of the film that made the technique a bit complicated one. Thus, requirement of an effective theoretical model which would involve the least amount of experimental data to yield useful results is still on the hot anvil. We present here an approach for the evaluation of the optical constants like n, k, dielectric constant along with thickness (d) just by recording the transmittance spectra, containing no fringes, of a transmitting film.

2. Theoretical consideration

The Kramers–Kronig (KK) model seemed to serve this purpose elegantly. Apart from the fact that KK model uses only a single transmittance spectrum, it does not require any dispersion relation for the wavelength dependent refractive index, thus making it a superior choice for calculating the optical constants of thin film. The only difficulty regarding the KK theory is that of recording the transmittance spectra over a wide range of wavelength is necessary to obtain the best results. Measurements in a moderate range of wavelength may also yield quite useful results. But, one needs to have the thickness value as input for evaluating the optical constants. Xue et al. [15] employed the KK theory to obtain the spectral dependence of the real part of the refractive index and the extinction coefficient and hence the real and imaginary part of the complex dielectric constant for transparent ZnO:Al thin films with different Al doping concentration. But, in their computation the thickness of the films was measured separately and taken as input to obtain the

* Corresponding author.
E-mail address: msakp2002@yahoo.co.in (A.K. Pal).

0040-6090/$ – see front matter © 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.tsf.2009.03.168