

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Doctorado en Ciencias
en Nanociencias**

**Influencia de los defectos puntuales en las propiedades
ópticas y electrónicas de películas delgadas de ZnO dopadas
con Mn y Zr**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Carolina Bohórquez Martínez

Ensenada, Baja California, México
2023

Tesis defendida por
Carolina Bohórquez Martínez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Codirector de tesis

Dr. Manuel Domínguez de la Vega
Codirector de tesis

Dr. Eduardo Blanco Ollero

Dra. Milagrosa Ramírez del Solar

Dra. Paloma Fernández Sánchez

Dr. Roberto Machorro Mejía

Dr. Santiago Camacho López



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta Carolina Bohórquez Martínez como requisito parcial para la obtención del grado de Doctora en Ciencias en Nanociencias.

Influencia de los defectos puntuales en las propiedades ópticas y electrónicas de películas delgadas de ZnO dopadas con Mn y Zr

Resumen aprobado por:

Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Codirector de tesis

Dr. Manuel Domínguez de la Vega
Codirector de tesis

Uno de los materiales que destaca por su amplia gama de aplicaciones tecnológicas es el ZnO. Este semiconductor al impurificarlo de forma controlada permite modular sus propiedades físicas, las cuales resultan ser de suma importancia en el campo de la optoelectrónica. En este trabajo hemos sintetizado películas de ZnO con espesores nanométricos e impurificadas con Zr y Mn a través de la técnica de depósito de capa atómica (ALD) sobre sustratos de Si, SiO₂/Si y zafiro. La configuración de superciclos usada durante la síntesis de las películas nos permitió establecer tanto una concentración de impurezas inferior al 5 % atómico como un espesor fijo de 100 nm. La relación en el número de capas atómicas ZnO/impurezas depositadas para el ZnO:Zr y ZnO:Mn fueron de 20:1, 15:1, 10:1 y 5:1 por cada superciclo. Además, se sintetizaron películas de ZnO sin dopar como referencia. Todas las películas obtenidas mostraron una estructura cristalina tipo wurtzita. El estado de oxidación de las impurezas de Zr y Mn en las películas dopadas fue de 4+ y 2+, respectivamente, detectados por espectroscopía de electrones foto-emitidos (XPS). Las propiedades ópticas y electrónicas de las películas fueron caracterizadas por espectroscopía UV-Vis, elipsometría, y catodoluminiscencia (CL). Las películas crecidas sobre zafiro revelaron una transparencia superior al 80%. En las películas dopadas la energía aumentó al aumentar el nivel de dopaje, esta tendencia fue comprobada por las técnicas ópticas de espectroscopía UV-Vis y elipsometría. Los espectros CL de las muestras de ZnO dopadas con Zr y Mn mostraron la formación de la emisión de borde de banda del ZnO (3.2 eV), así como una emisión azul (2.67 eV) que incrementó en su intensidad relativa con el contenido de tales impurezas, asignándola a la formación de V_O en la interfase ZnO/SiO₂. Además, se realizó un estudio detallado de las propiedades ópticas tales como la función dieléctrica, índice de refracción y coeficiente de absorción. Las muestras dopadas con Zr mostraron un comportamiento conductor que desaparece cuando son tratadas térmicamente a una temperatura mayor a 200 °C. En cambio, las películas de ZnO:Mn muestran un comportamiento conductor solo en las muestras ZnO:Mn(15:1) y ZnO:Mn(5:1). Por último, se determinó que todas las películas son homogéneas electrónicamente y el valor de la función de trabajo disminuyó al introducir los dopantes. En las películas ZnO:Mn, además, se observó la propiedad de ferroelectricidad. Finalmente, concluimos que estas películas tienen las características de transparencia y conductividad adecuadas para catalogarlas como óxidos transparentes conductivos y, por lo tanto, con las aplicaciones asociadas a este tipo de materiales, además de presentar propiedades ferroeléctricas que aún no han sido descritas en la literatura. Estos cambios observados corresponden principalmente a vacancias de oxígeno en la red. Este trabajo puede ser un buen punto de referencia para futuras investigaciones en los que ZnO:Mn o ZnO:Zr sean un elemento principal en dispositivos optoelectrónicos, fotónicos, piezoeléctricos y ferroeléctricos.

Palabras clave:

Vacancias de oxígeno, películas delgadas, elipsometría IR, ferroeléctrico, depósito por capa atómica

Abstract of the thesis presented by **Carolina Bohórquez Martínez** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Nanoscience.

Influence of point defects on the optical and electronic properties of ZnO thin films doped with Mn and Zr

Abstract approved by:

Dr. Manuel Herrera Zaldívar

Thesis co-director

Dr. Manuel Domínguez de la Vega

Thesis co-director

One of the materials that stand out for its wide range of technological applications is ZnO. When this semiconductor is doped in a controlled way, it allows for modulating its physical properties, which turn out to be extremely important in the field of optoelectronics. In this work we have synthesized ZnO films with nanometric thickness and impurified them with Zr and Mn through the atomic layer deposition (ALD) technique on Si, SiO₂/Si, and sapphire substrates. The supercycle configuration used during the synthesis of the films allowed us to establish an impurity concentration of less than 5 atomic % and a fixed thickness of 100 nm. The ratio in the number of ZnO atomic layers/impurity deposited for ZnO:Zr and ZnO:Mn were 20:1, 15:1, 10:1, and 5:1 for each supercycle. In addition, undoped ZnO films were synthesized as a reference. All the films obtained showed a wurtzite-type crystalline structure. The oxidation states of the Zr and Mn impurities in the doped films were 4+ and 2+, respectively, detected by electron photo-emitted spectroscopy (XPS). The optical and electronic properties of the films were characterized by UV-Vis spectroscopy, ellipsometry, and cathodoluminescence (CL). Films grown on sapphire revealed transparency greater than 80%. In the doped films, the energy increased as the doping level increased; this trend was verified by the optical techniques of UV-Vis spectroscopy and ellipsometry. The CL spectra of the Zr- and Mn-doped ZnO samples showed the formation of the ZnO band edge emission (3.2 eV) and a blue emission (2.67 eV) that increased in relative intensity with the content of such impurities, assigning it to the formation of VO at the ZnO/SiO₂ interface. In addition, a detailed study of the optical properties such as dielectric function, refractive index, and absorption coefficient was carried out. The samples doped with Zr showed a conductive behavior that disappears when heat-treated at a temperature higher than 200 °C. In contrast, the ZnO:Mn films show conductive behavior only in the ZnO:Mn(15:1) and ZnO:Mn(5:1) samples. Finally, it was determined that all the films are electronically homogeneous and the value of the work function decreased when introducing the dopants. In the ZnO:Mn films, in addition, the property of ferroelectricity was observed. Finally, we conclude that these films have the appropriate transparency and conductivity characteristics to classify them as conductive transparent oxides and, therefore, with the applications associated with this type of material, in addition to presenting ferroelectric properties that have not yet been described in the literature. These observed changes correspond mainly to oxygen vacancies in the network. This work can be a good point of reference for future research in which ZnO:Mn or ZnO:Zr are a main elements in optoelectronic, photonic, piezoelectric, and ferroelectric devices.

Keywords: Oxygen vacancies, thin films, IR ellipsometry, ferroelectric, atomic layer deposition

Dedicatoria

Para mi familia: papás, hermanos, a mi abuela, a mi abuelito, tías, tíos, primitas, primitos, para mi familia científica y para Jorge Luis. Los amo

Agradecimientos

Esta tesis no hubiera podido realizarse sin el apoyo del Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, instituciones de las que he recibido apoyo financiero a través de la beca nacional de doctorado con número 708287. También agradezco el apoyo recibido del proyecto de Ciencia Básica A1-S-21084 para la síntesis de las películas. Al proyecto PAPIIT IN101917 y de Ciencia Básica 284667 liderados por el Dr. Manuel Herrera Zaldívar. Al Ministerio Español de Ciencia e Innovación bajo el proyecto EQC2018-004704-P FEDER 2014-2020 y al gobierno regional Junta de Andalucía por su ayuda Grupos de investigación FQM-335 liderados por el Dr. Manuel Domínguez de la Vega. Por otro lado, agradezco infinitamente el apoyo administrativo de Águeda Gutiérrez por parte de la UCA y Álvaro Armenta por parte de CICESE que tomaron acción para que el convenio bajo el cual se realizó esta tesis llegara a buen puerto y así ser la primera alumna graduada en ambas instituciones.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	ii
Resumen en inglés.	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas.....	xiii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Dispositivos electrónicos.....	1
1.1.1 Situación actual	1
1.1.2 Progreso en la electrónica.....	2
1.2 Espintrónica y dispositivos espintrónicos	2
1.3 Ferromagnetismo	3
1.4 Coherencia de espín.....	4
1.5 Semiconductores magnéticos diluidos.....	4
1.5.1 Posibles mecanismos que originan ferromagnetismo a temperatura ambiente	5
1.5.2 Relación de los defectos cristalinos con las propiedades ópticas y electrónicas.....	6
Capítulo 2. Antecedentes	7
2.1 Síntesis de ZnO por depósito de capa atómica (ALD)	9
2.2 Hipótesis.....	13
2.2.1 Objetivos	13
Capítulo 3. Metodología	15
3.1 Síntesis por depósito de capa atómica (ALD).....	15
3.1.1 Síntesis de películas delgadas de ZnO dopadas con Zr por ALD	15
3.1.2 Síntesis de películas delgadas de ZnO dopadas con Mn por ALD	16

3.2 Técnicas de caracterización.....	17
3.2.1 Propiedades físico-químicas.....	18
3.2.2 Propiedades cristalinas. Difracción de rayos-X	20
3.2.3 Propiedades ópticas	21
3.2.4 Propiedades electrónicas	25
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	31
4.1 ZnO dopado con Zr	31
4.1.1 Propiedades químicas	31
4.1.2 Propiedades cristalinas	35
4.1.3 Propiedades ópticas	37
4.1.4 Propiedades electrónicas	46
4.2 ZnO dopado con Mn.....	54
4.2.1 Propiedades químicas	55
4.2.2 Propiedades cristalinas	62
4.2.3 Propiedades ópticas	64
4.2.4 Propiedades electrónicas	71
Capítulo 5. Conclusiones	76
Literatura citada	78
Anexos	86

Lista de figuras

Figura	Página
1. Valores de la temperatura de Curie calculados para varios semiconductores tipo-p conteniendo 5 % de Mn y 3.5×10^{20} huecos por cm^{-3} (Dietl et al., 2000).	5
2. Línea del tiempo mostrando algunos experimentos importantes en el desarrollo de los dispositivos electrónicos desde 1994.	7
3. Temperatura de Curie T_c en $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ para varios valores contenido de Mn x y concentración de huecos p deducidos de la resistencia Hall a 300 K. El plano con el cruce superior corresponde a $T_c=0$. Los valores experimentales están marcados por esferas azules y las predicciones teóricas por la malla roja y asociadas a las esferas amarillas. T_c está determinada por la competencia entre las interacciones ferromagnéticas inducidas por los huecos y las interacciones antiferromagnéticas que son mostradas en el plano con las cruces inferiores (Dietl et al., 2000).	8
4. Representación de los pasos en a) un ciclo básico ALD, b) un proceso de multipasos y c) un superciclo.	10
5. Se marcan en azul los 22 elementos que han sido reportados como dopantes en ZnO crecidos por ALD (Gao & Banerjee, 2019).	11
6. Esquema del depósito ALD de películas ZnO y ZnO dopado con Zr. El diseño de superciclos controla la concentración del Zr en la red de ZnO.	15
7. Esquema del depósito ALD de películas ZnO y ZnO dopado con Mn. El diseño de superciclos controla la concentración del Mn en la red de ZnO.	16
8. Esquema de un dispositivo de fuente, muestra y detector de XPS. Imagen modificada de (AG Jacobs, 2017.)	19
9. Diagrama de la ley de Bragg, el ángulo de desviación 2θ , la interferencia puede ser a) constructiva o en b) destructiva.	20
10. En a) se ilustran las señales que se obtienen al incidir un haz de electrones sobre una muestra, en b) el arreglo experimental que se adapta a un microscopio electrónico para colectar la señal de catodoluminiscencia.	22
11. Comparación entre las curvas de ϵ_2 , asociadas con transiciones directas o indirectas interbanda cerca de la banda prohibida.	24
12. Esquema del modelo óptico usado para ajustar los datos elipsométricos de las películas delgadas.	24
13. Diagrama de las fuerzas interatómicas en función de la distancia entre punta o cantilever y superficie. En verde el área de la zona de no contacto y en azul la zona de contacto (Bohórquez Martínez, 2017).	26

14. Esquemas de los niveles energéticos cuando la punta y la muestra están en a) contacto, b) contacto eléctrico externo y c) con voltaje DC aplicado. En b) * la diferencia de la función trabajo muestra-punta es igual a eV_{CPD}28
15. Arreglo experimental para realizar microscopía de efecto túnel. En azul la punta de prueba metálica y en amarillo la muestra, que debe ser conductora para que la probabilidad de tunelaje sea posible. .29
16. Espectros de XPS de las muestras ZnO:Zr y ZnO, se marcan con líneas punteadas las posiciones energéticas donde se adquirieron las ventanas de alta resolución del Zr, O y Zn.31
17. Espectros de alta resolución de la señal de Zr 3d de las películas ZnO:Zr con relación de superciclos a) 20:1, b) 15:1, c) 10:1 y d) 5:1.32
18. Espectros de la ventana de alta resolución de O 1s de las muestras a) ZnO, b) ZnO:Zr(20:1), c) ZnO:Zr(15:1), d) ZnO:Zr(10:1) y e) ZnO:Zr(5:1).34
19. Espectros de alta resolución de la señal de Zn 2p de las películas ZnO:Zr con relación de superciclos a) ZnO, b) 20:1, c) 15:1, d) 10:1 y e) 5:1.34
20. Espectros de XRD haz rasante de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Zr crecidas por ALD.35
21. Espectros de XRD reportados en la literatura, de películas crecidas por ALD de ZnO dopado con Zr, imágenes tomadas de a) Lin et al., b) Herodotou et al., c) Wu et al., d) Yang et al. y e) Poduval et al.37
22. (a) Transmitancia óptica a incidencia normal y en (b) la gráfica α^2 contra hu ajustado a una función sigmoideal de Boltzmann para calcular la energía de banda prohibida, entre paréntesis se muestran los valores para cada muestra.38
23. En a) los espectros de catodoluminiscencia y en b) los espectros de fotoluminiscencia de las muestras ZnO y ZnO:Zr. La emisión centrada en 1.7 eV en b) corresponde al segundo orden de difracción de la emisión de 3.2 eV39
24. En a) esquema del modelo óptico usado para ajustar los datos elipsométricos, consistente del sustrato de Si(100)/SiO₂, la película de ZnO y una capa de rugosidad con datos de AFM en b), conformado de una mezcla de la capa previa y aire. Usando este modelo, los datos elipsométricos son ajustados c) y los parámetros n y k son determinados d).42
25. Parámetros elipsométricos experimentales, Ψ y Δ , de las muestras recién sintetizadas ZnO:Zr/SiO₂/Si(100). Las líneas rojas continuas representan los resultados de ajustar con TL-Drude.45
26. Parte real e imaginaria de la función dieléctrica, obtenida del modelo óptico, graficada en función de la energía del fotón para las muestras depositadas sobre Si (arriba) y Si/SiO₂ (abajo).46
27. En a) la variación de la resistividad con esferas rojas, azules y negras, tiempos de relajación en esferas magentas y naranja. En b) la concentración de portadores de carga libre con esferas magentas y verdes, y la movilidad de esos portadores en esferas rojas y naranjas, los distintos colores representan sustratos distintos. En c) mapeo SE de la muestra ZnO:Zr(20:1).48
28. Variación de a) la resistividad y b) la movilidad deducidos de las distintas películas dopadas ZnO:Zr en función de la temperatura de tratamiento térmico.49

- 29.** Gráfica de la energía de banda prohibida E_g , obtenida de las gráficas Tauc para todas las muestras estudiadas, representada como una función de $N_{opt}^2/3$. El recuadro muestra el aumento ΔE_g de acuerdo con la ecuación Burstein-Moss. Como referencia la línea gris punteada horizontal corresponde al valor del E_g del ZnO monocristalino de 3.3 eV (Srikant & Clarke, 1998).50
- 30.** Topografía representativa de las muestras ZnO:Zr de un área de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ en a) ZnO:Zr(20:1), b) ZnO:Zr(15:1), c) ZnO:Zr(10:1) y d) ZnO:Zr(5:1). En la parte inferior se muestran los mapas de la diferencia de potencial de contacto para e) ZnO:Zr(20:1), f) ZnO:Zr(15:1), g) ZnO:Zr(10:1), and h) ZnO:Zr(5:1).....51
- 31.** Se muestran los valores de la función trabajo W_s de las muestras ZnO:Zr con respecto a las distintas concentraciones de Zr, se incluye la barra de error tomando en cuenta las distintas medidas por muestra.....52
- 32.** Espectro de la ventana de alta de resolución de la banda de valencia de las muestras ZnO y ZnO:Zr, se marcan con líneas punteadas los ajustes lineales, las flechas indican la intersección que proporciona el valor de la E_r-E_v53
- 33.** En a) curvas de corriente de túnel I-V medidas mediante la técnica STS en ultra alto vacío de las muestras ZnO:Zr. En b) curvas de conductancia diferencial.54
- 34.** Espectros survey XPS de las películas ZnO y ZnO dopado con Mn.....55
- 35.** Espectros de alta resolución de la señal O 1s para a) ZnO y ZnO:Mn con las relaciones b)20:1, c) 15:1, d) 10:1 y e) 5:1.57
- 36.** Comparación de los espectros de la ventana de alta resolución de Mn 2p, en negro el espectro ZnO:Mn 5-1 de este trabajo, en azul el de Ilyas et al. sintetizado spin coating y en verde el reportado por Ghods et al. también sintetizado por ALD.58
- 37.** Ajuste de la señal $2p_{3/2}$ del Mn, utilizando los parámetros de ajuste descritos en (Ilton et al., 2016), para Mn^{2+} de una película delgada de MnO crecida por ALD.59
- 38.** Espectros de la ventana de alta resolución de Mn 2p, en azul las curvas que corresponden a los multipletes asociados al Mn^{2+} , con las relaciones de ciclos a) 20:1, b) 15:1, c) 10:1 y d) 5:1.60
- 39.** Ventana de alta resolución del Zn [2p], en a) las muestras recién sintetizadas y en b) las tratadas térmicamente a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, el pico principal en 1021 eV.....61
- 40.** Patrones de XRD de las muestras recién sintetizadas, comparadas con el patrón de referencia JCPDS 043-0002.....62
- 41.** Comparación de espectros de XRD de películas de ZnO:Mn crecidas por ALD reportados en trabajos previos; en a) Wójcik et al. 2006, b) M. I. Lukasiewicz et al. 2012 y en c) por Ghods et al. 2020.64
- 42.** En a) los resultados de transmitancia UV-Vis del ZnO y el ZnO dopado con Mn comparados con el zafiro. En b) se compara la representación de Tauc, α^2 versus la energía; para cada muestra aparecen valores para cada muestra, α calculados a partir de los datos de absorbancia.65
- 43.** Se muestra en a) la comparación de los espectros CL de todas las muestras medidas en las mismas condiciones. Los espectros se normalizaron y deconvolucionaron para observar mejor los

- componentes de cada muestra. En b) el espectro ZnO sin dopar, en c) ZnO:Mn(20:1), en d) ZnO:Mn(15:1), en e) ZnO:Mn(10:1) y f) ZnO:Mn(5:1).66
44. Modelo óptico propuesto para realizar el ajuste elipsométrico. El sustrato, la capa de óxido térmico, la capa activa de ZnO o ZnO:Mn y por último la capa superficial de rugosidad.67
45. Parte real de la función dieléctrica en las regiones infrarroja y visible/UV. También se muestra ϵ_{∞} la constante dieléctrica a alta frecuencia. Las polarizaciones dieléctricas (atómica y eléctrica) inducidas por el campo eléctrico de la luz también se ilustran. En la región color naranja gobiernan las polarizaciones atómicas y en azul gobiernan las polarizaciones eléctricas(Fujiwara, 2007).67
46. Parte imaginaria de la función dieléctrica en las regiones infrarroja y visible/UV.68
47. En a) y b) parte real en c) y d) parte imaginaria de la función dieléctrica de las muestras depositadas sobre Si, dividida en dos regiones en a) a baja energía, es decir longitud de onda en la región IR, y en b) la región visible/UV.69
48. En a) y b) parte real en c) y d) parte imaginaria de la función dieléctrica de las muestras depositadas sobre SiO₂, dividida en dos regiones en a) a baja energía, es decir longitud de onda en la región IR, y en b) la región visible/UV.69
49. Comparación de la función dieléctrica real a) e imaginaria b) en la región IR de películas reportadas en la literatura; en negro ZnO:Al (Uprety et al., 2017), en rojo ZnO:H (Uprety et al., 2018) y en azul nuestra muestra ZnO:Mn(5:1).70
50. Representación Tauc de las películas ZnO:Mn sobre distintos sustratos, en a) sobre Si, y en b) SiO₂. En las etiquetas aparece el valor de la energía de banda prohibida para cada muestra.70
51. Comparación de la resistividad, en función del porcentaje de Mn, mediante técnicas eléctricas y ópticas.71
52. E_{p2} en función de la concentración de portadores medido por efecto Hall de las muestras ZnO, ZnO:Mn(15:1) y ZnO:Mn(5:1).71
53. Topografía representativa de las muestras ZnO:Mn de un área de 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ en a) ZnO:Mn(20:1), b) ZnO:Mn(15:1), c) ZnO:Mn(10:1) y d) ZnO:Mn(5:1). En la parte inferior se muestran los mapas de la diferencia de potencial de contacto para e) ZnO:Mn(20:1), f) ZnO:Mn(15:1), g) ZnO:Mn(10:1) y h) ZnO:Mn(5:1).72
54. Distribución de potencial medido experimentalmente mediante KPFM representados por los cuadrados, los ajustes gaussianos de cada curva en líneas continuas. En la figura insertada se grafica ese valor en función del porcentaje de Mn de las muestras.72
55. Valores de la función trabajo W_s de las muestras ZnO:Mn con respecto a las distintas concentraciones de Mn.73
56. Polarización de las muestras a) ZnO:Mn(20-1), b) ZnO:Mn(15-1), c) ZnO:Mn(10-1) y e) ZnO:Mn(5-1).73
57. Potencial de superficie de las muestras inmediatamente después de la polarización, y en la siguiente columna después de más de 12 horas, por último, se compara la distribución de potencial de esas dos

medidas. En la fila superior medidas de la muestra ZnO:Mn(20:1) y en la parte inferior ZnO:Mn(5:1).	74
58. Se muestra a) la medida de morfología y b) potencial de superficie antes de la polarización. En c) se muestran las zonas polarizadas y los distintos voltajes aplicados, además en el recuadro amarillo la zona donde se aplicó una fuerza mecánica sin potencial. En d) se observa el potencial después de la polarización y el cambio producido por la tensión mecánica en la región central. La deformación producida después de la polarización se muestra en e).	75
59. Imagen de HREM de la capa ZnO:Zr a), DDP del cuadrado naranja b), y rojo c), difracción simulada del ZnO a lo largo de la zona del eje $\langle 101 \rangle$ d) HAAF, EDS de Zn y Zr en e) del área seleccionada y perfil Zn/Zr de la línea blanca incluida en la imagen HAADF f).....	89

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Datos de los ajustes de los espectros XPS de las muestras ZnO sin dopar y ZnO:Zr, energías de enlace y valores de la semianchura a media altura (FWHM) de las componentes.	33
2. Medidas EDS realizadas a 5 KV con una inclinación de 45 ° para remover la señal del sustrato. ...	35
3. Parámetros de la difracción de rayos X de películas delgadas ZnO y ZnO:Zr.	36
4. Parámetros elipsométricos del ZnO sin dopar crecidos sobre SiO ₂ /Si(100) calculados usando el modelo TL-Drude.....	44
5. Parámetros de los niveles de energía de las muestras ZnO y ZnO:Zr, Ef-Ev obtenido mediante XPS, Eg obtenido mediante la constante de absorción y Ws obtenido mediante la técnica de KPFM. .	54
6. Valores de la composición elemental de las películas ZnO y ZnO:Mn.....	55
7. Porcentaje de la señal de deficiencia de O ₂ con respecto al enlace O-Mn y O-Zn estequiométricos.	58
8. Porcentaje de intensidad correspondiente a los satélites de alta energía en la señal Mn2p _{3/2} para ZnO:Mn ALD.	61
9. Posiciones de la señal Zn 2p de ZnO y ZnO:Mn ALD.	61
10. Parámetros de la difracción de rayos X de películas delgadas ZnO y ZnO:Mn.	63
11. Valores de los parámetros cristalográficos de las muestras ZnO:Zr.	86
12. Muestra ZnO	86
13. Muestra ZnO:Zr (20:1).....	86
14. Muestra Zn:Zr(15:1).	87
15. Muestra ZnO:Zr(10:1).....	87
16. Muestra ZnO:Zr(5:1).....	87
17. Datos para calcular el tamaño de cristalito.....	88
18. Parámetros de ajuste de la señal C 1s para ZnO sin dopar.....	90
19. Parámetros de ajuste de la señal C 1s para ZnO:Mn 2.4%.	90
20. Parámetros de ajuste de la señal C 1s para ZnO:Mn 3.2%.	91

21. Parámetros de ajuste de la señal C 1s para ZnO: Mn 4.5%.....	91
22. Parámetros de ajuste de la señal C 1s para ZnO: Mn 4.8%.....	91
23. Parámetros de ajuste de la señal O 1s para ZnO.	92
24. Parámetros de ajuste de la señal O 1s para ZnO: Mn 2.4%.	92
25. Parámetros de ajuste de la señal O 1s para ZnO: Mn 3.2%.	92
26. Parámetros de ajuste de la señal O 1s para ZnO: Mn 4.5%.	93
27. Parámetros de ajuste de la señal O 1s para ZnO: Mn 4.8%.	93
28. Porcentaje de la señal de deficiencia de O2 con respecto al enlace O-Mn y O-Zn estequiométricos.	93
29. Parámetros de ajuste de la señal Mn 2p para ZnO:Mn (20:1) 2.4%.	94
30. Parámetros de ajuste de la señal Mn 2p para ZnO:Mn(15:1) 3.2%.	94
31. Parámetros de ajuste de la señal Mn 2p para ZnO: Mn(10:1) 4.5%.	94
32. Parámetros de ajuste de la señal Mn 2p para ZnO: Mn 4.8%.....	95

Capítulo 1. Introducción

1.1 Dispositivos electrónicos

La tecnificación de la sociedad a través de la detección de señales, transferencia y almacenamiento de información, inteligencia artificial, encriptación de datos, etc. es una realidad que demanda crear dispositivos optoelectrónicos más rápidos, más pequeños, de mayor capacidad de almacenamiento, y más eficientes. La gran mayoría de tales dispositivos se basa en la operación de microprocesadores electrónicos. La ley empírica formulada por el cofundador de Intel, Gordon Moore, en 1965 previó que el desarrollo tecnológico conllevaría a que cada dos años se duplique el número de transistores en un microprocesador. Sin embargo, aunque esta ley se había venido cumpliendo hasta principios de este siglo XXI (Gordon E. Moore | Science History Institute, 2022), actualmente existen reportes sobre un incremento aún más notable en el desarrollo de los microprocesadores. Así, por ejemplo, en 2018 Jensen Huang director ejecutivo y co-fundador de Nvidia Corp., reportó que las unidades de procesamiento gráfico de Nvidia fueron 25 veces más rápidas que las creadas 5 años atrás (Move Over, Moore's Law: Make Way for Huang's Law - IEEE Spectrum, 2018).

Aunque este incremento tecnológico en el desarrollo de microprocesadores de Nvidia también lo han mostrado otras empresas de telecomunicaciones tales como Intel, debido a su competencia comercial, definitivamente ha detonado en una notable tecnificación social, facilitando actividades de teletrabajo y educación virtual, automatización de procesos como la conducción de vehículos autónoma, e incluso en la detección y control de emergencias sanitarias como las ocurridas durante la pandemia del coronavirus SARS-CoV-2.

1.1.1 Situación actual

Los dispositivos electrónicos que componen a los microprocesadores operan a través del control de la carga eléctrica y espín de los electrones presentes en los materiales usados para su fabricación. Así se tiene que la transmisión de información en tales dispositivos se realiza mediante el transporte controlado de pequeños paquetes de carga eléctrica, mientras que el almacenamiento y recuperación de información se logra manipulando los momentos dipolares magnéticos de los materiales que los conforman (Williams

& B.W., 1987). Los dispositivos electrónicos modernos en general se construyen por el apilamiento de sofisticados arreglos de múltiples capas de materiales con diferentes propiedades metálicas, dieléctricas, semiconductoras, y magnéticas. Su diseño y fabricación deben de haber pasado por un exhaustivo estudio de factibilidad, ya que una variación en el arreglo de sus componentes conlleva modificar toda una línea de producción industrial, representando una inversión promedio del orden de 3500 millones de dólares (en EE.UU.). Considerando que cada 3 años el 25 % de los dispositivos electrónicos existentes en el mercado se vuelven obsoletos, se tiene así que su actualización genera un enorme gasto a nivel mundial; implicando que la búsqueda de alternativas en la reducción de sus costos de producción sea una constante de suma importancia (Awschalom & Flatté, 2007).

1.1.2 Progreso en la electrónica

Entre las diferentes acciones que han permitido mejorar la eficiencia de los dispositivos electrónicos destacan la reducción en el tamaño de sus transistores (Ionescu & Riel, 2011), la innovación en los procesos de fabricación de circuitos integrados (Richard F. Zarr, 2018), así como el permanente estudio de las propiedades de los materiales semiconductores (Rashid, 2018.). No obstante, estas acciones han sido insuficientes para corregir algunas limitaciones intrínsecas de la electrónica convencional, a la cual terminan conectándose los dispositivos electrónicos de última generación, tales como el gran consumo energético para la transferencia de datos, su volatilidad, y baja velocidad de lectura de algunos dispositivos de almacenamiento (constituidos por materiales magnéticos). Una novedosa alternativa que promete evolucionar los procesos de manipulación de la carga eléctrica, ya existentes en la electrónica convencional, durante el transporte y almacenamiento de información es a través de incluir la manipulación del espín electrónico.

1.2 Espintrónica y dispositivos espintrónicos

El electrón tiene tres propiedades físicas fundamentales, masa invariante, carga eléctrica y espín. Hasta hace poco, la manipulación del espín como elemento operacional se ignoraba en la electrónica. Sin embargo, al tomarse en cuenta, ha emergido un campo de investigación llamado espintrónica, que posibilita la transferencia de información mediante el control de la polarización del espín. La espintrónica ofrece la oportunidad de crear una nueva generación de dispositivos al incorporar en la microelectrónica convencional las propiedades magnéticas sintonizadas de algunos materiales a través de la manipulación

del espín electrónico. Al considerar al espín como un grado de libertad agregado a la operación de un dispositivo, se tienen como ventajas potenciales: el aumento en su velocidad de procesamiento, la no-volatilidad y encriptación de la información, la disminución en el consumo de energía, y el incremento en la densidad de almacenamiento de datos.

Los dispositivos espintrónicos se han venido desarrollando a lo largo de tres generaciones. La magnetoelectrónica, como primera generación, y que ha tenido un gran impacto en la fabricación de discos duros de alta capacidad (terabytes) compuestos por materiales ferromagnéticos (Lau et al., 2014), La espintrónica, como segunda generación, que se basa en acoplar las propiedades dinámicas del espín electrónico con las propiedades electrónicas de nuevos materiales como el grafeno y los semiconductores magnéticos diluidos (Yongbing Xu, 2010). La computación cuántica, como tercera generación, que posibilita la construcción de dispositivos que controlan el fenómeno cuántico de entrelazamiento entre q-bits o bits cuánticos, permitiendo procesar enormes cantidades de información totalmente encriptada.

Los principales logros científicos que han permitido que la espintrónica sea considerada un área tecnológicamente factible son: tiempos de vida y longitud de coherencia del espín electrónico largos; transporte de electrones con espín polarizado; manipulación de la carga eléctrica y la polarización del espín en tiempos muy cortos, del orden de nanosegundos. Además, se ha estudiado el efecto de la polarización del espín ante la diversidad encontrada en la estructura electrónica de los materiales ferromagnéticos y semiconductores, así como en heteroestructuras fabricadas a base de estos. Cabe señalar que la espintrónica es un campo de investigación amplio de rápido crecimiento, que actualmente produce más de 2500 artículos de investigación por año. Así mismo, genera 450 ± 50 patentes por año (Department of Defense USA, 2017) mostrando un claro incremento en su registro a partir del surgimiento de la magnetoelectrónica.

1.3 Ferromagnetismo

Los materiales ferromagnéticos exhiben el fenómeno de magnetización u ordenamiento dipolar magnético de largo alcance, que consiste en la alineación paralela del espín de los electrones, en regiones llamadas dominios magnéticos. El ferromagnetismo se manifiesta en materiales sólidos, los cuales una vez expuestos a un campo magnético externo se magnetizan alineando sus momentos magnéticos en la dirección del campo aplicado. Esta alineación dipolar prevalece parcialmente una vez que dicho campo externo deja de aplicarse. Todos los materiales ferromagnéticos tienen una temperatura máxima a partir

de la cual el ordenamiento o alineación de sus momentos magnéticos desaparece, como resultado de fenómenos de dispersión causados por vibraciones térmicas de la red atómica. A esta temperatura se le denomina temperatura de Curie. Además, a medida que se reduce el tamaño del sólido, la intensidad de su magnetización tiende a disminuir conforme las interacciones entre electrones y las fluctuaciones térmicas se vuelven relativamente más importantes (Gambardella et al., 2002).

1.4 Coherencia de espín

En el desarrollo de la espintrónica basada en semiconductores ha sido esencial comprender las propiedades fundamentales del transporte de espín electrónico en los sólidos. En analogía con los dispositivos electrónicos convencionales, cuya operación se fundamenta por las movilidades y tiempos de vida de los portadores de carga eléctrica (huecos y electrones), en los dispositivos espintrónicos se tiene que el momento angular magnético y los tiempos de coherencia del espín son parámetros de gran importancia. Sin embargo, determinar experimentalmente tales parámetros en los materiales que componen un dispositivo espintrónico, resulta ser una tarea bastante compleja y costosa, por lo que ha resultado muy práctico realizar estudios teóricos computacionales antes de su fabricación. Así, por ejemplo, se ha predicho que el tiempo de coherencia del espín en materiales nanoestructurados, con barreras de potencial tipo pozo cuántico, se reduce notablemente por efectos de precesión. Así mismo, estos modelos han descrito diversas propiedades dinámicas de paquetes cuánticos de carga eléctrica (electric charge quantization) polarizados en espín, tales como su movilidad y difusión en materiales con impurezas. Además de novedosos esquemas que permiten controlar las interacciones de espín con el campo cristalino de ciertos materiales piezoeléctricos expuestos a tensiones mecánicas (D'Agostino et al., 2017; Y. C. Yang et al., 2008). Así mismo, se han publicado trabajos teóricos que demuestran que es esencial considerar la influencia de los campos eléctricos inducidos por el movimiento de los portadores de carga para determinar la estabilidad del espín (Wolf et al., 2001).

1.5 Semiconductores magnéticos diluidos

En la última década la fabricación de dispositivos espintrónicos a base de semiconductores ha registrado un mayor desarrollo que la fabricación a base de materiales metálicos (Awschalom & Flatté, 2007). Sin duda, la capacidad de los semiconductores no-magnéticos de registrar altos valores en el tiempo de coherencia del espín electrónico, ha influido en ello. Tales valores resultan ser tres órdenes de magnitud

mayores que los observados en materiales metálicos no-magnéticos. Así mismo, el número de reportes sobre las propiedades de polarización de espín a temperatura ambiente de algunos semiconductores dopados con impurezas magnéticas muestran un notable incremento, sugiriendo que su uso en la fabricación y comercialización de dispositivos espintrónicos mantendrá un ascenso sostenido por varios años.

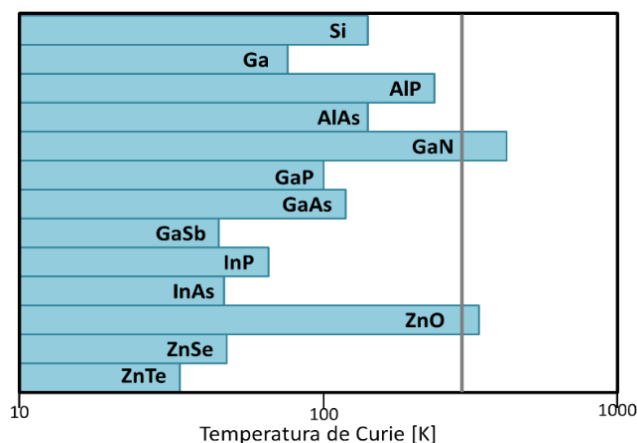


Figura 1 Valores de la temperatura de Curie calculados para varios semiconductores tipo-p conteniendo 5 % de Mn y 3.5×10^{20} huecos por cm^{-3} (Dietl et al., 2000).

Existe una variedad de materiales semiconductores que presentan propiedades ferromagnéticas, conocidos como semiconductores magnéticos diluidos (DMS, por sus siglas en inglés) debido a que son dopados con impurezas magnéticas en concentraciones inferiores al 5 % atómico. Sin embargo, la mayoría de los DMS presentan una temperatura de Curie baja, lo que limita sus aplicaciones. Fue hasta el año 2000 cuando Dietl et al. reportaron que la temperatura de Curie en DMS a base de ZnO y GaN puede ser incrementada hasta 300 K al ser dopados con Mn al 5 % atómico (Figura 1). Casi de manera simultánea, ese mismo año fue reportado por primera vez un estudio sobre ferromagnetismo en ZnO usando cálculos ab-initio basados en la aproximación de densidad local (LDA por sus siglas en inglés), abriendo un campo de investigación teórica y experimental en DMS basados en óxidos, de entre los cuales destaca el ZnO.

1.5.1 Posibles mecanismos que originan ferromagnetismo a temperatura ambiente

Aunque se ha demostrado que algunos DMS presentan ferromagnetismo a temperatura ambiente el origen físico de dicho fenómeno no ha sido completamente comprendido. Esto se debe a la imposibilidad

de que sus impurezas magnéticas presenten una interacción de intercambio directo (direct exchange) durante la generación del ferromagnetismo, ya que al estar presentes en muy bajas concentraciones registran grandes separaciones mutuas dentro de la red cristalina. Una teoría que ha sido muy aceptada para explicar el ferromagnetismo en DMS parte del modelo de interacción de intercambio entre portadores de carga y iones magnéticos, demostrado por Zener a mediados del siglo pasado (Zener, 1951). Esta teoría propone que el canje magnético entre las impurezas de un DMS ocurre de forma indirecta (superexchange) al ser mediado por un canje magnético entre los iones magnéticos y los portadores de carga presentes en el semiconductor. Así, se ha llegado a proponer, por ejemplo, que el ferromagnetismo en los DMS se genera por la interacción de intercambio entre electrones de los orbitales tipo *d* de los iones magnéticos y los huecos presentes en orbitales *s* o *p* del semiconductor.

En general, en la literatura se encuentran reportados una gran cantidad de estudios teóricos que ofrecen una explicación sobre el mecanismo de interacción de intercambio que da lugar al ferromagnetismo en los DMS, destacando los modelos basados en la teoría del campo medio y los cálculos de primeros principios por funcionales de la densidad (DFT). Aunque estos estudios explican el origen de las propiedades magnéticas de los DMS observadas experimentalmente, poseen sus propias limitaciones; tales como omitir efectos de segregación de impurezas, presencia de maclas de fases cristalinas secundarias, la presencia de dislocaciones en la intercara con los sustratos, así como la presencia de defectos puntuales en la red cristalina.

1.5.2 Relación de los defectos cristalinos con las propiedades ópticas y electrónicas

Los defectos puntuales en una red cristalina repercuten directamente en las propiedades ópticas y eléctricas de los sólidos. Así, por ejemplo, se tiene que los espectros de absorción y emisión óptica de los sólidos presentan componentes generadas por las transiciones electrónicas que se dan entre los niveles de energía asociados a la presencia de tales defectos puntuales (Kim & Park, 2003; Mizokawa et al., 2002.). Así mismo, la presencia de defectos puntuales en los semiconductores modifica el valor de su conductividad eléctrica, los cuáles al estar presentes en su superficie y volumen pueden incluso modificar su estequiometría composicional (Böer & Pohl, 2018). Para el ZnO por ejemplo, se ha reportado que su conductividad se debe primordialmente al mecanismo de conducción tipo Poole-Frenkel, generado por la presencia de defectos nativos tipo vacancias de oxígeno (VO) que actúan como trampas de electrones (Carrera-Gutiérrez et al., 2018).

Capítulo 2. Antecedentes

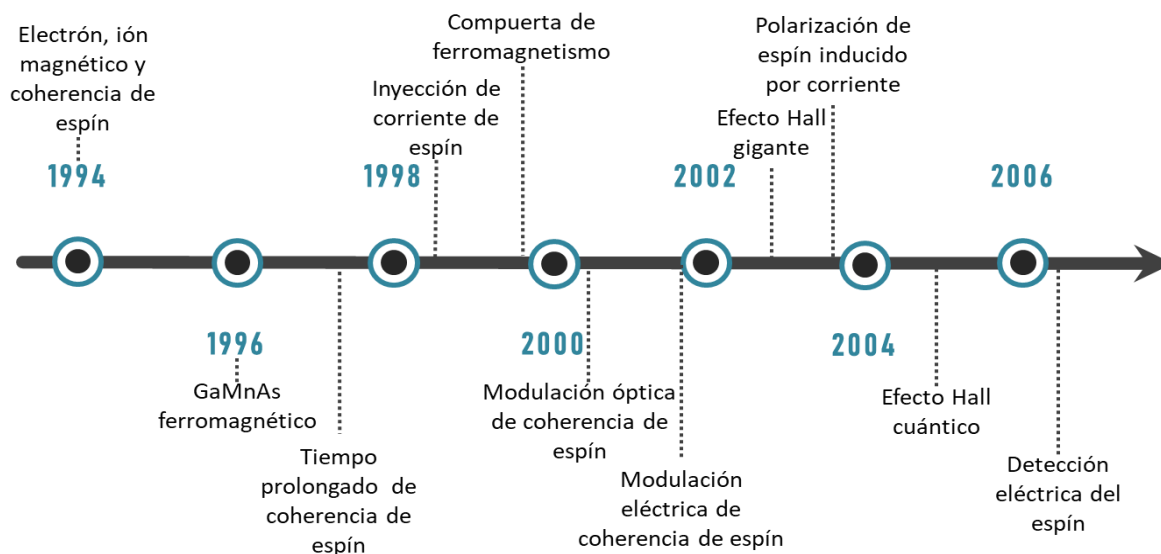


Figura 2 Línea del tiempo mostrando algunos experimentos importantes en el desarrollo de los dispositivos electrónicos desde 1994.

La Figura 2 muestra una línea de tiempo de algunos experimentos realizados durante la década pasada en dispositivos espintrónicos basados en semiconductores. En esta figura se observa que la medición de tiempos de coherencia de espín excepcionalmente largos reportados en 1997, y representan la antesala del estudio de las propiedades de los DMS a temperatura ambiente, como muestra la Figura 1. El progreso en estas investigaciones sigue aumentando y con la demostración de la detección eléctrica de espín en el 2006, todos los elementos esenciales que se necesitan para ensamblar un dispositivo espintrónico basado en semiconductores magnético diluido ya se han realizado, bajo condiciones de laboratorio.

Como se ha indicado previamente, Dietl y colaboradores (Dietl et al., 2000) han descrito las propiedades ferromagnéticas de DMS con estructura tipo *zinc-blenda* a través del modelo Zener. Aunque este modelo originalmente fue propuesto para metales de transición en 1950, dichos autores consideraron una correlación ferromagnética mediada por huecos en compuestos tipo $Ga_{1-x}Mn_xAs$ y $Zn_{1-x}Mn_xTe$ considerando un ensamble estadístico de espines localizados, llevándolos a predecir que tales compuestos presentan temperaturas de Curie mayores a los 300 K. Así, para el compuesto $Ga_{1-x}Mn_xAs$ consideraron que el ion magnético Mn^{2+} , al sustituir un ion de Ga^{3+} dentro de la subred *zinc-blenda*, provee al sistema estadístico de un espín localizado en un orbital 3d, al mismo tiempo que crea un hueco dada la naturaleza aceptora del Mn^{2+} en el GaAs. La Figura 3 muestra una gráfica en la que se comparan los valores de la

temperatura de Curie (T_c) obtenidos experimental y teóricamente como función del porcentaje atómico x del $Zn_{1-x}Mn_xTe$, y de la concentración de huecos p . Esta gráfica demuestra que el modelo Zener usado para el cálculo teórico reproduce los valores experimentales de forma adecuada para concentraciones de Mn inferiores a 5% atómico y concentraciones de huecos entre 1×10^{19} y $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

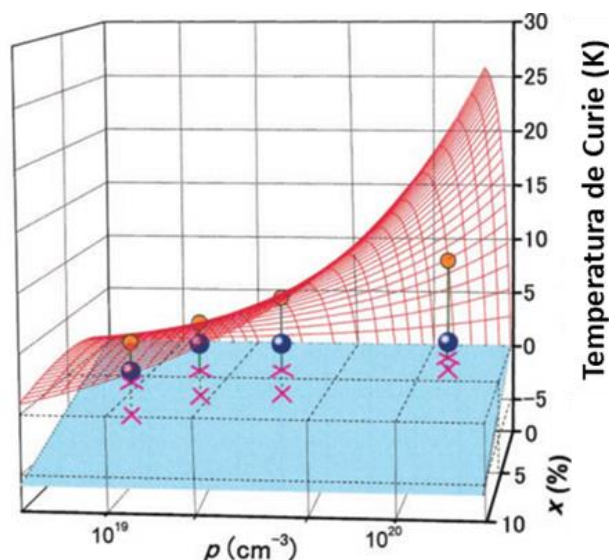


Figura 3 Temperatura de Curie T_c en $Zn_{1-x}Mn_xTe$ para varios valores contenido de Mn x y concentración de huecos p deducidos de la resistencia Hall a 300 K. El plano con el cruce superior corresponde a $T_c=0$. Los valores experimentales están marcados por esferas azules y las predicciones teóricas por la malla roja y asociadas a las esferas amarillas. T_c está determinada por la competencia entre las interacciones ferromagnéticas inducidas por los huecos y las interacciones antiferromagnéticas que son mostradas en el plano con las cruces inferiores (Dietl et al., 2000).

Ahora bien, aunque el ferromagnetismo en los compuestos $Ga_{1-x}Mn_xAs$ y $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ha sido satisfactoriamente descrito por Dietl et al. existen reportes sobre el comportamiento ferromagnético en semiconductores sin dopar y dopados con impurezas no magnéticas (Guzmán et al., 1234) generando con ello controversia sobre su origen. Se ha reportado que en los semiconductores sin dopar los defectos intrínsecos juegan un rol preponderante en la generación del ferromagnetismo, y que éste se preserva aun incorporando iones no-magnéticos en la matriz semiconductor (Ning et al., 2015). Así, para el ZnO sin dopar, se ha encontrado experimentalmente que el origen del ferromagnetismo está fuertemente relacionado con la presencia de vacancias de oxígeno (V_O). Teóricamente se ha abordado este tema a través de la teoría de acoplamiento de polarones magnéticos (cuasipartícula compuesta por un electrón y un campo de deformaciones asociado) y la teoría de la transferencia de carga ferromagnética, estudiando semiconductores con una banda de energía prohibida ancha y enfatizando el papel que juegan los defectos intrínsecos como inductores (Tsymbal & Zutic, 2012). Bajo este escenario, resalta la importancia de

identificar los defectos puntuales intrínsecos en los DMS, además de diseñar métodos que permitan controlar su formación. Así mismo, identificar correlaciones entre su presencia y los efectos que producen en las propiedades físicas de los DMS.

2.1 Síntesis de ZnO por depósito de capa atómica (ALD)

Una técnica que proporciona ventajas en el diseño morfológico y químico de los materiales es el depósito por capa atómica (ALD). Esta técnica de síntesis es autolimitante ya que su tasa de crecimiento depende de la adsorción molecular de los precursores usados y no del tiempo de depósito, dando como resultado un control preciso en el espesor de los materiales. El ALD pertenece a una clasificación más general de técnicas de depósito de vapor químico (CVD). Como dato curioso, el principio de esta técnica fue descubierta independientemente por dos grupos de investigación; en los 60's bajo el nombre de "capas moleculares" en la Unión Soviética, y en los 70's bajo el nombre de "capa atómica epitaxial" (ALE) en Finlandia. Además, en el año 2022 se cumplieron 48 años de la presentación de la patente mundial del ALD como método para el crecimiento de películas delgadas por parte del Dr. Tuomo Suntola (Method for Producing Compound Thin Films, 1975). Las ventajas del ALD se han consolidado en las últimas dos décadas, y se proyecta que para 2025 el valor de esta técnica en el mercado alcance los 328.2 millones de dólares (Atomic Layer Deposition Market Size & Share | Industry Report, 2025, 2020.). En el ALD la mezcla de precursores y su aplicación mediante una combinación de pulsos dan como resultado nuevos materiales con composiciones difícilmente reproducibles por otras técnicas de depósito. Destaca que en esta técnica de síntesis es posible usar una gran variedad de sustratos. Así, para la síntesis de películas de ZnO se ha reportado el uso de silicio, zafiro, vidrio, borosilicato, SiO₂, etc. Así mismo, el ALD presenta la enorme ventaja de que la temperatura de síntesis es baja, y particularmente para el ZnO se ha reportado que la temperatura óptima para obtener películas poco resistivas se encuentra entre 200 y 220 °C (Gao & Banerjee, 2019).

Un proceso de síntesis por ALD consiste en aplicar pulsos alternos de un precursor químico en fase gaseosa para que reaccionen en la superficie de un sustrato. Al mezclar y combinar los precursores, así como los pulsos aplicados da como resultado una ruta sumamente específica en el diseño de los materiales. En ALD las películas se forman a través de ciclos en los que los precursores se adsorben en la superficie del sustrato una vez que varias especies de estos, en fase vapor, son aplicados en dosis separadas. Un ciclo típico del proceso de síntesis se muestra en la Figura 4, y consta de cuatro pasos: (i) un pulso dosificado de precursor, comúnmente un compuesto metal-orgánico; (ii) una etapa de purga y/o bombeo; (iii) un pulso de

reactante que normalmente involucra una molécula pequeña (en nuestro caso H₂O); (iv) una segunda purga o bombeo. Este proceso de síntesis por ALD también recibe el nombre de ciclo AB, en donde A es el precursor y B el reactante (Knoops et al., 2015). Además del ciclo AB, existen otros procesos adicionales que se componen por más pasos que los descritos anteriormente. La Figura 4 muestra una comparación entre diferentes esquemas del proceso de síntesis ALD. En general, un proceso de síntesis puede constar de más de dos ciclos, o semiciclos, y se le denomina proceso multipaso (a veces denominado ciclo ABC) como se muestra en la Figura 4 b). En este proceso incluso se pueden aplicar pasos adicionales para variar la tasa de depósito, así como alternar la ventana de temperatura para diseñar materiales con características únicas. Los superciclos (Figura 4 c)) se suelen utilizar para sintetizar aleaciones en forma de películas, películas dopadas, o multicapas de compuestos específicos. Así, el primer proceso en esta técnica consiste en realizar un ciclo ALD que se ejecuta m veces, seguido por n ciclos de un segundo proceso ALD (Figura 4c)). Este superciclo de $m+n$ ciclos se repite luego x veces hasta alcanzar el espesor deseado en la película a sintetizar.

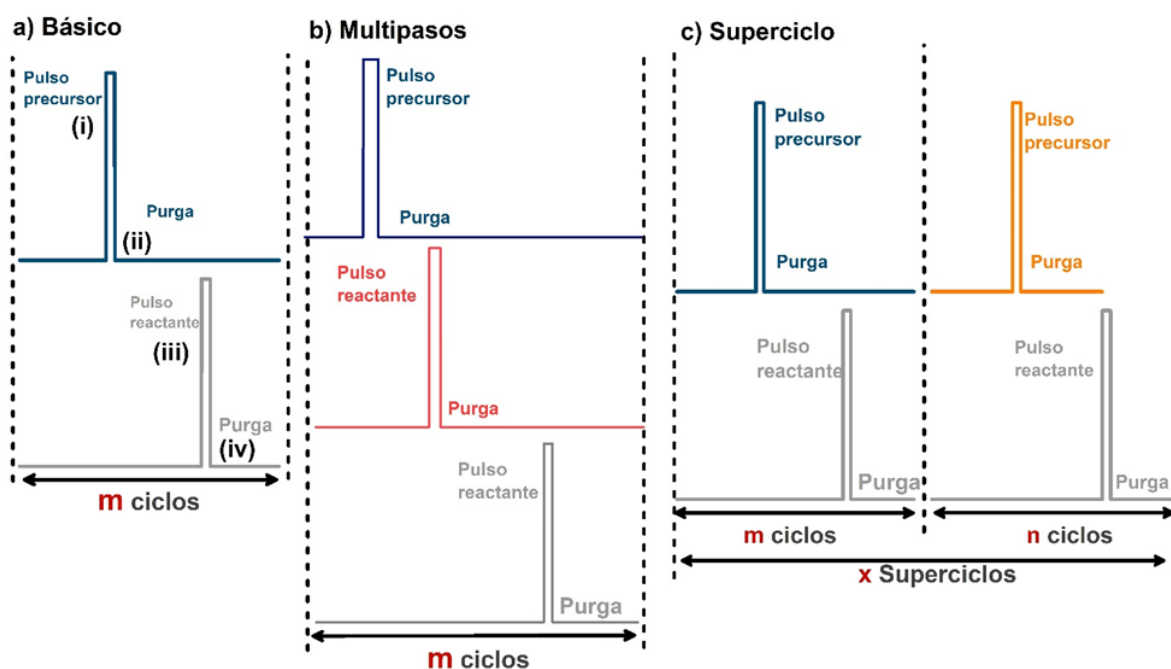
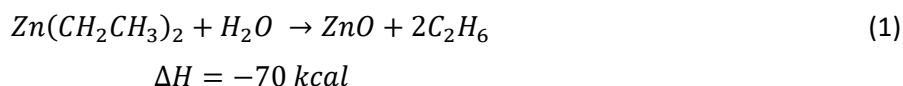


Figura 4 Representación de los pasos en a) un ciclo básico ALD, b) un proceso de multipasos y c) un superciclo.

Para la síntesis de películas de ZnO estudiadas en este trabajo, se usó como precursor dietil-zinc y agua como reactante, a través de la reacción química:



Esta reacción al ser termodinámicamente viable, dado que presenta un valor negativo en su entalpía de formación, ΔH , es considerada una reacción ALD del tipo “robusta”, ya que además puede generarse en un amplio rango de temperaturas. Cabe señalar que, en 1985, Tammenmaa *et al.* por primera vez demostraron la viabilidad en el crecimiento de ZnO por ALD siguiendo esta reacción química (Tammenmaa *et al.*, 1985). Desde entonces, se han publicado un gran número de artículos sobre la síntesis de ZnO por ALD, usando en la mayoría de ellos dietil zinc (DEZ) como precursor y agua como reactante. Así mismo, a través de procesos tipo superciclos ALD ha sido posible incorporar 22 diferentes elementos como impurezas en el ZnO, los cuales se señalan en la Figura 5 (Gao & Banerjee, 2019). De entre los elementos más estudiados por ALD destaca el aluminio, registrando más de 90 trabajos publicados, así como el galio, y el nitrógeno. En contraste, las impurezas menos estudiadas en la síntesis de ZnO por ALD son Mn y Zr, las cuales resultan ser relevantes para la fabricación de DMS.

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56		72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	**	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Figura 5 Se marcan en azul los 22 elementos que han sido reportados como dopantes en ZnO crecidos por ALD (Gao & Banerjee, 2019).

Así, se tiene que los únicos 5 trabajos encontrados en la literatura sobre la síntesis de ZnO:Zr por ALD son los siguientes. En 2011 Lin *et al.* fueron los primeros en publicar la síntesis de películas delgadas de ZnO:Zr

crecidas por ALD, estudiando cambios en sus propiedades eléctricas para tres diferentes concentraciones de Zr (Lin et al., 2011b). En 2015 se publicó un segundo artículo en el que se reportan tanto las propiedades eléctricas de películas de ZnO:Zr, dopadas con cinco diferentes concentraciones de Zr inferiores al 10 % at., así como algunas propiedades ópticas y microestructurales (Herodotou et al., 2015). En 2016 se reportaron las propiedades cristalinas, eléctricas y ópticas de películas ZnO:Zr dopado en un 4 % at. después de tratarlas térmicamente a 350, 550, 750, 850 y 950 °C durante 3 min, encontrando que la conductividad de las películas tratadas térmicamente a temperaturas inferiores a los 550 °C fue mayor al observado en las tratadas a mayores temperaturas. (Wu et al., 2016). Un siguiente trabajo, publicado en 2019, no se enfocó en la descripción de las propiedades de las películas sino en su aplicación como capa activa en un transistor (J. Yang et al., 2019a). En 2020, se investigó este tipo de películas ALD para aplicaciones en celdas solares orgánicas, complementando su estudio experimental mediante cálculos por teoría de funcionales de densidad (DFT, por sus siglas en inglés) (Poduval, et al., 2020). En estos 5 artículos, si bien se han reportado algunas propiedades ópticas y eléctricas del ZnO:Zr sintetizado por ALD no se estudian los efectos de los defectos puntuales en tales propiedades, así como tampoco el estado de oxidación de las impurezas de Zr antes y después de realizar diferentes tratamientos térmicos.

En lo respecta a la síntesis de ZnO dopado con Mn, se tiene que en 2006 Wójcik *et al.* demostraron por primera vez que por medio de la técnica ALD es posible sintetizar películas ZnO:Mn, con una relación 9 ciclos de precursor de zinc por 1 de manganeso, sin observar efectos de segregación de iones de manganeso ni de formación de fases residuales de óxidos de manganeso (Wójcik et al., 2006). Ese mismo grupo reportó posteriormente la síntesis y propiedades ópticas de películas de ZnO y ZnS, ambas dopadas con Mn (Godlewski et al., 2009), usando precursores con valores en la proporción Zn:Mn de 9:1 y 10:1. Finalmente en un tercer trabajo de este mismo grupo de investigación compararon las propiedades ópticas y químicas de ZnO:Mn, sintetizadas con proporciones Zn:Mn de 10:1 y 9:1; y en muestras de ZnO:Co obtenidas con proporciones Zn:Co de 2:1, 8:1, 80:10 y 80:5. (Łukasiewicz et al., 2012). Posteriormente, en 2020, fueron publicados un par de artículos sobre la síntesis de ZnO:Mn; el primero sobre las propiedades cristalinas y ópticas de películas delgadas (Zn,Mn)O usando valores en la proporción Zn:Mn de 250:94, 125:94, 73:94 y 34:94 (Ghods et al., 2020a); y el segundo, sobre las propiedades ópticas y químicas de ZnO:Mn usando proporciones Zn-Mn de 10:5, 5:5, 5:3 y 3:1 (Ghods et al., 2020c). Esos cinco trabajos sobre la síntesis de películas de ZnO:Mn se tomaron como punto de partida para diseñar el proceso de las películas estudiadas en esta tesis, dado que hasta nuestro conocimiento han sido los únicos trabajos publicados utilizando el método de superciclos ALD.

2.2 Hipótesis

Los defectos puntuales participan activamente en las propiedades ópticas y electrónicas en semiconductores magnéticos diluidos fabricados a base de ZnO dopados con Mn y Zr.

2.2.1 Objetivos

Objetivo general

Determinar el papel que juegan los defectos puntuales en las propiedades ópticas y electrónicas en semiconductores fabricados a base de ZnO dopado con Mn y Zr por la técnica de ALD.

Objetivos específicos

1. Sintetizar películas delgadas semiconductoras de ZnO dopadas con Mn y Zr por ALD.
2. Determinar la estructura cristalina, así como el estado químico de las impurezas en las películas delgadas de ZnO dopadas con Mn y Zr, utilizando las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).
3. Identificar la morfología de las películas delgadas, a través de microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopia de efecto túnel (STM).
4. Identificar los defectos generados por la incorporación de las impurezas de Mn y Zr en las películas de ZnO, a través de la técnica de catodoluminiscencia (CL) y fotoluminiscencia (PL).
5. Determinar la estructura electrónica en las películas delgadas, utilizando la técnica de espectroscopía túnel (STS).
6. Determinar la homogeneidad electrónica (mapeo de conductividad, de resistencia, de capacitancia o de concentración de portadores) mediante técnicas de microscopía de fuerza atómica avanzadas, como

microscopía AFM conductiva (C-AFM), de potencial de superficie (SPoM) y microscopía de barrido de impedancia de microondas (SMIM).

7. Determinar el efecto de las propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO dopadas con Mn y Zr, evaluando estas propiedades utilizando las técnicas de elipsometría y UV-Vis.

Capítulo 3. Metodología

En este capítulo se describen de forma detallada los procedimientos utilizados para la síntesis y caracterización de las películas de ZnO dopadas con Zr y Mn estudiadas en este trabajo de tesis. Se incluye además una descripción del diseño de la síntesis de estas películas, así como los fundamentos físicos de las técnicas usadas para estudiar sus propiedades ópticas y eléctricas.

3.1 Síntesis por depósito de capa atómica (ALD)

A continuación, se describe detalladamente el procedimiento seguido durante la síntesis por superciclos ALD de las películas de ZnO dopadas con Zr y Mn estudiadas en este trabajo de tesis, el cual fue diseñado en base a los trabajos citados en el capítulo anterior.

3.1.1 Síntesis de películas delgadas de ZnO dopadas con Zr por ALD

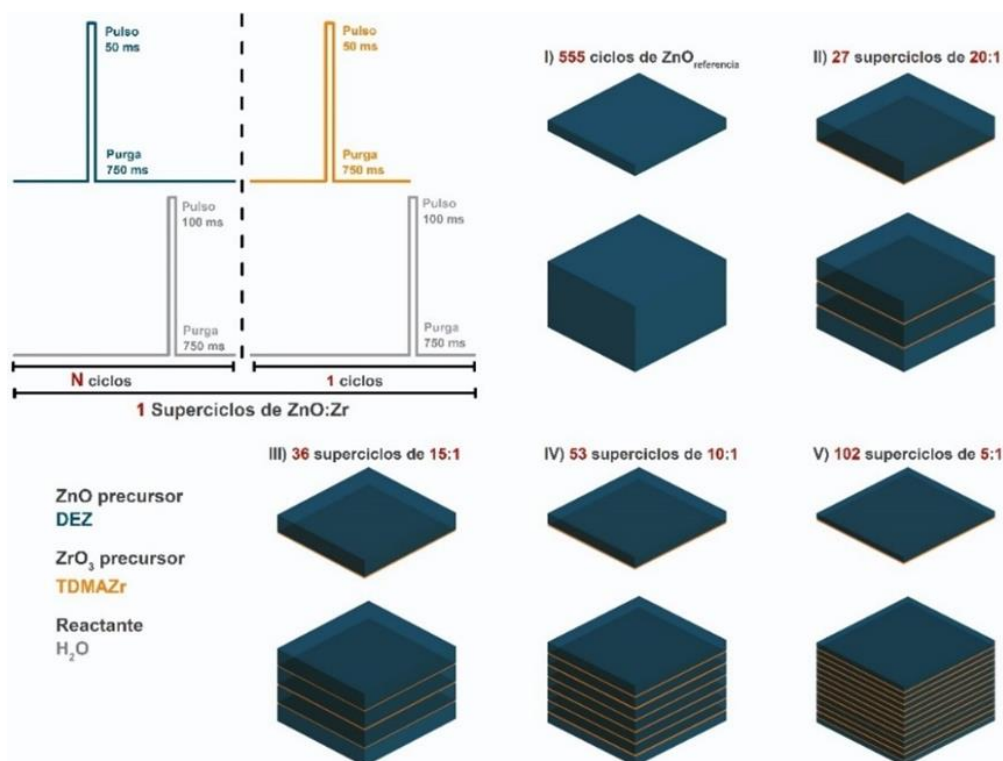


Figura 6 Esquema del depósito ALD de películas ZnO y ZnO dopado con Zr. El diseño de superciclos controla la concentración del Zr en la red de ZnO.

En este trabajo de tesis se sintetizaron cuatro películas delgadas de ZnO dopadas con Zr con el método de superciclos ALD en un reactor Beneq TFS 200. Se utilizaron tres tipos de sustratos: SiO₂/Si (100) (University Wafer), Si(100) (University Wafer) y zafiro(0001) (University Wafer). Como precursores se utilizaron dietilzinc [DEZ; Zn(C₂H₅)₂] para el Zn y Tetrakis(DiMetilAmino)Zirconio [TDMAZr; Zr(N(CH₃)₂)₄] para Zr y agua desionizada (H₂O) como agente oxidante. Se utilizó nitrógeno de alta pureza (N₂) con trazas inferiores a 10⁻⁶ ppm como gas de purga. El superciclo ALD consistió en (N-ciclos) de ZnO por 1 ciclo de ZrO₂ en proporciones 20:1, 15:1, 10:1 y 5:1. La repetición de los superciclos fueron 27 (20:1), 36(15:1), 53(10:1) y 102 (5:1) que se calcularon para obtener espesores de ~100 nm en todas las muestras. Además, se depositaron 555 ciclos de ZnO para obtener 100 nm del óxido sin dopar para usarlo como referencia durante los estudios de caracterización. En la Figura 7 se esquematizan los depósitos aplicados para la síntesis de las películas ZnO:Zr.

3.1.2 Síntesis de películas delgadas de ZnO dopadas con Mn por ALD

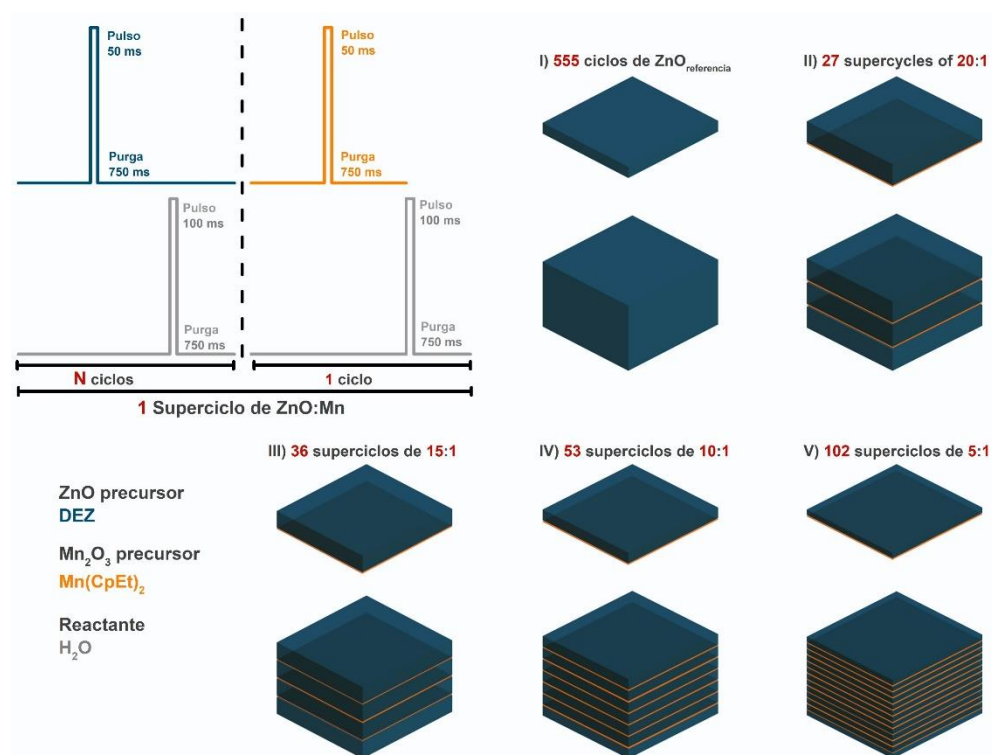


Figura 7 Esquema del depósito ALD de películas ZnO y ZnO dopado con Mn. El diseño de superciclos controla la concentración del Mn en la red de ZnO.

Se utilizaron tres tipos de sustratos: SiO₂/Si(100) (University Wafer), Si(100) (University Wafer) y zafiro(0001) (University Wafer); esto con la finalidad de evaluar su influencia en las propiedades físicas de las películas de ZnO:Mn. Como precursores de Zn y Mn se utilizaron dietil-zinc [DEZ; Zn(C₂H₅)₂] y bis(etil-ciclopentadienilo) manganeso [Mn(CpEt)₂] (Burton et al., 2009), además de agua desionizada (H₂O) como agente oxidante. Se utilizó nitrógeno de alta pureza (N₂), con trazas debajo de 10⁻⁶ ppm, como gas de purga. El superciclo ALD consistió en N ciclos de ZnO por 1 ciclo de MnO, que para las películas estudiadas en esta tesis correspondieron a las relaciones 20:1, 15:1, 10:1 y 5:1. La repetición de los superciclos fueron 27 (20:1), 36 (15:1), 53 (10:1) y 102 (5:1) que se calcularon para obtener un espesor similar, del orden de 100 nm, en las cuatro diferentes películas de ZnO:Mn. Además, se depositaron 555 ciclos de ZnO para obtener una película de 100 nm de espesor, para ser utilizada como muestra de referencia. En la Figura 6 se esquematizan los superciclos usados para la síntesis de las películas de ZnO:Mn, y de la película de ZnO sin dopar.

3.2 Técnicas de caracterización

Las películas de ZnO:Zr y ZnO:Mn se caracterizaron por diferentes técnicas para determinar sus propiedades físicas, fisicoquímicas, y eléctricas. Para determinar la concentración y el estado químico de los dopantes presentes en las películas se usó la espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). La estructura y calidad cristalina de las películas fue estudiada por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés). Para determinar el espesor de las películas se utilizó la técnica de elipsometría. Con esta técnica además se evaluaron los cambios en las propiedades ópticas de las películas dopadas respecto al ZnO sin dopar, tales como, índice de refracción, coeficiente de extinción y función dieléctrica.

Estas propiedades se correlacionaron usando las técnicas de espectroscopía en el rango de ultravioleta-visible (UV-Vis), catodoluminiscencia (CL), y fotoluminiscencia (PL). Finalmente, la morfología, rugosidad, y propiedades físicas de las películas se estudiaron mediante técnicas avanzadas de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés). A continuación, se describen detalladamente los principios de operación y fundamentos físicos de las técnicas mencionadas.

3.2.1 Propiedades físico-químicas

Para determinar la composición atómica y propiedades fisicoquímicas de las películas de ZnO:Mn y ZnO:Zr se usaron las técnicas de EDS y XPS, respectivamente, cuyo principio de operación se expone a continuación.

Análisis de rayos-X por dispersión de energía

El análisis de rayos-X por energía dispersiva (EDX o EDS) es una técnica que usualmente se encuentra acoplada a un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Para comprender cómo se generan estos rayos-X es importante tener en cuenta que cada átomo tiene un número único de electrones que residen en orbitales atómicos con energías específicas. En condiciones normales, los orbitales atómicos de un átomo forman un espectro discreto de valores de energía. En el análisis por EDX se hace incidir un haz de electrones con energías mayores a 5 keV en un sólido, para excitar los electrones presentes en sus orbitales atómicos.

Este proceso genera la emisión de una población de tales electrones dejando desocupados algunos orbitales próximos al núcleo atómico, los cuales son ocupados por electrones localizados en orbitales de mayor energía. Tales transiciones electrónicas producen radiación electromagnética ionizante, o rayos X, con una energía dada por la diferencia entre los niveles de energía de los electrones involucrados en dicha transición, con valores característicos para los diferentes elementos que conforman al sólido.

Los rayos-X emitidos por el sólido son colectados por un detector, fabricado a base de un semiconductor de silicio que convierte la señal electromagnética en una señal eléctrica, la cual una vez que es amplificada se codifica para ser interpretada por un software. En general, la técnica de EDS permite identificar los elementos presentes en un sólido y puede usarse para análisis cualitativos y cuantitativos, esto es, permite identificar tanto los elementos presentes en un sólido, así como su concentración relativa. Cabe señalar que esta técnica no es destructiva y requiere poca, o ninguna, preparación de la muestra a estudiar.

Las películas de ZnO:Mn y ZnO:Zr estudiadas en esta tesis se analizaron por EDS en un equipo JEOL JIB-4500 SEM, haciendo incidir un haz de electrones con una energía de 5 keV para evitar así colectar señales provenientes de los sustratos de las muestras.

Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X

Durante la década de los 60's el grupo de Kai Siegbahn de la Universidad de Upsala, en Suecia, desarrollaron la espectroscopía electrónica para el análisis químico (ESCA, por sus siglas en inglés). Dos décadas después, esta investigación les valió para ganar el premio Nobel "por su contribución al desarrollo de la espectroscopía electrónica de alta resolución", técnica que actualmente se conoce como espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés) (Kai M. Siegbahn – Facts - NobelPrize.Org, 1981.). Una medición típica de XPS consiste en adquirir un espectro de intensidades de los fotoelectrones emitidos de la superficie de un sólido una vez que es irradiado con rayos-X, y contiene información de la energía de enlace de las especies químicas presentes. La energía de enlace corresponde a la diferencia entre la energía de los rayos-X incidentes y la energía cinética de los fotoelectrones detectados. Así, cada átomo presente en la superficie del sólido produce un conjunto de picos XPS correspondientes a su configuración electrónica (1s, 2s, 2p, 3s, etc.), con una intensidad que está directamente relacionada con la cantidad de átomos presentes. La Figura 8 muestra un esquema que representa un arreglo experimental típico de la técnica de XPS, compuesto por una fuente de rayos-X, un analizador de energía cinética y un detector.

Cabe señalar que el XPS se considera una técnica de análisis de superficie ya que la profundidad de emisión de los fotoelectrones es del orden de 10 nm. En este trabajo de tesis se adquirieron tanto espectros de inspección (survey), de baja resolución y en un rango amplio de energía para identificar los elementos presentes en las películas estudiadas, como espectros de alta resolución para los elementos: Zn, O, Mn, y C. El equipo usado fue un sistema SPECS equipado con un analizador PHOIBOS WAL y un ánodo de Al en la fuente de rayos-X. Todos los espectros fueron analizados usando el Software XPS-Casa.

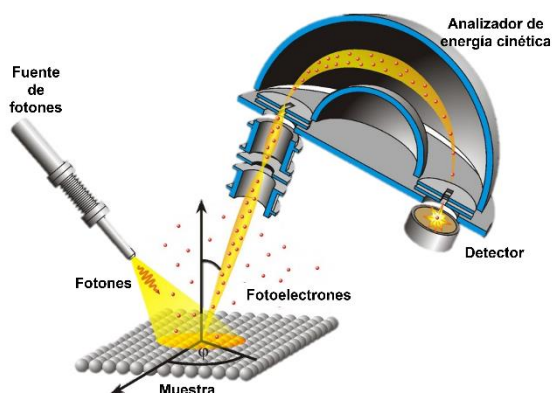


Figura 8 Esquema de un dispositivo de fuente, muestra y detector de XPS. Imagen modificada de (AG Jacobs, 2017.)

3.2.2 Propiedades cristalinas. Difracción de rayos-X

Un cristal se puede definir como un sólido compuesto por un arreglo periódico de átomos. Este arreglo periódico es conocido como red cristalina y se representa como un objeto matemático compuesto por un arreglo periódico de puntos en todas las direcciones del espacio. La idea de estudiar la difracción de los rayos X por la red cristalina surgió en 1912 en una conversación entre Paul Peter Ewald y Max Von Laue ("Crystalline Properties of Solids," 2002). Ewald estaba terminando de escribir su tesis doctoral bajo la supervisión de Sommerfeld, el primero describió que había propuesto un modelo de resonador de cristales, pero que no lo había podido validar usando luz visible, ya que la longitud de onda era mucho mayor que el espacio entre los resonadores. Max von Laue se dio cuenta que se necesitaba radiación electromagnética de una longitud de onda más corta y sugirió que los rayos-X podrían tener una longitud de onda comparable a las distancias entre los átomos de un cristal. Dos años después de su conversación con Ewald, en 1914, Laue fue galardonado con el premio Nobel de Física (Max von Laue - Facts - NobelPrize.Org, 1914.). Al año siguiente en 1915, el Nobel fue compartido por los físicos Bragg, padre e hijo, por su trabajo en cristalografía y el desarrollo de la Ley de Bragg aplicada a la difracción de rayos-X (Bragg et al., 1913). En la Figura 9 se ilustra la condición de difracción, en términos de la interferencia constructiva, que es descrita por la Ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

donde d es el espacio interplanar, θ es el ángulo de incidencia, n es el orden de difracción dada por un número entero y λ es la longitud de onda del haz incidente. Es claro que el efecto de interferencia constructiva entre dos planos atómicos se intensifica dado al efecto acumulativo de la reflexión de todos los planos cristalinos del cristal.

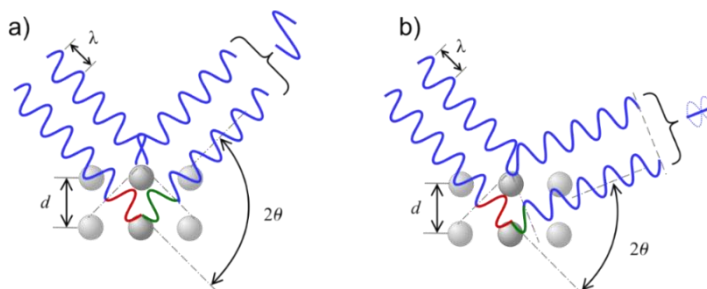


Figura 9 Diagrama de la ley de Bragg, el ángulo de desviación 2θ , la interferencia puede ser a) constructiva o en b) destructiva.

Un difractor de rayos-X consta principalmente de un tubo de rayos-X, portamuestras y detector de rayos-X. En el tubo de rayos-X se genera esta radiación debido a que un haz de electrones, emitido por un filamento de W, incide en un ánodo de Cu, la cual es monocromática con una longitud de onda de 0.154 nm. Durante la adquisición de un espectro de difracción el tubo de rayos-X y el detector giran sincrónicamente variando el ángulo de incidencia θ permitiendo que los planos cristalinos satisfagan la condición descrita por la Ley de Bragg para la interferencia constructiva. En este trabajo de tesis se adquirieron espectros de difracción de rayos-X en las películas delgadas de ZnO, ZnO:Mn y ZnO:Zr usando un difractor de rayos X Phillips X'pert X-ray equipado con una fuente de excitación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm).

3.2.3 Propiedades ópticas

En esta sección se describen las técnicas con las que se midió la transparencia de las películas, el índice de refracción, la función dieléctrica, el valor del gap óptico y las propiedades luminiscentes de las películas de ZnO y ZnO dopadas con Mn y Zr.

Espectrofotometría con luz ultravioleta-visible

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), o espectro-fotometría UV-Vis, permite comparar la intensidad, I , de la luz que atraviesa una muestra con la intensidad, I_0 , de la luz que incide en ella. La relación I/I_0 se denomina transmitancia y, por lo general, se expresa como un porcentaje (%T). La absorbancia, A , se relaciona con la transmitancia de la siguiente manera:

$$A = \log (\%T/100\%) \quad (3)$$

Por otro lado, con el parámetro A se puede obtener el coeficiente de absorción α y después el valor del gap óptico, E_g , a través de la expresión propuesta por Jan Tauc:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

donde h , es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, y el exponente n representa la naturaleza de las transiciones electrónicas involucradas ($n = 1/2$ para transiciones directas, como es el caso en el ZnO). Esta expresión revela que al graficar $(\alpha hv)^{1/n}$ vs. (hv) se obtiene una correlación lineal, la cual una vez que se extrapola al eje de energía arroja el valor del gap de energía E_g (Viezbicke et al., 2015).

Catodoluminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno físico cuya detección e identificación permite asociarla a defectos puntuales y no puntuales en semiconductores, especialmente en aquellos donde la banda prohibida es ancha. Los defectos en un cristal son cualquier perturbación en la periodicidad de la red de un sólido cristalino, pueden ser volumétricos, de superficie, lineales, o puntuales; y pueden modificar significativamente las propiedades ópticas y electrónicas del sólido, por ejemplo, atrapando portadores de carga libres, o modificando localmente los parámetros de la red al aglomerarse (Reshchikov & Morkoç, 2005). Dependiendo de la fuente de excitación, que induce la luminiscencia, las técnicas tienen distintos nombres. En este trabajo de tesis se utilizó la catodoluminiscencia cuya fuente de excitación es un cañón de electrones y fotoluminiscencia, cuya fuente de excitación es un láser.

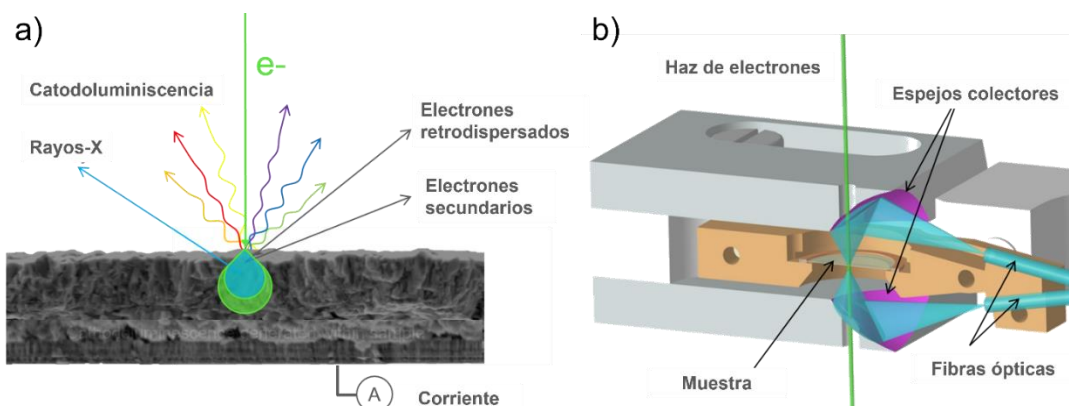


Figura 10 En a) se ilustran las señales que se obtienen al incidir un haz de electrones sobre una muestra, en b) el arreglo experimental que se adapta a un microscopio electrónico para coleccionar la señal de catodoluminiscencia.

William Crookes observó por primera vez el fenómeno de catodoluminiscencia en 1879 (Crookes, 1879); que se produce por la absorción de electrones de alta energía (llamados anteriormente rayos catódicos) y posterior emisión espontánea de luz debido a transiciones electrónicas en un semiconductor. Cuando un electrón en la banda de conducción se recombina con un hueco en la banda de valencia, o con estados

energéticos profundos (dentro de la banda prohibida), puede emitirse un fotón. En este trabajo las medidas de CL se llevaron a cabo en el rango ultravioleta-visible en el equipo SEM marca JEOL JIB-4500, equipado con un Tubo Fotomultiplicador Alta Sensibilidad (HSPMT, por sus siglas en inglés), cuya sensibilidad de detección efectiva se encuentra en un rango de 200 a 800 nm (espectro UV-Vis.). Los espectros se adquirieron a temperatura ambiente con una energía del haz de electrones de 15 keV. En la Figura 10a se muestra las señales que se producen de una muestra al incidir un haz de electrones sobre ella y en la figura 10b el arreglo experimental que se utilizó en este trabajo de tesis.

Espectroscopía elipsométrica

La espectroscopía elipsométrica (SE) es una técnica de análisis óptico cuyo principio se basa en medir el cambio del estado de polarización de la luz reflejada por una superficie sólida. En esta técnica se miden los parámetros ψ y Δ que describen el estado de polarización elíptica de salida. La mayoría de las mediciones SE se hacen cubriendo el espectro electromagnético UV - infrarrojo cercano (NIR), en el cual la absorción de luz más común involucra excitaciones electrónicas entre las bandas y niveles electrónicos de un sólido, y se observa en dieléctricos, compuestos orgánicos, semiconductores, e incluso en los metales. En estos últimos, sin embargo, la absorción de luz por transiciones electrónicas puede estar enmascarada por efectos de la conductividad. La SE permite determinar el valor de la energía que es absorbida por un sólido, así como su intensidad.

La energía de banda prohibida es la energía mínima requerida de la luz incidente para generar transiciones electrónicas entre bandas. Esto es, a menores energías (longitudes de onda más largas) no se produce absorción. A valores más altos que la energía de banda prohibida, la forma del espectro de absorción indica si el material tiene una banda prohibida directa o indirecta. La Figura 11 muestra dos diferentes curvas de absorción de banda prohibida, tipo indirecta (en verde) y directa (en azul).

En la primera el inicio de la absorción ocurre cerca de los 4 eV con la forma de una función escalón, mientras que la segunda la absorción ocurre de forma mucho más gradual. Por esta razón, la función dieléctrica a menudo indica si un material es amorfo, policristalino o monocristalino. Los materiales orgánicos también exhiben absorción debido a las transiciones electrónicas, pero su estructura de bandas está relacionada con los orbitales moleculares HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Por último, cabe mencionar que la elipsometría permite calcular las propiedades electrónicas de los materiales. Esto es posible siempre y cuando el modelo óptico sea

robusto y cumpla con algunas consideraciones en la permitividad dieléctrica, tales como valores negativos en la parte real.

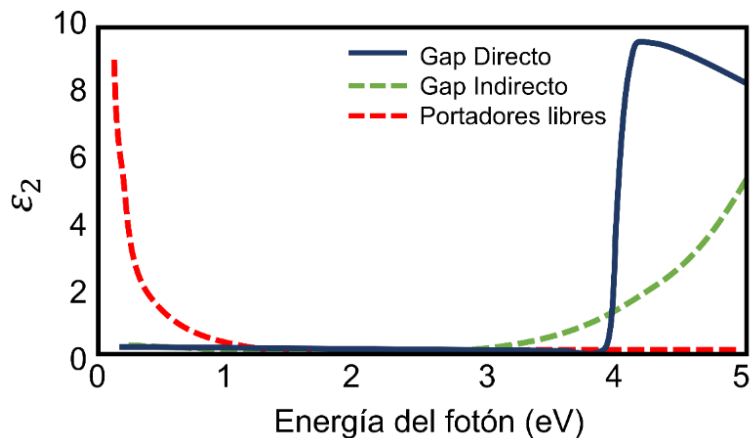


Figura 11 Comparación entre las curvas de ϵ_2 , asociadas con transiciones directas o indirectas interbanda cerca de la banda prohibida.

Modelo óptico de capa homogénea

En la Figura 12 se muestra el esquema propuesto para modelar ópticamente los datos obtenidos por elipsometría de las películas de ZnO estudiadas, compuesto por el sustrato (Si o Si/SiO₂), la capa de ZnO o ZnO dopado con Mn o Zr que suponemos homogénea, y por último una capa rugosa compuesta por 50 % de aire y 50 % la superficie de las películas. Lo primero que se determinó fue el espesor del SiO₂ nativo crecido sobre los sustratos de Si que se utilizaron para los depósitos.

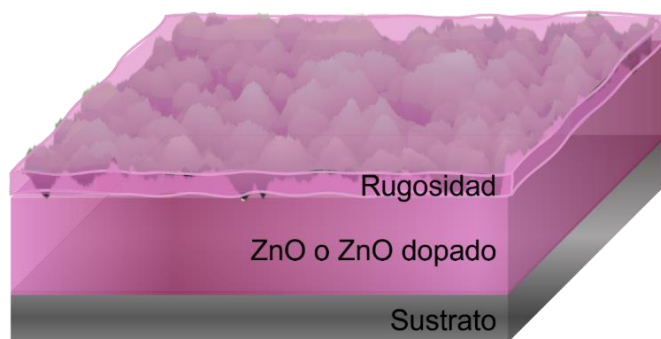


Figura 12 Esquema del modelo óptico usado para ajustar los datos elipsométricos de las películas delgadas.

Por otro lado, el espesor del SiO₂ térmico se midió y confirmó ser de 300 nm. La segunda medida que se realizó fue la del sistema ZnO-SiO₂-Si, es decir la muestra ZnO sin dopar, esta capa fue descrita por 4 osciladores, un oscilador Tauc-Lorentz, dos Gaussianos y un oscilador Drude, para las distintas regiones observadas, además la capa de rugosidad toma esos datos para formar la mezcla.

3.2.4 Propiedades electrónicas

La comprensión del comportamiento de los electrones en los sólidos es una de las claves para describir las propiedades físicas los materiales, sobre todo de los nuevos materiales. La teoría electrónica de los sólidos es capaz de explicar las propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas. El control y diseño de las propiedades tales como; resistividad, conductividad, coeficiente dieléctrico, etc.; puede realizarse a través de las rutas de síntesis, dopaje, tratamientos térmicos. A continuación, se describirán las técnicas usadas para medir esas propiedades en las películas delgadas ZnO:Mn y ZnO:Zr.

Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica es una técnica que permite obtener imágenes superficiales en tres dimensiones de la superficie de una muestra; permite obtener señales de topografía, pero también de otras propiedades tales como mecánicas, electrónicas, magnéticas, etc. Un microscopio de fuerza atómica usa un cantiléver o micropalanca con una punta muy afilada que interactúa con la superficie de la muestra a través de fuerzas de atracción y repulsión. Las fuerzas atractivas entre la superficie y la punta causan que el cantiléver se doble hacia la superficie. Sin embargo, a medida que el cantiléver se aproxima a la muestra la punta hace contacto con la superficie, incrementado la fuerza repulsiva, que hace que el cantiléver se doble en sentido opuesto, esto es, alejándose de la superficie. Si la superficie de la muestra presenta un determinado perfil variable, para mantener la deformación del cantiléver constante mientras se barre la superficie de la muestra (es decir, para mantener la interacción entre la punta y la superficie constante), será preciso modificar continuamente la posición vertical de la punta o de la muestra. Este movimiento vertical necesario para mantener la interacción punta-superficie constante permite construir un mapa de alturas de la superficie de la muestra, permitiendo así obtener su topografía.

El método para detectar las deformaciones del cantiléver es por medio de la reflexión de un haz de láser incidente en la parte superior del mismo cantiléver, así cualquier deformación del cantiléver causará

cambios ligeros en la dirección del haz reflejado. Un fotodiodo, en donde incide el haz reflejado, es usado para detectar tales variaciones durante el barrido de una región de la superficie por el cantiléver. Este barrido se logra desplazando verticalmente la muestra (AFM modelo sample scanning) o la punta (AFM modelo tip scanning) mediante un arreglo de cerámicas piezoeléctricas. Un bucle de retroalimentación permite controlar la altura de la punta sobre la superficie, para mantener así la posición constante del haz de láser. Este modo de operación del AFM es conocido como modo contacto, y es el modo básico del funcionamiento en el AFM. Con el paso del tiempo se han implementado técnicas avanzadas que combinan la adquisición de señales eléctricas, magnéticas o mecánicas, al tiempo de las morfológicas. El AFM puede generar un mapa topográfico preciso de las características de la superficie combinado con un mapa que refleje las demás propiedades.

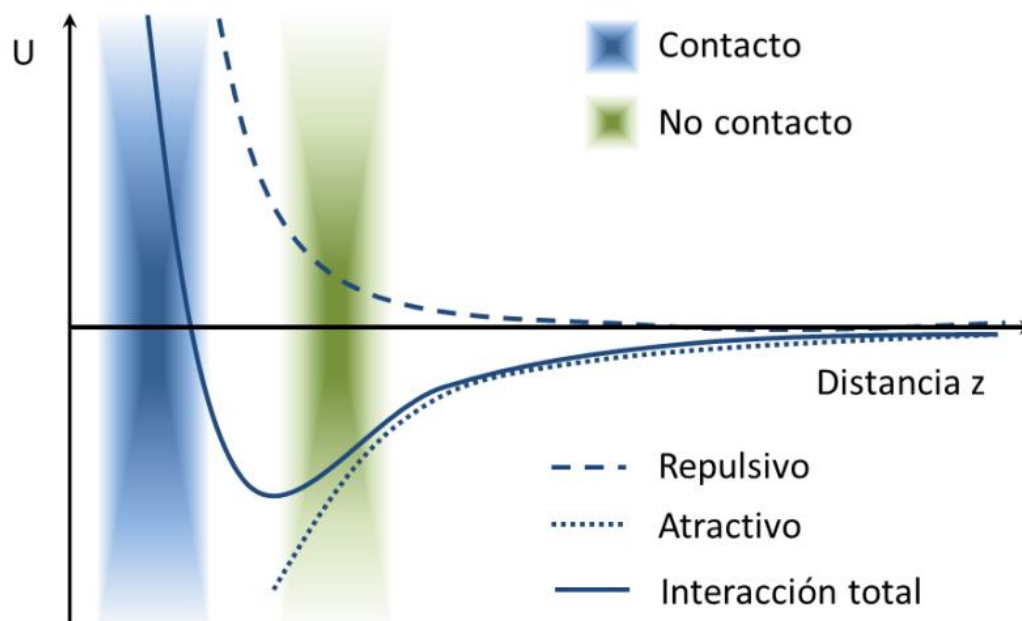


Figura 13 Diagrama de las fuerzas interatómicas en función de la distancia entre punta o cantiléver y superficie. En verde el área de la zona de no contacto y en azul la zona de contacto (Bohórquez Martínez, 2017).

La Figura 13 muestra la gráfica de la fuerza interatómica en función de la distancia de la punta a la superficie de una muestra. En el lado derecho de la curva se muestra que los átomos de estos dos elementos, punta y superficie de la muestra están separados por una gran distancia. A medida que tales átomos son gradualmente reunidos, primero se atraen débilmente los unos a los otros. Esta atracción aumenta hasta que los átomos están tan cerca que sus nubes de electrones comienzan a repelerse mutuamente de forma electrostática. Esta repulsión electrostática debilita progresivamente la fuerza de

atracción a medida que la separación interatómica continúa disminuyendo. La fuerza va a cero cuando la distancia entre los átomos alcanza un par de angstroms, aproximadamente la longitud de un enlace químico. Cuando la fuerza total de Van der Waals se vuelve positiva (repulsiva), representa que los átomos se encontrarán en contacto (Binnig et al., 1986). En este trabajo de tesis se utilizaron los modos básicos y avanzados, en los equipos MultiMode 8-HR y Dimension Icon de Bruker.

Microscopía de fuerza con sonda Kelvin

En 1991 Nonnenmacher et al. utilizaron por primera vez la técnica de sonda Kelvin (KPFM), ideada en 1898, para medir la diferencia de potencial de contacto en un microscopio de fuerza atómica (Nonnenmacher et al., 1991). Se introdujo como una herramienta para medir la diferencia de potencial de contacto local entre una punta conductora de AFM y la muestra, mapeando así la función de trabajo o el potencial de superficie de la muestra con alta resolución espacial. La medida se realiza con un método de dos pasos. En el primer paso se realiza un barrido sobre una línea o perfil, y así se obtiene la topografía de la muestra en ese perfil por cualquier método AFM convencional (por ejemplo, mediante contacto intermitente o tapping a una frecuencia f_0 cercana a la de resonancia). El segundo paso es un segundo barrido, efectuado a una cierta altura constante de la superficie (en torno a 50 nm), se detiene la vibración mecánica de la punta a frecuencia f_0 y se aplica una diferencia de potencial de bias entre la punta y la muestra formada por una componente DC y una componente AC de frecuencia f_0 : $V_{bias} = V_{dc} + V_{ac} \cdot \text{sen}(\omega_0 t)$. Al haberse formado un condensador de capacitancia C entre la punta y la muestra, al aplicar este voltaje de bias variable, se genera una fuerza electrostática también variable entre la punta y la muestra, cuya expresión es

$$F_e = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} (V_{dc} - \Delta\Phi + V_{ac} \text{sen}(\omega_0 t))^2 \quad (5)$$

Donde z es la distancia muestra-punta, esto provoca que la punta oscile con frecuencia f_0 . Al igualar V_{dc} con $\Delta\Phi$, la diferencia de potencial de superficie entre punta y muestra o V_{CPD} , esta oscilación de origen eléctrico desaparece. El bucle de retroalimentación está continuamente buscando qué V_{dc} debe aplicar para hacer que la oscilación de la punta sea cero y así se mide cuánto vale V_{CPD} punto a punto. El esquema de la Figura 14 muestra las componentes de esta medida.

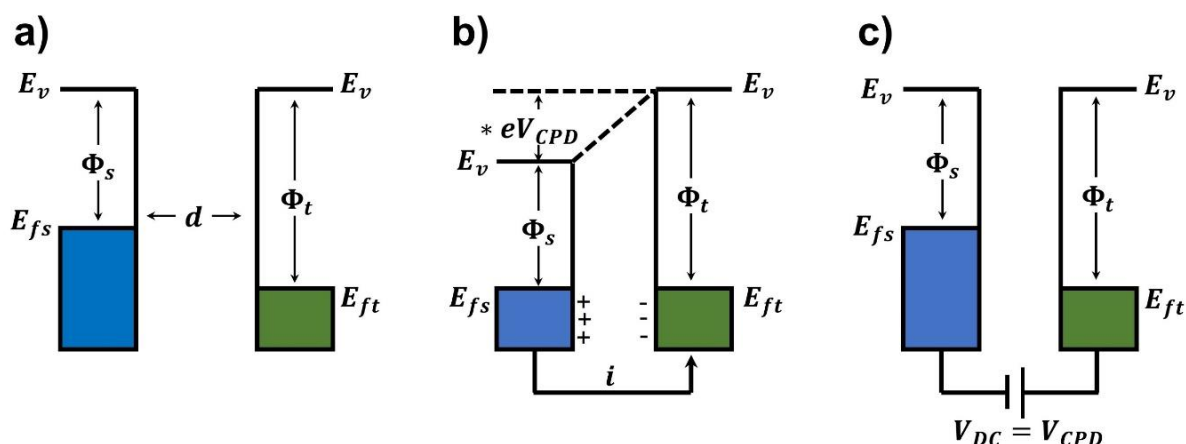


Figura 14 Esquemas de los niveles energéticos cuando la punta y la muestra están en a) contacto, b) contacto eléctrico externo y c) con voltaje DC aplicado. En b) * la diferencia de la función trabajo muestra-punta es igual a eV_{CPD} .

La relación entre la función de trabajo de la punta de AFM (W_{probe}) modelo PFQNE-AI Bruker, la función de trabajo de la superficie de la muestra (W_{sample}) y la diferencia de potencial de contacto (CPD) que es el potencial de superficie que se mide con la técnica Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM), es:

$$W_{probe} = W_{sample} + CPD \quad (6)$$

El potencial de superficie o diferencia de potencial de contacto (CPD) siempre muestra una cierta variabilidad estadística con una distribución normal de valores en cualquier muestra, por lo que es necesario ajustar una función gaussiana a los datos obtenidos para encontrar el valor medio.

Antes que hacer alguna medida siempre debe medirse la muestra patrón para estandarizar las puntas, sobre todo cuando se utilizan varias de ellas. La muestra patrón (fabricada por Bruker PFKPFM-SMPL, <https://www.brukerafmprobes.com/p-3822-pfkpfm-smpl.aspx>) consiste en capas de Au, y Al depositadas sobre un sustrato de Si. Por lo tanto, se puede observar con claridad la diferencia de potencial de superficie o de la función de trabajo entre esos 3 materiales. Una vez localizada la zona ocupada por el Au y teniendo en cuenta que el valor medio de $W_{S(Au)}$ es 5.10 eV, entonces la función trabajo de la punta es:

$$W_{probe} = 5.10 \text{ eV} + CPD \quad (7)$$

Para las muestras reales, la función de trabajo será:

$$W_{sample} = W_{probe} - CPD \quad (8)$$

Microscopía de Efecto Túnel

En su conferencia Nobel, Scanning tunneling microscopy-from birth to adolescence, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, narran los 7 años de concepción del microscopio de efecto túnel (STM) y las perspectivas al futuro de esta técnica (Binnig & Rohrer, 1987). En ella narran que IBM invirtió en la idea y las primeras imágenes que se obtuvieron en el microscopio de efecto túnel en 1984, seguidas de imágenes en líquidos criogénicos, bajo agua destilada, en soluciones salinas y electrolitos. Esta técnica, basada en el tunelamiento, es un efecto de la mecánica cuántica.

En términos clásicos, si un electrón posee una energía menor a la mostrada por una barrera de potencial que le confina, éste no logra cruzarla. Sin embargo, los postulados de la mecánica cuántica indican que los electrones poseen propiedades ondulatorias descritas por una función de onda, la cual decaería aproximadamente de forma exponencial en las fronteras de la barrera de potencial. Así, si la anchura de la barrera de potencial resulta ser lo suficientemente pequeña, el decaimiento de la función de onda del electrón puede extenderse a través de la barrera de potencial y mostrar una probabilidad no nula de que el electrón la cruce. Este efecto se conoce como efecto túnel. El microscopio de efecto túnel funciona mediante este principio físico, y su arreglo experimental se muestra en la Figura 15.

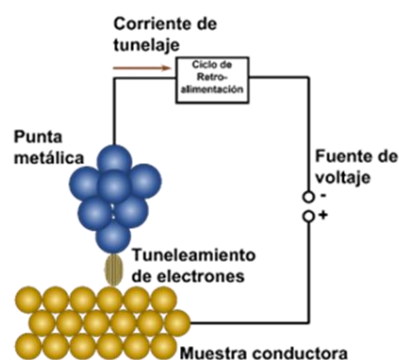


Figura 15 Arreglo experimental para realizar microscopía de efecto túnel. En azul la punta de prueba metálica y en amarillo la muestra, que debe ser conductora para que la probabilidad de tunelaje sea posible.

El microscopio de efecto túnel no mide la topografía de una superficie sino muestra la distribución de estados ocupados (o desocupados) en la superficie de un sólido, esto es, la densidad local de estados (LDOS). La dependencia entre la corriente túnel y la densidad de estados local (LDOS) de una muestra ofrece una oportunidad única de examinar las características electrónicas de las superficies. Habiendo fijado la posición lateral de la punta, la corriente túnel (I_{tun}) es una función solamente de la polarización aplicada (V_{bias}) y de la separación de la punta-muestra (de unos pocos angstroms). La espectroscopia túnel mide la relación entre dos de los parámetros anteriores mientras mantiene fijo el tercero. Por lo que existen 3 modos de medición:

- Curvas I-V, donde la variación de la corriente de tunelamiento con el voltaje de polarización es medido cuando se fija la distancia entre la punta y la muestra.
- Curvas I-z, donde la variación de la corriente túnel con la distancia entre la punta y la muestra es medida cuando se fija el voltaje de polarización V.
- Curvas V-z, donde las variaciones en la distancia punta y muestra son medidas como función del voltaje de polarización cuando se deja fija la corriente túnel

En este trabajo de tesis se adquirieron curvas I-V para describir la estructura electrónica de las muestras. Además, hemos asumido que la densidad de estados es constante en la punta y que el coeficiente de transmisión es constante en el rango de voltaje usado en la medida. Si la corriente de tunelamiento se diferencia con respecto al voltaje de polarización y tomando en cuenta las consideraciones anteriores se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{dI}{dV} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \rho_t(0) \rho_s(eV) |M|^2 \quad (9)$$

Donde I es la corriente túnel, V el voltaje aplicado, ρ_t densidad de estados de la punta, ρ_s densidad de estados de la muestra, M es la matriz que contiene la información relevante del tunelaje y se asume como constante. Por lo tanto, la conductancia diferencial es proporcional a la densidad local de estados de la muestra $\frac{dI}{dV} \sim \rho_s(eV)$.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 ZnO dopado con Zr

En este capítulo, se muestran los resultados obtenidos de las propiedades químicas, cristalinas, ópticas y electrónicas de las películas ZnO dopadas con Zr crecidas sobre sustratos de $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, $\text{Si}(100)$, y zafiro. Se comparan con los resultados de las películas sin dopar y con resultados reportados en la literatura sobre ZnO:Zr crecidos por ALD, y otras técnicas de síntesis.

4.1.1 Propiedades químicas

Para comprobar el estado químico del Zr presente en las películas y cómo afecta su estado de oxidación en la red semiconductora de ZnO se realizaron mediciones de XPS. En la Figura 16 se muestran los espectros de inspección XPS, o survey, obtenidos de las películas de ZnO y ZnO:Zr revelando claramente las señales Zr 3d, O 1s, y Zn 2p (líneas punteadas).

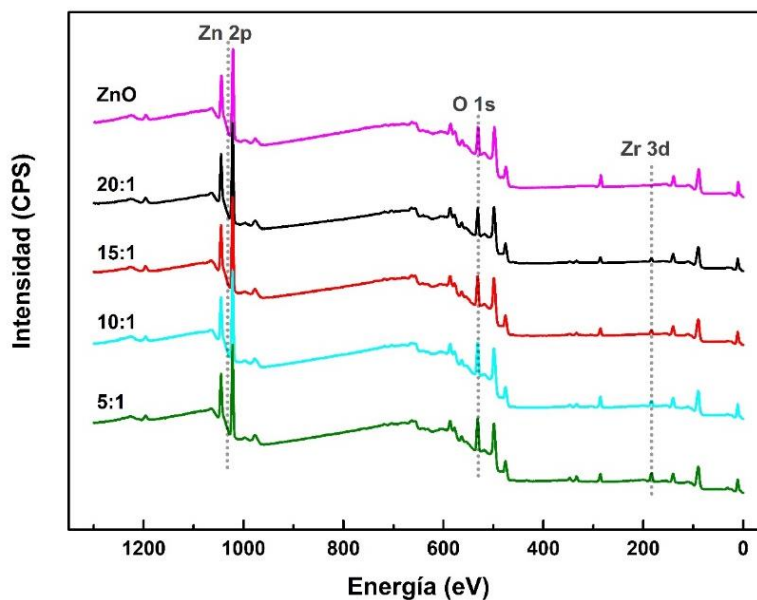


Figura 16 Espectros de XPS de las muestras ZnO:Zr y ZnO, se marcan con líneas punteadas las posiciones energéticas donde se adquirieron las ventanas de alta resolución del Zr, O y Zn.

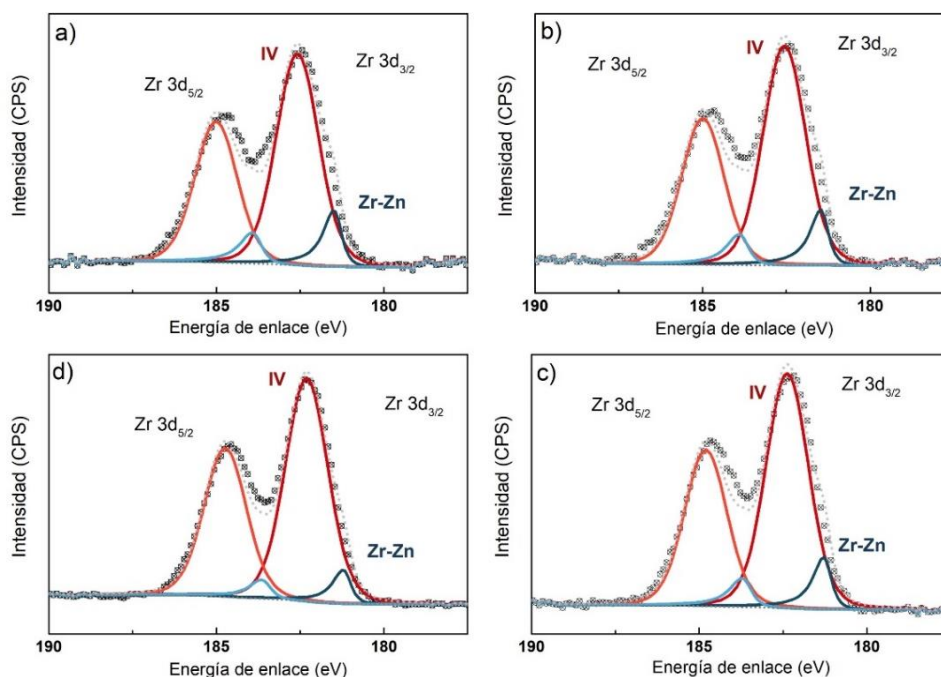


Figura 17 Espectros de alta resolución de la señal de Zr 3d de las películas ZnO:Zr con relación de superciclos a) 20:1, b) 15:1, c) 10:1 y d) 5:1.

En la Figura 17 se muestran los espectros de alta resolución del Zr 3d. En todos ellos se observa claramente un pico principal que coincide con estudios previos donde el Zr^{4+} reemplaza iones Zn^{2+} (Herodotou et al., 2015; Poduval et al., 2020; J. Yang et al., 2019b), confirmando por lo tanto la presencia mayoritaria del estado de oxidación +4. Por otro lado, la relación de intensidades entre los picos correspondientes al doblete, la anchura a media altura (FWHM por sus siglas en inglés), y la diferencia de energía entre los picos, no tuvieron cambios significativos para las diferentes concentraciones de dopaje, demostrando que el Zr se incorporó en el ZnO con el mismo estado químico. Los datos de los ajustes realizados se muestran en la Tabla 1, los cuales nos permitieron calcular las concentraciones de Zr en cada muestra, dando como resultado 1.9 % en ZnO:Zr(20:1), 2 % en ZnO:Zr(15:1), 2.7 % en ZnO:Zr(10:1) y 4.4 % en ZnO:Zr(5:1).

En la Figura 18 se muestran los espectros de alta resolución de la señal de oxígeno 1s, en los que se identificaron 3 especies: el enlace estequiométrico O-Zn centrado en 530 eV; el no estequiométrico, también llamado no enlazante o de deficiencia de oxígeno, centrado en 531.8 eV, y por último, el asociado a grupos OH atribuidos a una superficie hidratada centrado en 533 eV. Estos resultados muestran un cambio en la intensidad relativa entre el pico principal y el pico asociado a la deficiencia de oxígeno, lo cual también fue observado por Poduval et al. reportando que el incremento de Zr dentro de la red ZnO también se incrementa la señal de vacancias de oxígeno (Poduval et al., 2020). En la Figura 19 se presentan

los espectros XPS del Zn 2p. Los picos se ajustaron con las especies Zn-O (1044 eV) y Zn-Metal (1020.98 eV), los cuales no registraron cambios significativos en la posición de los picos principales entre las muestras (Poduval, Duan, Hossain, et al., 2020).

Tabla 1 . Datos de los ajustes de los espectros XPS de las muestras ZnO sin dopar y ZnO:Zr, energías de enlace y valores de la semianchura a media altura (FWHM) de las componentes.

Señales	Relación entre ZnO y Zr					FWHM				
	ZnO	20:1	15:1	10:1	5:1	ZnO	20:1	15:1	10:1	5:1
Zn 2p_{3/2} (II)	1021.93	1021.96	1021.96	1021.96	1021.96	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
Zn 2p_{1/2} (II)	1045.04	1045.07	1045.07	1045.07	1045.07	1.63	1.63	1.63	1.63	1.63
Zn 2p_{3/2} (0)	1020.98	1020.99	1020.99	1020.99	1020.98	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86
Zn 2p_{1/2} (0)	1043.99	1044.00	1044.00	1044.00	1043.99	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
O 1s estequimétrico	530.35	530.87	530.41	530.32	530.22	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55
O 1s vacancias	531.85	531.87	531.91	531.82	531.72	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55
O 1s O-H	533.35	533.37	533.41	533.32	533.22	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55
Zr 3d_{5/2} (ZrO₂)		182.58	182.56	182.37	182.30		1.50	1.50	1.50	1.50
Zr 3d_{3/2} (ZrO₂)		185.01	184.99	184.80	184.73		1.50	1.50	1.50	1.50
Zr 3d_{5/2} (Zr-Zn)		181.48	181.46	181.27	181.20		0.53	0.53	0.53	0.53
Zr 3d_{3/2} (Zr-Zn)		183.91	183.89	183.70	183.63		0.63	0.63	0.63	0.63

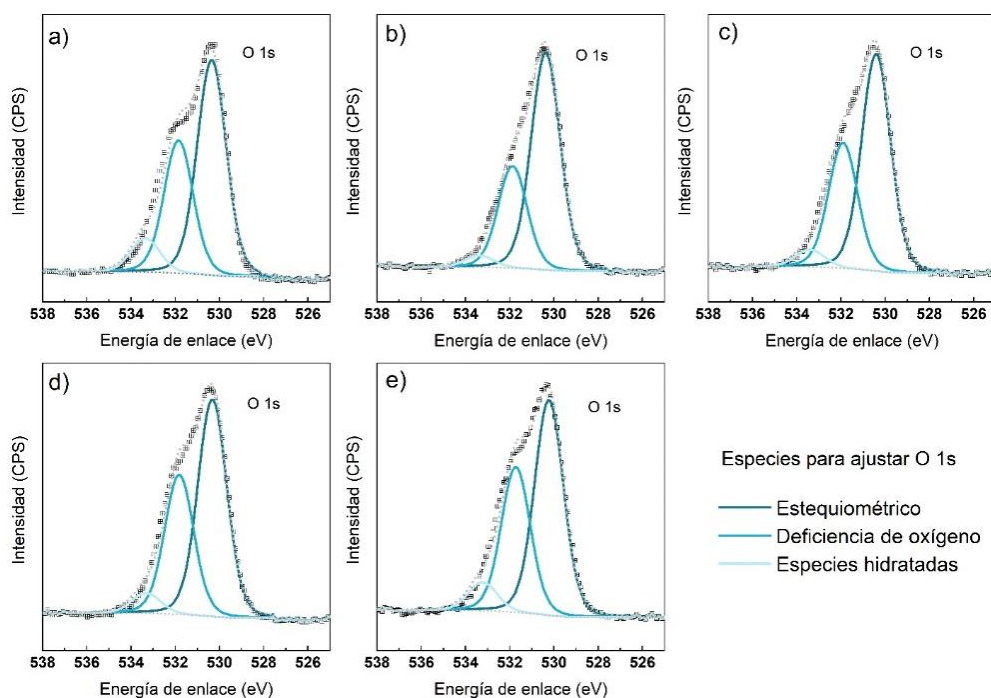


Figura 18 Espectros de la ventana de alta resolución de O 1s de las muestras a) ZnO, b) ZnO:Zr(20:1), c) ZnO:Zr(15:1), d) ZnO:Zr(10:1) y e) ZnO:Zr(5:1).

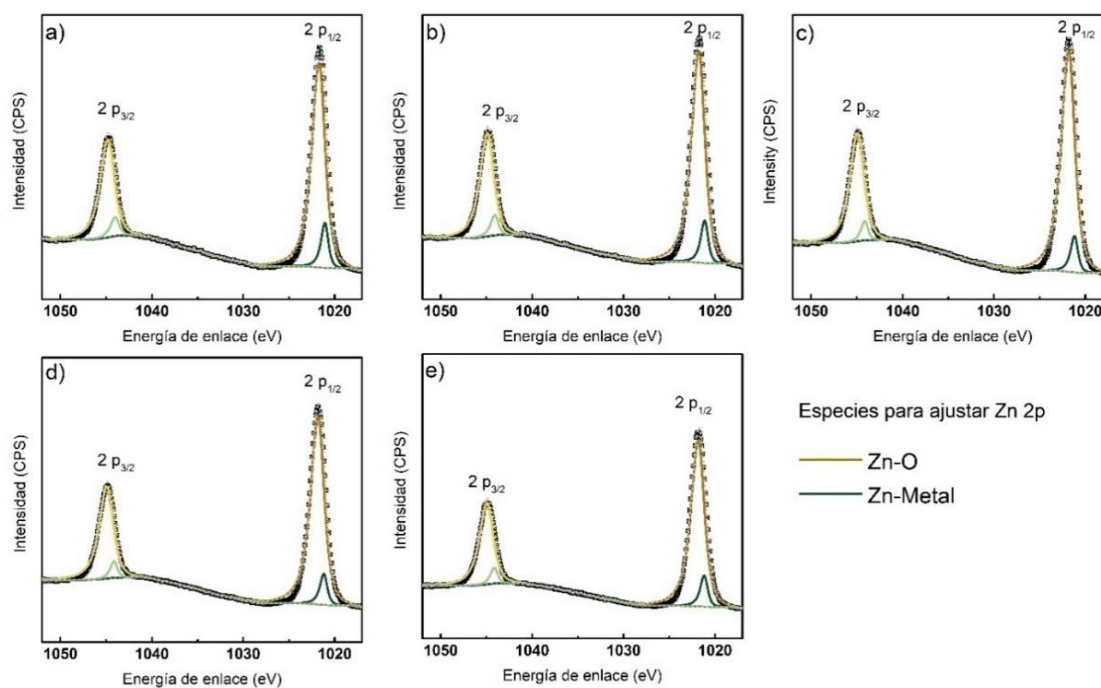


Figura 19 Espectros de alta resolución de la señal de Zn 2p de las películas ZnO:Zr con relación de superciclos a) ZnO, b) 20:1, c) 15:1, d) 10:1 y e) 5:1.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de las medidas de EDS que fueron obtenidas bajo las condiciones necesarias para eliminar la señal de sustrato. Las proporciones estequiométricas coinciden con las encontradas por XPS.

Tabla 2 Medidas EDS realizadas a 5 KV con una inclinación de 45 ° para remover la señal del sustrato.

Muestra	O (at. %)	Zn (at. %)	Zr (at. %)
ZnO	51.41	48.59	0
ZnO:Zr(20:1)	53.41	45.36	1.23
ZnO:Zr(15:1)	53.11	44.84	2.06
ZnO:Zr(10:1)	52.59	44.80	2.61
ZnO:Zr(5:1)	54.40	41.32	4.28

4.1.2 Propiedades cristalinas

Para determinar si la red de ZnO fue modificada por la introducción de impurezas de Zr, se estudiaron las propiedades cristalinas de las muestras. La información de los planos cristalográficos y la calidad cristalina fue adquirida mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD). Los espectros de las muestras ZnO y ZnO:Zr crecidas sobre SiO₂ se presentan en la Figura 20, mostrando que todas las películas poseen una fase cristalina tipo wurtzita (PDF #00-036-1451), sin fases adicionales asociadas al óxido de zirconio.

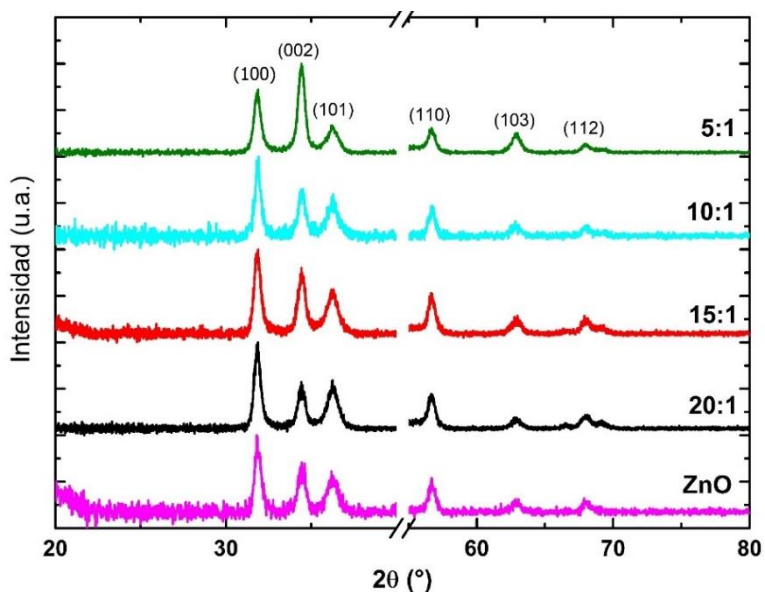


Figura 20 Espectros de XRD haz rasante de las películas delgadas de ZnO y ZnO:Zr crecidas por ALD.

La figura 20 muestra además que el pico de difracción (100) es dominante en intensidad para todas las muestras excepto para la muestra ZnO:Zr(5:1), la cual mostró al pico (002) como el más intenso. Esto último revela que la impurificación de ZnO con altas concentraciones de Zr altera el crecimiento preferencial del ZnO, pasando de la dirección [100] a la dirección [001]. Las tablas completas se muestran en el Anexo A. Los parámetros de la celda unitaria de las películas se calcularon de acuerdo con la siguiente fórmula (Cullity & Weymouth, 1957):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (10)$$

en donde a y c son los parámetros de la celda unitaria, h , k , y l los índices de Miller, y d_{hkl} la distancia interplanar. Los valores de los parámetros de la celda de las películas de ZnO:Zr se muestran en la Tabla 3, los cuales revelan que la impurificación con Zr incrementa ligeramente el parámetro c , es decir, genera una tensión de tracción a lo largo de la dirección [001].

Tabla 3 Parámetros de la difracción de rayos X de películas delgadas ZnO y ZnO:Zr.

Muestra	Sistema cristalino	Grupo espacial	a=b (Å) ±0.00032	c (Å) ±0.00009	Tamaño del cristal (nm)
ZnO	Hexagonal	<i>P63mc</i>	3.23101	5.18570	11.7
ZnO:Zr(20:1)	Hexagonal	<i>P63mc</i>	3.24176	5.20342	11.2
ZnO:Zr(15:1)	Hexagonal	<i>P63mc</i>	3.24123	5.20254	11.1
ZnO:Zr(10:1)	Hexagonal	<i>P63mc</i>	3.23911	5.20204	11.8
ZnO:Zr(5:1)	Hexagonal	<i>P63mc</i>	3.24174	5.20532	11.1

En la literatura se reporta que el factor que más influye en definir la dirección de crecimiento de una película de ZnO utilizando la técnica de ALD no es el sustrato, sino la temperatura de depósito (Iqbal et al., 2016; Park & Eui Lee, 2004). Además, reportan que debido a que la tasa de crecimiento es alta, los átomos no percolan y no producen epitaxia con la red cristalina del sustrato. En este trabajo, los depósitos se realizaron a la misma temperatura y con las mismas dosis, por lo tanto, con la misma tasa de crecimiento. Esto último nos permitió inferir que no deberían existir diferencias en el depósito de ZnO en los tres sustratos utilizados en nuestro trabajo (Park & Eui Lee, 2004).

En la Figura 21 se muestran los difractogramas de rayos-X reportados en la literatura de películas delgadas de ZnO:Zr crecidas por ALD, ordenadas cronológicamente. En la Figura 21 a) (Lin et al., 2011a) y c) (Wu et al., 2016) se observa que al realizar tratamientos térmicos con temperaturas entre 350°C y 950 °C, en atmósfera ambiente, el pico de difracción (002) incrementa en intensidad. Ese efecto también se observa al incrementar el porcentaje de Zr en la red semiconductora en las Figura 21 b) (Herodotou et al., 2015), d) (Yang et al.) y e) (Poduval, Duan, Anower Hossain, et al., 2020).

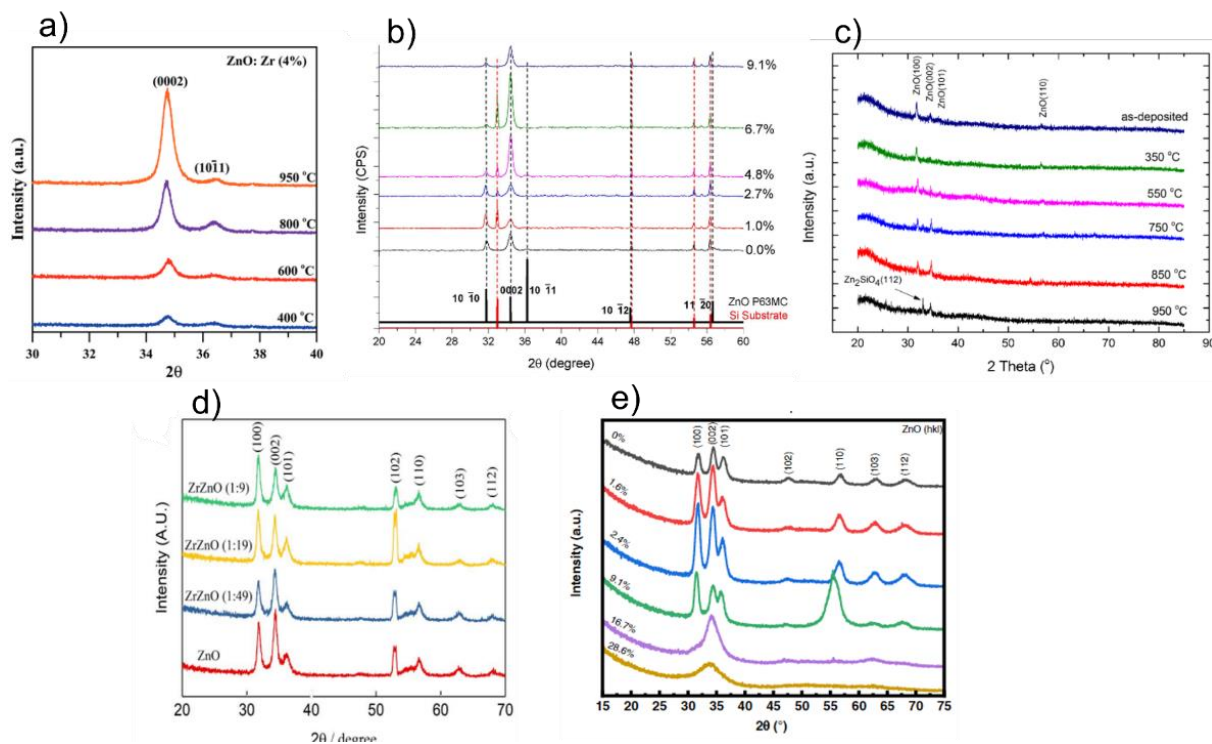


Figura 21 Espectros de XRD reportados en la literatura, de películas crecidas por ALD de ZnO dopado con Zr, imágenes tomadas de a) Lin et al., b) Herodotou et al., c) Wu et al., d) Yang et al. y e) Poduval et al.

4.1.3 Propiedades ópticas

En este capítulo reportamos las propiedades ópticas de las películas de ZnO:Zr estudiadas mediante las técnicas de espectroscopia UV-VIS, catodoluminiscencia, fotoluminiscencia, y elipsometría. Mediante estos estudios hemos determinado el gap de energía óptico E_g , el índice de refracción n y el coeficiente de extinción k de las muestras, además hemos identificado los defectos cristalinos asociados a sus emisiones luminiscentes.

Transparencia

La Figura 22 a) muestra los espectros de transmitancia óptica a incidencia normal de las películas de ZnO:Zr crecidas sobre el sustrato de zafiro, los cuales muestran tres regiones: (i) una región de alta absorción ($\lambda \leq 400 \text{ nm}$) relacionada con las transiciones electrónicas de banda prohibida, (ii) una región de alta transparencia en el rango visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$) con valores de transmitancia entre 70 % y 90 %, y (iii) una región de absorción en el infrarrojo cercano (NIR) generado por la presencia de portadores de carga libre en las películas. Estos espectros revelan que al aumentar la concentración de Zr en las películas de ZnO su transmitancia disminuye desde 85 % hasta 73 %. Este comportamiento está en concordancia con lo observado en otros trabajos (Herodotou et al., 2015; Poduval, Duan, Anower Hossain, et al., 2020; Wu et al., 2016). Considerando que el coeficiente de absorción α de un semiconductor cumple la relación:

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (11)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón y E_g es la energía de banda prohibida, la energía de la banda prohibida E_g se calcula ajustando las curvas $\alpha^2 - h\nu$ con una función sigmoideal de Boltzmann utilizando una regresión no lineal y calculando el punto de cruce entre la línea tangente en el punto de inflexión de la función sigmoideal y la asíntota inferior (Zanatta, 2019).

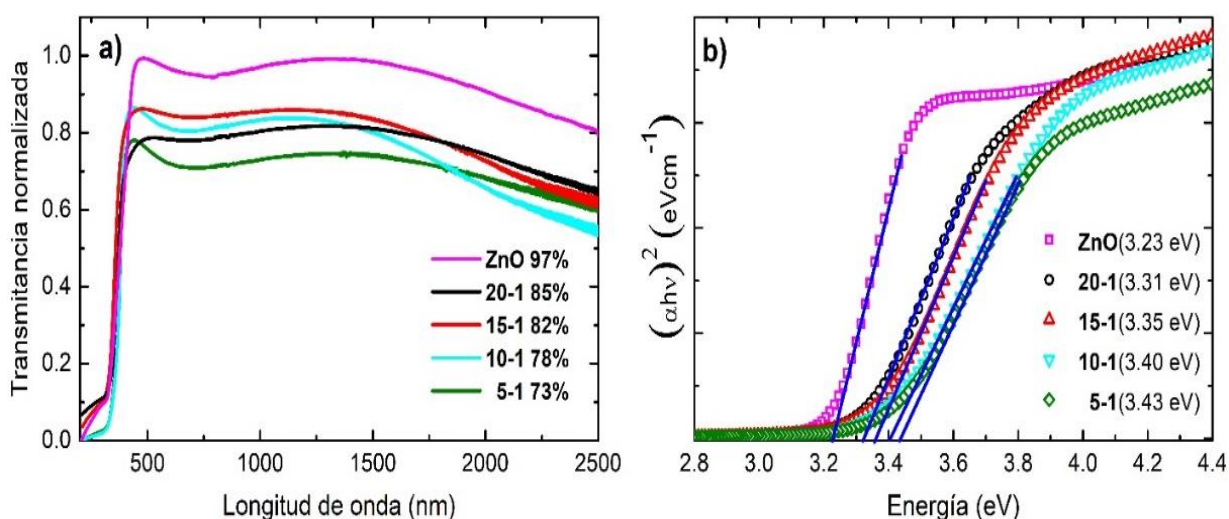


Figura 22 (a) Transmitancia óptica a incidencia normal y en (b) la gráfica α^2 contra $h\nu$ ajustado a una función sigmoideal de Boltzmann para calcular la energía de banda prohibida, entre paréntesis se muestran los valores para cada muestra.

En la Figura 22 b) se muestra que los valores de E_g obtenidos para las películas de ZnO y ZnO:Zr aumenta con el incremento de dopaje de Zr, lo cual corresponde a lo reportado por Lin et al. (Lin et al., 2011a). Así mismo, observamos que el valor de E_g incrementó 0.2 eV en la muestra ZnO:Zr (5:1), la cual posee la mayor concentración de Zr (4.28 at.%, Tabla 2), en consonancia con el trabajo de Poduval et al. quienes reportan un incremento de 0.23 eV para una incorporación de esta impureza en ZnO en una concentración de 9.1 at. %.

Luminiscencia

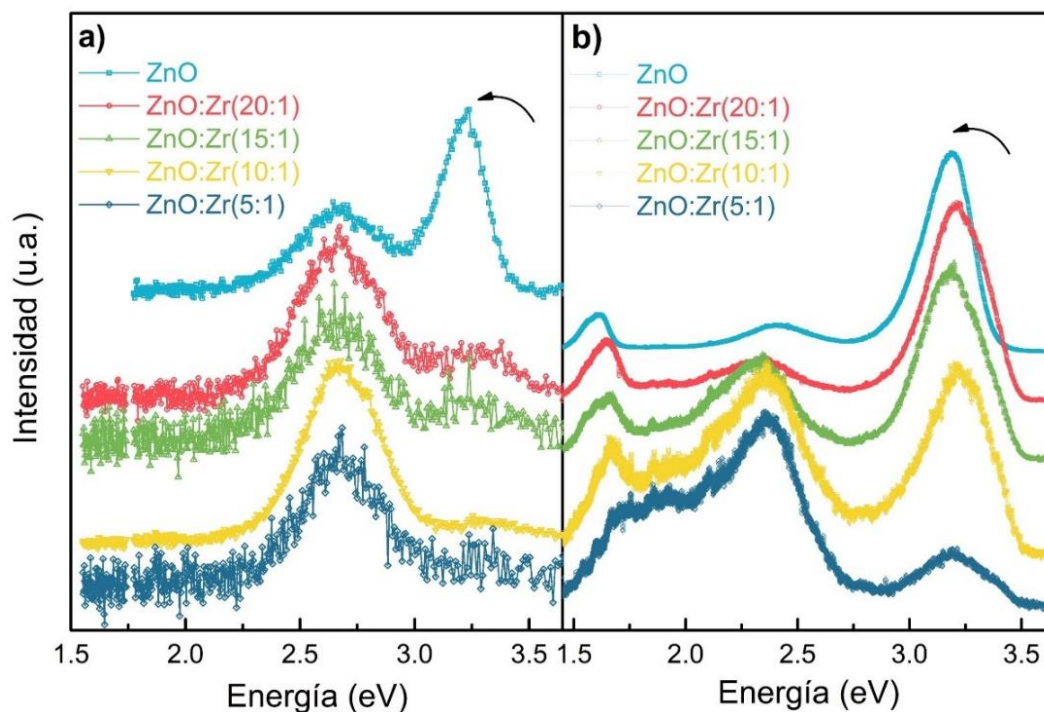


Figura 23 En a) los espectros de catodoluminiscencia y en b) los espectros de fotoluminiscencia de las muestras ZnO y ZnO:Zr. La emisión centrada en 1.7 eV en b) corresponde al segundo orden de difracción de la emisión de 3.2 eV

La Figura 23a muestra los espectros de catodoluminiscencia de las muestras de ZnO y ZnO:Zr crecidas sobre Si(100), mostrando que la películas de ZnO revela una emisión intensa centrada en 3.2 eV además de una emisión más debil centrada en 2.67 eV. La primera corresponde al borde de banda del ZnO, y la segunda a la emisión azul del ZnO atribuida a defectos generados en la intercara ZnO/SiO₂, (Y. Kumar et al., 2012; Peng et al., 2005) a vacantes de oxígeno (V_o) (Y. Kumar et al., 2012) y a zinc intersticial (Zn_i) (Zeng

et al., 2010). La Figura 23a también revela que las películas de ZnO:Zr solo exhiben la emisión azul, sugiriendo que la incorporación de Zr promueve la formación de defectos puntuales, afectando con ello la calidad cristalina de las películas. Este resultado corresponde a lo reportado por H. Cherrad *et al.* en películas de ZnO:Zr con porcentajes de Zr de 3, 5, 7 y 10 % at. sintetizadas por la técnica de spray pirólisis, revelando que conforme aumenta el nivel de dopaje la intensidad de la señal de borde de banda decrece como consecuencia del decremento en la calidad cristalina. Los espectros de fotoluminiscencia (PL) de las películas de ZnO y ZnO:Zr, mostrados en la Figura 23b, revelaron las emisiones del borde de banda del ZnO (3.2 eV) además de la banda verde del ZnO centrada en 2.4 eV, la cual se atribuye a vacancias de oxígeno (V_o) (Gao & Banerjee, 2019; van de Walle, 2000). De manera similar a lo observado para la emisión azul del ZnO, la banda verde también mostró un incremento en su intensidad relativa para las muestras con mayor contenido de Zr, revelando que la incorporación de esta impureza promueve la formación de V_o . Este efecto ha sido reportado por Lin et al. observando que esta emisión de defectos se extingue después de un tratamiento térmico a 900 °C por efectos de recocido del ZnO (Lin et al., 2011a). Similarmente Herodotou et al. han reportado que la incorporación de impurezas de Zr inhibe la calidad cristalina del ZnO, observando que la intensidad de la emisión de borde de banda del ZnO decrece en las muestras con mayor contenido de esta impureza (Herodotou et al., 2015).

Cabe señalar que las diferencias espectrales obtenida en las muestras usando la CL y PL recide en el mecanismo de excitación usado en dichas técnicas. Así se tiene que la señal CL es generada por una alta tasa en las transiciones electrónicas entre los niveles de energía del ZnO dada la inyección de una corriente de electrones (del orden de nA) a través de un haz, mientras que la señal PL es dada por la excitación de los propios electrones contenidos en el sólido al ser irradiado con luz UV. Es por esto que la CL resulta ser altamente sensible para detectar defectos puntuales presentes en los semiconductores aún en muy bajas concentraciones, dado que garantiza que ocurran todas las transiciones electrónicas permitidas entre los niveles de energía del sólido. En estos términos, los resultados de CL y PL obtenidos en las muestras de ZnO y ZnO:Zr son complementarios, y revelan que además de las V_o detectadas a través de PL los defectos puntuales responsables de la emisión azul (2.67 eV) deben de coexistir en las películas. Así, partiendo que las muestras de ZnO y ZnO:Zr no mostraron un exceso de Zn respecto al valor estequiométrico (ver Tabla 2) descartamos la presencia de defectos tipo Zn_i , y proponemos que la formación de V_o en la intercara ZnO/SiO₂ es responsable de la emisión azul detectada por CL.

Elipsometría

Como se mencionó en el capítulo de metodología, para la síntesis de las películas de ZnO estudiadas en esta tesis el número de superciclos se establecieron para que todas ellas tuvieran espesores próximos a los 100 nm, los cuales fueron medidos mediante espectroscopía elipsométrica (SE por sus siglas en inglés). En primer lugar, se midieron las películas de ZnO crecidas sobre el sustrato Si/SiO₂ y tomaron esos ajustes como base para las siguientes medidas. En segundo lugar, para proponer el modelo óptico se comprobó que las películas no estuvieran constituidas en multicapas o que tuvieran laminados, se utilizó microscopía electrónica de transmitancia para observar una sección transversal; en el Anexo B se muestra la imagen representativa, corroborando que se tratan de películas homogéneas. En la Figura 24 a) se muestra el modelo óptico usado en el análisis SE, constituido por un sustrato infinito de Si (100), la capa de SiO₂ térmico con espesor t_0 , la capa de ZnO homogénea y una capa de rugosidad superficial con espesores t_z y t_A . En la Figura 24 c) se muestra el espectro SE de la película de ZnO crecida en SiO₂/Si(100) medidos con los ángulos elipsométricos Ψ y Δ obtenidos para longitudes de onda en un rango de 350 a 2500 nm, a un ángulo de incidencia de 75 °.

Para minimizar la diferencia entre los parámetros elipsométricos, medidos en función de la longitud de onda, y los valores calculados para el sistema, es importante contar con la mayor cantidad de parámetros reales. Así que previamente determinamos el espesor de la capa de SiO₂ a partir de SE antes del depósito de ZnO usando las constantes ópticas para Si y SiO₂ proveídos por el software WVASE, confirmando el espesor proporcionado por el proveedor del sustrato SiO₂/Si(100) (University Wafer) de 300 nm. Adicionalmente, se empleó un AFM Bruker MultiMode NanoScope III para medir la rugosidad de la superficie (20 μm x 20 μm) en modo contacto intermitente o tapping mode (TM), usando una punta SuperSharp SNL (radio de curvatura nominal de 2 nm). De esta forma se obtuvo la distribución de altura acumulada, en función de la altura, la cual se ajusta de acuerdo con la ecuación sigmoideal de Boltzmann:

$$v(z)\% = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(z-z_0)/dz}} + A_2 \quad (12)$$

para obtener los parámetros A_1 , A_2 , z_0 y dz de la curva representativa que se muestra en la Figura 24 b). Aquí, $v(z)\%$ representa el porcentaje de huecos en función de la altura, expresados a su vez como un porcentaje del espesor de la capa de rugosidad de la superficie $z\%$. Al evaluar $v(z=0)\%$ obtenemos 0% que corresponde a la capa previa de ZnO. Con esos datos, se obtuvo la función ZnO/huecos para cada muestra

e introducirla en el modelo óptico como una función basada en una capa de aproximación del medio efectivo (EMA).

Los parámetros del modelo óptico se calcularon ajustando la función dieléctrica de la capa de ZnO, formada por dos términos que corresponden a dos procesos de absorción separados: la transición entre bandas y la absorción de portadores libres (FCA). La concentración de portadores libres (N_f) de la película dada por el ajuste arrojó valores bastante altos (típicamente en semiconductores $N_f > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Dado que el nivel de Fermi (E_F) se ubica dentro de la banda de conducción debido al desplazamiento hacia arriba del E_F , el llenado de la banda de conducción con electrones libres conduce a una transición de semiconductor a metal, y la película de ZnO exhibe propiedades ópticas metálicas.

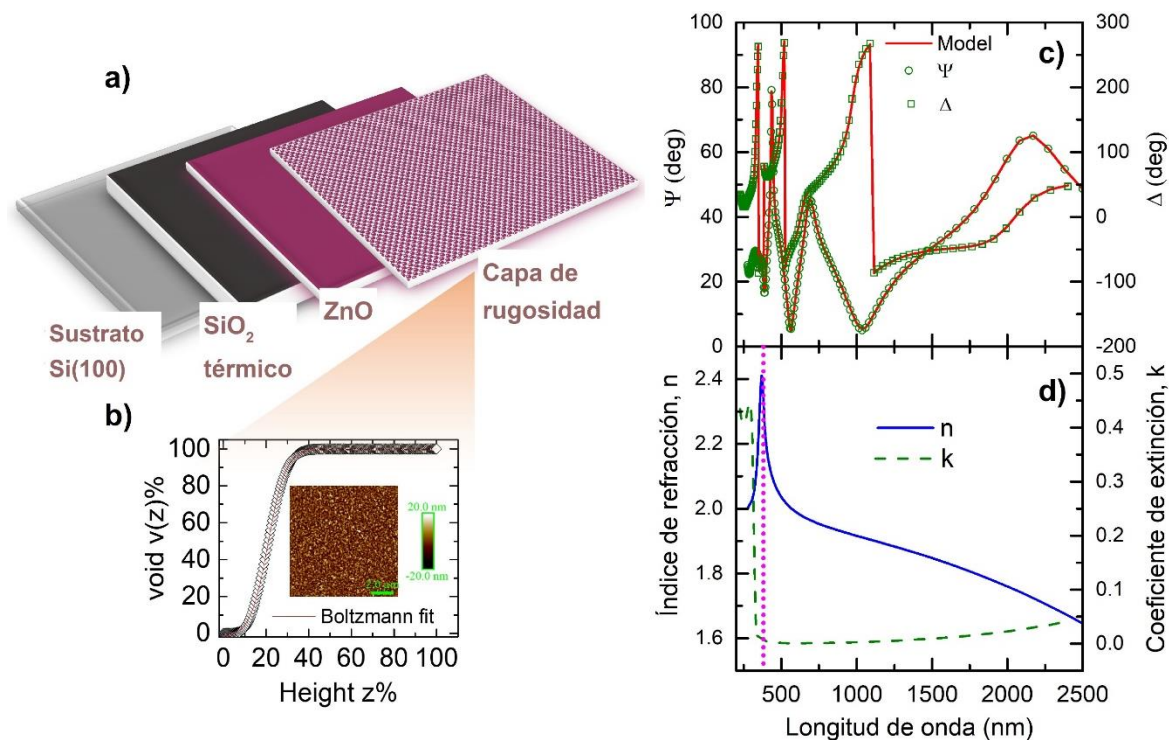


Figura 24 En a) esquema del modelo óptico usado para ajustar los datos elipsométricos, consistente del sustrato de Si(100)/SiO₂, la película de ZnO y una capa de rugosidad con datos de AFM en b), conformado de una mezcla de la capa previa y aire. Usando este modelo, los datos elipsométricos son ajustados c) y los parámetros n y k son determinados d).

Debido a esta banda de conducción parcialmente ocupada por electrones, la transición óptica desde la banda de valencia a la banda de conducción no ocurre cerca de la energía de banda prohibida (E_g) siendo

la película casi transparente en este rango de energía. Sin embargo, la transición óptica entre bandas tiene lugar en los estados de la banda de conducción vacante por encima de E_F , y la energía del fotón requerida para la transición entre bandas (E_{inter}) se vuelve mayor que E_g . Dado que la posición de E_F se mueve hacia arriba con el aumento de N_f , el inicio de la absorción generalmente se desplaza hacia una energía más alta con N_f . Este desplazamiento azul del borde de absorción se conoce como desplazamiento de Burstein-Moss.

Por otro lado, la FCA en ZnO pasa del estado lleno al vacío dentro de la banda de conducción. Por lo tanto, la FCA aumenta a las longitudes de onda más largas (o energías más bajas) y el coeficiente de extinción, k , aumenta significativamente en esta región. La función dieléctrica de la capa de ZnO entonces puede ser modelada combinando los osciladores Drude ε_D , y Tauc-Lorentz ε_{TL} para representar la FCA y la transición interbanda, respectivamente.

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_D(E) + \varepsilon_{TL}(E) \quad (13)$$

Cuando el oscilador Drude se combina con otros modelos, ε_D está definido como:

$$\varepsilon_D(E) = -\frac{A_D}{E^2 - i\Gamma_D E} = \left(-\frac{A_D}{E^2 + \Gamma_D^2} \right) - i \left(-\frac{A_D \Gamma_D}{E^3 + \Gamma_D^2 E} \right) \quad (14)$$

Donde (A_D , G_D) son los parámetros de amplitud y ensanchamiento respectivamente. El modelo Tauc-Lorentz (TL) combina la expresión empírica de Tauc para el inicio del borde de banda con la absorción alrededor de la energía de la banda prohibida dada por el oscilador de Lorentz clásico. Esta función dieléctrica se expresa completamente con cinco parámetros libres: el parámetro de amplitud (A), el parámetro de ensanchamiento (C), el gap óptico (E_g), el pico de energía de transición ($E_{(n0)}$) y la contribución independiente de la energía $\varepsilon_1(E)$ [$\varepsilon_{1\infty}$].

$$\varepsilon_2 = \frac{AE_{(n0)}C(E_n - E_g)^2}{(E_n - E_{(n0)})^2 + C^2 E_n^2} \frac{1}{E_n} \quad (E_n > E_g) \quad (15)$$

$$\varepsilon_2 = 0(E_n \leq E_g)$$

La expresión de la parte real, $\varepsilon_1(E)$, se puede derivar utilizando la relación de Kramers-Kronig dado que $\varepsilon_1(E)$ y $\varepsilon_2(E)$ (n y k) tienen que ser consistentes. El procedimiento de ajuste para determinar los parámetros desconocidos del modelo óptico fue: i) Primero se obtuvo el espesor de la capa de ZnO para la región ópticamente transparente (500 nm-800 nm), después ii) se realizó un ajuste punto a punto para generar los espectros iniciales en toda la región medida, y finalmente iii) se realizó el ajuste de los modelos de oscilador TL y Drude a los espectros finales y la regresión entre los datos generados y medidos. La validez del modelo se confirmó a través del valor mínimo del error cuadrático medio (MSE) que se obtuvo, en todos los casos menores a 5. En la Figura 24 c) este ajuste está marcado por la línea roja continua y los parámetros obtenidos mediante el procedimiento descrito se muestran en la Tabla 4.

El índice de refracción, n , y el coeficiente de extinción, k , se muestran en la Figura 24 d) revelando un comportamiento típico para longitudes de onda superiores a 370 nm (indicado por la línea punteada magenta). Además, los valores del índice de refracción entre 1.6 y 2.4, corresponden con la buena calidad cristalina de la película. Por otro lado, el coeficiente de extinción de la película revela un pico de absorción pronunciado por debajo de 420 nm asociado a procesos interbanda, además de una región transparente entre 420 nm y 750 nm con un ligero aumento de k a longitudes de onda superiores atribuido a las transiciones de electrones libres.

Tabla 4 Parámetros elipsométricos del ZnO sin dopar crecidos sobre SiO₂/Si(100) calculados usando el modelo TL-Drude.

Parámetros del ajuste	Valores del ajuste
$\varepsilon_1(\infty)$	3.60±0.01
A (eV)	42±2
$E_{(n0)}$ (eV)	3.44±0.004
C (eV)	0.172±0.008
E_g (eV)	2.95±0.01
A_D (eV)	5.87±0.52
Γ_D (eV)	0.0541±0.005
t (nm)	99.8±0.3

La Figura 25 muestra los valores de Ψ y Δ , medidos con un ángulo de incidencia de 75° , para las películas de ZnO:Zr crecidas sobre sustratos de $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ (a-d), y $\text{Si}(100)$ (e-h); en ambos casos el ajuste marcado con líneas rojas continuas realizado con el modelo TL-Drude fue muy preciso a los datos experimentales marcados con círculos verdes. Las curvas de la función dieléctrica compleja, ϵ_1 y ϵ_2 en función de la energía del fotón, de las películas de ZnO y ZnO:Zr sin dopar sintetizadas en los sustratos de $\text{Si}(100)$ y $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ se muestran en la Figura 26.

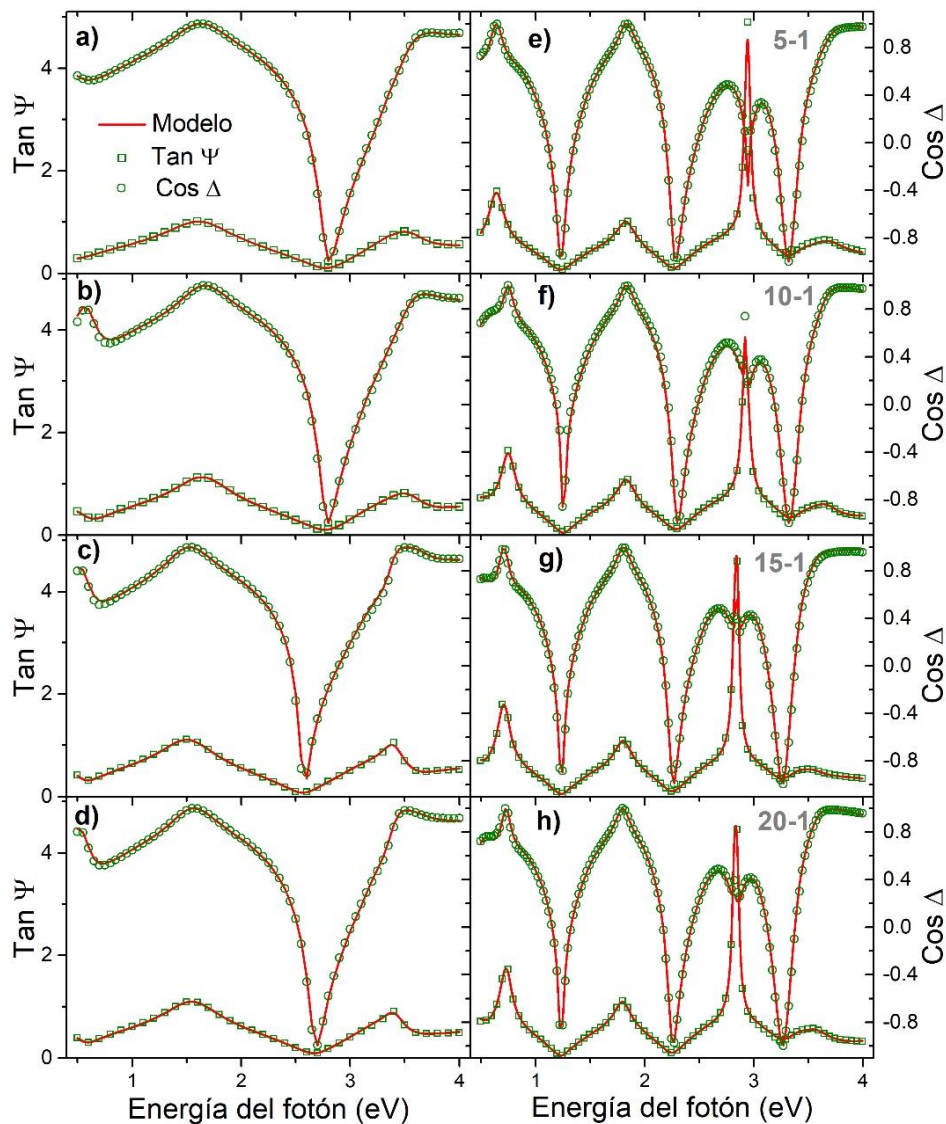


Figura 25 Parámetros elipsométricos experimentales, Ψ y Δ , de las muestras recién sintetizadas ZnO:Zr/SiO₂/Si(100). Las líneas rojas continuas representan los resultados de ajustar con TL-Drude.

Estas curvas revelan dos características destacables: (i) ambos picos ε_1 y ε_2 en $E > 3.5 \text{ eV}$ exhiben un ligero cambio hacia energías más altas con respecto al dopaje de Zr, (ii) a energías bajas, ε_2 aumenta siguiendo la serie de películas ZnO:5:1, 20:1,15:1 y 10:1, es decir, que no incrementa con el dopaje de Zr, mientras ε_1 decrece en el mismo orden. Además, el valor de energía de plasma E_p , obtenida en $\varepsilon_1 = 0$, muestra un ligero aumento de acuerdo con esta secuencia, lo que indica que las muestras se vuelven cada vez más conductoras. De acuerdo con lo reportado por Fujiwara (Fujiwara & Kondo, 2005), este comportamiento también se ha observado en películas delgadas de ZnO dopado con Ga.

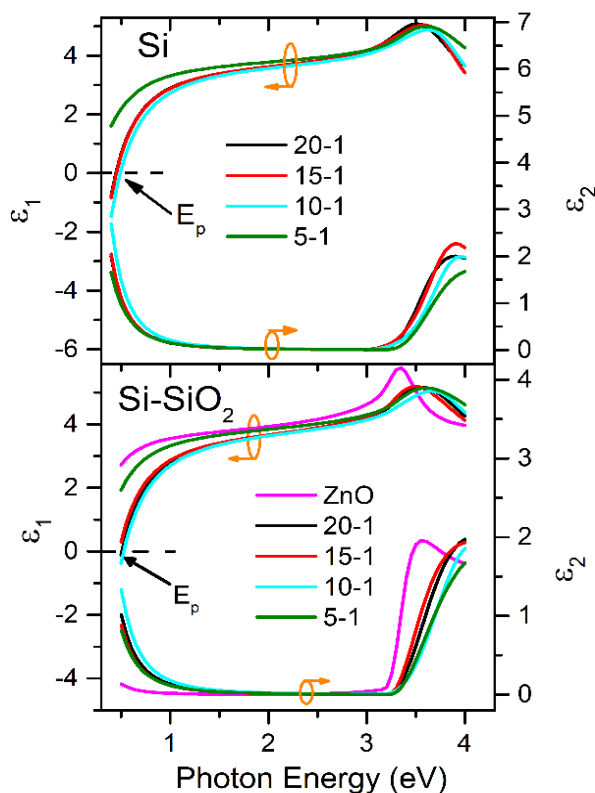


Figura 26 Parte real e imaginaria de la función dieléctrica, obtenida del modelo óptico, graficada en función de la energía del fotón para las muestras depositadas sobre Si (arriba) y Si/SiO₂ (abajo).

4.1.4 Propiedades electrónicas

Parámetros del modelo óptico

Para investigar las características eléctricas de las películas ZnO y ZnO:Zr crecidas sobre sustratos Si(100) y SiO₂/Si(100) se utilizaron distintos métodos. Primero, describiremos las propiedades deducidas de las

mediciones ópticas, la concentración de portadores de carga libres N_{opt} , resistividad ρ , movilidad μ y tiempos de relajación τ , se obtuvieron aplicando las expresiones del modelo clásico de Drude:

$$\varepsilon_{1D} = \varepsilon_{\infty} [1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + \gamma^2)] \quad (16)$$

$$\varepsilon_{2D} = \omega_p^2 \gamma \varepsilon_{\infty} [\omega / (\omega^2 + \gamma^2)] \quad (17)$$

Donde ω_p es la frecuencia de resonancia del plasma, dada por:

$$\omega_p^2 = (4\pi N_{opt} e^2) / (\varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} m_e^*) \quad (18)$$

Siendo ε_{∞} y ε_0 las constantes dieléctricas en el medio y en el espacio libre, respectivamente, y la masa efectiva de los portadores de carga m_e^* . Además, N_{opt} , ρ , γ , μ , τ exhiben las siguientes relaciones:

$$1/\tau = -e / (m_e^* \mu) \quad (19)$$

$$\rho = 1 / (N_{opt} e \mu) \quad (20)$$

La Figura 27 a) muestra la resistividad (esferas azules, rojas y negras) y el tiempo de relajación (esferas magentas y naranjas) para las diferentes concentraciones de Zr de las películas de ZnO:Zr, revelando que su resistividad disminuye hasta $1.7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ para las muestras no dopadas que crecieron sobre SiO₂/Si(100). Esta figura muestra que para el caso de ZnO dopado con Zr, con concentraciones menores al 3 % at., la resistividad disminuye a $1.0 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, mientras que después al incrementar la concentración de Zr la resistividad aumenta hasta $2.8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$.

En la Figura 27 b) se muestran los valores de concentración de portadores N (esferas magentas y verdes), y de movilidad de portadores (esferas rojas y naranjas) en función de la concentración de Zr en las películas. N presenta un valor máximo en las muestras con el 2.73 % de Zr, tanto para películas depositadas sobre Si(100) como sobre SiO₂. De acuerdo con Ye et al., en los que encuentran resultados con comportamiento similar, la disminución de portadores se da cuando se sustituye Zn²⁺ por impurezas de Zr⁴⁺ y aparece el comportamiento de sobredopaje (Zhi-Yuan Ye et al., 2013). Por otro lado, la movilidad

decrece de 76.0 a $19.2 \text{ cm}^2/(\text{Vs}^2)$, donde el porcentaje de átomos de Zr es de 0 a 4.4 , debido principalmente al aumento de la dispersión de los portadores y a la formación de impurezas de Zr^{4+} . En la Figura 27 c) se muestra los resultados del mapeo de espectroscopía elipsométrica realizado en una región amplia $1 \times 0.8 \text{ cm}^2$ de la muestra ZnO:Zr (20:1) con 1.9% at Zr. Aquí las propiedades optoelectrónicas se pueden caracterizar de forma no destructiva y permite modelar la resistividad de la capa al tiempo que proporciona información sobre la homogeneidad del espesor. Se observa que cuando el espesor es menor la resistividad también.

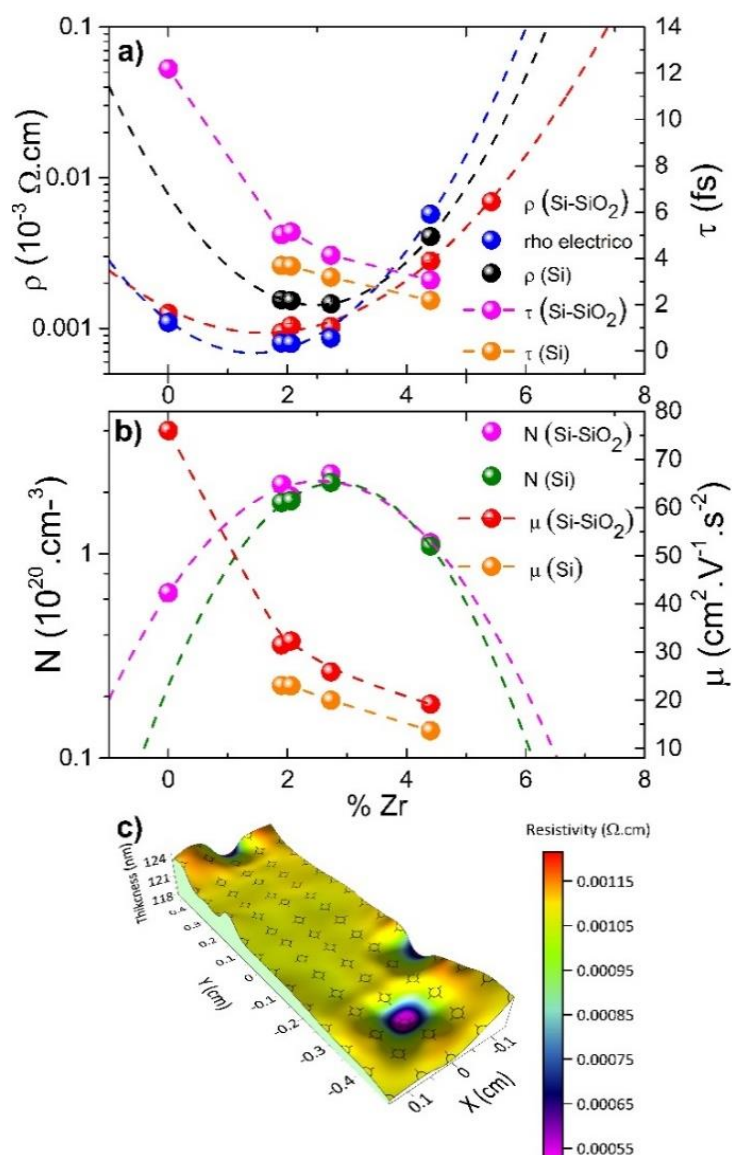


Figura 27 En a) la variación de la resistividad con esferas rojas, azules y negras, tiempos de relajación en esferas magentas y naranja. En b) la concentración de portadores de carga libre con esferas magentas y verdes, y la movilidad de esos portadores en esferas rojas y naranjas, los distintos colores representan sustratos distintos. En c) mapeo SE de la muestra $\text{ZnO:Zr}(20:1)$.

Por otro lado, también se evaluaron las propiedades eléctricas en las películas de ZnO y ZnO:Zr depositadas sobre Si(100) tratadas térmicamente a 100 °C, 150 °C, 200 °C, 275 °C y 300 °C. En la Figura 28 se muestra la variación de la resistividad y la movilidad de portadores en función de la temperatura de tratamiento. En el caso de la resistividad, Figura 28 a), ésta incrementa con el aumento de la temperatura de tratamiento hasta un valor máximo T_s o temperatura de saturación. Este efecto se produce porque el tratamiento térmico aumenta el contenido de oxígeno en las películas, que es absorbido por la superficie intersticial rica en Zn. En consecuencia, el número de vacantes de oxígeno nativo que actúan como donadores en el ZnO disminuye, volviéndose la película más resistiva.

A la temperatura T_s , la mayoría de los átomos de oxígeno se absorben y la resistividad permanece constante (Kočí et al., 2009). Curiosamente, todas las películas de ZnO dopadas con Zr estudiadas se saturaron con el mismo valor de resistividad de $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Además, la movilidad de los electrones mostró una disminución sustancial en las películas de ZnO:Zr tratadas térmicamente a temperaturas superiores a 250 °C (Figura 27 b), lo que atribuimos al hecho de que la movilidad de los portadores libres desciende al aumentar la temperatura de recocido, favoreciendo la eliminación de defectos puntuales nativos de ZnO, como intersticiales de Zn y vacantes de oxígeno.

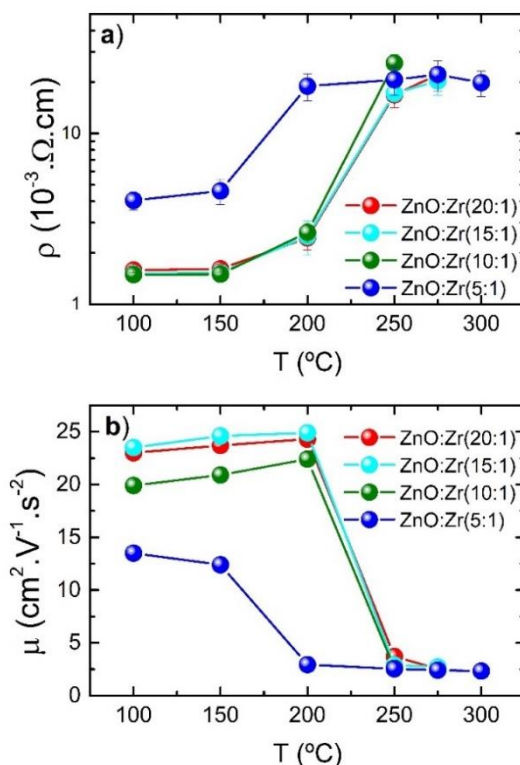


Figura 28 Variación de a) la resistividad y b) la movilidad deducidos de las distintas películas dopadas ZnO:Zr en función de la temperatura de tratamiento térmico.

Finalmente, la Figura 29 muestra un gráfico con los valores de E_g en función de $N_{opt}^{2/3}$ para todas las películas estudiadas de ZnO sin dopar y ZnO:Zr/SiO₂/Si(100), sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico. Este gráfico revela que el borde de absorción de todas las películas de ZnO dopadas con Zr se desplaza hacia altas energías, independientemente del tipo de sustrato y tratamiento de recocido aplicado. Este ensanchamiento de E_g tiene su origen en el hecho de que el incremento de la concentración de electrones, involucrados en los procesos de absorción, generan que el nivel de Fermi se desplace hacia mayores energías, lo que hace que el eje de absorción se desplace hacia energías más altas, es decir, E_g es desplazado hacia el azul. Este comportamiento se describe como el efecto de Burstein-Moss (BM), que se expresa por:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 N_{opt})^{2/3} \quad (21)$$

donde \hbar es la constante de Planck reducida ($\hbar=h/2\pi$) y m^* la masa efectiva del electrón. Aunque la ampliación de la brecha de banda por el efecto BM se puede calcular a partir de la ecuación 19, el cambio real de $E_g-\Delta E_g$, no sigue esta ecuación, como se puede observar en el recuadro de la Figura 29, donde la dispersión de los puntos experimentales alrededor de la línea de tendencia es muy grande en comparación con la observada en el gráfico principal de la Figura 29.

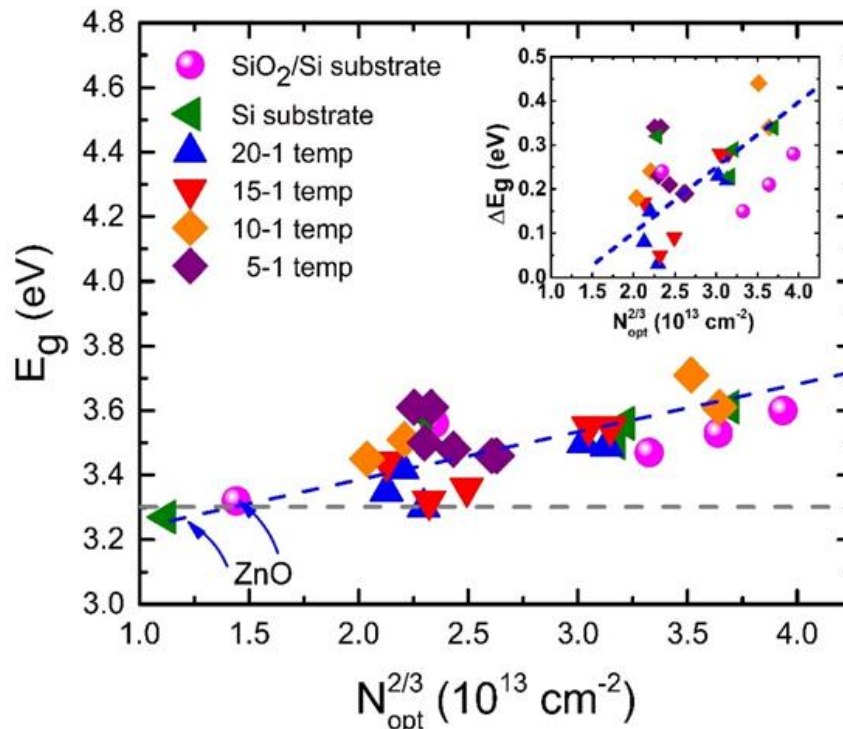


Figura 29 Gráfica de la energía de banda prohibida E_g , obtenida de las gráficas Tauc para todas las muestras estudiadas, representada como una función de $N_{opt}^{2/3}$. El recuadro muestra el aumento ΔE_g de acuerdo con la ecuación Burstein-Moss. Como referencia la línea gris punteada horizontal corresponde al valor del E_g del ZnO monocristalino de 3.3 eV (Srikant & Clarke, 1998).

Además del efecto BM, también puede existir un efecto de estrechamiento de banda prohibida (BGN) en semiconductores dopados, que ha sido explicado por la teoría de efecto de muchos cuerpos para los portadores libres en las bandas de conducción y de valencia, conocido como renormalización de la banda prohibida. Es bien sabido que en semiconductores fuertemente dopados puede existir simultáneamente un ensanchamiento y un estrechamiento de la banda prohibida, siendo BGN competitivo con el cambio de BM. Por lo tanto, se puede afirmar que las muestras de ZnO dopadas con Zr en este trabajo presentan un cambio de banda prohibida que se ve afectado tanto por los efectos BM y BGN.

Homogeneidad electrónica de la superficie

Para evaluar la función trabajo de superficie se midió la diferencia de potencial de contacto local V_{CPD} entre la punta conductora de AFM y las muestras ZnO:Zr, mapeando varias zonas por muestra. En la Figura 30 se muestran medidas representativas de topografía (en la parte superior), en zonas de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, y de los mapas de la diferencia de potencial de contacto de esas mismas zonas (en la parte inferior) medidas con una punta con función trabajo de 5.446 eV. En esta figura se observa que el contraste en la escala en la que se encuentran las imágenes de potencial no es grande, revelando una alta homogeneidad electrónica en las películas.

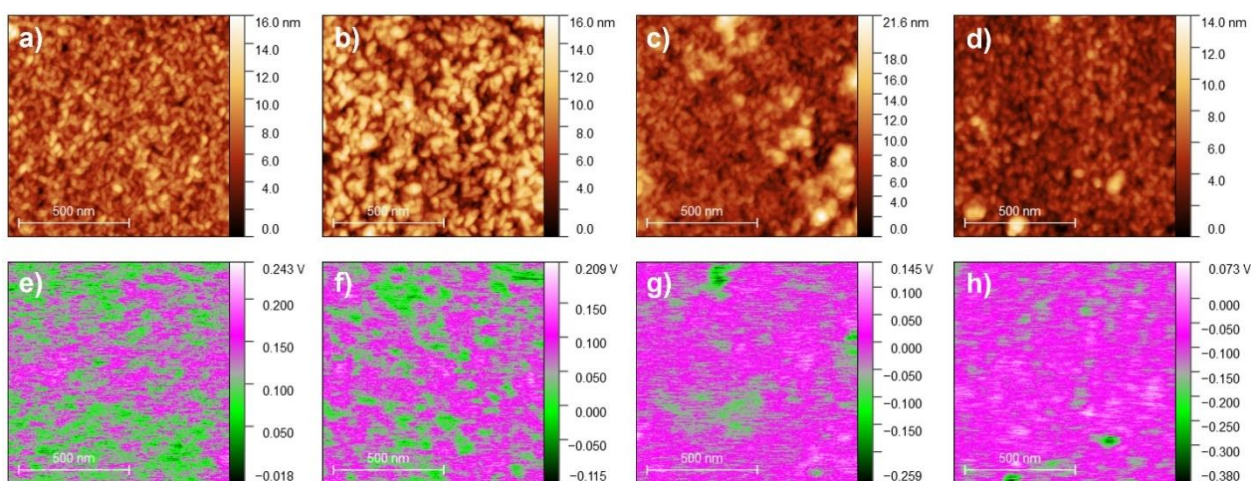


Figura 30 Topografía representativa de las muestras ZnO:Zr de un área de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ en a) ZnO:Zr(20:1), b) ZnO:Zr(15:1), c) ZnO:Zr(10:1) y d) ZnO:Zr(5:1). En la parte inferior se muestran los mapas de la diferencia de potencial de contacto para e) ZnO:Zr(20:1), f) ZnO:Zr(15:1), g) ZnO:Zr(10:1), and h) ZnO:Zr(5:1).

De cada medida fue posible extraer la distribución de potencial V_{CPD} , para calcular la función trabajo mediante la expresión de la ecuación (8). La función trabajo de la punta se calibró con respecto a una superficie estándar de oro, cuya función trabajo es conocida $W_{Au} = 5.1 \text{ eV}$. Usando la ecuación (7) se determinaron los valores de la función trabajo, $5.317 \pm 0.016 \text{ eV}$ para la muestra ZnO:Zr(20:1) 1.9 % Zr, $5.368 \pm 0.014 \text{ eV}$ para la muestra ZnO:Zr(15:1) 2.0 % Zr, $5.457 \pm 0.001 \text{ eV}$ para la muestra ZnO:Zr(10:1) 2.7 % Zr y finalmente $5.45 \pm 0.056 \text{ eV}$ para la muestra ZnO:Zr(5:1) 4.4 % Zr. En la Figura 31 se muestran esos valores, revelando que en la muestra con menor concentración de Zr estos son próximos a los reportados para la función trabajo del ZnO sin dopar (Ghosh et al., 2016; X. Wang et al., 2007), que caen en el rango 5.2-5.3 eV. Por otro lado, observamos que al aumentar la concentración de Zr la función de trabajo aumenta; este comportamiento también ha sido reportado en películas de ZnO co-dopado con Co también usando la técnica de KPFM (D'Agostino et al., 2017), atribuyendo el aumento de la función de trabajo a una baja concentración de portadores libres que conlleva a que el nivel de Fermi se desplace hacia la banda de valencia. Sin embargo, en nuestro caso, aunque sí tenemos una disminución de los valores de N para las muestras con mayor concentración de Zr, debemos tomar en cuenta que también se presenta el efecto Burstein-Moss.

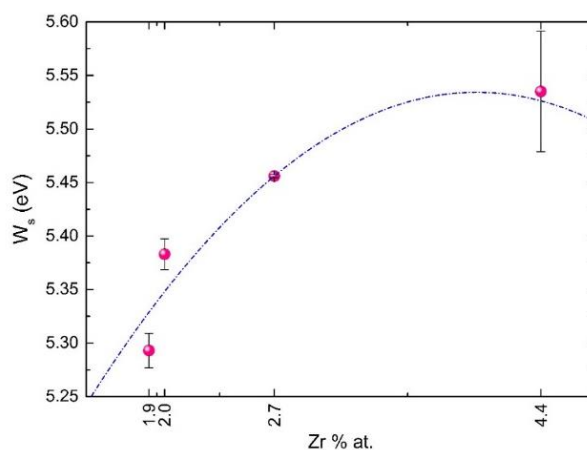


Figura 31 Se muestran los valores de la función trabajo W_s de las muestras ZnO:Zr con respecto a las distintas concentraciones de Zr, se incluye la barra de error tomando en cuenta las distintas medidas por muestra.

Diagrama electrónico

En la Figura 32 se muestran los espectros de banda de valencia medidos por XPS. Se marca con una flecha el intercepto del ajuste lineal de cada espectro cuando cruza en cero y ese valor corresponde al máximo de la banda de valencia (VBM por sus siglas en inglés) $E_f - E_v$, que también se muestra en la Tabla 5. Este tipo de medidas ayudan a comprender mejor los mecanismos de ampliación y estrechamiento de la banda

prohibida. Observamos por los valores de la tabla que hay una ampliación en ese valor cuando las películas son dopadas. En la literatura, este ensanchamiento de la banda de brecha prohibida en películas de ZnO dopado con Cu se debe principalmente al desplazamiento hacia debajo de la banda de valencia (Kamarulzaman et al., 2016). Por otro lado, en el caso de ZnO dopado con Co ese nivel se desplaza hacia mayores energías en comparación con el ZnO sin dopar, aun cuando la banda prohibida se ensancha (Girish et al., 2017).

Una técnica que nos permitió correlacionar estos resultados fue la espectroscopía túnel (STS), cuyos resultados de las mediciones realizadas en las películas de ZnO:Zr se muestran en la Figura 33a. Estos resultados muestran las curvas corriente-voltaje adquiridas una vez que establecida una separación entre la punta y muestra dado por un valor en el set-point de 0.5 nA. Las flechas trazadas en las curvas representan los puntos de inflexión, los cuales pudieron resolverse en las curvas de conductancia diferencial normalizada $\frac{dI}{dV} / \left(\frac{I}{V}\right)$ mostradas en la Figura 33b. En estas curvas es posible identificar las bandas de valencia y conducción de cada muestra, señalados con líneas punteadas, las cuales demuestran que el incremento en la concentración de Zr incrementa el valor de la energía prohibida del ZnO, en acuerdo con el comportamiento observado para la banda de valencia de las películas mostrado en la Figura 32.

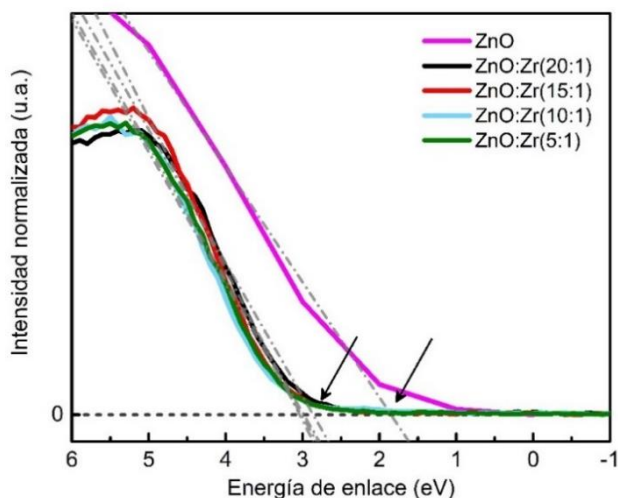


Figura 32 Espectro de la ventana de alta de resolución de la banda de valencia de las muestras ZnO y ZnO:Zr, se marcan con líneas punteadas los ajustes lineales, las flechas indican la intersección que proporciona el valor de la $E_f - E_v$.

Tabla 5 Parámetros de los niveles de energía de las muestras ZnO y ZnO:Zr, E_f-E_v obtenido mediante XPS, E_g obtenido mediante la constante de absorción y W_s obtenido mediante la técnica de KPFM.

Muestra	E_f-E_v (eV)	E_g (eV)	W_s (eV)
ZnO	2.1	3.23	
ZnO:Zr(20:1)	3.04	3.31	5.317 ± 0.016
ZnO:Zr(15:1)	3.21	3.35	5.368 ± 0.014
ZnO:Zr(10:1)	3.27	3.40	5.457 ± 0.001
ZnO:Zr(5:1)	3.18	3.43	5.450 ± 0.056

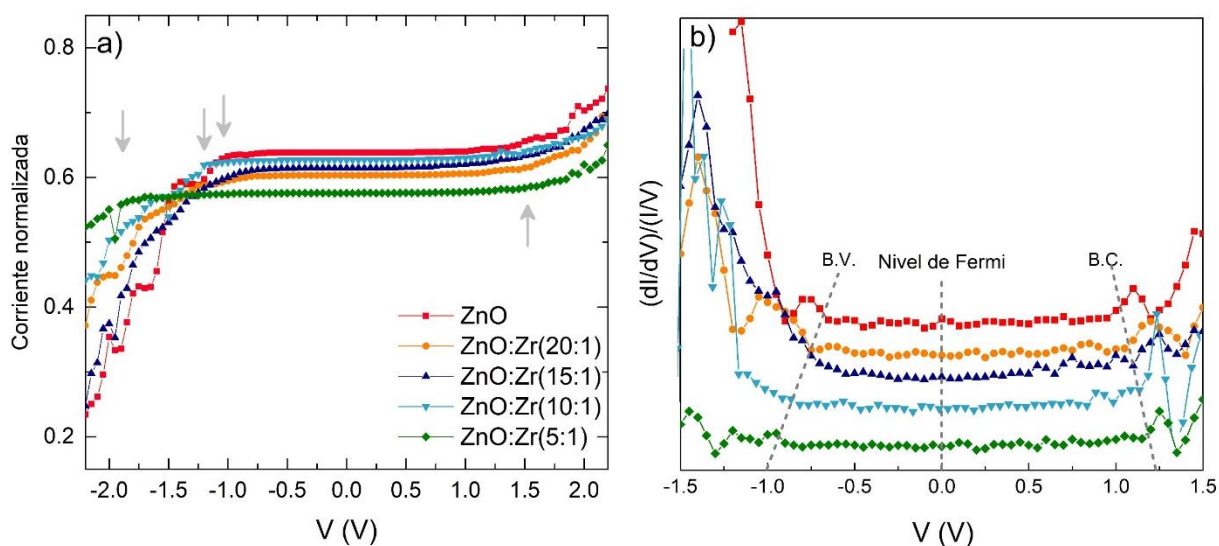


Figura 33 En a) curvas de corriente de túnel I-V medidas mediante la técnica STS en ultra alto vacío de las muestras ZnO:Zr. En b) curvas de conductancia diferencial.

4.2 ZnO dopado con Mn

En este subcapítulo, se exponen los resultados de las propiedades de composición química, ópticas y electrónicas de las películas ZnO dopadas con Mn depositadas sobre $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, $\text{Si}(100)$ y zafiro. Se comparan con los resultados de las películas sin dopar y con otros resultados de ZnO:Mn reportados en la literatura, crecidos tanto por ALD así como con otras técnicas de síntesis.

4.2.1 Propiedades químicas

En la Tabla 6 se muestran los resultados de la composición elemental obtenidos por EDS aplicando un voltaje del haz de electrones de 5 kV y a 45° de inclinación, esto último para atenuar en lo posible la señal del sustrato. El análisis de composición de las películas confirma la presencia de los elementos O, Zn y Mn. Una tendencia que se observa es que, al incrementar la concentración de Mn, hay un decremento en el porcentaje relativo de Zn, sugiriendo su incorporación por sustitución.

Tabla 6 Valores de la composición elemental de las películas ZnO y ZnO:Mn.

Muestra	O (at. %)	Zn (at. %)	Mn (at. %)
ZnO	51.40	48.60	0
ZnO:Mn(20:1)	52.70	44.90	2.41
ZnO:Mn(15:1)	51.92	44.83	3.25
ZnO:Mn(10:1)	52.62	42.87	4.51
ZnO:Mn(5:1)	52.97	42.24	4.79

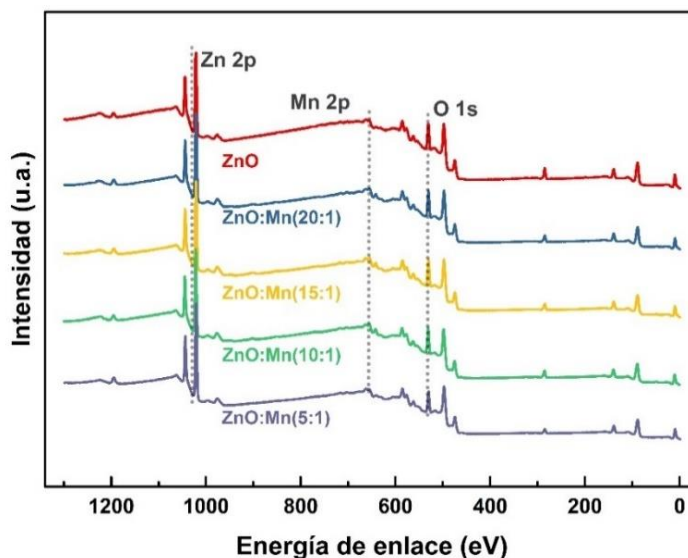


Figura 34 Espectros survey XPS de las películas ZnO y ZnO dopado con Mn.

Para comprobar el estado de oxidación del Mn incorporado en las películas se realizaron medidas de XPS. En muchos sentidos esta caracterización se ha convertido en parte de la rutina para identificar el estado

químico de muchos elementos. Sin embargo, los espectros de la transición 2p en metales de transición poseen algunas complicaciones que se tienen que tomar en cuenta para su correcta interpretación. En la Figura 34 se muestra el espectro survey de las películas ZnO y ZnO:Mn, identificando con líneas punteadas las señales XPS de las señales en las que se realizaron estudios de alta resolución.

En la Figura 35 se muestran los espectros de alta resolución de la señal de O 1s de las películas de ZnO y ZnO:Mn, en los que una vez realizada una deconvolución se identificaron las siguientes especies:

1. Enlace O-Zn del ZnO (etiqueta A).
2. Enlace O-Zn no estequiométrico, también llamado no enlazante o de deficiencia de oxígeno (etiqueta B) (Chang et al., 2019).
3. Enlace O=C de gases adsorbidos a la superficie (etiqueta C).
4. Especies orgánicas adsorbidas. Incluye a los alcoholes, éster y éter identificados en la señal C 1s (etiqueta D).
5. Grupos OH atribuidos a una superficie hidratada (etiqueta E).
6. Enlace O-Mn en las muestras dopadas (etiqueta F).

Los espectros de alta resolución de la señal O 1s fueron ajustados con las siguientes restricciones:

1. La intensidad de la especie C y D se aproximó desde las especies identificadas en la señal C 1s (Incluido en el anexo), con el factor de sensibilidad relativo Scofield para $Z=8$, 2.93.
2. La intensidad de la especie O=C en O 1s, fue comparable a C=O en C 1s.
3. La posición de O=C en O 1s fue fijada en 530.8 eV debido a su baja intensidad y al traslape con B.
4. La intensidad de D en O 1s, fue comparable a la suma de las especies B y D en C 1s.
5. Los valores de semianchura a media altura (FWHM) de C y D en O 1s fueron iguales.
6. El FWHM de la especie B y E en O 1s fueron iguales.
7. El FWHM de la especie B tuvo un valor máximo de 1.85 eV.
8. El FWHM de A fue libre.

9. La posición del enlace O-Mn se fijó a 0.15 eV de O-Zn.

10. La intensidad del enlace O-Mn fue relativa a la cantidad de dopaje considerando la suma de las componentes A + B.

11. El FWHM de O-Mn fue igual a O-Zn, y se considera que toda la señal O-Mn es estequiométrica con el fin de considerarla en una sola componente.

El resultado de tomar en cuenta todas esas consideraciones se muestra en la Figura 35, la cual contiene todas las componentes calculadas para la señal O 1s de las películas estudiada (ver Tablas 23-27 del Apéndice C). La Tabla 7 presentan además los porcentajes obtenidos de la señal O-Zn no estequiométrico, calculados en base a las señales de los enlaces O-Mn y O-Zn estequiométricos, revelando un valor máximo para la muestra ZnO:Mn(15:1) dopada con Mn al 3.2 at.%. La Figura 35 (ver Tablas 23-27 del Apéndice C) además revela que las energías de enlace de las componentes O-Mn y O-Zn presenta un decremento conforme incrementa la concentración de Mn en las muestras. Este efecto pudiera explicarse en términos de los valores del valor de electronegatividad del Mn (1.55), el cual al ser inferior al valor de Zn (1.65) presenta una reducción en la energía de enlace con el oxígeno (O-Metal) (Biesinger et al., 2010).

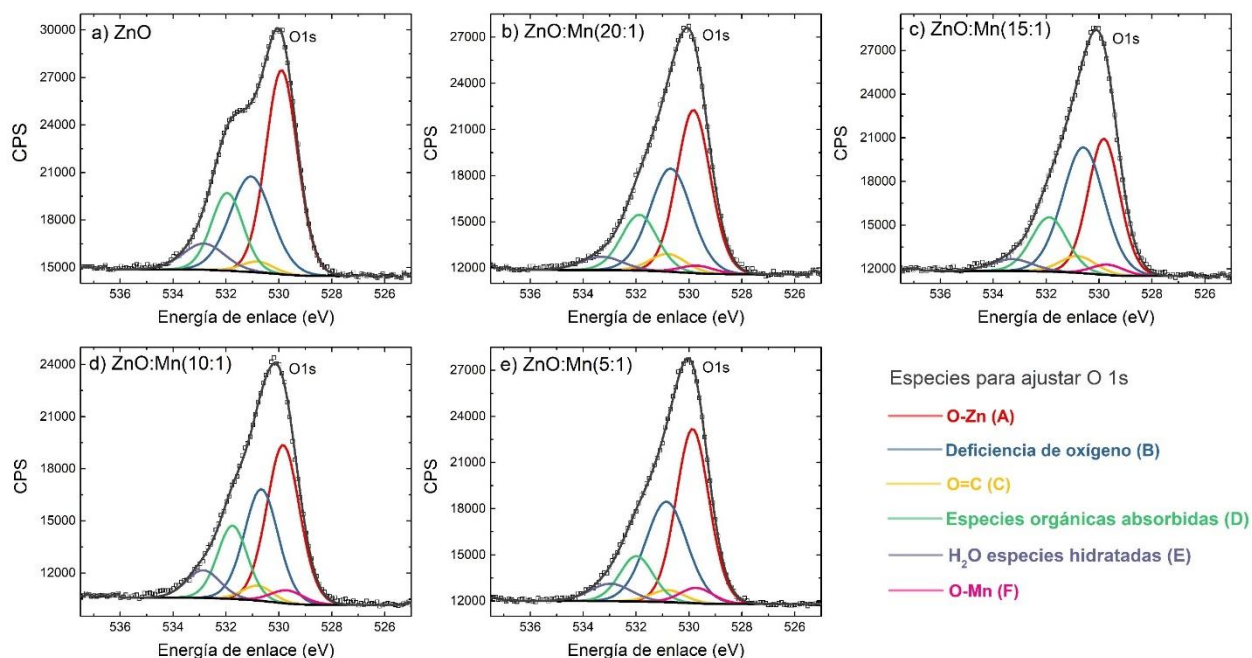


Figura 35 Espectros de alta resolución de la señal O 1s para a) ZnO y ZnO:Mn con las relaciones b) 20:1, c) 15:1, d) 10:1 y e) 5:1.

Tabla 7 Porcentaje de la señal de deficiencia de O₂ con respecto al enlace O-Mn y O-Zn estequiométricos.

Relación de superciclos	ZnO: Mn (%)	O-Zn no estequiométrico (%)
Sin dopar	0	37.99
20:1	2.4	42.70
15:1	3.2	52.96
10:1	4.5	40.18
5:1	4.8	39.90

Las ventanas de alta resolución de la señal Mn 2p se muestran en la Figura 38, la cual revela que dicha señal se encuentra acompañada por dos prominentes señales fotoelectrónicas asociadas a satélites. En la literatura se encuentra que Ghods et al. también observaron este tipo de satélites en películas delgadas de ZnO:Mn crecidas por ALD (Ghods et al., 2020b), aunque no es exclusivo de esta técnica, Ilyas et al. también observaron este tipo de satélites en ZnO:Mn depositado por spin coating (Ilyas et al., 2013).

Tales señales las hemos comparado con la detectada para la muestra ZnO:Mn(5:1) en la Figura 36, en donde la línea azul corresponde a una película de ZnO dopada con Mn al 10% y crecida por spin coating; del reporte de Ilyas et al., la línea verde corresponde a una película de ZnO:Mn sintetizada por ALD; del reporte de Ghods et al., y la línea negra a nuestra película.

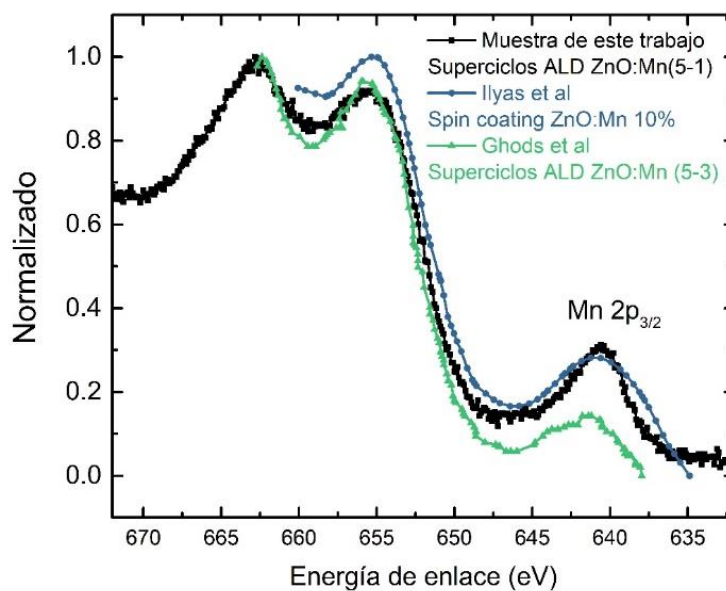


Figura 36 Comparación de los espectros de la ventana de alta resolución de Mn 2p, en negro el espectro ZnO:Mn 5-1 de este trabajo, en azul el de Ilyas et al. sintetizado spin coating y en verde el reportado por Ghods et al. también sintetizado por ALD.

Cabe señalar que en el reporte de Ilyas et al. solo se menciona que a energías altas (650-660 eV) aparecen “satélites de alta energía”. Presentan los espectros con una única concentración de Mn y concluyen que específicamente esa muestra tiene la mayor distribución aleatoria de iones Mn no apareados, lo que condujo a una mayor respuesta paramagnética y los relacionan con la emisión de los niveles profundos en la región visible observada por fotoluminiscencia (Ilyas et al., 2012). Por otro lado, el reporte de Ghods et al. para películas de ZnO:Mn también sintetizadas por el método ALD por superciclos, en una relación 5:3, relacionan la intensidad de tales satélites con la concentración de defectos de oxígeno y con el decremento en el valor de gap de energía.

Los espectros de alta resolución de la señal Mn 2p fueron ajustados tomando en cuenta los siguientes puntos:

1. Los ajustes se hicieron en base al reporte de Eugene S. Ilton et al. quienes determinan el estado de oxidación de Mn en hidróxidos y óxidos (Ilton et al., 2016).
2. Primero se verificaron esos parámetros de ajuste en un espectro de Mn 2p de una película de MnO crecida por ALD. El resultado se muestra en la Figura 37.
3. Se utilizaron los datos de los multipletes, numeradas en el artículo de Ilton del 1 al 8, se utilizaron las mismas distancias entre las componentes, a excepción del multiplete 7, que en nuestro caso se desvió de 6.88 eV a 6 eV.
4. Se utilizó la misma forma de línea para sustraer el fondo (Shirley).

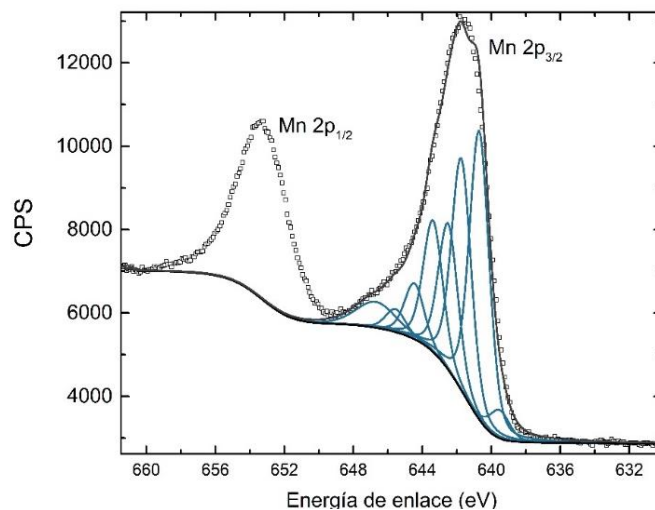


Figura 37 Ajuste de la señal $2p_{3/2}$ del Mn, utilizando los parámetros de ajuste descritos en (Ilton et al., 2016), para Mn^{2+} de una película delgada de MnO crecida por ALD.

Tomando en cuenta tales consideraciones, se realizó ese ajuste para cada uno de los espectros de las muestras dopadas. El resultado se observa en la Figura 38 y los valores de cada componente se presentan en las Tablas 29-32 del Anexo C. Cabe señalar que en nuestros cálculos hemos incluido una componente extra a menor energía, atribuida a MnO hidratado, encontrando que las intensidades de los espectros con las relaciones de crecimiento 20:1, 15:1 y 10:1 fueron similares a las del MnO a excepción de la 5:1. Existe un valor I que relaciona la intensidad de la señal satélite y la intensidad total de la señal, que se obtiene de la siguiente manera:

$$\%I_{satelite} = IMn_{2p_{total}} - (IMn_{2p_{3/2}} + \frac{IMn_{2p_{3/2}}}{2}) \quad (22)$$

El porcentaje de intensidad de cada muestra se presenta en la Tabla 8. La muestra que tiene el mayor porcentaje de satélite con respecto a la señal completa es la ZnO:Mn(5:1). Estos resultados demuestran que el manganeso se incorpora como iones de Mn^{2+} en la red de ZnO.

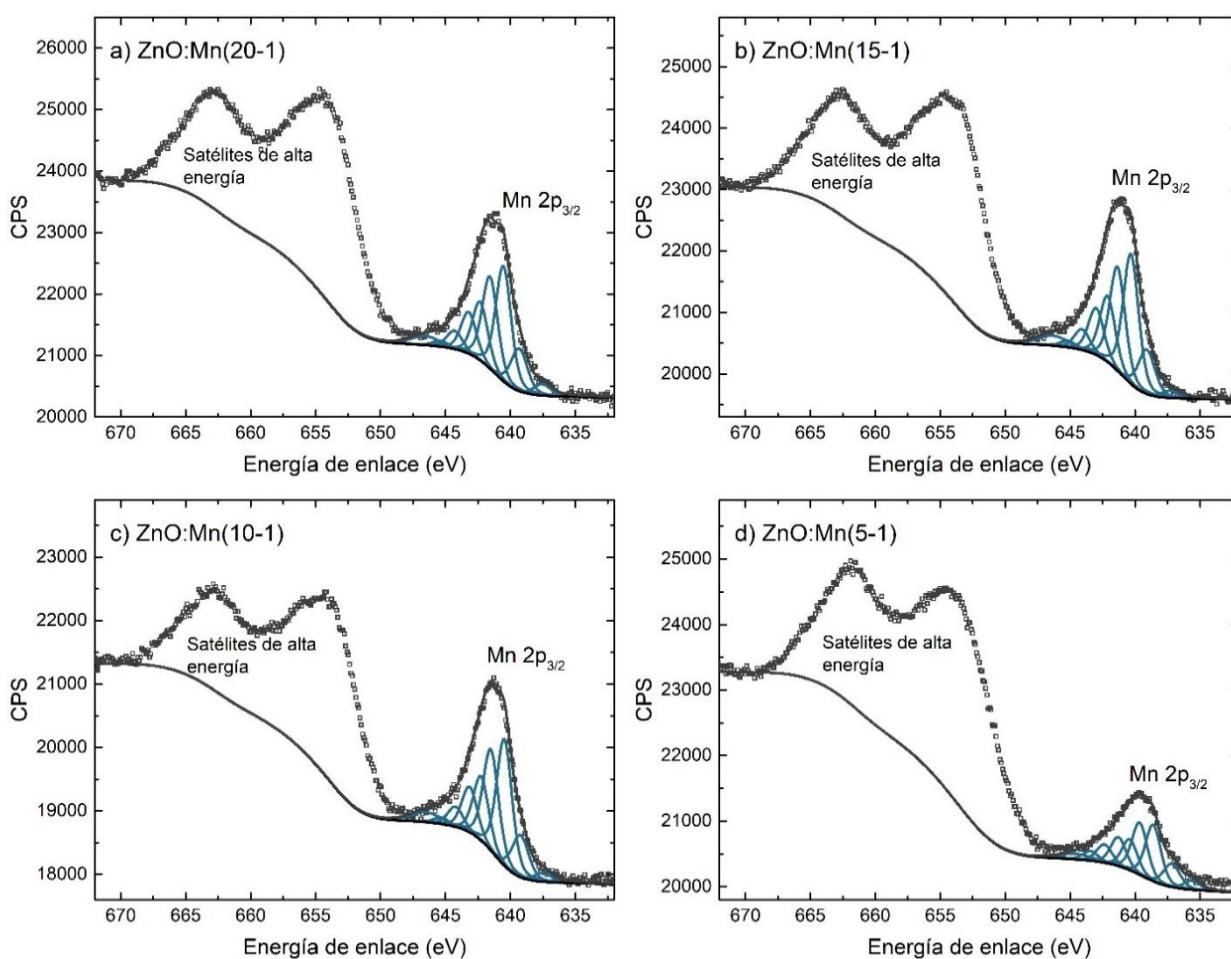


Figura 38 Espectros de la ventana de alta resolución de Mn 2p, en azul las curvas que corresponden a los multipletes asociados al Mn^{2+} , con las relaciones de ciclos a) 20:1, b) 15:1, c) 10:1 y d) 5:1.

Tabla 8 Porcentaje de intensidad correspondiente a los satélites de alta energía en la señal Mn2p_{3/2} para ZnO:Mn ALD.

Relación de superciclos	Mn (%)	%I
20:1	3.2	61.6
15:1	3.8	59.9
10:1	4.5	55.9
5:1	4.8	77.7

Por último, las ventanas de alta resolución de la señal 2p de Zn se muestran en la Figura 39. El pico principal registró una energía de enlace de 1021 eV y su doblete Zn p_{3/2} a 23.11 eV. El Zn tiene la particularidad que el estado metálico y el oxidado se traslapan, y una forma de diferenciarlos es midiendo su espectro Auger. En los resultados obtenidos observamos que la forma del pico no presenta cambios. Además, el ancho de estos se encuentra dentro de los parámetros que se consideran adecuados para suponer que un solo pico compone la totalidad de la señal. La Tabla 9 muestra las posiciones de los picos.

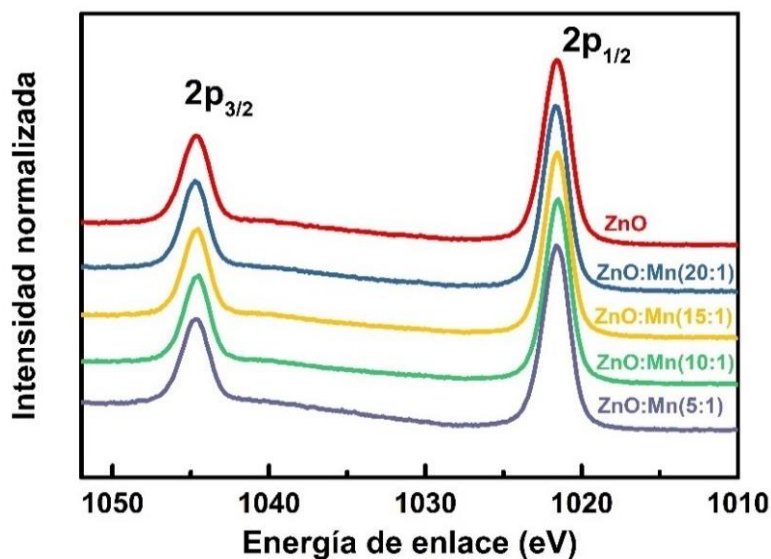


Figura 39 Ventana de alta resolución del Zn [2p], en a) las muestras recién sintetizadas y en b) las tratadas térmicamente a 800 °C, el pico principal en 1021 eV.

Tabla 9 Posiciones de la señal Zn 2p de ZnO y ZnO:Mn ALD.

Relación de superciclos	Mn (%)	Zn 2p _{3/2} Posición (eV)	Zn 2p _{1/2} Posición (eV)
Sin dopar	0	1021.37	1044.45
20:1	2.4	1021.26	1044.34
15:1	3.2	1021.23	1044.31
10:1	4.5	1021.31	1044.39
5:1	4.8	1021.34	1044.42

4.2.2 Propiedades cristalinas

La información sobre la calidad cristalina se obtuvo a través de medidas de difracción de rayos-X. El equipo utilizado fue AERIS (Malvern Panalytical) con radiación de Cu $K\alpha=0.15406$. Los espectros adquiridos se presentan en la Figura 40, revelando una estructura cristalina tipo wurtzita en todas las muestras sin la presencia de fases relacionadas a la formación de MnO. En todas las muestras predominó la orientación (100).

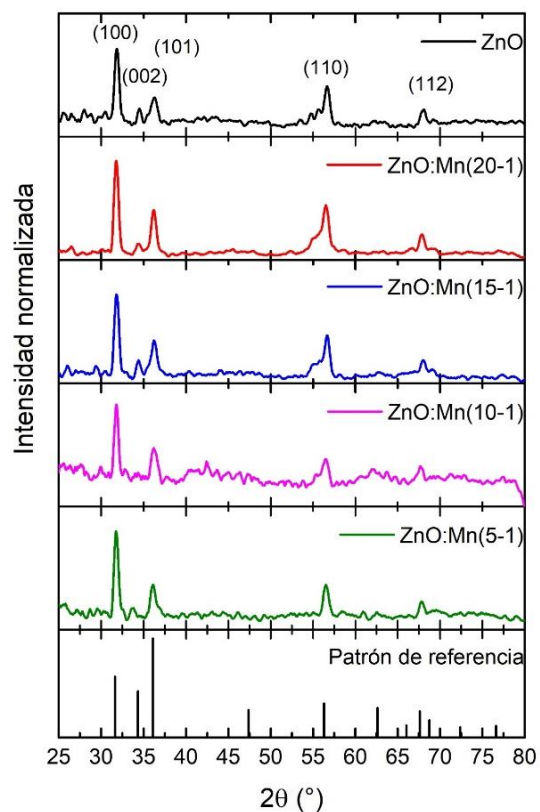


Figura 40 Patrones de XRD de las muestras recién sintetizadas, comparadas con el patrón de referencia JCPDS 043-0002.

El espacio interplanar y el tamaño de grano, calculado a partir de los patrones de difracción, se obtuvieron usando la ley de Bragg (23) y la ley de Scherrer (24):

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (23)$$

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (24)$$

Donde n es el orden de difracción que es 1, D es el tamaño del grano, K es la constante de Scherrer cuyo valor es 0.9, λ es 0.15406 nm, que es la longitud de onda de la fuente de rayos-X, β es el ancho medio en radianes y θ es la posición del pico en radianes.

Los parámetros de red, a , b , y c , se calcularon también a partir de los datos que se obtienen de la identificación de los planos cristalográficos y de la fórmula del espacio interplanar para una celda hexagona

identificación hexagonal:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (25)$$

Donde h , k , y l son los índices de Miller y a , c son los parámetros de la red, en redes hexagonales parámetro b es igual que a ; y por último d es el espacio interplanar que se rige por la Ley de Bragg. Las constantes cristalográficas obtenidas se muestran en la Tabla 9.

Tabla 10 Parámetros de la difracción de rayos X de películas delgadas ZnO y ZnO:Mn.

Muestra	Sistema cristalino	Grupo espacial	a=b (Å) ±0.00032	c (Å) ±0.00009	Tamaño del cristal (nm)
ZnO	Hexagonal	<i>P63mc</i>	3.24246	5.19255	15.6
ZnO:Zr(20:1)	Hexagonal	<i>P63mc</i>	3.24881	5.20308	13.1
ZnO:Zr(15:1)	Hexagonal	<i>P63mc</i>	3.24471	5.20710	14.1
ZnO:Zr(10:1)	Hexagonal	<i>P63mc</i>	3.24769	5.20986	15.4
ZnO:Zr(5:1)	Hexagonal	<i>P63mc</i>	3.24968	5.29614	17.2

Al comparar nuestros resultados con los reportados en otras películas de ZnO dopado con Mn sintetizadas por ALD, que se muestran en la Figura 41, observamos que en los espectros a) y b) la orientación también es la (100). Por otro lado, el trabajo de Ghods et al. mostrado en la Figura 41 c) calculan los parámetros cristalinos y observan que los valores aumentan al ingresar el Mn en la red; en los parámetros de este trabajo de tesis se observa un comportamiento similar y se atribuye a la incorporación de Mn^{2+} como

impureza sustitucional, ya que su radio iónico (0.91 Å) es ligeramente mayor al de Zn (0.83 Å) (Ghods et al., 2020b).

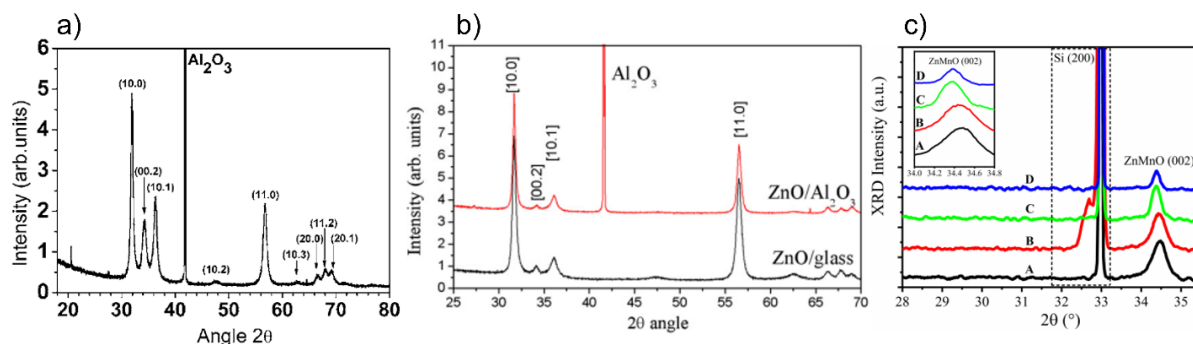


Figura 41 Comparación de espectros de XRD de películas de ZnO:Mn crecidas por ALD reportados en trabajos previos; en a) Wójcik et al. 2006, b) M. I. Lukaszewicz et al. 2012 y en c) por Ghods et al. 2020.

4.2.3 Propiedades ópticas

Transparencia

La Figura 42, muestra los resultados de la espectroscopía óptica en el rango UV-Vis, donde observamos en a) que todas las muestras tienen una transmitancia mayor al 80%. En la Figura 42 las flechas resaltan el comportamiento de las curvas, revelando que al aumentar la proporción de manganeso disminuye la transmitancia. Este comportamiento en películas delgadas de ZnO:Mn crecidas por ALD fue reportado en 2020 por Ghods et al. y observaron que al incrementar el número de ciclos de Mn en proporción al número de ciclos de ZnO la transmitancia disminuye (Ghods et al., 2020b). Para otras técnicas de crecimiento de películas de ZnO se ha reportado que la transmitancia es menor. Por ejemplo, mediante spin coating el valor máximo es del 68 % para una concentración del 7 % de Mn (Amari et al., 2020). Mediante la técnica de depósito por spray químico del 80 % cuando se dopa al 5 % (Shinde et al., 2006). Por otro lado, también se ha observado que el espesor influye en el decremento del porcentaje de transmitancia. Así, H. Zhang et al. reportan que fijando una concentración de Mn del 5 % en películas crecidas mediante sputtering y variando el espesor, pasaron del 92 % de transmitancia en películas de 144 nm, a 78 % en películas de 783 nm (Zhang et al., 2010). Ahora bien, dado que las películas de este trabajo de tesis tienen espesores similares entre sí podemos atribuir que la disminución de la transmitancia se debe a la variación de la concentración de Mn. En la Figura 42 b) se muestra la relación Tauc para calcular la energía de banda

prohibida, y se observa que al aumentar el porcentaje de manganeso aumenta la energía de banda prohibida. En películas crecidas por ALD el aumento o disminución de la energía del gap, tiene que ver con el diseño de los superciclos, por ejemplo, Ghods et al. diseñaron super ciclos para mostrar un aumento de la energía de gap con respecto a la concentración de Mn (Ghods et al., 2020b), hasta un valor máximo por decrecer conforme incrementa la concentración de Mn. Además, atribuyen a que el cambio en la energía de banda prohibida de ZnO:Mn se debe principalmente a los siguientes dos factores: 1) transición de transferencia de carga entre el borde de la banda de ZnO y los niveles de ionización del donante y aceptor relacionados con Mn, y 2) transiciones interconfiguracionales de iones Mn^{2+} . En general, se puede concluir que la tendencia decreciente o creciente de la energía de banda prohibida en películas delgadas de ZnO dopadas con Mn depende en gran medida de la naturaleza de la técnica de crecimiento, además de otros parámetros relacionados con el depósito.

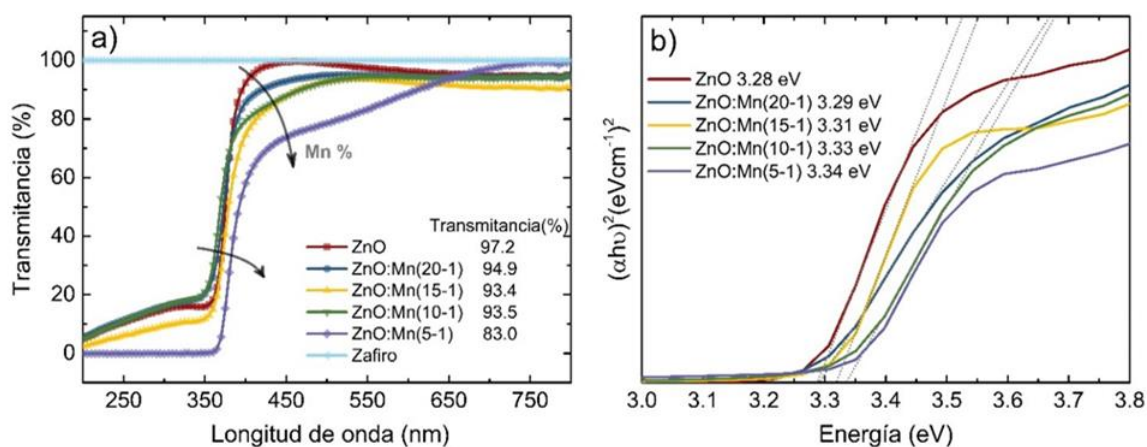


Figura 42 En a) los resultados de transmitancia UV-Vis del ZnO y el ZnO dopado con Mn comparados con el zafiro. En b) se compara la representación de T_{auc} , α^2 versus la energía; para cada muestra aparecen valores para cada muestra, α calculados a partir de los datos de absorbancia.

Luminiscencia

En la Figura 43 se muestran los espectros de CL de las películas ZnO y ZnO:Mn medidos a temperatura ambiente. En a) se puede observar el cambio de la intensidad de la señal CL entre las muestras estudiadas con diferentes concentraciones de Mn. Es interesante hacer notar que en estudios previos se resaltan las diferencias en intensidad de luminiscencia respecto a la concentración de Mn. Jin Z et al. observaron un efecto de extinción de la señal de luminiscencia en nanopartículas de ZnO debido a la introducción de Mn (Jin et al., 2003); contrario a lo que observamos en las películas de este trabajo de tesis, en donde en general observamos un aumento en la intensidad de CL. La Figura 43 b)-f) muestra las componentes

calculadas para los espectros de las muestras de ZnO y ZnO:Mn, compuestas por la emisión del borde de banda del ZnO de 3.2 eV, la emisión azul centrada en 2.67 eV que hemos atribuido a V_o presentes en la intercara ZnO/SnO₂, y una emisión naranja muy débil centrada en 1.92 eV que aumenta en intensidad conforme aumenta la proporción de Mn. Sobre esta última emisión Krishnaswamy et al. han asignado su origen en nanopartículas de ZnO:Mn a transiciones 3d-3d de electrones asociados al ion Mn²⁺, el cual está presente en nuestras películas según lo revelado por las medidas de XPS. La Figura 43a además revela que al agregar Mn en las películas de ZnO la emisión asociada a defectos (centrada 2.67 eV) aumenta en intensidad, observando una intensidad máxima para la muestra ZnO:Mn(15:1), dopada con Mn al 3.2 at.%. Estos resultados corresponden con los reportados por Ma y Wang, quienes han propuesto que el incremento de la banda azul del ZnO debido a la impurificación con Mn se debe al incremento de las interacciones de intercambio de un sistema de espín de corto alcance (Ma & Wang, 2011).

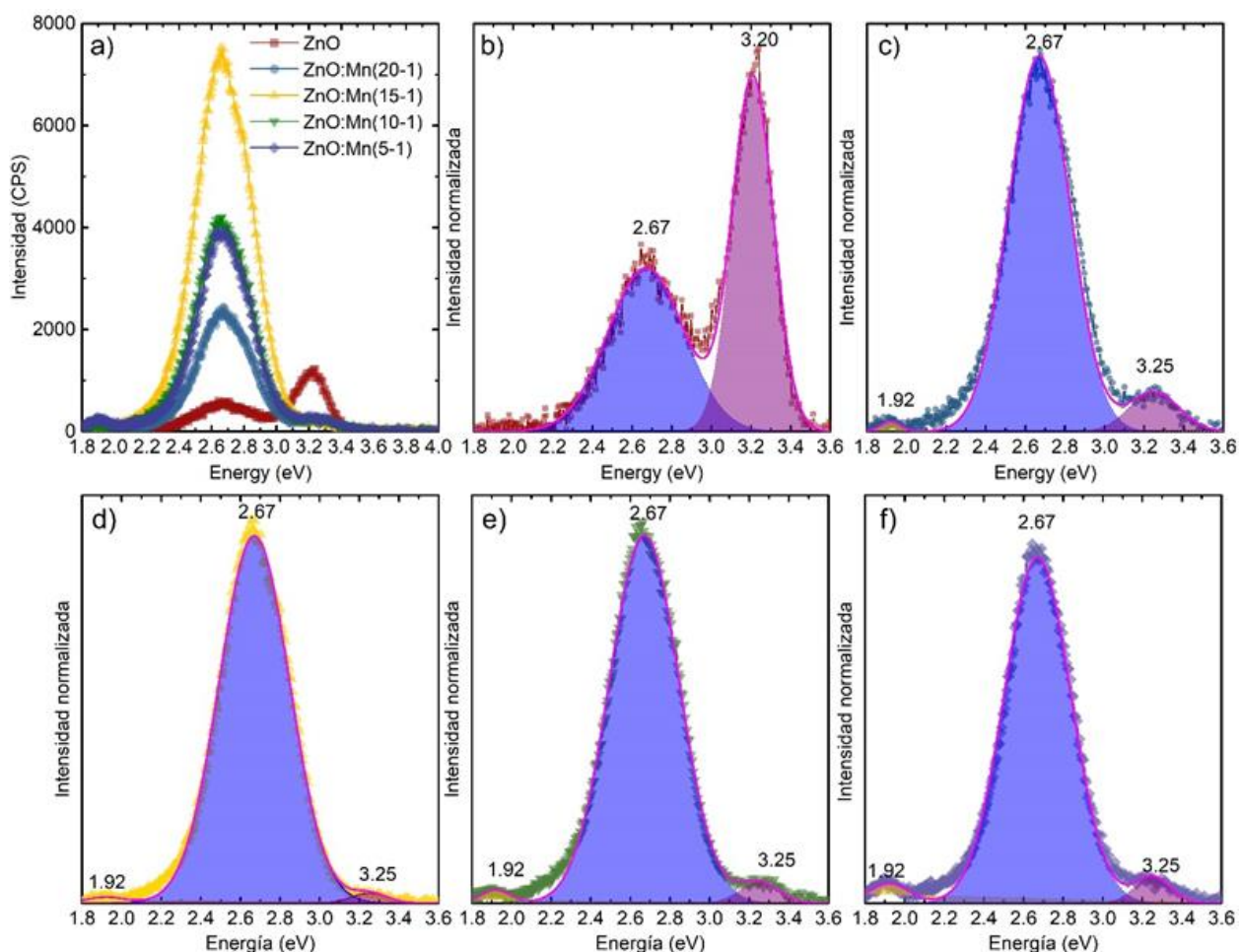


Figura 43 Se muestra en a) la comparación de los espectros CL de todas las muestras medidas en las mismas condiciones. Los espectros se normalizaron y deconvolucionaron para observar mejor los componentes de cada muestra. En b) el espectro ZnO sin dopar, en c) ZnO:Mn(20:1), en d) ZnO:Mn(15:1), en e) ZnO:Mn(10:1) y f) ZnO:Mn(5:1).

Elipsometría

A comienzos de los 60s se reportaron resultados de estudios de reflexión óptica de ZnO. Este material mostró la presencia de una estructura excitónica en el espectro óptico cerca del borde de la banda directa. En años recientes, el estudio del cambio de polarización se ha aplicado sobre todo en medidas sobre películas, aunque la mayoría de ellos se han realizado en el material sin dopar. El trabajo de Ghods et al. es el único trabajo de ZnO:Mn crecido por ALD donde utilizan elipsometría (Ghods et al., 2020b). Sin embargo, utilizan la técnica solo para medir el espesor de las películas y no se mencionan las propiedades ópticas. En este trabajo de tesis se propuso el modelo óptico y se ajustaron los datos para, además de comprobar el espesor, determinar las propiedades ópticas. En la Figura 44 se muestra el modelo óptico usado en el análisis SE, constituido por un sustrato infinito de Si (100), la capa de SiO₂ térmico con el espesor de ~300 nm, la capa de ZnO o ZnO:Mn y una capa de rugosidad superficial.

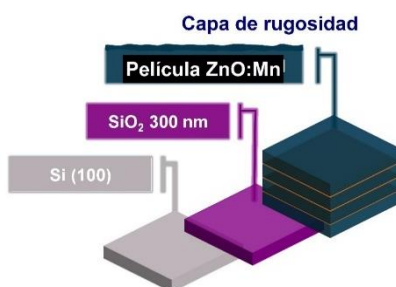


Figura 44 Modelo óptico propuesto para realizar el ajuste elipsométrico. El sustrato, la capa de óxido térmico, la capa activa de ZnO o ZnO:Mn y por último la capa superficial de rugosidad.

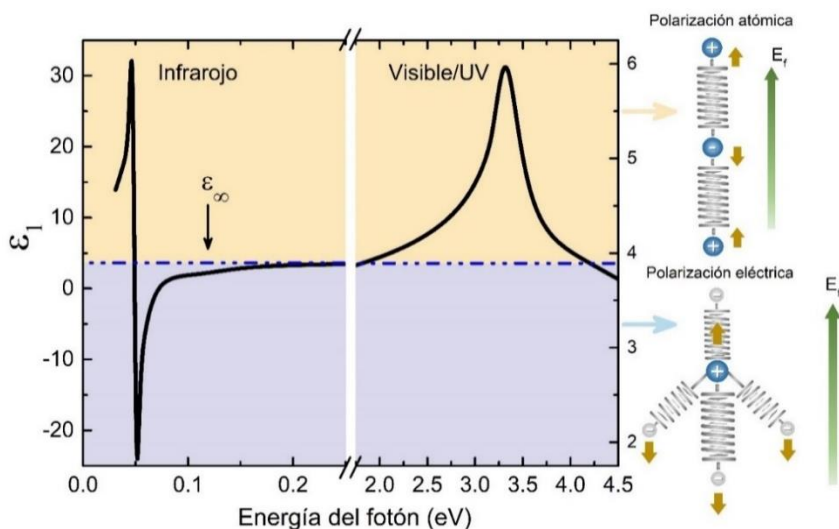


Figura 45 Parte real de la función dieléctrica en las regiones infrarroja y visible/UV. También se muestra ϵ_{∞} la constante dieléctrica a alta frecuencia. Las polarizaciones dieléctricas (atómica y eléctrica) inducidas por el campo eléctrico de la luz también se ilustran. En la región color naranja gobiernan las polarizaciones atómicas y en azul gobiernan las polarizaciones eléctricas (Fujiwara, 2007).

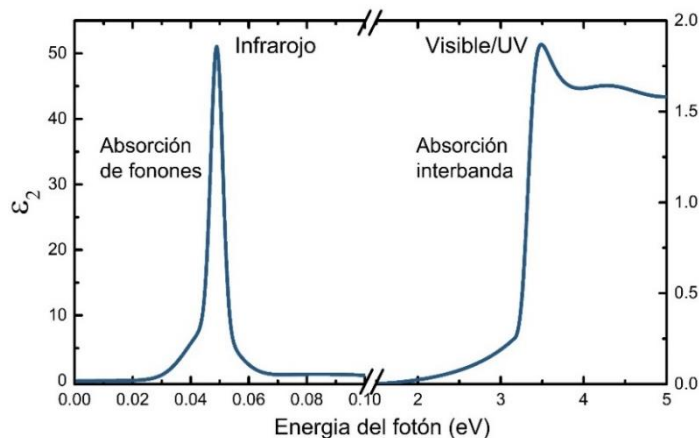


Figura 46 Parte imaginaria de la función dieléctrica en las regiones infrarroja y visible/UV.

Para las muestras ZnO:Mn se realizaron medidas para obtener espectros con información sobre los distintos tipos de absorciones. En la Figura 45 y Figura 46 se ilustran la parte real ϵ_1 y la parte imaginaria ϵ_2 de la función dieléctrica en la región del infrarrojo y del visible/UV. La parte real y la parte imaginaria muestran cambios complicados, las variaciones se pueden medir con base al cambio de la polarización. Cuando la luz avanza hacia un medio, las cargas positivas y negativas en el medio reciben fuerzas eléctricas en la dirección opuesta al campo eléctrico de la luz incidente (E_f) (Fujiwara, 2007).

En la Figura 47 se muestra la parte real de la función dieléctrica en la región de baja energía o IR en a) y en b) la región UV-Visible de las muestras ZnO y las dopadas ZnO:Mn depositadas sobre Si. Observamos que la muestra sin dopar es la única que la función dieléctrica real tiene valores negativos, en el rango de baja energía, eso implica que es la única en la que hay una contribución grande de electrones libres, indicando que esa muestra es conductora. En la parte imaginaria de la función dieléctrica inciso c) se observa que la línea negra, correspondiente al ZnO, tiene una intensidad mayor de absorción atribuida a la concentración de portadores de carga libre.

En la Figura 48 muestra los espectros de la parte real de la función dieléctrica en la región IR de las muestras sobre SiO_2 , y se observa que no solo la muestra sin dopar es conductora, sino también las muestras ZnO:Mn(15:1) y ZnO:Mn(5:1). La conductividad en películas y en muestras en bulto de ZnO normalmente es muy baja (Ashkenov et al., 2003), así que resulta interesante observar un comportamiento conductor. En el inciso b) se observa la misma tendencia que en el inciso b) de la Figura 47, es decir al incrementar el porcentaje de Mn el máximo del pico disminuye y hay un corrimiento hacia

mayores energías. En la parte imaginaria de la función dieléctrica destacan en intensidad de absorción las muestras ZnO, ZnO:Mn(15:1) y ZnO:Mn(5:1).

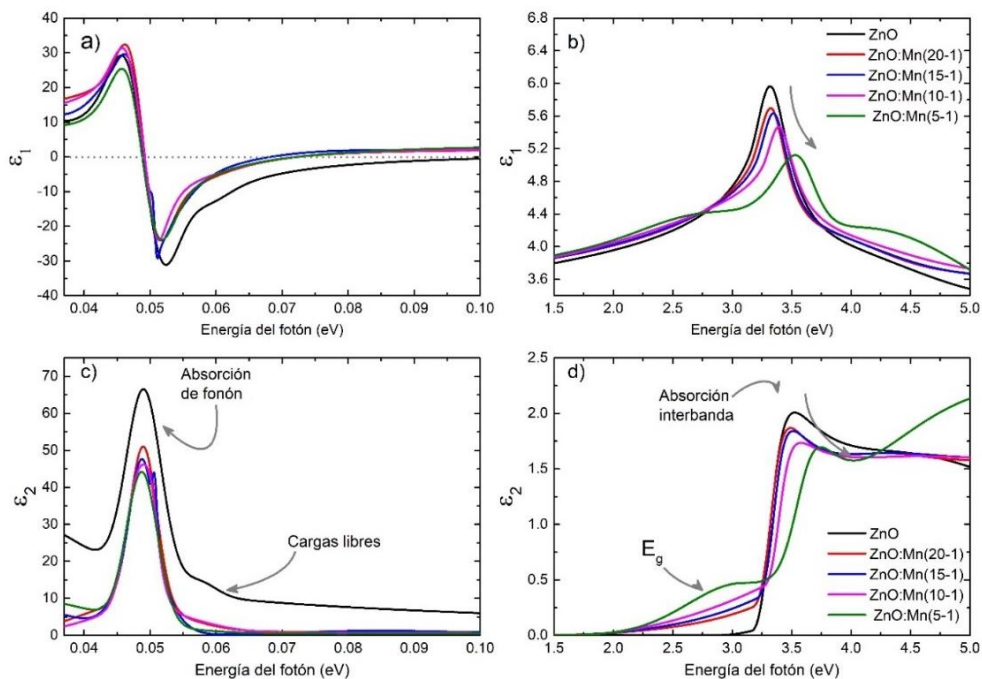


Figura 47 En a) y b) parte real en c) y d) parte imaginaria de la función dieléctrica de las muestras depositadas sobre Si, dividida en dos regiones en a) a baja energía, es decir longitud de onda en la región IR, y en b) la región visible/UV.

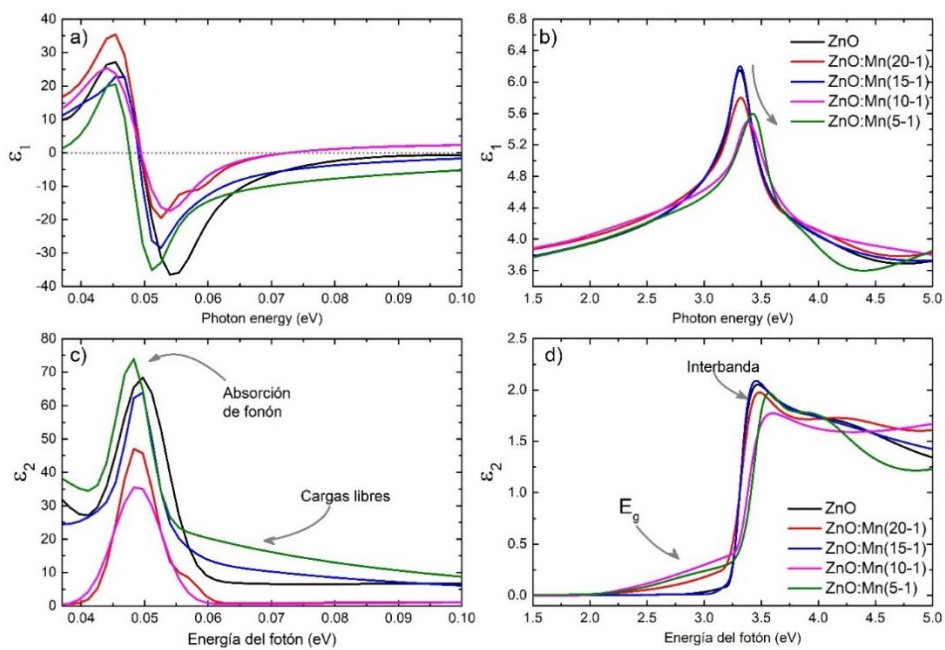


Figura 48 En a) y b) parte real en c) y d) parte imaginaria de la función dieléctrica de las muestras depositadas sobre SiO₂, dividida en dos regiones en a) a baja energía, es decir longitud de onda en la región IR, y en b) la región visible/UV.

En el trabajo de Ashkenov et al. estudiaron la función dieléctrica y los modos fonónicos de películas de ZnO con espesor de 1400 nm, pero su estudio se limita a la región UV-visible; P. Uprety et al. sí realizaron estudios en longitudes de onda grandes en películas de ZnO dopadas con H y en películas de ZnO dopadas con Al, en la región de 0.035 a 0.75 eV que corresponde a la zona de la absorción fonónica o de cargas libres; describen cada oscilador que utilizaron para poder modelar la función dieléctrica no solo en la región IR sino en toda la región desde 0.4 meV hasta 5.89 eV. En la Figura 49 se muestra la comparación de estas dos referencias y la muestra de este trabajo ZnO:Mn(5:1).

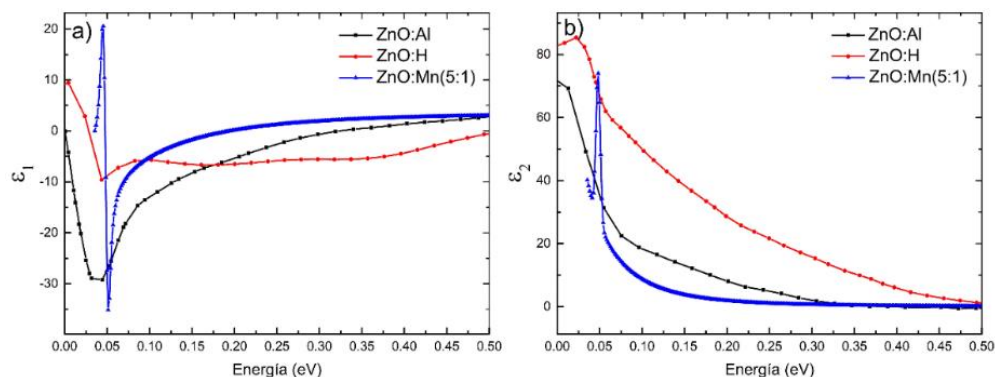


Figura 49 Comparación de la función dieléctrica real a) e imaginaria b) en la región IR de películas reportadas en la literatura; en negro ZnO:Al (Uprety et al., 2017), en rojo ZnO:H (Uprety et al., 2018) y en azul nuestra muestra ZnO:Mn(5:1).

La Figura 50 muestra la representación Tauc para calcular la energía de gap, los valores de estos se muestran en cada gráfica al lado de las etiquetas, en el inciso a) se encuentran los datos de las muestras crecidas sobre Si y las crecidas sobre SiO₂ en el inciso b). En ambos casos se observa un aumento en la energía de gap conforme aumenta el Mn, prácticamente con los mismos valores a excepción de la muestra ZnO:Mn(5:1) que llega a 3.44 eV crecida sobre Si y 3.38 eV cuando se crece en SiO₂.

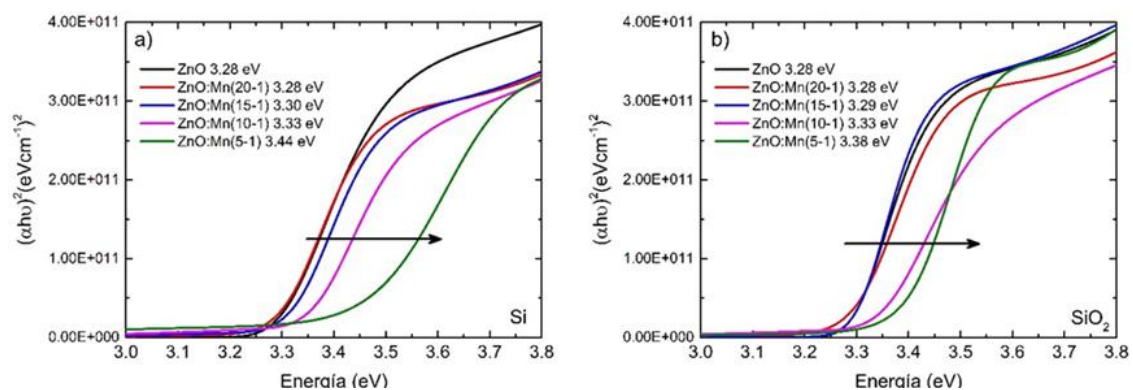


Figura 50 Representación Tauc de las películas ZnO:Mn sobre distintos sustratos, en a) sobre Si, y en b) SiO₂. En las etiquetas aparece el valor de la energía de banda prohibida para cada muestra.

4.2.4 Propiedades electrónicas

Parámetros del modelo óptico

Al incluir los datos de elipsometría IR se consigue extender el rango de longitudes de onda pero los valores de las constantes ópticas no variaron de forma importante. Se obtiene una función de dispersión única para todo el rango, UV, vis, NIR e IR. Del oscilador de Drude introducido se obtuvieron los valores electrónicos. En la Figura 51 se muestra el valor de la resistividad en función del porcentaje de Mn de las muestras que sí presentaron un comportamiento conductor ZnO, ZnO:Mn(15:1) y ZnO:Mn(5:1). Como se puede observar los parámetros obtenidos por el modelo óptico son cercanos y en el mismo rango que los medidos por efecto Hall, lo que valida el ajuste realizado. Este tipo de comparaciones también se han realizado en películas de ZnO:Al (Uprety et al., 2017), con una única concentración de 2 % de Al; ellos reportan que estas correlaciones tienen un error suficientemente bajo y reflejan con precisión las propiedades del material. Por otro lado, también se calculó la energía de plasma obtenida de la función dieléctrica y en la Figura 52 se muestra esa energía, en función de la concentración de portadores de carga libre.

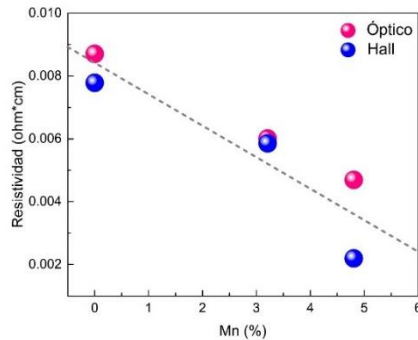


Figura 51 Comparación de la resistividad, en función del porcentaje de Mn, mediante técnicas eléctricas y ópticas.

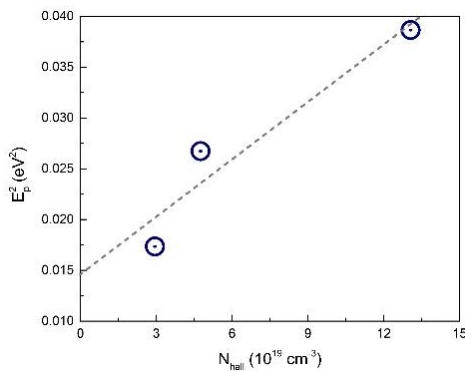


Figura 52. E_p^2 en función de la concentración de portadores medido por efecto Hall de las muestras ZnO, ZnO:Mn(15:1) y ZnO:Mn(5:1).

Homogeneidad electrónica de la superficie

En la Figura 53 se muestran medidas representativas de topografía, a), b), c) y d), en zonas de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, y de los mapas de la diferencia de potencial de contacto de esas mismas zonas e), f), g) y h) de las muestras ZnO:Mn(20:1), ZnO:Mn(15:1), ZnO:Mn(10:1) y ZnO:Mn(5:1), respectivamente, obtenidas mediante AFM (modo PeakForce Tapping) y KPFM. Todas las medidas fueron realizadas con una punta de función trabajo de 5.669 eV, calibradas con una muestra referencia de oro. La escala en la que se encuentran los valores de las imágenes de potencial no es grande. Por lo tanto, vemos que la homogeneidad en las películas es alta. Además, en la Figura 54 se observa que la distribución del potencial de todas las muestras se puede ajustar con una sola curva gaussiana. Si esta tuviera regiones heterogéneas en la distribución se observarían más picos.

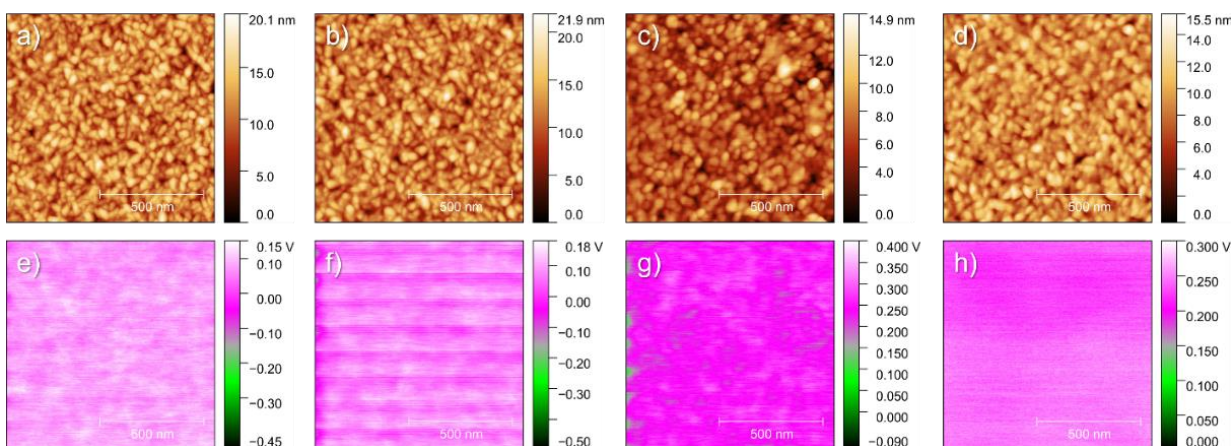


Figura 53 Topografía representativa de las muestras ZnO:Mn de un área de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ en a) ZnO:Mn(20:1), b) ZnO:Mn(15:1), c) ZnO:Mn(10:1) y d) ZnO:Mn(5:1). En la parte inferior se muestran los mapas de la diferencia de potencial de contacto para e) ZnO:Mn(20:1), f) ZnO:Mn(15:1), g) ZnO:Mn(10:1) y h) ZnO:Mn(5:1).

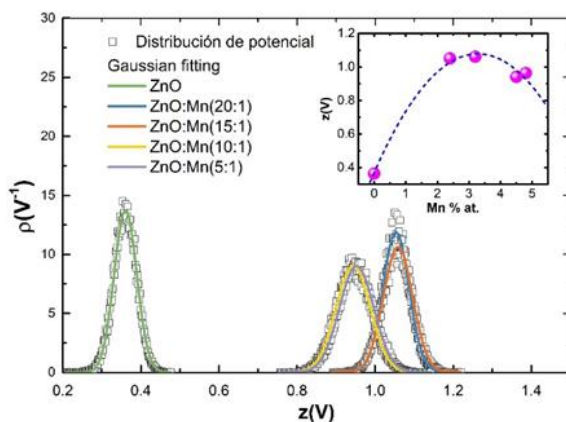


Figura 54 Distribución de potencial medido experimentalmente mediante KPFM representados por los cuadrados, los ajustes gaussianos de cada curva en líneas continuas. En la figura insertada se grafica ese valor en función del porcentaje de Mn de las muestras.

Una vez obtenidos el valor de la función trabajo para la punta y el potencial de cada muestra podemos determinar los valores de la función trabajo, utilizando la ecuación (8) ($W_s = W_t - V_{CPD}$). Estos valores fueron 5.589 eV para la muestra sin dopar, 4.409 eV para la muestra ZnO:Mn(20:1), 4.397 eV para la muestra ZnO:Mn(15:1), 4.459 eV para la muestra ZnO:Mn(10:1) y, finalmente 4.467 para ZnO:Mn(5:1). Estos valores se muestran en la Figura 55 con esferas magentas, la línea punteada es un ajuste polinomial con fines ilustrativos, destacando que al dopar los valores de la función trabajo son menores que la muestra sin dopar, y que hay un ligero aumento al incrementar el porcentaje de Mn. Estos valores son parecidos a los reportados en ZnO:Al, ZnO:Cu y ZnO:Co (A. Kumar et al., 2012; Wong et al., 2010).

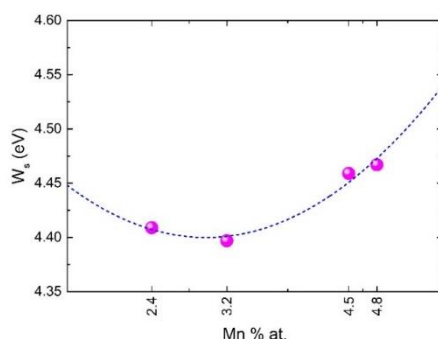


Figura 55 Valores de la función trabajo W_s de las muestras ZnO:Mn con respecto a las distintas concentraciones de Mn.

En estas películas se realizaron experimentos de polarización eléctrica apoyados con la técnica KPFM. Después de medir el potencial de superficie, las muestras fueron polarizadas utilizando una técnica de contacto intermitente (Peak Force Tapping) para minimizar su deformación mecánica con una diferencia de potencial (bias) entre la punta y la superficie. Después de la polarización se volvió a medir el potencial de superficie y se observó el efecto de la polarización permanente.

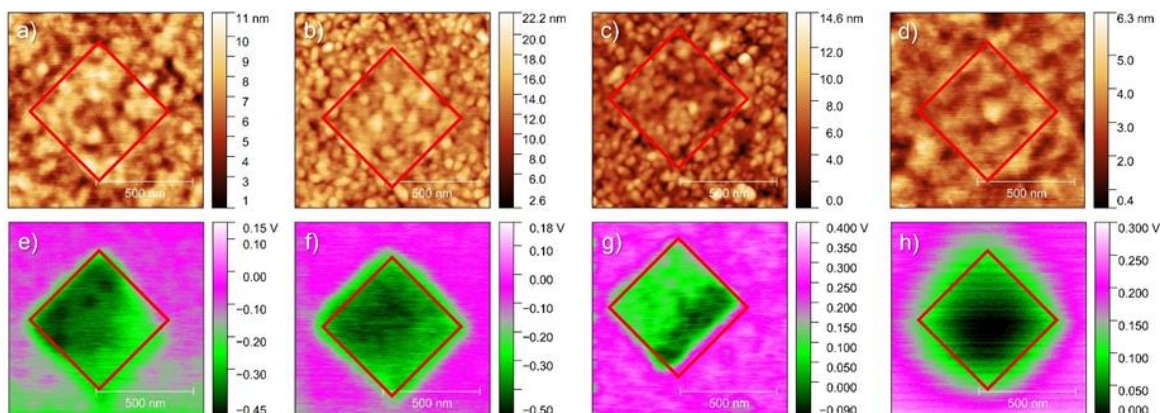


Figura 56 Polarización de las muestras a) ZnO:Mn(20-1), b) ZnO:Mn(15-1), c) ZnO:Mn(10-1) y e) ZnO:Mn(5-1).

En la Figura 56 se observa en la parte superior la topografía y en la parte inferior el potencial de la superficie después de realizar la polarización. Cuando un material permanece polarizado después de apagar el voltaje o bias se dice que es ferroeléctrico. En el caso de nuestras películas todas presentaron esta propiedad. Si bien, se habían reportado curvas de ferroelectricidad en el ZnO dopado con Cu, Co, Li, Mg y V (Goel & Kumar, 2020; Kumar et al., 2012; Onodera et al., 1996; Srinet et al., 2014; Y. C. Yang et al., 2008), la técnica de KPFM se ha utilizado para caracterizar a ZnO:Co y ZnO:Cu (D'Agostino et al., 2017; Kumar et al., 2012; Wong et al., 2010; Xiao et al., 2017). En estos trabajos presentan polarizaciones con voltajes positivos y negativos, y explican que la asimetría electrónica en los tetraedros que forman la red del ZnO es la principal causa de la ferroelectricidad. Al dopar y crear vacancias éstas interactúan con la punta y la polarización electrónica incrementa.

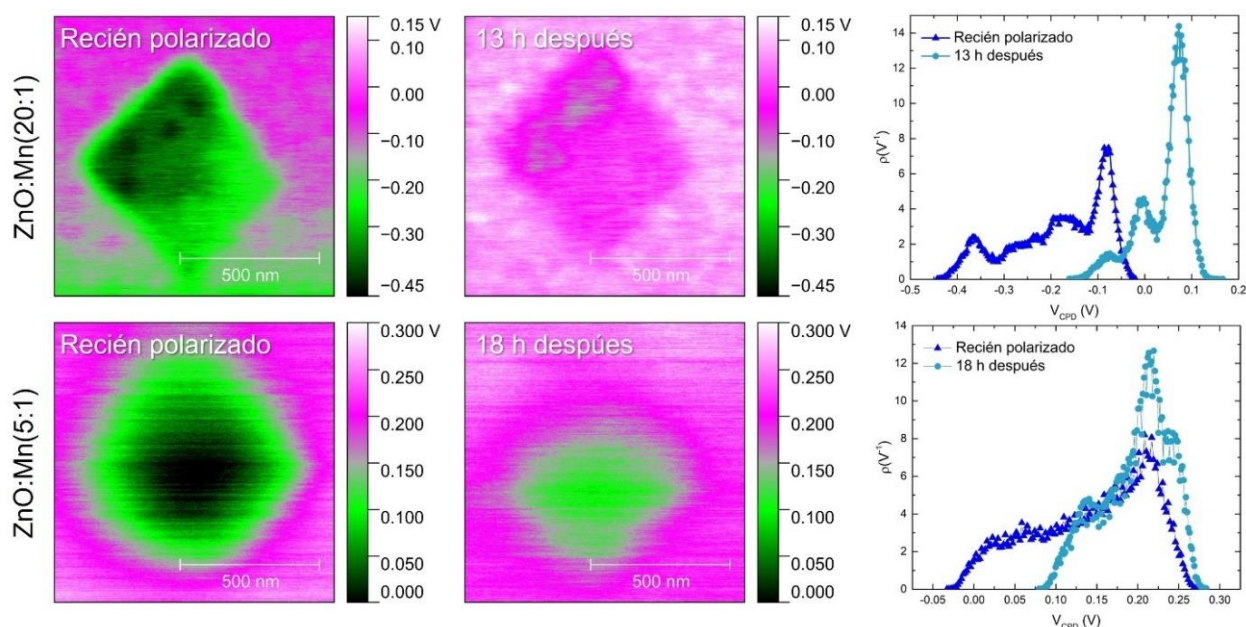


Figura 57 Potencial de superficie de las muestras inmediatamente después de la polarización, y en la siguiente columna después de más de 12 horas, por último, se compara la distribución de potencial de esas dos medidas. En la fila superior medidas de la muestra ZnO:Mn(20:1) y en la parte inferior ZnO:Mn(5:1).

Por último, la ferroelectricidad en películas dopadas de ZnO es un parámetro importante para aumentar su respuesta piezoeléctrica. Esta naturaleza piezoeléctrica ha sido estudiada en el ZnO, sin dopar y dopado con Mn, Li, Va y Co, a través de medidas en piezómetros (D'Agostino et al., 2017; Onodera et al., 1996; J. Wang et al., 2008; Y. C. Yang et al., 2008). Sin embargo, las técnicas de sonda de barrido, como la de KPFM proporcionan datos no solo de la piezorespuesta sino, como ya se mostró en las figuras anteriores, de la polarización. En la Figura 58 se muestra el efecto de polarizar con diferentes voltajes junto con el efecto de polarizar sólo con la aplicación de fuerza (al centro, a través de la técnica de AFM de contacto). Además,

en la Figura 58 e) se muestra la deformación de la película después de la polarización. El cambio en polarización y deformación que se produjo en la zona central comprueba la piezoelectricidad de la película y es una medida preliminar. Este trabajo se complementará con la investigación de la distribución espacial del elemento de matriz d33 piezoeléctrica, que mide el desplazamiento del material en dos direcciones normales a la dirección del campo eléctrico aplicado mediante la técnica de microscopía de fuerza piezoeléctrica PFM.

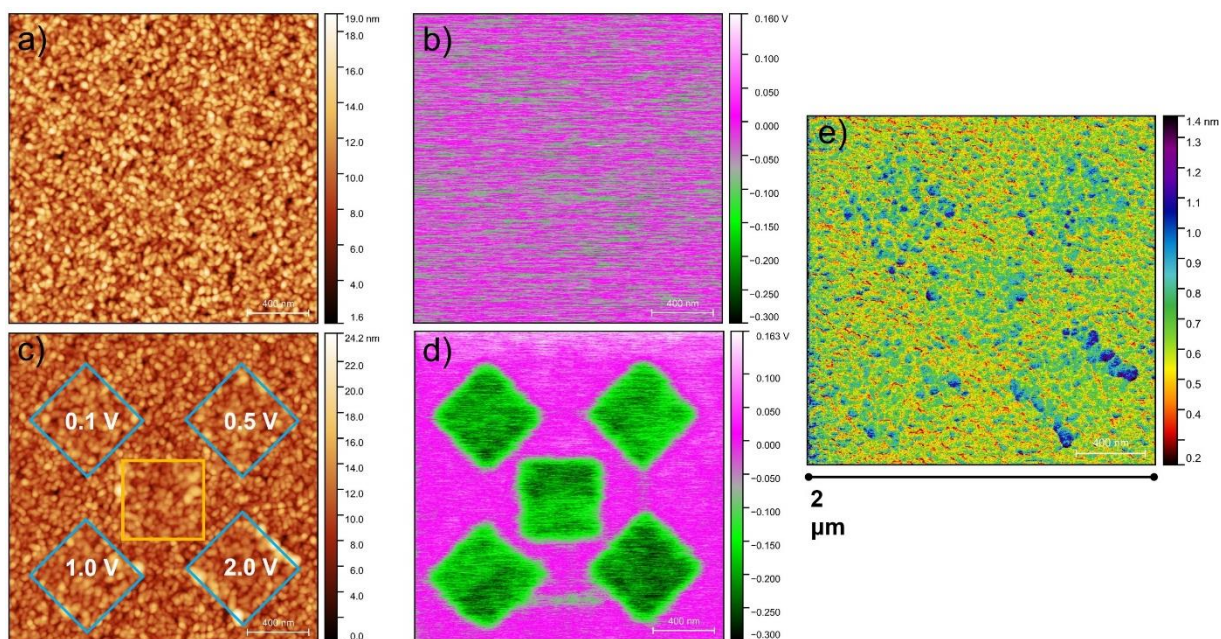


Figura 58 Se muestra a) la medida de morfología y b) potencial de superficie antes de la polarización. En c) se muestran las zonas polarizadas y los distintos voltajes aplicados, además en el recuadro amarillo la zona donde se aplicó una fuerza mecánica sin potencial. En d) se observa el potencial después de la polarización y el cambio producido por la tensión mecánica en la región central. La deformación producida después de la polarización se muestra en e).

Capítulo 5. Conclusiones

Se comprobó que los defectos puntuales introducidos por los dopantes Mn y Zr, participan activamente modificando las propiedades ópticas y electrónicas del ZnO. También se comprobó que la técnica ALD es adecuada para sintetizar películas delgadas de ZnO dopadas con Zr y Mn sin fases secundarias provocadas por los dopantes y con un alto control del espesor, además de ser una técnica con alta reproducibilidad. La temperatura de depósito fue idónea para sintetizar películas homogéneas y policristalinas. Con el diseño adecuado de superciclos se obtuvieron películas de 100 nm, pero distintas concentraciones de dopante, menores al 5 % en todos los casos. Mediante XRD se comprobó que las películas de ZnO, ZnO:Zr, y ZnO:Mn mostraron una red cristalina tipo wurtzita sin la formación de fases asociadas a óxidos de zirconio o de manganeso. Los estudios de XPS mostraron además que el Zr y el Mn se incorporaron en la red de ZnO sustituyendo a los iones de Zn, mostrando estados de valencia Zr^{4+} y Mn^{2+} . Las mediciones de transmitancia óptica mostraron que el dopaje disminuye la transparencia de las películas, de un 97 % en las muestras no dopadas, hasta un 73 % cuando se dopa con Zr y un 83 % cuando se dopa con Mn. En ambos casos la transparencia es alta, pero las muestras dopadas con Mn pueden tener mayor potencial en aplicaciones como óxidos transparentes. El dopaje de ZnO con impurezas de Zr y Mn introduce vacantes de oxígeno en la red y en la intercara ZnO/SiO₂; estas vacantes provocan una fuerte emisión azul y atenúan notoriamente la emisión del borde de la banda del ZnO (3.2 eV). Las vacantes son los defectos que con mayor probabilidad ocurren en la red, y son los que activan las transiciones ópticas que producen la disminución en la transparencia. Además, debido a estos defectos, la energía de gap aumenta a medida que aumenta la concentración del dopante.

Las propiedades eléctricas de las películas dopadas, en ambos casos, cambian de forma no lineal al aumentar la concentración de dopante. En las películas dopadas con Zr las vacancias se producen cuando una pequeña cantidad de Zr en la película, el Zr se ioniza en Zr^{4+} y reemplaza al Zn^{2+} . Por tanto, se producen dos electrones libres a partir de la sustitución de un átomo de zinc. Por tanto, la concentración de portadores aumenta con la concentración de Zr hasta un nivel de saturación. A concentraciones más altas de Zr, el número de portadores disminuye porque el átomo dopante en aumento forma algún tipo de defectos neutro y estos átomos de Zr neutralizados no contribuyen a la conducción de electrones libres. Las propiedades conductoras de las películas de ZnO:Zr desaparecen cuando se tratan térmicamente a temperaturas superiores a 200 °C. Este comportamiento conductor no se observa en las películas dopadas con Mn en el rango UV-Vis, pero en el rango IR las películas de ZnO:Mn sí tienen propiedades conductoras, haciéndolas interesantes ya que a esa longitud de onda se ven contribuciones plasmónicas. Además, se

compararon los valores de resistividad de las películas a través de dos técnicas de naturalezas distintas, la óptica mediante elipsometría y la eléctrica mediante el efecto Hall, y al encontrar ambos valores cercanos, esto valida de forma clara el modelo óptico utilizado para la caracterización de las muestras. Respecto a la homogeneidad electrónica, fue posible determinar que todas las películas, ZnO:Zr y ZnO:Mn son electrónicamente homogéneas, Pero en las películas de ZnO:Mn encontramos un comportamiento piezoeléctrico y ferroeléctrico, potencializado por las vacantes de oxígeno.

Hay algunos puntos que vale la pena seguir estudiado a partir de los resultados de esta tesis. Un estudio de catodoluminiscencia a baja temperatura ayudaría a determinar si en estas películas coexisten las emisiones verdes y azules, o si prevalece solo la azul. Si la emisión azul es predominante o es la única, estas películas pueden tener un potencial importante como componentes de dispositivos de emisión de luz, ya que en LEDs estos materiales son idóneos. Otro estudio interesante que se propone es continuar con los estudios de elipsometría en el rango IR, en primer lugar, porque estas medidas por si solas son bastantes novedosas y en este trabajo encontramos una buena correlación con los parámetros electrónicos obtenidos mediante esa técnica y los medidos con una técnica convencional como el efecto Hall. Por último, el estudio de las películas de ZnO:Mn por microscopía de fuerza piezoeléctrica es muy atractivo ya que este material además de piezoeléctrico es ferroeléctrico, lo cual amplifica las aplicaciones tecnológicas de estas películas.

Literatura citada

- AG Jacobs. (2021) Photoelectron spectrometer. Consultado el 02/09/2021 de <https://jacobs.physik.uni-saarland.de/home/index.php>
- Ahn, C. H., Kim, Y. Y., Kim, D. C., Mohanta, S. K., & Cho, H. K. (2009). A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods. *Journal of Applied Physics*, 105(1), 013502. <https://doi.org/10.1063/1.3054175>
- Amari, R., Deghfel, B., Mahroug, A., Mohamad, A. A., Boukhari, A., & Selmi, N. (2020). 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: Condensed Matter*, 577, 411766. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2019.411766>
- Ashkenov, N., Mbenkum, B. N., Bundesmann, C., Riede, V., Lorenz, M., Spemann, D., Kaidashev, E. M., Kasic, A., Schubert, M., Grundmann, M., Wagner, G., Neumann, H., Darakchieva, V., Arwin, H., & Monemar, B. (2003). Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 93(1), 126–133. <https://doi.org/10.1063/1.1526935>
- Anshuman B. and Harsha J. (2022) Atomic Layer Deposition Market Size & Share Industry Report 2022. Grand View Research. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/atomic-layer-deposition-market>
- Awschalom, D. D., & Flatté, M. E. (2007). Challenges for semiconductor spintronics. *Nature Physics* 3(3):153-159. www.nature.com/articles/naturephysics
- Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2010). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 257(3), 887–898. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.07.086>
- Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9), 930–933. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.56.930/FIGURE/1/THUMB>
- Binnig, G., & Rohrer, H. (1987). Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence. *Reviews of Modern Physics*, 59(3), 615. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.59.615>
- Böer, K. W., & Pohl, U. W. (2018). Optical Properties of Defects. *Semiconductor Physics*, 629–676. https://doi.org/10.1007/978-3-319-69150-3_17
- Bragg, W. H. Professor of Physics (2021). The Reflection of X-rays by Crystals. Consultado el 20/08/2021 de: <https://royalsocietypublishing.org/>
- Burton, B. B., Fabreguette, F. H., & George, S. M. (2009). Atomic layer deposition of MnO using Bis(ethylcyclopentadienyl)manganese and H₂O. *Thin Solid Films*, 517(19), 5658–5665. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.02.050>

- Carrera-Gutiérrez, K., Murillo, E., Rivero, I., & Herrera-Zaldívar, M. (2018). Poole-Frenkel Conduction Mechanism in ZnO:N Nanobelts. *Physica Status Solidi (a)*, 215(19), 1800233. <https://doi.org/10.1002/PSSA.201800233>
- Chang, F. M., Brahma, S., Huang, J. H., Wu, Z. Z., & Lo, K. Y. (2019). Strong correlation between optical properties and mechanism in deficiency of normalized self-assembly ZnO nanorods. *Scientific Reports* 2019 9:1, 9(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37601-8>
- Crookes, W. (1879). XVI. Contributions to molecular physics in high vacua. Magnetic deflection of molecular trajectory. - Laws of magnetic rotation in high and low vacua. - Phosphorogenic properties of molecular discharge. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 170, 641–662. <https://doi.org/10.1098/RSTL.1879.0076>
- M. Razeghi. (2002). *Crystalline Properties of Solids*. In: *Fundamentals of Solid State Engineering*, Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/0-306-47567-7_1
- Cullity, B. D., & Weymouth, J. W. (1957). *Elements of X-Ray Diffraction*. *American Journal of Physics*, 25(6), 394–395. <https://doi.org/10.1119/1.1934486>
- D'Agostino, D., di Giorgio, C., di Trolio, A., Guarino, A., Cucolo, A. M., Vecchione, A., & Bobba, F. (2017). Piezoelectricity and charge trapping in ZnO and Co-doped ZnO thin films. *AIP Advances*, 7(5), 055010. <https://doi.org/10.1063/1.4983474>
- Department of Defense USA. (2017). *Spintronics Techsight Report*. Department of Defense USA. http://defenseinnovationmarketplace.dtic.mil/resources/TechSight_Snapshot_Report
- Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, D., Julien, F. H., Alexandrou, A., Ohno, H., Munekata, H., Penney, T., Molnár, S. von, Chang, L. L., Ohno, H., Shi, J., Gider, S., Babcock, K., Awschalom, D. D., Ohno, H., Prinz, G. A., Schilfgaarde, M. van. (2000). Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science (New York, N.Y.)*, 287(5455), 1019–1022. <https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>
- Fujiwara, H. (2007). *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470060193>
- Fujiwara, H., & Kondo, M. (2005). Effects of carrier concentration on the dielectric function of ZnO:Ga and In₂O₃:Sn studied by spectroscopic ellipsometry: Analysis of free-carrier and band-edge absorption. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 71(7). <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.71.075109>/FIGURES/1/THUMBNAI
- Gambardella, P., Dallmeyer, A., Maiti, K., Malagoli, M. C., Eberhardt, W., Kern, K., & Carbone, C. (2002). Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains. *Nature*, 416(6878), 301–304. <https://doi.org/10.1038/416301a>
- Gao, Z., & Banerjee, P. (2019). Review Article: Atomic layer deposition of doped ZnO films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 37(5), 050802. <https://doi.org/10.1116/1.5112777>
- Ghods, A., Zhou, C., & Ferguson, I. T. (2020a). Structural and optical properties of (Zn,Mn)O thin films prepared by atomic layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 38(4), 042408. <https://doi.org/10.1116/6.0000141>

- Ghods, A., Zhou, C., & Ferguson, I. T. (2020b). Structural and optical properties of (Zn,Mn)O thin films prepared by atomic layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 38(4), 042408. <https://doi.org/10.1116/6.0000141>
- Ghods, A., Zhou, C., & Ferguson, I. T. (2020c). Reduction in Absorption Edge of the Digital-Alloyed ZnMnO Thin Films Grown Using Atomic Layer Deposition. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 9(6), 065014. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ABA857>
- Ghosh, A., Guha, P., Thapa, R., Selvaraj, S., Kumar, M., Rakshit, B., Dash, T., Bar, R., Ray, S. K., & Satyam, P. V. (2016). Tuning the work function of randomly oriented ZnO nanostructures by capping with faceted Au nanostructure and oxygen defects: enhanced field emission experiments and DFT studies. *Nanotechnology*, 27(12), 125701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/12/125701>
- Girish, Rajput, P., Nand, M., Kumar, M., Gupta, M., Jha, S. N., Bhattacharyya, D., & Sahoo, N. K. (2017). Investigation of band alignment in Co doped ZnO/ZnO heterostructure. *AIP Conference Proceedings*, 1832(1), 120034. <https://doi.org/10.1063/1.4980719>
- Godlewski, M., Wójcik-Głodowska, A., Guziewicz, E., Yatsunenkov, S., Zakrzewski, A., Dumont, Y., Chikoidze, E., & Phillips, M. R. (2009). Optical properties of manganese doped wide band gap ZnS and ZnO. *Optical Materials*, 31(12), 1768–1771. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2008.12.031>
- Goel, S., & Kumar, B. (2020). A review on piezo-/ferro-electric properties of morphologically diverse ZnO nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152491. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.152491>
- Gordon E. Moore | Science History Institute. (2021). Historical profile. Consultado el 22/08/2021 de: <https://www.sciencehistory.org/historical-profile/gordon-e-moore>
- Guzmán, G., Maestre, D., & Herrera, M. (1234). Hole-mediated ferromagnetism in GaN doped with Cu and Mn. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 15070–15078. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04070-7>
- Herodotou, S., Treharne, R., Durose, K., Tatlock, G., Potter, R., Herodotou, S., Treharne, R. E., Durose, K., Tatlock, G. J., & Potter, R. J. (2015). The Effects of Zr Doping on the Optical, Electrical and Microstructural Properties of Thin ZnO Films Deposited by Atomic Layer Deposition. *Materials*, 8(10), 7230–7240. <https://doi.org/10.3390/ma8105369>
- Ilton, E. S., Post, J. E., Heaney, P. J., Ling, F. T., & Kerisit, S. N. (2016). XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides. *Applied Surface Science*, 366, 475–485. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.12.159>
- Ilyas, U., Rawat, R. S., Wang, Y., Tan, T. L., Lee, P., Chen, R., Sun, H. D., Li, F., & Zhang, S. (2012). Alteration of Mn exchange coupling by oxygen interstitials in ZnO:Mn thin films. *Applied Surface Science*, 258(17), 6373–6378. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2012.03.043>
- Ilyas, U., Tan, T. L., Lee, P., Ramanujan, R. v., Li, F., Zhang, S., Chen, R., Sun, H. D., & Rawat, R. S. (2013). Enhanced ferromagnetic response in ZnO:Mn thin films by tailoring composition and defect concentration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 344, 171–175. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.05.040>

- Ionescu, A. M., & Riel, H. (2011). Tunnel field-effect transistors as energy-efficient electronic switches. *Nature*, 479(7373), 329–337. <https://doi.org/10.1038/nature10679>
- Iqbal, J., Jilani, A., Ziaul Hassan, P. M., Rafique, S., Jafer, R., & Alghamdi, A. A. (2016). ALD grown nanostructured ZnO thin films: Effect of substrate temperature on thickness and energy band gap. *Journal of King Saud University - Science*, 28(4), 347–354. <https://doi.org/10.1016/J.KJSUS.2016.03.001>
- Jin, Z.-W., Yoo, Y.-Z., Sekiguchi, T., Chikyow, T., Ofuchi, H., Fujioka, H., Oshima, M., & Koinuma, H. (2003). Blue and ultraviolet cathodoluminescence from Mn-doped epitaxial ZnO thin films. Citation: *Appl. Phys. Lett. Journal of Applied Physics Journal of Applied Physics*, 83(89), 14308–17284. <https://doi.org/10.1063/1.1590430>
- Kai M. Siegbahn (2022). Facts Nobel Prize. Consultado el 16/05/2022 de: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1981/siegbahn/facts/>
- Kamarulzaman, N., Kasim, M. F., & Chayed, N. F. (2016). Elucidation of the highest valence band and lowest conduction band shifts using XPS for ZnO and Zn_{0.99}Cu_{0.01}O band gap changes. *Results in Physics*, 6, 217–230. <https://doi.org/10.1016/J.RINP.2016.04.001>
- Kim, K. J., & Park, Y. R. (2003). Optical absorption and electronic structure of Zn_{1-x}Mn_xO alloys studied by spectroscopic ellipsometry. *Journal of Applied Physics*, 94(2), 867–869. <https://doi.org/10.1063/1.1582395>
- Knoops, H. C. M., Potts, S. E., Bol, A. A., & Kessels, W. M. M. (2015). Atomic layer deposition. *Handbook of Crystal Growth: Thin Films and Epitaxy: Second Edition*, 3, 1101–1134. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63304-0.00027-5>
- Kočí, K., Obalová, L., Matějová, L., Plachá, D., Lacný, Z., Jirkovský, J., & Šolcová, O. (2009). Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3–4), 494–502. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2009.01.010>
- Kumar, A., Heng, T. S., Zeng, K., & Ding, J. (2012). Bipolar charge storage characteristics in copper and cobalt co-doped zinc oxide (ZnO) thin film. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(10), 5276–5280. https://doi.org/10.1021/AM301220H/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2012-01220H_0004.GIF
- Kumar, Y., Herrera, M., Singh, F., Olive-Méndez, S. F., Kanjilal, D., Kumar, S., & Agarwal, V. (2012). Cathodoluminescence and photoluminescence of swift ion irradiation modified zinc oxide-porous silicon nanocomposite. *Materials Science and Engineering: B*, 177(16), 1476–1481. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2012.01.017>
- Lau, J. W., Shaw, J. M., Hirohata, A., & Takanashi, K. (2014). Future perspectives for spintronic devices. Recent citations Future perspectives for spintronic devices. *J. Phys. D: Appl. Phys. Journal of Applied Physics D: Applied Physics J. Phys. D: Appl. Phys.*, 47(47), 193001–193040. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/19/193001>
- Lin, M.-C., Chang, Y.-J., Chen, M.-J., & Chu, C.-J. (2011a). Characteristics of Zr-Doped ZnO Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(6), D395. <https://doi.org/10.1149/1.3575161>

- Lin, M.-C., Chang, Y.-J., Chen, M.-J., & Chu, C.-J. (2011b). Characteristics of Zr-Doped ZnO Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(6), D395. <https://doi.org/10.1149/1.3575161>
- Łukasiewicz, M. I., Wójcik-Głódowska, A., Guzewicz, E., Wolska, A., Klepka, M. T., Dłużewski, P., Jakieła, R., Łusakowska, E., Kopalko, K., Paszkowicz, W., Wachnicki, Ł., Witkowski, B. S., Lisowski, W., Krawczyk, M., Sobczak, J. W., Jabłoński, A., & Godlewski, M. (2012). ZnO, ZnMnO and ZnCoO films grown by atomic layer deposition. *Semiconductor Science and Technology*, 27(7), 074009. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/7/074009>
- Ma, X., & Wang, Z. (2011). The UV and blue light emission properties of Mn doped ZnO nanocrystals. *Microelectronic Engineering*, 88(10), 3168–3171. <https://doi.org/10.1016/J.MEE.2011.06.021>
- Max von Laue (2021). Max Von Laue Facts. Consultado el 31/08/2021 de: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1914/laue/facts/>
- Mizokawa, T., Nambu, T., Fujimori, A., Fukumura, T., & Kawasaki, M. (2018). Electronic structure of the oxide-diluted magnetic semiconductor $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.085209>
- Tekla S. Perry (2021). Move Over, Moore's Law: Make Way for Huang's Law IEEE Spectrum. Consultado el 22/08/2021 de: <https://spectrum.ieee.org/move-over-moores-law-make-way-for-huangs-law>
- Ning, S., Zhan, P., Xie, Q., Wang, W., & Zhang, Z. (2015). Defects-Driven Ferromagnetism in Undoped Dilute Magnetic Oxides: A Review. *Journal of Materials Science & Technology*, 31(10), 969–978. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.08.011>
- Nonnenmacher, M., O'Boyle, M. P., & Wickramasinghe, H. K. (1991). Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, 58(25), 2921. <https://doi.org/10.1063/1.105227>
- Onodera, A., Tamaki, N., Kawamura, Y., Sawada, T., & Yamashita, H. (1996). Dielectric activity and ferroelectricity in piezoelectric semiconductor Li-doped ZnO. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 35(9 SUPPL. B), 5160–5162. <https://doi.org/10.1143/JJAP.35.5160/XML>
- Park, S. K., & Eui Lee, Y. (2004). Controlling preferred orientation of ZnO thin films by atomic layer deposition. *Journal of Materials Science*, 39, 2195–2197.
- Peng, Y. Y., Hsieh, T. E., & Hsu, C. H. (2005). White-light emitting ZnO–SiO₂ nanocomposite thin films prepared by the target-attached sputtering method. *Nanotechnology*, 17(1), 174. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/1/028>
- Poduval, G. K., Duan, L., Anower Hossain, M., Sang, B., Zhang, Y., Zou, Y., Uddin, A., & Hoex, B. (2020). All-Inorganic CsPbI₂Br Perovskite Solar Cell with Open-Circuit Voltage over 1.3 V by Balancing Electron and Hole Transport. <https://doi.org/10.1002/solr.202000241>
- Poduval, G. K., Duan, L., Hossain, Md. A., Sang, B., Zhang, Y., Zou, Y., Uddin, A., & Hoex, B. (2020). High-Efficiency Nonfullerene Organic Solar Cells Enabled by Atomic Layer Deposited

Zirconium-Doped Zinc Oxide. Solar RRL, 4(10), 2000241.
<https://doi.org/10.1002/SOLR.202000241>

- Rashid, M. H. (2016). *Power Electronics Handbook* 3rd ed. Butterworth-Heinemann by Elsevier.
- Reshchikov, M. A., & Morko, H. (2005). Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of Applied Physics*, 97(6), 061301. <https://doi.org/10.1063/1.1868059>
- Richard F. Zarr. (2018). The Future of High-Reliability. *Electronics Electronic Design*. April 11. <http://www.electronicdesign.com/analog/future-high-reliability-electronics>
- Shinde, V. R., Gujar, T. P., Lokhande, C. D., Mane, R. S., & Han, S. H. (2006). Mn doped and undoped ZnO films: A comparative structural, optical and electrical properties study. *Materials Chemistry and Physics*, 96(2–3), 326–330. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2005.07.045>
- Srikant, V., & Clarke, D. R. (1998). On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 83(10), 5447. <https://doi.org/10.1063/1.367375>
- Srinet, G., Kumar, R., & Sajal, V. (2014). High Tc ferroelectricity in Ba-doped ZnO nanoparticles. *Materials Letters*, 126, 274–277. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2014.04.054>
- Tammenmaa, M., Koskinen, T., Hiltunen, L., Niinistö, L., & Leskelä, M. (1985). Zinc chalcogenide thin films grown by the atomic layer epitaxy technique using zinc acetate as source material. *Thin Solid Films*, 124(2), 125–128. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(85\)90254-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(85)90254-8)
- Tsymbal, E. Y. (Evgeny Y.), & Zutic, Igor. (2012). *Handbook of spin transport and magnetism*. CRC Press.
- Uprety, P., Junda, M. M., Ghimire, K., Adhikari, D., Grice, C. R., & Podraza, N. J. (2017). Spectroscopic ellipsometry determination of optical and electrical properties of aluminum doped zinc oxide. *Applied Surface Science*, 421, 852–858. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.01.139>
- Uprety, P., Macco, B., Junda, M. M., Grice, C. R., Kessels, W. M. M., & Podraza, N. J. (2018). Optical and electrical properties of H₂ plasma-treated ZnO films prepared by atomic layer deposition using supercycles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 84, 91–100. <https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2018.05.008>
- van de Walle, C. G. (2000). Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. *Physical Review Letters*, 85(5), 1012. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1012>
- Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E., & Birnie, D. (2015). Evaluation of the Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System. *Physica Status Solidi, B*, 252(8), 1700–1710. <https://doi.org/10.7282/T3W097T7>
- Vlasenko, L. S., & Watkins, G. D. (2005). Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at 4.2 K. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(3), 035203. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.72.035203/FIGURES/8/MEDIUM>

- Wang, J., Chen, W., & Wang, M. (2008). Properties analysis of Mn-doped ZnO piezoelectric films. *Journal of Alloys and Compounds*, 449(1–2), 44–47. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2006.01.125>
- Wang, X., Kong, X., Yu, Y., & Zhang, H. (2007). Synthesis and characterization of water-soluble and bifunctional ZnO-Au nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(10), 3836–3841. <https://doi.org/10.1021/JP064118Z/ASSET/IMAGES/LARGE/JP064118ZF00005.JPEG>
- Williams, & B.W. (1987). *Power electronics: Devices, drivers, and applications*. John Wiley and Sons Inc., New York, NY.
- Wójcik, A., Kopalko, K., Godlewski, M., Guziewicz, E., Jakięła, R., Minikayev, R., & Paszkowicz, W. (2006). Magnetic properties of ZnMnO films grown at low temperature by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 89(5), 051907. <https://doi.org/10.1063/1.2245209>
- Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., von Molnár, S., Roukes, M. L., Chtchelkanova, A. Y., & Treger, D. M. (2001). Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science (New York, N.Y.)*, 294(5546), 1488–1495. <https://doi.org/10.1126/science.1065389>
- Wong, M. F., Heng, T. S., Zhang, Z., Zeng, K., & Ding, J. (2010). Stable bipolar surface potential behavior of copper-doped zinc oxide films studied by Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, 97(23), 232103. <https://doi.org/10.1063/1.3521281>
- Wu, J., Zhao, Y., Zhao, C. Z., Yang, L., Lu, Q., Zhang, Q., Smith, J., & Zhao, Y. (2016). Effects of Rapid Thermal Annealing on the Structural, Electrical, and Optical Properties of Zr-Doped ZnO Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition. *Materials* 2016, Vol. 9, Page 695, 9(8), 695. <https://doi.org/10.3390/MA9080695>
- Xiao, J., Heng, T. S., Ding, J., & Zeng, K. (2017). Polarization rotation in copper doped zinc oxide (ZnO:Cu) thin films studied by Piezoresponse Force Microscopy (PFM) techniques. *Acta Materialia*, 123, 394–403. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2016.10.051>
- Xue, Z. Y., Zhang, D. H., Wang, Q. P., & Wang, J. H. (2002). The blue photoluminescence emitted from ZnO films deposited on glass substrate by rf magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 195(1–4), 126–129. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00547-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00547-0)
- Yang, J., Zhang, Y., Qin, C., Ding, X., & Zhang, J. (2019a). Enhanced Stability in Zr-Doped ZnO TFTs With Minor Influence on Mobility by Atomic Layer Deposition. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 66(4), 1760–1765. <https://doi.org/10.1109/TED.2019.2896313>
- Yang, J., Zhang, Y., Qin, C., Ding, X., & Zhang, J. (2019b). Enhanced Stability in Zr-Doped ZnO TFTs With Minor Influence on Mobility by Atomic Layer Deposition. *Undefined*, 66(4), 1760–1765. <https://doi.org/10.1109/TED.2019.2896313>
- Yang, Y. C., Song, C., Wang, X. H., Zeng, F., & Pan, F. (2008). Giant piezoelectric d₃₃ coefficient in ferroelectric vanadium doped ZnO films. *Applied Physics Letters*, 92(1), 012907. <https://doi.org/10.1063/1.2830663>

- Yongbing Xu. (2010). The second generation spintronic materials and devices. 2010 8th International Vacuum Electron Sources Conference and Nanocarbon, 127–128. <https://doi.org/10.1109/IVESC.2010.5644342>
- Zanatta, A. R. (2019). Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. *Scientific Reports* 2019 9:1, 9(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47670-y>
- Zener, C. (1951). Interaction Between the d Shells in the Transition Metals. *Physical Review*, 81(3), 440–444. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.440>
- Zeng, H., Duan, G., Li, Y., Yang, S., Xu, X., & Cai, W. (2010). Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: Defect origins and emission controls. *Advanced Functional Materials*, 20(4), 561–572. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901884>
- Zhang, H. fu, Liu, R. jin, Liu, H. fa, Lei, C. xin, Feng, D. tai, & Yuan, C. K. (2010). Mn-doped ZnO transparent conducting films deposited by DC magnetron sputtering. *Materials Letters*, 64(5), 605–607. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.12.015>
- ZY, Y., HL, L., Y, G., YZ, G., ZY, X., Y, Z., QQ, S., SJ, D., & DW, Z. (2013). Structural, electrical, and optical properties of Ti-doped ZnO films fabricated by atomic layer deposition. *Nanoscale Research Letters*, 8(1), 240–245. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-108>

Anexos

A. Datos de XRD muestras ZnO:Zr

Tabla 11. Valores de los parámetros cristalográficos de las muestras ZnO:Zr.

	ZnO	20:1	15:1	10:1	5:1
Sistema cristalino	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Grupo espacial	P63mc	P63mc	P63mc	P63mc	P63mc
a=b (Å)	3.23101	3.24176	3.24123	3.23911	3.24174
c (Å)	5.18570	5.20342	5.20254	5.20204	5.20532

Tabla 12. Muestra ZnO

No	Posición del pico 2 theta	Espaciado interplanar d	Miller índices (hkl)
1	31.95861	2.79813878	100
2	34.56511	2.59286795	002
3	36.37033	2.46820665	101
4	56.80614	1.61939544	110
a=b=3.23101, c=5.1857			

Tabla 13. Muestra ZnO:Zr (20:1)

No	Posición del pico 2 theta	Espaciado interplanar d	Miller índices (hkl)
1	31.8498	2.807449496	100
2	34.4439	2.601714478	002
3	36.2535	2.475892206	101
4	47.5725	1.909870808	102
5	56.6592	1.62324589	110
6	62.8922	1.47652975	103
7	66.5692	1.403612605	200
8	67.9955	1.377601263	112
9	69.1529	1.35734399	201
a=b=3.24176, c=5.20342			

Tabla 14. Muestra Zn:Zr(15:1).

No	Posición del pico 2 theta	Espaciado interplanar d	Miller índices (hkl)
1	31.85518	2.806987621	100
2	34.44991	2.601274346	002
3	36.22778	2.477590953	101
4	56.689	1.622463308	110
5	62.89371	1.476497933	103
6	66.57988	1.403413372	200
7	68.01229	1.377302067	112
8	69.10036	1.35824766	201
a=b=3.241230, c=5.202548			

Tabla 15. Muestra ZnO:Zr(10:1).

No	Posición del pico 2 theta	Espaciado interplanar d	Miller índices (hkl)
1	31.87652	2.805157134	100
2	34.45334	2.601023226	002
3	36.25341	2.475898146	101
4	56.67584	1.622808798	110
5	62.8596	1.477217048	103
6	68.04525	1.376715188	112
7	69.16529	1.357131103	201
a=b=3.239116453, c=5.202046			

Tabla 16. Muestra ZnO:Zr(5:1).

No	Posición del pico 2 theta	Espaciado interplanar d	Miller índices (hkl)
1	31.84996	2.807435757	100
2	34.43098	2.60266118	002
3	36.22311	2.47789966	101
4	47.58949	1.909228599	102
5	56.6938	1.622337336	110
6	62.88806	1.47661699	103
7	67.9771	1.377929332	112
	69.14017	1.357562805	201
a=b=3.24174758, c=5.20532236			

Tabla 17. Datos para calcular el tamaño de cristalito.

Posición (2 theta)	FWMH		Tamaño (nm)	Tamaño promedio
31.865	0.51443		16.05356732	11.2274114
34.415	0.63607		13.06979004	
36.265	0.90131		9.271136164	
47.57	0.99705		8.703959176	
56.659	0.82617		10.91990162	
62.892	0.90856		10.24509291	
66.569	0.83554		11.36934048	
67.995	0.84509		11.33433137	
69.1529	0.95686		10.07958342	
31.855	0.51922		15.90507095	
34.44991	0.61697		13.4756733	
36.25539	0.97615		8.560096587	
56.689	0.78119		11.55028727	
62.893	0.97527		9.544363394	
66.57988	1.58611		5.989578869	
68.08356	0.8292		11.55755934	
69.10036	0.78028		12.35672354	
31.8765	0.50168		16.46203413	11.8325839
34.4533	0.61337		13.55488924	
36.25539	0.96145		8.690975384	
56.6758	0.66095		13.65066696	
62.8596	1.07168		8.684190124	
68.04525	0.77224		12.40723705	
69.1652	1.02851		9.378094367	
31.84778	0.54676		15.10366975	11.1343616
34.42919	0.53955		15.4084334	
36.2223	0.98783		8.458083636	
47.52844	1.13116		7.670794661	
56.6938	0.85788		10.51798948	
62.8806	0.87671		10.61664111	
67.977	0.78801		12.15405332	
69.1401	1.05454		9.145227075	

B. Imagen de microscopía de transmisión de la muestra ZnO:Zr(10:1)

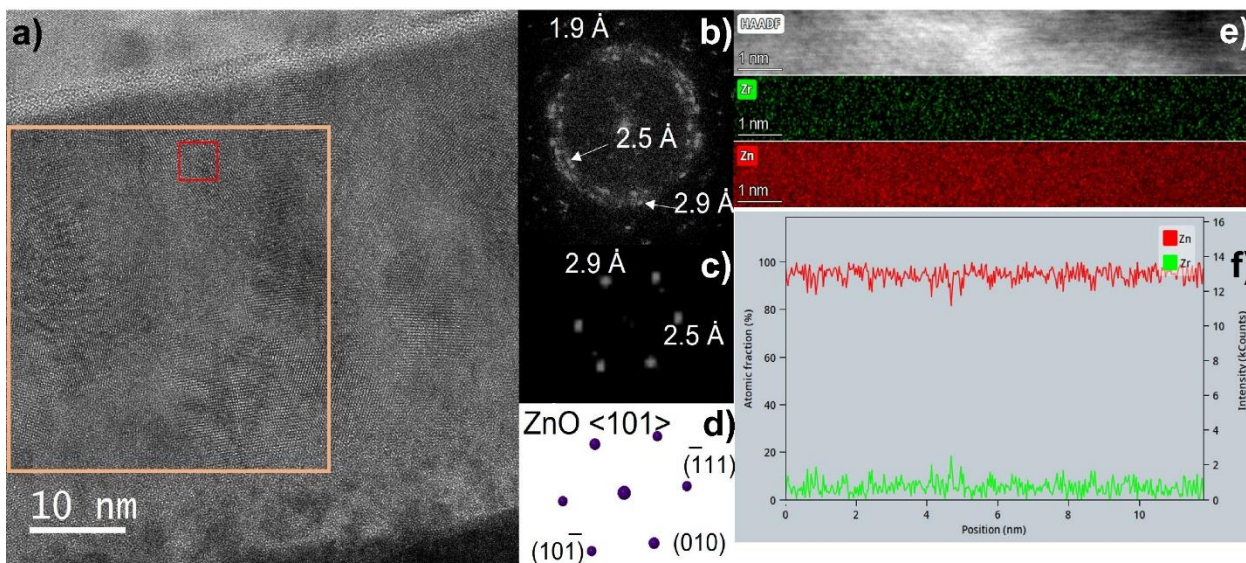


Figura 59. Imagen de HREM de la capa ZnO:Zr a), DDP del cuadrado naranja b), y rojo c), difracción simulada del ZnO a lo largo de la zona del eje $\langle 101 \rangle$ d) HAAF, EDS de Zn y Zr en e) del área seleccionada y perfil Zn/Zr de la línea blanca incluida en la imagen HAADF f).

En la Figura 57 se muestra en a) la imagen representativa tomada con un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HREM por sus siglas en inglés) de la muestra ZnO:Zr(10:1). El patrón de difracción digital (DDP) de una gran área de la película genera un patrón como el que se incluye en la Figura 57 b). Podemos observar varios puntos correspondientes al espaciamiento de 1.9, 2.5 y 2.9 Å, lo que indica que el área analizada incluye varios nanodominios con orientaciones ligeramente diferentes, pero todos ellos en la zona del eje $\langle 101 \rangle$ de ZnO. De hecho, cuando el área seleccionada es más pequeña (cuadrado rojo), el DDP se puede identificar como un solo cristal de ZnO a lo largo del $\langle 101 \rangle$ (Figuras 57 c) y d)). En los perfiles de EDS realizados en el área que se muestra en la Figura 57 e) no se observan variaciones que indiquen capas con concentraciones más altas de Zr. De esta manera se comprueba no hay capas heterogéneas si no es una sola capa policristalina con una distribución homogénea de Zr. Para realizar la medida se utilizó un microscopio TEM/STEM FEI Talos F200X G2 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EE. UU.) equipado con un campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF) detector y se operó a 200 kV y con una longitud de cámara de 11,5 cm. Los mapeos XEDS se realizaron utilizando el sistema de 4 detectores Super-X integrado en el equipo. La corriente del haz y el tiempo de permanencia por píxel fueron 190 pA y 50 μ s, respectivamente. Para mejorar la calidad visual de los mapas elementales obtenidos, estos fueron filtrados usando un desenfoque Gaussiano de 0.8 usando el software Velox. La identificación de fases se llevó a cabo con el software Eje Z31. La muestra de TEM se preparó con un Thermo Scientific Helios Hydra DualBeam, que es un microscopio electrónico de barrido de haz de iones enfocado en plasma (FIB-SEM)

de última generación. Este equipo nos permitió preparar las muestras ultrafinas que se requieren para los estudios S/TEM.

C. Ajustes XPS de las muestras ZnO:Mn

Señal de carbono 1s

- Se identifican 4 especies en la señal 1s:
 1. La especie A es asociada a C-C, C-H
 2. La especie B a C-OH, C-O-C, O=C-O-C (Alcoholes y éter)
 3. La especie C a C=O
 4. La especie D a O=C-O (éster)
- Los espectros de alta resolución de la señal C 1s fueron ajustados con tres restricciones:
 1. El enlace C-C se corrige a 284.6 eV
 2. FWHM igual para todas las componentes
 3. Misma distancia entre componentes. A-B=1.5 eV, A-C=3 eV, A-D= 4 eV.
- Estas restricciones funcionan perfectamente para las especies de carbono adsorbidas. De preferencia, se encuentran restricciones que funcionen para todos los espectros a comparar.

Tabla 18. Parámetros de ajuste de la señal C 1s para ZnO sin dopar.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
C-C, C-H	284.60	1.56	12417.38	81.0
C-OH	286.10	1.56	1240.47	8.09
C=O	287.60	1.56	354.56	2.31
O-C=O	288.60	1.56	1317.71	8.60
Forma de línea utilizada para el ajuste GL(30)				

Tabla 19. Parámetros de ajuste de la señal C 1s para ZnO:Mn 2.4%.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
C-C, C-H	284.60	1.68	7398.35	72.88
C-OH	286.10	1.68	1132.81	11.16
C=O	287.60	1.68	606.16	5.97
O-C=O	288.60	1.68	1014.29	9.99
Forma de línea utilizada para el ajuste GL(30)				

Tabla 20. Parámetros de ajuste de la señal C 1s para ZnO:Mn 3.2%.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
C-C, C-H	284.60	1.70	6535.91	69.88
C-OH	286.10	1.70	1136.98	12.16
C=O	287.60	1.70	613.92	6.56
O-C=O	288.60	1.70	1066.04	11.40
Forma de línea utilizada para el ajuste GL (30)				

Tabla 21. Parámetros de ajuste de la señal C 1s para ZnO: Mn 4.5%.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
C-C, C-H	284.60	1.59	7342.04	74.67
C-OH	286.10	1.59	1139.78	11.59
C=O	287.60	1.59	412.43	4.19
O-C=O	288.60	1.59	937.89	9.54
Forma de línea utilizada para el ajuste GL (30)				

Tabla 22. Parámetros de ajuste de la señal C 1s para ZnO: Mn 4.8%.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
C-C, C-H	284.60	1.75	5824.35	73.89
C-OH	286.10	1.75	773.47	9.81
C=O	287.60	1.75	439.28	5.57
O-C=O	288.60	1.75	845.72	10.73
Forma de línea utilizada para el ajuste GL (30)				

Tabla 23. Parámetros de ajuste de la señal O 1s para ZnO.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
O-Zn	529.90	1.41	19762.76	55.01
Deficiencia de O ₂	531.06	1.85	12109.97	33.71
C=O	530.80	1.41	1050	1.0
Especies orgánicas	531.95	1.41	7500	7.13
OH especie hidratada	532.84	1.85	3325	3.16
Forma de línea utilizada para el ajuste GL (30)				

Tabla 24. Parámetros de ajuste de la señal O 1s para ZnO: Mn 2.4%.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
O-Mn	529.69	1.50	810	2.32
O-Zn	529.83	1.50	17260.55	49.36
Deficiencia de O ₂	530.69	1.85	13468.14	38.52
C=O	530.80	1.60	1999.81	1.95
Especies orgánicas	533.30	1.60	6300	6.15
OH especie hidratada		1.85	1747.53	1.07
Forma de línea utilizada para el ajuste GL (30)				

Tabla 25. Parámetros de ajuste de la señal O 1s para ZnO: Mn 3.2%.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
O-Mn	529.67	1.41	1100	3.03
O-Zn	529.82	1.41	14335.15	39.54
Deficiencia de O ₂	530.59	1.85	17376.11	47.93
C=O	530.80	1.60	2000	1.88
Especies orgánicas	531.89	1.60	6460	6.08
OH especie hidratada	533.30	1.85	1633.48	1.54
Forma de línea utilizada para el ajuste GL (30)				

Tabla 26. Parámetros de ajuste de la señal O 1s para ZnO: Mn 4.5%.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
O-Mn	529.69	1.46	14431.76	48.87
O-Zn	529.84	1.46	10500	35.56
Deficiencia de O ₂	530.66	1.50	1250	1.44
C=O	530.80	1.33	6100	7.05
Especies orgánicas	531.75	1.33	2603.84	3.01
OH especie hidratada	532.86	1.50	1200	4.06
Forma de línea utilizada para el ajuste GL (30)				

Tabla 27. Parámetros de ajuste de la señal O 1s para ZnO: Mn 4.8%.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
O-Mn	529.71	1.46	17971.54	4.52
O-Zn	529.86	1.46	13000	50.74
Deficiencia de O ₂	530.86	1.84	1280	36.70
C=O	530.80	1.50	4800	1.23
Especies orgánicas	531.99	1.50	2260	4.63
OH especie hidratada	532.97	1.84	1600	2.18
Forma de línea utilizada para el ajuste GL (30)				

Tabla 28. Porcentaje de la señal de deficiencia de O₂ con respecto al enlace O-Mn y O-Zn estequiométricos.

ZnO: Mn (%)	%
0	37.99
2.4	42.70
3.2	52.96
4.5	40.18
4.8	39.90

Parámetros del ajuste XPS para el Mn de todas las muestras ZnO:Mn

Tabla 29. Parámetros de ajuste de la señal Mn 2p para ZnO:Mn (20:1) 2.4%.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
Adicional 1	637.54	1.50	342.62	3.04
1	640.54	1.40	3195.50	28.34
2	641.58	1.40	2556.40	22.67
3	642.34	1.40	1620.12	14.37
4	643.22	1.40	1150.38	10.20
5	644.30	1.40	511.28	4.53
6	645.39	1.40	159.78	1.42
7 (señal Shake-up)	646.54	2.70	479.33	4.25
Forma de línea utilizada para el ajuste SGL(30)				

Tabla 30. Parámetros de ajuste de la señal Mn 2p para ZnO:Mn(15:1) 3.2%.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
Adicional 1	637.32	1.50	214.59	1.73
Adicional 2	639.10	1.50	1314.82	10.58
1	640.32	1.40	3601.99	28.97
2	641.36	1.40	2881.59	23.18
3	642.12	1.40	1826.21	14.69
4	643.0	1.40	1296.71	10.43
5	644.08	1.40	576.32	4.64
6	645.17	1.40	180.10	1.45
7 (señal Shake-up)	646.32	2.70	540.30	4.35
Forma de línea utilizada para el ajuste SGL (30)				

Tabla 31. Parámetros de ajuste de la señal Mn 2p para ZnO: Mn(10:1) 4.5%.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
Adicional 1	637.47	1.50	268.30	2.28
Adicional 2	639.23	1.50	1212.18	10.31
1	640.47	1.40	3396.42	28.88
2	641.51	1.40	2717.13	23.10
3	642.27	1.40	1721.98	14.64
4	643.15	1.40	1222.71	10.40
5	644.23	1.40	543.43	4.62
6	645.32	1.40	169.82	1.44
7 (señal Shake-up)	646.47	2.70	509.46	4.33
Forma de línea utilizada para el ajuste SGL (30)				

Tabla 32. Parámetros de ajuste de la señal Mn 2p para ZnO: Mn 4.8%.

Componente	Posición (eV)	FWHM (eV)	Intensidad (área)	Porcentaje (%)
Adicional 1	635.61	1.50	1468.61	3.98
Adicional 2	637.18	1.50	1354.67	10.34
1	638.61	1.40	800	23.36
2	639.65	1.40	750	21.55
3	640.41	1.40	473.20	12.73
4	641.29	1.40	250	11.93
5	642.37	1.40	290	7.53
6	643.46	1.40	650	3.98
7 (señal Shake-up)	644.61	2.70	250	4.61
Forma de línea utilizada para el ajuste SGL(30)				