FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC DOPADO CON ELEMENTOS MAGNÉTICOS

por

Javier Palomino Garate

Tesis sometida en cumplimiento parcial de los requerimientos para el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS
en
FÍSICA

UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO
RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ
2009

Aprobado por

_____ _____
Félix E. Fernández, Ph.D. Fecha
Presidente del Comité Graduado

_____ _____
Héctor Jiménez, Ph.D. Fecha
Miembro del Comité Graduado

_____ _____
Dorial Castellanos, Ph.D. Fecha
Miembro del Comité Graduado

_____ _____
Dorothy Bollman, Ph.D. Fecha
Representante de Estudios Graduados

_____ _____
Héctor Jiménez, Ph.D. Fecha
Director del Departamento

Abstract

Previous Works had predicted that ZnO doped with 3d transition metals can exhibit ferromagnetism at room temperature, which can be used in spintronics applications. Based in this motivation we started preparing targets of $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$, $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ and $Zn_{0.95}Co_{0.05}Al_{0.01}O$ by solid state reaction. Using the targets, thin films were prepared by pulsed laser deposition (PLD) on a sapphire substrate (Al_2O_3) cut-c and cut-r. The structural analysis by X-ray Diffraction (XRD) shows high quality crystallization due to a growth in the c direction, perpendicular to the substrate. The XRD spectrum did not show Co in other phases, successfully obtaining the substitution of Zn atoms by Co and Al atoms. The films were fabricated with a uniform thickness under appropriate growth conditions. The electric characterization using Hall Effect confirmed the n-type nature of ZnO. The carrier's density decreased while the resistivity increases when the ZnO was doped with Co, contrary to what happens when ZnO was co-doped with Al and Co. The increase of thickness creates crystals with considerable dimensions. Despite the fact that the films had high structural quality and electrical properties, it did not show ferromagnetic behavior under the growing conditions used. The diamagnetic behavior of the substrate superimposes the weak ferromagnetic behavior of the films.

RESUMEN

Trabajos teóricos han predicho que el ZnO dopado con metales de transición 3d puede exhibir ferromagnetismo a temperatura ambiente, útil para aplicaciones en espintrónica. Con esta motivación empezamos por fabricar blancos de $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$, $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ y $Zn_{0.95}Co_{0.05}Al_{0.01}O$ por medio de reacción de estado sólido. Fabricamos películas delgadas crecidas a partir de los blancos por la técnica de deposición por laser pulsado (PLD), sobre substratos de zafiro (Al_2O_3) corte-c y corte-r. El análisis estructural por difracción de rayos x (XRD) indica cristalización de calidad, puesto que las películas crecieron solo en la dirección c, perpendicular al substrato. No se observó presencia de Co en otras fases, lográndose la sustitución satisfactoria de átomos de Zn por átomos de Co y Al. Se fabricó películas de espesor uniforme bajo condiciones de crecimiento apropiadas. La caracterización eléctrica por efecto Hall confirmó la naturaleza tipo-n del ZnO. La densidad de portadores de carga del ZnO disminuye al ser dopado con Co y la resistividad aumenta, sucede lo contrario si el material es codopado con Al y Co. El incremento de espesor de las películas lleva a la formación de cristales de dimensiones considerables. Pese a que las películas fueron de buena calidad estructural y eléctrica, éstas no muestran comportamiento ferromagnético bajo ninguna de las condiciones de crecimiento utilizadas, el comportamiento diamagnético del substrato se impone sobre el comportamiento ferromagnético débil de la película.

DEDICATORIA

A Dios que me ama, siempre me protege e ilumina en el camino de la vida.

A mi patria que me vio nacer, me dio de comer, me vio crecer y ahora me necesita.

A mis amados padres Antonio y Julia, y hermanos.

A la isla del encanto, Puerto Rico.

AGRADECIMIENTOS

El tiempo que duro mis estudios graduados en el Departamento de Física de la Universidad de Puerto Rico Recinto de Mayagüez, recibí constantemente el apoyo directo e indirectos de muchas personas en el desarrollo del trabajo de tesis. Es por ello que en esta sección quiero empezar expresando mi sincero agradeciendo al:

Dr. Félix Fernández, por aceptar ser mi consejero de tesis, por el apoyo académico en el curso de Física del Estado Solido y el desarrollo íntegro del presente trabajo, por su disponibilidad para compartir sus conocimientos y su forma de enseñar la física de la manera más simple y lógica.

Departamento de Física-UPRM por el apoyo académico y económico brindado durante mis estudios y desarrollo de la investigación.

Dr. Oscar Perales Pérez por facilitarme el uso de su magnetómetro VSM para las mediciones realizadas y a las personas encargadas del equipo.

A mis amigos y compañeros de la maestría en Física por compartir momentos de emociones variedades durante esta vida académica. A todos mis amigos por el apoyo moral constante en el desarrollo del presente trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

Abstract ____ *ii*

RESUMEN ____ *iii*

DEDICATORIA ____ *iv*

AGRADECIMIENTOS ____ *v*

LISTA DE TABLAS ____ *viii*

LISTA DE FIGURAS ____ *ix*

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN ____ *1*

1.1. Trabajos previos ____ **4**

CAPITULO 2: FUNDAMENTO TEÓRICO ____ *9*

2.1. ZnO ____ **9**

2.1.1. Parámetros de red ____ **10**

2.1.2. Estructura Electrónica de Bandas ____ **11**

2.2. Propiedades Eléctricas ____ **12**

2.2.1. Efecto Hall ____ **12**

2.3. Crecimiento de películas de ZnO ____ **16**

2.3.1. Deposición por Láser Pulsado (PLD) ____ **16**

2.4. Semiconductores Magnéticos Diluidos (DMS) ____ **18**

2.4.1. Campos magnéticos ____ **22**

2.4.2. Clasificación de materiales Magnéticos ____ **23**

CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL ____ *26*

3.1. Preparación de blancos ____ **26**

3.2. Limpieza de substratos ____ **30**

3.3. Cámara de vacio ____ **31**

3.4. Deposición por láser pulsado (PLD) ____ **32**

3.5. Medidas de espesor de la película ____ **35**

3.6. Determinación del tamaño de partícula por Difracción de Rayos X (XRD) [18] ____ **36**

3.7. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) ____ **38**

3.8. Medidas de Magnetización (VSM) 40

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN *42*

4.1. Medidas del espesor de las películas 42

4.2. Análisis de blancos y películas por difracción de rayos X 44

4.3. Imágenes de AFM de las películas 49

4.4. Medidas eléctricas de las películas delgadas 52

4.5. Estudio de la magnetización de las películas de ZnO dopadas 56

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS *59*

APÉNDICE A *61*

BIBLIOGRAFÍA *63*

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Distribución electrónica para metales de transición 3d _____ *21*
Tabla 2.2 Reglas de Hund aplicadas a metales de transición, n representa el numero de electrones en la capa $\boldsymbol{3d}$ *(*$\boldsymbol{l = 2}$*).*_____ *21*
Tabla 3.1 Cálculo de masas de los reactivos para la fabricación de blancos de ZnO dopados con Co y Al _____ *27*
Tabla 3.2 Condiciones de crecimiento de películas delgadas de ZnO puras y dopadas _____ *34*
*Tabla 4.1 Condiciones de crecimiento y espesor obtenido para películas delgadas de ZnO puras y dopadas, crecidas con energía del laser de 130 mJ*_____ *42*
Tabla 4.2 Datos de referencia para el ZnO puro (80-0075-pdf). _____ *46*
*Tabla 4.3 Caracterización estructural por XRD para el ZnO y ZnO dopado*_____ *49*
Tabla 4.4 Condiciones de crecimiento influyen en la morfología de la superficie de las películas delgadas. _____ *49*
Tabla 4.5 Valores de resistividad para las películas fabricadas de ZnO y ZnO dopadas. _____ *53*
Tabla 4.6 Caracterización eléctrica de películas delgadas de ZnO y ZnO dopadas. _____ *56*
*Tabla 0.1 Condiciones de crecimiento óptimas para películas delgadas de ZnO puras y dopadas.*_____ *62*

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Representación de las estructuras cristalinas del ZnO, a) Halita [10], b) Zincblenda [11] y c) Wurtzita [12] _____ *9*
Figura 2.2 Representación de las estructuras de bandas electrónica del ZnO [14] _____ *11*
*Figura 2.3 Geometría estándar para el estudio del efecto Hall [15]*_____ *13*
*Figura 2.4 Diagrama esquemático de un sistema de deposición por láser pulsado (PLD). Adaptado de [16]*_____ *18*
Figura 2.5 a) Representación de los polarones magnéticos, b) Representación esquemática de la densidad de estados para óxidos con impurezas 3d. [17]. _____ *19*
Figura 2.6 Clasificación de los materiales magnéticos _____ *24*
Figura 3.1 Fotografías de algunos equipos usados para la fabricación de los blancos. a) Prensa y matriz de blanco, b) Molino de rodillos y mortero. _____ *29*
Figura 3.2 Diagrama esquemático del sistema PLD _____ *32*
*Figura 3.3 Fotografías del sistema de Deposición por Láser Pulsado. a) Interior de la cámara, b) Sistema PLD y sus componentes.*_____ *33*
*Figura 3.4 a) Substrato protegido por mascara de inconel para medidas de espesor, b) Medida de espesor por profilómetro TENCOR*_____ *35*
Figura 3.5 Efecto del tamaño de cristal en la difracción [18] _____ *36*
Figura 3.6 a) Curva de difracción real, b) ideal [18] _____ *37*
Figura 3.7 a) Diagrama ilustrativo de un AFM, b) Curva de interacción atómica en función de la distancia _____ *39*
Figura 3.8 Diagrama esquemático del VSM _____ *41*
*Figura 4.1 Variación del espesor con el número total de pulsos*_____ *43*
*Figura 4.2 Espectro de rayos X para blancos fabricados*_____ *45*
Figura 4.3 Espectro de rayos X para blancos fabricados con PDF. _____ *46*
Figura 4.4 Espectro de rayos X para películas de ZnO pura y dopada _____ *47*
*Figura 4.5 Espectro de rayos X para películas de ZnO pura y dopada ampliada para el pico 002 del ZnO*_____ *48*
Figura 4.6 Imágenes de AFM de películas de ZnO puras y dopadas. _____ *50*
*Figura 4.7 Graficas de Resistencia en función del campo para efecto Hall*_____ *54*
Figura 4.8 Medidas de magnetización de las películas crecidas sobre $\boldsymbol{l2O3 - corte\ c}$_____ *58*

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

En la actualidad la Física de Materiales viene buscando materiales con propiedades múltiples presentes a la vez. Tal es el caso de la optoelectrónica que estudia materiales semiconductores con propiedades ópticas adecuadas para su aplicación; por otro lado, la espintrónica busca la utilización de la carga y orientación del espín del electrón como forma de transporte de información, lo cual requiere de materiales semiconductores ferromagnéticos, llamados también Semiconductores Magnéticos Diluidos (DMS) de los cuales existe una gran variedad. Los más estudiados básicamente son compuestos de los grupos II-VI, como el oxido de zinc (ZnO), dopados con elementos magnéticos como el Cobalto, Hierro, Manganeso o Cromo.

El ZnO es un material semiconductor transparente, abundante en la naturaleza, tiene la ventaja de ser no toxico, por tanto es un material atractivo y económico para su utilización en un sinnúmero de aplicaciones. El estudio del ZnO empezó con su caracterización estructural en 1935 [1]. Sus propiedades ópticas fueron estudiadas por décadas al igual que sus propiedades vibracionales y métodos de crecimiento. Por tanto desde hace varias décadas atrás hasta la actualidad el ZnO y sus aleaciones viene siendo estudiado por numerosos investigadores debido a sus propiedades atractivas y aplicaciones modernas. Se probaron varias técnicas de fabricación, algunas de las cuales resultaron prácticas y económicas para el crecimiento de películas delgadas y cristal en grueso de buena calidad. En cuanto a la facilidad de fabricación y calidad del producto obtenido, el ZnO tiene ventajas sobre otros materiales con brecha de banda de 3.4 eV como el GaN. Además puede ser usado como substrato para otros materiales

que tengan parámetros de red similares, por el hecho de que la fabricación en cristales gruesos no presenta problemas particulares.

El ZnO puede ser dopado hasta concentraciones de 30% atómico con metales de transición sin perder su fase estructural y a través del dopado podemos modular la brecha de banda. En consecuencia sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas pueden adaptarse a aplicaciones específicas [2]. Debido a que el ZnO tiene banda prohibida ancha y es de transición directa (3.3 eV a 300 K) tiene aplicaciones para dispositivos optoelectrónicos con emisión en el rango de longitudes de onda cortas. Estudios adicionales determinaron que el ZnO tiene también propiedades piezoeléctricas por lo que es de interés para actuadores, es decir, para posicionamiento de precisión o nanoposicionamiento.

El ZnO en su estado natural es de tipo n, pero aun no es claro el porqué. Algunos investigadores indican que se debe a átomos de zinc intersticiales y otros a vacancias de oxígeno. Se han hecho numerosos intentos por obtener ZnO estable de tipo p a través del dopado con varios elementos, pero los resultados no han sido satisfactorios, dado que al cabo de un tiempo el ZnO dopado de tipo-p vuelve a su estado natural, tipo-n. Sin embargo se logró fabricar hetero-estructuras de ZnO tipo-n como capa activa, sobre capas tipo-p de Si o GaN, entre otros, logrando hetero-uniones tipo n-p [3].

Dietl et al. [4] predijeron que los DMS pueden exhibir ferromagnetismo a temperaturas por encima de la temperatura ambiente y magnetización alta al ser dopados con elementos de transición como Fe, Co, Ni y Mn. Esta predicción estimuló el estudio de óxidos semiconductores, en particular el ZnO, para aplicaciones en espintrónica. En la actualidad

existen muchas publicaciones que confirman las predicciones de Dietl et al., pero desafortunadamente existe controversia, dado que el ferromagnetismo en DMS aun no es claro y la presencia o ausencia del ferromagnetismo depende críticamente del método de crecimiento.

El campo de la espintrónica busca fabricar dispositivos capaces de usar tanto el movimiento del espín como el flujo de carga para la transportación de información. Un dispositivo espintrónico es capaz de transmitir un par de señales por un canal. Usa la polarización de espín del electrón, produciendo señales diferentes para los dos valores posibles, y también usa la carga del electrón. De esa forma se duplica la vía de transporte de información. Los dispositivos electrónicos dotados con dicha tecnología de polarización de espín serían más pequeños, su consumo de electricidad sería menor y tendrían mayor efectividad en algunas aplicaciones de computación que los sistemas actuales [5].

En el presente trabajo crecimos películas delgadas del material semiconductor potencialmente ferromagnético $Zn_{1-x}Co_xO$, para lo cual empezamos por fabricar blancos de ZnO dopados con Co a diferentes concentraciones, entre 0 y 10% at., a partir de los cuales se realizó el crecimiento de películas delgadas por el método de Deposición por Láser Pulsado (PLD). Tales películas fueron caracterizadas para estudiar sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, piezoeléctricas, eléctricas, y magnéticas, esperando conseguir un material semiconductor magnético diluido.

1.1. Trabajos previos

Özgür et al. [3], presentaron una revisión de trabajos previos en la que describen de forma muy detallada las propiedades estructurales del ZnO y sus 3 fases cristalinas, resaltando la estructura hexagonal tipo wurtzita y analizan los tipos de substratos y sus cortes para ver como estos determinan el crecimiento epitaxial y la densidad de dislocaciones de la película. Describen también algunos métodos de crecimiento, resaltando las ventajas y desventajas de cada uno. Entre estas técnicas de crecimiento destacan Sputtering magnetrón en radio frecuencia (RFMS), PLD y deposición por vapor químico (CVD). También estudian ampliamente el ZnO dopado, resaltando la ingeniería de la banda prohibida que consiste en la modulación de la brecha de banda para aplicaciones especificas.

Ogale et al. [2] hicieron una revisión de trabajos previos, mencionando las propiedades más importantes del ZnO y como varían éstas cuando se hacen aleaciones con otros materiales. Analizan el crecimiento homoepitaxial y heteroepitaxial y muestran como la interfase en heteroestructuras afecta las propiedades ópticas y electrónicas del material. Muestran como el ZnO dopado con MgO a distintas concentraciones modifica su brecha de banda y que la estructura del ZnO tiende a cambiar de hexagonal a cúbica a mayor concentración del dopante. El $Zn_{1-x}Mg_xO$ tiene la ventaja de modular su brecha de banda de 3.3 a 4.2 eV sin cambiar su fase hexagonal. Por tanto es útil para la fabricación de sensores de radiación en UV-A, UV-B y UV-C. Como aplicación práctica elaboraron un sensor para UV-B basado en película delgada de $Zn_{0.66}Mg_{0.34}O$ en su fase hexagonal.

Kaspar et al. [6], empleando la técnica de sinterización (tratamiento térmico) durante 4-6 horas a 1000°C fabricaron blancos compactos de $Zn_{1-x}Co_xO$, a concentraciones de 4 y 10% at., a partir de polvos de ZnO y CoO. Usaron la técnica de PLD para el crecimiento de películas delgadas de $Zn_{1-x}Co_xO$ con los siguientes parámetros: presión de O_2 de 10mTorr, temperatura del substrato de 550 °C y frecuencia del láser de 5-10 Hz. Del espectro de rayos X se determino que las películas logradas tienen buena cristalización, esto debido a que el pico principal que caracteriza el crecimiento en la dirección c es estrecho. Además observaron variación no sistemática de los parámetros de red en la película debido al dopaje con Co a diferentes concentraciones. Usaron la técnica "X-ray Absorption Near Edge Structure" (XANES) para verificar la presencia del Co (II) y la ausencia de CoO, lo que significa que en la red cristalina algunos átomos de Zn fueron reemplazados por átomos de Co. Utilizando la técnica de cuatro puntos a temperatura ambiente determinaron que a mayor concentración de Co la resistividad de las películas tiende a incrementar. Asimismo modificando los parámetros de crecimiento: temperatura del substrato, presión de oxígeno (en general a mayor presión mayor resistividad), frecuencia y potencia del láser, lograron variar la resistividad entre 10^{-4}-10^{5} Ω-cm. También observaron que someter las películas de $Zn_{1-x}Co_xO$ a temperaturas a por encima de 550°C en vacío ayuda a reducir la resistividad.

La magnetización fue medida por la técnica "Vibrating Sample Magnetometer" (VSM) a temperatura ambiente con el campo orientado en forma paralela y perpendicular a la película. Los resultados muestran magnetización muy débil a pesar de que se consideró el efecto diamagnético del substrato usado (Al_2O_3 corte-c). El valor más alto del momento de saturación logrado por los autores, para una resistividad de 10^{-2} Ωcm fue de 0.014 μ_B/Co, pese a que la

película de $Zn_{0.86}Co_{0.14}O$ fue de alta calidad. Los autores hacen mención al reporte de Behan [7] en el cual se indica que películas aislantes (concentración de portadores tipo-n < 10^{18} cm^{-3}) y metálicas (concentración de portadores tipo-n > 10^{20} cm^{-3}) tienen mayor probabilidad de presentar ferromagnetismo que las películas con número de portadores de carga intermedio; sin embargo Kaspar et al. muestran experimentalmente que el momento de saturación para películas aislantes y metálicas es también despreciable, lo cual contradice al reporte de Behan.

Xu et al. [8], también fabricaron blancos de $Zn_{1-x}Co_xO$ y $Zn_{1-x-y}Co_xAl_yO$ a distintas concentraciones por el método de sinterización a 400 °C por 8 horas y posteriormente crecieron películas de ZnO por la técnica de PLD con frecuencia de láser de 10Hz, presión de oxígeno en la cámara en el rango de $3x10^{-5}$ - 1 Torr, temperatura del substrato de 450 °C. El espesor de sus películas estuvieron en el rango (60 - 1000 nm) y no observaron correlación entre la magnetización y el espesor. Por la técnica de XRD observaron que las películas tienen siempre fase hexagonal wurtzita. Observaron también un pequeño decremento en los parámetros de red del $Zn_{1-x-y}Co_xAl_yO$ respecto del ZnO puro, lo cual se atribuye a que el radio iónico del Co^{+2}(72pm) y Al^{+2}(53pm) son menores que el de Zn^{+2}(74pm). Los datos de magnetización se obtuvieron con un "Superconducting Quantum Interference Device" (SQUID), e hicieron una corrección a los datos obtenidos para eliminar el efecto diamagnético del substrato (Al_2O_3). Los datos muestran una dependencia lineal entre la magnetización de saturación y la presión de oxígeno (mayor magnetización a menor presión). Los autores sostienen que una característica de los semiconductores magnéticos diluidos (DMS) es que el incremento en la densidad de portadores de carga mejora la magnetización y eleva la temperatura de Curie. Una forma de conseguir incremento de portadores es que el $Zn_{1-x}Co_xO$

sea crecido a presiones bajas de oxígeno. Otra forma, es introducir donantes vía co-dopado con elementos del grupo III como Al. Basados en este método lograron magnetización de 1.69 μ_B/Co para $Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O$.

Ivill et al. [9], de manera similar fabricaron sus blancos de $Zn_{1-x}Co_xO$, a concentraciones x entre 0 y 0.3, a partir de polvos de ZnO y Co_3O_4 por el método de sinterización a 1000 °C por 12 horas en atmosfera de aire. Usaron PLD para la fabricación de las películas, con frecuencia de láser 1 Hz, densidad de energía entre 1-3 Jcm^{-2}, temperatura del substrato entre 400-600 °C, presión de oxígeno en la cámara entre $0.7x10^{-5}$ - $2x10^{-5}$ Torr. Por la técnica "Energy dispersive Spectroscopy" (EDS) determinaron que la concentración de cobalto en las películas es mayor que en los blancos. Este hecho se atribuye a que el Zn es expulsado del blanco preferentemente en comparación con el Co. Los resultados de difracción de rayos x muestran crecimiento epitaxial respecto del substrato para todas las películas dopadas con Co a concentraciones diferentes. Sin embargo, para las películas dopadas con 15% y 30% y algunas veces con 5% se observa presencia de Co metálico. Para verificar el comportamiento del Co usaron microscopia electrónica de transmisión, observándose precipitación de Co metálico cerca de la interfaz película/substrato en forma de pequeñas partículas (5nm). Observaron también que para temperaturas de crecimiento alrededor de 600 °C la presencia de Co metálico decrece, pero se observa precipitación de CoO, siendo 400 °C la temperatura apropiada para un crecimiento libre de precipitados. Determinaron que el incremento en la presión (>$1x10^{-5}$ Torr) por adición de oxígeno ayuda a reducir la precipitación del Co metálico en un 80-90%. Medidas ópticas de transmisión permitieron calcular los coeficientes de absorción (α) y el ancho de banda prohibida. Las muestras de ZnO y $Zn_{1-x}Co_xO$ dopado al 2% muestran la zona de absorción

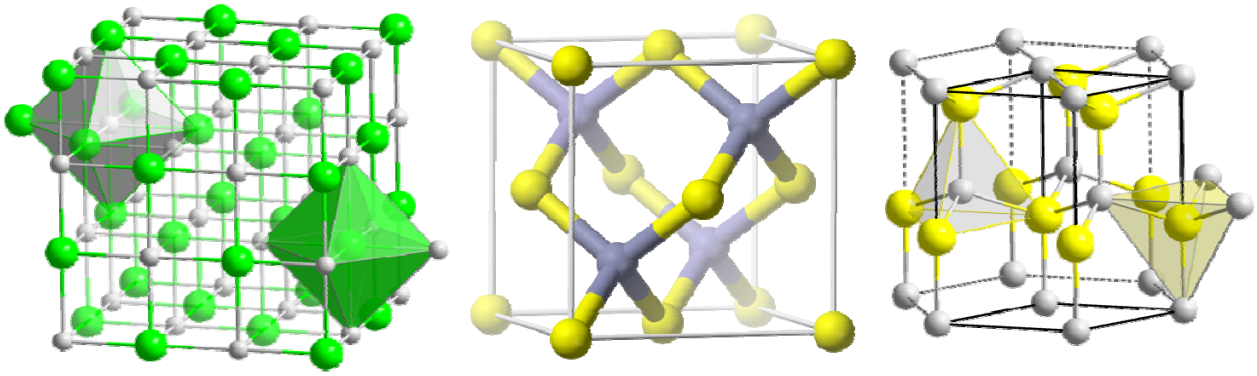
lineal bien definida, mientras que las muestras dopadas a mayor concentración tienden a curvar la zona de absorción. Los autores atribuyen este hecho a que el carácter de transición directo del ZnO se va tornando indirecto. Comprobaron además que brecha de banda incrementa con la concentración de Co.

Las medidas de magnetización la realizaron con un SQUID a temperatura ambiente. Sus resultados muestran que las películas crecidas a presiones superiores a 20 torr exponen magnetización muy débil. Por lo que concluyen que el incremento de la presión de crecimiento reduce en gran medida el momento ferromagnético, pero incrementa la resistividad, de lo cual infieren que los defectos por la vacancia de oxígeno juegan un papel muy importante en el ferromagnetismo del $Zn_{1-x}Co_xO$. Películas dopadas al 2 y 5% muestran magnetización débil comparada con la dopada al 30%. Ésta ultima tiene una curva de histéresis bien definida con magnetización aproximada de 0.08 μ_B/Co, mientras que otra película también dopada al 30% pero con presencia de Co metálico segregado muestra magnetización de saturación de 0.22 μ_B/Co.

CAPITULO 2: FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. ZnO

El óxido de zinc es un compuesto semiconductor que pertenece al grupo II-VI. Tiene coordinación 4, dado que cada átomo de Zn está rodeado por 4 átomos de O y viceversa, típico del enlace covalente sp^3, aunque este material tiene ionicidad intermedia entre semiconductor iónico y covalente. Las estructuras cristalinas del ZnO son: wurtzita, zincblenda y halita o sal de mesa, cuyas estructuras se muestran en la Figura 2.1.



a b c

Figura 2.1 Representación de las estructuras cristalinas del ZnO, a) Halita [10], b) Zincblenda [11] y c) Wurtzita [12]

A condiciones ambientales la estructura termodinámicamente estable es la wurtzita. La estructura zincblenda se puede conseguir sobre substrato cúbico y la fase de halita se obtiene bajo condiciones de presión relativamente alta (aproximadamente 10 GPa). La estructura wurtzita pertenece al grupo espacial $C_{6v}^4 \; o \; p6_3mc$, su celda unitaria es hexagonal con parámetros de red a y c cuya razón es $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$. La fase wurtzita consta de 2 subredes interpenetradas, hexagonales de empaquetamiento compacto (hcp), cada una de las cuales consiste de un tipo de átomo, desplazadas una respecto de la otra en el eje c por la cantidad

$u = \frac{3}{8} = 0.375$. Cada subred incluye 4 atomos por celda unitaria y cada átomo de un tipo (Zn^{+2}) tiene como vecinos primarios a 4 átomos del otro tipo (O^{-2}) y viceversa, los cuales tienen coordinación a través de las aristas del tetraedro, (ver Figura 2.1-c). Ésta coordinación es la responsable de la simetría polar a lo largo del eje hexagonal y de las propiedades piezoeléctricas del ZnO. Los vectores cristalográficos de la estructura wurtzita son $\vec{a} = a(1/2, \sqrt{\frac{3}{2}}, 0)$, $\vec{b} = a(1/2, -\sqrt{\frac{3}{2}}, 0)$, $\vec{c} = (0,0,c)$. Experimentalmente se observa que existe una correlación muy fuerte entre la razón c/a y el parámetro u, y que si c/a decrece u incrementa tal que las 4 distancias entre el átomo central y los átomos en los vértices del tetraedro se mantienen constantes ante una distorsión de los ángulos tetraédricos, esto debido a la interacción polar fuerte.

2.1.1. Parámetros de red

Las constantes de red para la estructura cristalina wurtzita de ZnO son a=3.2495Å and c=5.2069 Å [13]. Los parámetros de red del ZnO en su fase wurtzita han sido determinados por cálculos teóricos y medidas por distintas técnicas experimentales. Para el parámetro a se tiene un rango de valores de 3.2475 a 3.2501 Å y para el parámetro c el rango de 5.2042 a 5.2075 Å [14].

Los parámetros de red de un semiconductor como el ZnO en película delgada usualmente dependen de la concentración de átomos dopantes, de la diferencia en el radio iónico respecto de los átomos a reemplazar, del esfuerzo producido por el substrato, de los defectos puntuales como Zn intersticial y vacancia de oxígeno, y defectos extendidos como dislocaciones.

2.1.2. Estructura Electrónica de Bandas

Conocer la estructura de banda del semiconductor ZnO nos da información para determinar sus posibles aplicaciones, por lo que se desarrollaron muchos trabajos teóricos y experimentales orientados a determinar la estructura de bandas del ZnO en su fase wurtzita.

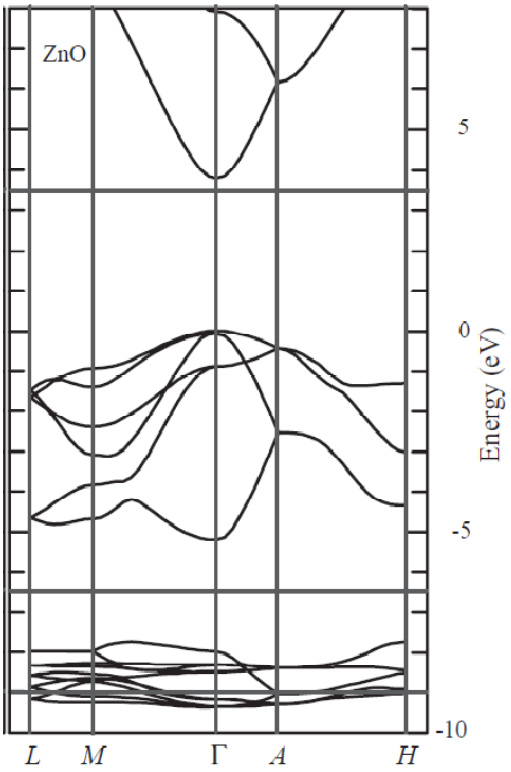


Figura 2.2 Representación de las estructuras de bandas electrónica del ZnO [14]

La Figura 2.2 muestra la estructura de bandas a lo largo de las zonas de Brillouin. Se aprecia que la banda de valencia máxima y la banda de conducción mínima están ubicadas en el punto $\Gamma\ con\ k = 0$, indicando que el ZnO es un semiconductor con brecha directa. Las diez bandas inferiores ubicadas cerca de -9 eV corresponden a los niveles $\boldsymbol{3d^{10}}$ del Zn. Las siguientes seis bandas ubicadas entre -5 y 0 eV corresponden a los estados enlazantes $\boldsymbol{2p^4}$ del $\boldsymbol{O}$. Las 2 primeras bandas de conducción corresponden a los estados vacíos $\boldsymbol{4s}$ del $\boldsymbol{Zn}$.

Las constantes de red varían con la temperatura y la presión. En consecuencia la estructura de bandas también cambia con la temperatura y la presión, la brecha de banda en el punto Γ se contrae con el incremento de la temperatura, y su dependencia está dada por la relación empírica siguiente.

$$\boldsymbol{E_g(T) = E_g(T = 0) - \frac{\alpha T^2}{T+\beta}} \qquad 2.1$$

donde los coeficientes son $\alpha = -5.5x10^{-4}\, eVK^{-1}$ y $\beta = -900K$ para temperaturas superiores a $300K$ [14].

2.2. Propiedades Eléctricas

Las propiedades eléctricas para el ZnO son difíciles de cuantificar debido a que existe amplia variedad en cuanto a la calidad de este material. La concentración de portadores de carga varía con la calidad de las películas, pero el valor usual es de alrededor de $10^{16}\, electrones/cm^3$. El valor reportado más alto para el ZnO dopado es $10^{20}\, cm^{-3}$ [1].

Una de las técnicas más usadas para caracterizar las propiedades de transporte es el efecto Hall. Para materiales semiconductores, esta técnica nos da información del tipo, concentración y movilidad de portadores de carga.

2.2.1. Efecto Hall

Consideremos una muestra en forma de varilla rectangular colocada dentro de un campo magnético B_z (ver Figura 2.3-a). Si aplicamos un campo eléctrico E_x entre los electrodos extremos, se origina una densidad de corriente J_x que fluye a lo largo de la varilla. Debido al campo magnético aplicado los electrones sufren una desviación, (ver Figura 2.3-b) y en

consecuencia se acumulan sobre una cara de la varilla, normal a la dirección y. Por tanto se establece un exceso de iones positivos en la cara opuesta, generándose un campo eléctrico transversal E_y (Campo de Hall), que compensa la fuerza de Lorentz debida al campo magnético, cuando se establece la condición estacionaria.

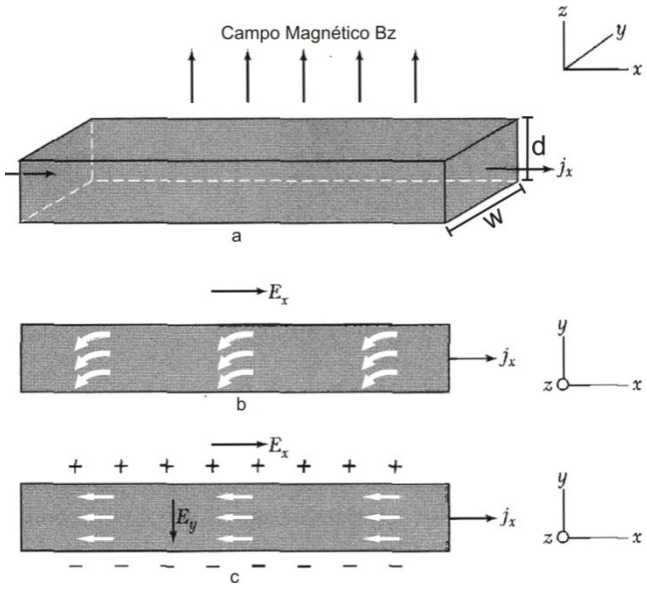


Figura 2.3 Geometría estándar para el estudio del efecto Hall [15]

La fuerza de Lorentz sobre un electrón es

$$\overrightarrow{F_L} = e(\vec{E} + \vec{v}x\vec{B}) \qquad 2.2$$

La fuerza neta sobre el electrón de masa m debido a esta y el efecto de las colisiones puede escribirse como

$$\overrightarrow{F_L} - \frac{\vec{v}}{\tau} = m\frac{d\vec{v}}{dt} \qquad 2.3$$

donde τ es el tiempo característico entre colisiones.

Dado que $\vec{B} = B_z$, igualando las ecuaciones anteriores en sus componentes obtenemos las ecuaciones de movimiento para el electrón, para las condiciones estipuladas anteriormente

$$m\left(\frac{d}{dt}+\frac{1}{\tau}\right)v_x = -e(E_x + Bv_y)$$

$$m\left(\frac{d}{dt}+\frac{1}{\tau}\right)v_y = -e(E_y + Bv_x)$$

$$m\left(\frac{d}{dt}+\frac{1}{\tau}\right)v_z = -eE_z$$

Para el caso estacionario en un campo eléctrico estático las derivadas temporales son nulas y resulta

$$\boldsymbol{v_x = -\frac{e\tau}{m}E_x - \omega_c \tau v_y} \quad , \quad \boldsymbol{v_y = -\frac{e\tau}{m}E_y - \omega_c \tau v_x} \quad , \quad \boldsymbol{v_z = -\frac{e\tau}{m}E_z}$$

2.4

donde $\omega_c = \frac{eB}{m}$ es llamada frecuencia de ciclotrón.

Cuando los electrones llegan a la pared del conductor la corriente fluye solo en la dirección x, (ver Figura 2.3-c), por tanto $v_y = 0$, combinando las ecuaciones 2.4 tenemos que el campo de Hall es

$$\boldsymbol{E_y = -\omega_c \tau E_x = \frac{eB\tau}{m}E_x} \qquad 2.5$$

Recordando que la velocidad de arrastre debida a E_x esta dada por $v_x = \frac{-e\tau}{m}E_x$

y que la densidad de corriente eléctrica para una densidad numérica n de electrones debida a E_x es:

$$\boldsymbol{J_x = -nev_x = n\frac{e^2\tau}{m}E_x = \sigma E_x} \qquad 2.6$$

donde $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$ representa la conductividad del material. La resistividad está dada por

$$\boldsymbol{\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau}} \qquad 2.7$$

Definiendo el coeficiente de Hall

$$\boldsymbol{R_H = \frac{E_y}{J_x B}} \qquad 2.8$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.5 y 2.6 en 2.8 obtenemos que el coeficiente de Hall es

$$\boldsymbol{R_H = \frac{-1}{ne}} \qquad 2.9$$

La movilidad de Hall está definida por

$$\boldsymbol{\mu_H = \frac{R_H}{\rho}} \qquad \textit{2.10}$$

Observando la Figura 2.3 podemos escribir la densidad de corriente en términos del área transversal

$$J_x = \frac{I}{w.d}$$

Análogamente para el campo de Hall en función su potencial

$$E_y = \frac{V_H}{w}$$

Remplazando las dos últimas ecuaciones en la ecuación 2.6 e igualando con la ecuación 2.9 obtenemos la densidad de portadores de carga en términos de los parámetros experimentales.

$$\boldsymbol{n = \frac{IB}{edV_H}} \qquad 2.11$$

2.3. Crecimiento de películas de ZnO

Dado que el ZnO es un material atractivo de múltiples aplicaciones, su investigación y fabricación se ha efectuado mediante muchas técnicas de crecimiento de películas. Entre estas: oxidación térmica de películas de Zn, "spray pyrolysis", síntesis Sol Gel, "Ion Beam Assisted Reactive Deposition", Sputtering, Deposición por Vapor Químico (CVD), Deposición por Vapor Químico de organometales (MOCVD), Deposición por Láser Pulsado (PLD) y "Molecular Beam Epitaxy" (MBE). Entre todas estas las más usadas han sido sputtering, MOCVD, MBE y PLD por la calidad de las películas obtenidas.

2.3.1. Deposición por Láser Pulsado (PLD)

La deposición por Láser Pulsado es una técnica muy simple en principio y provee muchas ventajas para óxidos epitaxiales. Uno de los principales logros de esta técnica, fue crecer satisfactoriamente películas superconductoras cerámicas. Posteriormente se consiguió crecer muchos otros óxidos de componentes múltiples, los cuales exhiben un rango amplio de propiedades superconductoras, ferroeléctricas, magnéticas, ópticas, entre otras. Cuando se compara PLD con otras técnicas de crecimiento, ésta resulta más tolerante para establecer un crecimiento adecuado de las películas delgadas a partir de un material compuesto dado,

mientras que las técnicas sputtering, MBE, MOCVD requieren mayor control para conseguir crecer películas de materiales compuestos complejos.

En el crecimiento de ZnO por la técnica PLD la oxidación ocurre primero en la pluma de ablación, mientras que en otras técnicas la oxidación ocurre por reacción en la superficie de la película en crecimiento. La técnica PLD consiste en evaporar material del blanco usando alta energía de un láser UV a una determinada frecuencia y energía por pulso. El vapor del material se condensa sobre el substrato, el cual se encuentra frente al blanco a una temperatura adecuada. Este proceso puede durar entre minutos y horas dependiendo del espesor deseado de la película a crecer.

En un sistema típico de PLD el proceso se desarrolla en tres fases distintas. La primera fase es cuando el láser impacta el blanco solido produciendo una pluma direccionada del material extraído en estado gaseoso y parcialmente ionizado (plasma). En la segunda fase la pluma interactúa física y químicamente con el ambiente de la cámara. En la tercera fase el material extraído se condensa sobre el substrato. Los principales parámetros ajustables de este proceso son la fluencia del láser, frecuencia de pulsos, duración del pulso, distancia blanco-substrato, presión de atmósfera del gas y temperatura del substrato.

La Figura 2.4 muestra como el haz láser es concentrado por el lente y direccionado a través de la ventana hacia el blanco. Un pulso del láser con energía suficiente evapora material del blanco en forma de átomos neutros, iones y moléculas, todos estos en un plasma visible llamado pluma.

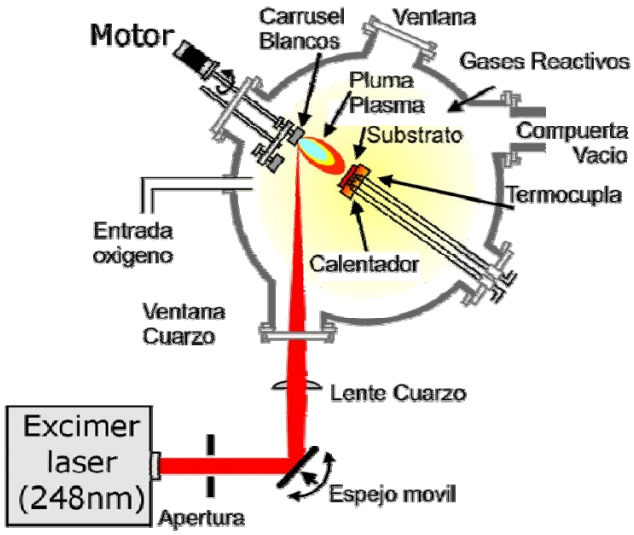


Figura 2.4 Diagrama esquemático de un sistema de deposición por láser pulsado (PLD). Adaptado de [16]

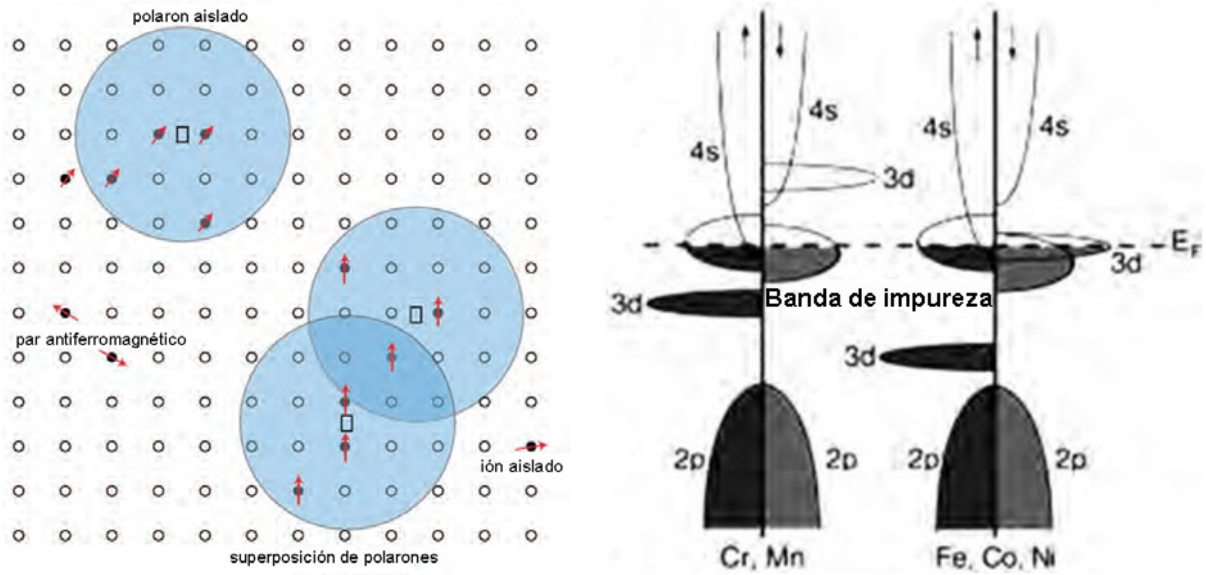
Las principales ventajas del PLD comparada con otras técnicas son las siguientes: Es fácil crecer películas de compuestos complejos de óxidos. PLD permite crecer películas en un ambiente de gases reactivos en un rango amplio de presiones. La composición química del blanco puede ser transferida a la película excepto por los componentes más volátiles, de modo que resulta más fácil conseguir materiales estequiométricos. Una de las limitaciones más importantes del PLD es que no es fácilmente aplicable a la producción industrial. Se presta más bien para crecer películas en substratos pequeños. Estas películas son de alta calidad, por lo que se usan en investigación y fabricación discreta de dispositivos específicos.

2.4. Semiconductores Magnéticos Diluidos (DMS)

Si se lograra conseguir ferromagnetismo a temperatura ambiente en semiconductores como el ZnO, se obtendría la base para dispositivos basados en la carga del electrón, el espín del electrón o combinación de éstos (carga-espín). También se podrían conseguir transistores más

rápidos y de bajo consumo de energía, dado que invertir el espín es 10 veces más rápido que transportar carga eléctrica y requiere entre 10 a 50 veces menos potencia [14].

Dietl et al. [4] predijeron ferromagnetismo a temperatura ambiente para el semiconductor diluido $Zn_{1-x}Mn_xO$ con $x = 0.05$ y un sinnúmero de aplicaciones de este material en la espintrónia. Esta predicción revolucionó la investigación del ZnO dopado con Mn, Co y otros metales de transición por el atractivo de usar la carga y el espin del electrón al mismo tiempo.



a b

Figura 2.5 a) Representación de los polarones magnéticos, b) Representación esquemática de la densidad de estados para óxidos con impurezas 3d. [17].

Una representación esquemática de un semiconductor magnético diluido se muestra en la Fig. 2.4-a, donde se aprecia polarones magnéticos ligados, en presencia de pares antiferromagnéticos, entre iones metálicos vecinos. Cuando la temperatura de la muestra decrece hasta la temperatura de Curie el tamaño de los polarones aumenta hasta superponerse unos con otros. Del esquema de densidad de estados, (Figura 2.5-b), podemos ver que para los metales como Fe, Co y Ni los estados con espín-abajo están alineados con los niveles de

impureza lo que teóricamente dará como resultado una buena magnetización. Sin embargo, para el Cr y Mn la hibridación es leve y consecuentemente se tendrá magnetización débil, aunque otros reportes sugieren lo contrario [1].

Los metales de transición 3d, tienen en su configuración electrónica la capa 4s llena y la capa 3d parcialmente ocupada. Para el caso del Mn se tiene la configuración electrónica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \mathbf{3d^5}\ 4s^2$. Para el $Co\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \mathbf{3d^7}\ 4s^2$, (ver Tabla 2.1). La capa 3d es caracterizada por un momento angular orbital $l = n - 1 = 3 - 1 = 2$. Tiene diez estados disponibles, dado que para el momento angular magnético tenemos $2l + 1$ estados, $m = -2, -1,0,1,2$, cada uno de los cuales puede acomodar dos estados de espín.

Las tres reglas de Hund describen el arreglo de espín en estados rasos para átomos multi-electrónicos. La primera regla establece que los electrones del estado más bajo de energía tienen el valor de espín más alto sin incumplir el principio de exclusión de Pauli. La segunda regla establece que el momento angular total L de los estados más bajos, tiene el máximo valor sin incumplir la primera regla ni el principio de exclusión. Finalmente la tercera regla ayuda a determinar el momento angular total: $J = |L - S|\ para\ n \leq (2l - 1)$ (cuando la capa está llena no a más de la mitad) y $J = |L + S|\ para\ n \geq (2l - 1)$ (cuando la capa está llena más de la mitad).

Tabla 2.1 Distribución electrónica para metales de transición 3d

	Mn	Fe	Co
	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$
$4s$	↑↓	↑↓	↑↓
$\boldsymbol{3d}$	↑↑↑↑↑	↑↓↑↑↑	↑↓↑↓↑↑↑
$3p^6$	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓↑↓
$3s^2$	↑↓	↑↓	↑↓
$2p^6$	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓↑↓
$2s^2$	↑↓	↑↓	↑↓
$1s^2$	↑↓	↑↓	↑↓

Para el caso del Mn la capa 3d está llena exactamente hasta la mitad, 5 electrones con espín hacia arriba, (ver Tabla 2.1). El número de electrones en la capa d para algunos metales de transición así como el momento angular de espín, orbital y total se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Reglas de Hund aplicadas a metales de transición, n representa el numero de electrones en la capa $3d$ ($l = 2$).

	n	$l_z = -2$	$l_z = -1$	$l_z = 0$	$l_z + 1$	$l_z = +2$	$S = 1/2$ $(n_\uparrow - n_\downarrow)$	$L = \left\lvert \sum l_z \right\rvert$	$J=(L-s_\uparrow)$& $(L+s_\downarrow)$	$^{2S+1}X_J$
Mn	5	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	*0*	*5/2*	$^6S_{5/2}$
Fe	6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	4	$^5D_4$
Co	7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	*3*	*9/2*	$^4F_{9/2}$

2.4.1. Campos magnéticos

El comportamiento magnético de los materiales es caracterizado por su magnetización, $M\ [A/m]$, definido como el momento magnético por unidad de volumen. Si el material es expuesto a un campo magnético externo $\overrightarrow{B_0}$, el campo total es:

$$\overrightarrow{\boldsymbol{B}} = \overrightarrow{\boldsymbol{B_0}} + \boldsymbol{\mu_0}\overrightarrow{\boldsymbol{M}} = \boldsymbol{\mu_0}(\overrightarrow{\boldsymbol{H}} + \overrightarrow{\boldsymbol{M}}) \qquad 2.12$$

donde el término $\mu_0\overrightarrow{\mathrm{M}}$ es la contribución del material al campo total. $\vec{H}$ se conoce como intensidad magnética, que se define como

$$\overrightarrow{\boldsymbol{B_0}} = \boldsymbol{\mu_0}\overrightarrow{\boldsymbol{H}} \qquad 2.13$$

La susceptibilidad magnética indica como un material responde a un campo aplicado, y se define

$$\boldsymbol{\chi} = \overrightarrow{\boldsymbol{M}}/\overrightarrow{\boldsymbol{H}} \qquad \textit{2.14}$$

Reemplazando las dos ecuaciones anteriores en 2.12

$$B = \mu_0 H + \mu_0\, \chi H$$

Definiendo $\mu = \mu_0(1 + \chi)$

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu_0}\boldsymbol{\mu_r} \qquad 2.15$$

$$\overrightarrow{\boldsymbol{B}} = \boldsymbol{\mu}\overrightarrow{\boldsymbol{H}} \qquad 2.16$$

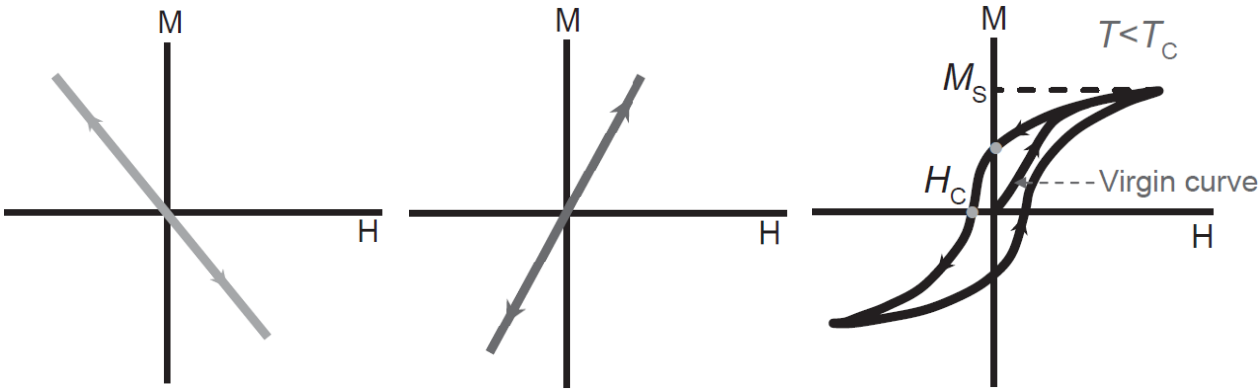
donde μ es la permeabilidad magnética del material, que mide la capacidad del material para atraer y hacer pasar a través de sí los campos magnéticos y μ_r es la permeabilidad relativa al vacío.

2.4.2. Clasificación de materiales Magnéticos

El origen del magnetismo está basado en los espines y momentos angulares orbitales de los electrones y como éstos interactúan con otros electrones vecinos. Los materiales magnéticos están clasificados de acuerdo a como éstos responden a los campos magnéticos aplicados. Según su comportamiento magnético se puede clasificar en 5 grupos: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos.

El diamagnetismo surge de la tendencia de los electrones a apantallar el interior de la materia cuando se aplica un campo. Los materiales diamagnéticos están compuestos de átomos que tienen momento magnético cero, es decir no existen electrones con espín despareado. En ausencia de campo magnético el momento magnético también es cero. Sin embargo, cuando se aplica un campo se hace presente la fuerza de Lorentz y por la ley de Lenz se produce una magnetización opuesta al campo magnético aplicado. En consecuencia la susceptibilidad es negativa ($\chi < 0$) y pequeña.

En materiales paramagnéticos algunos átomos o aniones tienen momento magnético neto debido a que algunos orbitales no están llenos y algunos espines están despareados. El paramagnetismo surge de átomos, moléculas y defectos en la red con un número impar de electrones. En consecuencia el momento de espín total es distinto de cero. La relación entre la magnetización M y el campo magnético H es lineal, con susceptibilidad positiva ($\chi > 0$) y pequeña.



a) Diamagnético b) Paramagnético c) Ferromagnético

Figura 2.6 Clasificación de los materiales magnéticos

El modelo de Langevin para materiales paramagnéticos establece que cada átomo tiene momento magnético neto pero orientado al azar. La aplicación de un campo alinea ligeramente estos momentos y por tanto se tendrá magnetización en la misma dirección que el campo aplicado. Esta alineación se pierde por agitación térmica si la temperatura se incrementa y por tanto la susceptibilidad χ decrece. Algunos materiales paramagnéticos obedecen este comportamiento en su forma más simple, llamada la ley de Curie

$$\chi = \frac{C}{T}$$

donde C la constante de Curie, es característica del material y T es la temperatura absoluta. Este es un caso especial de la ley de Curie-Weiss, que es aplicable a más materiales paramagnéticos:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

donde θ es un parámetro con unidades de temperatura.

Cuando los electrones de espín despareados se alinean paralelos unos con otros en regiones llamadas dominios, según postulado por Weiss, el material exhibe ferromagnetismo con momento magnético neto, incluso en ausencia de campo. La susceptibilidad es positiva ($\chi > 0$) y grande. El cambio de estos dominios determina como cierto material actúa frente a un campo magnético aplicado, y como resultado la susceptibilidad es función del campo magnético aplicado. Por tanto los materiales ferromagnéticos son comparados en términos de magnetización de saturación M_s y no en términos de susceptibilidad. La magnetización de saturación ocurre cuando todos los dominios están alineados con el campo aplicado. Para materiales ferromagnéticos a temperaturas por debajo de la temperatura de Curie la relación entre magnetización y campo aplicado muestra el fenómeno de histéresis.

A medida que la temperatura del material ferromagnético se incrementa, las agitaciones térmicas atómicas harán que el alineamiento de los momentos magnéticos atómicos se rompa. En consecuencia la magnetización de saturación decrece y el material pasa a la fase paramagnética, la temperatura a la cual ocurre esta transición es llamada temperatura de Curie $\mathrm{T_c}$. Algunos materiales ferromagnéticos con temperatura de Curie mayores a temperatura ambiente son $\mathrm{Fe}\ (\mathrm{T_c} = 770\ ℃), \mathrm{Co}\ (\mathrm{T_c} = 1131\ ℃), \mathrm{Ni}\ (\mathrm{T_c} = 358\ ℃)$.

CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este capítulo describe el desarrollo experimental del trabajo presentado, empezando por la importancia de la fabricación del los blancos. Luego se explica brevemente el fenómeno de crecimiento del ZnO puro y dopado con Co a diferentes concentraciones, detallando la optimización de los parámetros de crecimiento, los cuales determinan en gran medida las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de las películas delgadas. Adicionalmente se describe de forma breve los aspectos más importantes de los equipos utilizados en la fabricación de las películas y las diferentes técnicas usadas para la caracterización estructural, eléctrica y ferromagnética de las muestras.

3.1. Preparación de blancos

Para este trabajo se usó un blanco de ZnO obtenido comercialmente con 99.9% de pureza (Alfa Aesar inc.) y además se prepararon blancos de $Zn_{1-x}Co_xO$ y $Zn_{1-x-y}Co_xAl_yO$. Estos últimos materiales se produjeron mediante reacción en estado sólido.

Para la fabricación de blancos de $Zn_{1-x}Co_xO$ se usó ZnO y CoO, ambos en polvo. Para la fabricación de blancos de $Zn_{1-x-y}Co_xAl_yO$ se usaron los precursores anteriores, más Al_2O_3 también en polvo, todos los precursores con una pureza de 99.999% (Alfa Aesar Inc.). Se hizo el respectivo balance estequiométrico en el cual se busca reemplazar átomos de Zn por átomos de Co tal como se muestra a continuación.

Balance estequiométrico para el ZnO dopado con Co.

$$(1-x)ZnO + (x)CoO \xrightarrow{Produce} Zn_{(1-x)}Co_{(x)}O - O_{(x)} + O_{(x)} \rightarrow$$

$$\boldsymbol{Zn_{(1-x)}Co_{(x)}O} \qquad \textbf{3.1}$$

Balance estequiométrico para el ZnO dopado con Co y Al.

$$(1-x-y)ZnO + (x)CoO + \left(\frac{y}{2}\right)Al_2O_3 \xrightarrow{Produce}$$

$$Zn_{(1-x-y)}Co_{(x)}Al_{(y)}O - O_{(x)} - O_{(y)} + O_{(x)} + O_{\left(\frac{3y}{2}\right)} \rightarrow$$

$$\boldsymbol{Zn_{(1-x-y)}Co_{(x)}Al_{(y)}O + O_{\left(\frac{y}{2}\right)}} \qquad \textbf{3.2}$$

Tabla 3.1 Cálculo de masas de los reactivos para la fabricación de blancos de ZnO dopados con Co y Al

Peso Atómico de Elementos (uma)	**Zn**	65.3800				
	O	15.9994				
	Co	58.9332				
	Al	26.9815				
Peso Atómico del Compuesto (uma)	**ZnO**	81.3794				
	CoO	74.9326				
	Al2O3	101.9613				
Proporciones deseadas	**x**	0.0500				
	y	0.0100				
Peso Atómico del Reactivo (uma)	**ZnO(1-x)**	77.3104				
	CoO(x)	3.7466				
	Al2O3(y/2)	0.5098				
Peso Atómico del Producto (uma)	**Zn(1-x)Co(x)O**	81.0571				
	Zn(1-x-y)Co(x)Al(y)O	80.6731				
Cantidad deseada	**gramos**	10.0000				
Cantidades de reactivos (gramos)	**precursor 1**	**masa 1**	**precursor 2**	**masa 2**	**precursor 3**	**masa 3**
	ZnO(1-x)	**9.5378**	CoO(x)	**0.4622**		
	ZnO(1-x-y)	**9.5832**	CoO(x)	**0.4644**	Al2O3(y/2)	**0.0632**

La Tabla 3.1 muestra el balance estequiométrico desarrollado para la fabricación de los blancos. Dados los pesos atómicos de los elementos, podemos calcular el peso atómico de los compuestos:

$$ZnO = 65.3800 + 15.9994 = 81.3794\ uma$$

$$CoO = 58.9332 + 15.9994 = 74.9326\ uma$$

Con estos resultados y con las proporciones dadas podemos calcular el peso atómico de los reactivos a usar

$$ZnO(1 - x) = 81.3794(1 - 0.05) = 77.3104\ uma$$

$$\mathrm{CoO(x)} = 74.9326(0.05) = 3.7466\ uma$$

El peso atómico del material resultante se calcula de los pesos atómicos de los elementos y de las proporciones

$$\mathrm{Zn(1-x)Co(x)O} = 65.3800(1 - 0.05) + 58.9332(0.05) + 15.9994 = 81.0571\ uma$$

Dada la cantidad total de la muestra a obtener podemos calcular la masa en gramos de los reactivos a usar.

$$ZnO = \frac{77.3104\ uma}{81.0571\ uma} 10g = \mathbf{9.5378\ g}$$

$$CoO = \frac{3.7466\ uma}{81.0571\ uma} 10g = \mathbf{0.4622\ g}$$

Los reactivos en polvo, en cantidades acordes con el balance estequiométrico realizado, fueron mezclados haciendo uso de metanol, para luego proceder con la molienda a nivel microscópico

en molino de rodillos (“McCRONE micronising mill”) durante una hora. La mezcla resultante fue calentada para evaporar el solvente en su totalidad. El material resultante fue puesto en un molde circular de 1 pulgada de diámetro, para luego ser sometido a una presión de 4.88 MPa. El agua y otras impurezas evaporables contenidas en el interior del blanco, al ser sometidos a temperaturas muy altas producen agrietamiento. Por tanto el blanco obtenido de 1 pulgada de diámetro se somete a temperatura cerca de $100\,℃$ por 5 horas para evaporar el agua y residuos de alcohol que se encuentran en los espacios intersticiales.

a b

Figura 3.1 Fotografías de algunos equipos usados para la fabricación de los blancos. a) Prensa y matriz de blanco, b) Molino de rodillos y mortero.

El blanco limpio de impurezas evaporables es sometido al proceso de sinterización. La sinterización es un tratamiento del blanco durante un tiempo a una temperatura alta pero menor a la temperatura de fusión de sus partículas. La sinterización es necesaria para conseguir un blanco con la dureza necesaria para el proceso de PLD, dado que se logra la consolidación y extensión de las uniones cohesivas intersuperficiales de las microparticulas. Para estos blancos

el proceso de sinterización consistió en elevar la temperatura a razón de $10\ ℃/min$ hasta llegar a $1000\ ℃$, mantenerlo a esa temperatura por 12 horas y decrementar la temperatura a razón de $10\ ℃/min$ hasta llegar a temperatura ambiente. Este proceso se desarrolló en aire. La Figura 3.1 muestra algunos equipos utilizados para la fabricación de los blancos.

3.2. Limpieza de substratos

Se utilizaron substratos de $Al_2O_3 - corte\ c$, $Al_2O_3 - corte\ r$, $vidrio\ (SiO_2)$ y $Si - corte(111)$ los cuales fueron sometidos al proceso de limpieza. Resumimos este proceso en los siguientes pasos:

1. Cortado el sustrato en la medida de 5x5 mm procedemos a limpiarlo por ambas caras utilizando un hisopo mojado en propanol.
2. Vertimos 20 ml de tricloroetileno (TCE) en un vaso de precipitado y colocamos el substrato para ser limpiado ultrasónicamente por 10 min. El TCE es un buen solvente de grasas y aceites que pueden contaminar la superficie del substrato.
3. Repetimos la limpieza ultrasónica progresivamente con solventes menos agresivos. Se usó acetona, con el objetivo de eliminar las trazas de TCE utilizado, luego con metanol para eliminar los residuos de acetona.
4. Utilizando una pipeta con bulbo de goma soplamos con aire el sustrato por ambas caras para eliminar el metanol remanente.

3.3. Cámara de vacio

La cámara utilizada para la fabricación de películas (ver Figura 3.2) es de acero inoxidable de muy baja porosidad para facilitar la evacuación. Para hacer vacío desde presión atmosférica hasta aproximadamente 10^{-3} Torr se dispone de la bomba mecánica y para presiones menores hasta 10^{-7} Torr se cuenta con la bomba turbomolecular. Para la medida de presión en el interior de la cámara se dispone de dos sensores, para presiones medias entre 10^{+1} a 10^{-3} Torr se tiene un sensor de capacitancia, para presiones bajas menores de 10^{-4} a 10^{-7} Torr usamos el sensor de ionización. La presión en la cámara determina las propiedades del material en crecimiento, Kaspar et al. [6] reportan que el $Zn_{1-x}Co_xO$ crecido a presiones bajas se comporta como semiconductor mientras que a presiones altas tiene comportamiento aislante. En ocasiones es necesario usar atmósfera de algún gas en particular durante el proceso de crecimiento de las películas, por lo que se dispone de un controlador de flujo de gas. Asimismo se dispone de un calentador con su respectivo controlador programable, el cual ayuda en el proceso de crecimiento de las películas, dado que dependiendo del tipo de material a crecer, se debe calentar el substrato hasta la temperatura óptima para el crecimiento de la película con propiedades específicas deseadas.

Los pasos seguidos para realizar el vacio de la cámara se resumen en los siguientes pasos:

1. Previamente se hizo limpieza a la ventana de SiO_2 por la cual entra el láser. Para ello usamos abrasivo en polvo de Al_2O_3.

2. Para iniciar con el vacio de la cámara, cerramos las válvulas del conducto ambiente-cámara y abrimos la válvula del conducto cámara-bomba por donde se extraen los gases de la cámara.
3. Encendemos las bombas, con lo que la cámara alcanzará una presión base de 10^{-5} Torr en aproximadamente 4 horas.

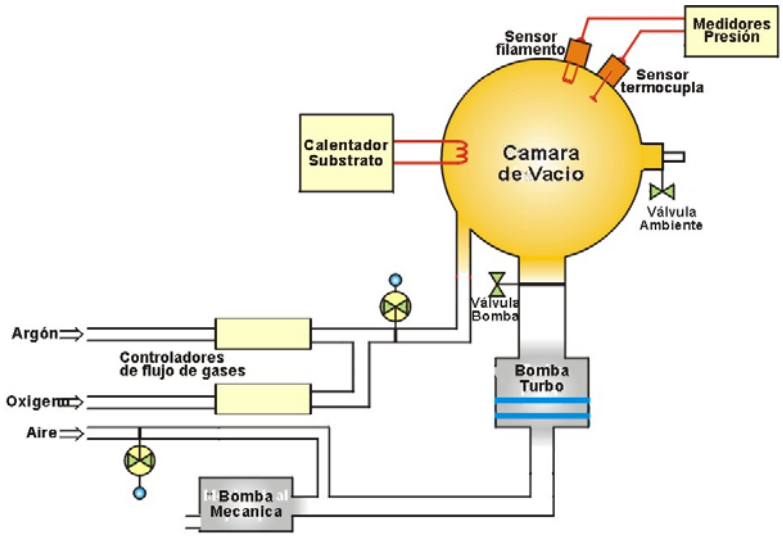
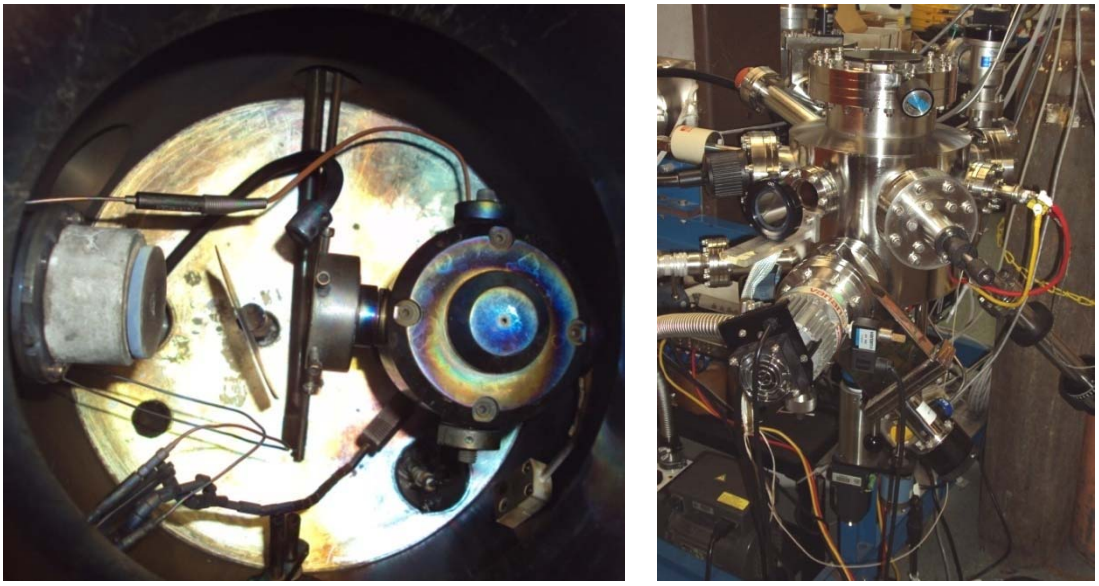


Figura 3.2 Diagrama esquemático del sistema PLD

3.4. Deposición por láser pulsado (PLD)

La mayoría de materiales no metálicos evaporados por láser exhiben alta absorción en el espectro del UV, en el rango de 200-400 nm. El láser de excímeros utilizado (Lambda Physik Complex 110) utiliza el excímero KrF (longitud de onda de 248 nm). El láser emite pulsos de luz que son parcialmente absorbidos por el blanco, convirtiéndose esta energía luminosa en energía mecánica, química y térmica; lo que produce excitación en los átomos del blanco, ablación y desprendimiento de la superficie del blanco, y formación de plasma. La pluma compuesta por átomos neutros, iones, moléculas, cúmulos de átomos y micro partículas, es

direccionada hacia el substrato sobre el cual se condensa y forma la película. Dependiendo del material a crecer se pueden inyectar gases en la cámara para promover reacciones químicas y controlar la composición de la película a crecer.



a b

Figura 3.3 Fotografías del sistema de Deposición por Láser Pulsado. a) Interior de la cámara, b) Sistema PLD y sus componentes.

Los pasos a seguir para el crecimiento de las películas delgadas por el método de PLD se resumen en los siguientes pasos.

1. Empezamos programando la frecuencia de disparo del láser y también la energía emitida por pulso.
2. Se sabe que la energía del haz de láser es absorbida en su trayectoria, sobre todo al pasar a través de la ventana de SiO_2, motivo por el cual la energía fue medida en el interior de la cámara con un radiómetro UV ubicado en la posición del blanco; este parámetro es determinante al momento de crecer las películas delgadas.

3. Adherimos el substrato en la parte media del calentador. Para ello usamos pintura de plata distribuida uniformemente entre las dos superficies. Esto permite transferencia de calor del calentador al substrato de forma uniforme.
4. Colocamos el blanco en posición paralela al substrato, cerramos la cámara e iniciamos el proceso de vacío hasta alcanzar la presión base deseada.
5. Procedemos a inyectar O_2 en la cámara a un flujo apropiado y cerrando parcialmente la válvula cámara-bomba alcanzamos la presión apropiada para el crecimiento del material.
6. Encendemos el calentador para que el substrato alcance la temperatura adecuada.
7. Encendemos el motor que hará rotar el blanco, para evitar que el láser impacte en un solo punto del blanco y en consecuencia lo perfore.
8. Iniciamos el disparo del láser por el tiempo necesario para conseguir el espesor deseado de la película.

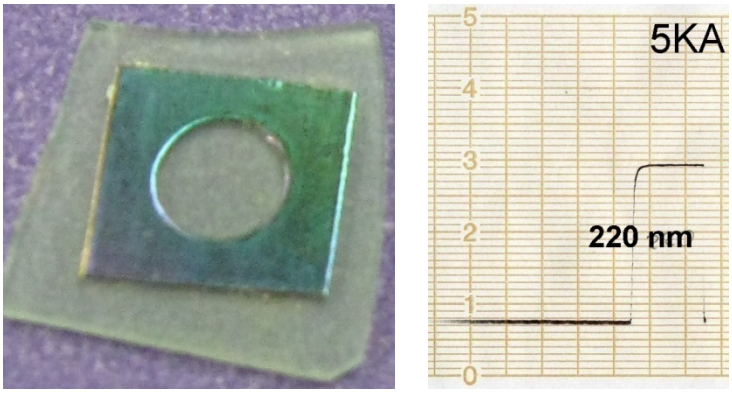
Tabla 3.2 Condiciones de crecimiento de películas delgadas de ZnO puras y dopadas

Materiales		**Condiciones de crecimiento**					
Composición química de blancos	**Substratos**	**Temperatura (°C)**	**Flujo O2 (sccm)**	**Presión (mTorr)**	**Frecuencia (Hz)**	**Energía (mJ)**	**Tiempo (min)**
ZnO	$\mathrm{Al_2O_3-c}$	600	90	200	1	100	15
	SiO_2	500	90	100	1	100	15
	$Si-(111)$	500	90	100	1	130	15
	Al_2O_3-c Al_2O_3-r	500	3	1	2	130	20
$Zn_{0.9}Co_{0.1}O$, $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$, $Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O$	SiO_2	500	90	100	1	100	60
$Zn_{0.9}Co_{0.1}O$, $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$, $Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O$	Al_2O_3-c	450	0.8	0.06	10	130	6
	Al_2O_3-r						10

La Tabla 3.2 muestra en detalle los blancos usados y los diferentes tipos de substratos en sus respectivos cortes. Las condiciones de crecimiento fueron variadas. La temperatura de crecimiento de la película, el flujo de O_2 inyectado en la cámara, la presión en la cámara, la frecuencia de los pulsos del laser y el tiempo de deposición tuvieron rangos de variación. Las filas resaltadas en la tabla muestran las condiciones de crecimiento utilizadas en el presente trabajo.

3.5. Medidas de espesor de la película

Las medidas de espesor de las películas se hicieron con un profilometro de la marca TENCOR modelo Alphastep 100. Para este tipo de medidas se requiere fabricar un escalón en la película. Para ello hacemos uso de una máscara hecha de lámina de inconel con un orificio de forma circular con radio de 2 mm (ver Figura 3.4-a). Esta máscara no permite deposición sobre la parte del substrato fuera del círculo. Al retirar la máscara queda un área circular sin película que constituye el nivel de referencia para hacer la medida de espesor.



a) b)

Figura 3.4 a) Substrato protegido por mascara de inconel para medidas de espesor, b) Medida de espesor por profilómetro TENCOR

Con el objetivo de medir con exactitud la variación del espesor de la película de extremo a extremo, se hicieron las medidas en 4 puntos separados por 90° a lo largo del borde de la muestra. Se determinó una variación de 20 nm para una muestra circular de 2 mm de radio y espesor de 200 nm, la cual es aceptable para hacer la caracterización eléctrica del material.

3.6. Determinación del tamaño de partícula por Difracción de Rayos X (XRD) [18]

Suponiendo un cristal con espacio interplanar d de un conjunto de planos en una dirección determinada, siendo $m+1$ el número de planos del conjunto y θ_B el ángulo que satisface la condición de Bragg, tenemos

$$\lambda = 2dsin(\theta_B) \qquad 3.3$$

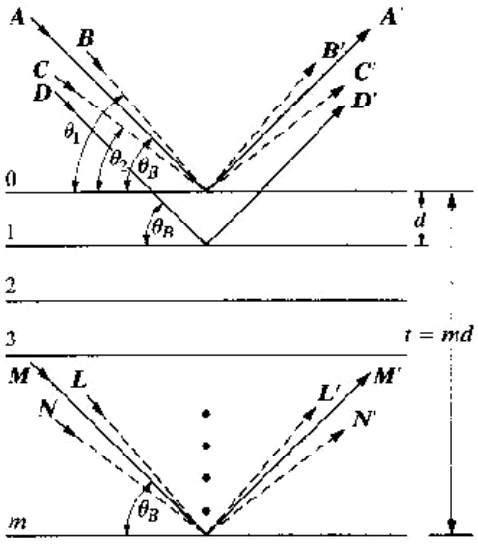
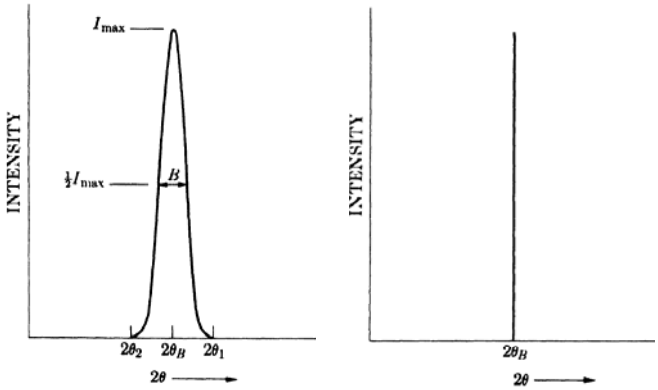


Figura 3.5 Efecto del tamaño de cristal en la difracción [18]

En la Figura 3.5 los rayos A, D, M inciden exactamente con ángulo θ_B respecto de los planos de difracción. Los rayos que inciden con ángulo ligeramente distinto de θ_B producen interferencia

destructiva incompleta. El rayo B, el cual incide con ángulo ligeramente mayor a θ_B y su rayo dispersado B' está en desfase en $m+1$ longitudes de onda respecto de rayo dispersado L'. De la misma forma tenemos los rayos dispersados C' y N' los cuales también están desfasados en $m+1$ longitudes de onda, dando como resultado para la intensidad de los rayos difractados con θ_1 y θ_2 el valor de CERO, por tanto θ_1 y θ_2 constituyen los límites de la interferencia destructiva total, (ver Figura 3.6-a).



a b

Figura 3.6 a) Curva de difracción real, b) ideal [18]

En la Figura 3.6 el ancho del pico incrementa a medida que el espesor de la película decrementa, puesto que el rango $(\theta_1 - \theta_2)$ incrementa cuando m decrece. El ancho B usualmente se mide en radianes a la mitad de la intensidad máxima (FWHM), por tanto, haciendo una aproximación lineal

$$\boldsymbol{B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2} \qquad 3.4$$

Las ecuaciones para la diferencia en paso óptico, usando la ley Bragg son

$$\boldsymbol{\lambda(m+1) = 2tsin(\theta_1)} \qquad 3.5$$

$$\boldsymbol{\lambda(m-1) = 2tsin(\theta_2)} \qquad 3.6$$

con $\boldsymbol{t = md}$. Restando y operando las 2 ecuaciones tenemos

$$\boldsymbol{2t * cos\left(\frac{\theta_1+\theta_2}{2}\right) * sin\left(\frac{\theta_1-\theta_2}{2}\right) = \lambda} \qquad 3.7$$

Dado que θ_1 y θ_2 son cercanos a θ_B podemos aproximar $\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta_B$

y $\sin\left(\frac{\theta_1-\theta_2}{2}\right) \approx \left(\frac{\theta_1-\theta_2}{2}\right)$ (en radianes). Por consiguiente tenemos

$$\mathbf{t = \frac{\lambda}{B*cos\theta_B}} \qquad 3.8$$

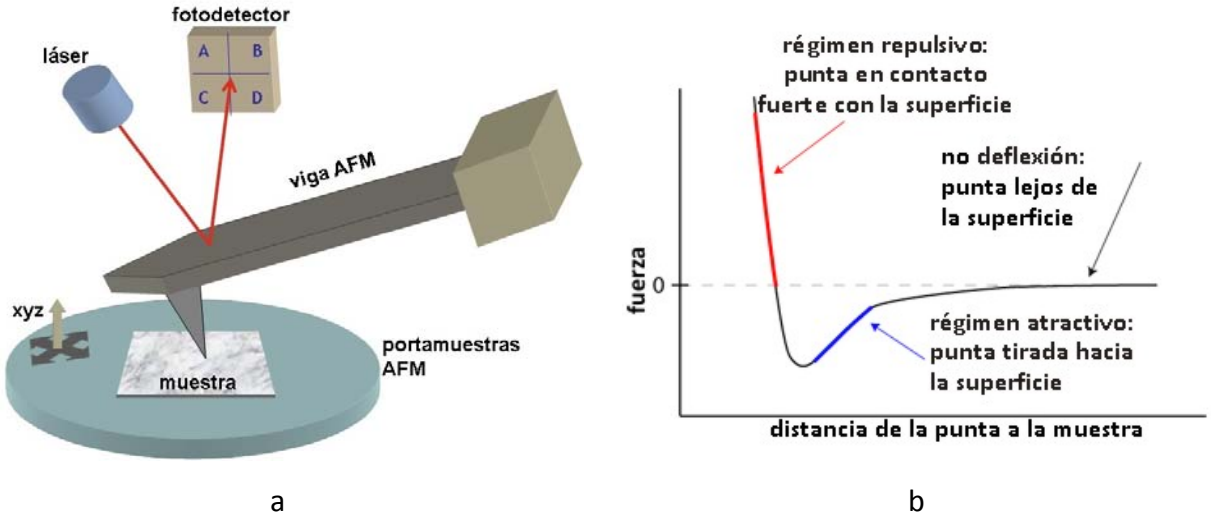
Siguiendo un tratamiento más riguroso, considerando la estructura cristalina del material y la forma de los microcristales, la formula de Scherrer es modificada por el coeficiente k, llamado factor de forma, el cual varía en el rango de 0.87 a 1.0

$$\mathbf{t = \frac{k\lambda}{B*cos\theta_B}} \qquad 3.9$$

3.7. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Esta técnica fue desarrollada para superar la limitación de la Microscopia de Efecto Túnel (STM), de obtener solo imágenes de superficies conductoras y semiconductoras. La técnica AFM es de menor resolución que la STM pero abrió las puertas para la obtención de imágenes de todo tipo de superficies, incluyendo polímeros, cerámicos, vidrios e incluso muestras biológicas, con resoluciones de alrededor de $0.1\ nm$ en las direcciones X, Y y $0.01nm$ en la dirección Z.

En la técnica AFM se usa una punta muy fina y afilada con la cual se hace un barrido de la superficie a distancias muy pequeñas. La punta es de aproximadamente un par de micrones de largo y diámetro menor a $100\ \text{Å}$ y está ubicada en el lado libre de una viga de longitud entre $100 - 200\ \mu m$. La muestra se barre por debajo de la punta, generándose deflexiones por atracción o repulsión entre la muestra y la punta. Las deflexiones son registradas y procesadas haciendo uso de un sensor de reflexión, teniendo como resultado una imagen topográfica de la superficie barrida. El sensor de reflexión hace uso de un láser que se refleja en la parte posterior de la viga para luego incidir en el fotodetector. Para ello las micro vigas tienen un cubierta de oro de unas decenas de nm de espesor para optimizar la reflexión del haz del láser, (ver Figura 3.7-a).



a b

Figura 3.7 a) Diagrama ilustrativo de un AFM, b) Curva de interacción atómica en función de la distancia

El principio de funcionamiento de esta técnica está basada en la fuerza interatómica de van der Waals. El AFM puede ser configurado en distintos modos de operación de acuerdo a las características físicas del material y las propiedades a medir, (ver Figura 3.7-b). En el modo de **contacto** la punta se mantiene a unos pocos angstroms de la superficie del material y por tanto

la fuerza interatómica entre la punta y la muestra es repulsiva. En la región de **no contacto** la punta está a unas decenas o hasta centenas de angstroms de la superficie de la muestra, por lo que la interacción es atractiva. Actualmente se utiliza también una combinación de los modos anteriores llamada modo de contacto intermitente.

En el lado derecho de la curva en la Figura 3.7-b los átomos de la punta y los de la muestra están separados por distancias grandes. A medida que los átomos se van aproximando estos experimentan una fuerza de atracción débil, incrementándose hasta una distancia crítica donde las nubes electrónicas de los átomos empiezan a repelerse electrostáticamente, por lo que la fuerza de atracción tiende a cero. Si los átomos se acercan aun más llegaremos al régimen de contacto donde la interacción interatómica es de repulsión [19].

3.8. Medidas de Magnetización (VSM)

Se hicieron las medidas de magnetización de las películas dopadas utilizando un magnetómetro del tipo “Vibrating Sample Magnetometer” (VSM). El principio de operación del VSM se basa en la ley de inducción de Faraday, que nos que dice que un cambio en el flujo magnético a través de un área producirá un voltaje inducido, del cual se deducen las características magnéticas de la muestra.

Para hacer las medidas, la muestra se ubica en un campo magnético uniforme. Si la muestra es magnética los dominios magnéticos o los espines individuales serán alineados con el campo aplicado, induciéndose momento magnético en la muestra. Si la muestra se hace vibrar con un movimiento sinusoidal, se inducirá una señal eléctrica sinusoidal en la bobina de detección

("pick-up coil") de acuerdo con la ley de inducción de Faraday. La corriente inducida será proporcional a la magnetización.

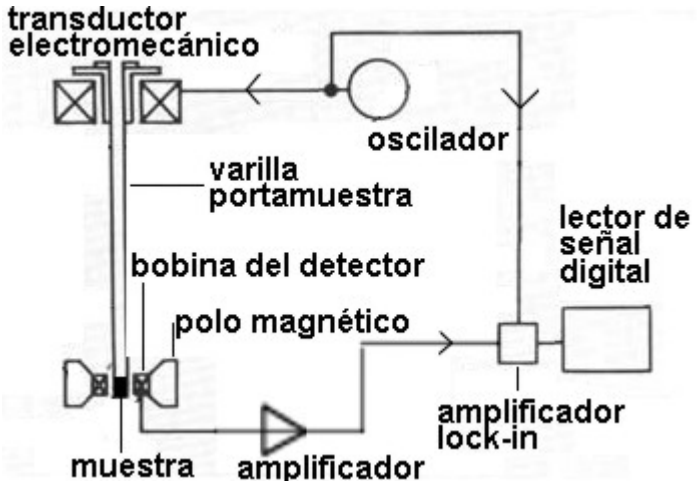


Figura 3.8 Diagrama esquemático del VSM

En el sistema VSM la muestra es ubicada al final de la varilla detentora de muestras, el cual esta acoplado a un transductor electromecánico, (ver Figura 3.8). Este es accionado por un oscilador a una determinada frecuencia, es decir, la muestra oscila a lo largo del eje-z perpendicular al campo magnético uniforme. Al oscilar en el campo la muestra induce una señal eléctrica en el sistema de espiras del detector, la cual será amplificada en varios pasos hasta llegar al amplificador lock-in. Este compara las frecuencias de la señal del oscilador y la señal amplificada, para amplificarla aun más solo esta última, evitándose de esta forma ruido inducido. La información de salida del amplificador lock-in es de tipo DC, proporcional al momento magnético de la muestra, así que el software del VSM genera una gráfica de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H).

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Medidas del espesor de las películas

Los parámetros de crecimiento que determinan en gran medida el espesor de las películas delgadas, en general son: la energía del laser, frecuencia de los pulsos, y el tiempo de deposición. Sin embargo, con la técnica de PLD se presenta el problema de la pobre uniformidad de espesor debido a la fuerte direccionalidad de la pluma, lo que dificulta la caracterización del material, puesto que muchas técnicas de caracterización dependen de este parámetro. En adición, el espesor depende en alguna medida de la condición superficial del blanco, puesto que, la superficie de este se metaliza durante la ablación, parte de la energía del laser es reflejada por la superficie metalizada del blanco. Además, a medida que el laser extrae material del blanco se va formando un surco en su superficie, lo cual cambia la dirección de la pluma, inicialmente orientada hacia el substrato.

Tabla 4.1 Condiciones de crecimiento y espesor obtenido para películas delgadas de ZnO puras y dopadas, crecidas con energía del laser de 130 mJ

Material	Substrato	Temperatura (°C)	Presión (mTorr)	Frecuencia (Hz)	Tiempo (min)	Numero de pulsos	Espesor (nm)
ZnO	Al2O3-c	500	1	2	15	**1800**	**100**
ZnO	Al2O3-c	500	1	6	20	**7200**	**380**
$Zn_{0.95}Co_{0.05}O$	Al2O3-c	450	0.06	10	10	**6000**	**420**
$Zn_{0.95}Co_{0.05}O$	Al2O3-r	450	0.06	10	10	**6000**	**480**
$Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O$	Al2O3-c	450	0.06	10	6	**3600**	**225**
$Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O$	Al2O3-r	450	0.06	10	10	**6000**	**730**
$Zn_{0.9}Co_{0.1}O$	Al2O3-c	450	0.06	10	6	**3600**	**295**
$Zn_{0.9}Co_{0.1}O$	Al2O3-r	450	0.06	10	10	**6000**	**660**

La Tabla 4.1 muestra las condiciones de crecimiento para películas delgadas de ZnO puro y dopado. Muestra también los valores de espesor, los cuales dependen del número de pulsos total del laser y de su energía, la cantidad de energía que se usó fue de 130 mJ, valor óptimo para conseguir espesor bastante uniforme.

De la Figura 4.1 se deduce que en general el espesor de las películas incrementa con el número total de pulsos, tal como se muestra para el $\boldsymbol{Zn_{0.9}Co_{0.1}O}$ y $\boldsymbol{Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O}$. Para el caso del ZnO se observa un incremento menor respecto de las películas dopadas, lo cual se debe a que el blanco usado fue un blanco comercial mucho más compacto que las que se fabricó. En adición, para las películas de ZnO dopada con Co al 5% at. y crecida bajo las mismas condiciones y con el mismo número de pulsos, vemos una variación en el espesor de 60 nm, lo cual se atribuye a que el blanco se metaliza paulatinamente con el número de usos, lo cual dificulta la extracción de material para la deposición.

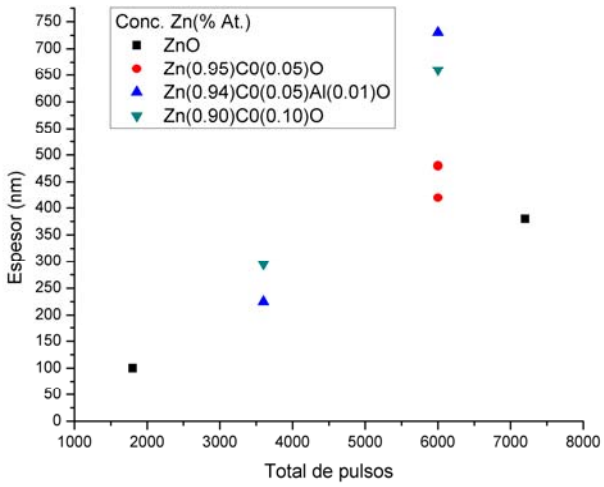


Figura 4.1 Variación del espesor con el número total de pulsos

Para fabricar películas con espesor bastante uniforme, bajo las condiciones indicadas en la Tabla 4.1, el tiempo de deposición para el ZnO no debe exceder los 20 min y para el ZnO dopado no sobrepasar los 10 min, puesto que para tiempos mayores la ventana por donde ingresa el laser a la cámara se cubre del material extraído, por lo que parte de la energía del laser es absorbida y en consecuencia la pluma de ablación se hace más estrecha. Además que, durante la deposición el blanco se va metalizando y forma surcos, por tanto, la deposición sobre el substrato pierde uniformidad.

4.2. Análisis de blancos y películas por difracción de rayos X

Por esta técnica se caracterizó la estructura cristalina de los blancos y de las películas delgadas de ZnO puro y dopado, fabricados en el laboratorio. En general, los espectros de rayos X de los blancos concuerdan con el patrón de difracción del ZnO puro.

La Figura 4.2 muestra el espectro de rayos X para los 3 blancos fabricados: $\mathrm{Zn_{0.9}Co_{0.1}O}$, $\mathrm{Zn_{0.95}Co_{0.05}O}$ y $\mathrm{Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O}$. Se observa solo picos representativos del ZnO, y no se tiene presencia de picos característicos del $Co\ metalico$, el cual tiene su pico más intenso (1 1 1) ubicado en $2\theta = 44.216°$. Tampoco se observa presencia de CoO con su pico de mayor intensidad (2 0 0), localizado en $2\theta = 42.381°$. Por estas razones se deduce el reemplazo de átomos de Zn por átomos de Co en la estructura cristalina wurtzita del ZnO. Por tanto, el proceso de fabricación de blancos de ZnO dopados fue satisfactorio, puesto que, no se tiene presencia de materiales contaminantes en el espectro de rayos X.

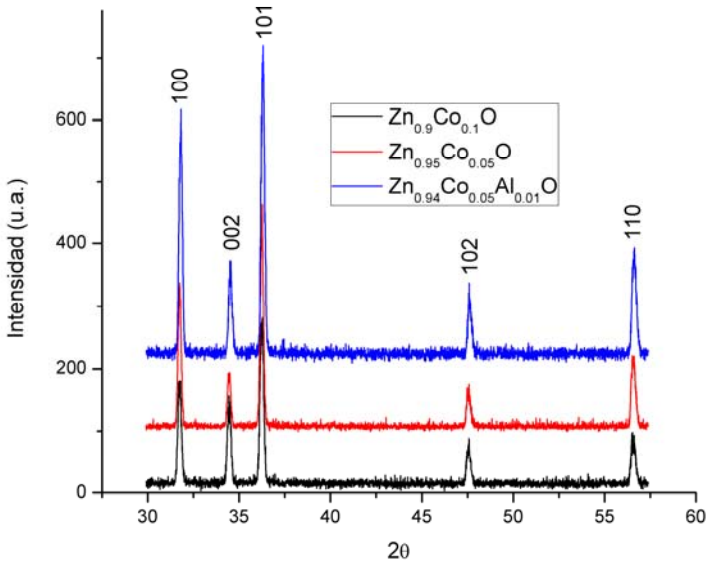


Figura 4.2 Espectro de rayos X para blancos fabricados

La Figura 4.3 es una ampliación de la Figura 4.3. El patrón de difracción para el ZnO puro está representado por las líneas verticales, cuya ubicación exacta de estos picos se muestran en la Tabla 4.2. Este espectro de rayos X muestra ligero corrimiento del pico (1 0 0) hacia ángulos menores para blancos con concentraciones de Zn de 94 y 95 % at. Mientras que para el pico (0 0 2) el corrimiento es hacia ángulos mayores, para los tres blancos, (ver Figura 4.3). De estos resultados y por la ley de Bragg, se deduce reducción del parámetro de red c y ensanchamiento del parámetro de red a, esto se debe a que los radios atómicos de los dopantes son menores al del Zn. Para el pico (1 0 1) se observa corrimiento solo para el blanco con concentración de Zn al 90 % at.

Tabla 4.2 Datos de referencia para el ZnO puro (80-0075-pdf).

hkl	1 0 0	0 0 2	1 0 1	1 0 2	1 1 0
2θ [°]	31.728	34.40	36.212	47.494	56.519

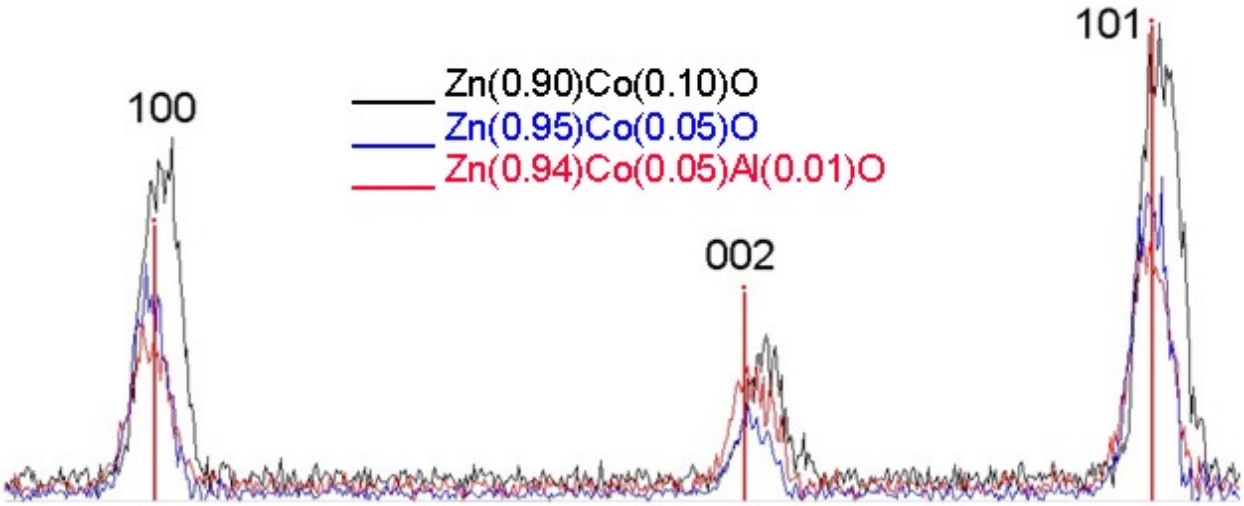


Figura 4.3 Espectro de rayos X para blancos fabricados con PDF.

Los espectros de rayos X para películas delgadas de ZnO puro y dopado se muestran en la Figura 4.4, en la cual se observan solo dos picos: el (0 0 2) y el (0 0 6), correspondientes a los planos cristalográficos de la película delgada de ZnO y del substrato de $\mathrm{Al_2O_3} - corte\ c$, respectivamente. Al igual que para los blancos no se observa presencia de Co metálico, ni de CoO, y mucho menos de otros materiales. Análogamente a los resultados de los blancos podemos concluir que, en las películas fabricadas se logró satisfactoriamente sustituir átomos de Zn por átomos de Co. El pico (0 0 2), (ver Figura 4.4), es característico de la estructura cristalina wurtzita del ZnO. La presencia de este pico es resultado de un crecimiento altamente preferencial en la dirección c, perpendicular al substrato. Se observa también que los picos para $\mathrm{Zn_{0.9}Co_{0.1}O}$, $\mathrm{Zn_{0.95}Co_{0.05}O}$ tienen intensidades elevadas respecto de las otras muestras, lo cual se debe al mayor espesor de estas películas.

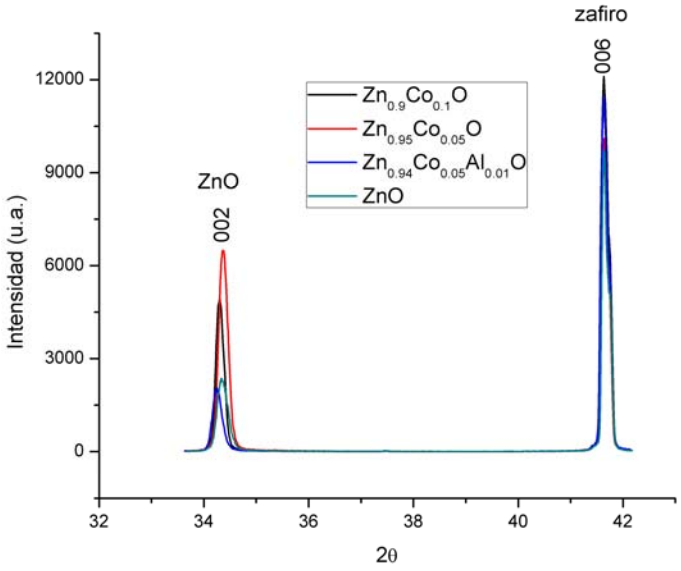


Figura 4.4 Espectro de rayos X para películas de ZnO pura y dopada

La Figura 4.5 es una ampliación de la Figura 4.4 para los picos (0 0 2) del ZnO puro y dopado. Observamos que existe un ligero corrimiento del pico (0 0 2) para ZnO hacia ángulos mayores respecto del patrón de difracción (PDF), representada por la línea vertical. Esto implica que la distancia interplanar "d" se redujo, por tanto, el parámetro red **a** de la estructura cristalina wurtzita incrementó su tamaño.

Sin embargo, para ZnO dopado se observa corrimiento de los picos los picos (0 0 2) hacia ángulos menores respecto del PDF para ZnO puro. El Co con radio ionico ($R_i = 0.56$ Å) y el Al con ($R_i = 0.39$ Å), tienen radio iónico considerablemente menor respecto del Zn ($R_i = 0.60$ Å) [13]. Esta diferencia de radios afecta la medidas de los parámetros de red de la estructura cristalina wurtzita, cuando los átomos de Zn son remplazados por los de Co y Al. Debido a que sus radios iónicos son menores, la distancia interplanar debería decrecer, por tanto el ángulo de difracción debe incrementar, es decir, por la ley de Bragg se espera corrimiento de los picos hacia ángulos mayores.

$$\lambda = 2\mathrm{dsin}(\theta)$$

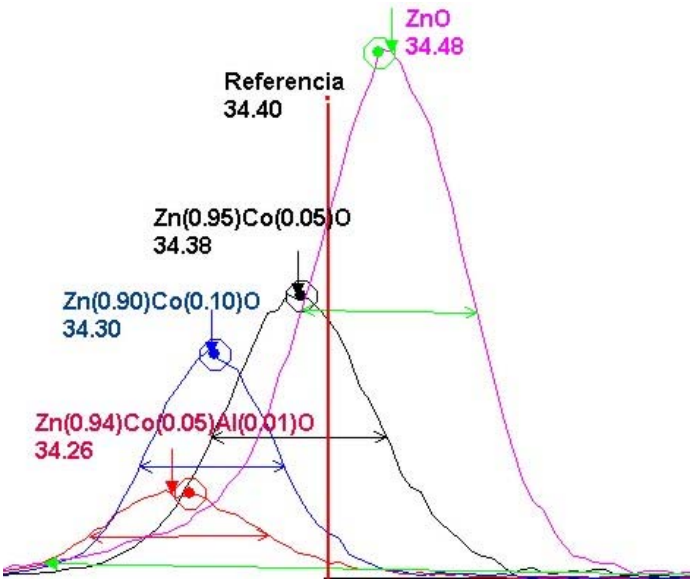


Figura 4.5 Espectro de rayos X para películas de ZnO pura y dopada ampliada para el pico 002 del ZnO

Sin embargo, observando el espectro de difracción vemos corrimiento de los picos hacia ángulos menores consecuentemente el parámetro de red c se expande, lo cual puede deberse al estrés producido por el substrato sobre la película [20], puesto que el parámetro de red ($\mathrm{a} = 0.4754\ \mathrm{nm}$) del zafiro es mayor al del ZnO ($\mathrm{a} = 0.3250\ \mathrm{nm}$). Adicionalmente los defectos lineales y puntuales en la película pueden afectar las dimensiones de los parámetros de red.

La Tabla 4.3 muestra las características estructurales de las películas fabricadas, el tamaño de cristal fue calculado por la formula de Scherrer para $\lambda = 0.1540598\ \text{Å}$, la distancia interplanar "d" se calculó por la ley de Bragg. La contante de red "c" se calculó de:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2(a/c)^2}}$$

donde $h = k = 0\ y\ l = 2$. Por consiguiente $c = 2d_{002}$

Los resultados de la Tabla 4.3 muestran que el $\mathrm{Zn_{0.9}Co_{0.1}O}$ tuvo mejor cristalización que las otras muestras, dado que está compuesto por cristales más grandes en la dirección **c**. También

se observa que a mayor concentración de Co el parámetro de red c incrementa, lo que implica contracción en la base de la estructura cristalina wurtzita.

Tabla 4.3 Caracterización estructural por XRD para el ZnO y ZnO dopado

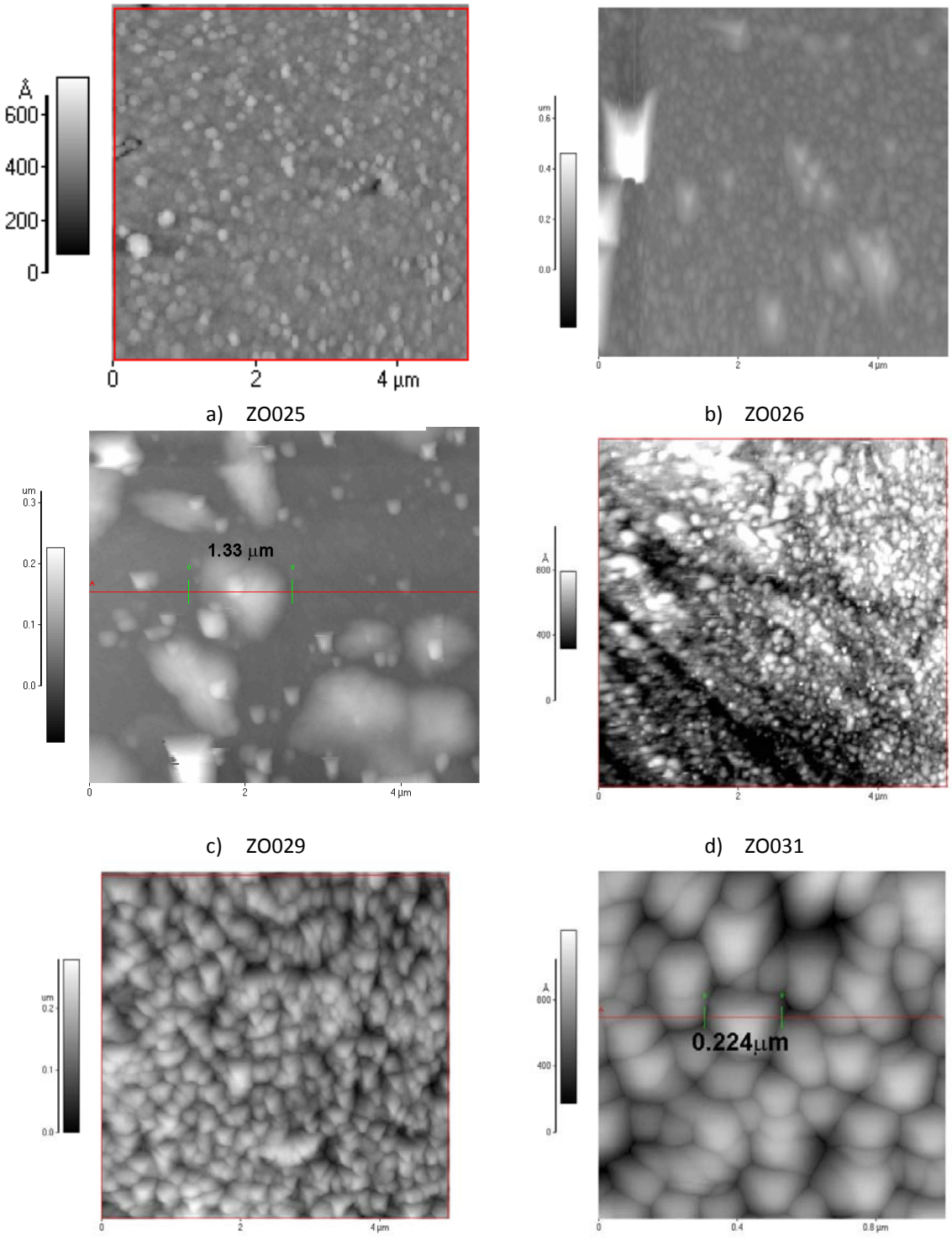
Material	*2theta [°]*	*FWHM [°]*	*d [Å]*	*Constante de red c (nm)*	*Tamaño de cristal (Å)*
ZnO	34.477	0.172	2.5993	5.1986	52.66
$Zn_{0.95}Co_{0.05}O$	34.385	0.172	2.6060	5.2121	52.65
$Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O$	34.261	0.176	2.6152	5.2304	51.44
$Zn_{0.9}Co_{0.1}O$	34.300	0.142	2.6123	5.2246	63.75

4.3. Imágenes de AFM de las películas

Las imágenes tomadas por microscopía de fuerza atómica muestran la morfología de la superficie de las películas, las cuales varían con las condiciones de crecimiento. La Tabla 4.4 muestra en detalle estas condiciones y sus correspondientes valores de rugosidad.

Tabla 4.4 Condiciones de crecimiento influyen en la morfología de la superficie de las películas delgadas.

Codificación	**Material**	**Espesor (nm)**	**Tipo Substrato**	**Temperatura (° C)**	**Flujo O2 (sccm)**	**Presión (mTorr)**	**Total de pulsos**	**Energía (mJ)**	**Rugosidad rms (Å)**
ZO025	ZnO	220	Al2O3-c	500	3	1	1800	160	**41**
ZO026	ZnO	100	Al2O3-c	500	3	1	2400	130	**225**
ZO029	ZnO	380	Al2O3-c	500	3	1	7200	130	**375**
ZO031	$Zn_{0.95}Co_{0.05}O$	480	Al2O3-r	450	0.8	0.06	2400	130	**87.2**
ZO034	ZnO	510	Si-111	500	90	100	6000	130	**159**



a) ZO025 b) ZO026

c) ZO029 d) ZO031

e) ZO034 f) ZO034

Figura 4.6 Imágenes de AFM de películas de ZnO puras y dopadas.

La Figura 4.6-a muestra la superficie de la película de ZnO con espesor de 220 nm, crecida con un total de 1800 pulsos con energía del laser de 160 mJ, la rugosidad de esta muestra fue muy baja, rugosidad rms 41 (Å). La Figura 4.6-b muestra la morfología de la película de ZnO con espesor de 100 nm y crecida con un total 2400 pulsos, con energía del laser de 130 mJ, la imagen exhibe una superficie con rugosidad mayor a la anterior muestra, rugosidad rms 225 (Å). Adicionalmente, la Figura 4.6-c corresponde a una película de 380 nm de espesor crecida con un total de 7200 pulsos, bajo las mismas condiciones que la anterior. Esta imagen exhibe una superficie mucho mas rugosa que las anteriores muestras, rugosidad rms 375 (Å), en la cual se observa presencia de cristales grandes ($1.33\ \mu m$).

De estos resultados se induce que a medida que la película se hace más gruesa, los cristales incrementan su tamaño debido a la formación de islas durante en el proceso de crecimiento, lo cual incrementa la rugosidad de la muestra [21], [22]. Sin embargo en la Figura 4.6-a se observa que la muestra posee rugosidad baja pese a que su espesor es considerable, esto se debe a que al incrementar la energía del laser se extrae mayor cantidad de material del blanco, por lo que muchos de átomos que llegan al substrato no cuentan con tiempo suficiente para organizarse en islas de átomos, dado que estos quedan casi inmediatamente solapados por los átomos que vienen detrás.

La Figura 4.6-d corresponde a la superficie de la película $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ crecida sobre substrato de zafiro-corte r, la rugosidad de esta muestra es baja, pese a que tiene espesor considerable 480 nm. Este hecho se debe a que la frecuencia utilizada para las muestras de ZnO dopadas fue

de 10 Hz, lo cual no permite la organización de los átomos en islas. Adicionalmente los blancos de ZnO dopados fueron compactados justo lo necesario para que las partículas del blanco permanezcan unidas, en consecuencia la pluma de ablación es mucho más uniforme y ancha que la pluma para el blanco comercial de ZnO sin dopar, debido a que último es mucho más compacto. Por tanto, la amplitud de la pluma es un factor también determinante en cuanto a la rugosidad y uniformidad en espesor del material.

Además de fabricar películas de ZnO dopadas y puras sobre substrato de zafiro, se crecieron películas de ZnO sobre substrato de silicio-corte (1 1 1), con el objetivo de medir el coeficiente piezoeléctrico, pero los resultados no fueron los adecuados, puesto que la resistividad del material fabricado fue muy baja, se requiere al menos una resistividad de 10^5 ohm-cm para medidas de piezoelectricidad [23]. La Figura 4.6-e muestra presencia de granos en abundancia de dimensiones similares. La Figura 4.6-f es una imagen ampliada de la anterior, en la cual se observa que los granos tienen forma esférica con tamaño aproximado de $0.224\ \mu m$. Este hecho se debe a que la presión a la cual fue crecida la película fue alta, 100 mTorr (ver Tabla 4.4), además que en alguna medida, el tipo substrato y la orientación de su corte, influyen en la forma de los granos cristalinos en la película.

4.4. Medidas eléctricas de las películas delgadas

La medidas de resistividad y efecto Hall de las películas se realizaron con la tarjeta de efecto Hall y resistividad modelo 7065-KEITHLEY, cuyo sistema de medida está basada en el método de van der Pauw [24]. Las condiciones de crecimiento de las películas caracterizadas en sus propiedades eléctricas se muestran resaltadas en la Tabla 4.1.

Para la caracterización eléctrica se requiere que el espesor de la película sea uniforme, puesto que la teoría desarrollada para este tipo de medidas, considera el espesor constante en toda la película y exige simetría en la forma de la muestra para minimizar errores en los datos. La Tabla 4.5 muestra los datos de resistividad para películas con suficiente uniformidad en espesor. La resistividad fue medida a temperatura constante de 300.0 K y presión de $10^{-2}\mathrm{Torr}$ para evitar variaciones en los valores resistividad, dado que esta propiedad varia con la temperatura. Los valores de Ra y Rb obtenidos por el método de van der Pauw tienen un porciento de diferencia muy pequeño por lo que los valores de resistividad tienen un margen de error mínimo.

Tabla 4.5 Valores de resistividad para las películas fabricadas de ZnO y ZnO dopadas.

Material	Resistividad (ohm-cm)
ZnO	0.01295 ± 0.00002
$Zn_{0.95}Co_{0.05}O$	0.01775 ± 0.00014
$Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O$	0.00083 ± 0.00002
$Zn_{0.9}Co_{0.1}O$	0.02372 ± 0.00002

La Tabla 4.5 muestra valores de resistividad para las películas crecidas. Los errores en la medida son bastante pequeños, esto debido a que la técnica usada exige hacer 8 medidas correspondientes a las 8 configuraciones de terminales. Además que se hicieron 30 replicadas de este experimento, bajo estricto control de las condiciones de temperatura y presión constantes. Por tanto, la medida de resistividad para cada una de las películas fue bastante precisa con un error pequeño.

La resistividad obtenida para el ZnO sin dopar fue de 0.013 ohm-cm. En general la adición de Co resulta en un material más resistivo que el ZnO puro [6]. Los resultados en la Tabla 4.5 confirman este hecho dado que la resistividad incrementa al aumentar el porcentaje del dopante. En cambio la película de $\mathrm{Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O}$ presenta resistividad menor a la del ZnO, debido a la incorporación de átomos de Al en el material, los cuales mejoran la conductividad.

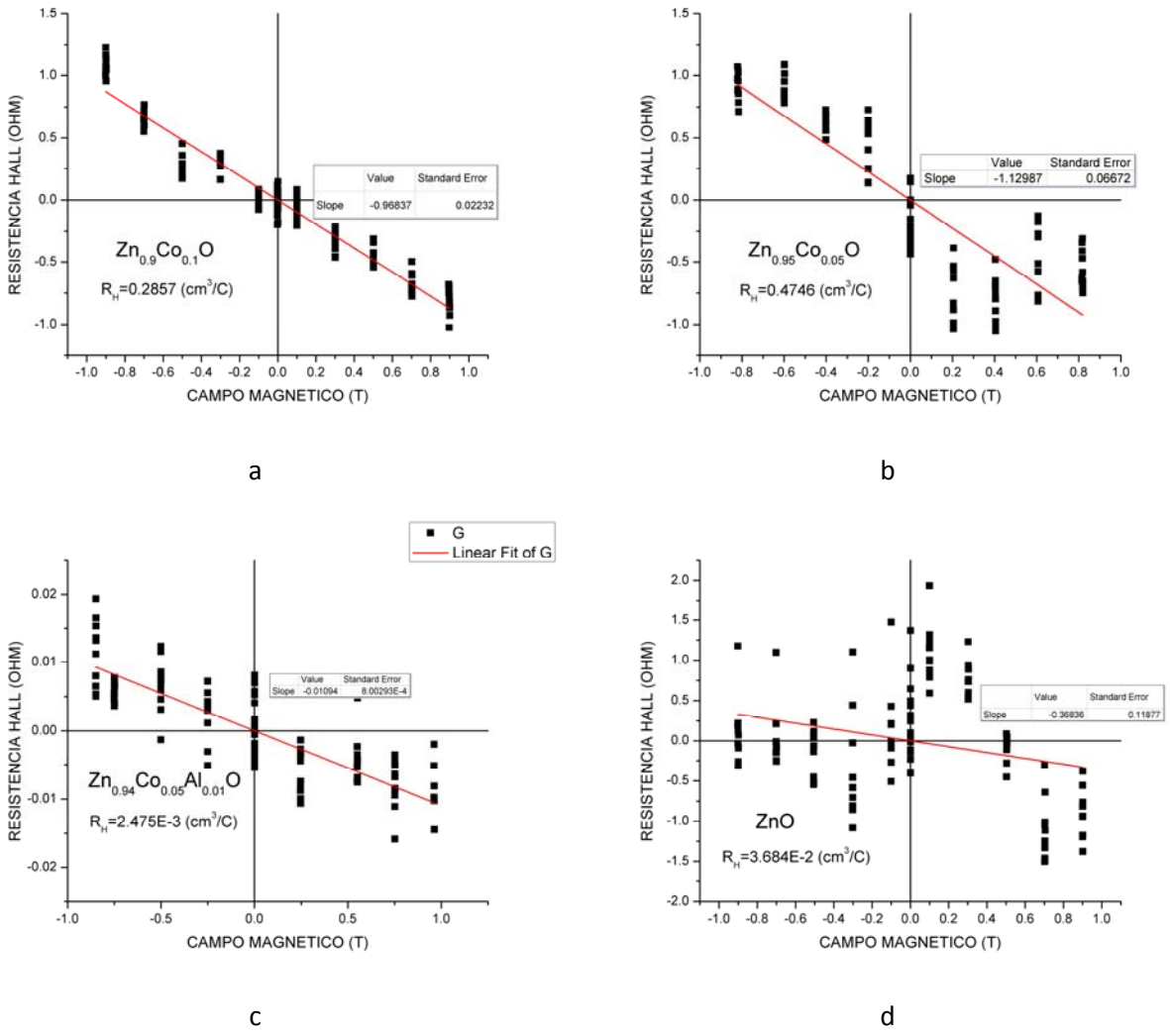


Figura 4.7 Graficas de Resistencia en función del campo para efecto Hall

Similarmente, el coeficiente de Hall fue medido a temperatura constante de 300.0 K y presión de 10^{-2}Torr. La Figura 4.7 muestra las gráficas de la resistencia de Hall en función del campo magnético aplicado para las muestras de ZnO puro y dopado. En esta técnica de caracterización se varía el campo magnético aplicado a la muestra y se mide la variación del voltaje por efecto de la variación del campo. La pendiente de la grafica multiplicada por el espesor de la película representa el coeficiente de Hall (R_H).

$$\Delta(V_P - V_N) = R_H B \frac{i_{MO}}{d}$$

$$r_H = \frac{R_H}{d} B$$

donde $r_H = \frac{\Delta(V_P - V_N)}{i_{MO}}$, representa la resistencia de Hall.

La Figura 4.7-a,b,c muestran pendiente definida, por lo que se obtiene el valor de $\mathrm{R_H}$ con un error pequeño. Sin embargo, la Figura 4.7-d presenta datos bastante dispersos, pero aun así es factible determinar la pendiente de la gráfica, pero con un margen de error bastante mayor. Las cuatro gráficas de la Figura 4.7 muestran claramente pendiente negativa, lo cual confirma que el ZnO es un material tipo-n debido a que los portadores de carga son los electrones.

El coeficiente de Hall para el ZnO sin dopar fue de -3.68E-02 cm^3/C, este valor está dentro de los rangos reportados [1]. Para las muestras de ZnO dopadas con Co el coeficiente de Hall resultó mayor que para el ZnO. Sin embargo para el $\mathrm{Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O}$ R_H resultó menor en un orden de magnitud respecto del ZnO, esto pese a que el porcentaje del Al como codopante fue de solo 1.0 % at. (Ver Tabla 4.6)

La densidad de portadores de carga para el ZnO fue de 1.7E+20 1/cm3. Para ZnO dopado al 5 y 10 % atómico, este valor se reduce aproximadamente en un orden de magnitud. El codopado con Al en 1% atómico, incrementa la concentración de portadores en un orden de magnitud, esto debido a que el ZnO tiene enlace covalente con estado de oxidación +2 y el Aluminio tiene estado de oxidación +3, por tanto se tiene un electrón libre al hacer el dopado con Al.

Tabla 4.6 Caracterización eléctrica de películas delgadas de ZnO y ZnO dopadas.

Material	Coeficiente de Hall (cm3/C)	Resistividad (ohm-cm)	Densidad de Portadores (1/cm3)	Movilidad de Hall cm2/V-s
ZnO	-0.037 ± 0.012	0.01295 ± 0.00002	1.69E+20 ± 0.55E+20	2.9 ± 1
$Zn_{0.95}Co_{0.05}O$	-0.475 ± 0.028	0.01775 ± 0.00014	1.32E+19 ± 0.08E+19	26.8 ± 1.4
$Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O$	-0.0025 ± 0.0002	0.00083 ± 0.00002	2.50E+21 ± 0.20E+21	3.0 ± 0.2
$Zn_{0.9}Co_{0.1}O$	-0.286 ± 0.007	0.02372 ± 0.00002	2.19E+19 ± 0.05E+19	12.1 ± 0.3

Análogamente a los datos de resistividad, las medidas de efecto Hall se realizaron para las 4 configuraciones de terminales. Adicionalmente se hicieron 10 replicas del experimento para cada valor de campo magnético, además que se tuvo estricto control en mantener las mismas condiciones para todas las medidas. Estas consideraciones ayudan a minimizar los errores en la toma de datos. Los datos del coeficiente de Hall son bastante precisos pese a la dispersión observada en las gráficas, excepto para la película de ZnO sin dopar que muestra un porciento de error considerable, 32%. Entre los datos para la movilidad de Hall se observa que los valores más altos corresponden al ZnO dopado al 5 y 10 % atómico, lo cual se debe probablemente a la baja de dispersión de los electrones debido a la buena cristalización de la película.

4.5. Estudio de la magnetización de las películas de ZnO dopadas

Las medidas de magnetización se realización con un magnetómetro tipo “VSM” a condiciones de presión y temperatura ambientales. El substrato usado para la fabricación de las películas fue zafiro en corte-c y corte-r, el zafiro por naturaleza tiene comportamiento diamagnético, lo cual se confirmó en las medidas de magnetización, (ver Figura 4.8 panel superior derecho).

Al hacer las medidas de magnetización para las películas de ZnO, estas también mostraron comportamiento diamagnético, esto debido a la influencia fuerte del substrato. Por tanto, se realizo una corrección a través de la resta punto a punto de los datos de la muestra menos los del substrato, con esta corrección se puede ver el comportamiento magnético solo de la película fabricada. Las medidas de magnetización resultantes para las muestras $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$, y $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ resultaron paramagnéticas. Incluso la muestra $Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O$ resultó paramagnético (ver Figura 4.8). Sin embargo, según algunos reportes [8], [25] la muestra de ZnO dopado con Co y Al debería mostrar comportamiento ferromagnético, debido al incremento de portadores de carga por la presencia de Al como codopante.

Similarmente se creció sobre substrato de zafiro corte-r películas de $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$, $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ y $Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O$, los cuales también mostraron comportamiento paramagnético. Estos resultados no fueron los esperados, sin embargo sirven como información para futuras investigaciones.

El ferromagnetismo en semiconductores aun está en controversia, algunos investigadores reportan haber logrado magnetización de saturación de hasta $1.69\ \mu_B/At.Co$ [8], mientras que otros indican haber logrado magnetización de saturación despreciable, $0.014\ \mu_B/At.Co$, a pesar de que la investigación la realizaron en muestras con amplio rango de propiedades eléctricas: muestras aislantes, semiconductoras y conductoras [6].

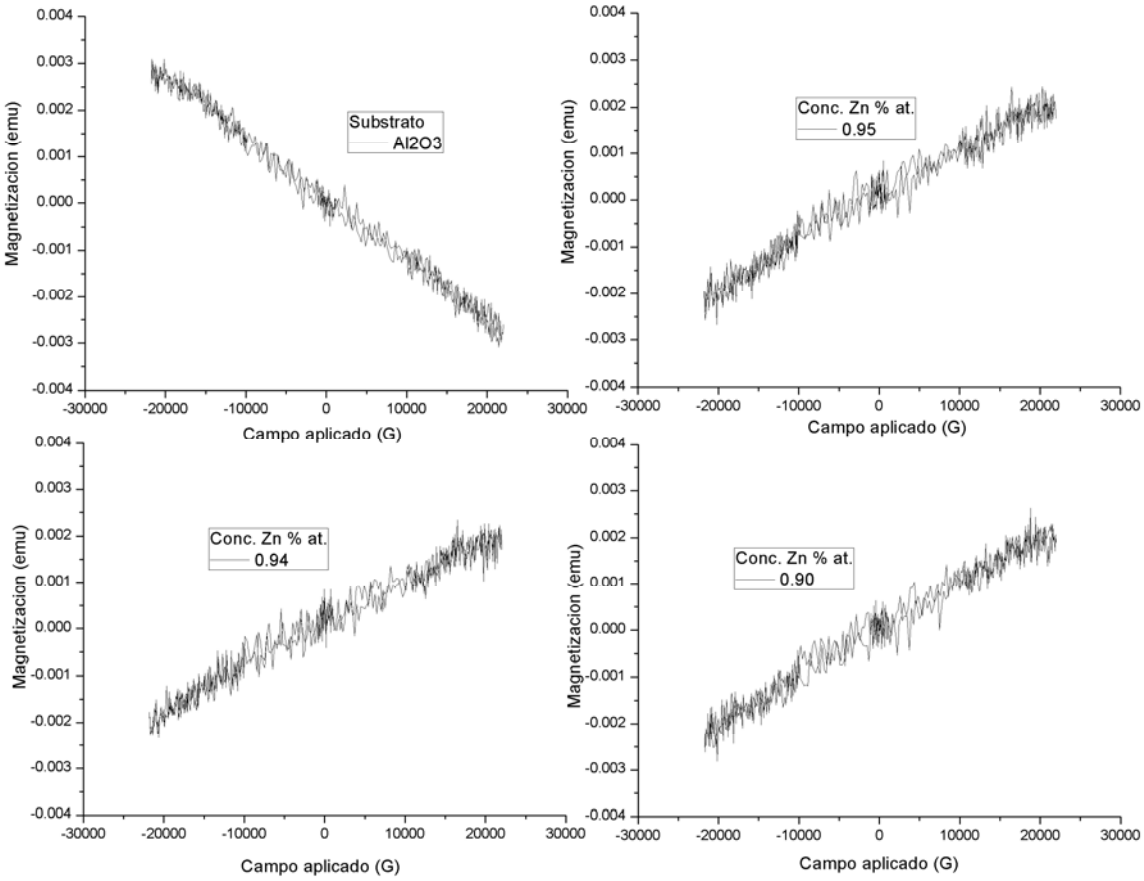


Figura 4.8 Medidas de magnetización de las películas crecidas sobre $Al_2O_3 - corte\ c$

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

De acuerdo con los objetivos trazados en el presente trabajo, los datos obtenidos de la caracterización y bajo la perspectiva de fabricar películas de ZnO dopadas y no dopadas de buena calidad, se concluyó que:

1 Las películas delgadas de ZnO no dopadas pueden ser fabricadas bastante uniformes en espesor, bajo condiciones de crecimiento apropiadas: Energía del laser 130 mJ, frecuencia de pulsos 2 Hz, temperatura del substrato 500 °C y tiempo de deposición no mayor a 20 min. Para las películas de ZnO dopadas, las condiciones favorables para un crecimiento con espesor uniforme fueron: Energía del laser 130 mJ, frecuencia de pulsos 10 Hz, temperatura del substrato 450 °C y tiempo de deposición no mayor a 10 min. Los tiempos de deposición indicados, permiten alcanzar aproximadamente hasta 700 nm de espesor.

2 Las condiciones de presión y flujo de gases no determinan en gran medida el espesor de la película. El ZnO dopado puede crecer convenientemente en condiciones de presión medias (200 mTorr) hasta presiones bajas (0.06 mTorr). Asimismo el flujo de oxigeno también puede variar desde 90 sccm hasta 0.8 sccm, sin afectar el crecimiento preferencial de los cristales en la dirección c.

3 Se logró fabricar los blancos de $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$, $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ y $Zn_{0.95}Co_{0.05}Al_{0.01}O$, logrando satisfactoriamente el reemplazo de átomos de Zn por átomos de Co y Al. Las películas de ZnO puras y dopadas muestran crecimiento solo en la dirección c, pese a que se usaron cuatro tipos de substrato. Adicionalmente muestran cristalización de

calidad. Las películas de ZnO dopadas presentaron corrimiento del pico (0 0 2) hacia ángulos menores respecto del ZnO sin dopar, probablemente debido a efectos combinados del estrés producido en la interfase película-substrato y cambio en tamaño de los parámetros de red por efecto del dopante, con radio iónico menor al del Zn.

4 Las películas de ZnO dopadas y no dopadas a medida que incrementan su espesor, tienden a formar cristales de dimensiones considerables. El crecimiento de películas de ZnO sobre substrato de Si–corte (1 1 1) presenta formación granos con forma esférica de dimensiones bastante uniformes.

5 De las medidas eléctricas se confirmó la naturaleza tipo-n del ZnO sin dopar. Las muestras dopadas $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$, $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ y $Zn_{0.95}Co_{0.05}Al_{0.01}O$ muestran también comportamiento tipo-n. En general el $Zn_{1-x}Co_xO$ tiene menor densidad de portadores de carga y mayor resistividad que el ZnO sin dopar. Por el contrario, el $Zn_{0.95}Co_{0.05}Al_{0.01}O$ tiene mayor densidad de portadores de carga y menor resistividad respecto del material sin dopar.

6 Las muestras dopadas de $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$, $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ y $Zn_{0.95}Co_{0.05}Al_{0.01}O$, crecidas sobre zafiro corte c presentan comportamiento paramagnético, mas no ferromagnético como se esperaba, el comportamiento diamagnético del substrato es dominante en las muestras fabricadas.

7 Se sugiere continuar el estudio incrementando el porcentaje del dopante (20 – 30 % at. de Co). También se podría estudiar materiales cuyas propiedades eléctricas sean resistivas, semiconductoras y conductoras. Adicionalmente incrementando el espesor de las películas se podría contrarrestar el efecto diamagnético del substrato.

APÉNDICE A

SUGERENCIAS PARA UNA DEPOSICIÓN ÓPTIMA DE PELÍCULAS DE ZnO y ZnO DOPADAS.

El procedimiento a seguir para el crecimiento de películas delgadas de ZnO y ZnO dopadas, por la técnica de deposición por laser pulsado fue explicado de forma detallada en las secciones 3.2, 3.3 y 3.4. En esta sección se dan algunas recomendaciones y cuidados que se tomaron en cuenta en el proceso de fabricación de nuestras películas.

1. El primer paso en el proceso de deposición por laser pulsado es medir la energía del laser que llega al blanco. Para el caso de blancos de ZnO y ZnO dopado se recomienda trabajar con 130 mJ. Luego de hacer la medida, procedemos a instalar el lente convergente, a una distancia de 3" de la ventana por donde ingresa el laser a la cámara. Con estos parámetros establecidos obtenemos una fluencia de 3.1 J/cm^2.
2. Para evitar contaminación en el proceso de fabricación de las películas asegúrese de conseguir un buen vacio. Para nuestro caso es aceptable una presión base de 10^{-7} Torr a temperatura ambiente y de 10^{-6} Torr cuando el calentador del sistema PLD esta a la temperatura deseada (450 °C para el ZnO dopado).
3. Las películas de ZnO dopadas con Co crecen con espesor bastante uniforme, pese a que fueron depositadas a la presión de $6x10^{-5}$ Torr. La presión afecta las propiedades eléctricas de la película: en general a mayor presión mayor resistividad y viceversa. Para mantener tal presión el flujo máximo de oxígeno que se puede inyectar en la cámara es 0.8 sccm.

4. Establecida la temperatura del substrato y la presión de la cámara, ponemos a rotar el blanco e iniciamos el disparo del láser a la frecuencia deseada, 10 Hz para el ZnO dopado. Rotar el blanco en torno de su eje vertical para orientar la pluma en dirección del substrato, con el objetivo de conseguir una película de espesor más uniforme.
5. Se recomienda reorientar la pluma cada 5 min. dado que el laser al extraer material del blanco forma un surco en la superficie del blanco, lo cual cambia la dirección de la pluma, además que esta zona de impacto se va metalizando, por lo que parte de la energía del laser es reflejada.
6. El tiempo de deposición para el ZnO dopado no debe exceder los 10 min., debido a que el material extraído tiende a depositarse en la ventana por donde ingresa el laser, absorbiendo parte de la energía del laser. El hecho de pérdida de energía implica una pluma estrecha, lo cual afecta en gran medida la uniformidad del espesor de la película.

La siguiente tabla muestra en detalle las condiciones óptimas encontradas para la fabricación de películas de ZnO y ZnO dopadas, con espesor bastante uniforme, rugosidad mínima en la superficie y propiedades estructurales y eléctricas adecuadas.

Tabla 0.1 Condiciones de crecimiento óptimas para películas delgadas de ZnO puras y dopadas.

Material	Temperatura (°C)	Presión (mTorr)	Flujo O_2 (sccm)	Frecuencia (Hz)	Energía (mJ)	Fluencia (J/cm^2)	Tiempo (min)
ZnO	500	1	3	1	130	3.1	20
$Zn_{1-x}Co_xO$	450	0.06	0.8	10	130	3.1	10
$Zn_{1-x-y}Co_xAl_yO$	450	0.06	0.8	10	130	3.1	10

BIBLIOGRAFÍA

[1. **Chennupati Jagadish, Stephen J. Pearton.** *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures.* s.l. : Elsevier, 2006.

2. **Ogale, Satishchandra.** *Thin Films and Heterostructures for Oxide Elecgtronic.* MD : University of Maryland, 2005. pp. 301-330.

3. **Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç.** *A comprehensive review of ZnO materials and devices.* s.l. : Journal of Applied Physics, 2005. Vol. 95.

4. **T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand.** *Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors.* s.l. : Science, 2000. Vol. 287.

5. **Rebecca Janisch, Priya Gopal and Nicola Spaldin.** *Transition metal-doped TiO2 and ZnO—present status of the field.* s.l. : Journal of Physics: Condensed Matter, 2005. Vol. 17.

6. **Kaspar, Droubay, Heald, Nachimuthu.** *Lack of ferromagnetismo in n-type cobalt-doped ZnO epitaxial thin films.* s.l. : New Journal of Physics, 2008. Vol. 10.

7. **A. J. Behan, A. Mokhtari, H. J. Blythe, D. Score.** *Two Magnetic Regimes in Doped ZnO Corresponding to a Dilute Magnetic Semiconductor and a Dilute Magnetic Insulator.* s.l. : Phys. Rev. Lett., 2008. Vol. 100.

8. **Xu, Blythe, Ziese.** *Carrier-induced ferromagnetism in n-type ZnMnAlO and ZnCoAlO thin films at room temperature.* s.l. : New Journal of Physics, 2006. Vol. 8.

9. **Ivill, Pearton, Rawal.** *Structure and magnetism of cobalt-doped ZnO thin films.* s.l. : New Journal of Physics, 2008. Vol. 10.

10. **Halita.** Wikipedia. [Online] 04 06, 2008. http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c0/NaCl_polyhedra.png.

11. **Blenda.** Wikipedia. [Online] 05 06, 2007. http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/22/Sphalerite-unit-cell-depth-fade-3D-balls.png.

12. **Wurtzita.** Wikipedia. [Online] 04 06, 2008. http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8e/Wurtzite_polyhedra.png.

13. **Lide, David R.** *CRC Handbook of Chemistry and Physics CD-ROM, Version 2010.* s.l. : CRC, 2009. ISBN-10 / ASIN: 1439817553 .

14. **Ozgur, Hadis Morkoc¸ Umit.** *Zinc Oxide.* s.l. : Wyley-VCH, 2007.

15. **Kittel, Charles.** *Introduction to Solid State Physics.* s.l. : John Wiley and Sons, 2004. 0471680575.

16. **Group, Magnetization Dynamics.** Colorado State University. *Pulsed Laser Deposition System.* [Online] http://www.physics.colostate.edu/groups/PattonGroup/systems/img/setup/diagram_pld_b.png.

17. **Fitzgerald, Lunney, Coey.** *Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide.* s.l. : PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2004. Vol. 93.

18. **Cullity, B. D.** *Elements of X-Ray diffraction.* s.l. : ADDISON-WESLEY, 1956.

19. **Group, Galloway.** *Atomic Force Microscopy: A Guide to Understanding and Using the AFM.* 2004.

20. **Silva, Luis Manuel Angelats.** *Study of Structural, Electrical, Optical and Magnetic Properties Of Zno Based Films Produced by Magnetron Sputtering.* University Of Puerto Rico Mayagüez Campus : A thesis submitted in the fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science, 2006.

21. **Ohring, Milton.** *Materials Scince of Thin Films Deposition & Structure.* s.l. : Second Edition, 2001.

22. **Pentcheva, Hjorvarsson.** *Modern Growth Problems and Growth Techniques.* s.l. : Springer-Verlag Berlin, 2007. Vol. 44.

23. **Min-Rui Wang, Jing Wang.** *Influence of Li+ dopants on the properties of the ZnO piezoelectric films.* s.l. : Journal of Materials Science, 2005. Vol. 40.

24. **Pauw, van der.** *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on llamellae of arbitrary shape.* 1958. Vol. 20.

25. **Chang, Kurmaev, Boukhvalov.** *Co and Al co-doping for ferromagnetism in ZnO:Co diluted magnetic semiconductors.* s.l. : JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER, 2009. Vol. 21.

26. **Johnson, Raegan Lynn.** *Characterization of piezoelectric ZnO thin the fabrication of piezoelectric micro-cantilevers.* s.l. : thesis, 2005.

27. **Swanepoel, R.** *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon.* s.l. : J. Phps. E: Sci. Instrum, 1983. Vol. 16.

28. **Caglar, Caglar, Ilican.** *The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method.* s.l. : Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2006. Vol. 8.