



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

*Caracterización de películas
delgadas del ternario
 V_2O_5 - CdO - Cu depositadas por
ablación láser*

Tesis presentada para obtener el título de:

Maestría en Ciencias Física Aplicada

Presenta:

Erika Cervantes Juárez

Asesores:

Dr. Rosendo L. Lozada Morales y

Dr. José G. Quiñones Galván

Junio, 2016

Título: Caracterización de películas delgadas del ternario $V_2O_5 - CdO - Cu$ depositadas por ablación láser

Estudiante: Erika Cervantes Juárez

COMITÉ

Dra. Martha A. Palomino Ovando
Presidente

Dr. Benito Flores Desirena
Secretario

Dr. Miller Toledo Solano
Vocal

Dr. Abraham Meza Rocha
Suplente

Dr. Rosendo L. Lozada Morales
Asesor

Dr. José G. Quiñones Galván
Asesor

*Dedicado a mi mamá Victoria
y mis hermanos Victor M. y Raúl
que siempre mostraron su apoyo para
la culminación de esta etapa.
Y especialmente a mi papá Juan Manuel
que espero de alguna manera
aún me acompañes en todo el camino
que me falta por recorrer.*

Agradecimientos

A la FCFM-BUAP por la aceptación al posgrado y por los apoyos otorgados para la participación en congresos nacionales.

A CONACYT por la beca otorgada para poder concluir los estudios de maestría.

A los miembros del jurado Dra. Martha A. Palomino, Dr. Benito Flores, Dr. Abraham Meza y el Dr. Miller Toledo por tomarse el tiempo de leer detenidamente la tesis y hacer las correcciones y comentarios necesarios para mejorarla.

A mi asesor Dr. Rosendo L. Lozada Morales por el apoyo y guía para la realización de esta tesis y todo el trabajo que se realizó como complemento.

Y finalmente a mi asesor el Dr. José G. Quiñones Galván por haber aceptado ser mi asesor externo y por mostrar siempre disposición para llevar a cabo el trabajo y resolver mi gran cantidad de dudas a pesar de la distancia.

Índice general

	Página
Índice general	III
Índice de figuras	v
Resumen	VII
Objetivos	VIII
Introducción	IX
1. Síntesis y detalles experimentales	1
1.1. Síntesis de blancos	1
1.1.1. Fundido con enfriamiento rápido	1
1.1.2. Detalles experimentales	2
1.2. Síntesis de películas delgadas	3
1.2.1. Ablación láser	3
1.2.2. Detalles experimentales	7
2. Técnicas de caracterización	11
2.1. Perfilometría	11

2.2. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva	12
2.3. Difracción de Rayos-X	13
2.4. Espectroscopía Raman	13
2.5. Absorción óptica y reflectancia difusa	15
2.5.1. Estimación de Band Gap	16
2.6. Fotoluminiscencia	17
3. Resultados y discusión	19
3.1. Caracterización morfológica	20
3.1.1. Perfilometría	20
3.1.2. Microscopía electrónica de barrido	21
3.1.3. Espectroscopía de energía dispersiva	22
3.2. Caracterización estructural	24
3.2.1. Difractogramas de Rayos X	24
3.3. Caracterización de propiedades vibracionales	24
3.3.1. Espectros Raman	24
3.4. Caracterización óptica	28
3.4.1. Absorción óptica y reflectancia difusa	28
3.4.2. Fotoluminiscencia	30
Conclusiones	35
Bibliografía	37

Índice de figuras

1.1. Esquema ternario del sistema V_2O_5 -CdO-Cu.	2
1.2. Esquema del proceso durante la ablación en un pulso láser del orden de nanosegundos. a)Absorción de la luz por el blanco sólido, b)Eyección del material ablacionado en una pluma y expansión de la misma en el gas de fondo c)Enfriamiento y resolidificación.	4
1.3. a) Representación esquemática del montaje experimental de ablación láser.	7
1.4. Curvas de tiempos de vuelo para todos los experimentos. . . .	10
2.1. Reflexión de Bragg.	14
2.2. Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman Anti-Stokes.	15
2.3. Representación esquemática del proceso de fotoluminiscencia. a) Fotoluminiscencia, b) y c) Luminiscencia característica y d) Luminiscencia no característica.	18
3.1. Curvas de tiempo de vuelo de las películas TF5-8.	20
3.2. Imágenes SEM del blanco 108010.	22
3.3. Imágenes SEM de la película TF5.	22
3.4. Imágenes SEM de la película TF7.	23
3.5. Espectros obtenidos mediante espectroscopía por dispersión de electrones.	25
3.6. Patrones de difracción de Rayos X.	26

3.7. Corrimiento Raman.	27
3.8. Estructura de los compuestos $CuCd(VO_4)$ y $Cd_2V_2O_7$; dentro de las líneas punteadas puede observarse claramente algunas de las unidades VO_3 y VO_4 respectivamente.	29
3.9. Estimación del band gap de las películas TF5-8.	30
3.10. Espectro de fotoluminiscencia del blanco 108010 con su correspondiente deconvolución.	31
3.11. Espectros de fotoluminiscencia.	32
3.12. Modelo esquemático para los procesos de absorción y emisión del tetraedro VO_4 [23].	33
3.13. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra 80-20 (V_2O_5 -CdO).	33

Resumen

En este trabajo se estudia el crecimiento de películas delgadas, mediante la técnica de ablación láser, utilizando como blancos las composiciones 80-10-10, 10-80-10, 10-10-80 del sistema ternario V_2O_5 -CdO-Cu, sintetizados por el método de fundido con enfriamiento rápido. Tanto los blancos como las películas fueron caracterizadas por difracción de rayos X, espectroscopía micro raman, fotoluminiscencia, absorción óptica, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva.

Con el objetivo de mantener la composición y estructura del material utilizado como blanco, la síntesis de las películas se llevó a cabo bajo control de la presión y la fluencia, siendo la composición 10-80-10 la que presentó los mejores resultados.

Objetivos

Objetivo general

1. Sintetizar y caracterizar películas delgadas de compuestos del sistema $V_2O_5 - CdO - Cu$ por ablación láser.

Objetivos particulares

1. Formar diferentes composiciones nominales en peso de los compuestos CdO ; Cu ; V_2O_5 ; y posteriormente usar los materiales obtenidos como blancos para depositar películas delgadas empleando el método de ablación láser.
2. Caracterizar las muestras obtenidas por técnicas tales como: Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía por Dispersión de Energía, Espectroscopía Raman y Fotoluminiscencia.

Introducción

La búsqueda de materiales con propiedades ópticas y eléctricas para aplicaciones en la industria de dispositivos semiconductores, ha propiciado una amplia gama de investigaciones enfocadas hacia la propuesta de nuevos sistemas a partir de compuestos químicos con características, tales como estabilidad química y estructural, temperaturas de fusión relativamente bajas, buena conductividad, entre otras [1, 2]. Los compuestos de vanadio pueden ser empleados en la fabricación de paneles a color, diodos electroluminiscentes, baterías electroquímicas [3] y dispositivos computacionales [4, 5, 6].

Uno de los sistemas que ha mostrado la posibilidad de generar gran cantidad de compuestos y estructuras, a partir de la variación en composiciones nominales en peso de cada uno de sus reactivos, es el ternario V_2O_5 - CdO - Cu sintetizado por fundido con enfriamiento rápido. Tales estructuras van desde amorfas hasta cristalinas con compuestos como $Cd_2V_2O_7$, $CuCd(VO_4)$ y CdO entre otras [7]. En composiciones con alto contenido de Cu se han obtenido compuestos como Cu_2O , $CdCu(VO_4)$ y Cu_3VO_4 . Existe una escasa literatura acerca de las propiedades ópticas y eléctricas, así como de las propiedades vibracionales para los compuestos mencionados, por lo que mayor cantidad de investigación es necesaria.

La técnica de fundido con enfriamiento rápido se utiliza generalmente para la obtención de vidrios, aunque ciertos materiales tienden a cristalizar formando compuestos novedosos y con propiedades físicas interesantes. A través de esta técnica sólo es posible obtener materiales en bulto. La posibilidad de formar películas delgadas permitiría crear dispositivos que aprovechen la mayor cantidad de sus propiedades. La técnica de ablación láser permite incidir un haz de un láser pulsado de alta potencia sobre un material al que se conoce como “blanco”, para generar un plasma que se expande y se deposita formando una película sobre un sustrato [8]. Una de las grandes ventajas sobre otras técnicas de evaporación, es que prácticamente cualquier blanco puede ser ablacionado [9]. Debido a las características de la técnica,

bajo ciertas condiciones experimentales, se puede llegar a conservar la estequiometría del blanco en las películas. Entre los parámetros de control más comunes se encuentran la fluencia y la presión de depósito. La fluencia se define como la densidad de energía incidente en el blanco y tiene unidades de Joule por centímetro cuadrado (J/cm^2), depende de la energía nominal de salida del láser y del diámetro del haz. Esta síntesis puede llevarse a cabo en atmósferas inertes o reactivas, dependiendo del material de interés.

Para lograr mayor control sobre el crecimiento de las películas una técnica de caracterización, conocida como diagnóstico de plasmas mediante sondas de Langmuir [10, 11], puede ser utilizada. En esta técnica, un electrodo colocado frente al blanco, puede ser polarizado para que iones sean atraídos hacia la sonda generando una corriente eléctrica que circula a través de una resistencia que produce, una caída del potencial eléctrico. El voltaje obtenido es convertido a corriente eléctrica, y a partir de los datos obtenidos se puede calcular la energía cinética promedio de los iones y su densidad.

Esta tesis está conformada por tres capítulos y la sección de conclusiones.

En el primer capítulo, se describen la técnica de síntesis de fundido con enfriamiento rápido, empleada para la fabricación de los blancos, y ablación láser para las películas, así como los detalles de síntesis para ambos casos.

El segundo capítulo contiene una descripción detallada de los fundamentos teóricos de cada una de las técnicas de caracterización empleadas.

En el capítulo tres se presentan los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización y su correspondiente análisis.

Finalmente, se presenta una sección con las conclusiones principales de esta tesis.

Capítulo 1

Síntesis y detalles experimentales

1.1. Síntesis de blancos

1.1.1. Fundido con enfriamiento rápido

Existe una gran variedad de técnicas de síntesis para generar materiales sólidos que puedan ser ablacionados, en este caso, se empleó la técnica de fundido con enfriamiento rápido (“melt-quenching”) comúnmente utilizada para la obtención de materiales vítreos. Este tipo de síntesis es barata y eficiente comparada con otras y salvo algunas variantes que permite la técnica, requiere de pocos elementos de laboratorio como son: una mufla, crisoles, balanza analítica y moldes de acero inoxidable; mientras que los pasos a seguir son: pesar los reactivos, mezclarlos y fundirlos. Una vez que la mezcla alcanza su punto de fusión, se retira de la mufla y, en estado líquido, se vacía rápidamente a un molde de acero inoxidable para esperar su enfriamiento y solidificación. El choque térmico a temperatura ambiente generalmente da lugar a la formación de materiales amorfos, sin embargo, es posible obtener materiales cristalinos variando las proporciones químicas relativas entre compuestos de un sistema o variando la temperatura del molde de enfriamiento. Así, la cantidad de materiales que se pueden sintetizar por este método es bastante amplia además de que permite el dopaje y, dependiendo de los reactivos y crisoles empleados, es posible obtener concentración de impurezas menores al 2% (proporción en peso), lo que representa un material de alta calidad.

1.1.2. Detalles experimentales

En la fabricación de los materiales estudiados en este trabajo, se emplearon los siguientes reactivos en polvo: CdO (Sigma-Aldrich 99.99%), V_2O_5 (Sigma-Aldrich 99.60%) y Cu (Sigma-Aldrich 99.8%). Cada uno fue pesado en una balanza analítica HR-202 cuyo error es de $\pm 0,001$ gramos. Para llevar a cabo el proceso de fusión se emplearon crisoles de porcelana y un horno termoeléctrico modelo 4800. La fusión se llevó a cabo en atmósfera de aire durante 30 minutos a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, la muestra líquida se sometió a un choque térmico en un molde de acero inoxidable a temperatura ambiente .

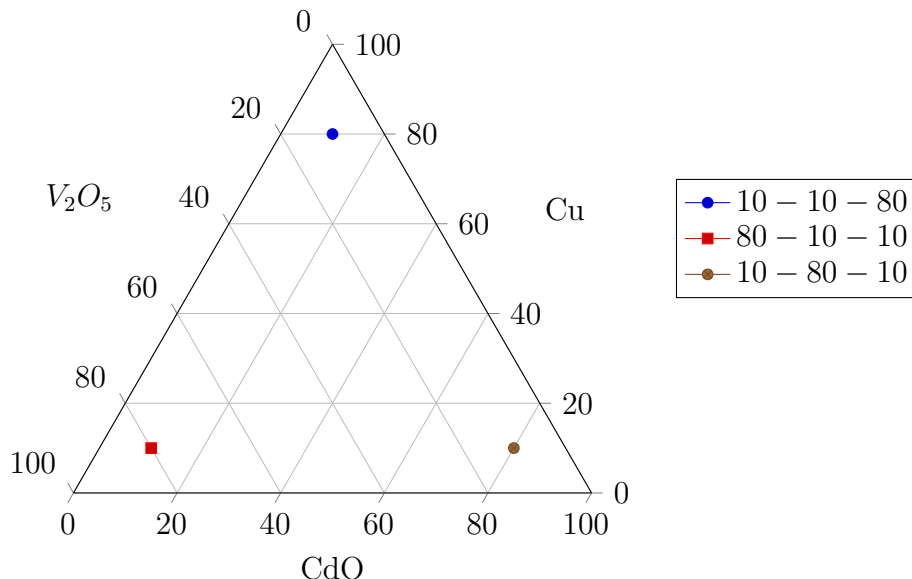


Figura 1.1: Esquema ternario del sistema V_2O_5 - CdO - Cu .

El sistema ternario propuesto ha sido estudiado anteriormente [7], por lo que se sabe que dependiendo de la composición inicial de reactivos se pueden obtener materiales tanto cristalinos como vítreos y además son reproducibles. Por ello, se eligieron tres muestras, como se puede ver en la figura 1.1. Las muestras 80-10-10 y 10-10-80 fueron seleccionadas ya que tienen estructura policristalina conformada por compuestos poco estudiados y al igual que la muestra 10-80-10 presentan propiedades luminiscentes interesantes.

1.2. Síntesis de películas delgadas

Algunos de los aspectos fundamentales para lograr la implementación exitosa de nuevos materiales en aplicaciones tecnológicas, consisten en el control del depósito y el entendimiento de las propiedades físicas y químicas básicas de materiales relacionados con el depósito y su caracterización; por lo que constituye hoy en día uno de los campos más amplios de investigación. Existen una gran cantidad de técnicas de depósito de películas pero, como en todo proceso experimental, la selección de una de ellas depende de las características de los materiales a depositar, el tipo de sustrato y las posibles aplicaciones.

En este trabajo se utiliza la técnica de *ablación láser*, en la cual intervienen procesos tales como erosión y evaporación así como una combinación de fenómenos de carácter químico por lo que se considera una de las técnicas más complejas y que aún no ha sido explicada completamente.

1.2.1. Ablación láser

El método de ablación láser, es considerado uno de los métodos de depósito más simples (experimentalmente), baratos y versátiles ya que permite emplear una amplia gama de sustratos y materiales tales como metales, carbón y numerosos sistemas más complejos como pueden ser óxidos cerámicos, ferroeléctricos e incluso superconductores con alta temperatura crítica (T_c) [9]. Entre las principales ventajas que ofrece con respecto a otras técnicas, es el control de los parámetros de depósito por lo que es posible estudiar las propiedades de las películas obtenidas en función de éstos, permitiendo así, modificar las propiedades físicas de acuerdo a las posibles aplicaciones.

De manera general, la técnica consiste en el calentamiento rápido de un material sobre un volumen de interacción blanco-láser [12]. Como *blancos*, nos referiremos a los materiales que serán ablacionados para realizar el depósito, los cuales pueden ser sintetizados por diversas técnicas. De manera simplificada esta síntesis se divide en tres etapas relevantes: la generación de blancos, el transporte del material fuente al sustrato y el depósito de la película. Para iniciar el proceso, se debe hacer incidir sobre el blanco un haz láser altamente energético, que al interactuar provocará que la energía electromagnética se transforme en electrónica, química, térmica y mecánica en la superficie del sólido provocando erosión como se puede apreciar en la figura 1.2. Durante la interacción, también se producen procesos fuera de equilibrio, los átomos

e iones adquieren energías que permiten el aumento de la movilidad en la superficie del sustrato. Ésta, generalmente depende de la temperatura del sustrato y la energía con que arriban las especies. Las propiedades estructurales de las películas dependen fuertemente de la movilidad, en general a mayor movilidad se obtienen crecimientos de alta calidad cristalina debido a que los tiempos de nucleación son mayores lo cual genera estructuras más estables y “mejor acomodadas” [13].

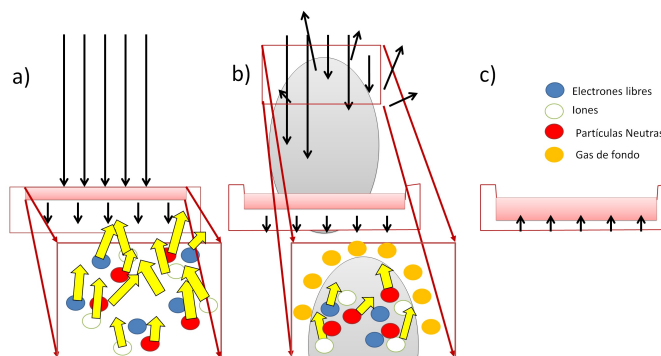


Figura 1.2: Esquema del proceso durante la ablación en un pulso láser del orden de nanosegundos. a) Absorción de la luz por el blanco sólido, b) Eyección del material ablacionado en una pluma y expansión de la misma en el gas de fondo c) Enfriamiento y resolidificación.

Mientras el blanco comienza a erosionarse, ocurren una gran variedad de colisiones elásticas e inelásticas que dan lugar a la expulsión de partículas desde el blanco, lo cual puede originar en éste modificaciones en la estructura como su amorfización o cambios de fase debido a la implantación y/o reflexión de partículas del mismo. Si alguna partícula altamente energética logra penetrar el blanco, su energía cinética se disipará mediante procesos elásticos (colisiones) e inelásticos (excitación electrónica) provocando entre otras cosas, emisiones características de los elementos que se desprenden y expanden ahora en fase gaseosa lo cual permite entre otras cosas, la caracterización del plasma mediante técnicas como el análisis espectroscópico [14]. La eyección del material ocurre en la escala de picosegundos por lo que el tiempo de duración del pulso utilizado influye también en la expansión de la pluma ya que la radiación que recibe del siguiente pulso láser en muchos casos puede ser absorbida dando lugar a procesos de excitación e ionización de las especies que contenga. Al terminar un pulso láser, el material usado como blanco se enfría y resolidifica, mientras que la pluma, constituida por elementos neutros y otros cargados eléctricamente que comenzarán a decaer provocando emisiones ópticas características de tales elementos, continúa alejándose del

volumen de interacción [9].

Como podemos ver, el análisis de esta técnica conlleva a diferentes enfoques de tipo físico-químico vistos desde el blanco, la pluma y el depósito. En las siguientes secciones se menciona cada uno de ellos de forma breve.

Blanco

Al inicio del proceso existen diferentes mecanismos que ocasionan la erosión del blanco. Éstos generalmente se dividen en procesos primarios y secundarios e incluyen aquellos de carácter térmico y electrónico. Éstos, son evidentes cuando se emplean pulsos muy cortos del orden de pico segundos, por otra parte las contribuciones de tipo térmicos dominan al emplear pulsos más largos (nano segundos) o cuando el blanco tiene poca reflectividad (a la longitud de onda del láser), coeficiente de absorción grande o un coeficiente de difusión térmica pequeño.

Plasma

El término plasma desde el punto de vista físico, comenzó a ser utilizado por los estadounidenses I. Langmuir y L. Tonks en 1923 para referirse a cierto estado singular del gas ionizado. Posteriormente, surgió la definición que utilizamos actualmente, que lo describe como una mezcla de partículas cargadas eléctricamente y partículas neutras. Esta mezcla puede estar constituida por átomos neutros, moléculas, iones positivos y negativos, cúmulos de electrones y fotones; la carga negativa total de las partículas es igual en módulo a la carga positiva total (condición de cuasineutralidad), generando así un medio eléctricamente neutro capaz de conducir corriente eléctrica. Dentro del estudio de los plasmas como una referencia importante para el control de crecimiento de películas, se pueden clasificar de acuerdo a su contenido en **débilmente ionizado** si contiene electrones e iones positivos y **fuertemente ionizado** si contiene además de electrones e iones positivos, átomos y moléculas excitadas o neutras.

Caracterización de plasmas mediante sondas de Langmuir

Se ha comprobado, que si las condiciones de energía del plasma son controladas, las propiedades de las películas obtenidas pueden estudiarse en

función de los parámetros del plasma, lo cual permite una manipulación bastante amplia de las propiedades físicas que se pueden obtener [13]. Una de las técnicas más empleadas actualmente para la caracterización de plasmas producidos por ablación es la técnica de diagnóstico de plasmas mediante sondas de Langmuir [10, 11]. Esta técnica consiste en colocar un electrodo frente al blanco y polarizarlo, de manera que una vez que el plasma se produce, los iones son atraídos hacia la sonda generando una corriente eléctrica que circula a través de una resistencia determinada, produciendo una caída de potencial eléctrico o diferencia de potencial. Esta señal se colecta mediante el uso de un osciloscopio y se obtienen curvas de voltaje en función del tiempo, conocidas como curvas de tiempo de vuelo. El voltaje obtenido es convertido a corriente eléctrica, y a partir de los datos de corriente en función del tiempo, la energía cinética promedio de los iones puede ser calculada, además utilizando el valor de máxima corriente en la curva de tiempo de vuelo, la densidad de iones puede ser determinada. La importancia en el diagnóstico de plasmas radica en la posibilidad de tener un control más preciso en las condiciones de crecimiento de películas así como reproducibilidad en los experimentos, ya que las propiedades físicas dependen completamente de las condiciones experimentales, por lo que pequeños cambios en tales condiciones repercuten directamente en las propiedades de las películas. Si, como tradicionalmente se hace, el plasma no es diagnosticado, la reproducibilidad de las películas puede verse comprometida ante cambios en alguno de los parámetros experimentales que no sean detectados.

Depósito

Otro proceso que influye en el depósito es la contribución debida a procesos térmicos en los que la energía térmica de los iones o átomos hace que algunos se depositen y otros sean reflejados hacia la superficie. Se habla de transferencia congruente cuando la relación estequiométrica entre el blanco y la película depositada se mantiene constante. Esto puede ser posible bajo condiciones de depósito específicas para cada material. Usualmente, las películas depositadas en sustratos a temperatura ambiente son amorfas y su cristalinidad puede ser mejorada por ejemplo aumentando la temperatura del sustrato [16].

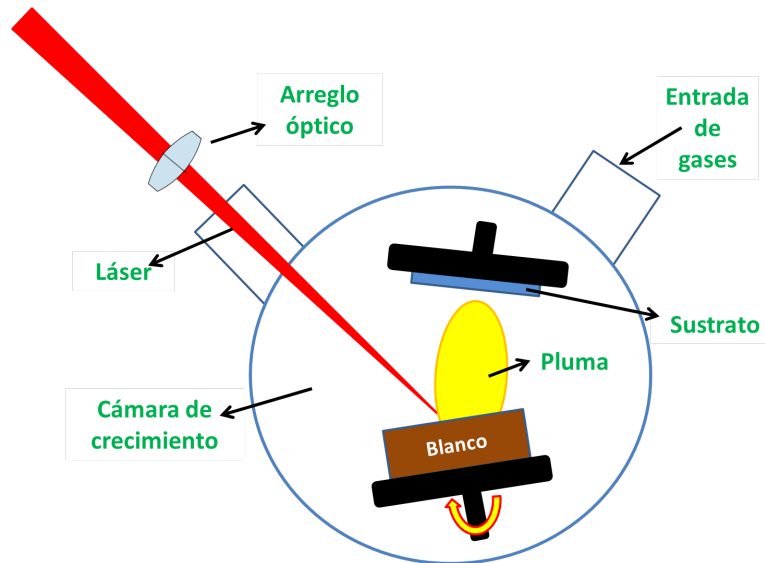


Figura 1.3: a) Representación esquemática del montaje experimental de ablación láser.

1.2.2. Detalles experimentales

Una representación del montaje experimental usado en éste estudio se muestra esquemáticamente en la figura 1.3. En esta investigación, el depósito se llevó a cabo utilizando aire como gas de fondo dentro de la cámara de vacío, para tratar de compensar posibles pérdidas de oxígeno, y con el objetivo de evaluar el efecto de la presión y la fluencia en las propiedades de las películas. Todas fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo con el propósito inicial de realizar tratamientos térmicos a temperaturas elevadas para estudios posteriores, tomando en cuenta que el punto de fusión del cuarzo no representaría ningún problema en este aspecto. Tales sustratos se sometieron a un proceso de limpieza en baño ultrasónico durante diez minutos alternando entre extrán, acetona, etanol y agua destilada para finalmente dejarlas secar a temperatura ambiente. Se empleó un láser Nd:YAG con duración de pulso de 6 ns, frecuencia de repetición de 10 Hz, longitud de onda de 1064 nm y perfil tipo gaussiano con máxima energía nominal de salida de 600 mJ por pulso.

La síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente y el tiempo de depósito fue de 30 minutos para todas las muestras. En la tabla 1.1 se presenta una lista con la nomenclatura empleada para cada película, la presión de depósito y la fluencia. Como puede notarse en la tabla antes mencionada, a pesar de

que la energía del láser fue aumentada de 105 mJ a 205 mJ, la fluencia no lo hizo como consecuencia de que el láser modifica el tamaño del spot al cambiar la energía.

Etiqueta	Presión (mTorr)	Energía (mJ)	Fluencia (mJ/cm ²)
TF1	4.5	105	3.3
TF2	4.5	205	2.9
TF3	50	205	2.9
TF4	50	105	3.3
TF5	4.5	205	2.9
TF6	4.5	105	3.3
TF7	50	205	2.9
TF8	50	105	3.3
TF9	4.5	205	2.9
TF10	4.5	105	3.3
TF11	50	205	2.9
TF12	50	105	3.3

Tabla 1.1: Condiciones de depósito.

Se midieron los plasmas mediante la técnica de Sonda de Langmuir para observar comportamiento cualitativo del plasma generado. Se obtuvieron las curvas de tiempo de vuelo utilizando una sonda de Langmuir con el objetivo de observar el comportamiento cualitativo del plasma en función de la presión y la fluencia. Un estudio detallado de los plasmas queda fuera del objetivo principal de estudio de esta tesis, debido a la complejidad que implica analizar plasmas resultantes de la ablación de compuestos de varios elementos (Cu, Cd, V). En la figura 1.4 se muestran las curvas de tiempo de vuelo (TOF por sus siglas en inglés “time of flight”) para todos los experimentos, las curvas negras corresponden a la fluencia de 2.9 mJ/cm² y las rojas de 3.3 mJ/cm², la presión y blanco usados se indican en cada gráfica. Se puede ver cómo en las muestras crecidas con alta fluencia se define una señal que aumenta conforme cambia el blanco para la presión de 4.5 mTorr, esto se asocia con un incremento en la densidad de iones del plasma, inicialmente podríamos estar tentados a asegurar que el ion del metal correspondiente al compuesto mayoritario es quien genera esa señal, pero es necesario hacer estudios minuciosos para afirmar o descartar esta posibilidad. Con respecto a bajas fluencias en esa misma presión, la señal disminuye de manera significativa, indicando una disminución en la densidad de iones, además se puede observar en la TF1 y TF10 se presenta un retraso temporal, lo que sería un indicio de una disminución en la energía cinética de las especies detectadas.

Esto concuerda con que la energía del láser es menor en estos experimentos, por tanto esa energía afecta directamente a la energía cinética de los iones. Con respecto a las muestras depositadas a 50 mTorr vemos cómo a bajas fluencias se desdobra la señal, lo cual indica la presencia de dos tipos de iones diferentes ocasionada claramente por la presencia de mayor cantidad de moléculas de aire en el plasma, comparando con las curvas obtenidas a 4.5 mTorr y al parecer la primera banda se asocia al mismo tipo de ión. Las curvas correspondientes a las muestras con fluencia de 3.3 mJ/cm^2 no dan señal de plasma, una posible explicación es que el camino libre medio de los iones para esta fluencia es tan corto, que no alcanzan a llegar a la sonda, por tanto los depósitos son producto mayoritariamente de especies neutras arribando al sustrato, posiblemente, bajo estas condiciones específicas, los iones se recombinan para formar compuestos en el plasma y no en la superficie del sustrato, como típicamente sucede en depósitos por ablación. Si se comparan las muestras depositadas a 4.5 mTorr con las crecidas a 50 mTorr y fluencia de 2.9 mJ/cm^2 podemos ver una disminución en la densidad del plasma para cada blanco, esto es producto del incremento de los choques entre los iones en cuestión con las moléculas del aire (disminución del camino libre medio), como es de esperarse para plasmas en los que se incrementa la presión de fondo.

El objetivo principal de esta tesis no es hacer un análisis exhaustivo del plasma, debido a que llevarlo a cabo, implica realizar diferentes series de experimentos en condiciones intermedias para observar el comportamiento, además de que explicar este comportamiento cuantitativamente puede ser extremadamente complejo debido a la presencia de diferentes iones metálicos que pueden contribuir a las señales observadas. De cualquier forma se han observado tendencias en las propiedades de las películas que pueden ser relacionadas con el comportamiento de los plasmas, además de que las mediciones de plasma son una forma de asegurar la reproducibilidad de los depósitos al reproducir las curvas antes de volver a realizarlos, éste análisis minucioso resultaría de gran interés para un estudio futuro de estos sistemas debido al comportamiento peculiar y que no han sido estudiados desde esta perspectiva, sin embargo se encuentra fuera de los alcances de ésta tesis.

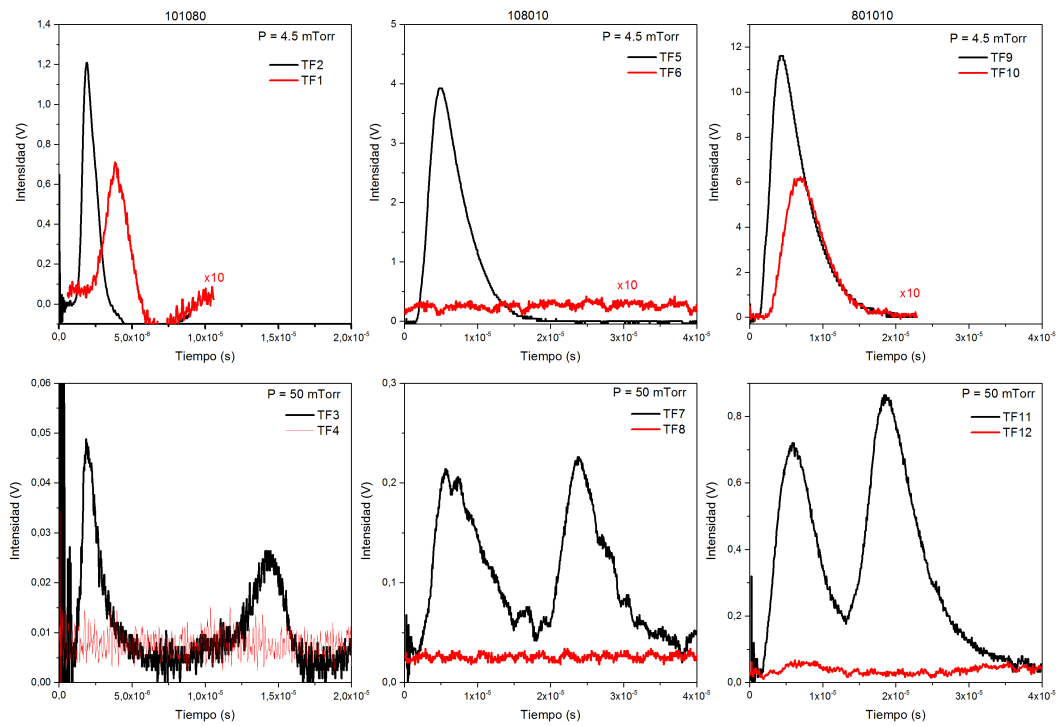


Figura 1.4: Curvas de tiempos de vuelo para todos los experimentos.

Capítulo 2

Técnicas de caracterización

Fundamentos teóricos

2.1. Perfilometría

Existe una gran variedad de métodos para medir diferentes tipos y espesores de películas como son: elipsometría, microscopía de barrido por sondas, perfilometría entre otros. En éste caso se empleó un perfilómetro que consta de una punta móvil colocada sobre la muestra, de tal manera que pueda recorrer la superficie linealmente. Dicha punta, está conectada a un sensor electromagnético que registra los desplazamientos verticales que sufre mientras realiza el recorrido, registrando las variaciones de alturas para así determinar un perfil lineal y finalmente atribuirlo a los cambios en el espesor. Dependiendo de la muestra y sus características, es posible variar mediante el software del equipo la longitud de barrido la magnitud de la fuerza aplicada u otros parámetros de manera que la técnica no sea invasiva y el perfil se obtenga lo más limpio posible. Además, se puede usar para determinar la topografía y rugosidad de las muestras en rango nanométrico. Si se cuenta con una punta de diamante de forma L, se puede medir con precisión una superficie de dos dimensiones para diversas aplicaciones. En su configuración estándar, la fuerza de la punta se puede ajustar desde 1 mg hasta 15 mg, con la cual permite analizar superficies duras y blandas.

2.2. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva

La microscopía electrónica de barrido, mejor conocida como SEM por sus siglas en inglés (“Scanning Electron Microscopy”), permite visualizar la morfología de superficies mediante la interacción de un haz de electrones con el material a estudiar. El quipo SEM, permite también identificar la composición química elemental de áreas de la muestra del orden de micrómetros cúbicos; análisis también conocido como espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (“EDS”). El material es bombardeado con electrones y los rayos X producidos son medidos con un espectroscopio. Cada elemento tiene una longitud de onda característica mediante la cual puede ser identificado. El fundamento físico de esta espectroscopía, se basa en los fenómenos de dispersión inelástica para los electrones incidentes, los cuales pueden arrancar electrones de capas internas de los átomos con los que interaccionan dejando así al átomo en un estado ionizado, permitiendo que algún electrón que se encontraba en capas más externas pueda ocupar el lugar del hueco lo que da lugar a la emisión de rayos X para el átomo pueda regresar a su estado fundamental. Tal energía, contiene información característica del elemento que provienen y la transición en la que fueron producidos. Experimentalmente es una técnica de análisis no destructiva por lo que es ampliamente utilizada. Los equipos cuentan con una fuente de electrones (de origen termoiónico o de emisión de campo), lentes electrónicas para el enfoque del haz y ajuste de corriente y un detector y procesador electrónico. De manera general los equipos para realizar estas mediciones funcionan bajo los siguientes principios:

1. El detector genera un pulso de carga proporcional a la energía del rayo X detectado.
2. El pulso es convertido en voltaje.
3. La señal obtenida se amplifica, y se compara con las energías reportadas para cada elemento químico hasta lograr la identificación.

El voltaje de aceleración de los electrones empleados puede ser de hasta 30 kV y depende del voltaje necesario para excitar un elemento tomando en cuenta que se requiere entre 1.5 y 3 veces la energía necesaria para arrancar electrones de la última capa. En ocasiones es necesario utilizar recubrimientos de oro (Au), carbono (C) o aluminio (Al) para lograr mejor calidad de las imágenes e incluso en algunos casos para poder obtenerlas.

2.3. Difracción de Rayos-X

La técnica de difracción de Rayos-X es una de las más importantes para la caracterización de materiales; es no destructiva y ha sido empleada desde 1912, cuando Von Laue predijo que los átomos de un monocristal difractarían un haz de rayos X dando lugar a la creación de haces difractados con intensidades y direcciones propias de la estructura y composición química del cristal. Tal predicción fue corroborada años más tarde por Friedich y Knipang [17]. Puede emplearse con diferentes objetivos como son el identificar la estructura reticular y composición química del cristal, de acuerdo a las intensidades y localización de los picos en el patrón de difracción obtenido a partir de los haces difractados por la muestra.

Ley de Bragg

Para comprender mejor el fundamento físico de ésta técnica, consideremos una red cristalina como se muestra en la Figura 2.1 y los planos paralelos a ella separados por una distancia d . Los haces incidentes forman un ángulo θ con respecto a los planos de la red así que la diferencia en el camino óptico (CO) es:

$$CO = 2d\text{sen}\theta. \quad (2.1)$$

Así, para obtener interferencia de haces constructiva se requiere que CO sea igual a múltiplos enteros de longitud de onda por lo que para dos haces difractados r_1 y r_2

$$\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = 2d\text{sen}(\theta), \quad (2.2)$$

Por otro lado, para que la difracción de los haces sea constructiva se debe cumplir:

$$2d\text{sen}(\theta) = n\lambda, \quad (2.3)$$

con λ la longitud de onda inicial y n un número entero correspondiente al orden de interferencia.

2.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que permite conocer la composición química y la estructura de una muestra a partir de las propiedades

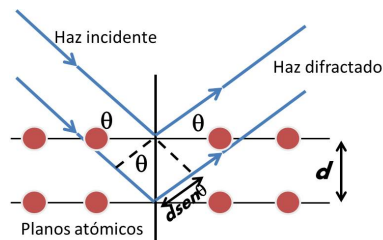


Figura 2.1: Reflexión de Bragg.

vibracionales del material analizado. Consiste en incidir un haz de luz monocromática con frecuencia característica ν_0 comúnmente en el rango UV-visible, sobre una muestra produciendo así, un proceso de dispersión inelástico en el que los fotones incidentes ganan o pierden energía debido a la interacción con los fonones en el material. La luz dispersada se colecta en dirección perpendicular al haz incidente y ésta se conforma por dos tipos: dispersión de Rayleigh y Raman.

La *dispersión Rayleigh* es parte de la luz incidente que se mantiene en ν_0 y no proporciona información sobre la muestra; por otro lado a la luz dispersada con frecuencias distintas a la incidente $\nu_0 \pm \nu_m$ se denomina *dispersión Raman*; es característica de la naturaleza química y el estado físico de la muestra ya que ν_m corresponde a la frecuencia vibracional de una molécula. Éste tipo de dispersión también se puede interpretar como un corrimiento de frecuencia de la luz dispersada que corresponde a una pérdida o ganancia de energía (proceso Stokes o anti-Stokes respectivamente) como se puede ver esquemáticamente en la figura 2.2 donde cada estado de energía se representa por medio de una línea horizontal [18]; se pueden distinguir los casos siguientes:

- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético, la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la frecuencia ν_0 incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh.
- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de ν_0 , se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón). En este caso pueden darse dos fenómenos:

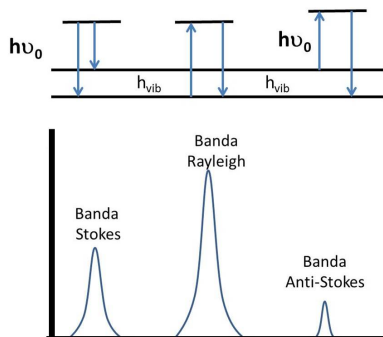


Figura 2.2: Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman Anti-Stokes.

1. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia *menor* a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, que después de pasar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente de esta forma el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_p$ y se produce la dispersión *Raman Stokes*.
2. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia *mayor* a la del incidente, la transferencia de energía se da de la molécula hacia el fotón lo cual significa que la molécula, antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después pasa a este estado. El fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_p$ y se produce la dispersión *Raman anti-Stokes*.

Cada material posee un conjunto de frecuencias ν_r propias de su estructura poliatómica a partir del tipo de enlaces que lo conforman. En un espectro Raman éstas propiedades son observadas a partir de los cambios en la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado con ν_0 .

Como se puede observar en la Figura 2.2 un espectro Raman se conforma por una banda principal (Rayleigh) y dos conjuntos de bandas secundarias (Raman Stokes y Raman Anti-Stokes).

2.5. Absorción óptica y reflectancia difusa

Mediante la espectroscopia óptica se intenta identificar la respuesta de un material respecto a la incidencia de radiación electromagnética, por ello

no son destructivas ni invasivas. Entre las técnicas mas utilizadas se encuentran la espectrometría de absorción óptica para muestras transparentes y reflectancia difusa para las muestras dispersivas.

En la espectrometría de absorción óptica se realiza la comparación entre dos haces, uno de referencia y otro que pasa a través de la muestra, detectando la diferencia de intensidades en función de la longitud de onda; con ello pueden identificarse las especies que absorben energía. En la técnica de reflectancia difusa se compara la luz incidente con la reflejada por la muestra e integrada en una esfera.

2.5.1. Estimación de Band Gap

Tomando en cuenta la Ley de Beer-Lambert Bouguer; la absorción (A) está dada por:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \alpha l, \quad (2.4)$$

Donde A es la absorción del material en términos de la transmitancia denotada por I que corresponde a la del material e I_0 la de referencia, α el coeficiente de absorción y l el espesor de la película. Entonces:

$$\alpha = A/l, \quad (2.5)$$

Por otro lado de la Ley de Tauc sabemos que:

$$(\alpha h\nu)^n = h\nu - E_g, \quad (2.6)$$

Con $n=2$ para transiciones directas permitidas y $n=1/2$ para transiciones indirectas permitidas.

Finalmente, comparando 2.6 con un ajuste lineal 2.7 podemos encontrar que:

$$y = mx + b, \quad (2.7)$$

$$E_g = -\frac{b}{m}. \quad (2.8)$$

Por otro lado, para las muestras que son completamente dispersivas y a las cuales no es posible medir la transmitancia, se recurre a la técnica de reflectancia difusa. En este caso se asume que $A \propto F(R)$ donde $F(R)$ es la relación de Kubelka-Munk [19] la cual establece la relación entre la absorción del material y su reflectancia difusa mediante la ecuación:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (2.9)$$

Posteriormente se procede de forma similar al caso anterior aplicando la Ley de Tauc para estimar el band gap. Como se mencionó, el valor obtenido es un valor estimado por lo que se debe indicar que el cálculo del error mediante la fórmula de dispersión 2.10, donde δb y δm son los errores asociados a la intersección y la pendiente y se obtienen del ajuste.

$$\delta E_g = \left(\frac{\partial E_g}{\partial b} \right) \delta b + \left(\frac{\partial E_g}{\partial m} \right) \delta m. \quad (2.10)$$

2.6. Fotoluminiscencia

Fotoluminiscencia se refiere al fenómeno de absorción y emisión de fotones por un material que se encuentra bajo la excitación óptica. Se produce básicamente por la absorción de energía de excitación y salto de los electrones de los átomos, hacia un estado excitado y la relajación a un estado no excitado mediante la emisión de luz. Es posible apreciar el efecto (esquemáticamente) en la figura 2.3; en la cual, es posible distinguir tres fenómenos:

1. **Fotoluminiscencia:** La absorción-excitación de luz por éste mecanismo produce emisión no radiativa y emisión de luz en el retorno de los electrones a su estado inicial.
2. **Luminiscencia característica:** Se generan parejas electrón-hueco, por la absorción de un fotón. Posteriormente, los electrones regresan a un estado base mediante la emisión de fotones con energías del orden del band gap (E_g) del material analizado.
3. **Luminiscencia no característica:** Los huecos generados por la absorción de un fotón, permanecen algún tiempo atrapados en la zona aceptora hasta que los electrones puedan recombinarse, dando lugar a

emisiones fotoluminiscentes con energías menores a la energía de band gap (E_g).

Es importante notar que cada muestra tiene un patrón de excitación y emisión único, comúnmente la emisión de una sustancia se presenta en longitudes de onda mayores a la empleada para excitar al material es decir, ocurre el fenómeno de corrimiento tipo Stokes y que es altamente sensible a los factores de medición por lo que las intensidades de las emisiones pueden variar e incluso desaparecer bajo condiciones diferentes de medición.

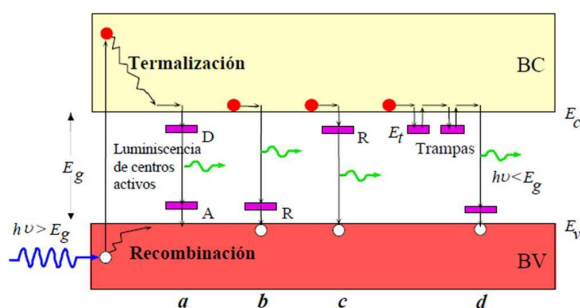


Figura 2.3: Representación esquemática del proceso de fotoluminiscencia. a) Fotoluminiscencia, b) y c) Luminiscencia característica y d) Luminiscencia no característica.

Capítulo 3

Resultados y discusión

Como se ha mencionado anteriormente, se fabricaron tres muestras del ternario $Cu - CdO - V_2O_5$ que posteriormente fueron usadas como blancos. A partir de blanco, se crecieron cuatro películas con diferentes condiciones de depósito. Las películas se etiquetaron como TF y el número de depósito. Para facilitar el análisis, las películas crecidas se separaron en tres grupos acorde al blanco utilizado, como se puede ver en la tabla 3.1.

Debido a que el análisis de las 12 películas era demasiado extenso, y a que el grupo 2 es el que conservó la mayor cantidad de propiedades estructurales y químicas del blanco, se optó por enfocar el trabajo en éste grupo, y posteriormente concluir el análisis. Por lo tanto, únicamente se presentarán los análisis del blanco 10-80-10 y las películas TF5-8 generadas del mismo.

Blanco	Grupo	Películas
101080	1	TF1-4
108010	2	TF5-8
801010	3	TF9-12

Tabla 3.1: Grupos.

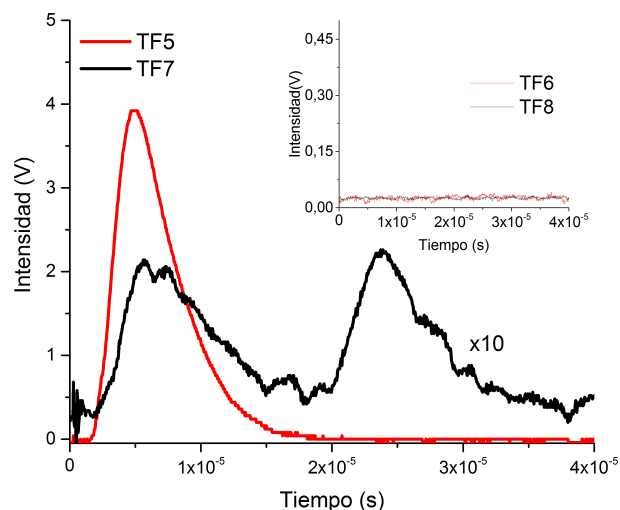


Figura 3.1: Curvas de tiempo de vuelo de las películas TF5-8.

3.1. Caracterización morfológica

3.1.1. Perfilometría

El perfilómetro empleado fue marca Dektak 150 de superficie es un instrumento avanzado para medir el espesor de las películas delgadas. Este permite medir espesores de películas por debajo de 100 \AA y con dimensiones de hasta 5 pulgadas de anchura. Su opción N -Lite permite disminuir la fuerza de la punta sobre la superficie de la muestra hasta 0.03 mg . El mínimo y máximo del espesor que puede medir son de 1.0 \AA y 50.0 \mu m , respectivamente. A partir del perfil se obtiene un promedio entre los valores mínimos y máximos de altura lo que nos da como resultado un valor aproximado del espesor de la película.

Los espesores y tasas de depósito obtenidos para las películas analizadas en esta tesis, se muestran en la tabla 3.2; en ella es posible apreciar que se obtuvieron espesores entre 0.4 y 6 \mu m aproximadamente. Este resultado es interesante ya que las tasas de depósito para el material empleado se pueden considerar altas, ya que típicamente la técnica de ablación láser produce tasas de crecimiento bajas.

Estos resultados pueden corroborar con los presentados en la figura 3.1,

donde se aprecia que la densidad más alta se obtuvo en la película TF5 que a su vez tiene mayor espesor. En el recuadro sólo se muestra que para las películas TF6 y TF8 no se obtuvo señal, debido probablemente a la discusión mencionada anteriormente (ver sección 1.2.2). Por otro lado, puede notarse que al aumentar la presión, el camino libre medio disminuye, lo que se genera una disminución en el espesor (ver tabla 3.2).

Nomenclatura	Espesor (μm)	Tasa de depósito ($\mu m / \text{min}$)
TF5	6.098	0.202
TF6	0.660	0.022
TF7	4.533	0.151
TF8	0.553	0.018

Tabla 3.2: Espesores.

3.1.2. Microscopía electrónica de barrido

La morfología de las películas fue analizada mediante Microscopía electrónica de barrido en el equipo marca JEOL6610-LV. El equipo posee alta resolución de imagen (máximo 3 nm a 30 kV) ya que cuenta con una fuente de tungsteno. Además, tiene una amplia cámara para apoyar muestras de máximo 3 cm de diámetro.

Las imágenes obtenidas del blanco se muestran en la figura 3.2, en la cual se presenta la típica morfología de un material vítreo denominada por algunos autores como interfaz líquido-líquido debido a su semejanza con fotografías instantáneas de materiales en estado líquido. Es importante mencionar que éstas micrografías fueron tomadas antes de ablacionar el blanco en escalas de 100 y 50 μm tal como se muestra en la figura mencionada.

Con respecto a las películas, sólo fue posible analizar TF5 y TF7, que se muestran en las figuras 3.3 y 3.4 respectivamente. Las micrografías de las muestras analizadas fueron tomadas en escalas de 20 y 5 μm , en ellas es posible apreciar una superficie conformada por pequeñas semi-esferas de diferentes tamaños en el orden nanométrico, típico en este tipo de crecimiento de películas delgadas. Las películas etiquetadas como TF6 y 8 no pudieron ser observadas ya que son muy resistivas y por consiguiente la superficie almacena carga y desvía el haz de electrones.

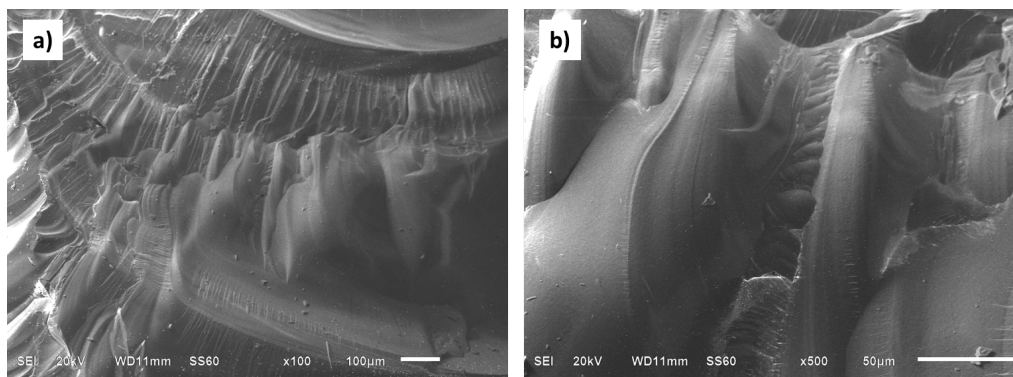


Figura 3.2: Imágenes SEM del blanco 108010.

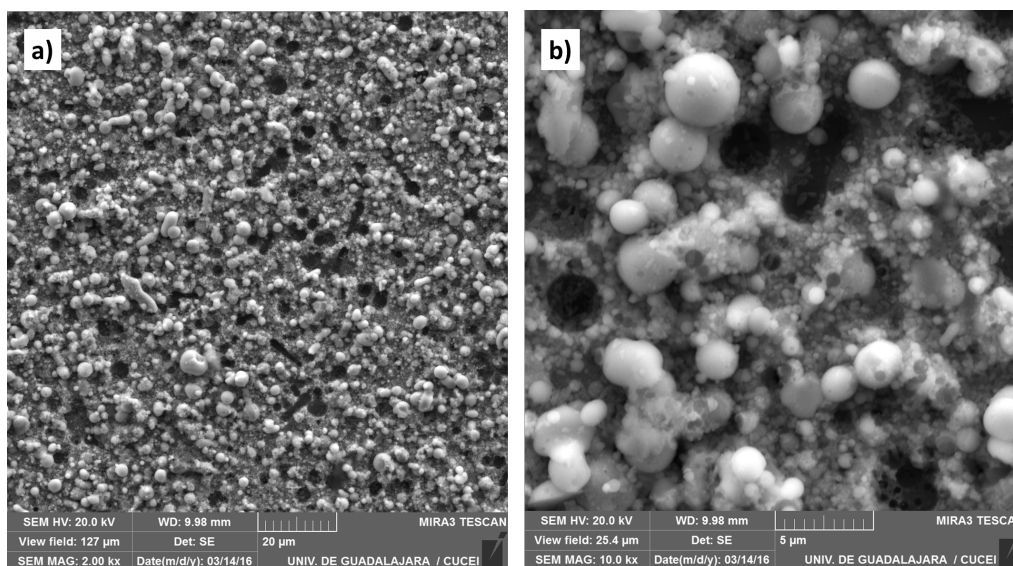


Figura 3.3: Imágenes SEM de la película TF5.

3.1.3. Espectroscopía de energía dispersiva

Para obtener un análisis químico elemental por energía dispersiva de electrones, se empleó el equipo JEOL6610-LV. Es importante mencionar que esta técnica es semi-cuantitativa por lo que los porcentajes reportados, representan únicamente cantidades relativas de cada uno de los elementos, sin embargo, garantizan su presencia en la muestra analizada. Para efectuar un análisis químico completo y cuantificación de elementos, sería necesario recurrir a otras técnicas de caracterización.

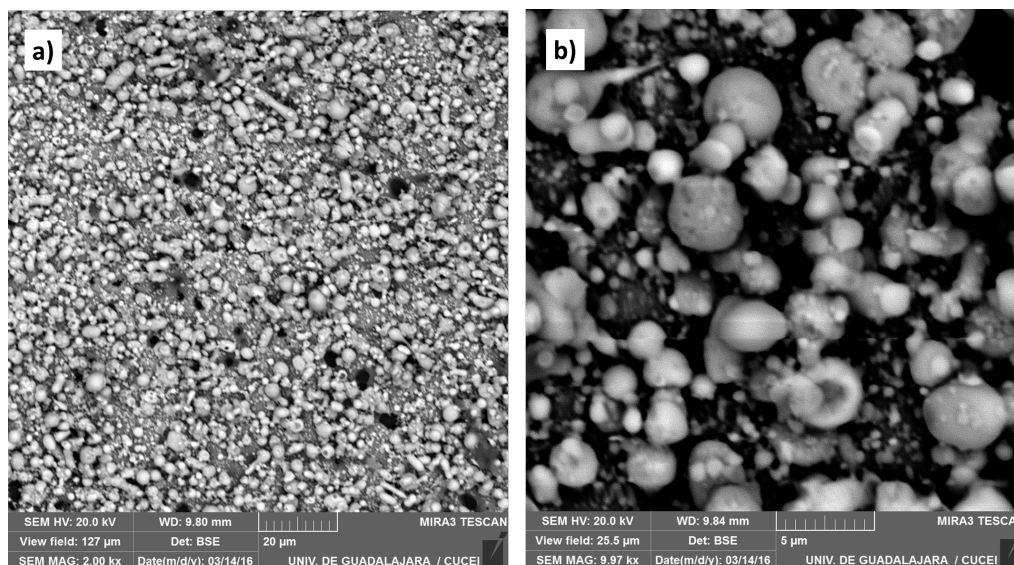


Figura 3.4: Imágenes SEM de la película TF7.

Muestra	V (% atómico)	Cd (% atómico)	Cu (% atómico)	O (% atómico)	Si (% atómico)
108010	5.73	33.12	6.86	54.29	0
TF5	4.67	16.47	7.80	58.45	12.61
TF7	4.52	18.06	7.88	58.89	10.65

Tabla 3.3: Porcentajes atómicos obtenidos mediante espectroscopía por dispersión de electrones.

Los espectros adquiridos para las películas TF5, TF7 y el blanco 108010, se presentan en la figura 3.5. En ellos, es posible apreciar la presencia de vanadio, cadmio, cobre, oxígeno y silicio. Este último, está asociado al sustrato de cuarzo sobre el que se realizó el depósito. En la tabla 3.3, se muestran los porcentajes estimados de cada uno de los elementos encontrados y se puede notar que la composición química del blanco es similar cualitativamente a la de las películas TF5 y TF7; las cuales fueron sintetizadas con presión de 4.5 y 50 mTorr y fluencia de 2.9 J/cm^2 . Así, podemos concluir que la presión no es un parámetro relevante en este depósito.

Con respecto a las películas TF6 y TF8, no fue posible realizar las correspondientes mediciones aún midiéndolas en equipos diferentes, por lo que es muy probable que un factor de bajo espesor combinado con el efecto de carga en la superficie debido a la baja conductividad eviten obtener datos fidedignos.

3.2. Caracterización estructural

3.2.1. Difractogramas de Rayos X

Los patrones de difracción de Rayos X se obtuvieron en un difractómetro Siemens D500 con radiación Cu_{α} , es decir, los que tienen una $\lambda = 1,54\text{\AA}$. El difractograma perteneciente al blanco 10-80-10, nos indica que éste es amorfo (ver figura 3.6(a)), es decir, no presenta estructura ordenada. Además, mediante esta técnica no es posible obtener mayor información por lo que se requiere recurrir a otra, como lo es la espectroscopía Raman.

Por otra parte, a partir de los patrones obtenidos para las películas del grupo 2, se puede concluir que también dichas películas resultaron ser amorfas como se puede observar en la figura 3.6(b).

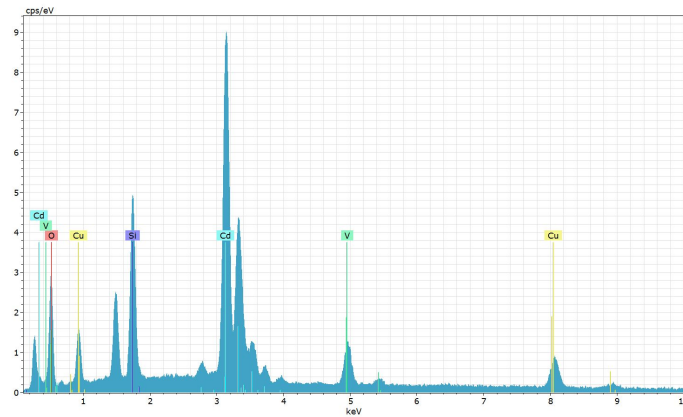
3.3. Caracterización de propiedades vibracionales

3.3.1. Espectros Raman

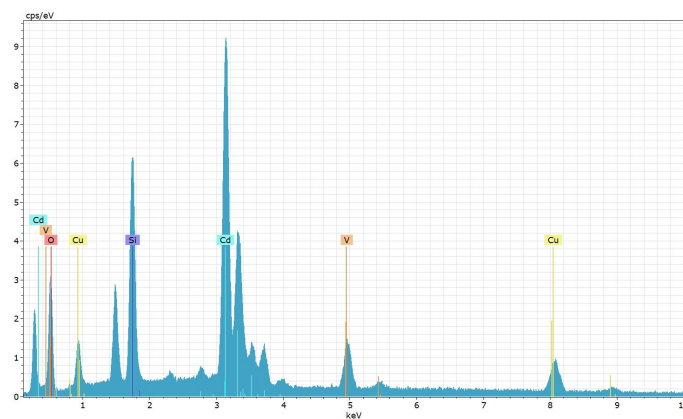
La espectroscopía Raman se realizó en un espectrómetro Dilor LabRam de micro-Raman equipado con un detector CCD y usando una línea de excitación láser de He-Ne (632.8 nm), con resoluciones máximas espacial y espectral de 6 nm y 0.5 cm^{-1} , respectivamente, un detector CCD enfriado termoeléctricamente, un microscopio óptico (10, 50 y 100x) y una videocámara para enfoque.

A continuación se presentan los espectros raman para el grupo de películas pertenecientes a este trabajo con el correspondiente espectro raman del blanco 3.7(b) y 3.7(a) respectivamente.

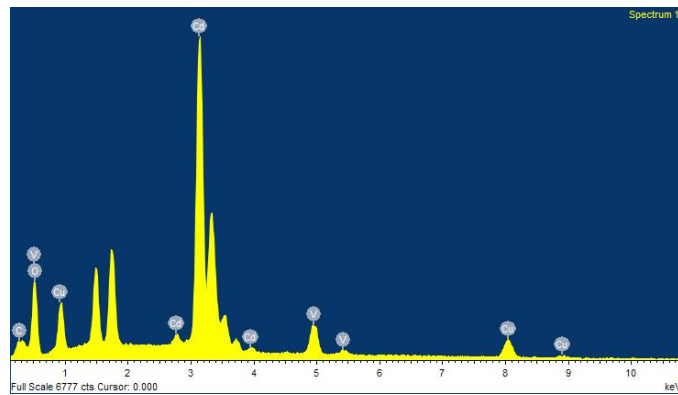
En tales espectros se puede apreciar una banda amplia en altas frecuencias entre $816\text{--}828\text{ cm}^{-1}$. La existencia de esta banda nos indica que el blanco y las películas delgadas están principalmente constituídas por los compuestos $CuCd(VO_4)$ y $Cd_2V_2O_7$ en estado amorfo. En estado cristalino las unidades



(a) TF5

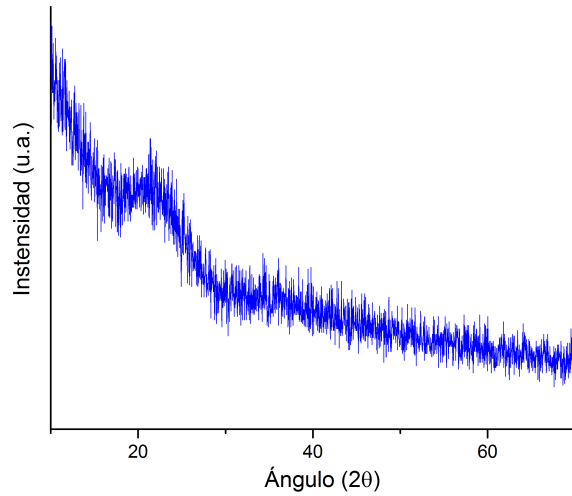


(b) TF7

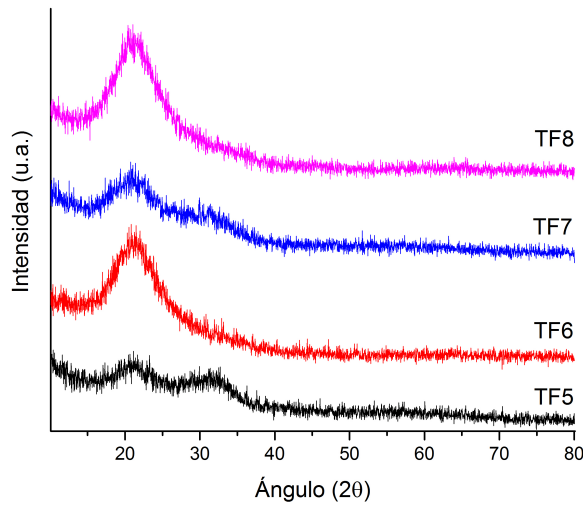


(c) 108010

Figura 3.5: Espectros obtenidos mediante espectroscopía por dispersión de electrones.



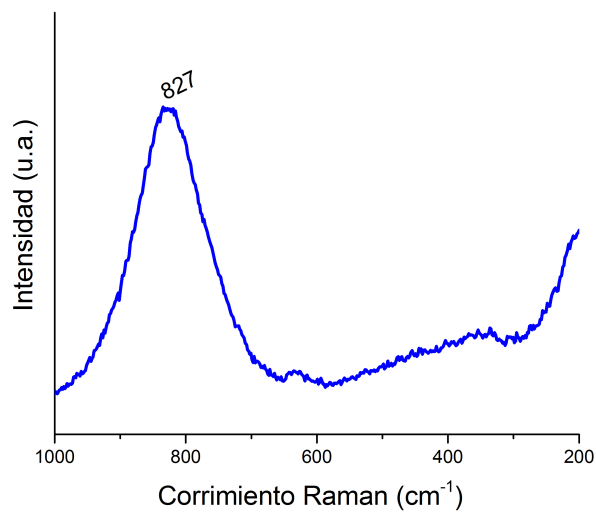
(a) Blanco 108010



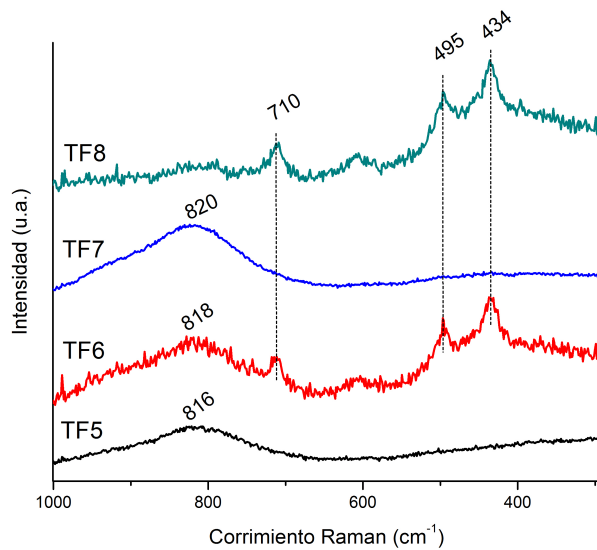
(b) Películas TF5-8

Figura 3.6: Patrones de difracción de Rayos X.

VO_3 que conforman el ion $(V_2O_7)^{4-}$ en el compuesto $Cd_2V_2O_7$, su modo vibracional está situado en 850 cm^{-1} [7]. De la misma forma, el modo vibracional de las unidades VO_4 del compuesto $CuCd(VO_4)$ se localizan en 809 cm^{-1} [7]. Al convertirse estos dos materiales en estructuras amorfas sus



(a) Blanco 108010



(b) Películas TF5-8

Figura 3.7: Corrimiento Raman.

modos de altas frecuencias únicamente se ensanchan pero permanecen en la misma posición. Por tanto, podemos suponer que la banda que aparece en el intervalo mencionado es una convolución de bandas que pertenecen a unidades VO_3 y VO_4 de los compuestos $CuCd(VO_4)$ y $Cd_2V_2O_7$ en estado amorfo respectivamente. Para comprobar que el compuesto $CuCd(VO_4)$ está conformado por unidades VO_4 y $Cd_2V_2O_7$ por unidades VO_3 fue necesario recurrir a la modelación de los compuestos mencionados en el programa Jmol y los parámetros de red de cada compuesto se obtuvieron de [20] y [21] (ver figuras 3.8(a) y 3.8(b)).

Adicionalmente, se puede observar que en los espectros de las películas TF6 y 8 se encontraron modos vibracionales localizados en 434 y 710 cm^{-1} que también corresponden a unidades VO_4 mientras que el modo localizado en 694 cm^{-1} se asocia a posibles segregaciones de CdV_2O_6 .

3.4. Caracterización óptica

3.4.1. Absorción óptica y reflectancia difusa

El Espectrómetro UV-Vis-NIR empleado permite realizar espectroscopía de absorción óptica (EAO), reflectancia difusa y especular (ERD y ERE) con variaciones en polarización y ángulo. El rango espectral en longitud de onda es de 197-3300 (nm), por lo que la mayoría de las transiciones electrónicas pueden ser observadas por estar localizadas dentro de éste intervalo. El equipo cuenta con resolución espectral de (0.05-0.2) y tiempos de integración entre (0.033-999 s). Gracias a diversos porta-muestras para sólidos y líquidos permiten tener un equipo básico y versátil para diferentes áreas de investigación. Se utilizó un portamuestras con ventana de cuarzo para las muestras en polvo y mediciones de reflectancia difusa. Por otro lado, para la medición de la absorción óptica de las películas se empleó como referencia otro sustrato de cuarzo similar al empleado para el depósito.

Para la estimación del band gap óptico (E_g) del material blanco, se utiliza la técnica de reflectancia difusa para la cual fue necesario pulverizar un poco del mismo. Tal medición se realiza debido a que son materiales opacos lo que dificulta la medición de su transmitancia de manera directa. Posteriormente y tomando en cuenta el desarrollo presentado en la sección de técnicas de caracterización para absorción óptica y reflectancia difusa (ver sección 2.5.1) se realizaron los cálculos correspondientes para la estimación de la energía de banda prohibida. La figura 3.9 muestra $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía y

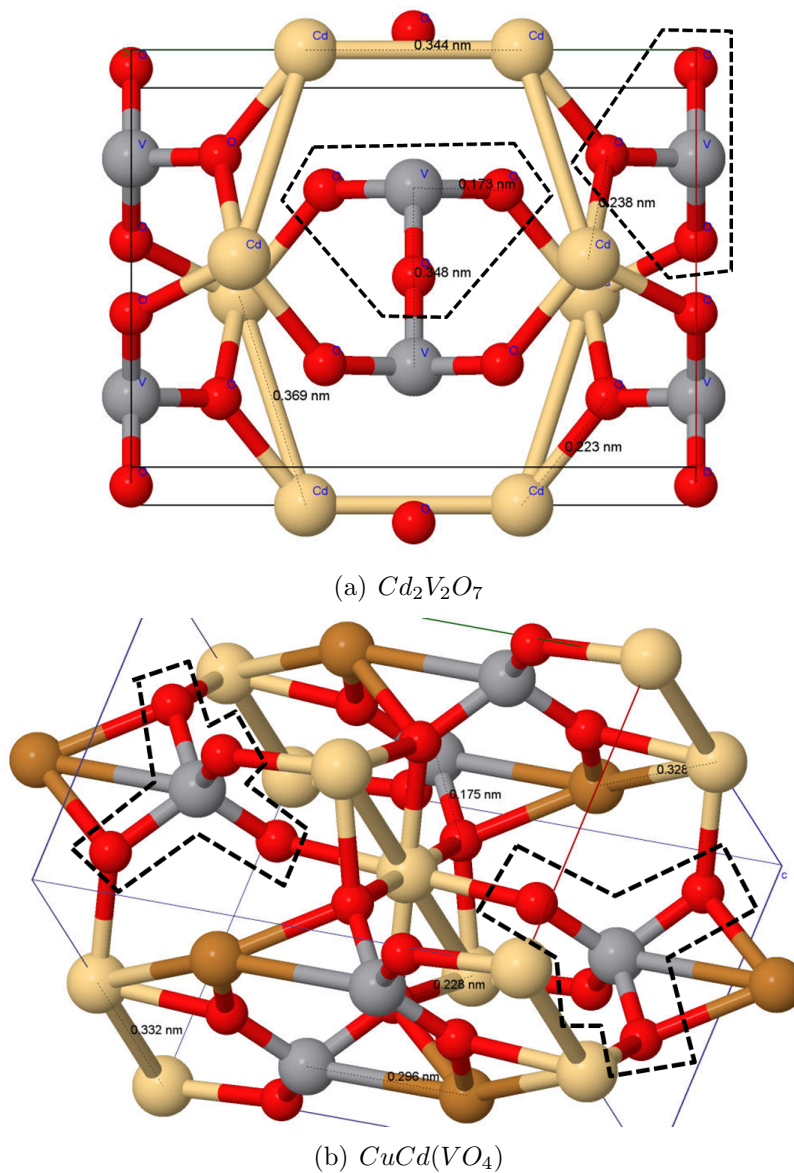


Figura 3.8: Estructura de los compuestos $CuCd(VO_4)$ y $Cd_2V_2O_7$; dentro de las líneas punteadas puede observarse claramente algunas de las unidades VO_3 y VO_4 respectivamente.

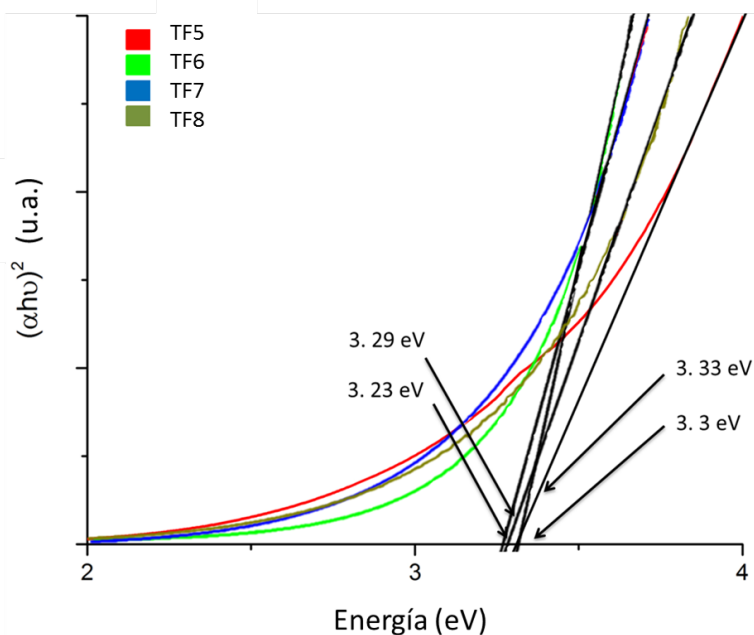


Figura 3.9: Estimación del band gap de las películas TF5-8.

los valores obtenidos para E_g para las películas TF5-8 los cuales están entre $3.23\text{-}3.33 \pm 0.01$ eV. Estos valores muestran un E_g bastante amplio de tal forma que, algunos iones inmersos en este tipo de películas delgadas podrían presentar interesantes propiedades luminiscentes como se verá más adelante debido a que es muy probable que algunos niveles de los iones pueden quedar localizados por debajo de los valores de E_g en cada película [22]. En éste caso el valor de E_g para el vidrio usado como blanco no pudo ser determinado debido a dificultades técnicas.

3.4.2. Fotoluminiscencia

Se empleó como luz de excitación un láser He:Cd (325 nm) a temperatura ambiente, enfocado sobre la muestra por medio de lentes esféricas. La radiación proveniente de la muestra fue focalizada a la rejilla de entrada por medio de un doble monocromador 1403-SPEX, la detección fue llevada a cabo por un fotomultiplicador RCA-C31034 acoplado a un contador de fotones, termoeléctricamente enfriado para mejorar la relación señal/ruido.

El espectro de fotoluminiscencia para el blanco se puede apreciar en la

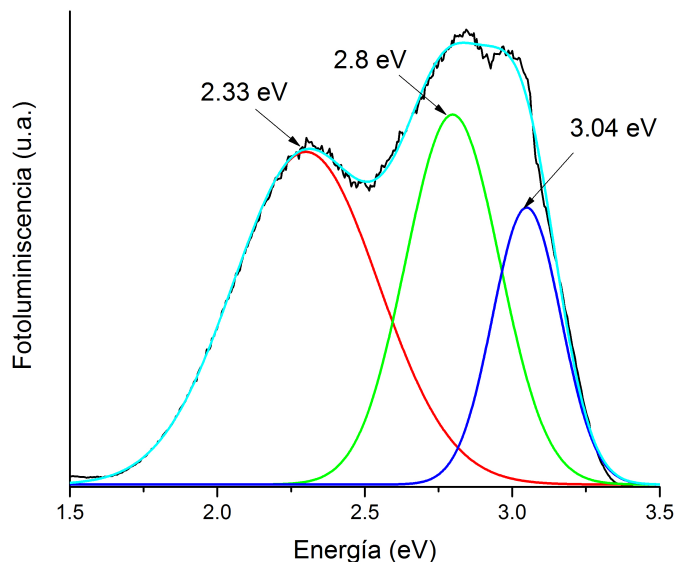
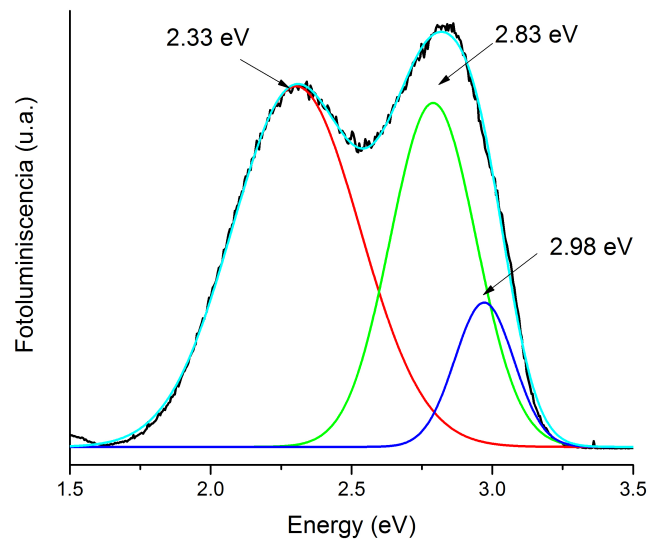


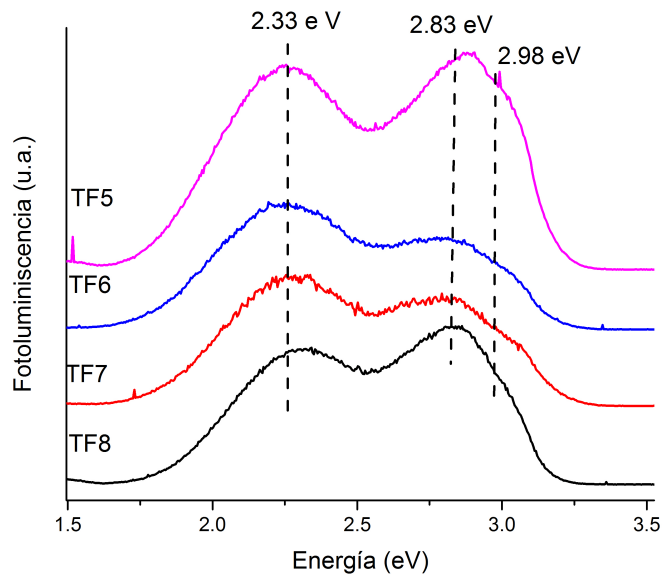
Figura 3.10: Espectro de fotoluminiscencia del blanco 108010 con su correspondiente deconvolución.

figura 3.10 y en la figura 3.11 el de las películas aquí analizadas. Como se puede ver, todos los espectros tienen la misma forma de línea. Todos fueron deconvolucionados con tres respectivas componentes, con el objetivo de lograr una clara interpretación de los resultados obtenidos.

Diversos tipos de iones alojados en matrices vítreas y cristalinas de compuestos de vanadio poseen propiedades luminiscentes en distintas regiones del espectro visible. Algunos compuestos de vanadio del tipo MV_2O_7 donde M representa algún ion metálico; y otros compuestos más que contienen iones $(VO_4)^{3-}$ han presentado propiedades luminiscentes en diferentes regiones del espectro visible dependiendo del tipo de ion M, grado de impureza etcétera [23]. En cada uno de los tipos de compuestos mencionados, la fotoluminiscencia es atribuida a una transferencia de carga de electrones del orbital $2p$ del oxígeno a un orbital $3d$ del V^{5+} [23]. Dicho modelo tiene una representación esquemática como la mostrada en la figura 3.12. Esto es, debido a las distorsiones en el tetraedro VO_4 , surgen transiciones electrónicas como las mostradas en el esquema mencionado. En la mayoría de los casos reportados, los efectos luminiscentes son atribuidos a las transiciones E_{m_1} y E_{m_2} de la figura mostrada. Tomando en cuenta la correlación entre los espectros



(a) TF5 con su correspondiente deconvolución



(b) Películas TF5-8

Figura 3.11: Espectros de fotoluminiscencia.

de fotoluminiscencia de las muestras bajo estudio y los tipos de unidades de los cuales están constituidos nuestros materiales, podemos argumentar que la emisión centrada alrededor de 2.33 eV se puede asociar a los iones de $(VO_4)^{3-}$, ya que éste tipo de iones incorporados en otros tipos de materiales emiten en una región muy cercana a ésta (2.38 eV) [24].

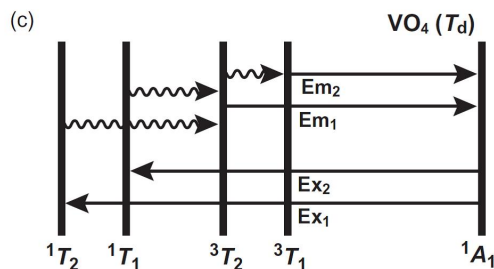


Figura 3.12: Modelo esquemático para los procesos de absorción y emisión del tetraedro VO_4 [23].

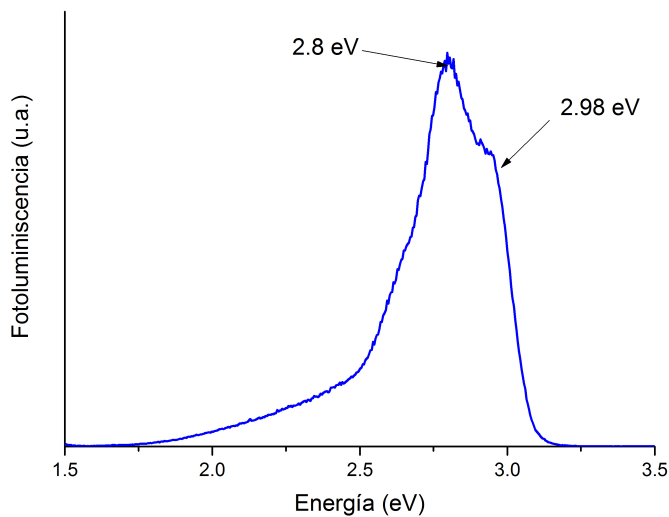


Figura 3.13: Espectro de fotoluminiscencia de la muestra 80-20 (V_2O_5 -CdO).

Por otra parte, las emisiones cuyos centros están localizados en 2.83 y 2.98 eV las podemos asociar a tetraedros VO_4 localizados dentro del compuesto $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$. La forma de verificar tal afirmación, se hizo llevando a cabo medidas de fotoluminiscencia en una muestra vítrea fabricada con 80% de CdO, 20% de V_2O_5 y 0% de Cu (% en peso), es decir una muestra vítrea que no contiene Cu. El espectro de dicha muestra se exhibe en la figura 3.13 y en ella se puede notar únicamente la aparición de dos bandas centradas en 2.83 y 2.98 eV, mientras que la banda centrada en 2.32 eV que se atribuye a la presencia de Cu, desaparece.

Conclusiones

A partir del análisis mostrado previamente, las conclusiones y aportaciones más relevantes sobre este trabajo de tesis se presentan a continuación.

- Como es posible apreciar, el propósito inicial de transferir el sistemas V_2O_5 -CdO-Cu a película delgadas mediante ablación láser fue logrado. Además del estudio de la presión y fluencia como parámetros de depósito, el cual nos dio indicios de que es posible encontrar condiciones tales que se mantenga la estequiometría y propiedades del material blanco.
- Con respecto a la caracterización estructural se concluye que es más fácil mantener la estequiometría de un material blanco amorfo, esto se puede concluir por el análisis previo del blanco 10-80-10 y las películas TF5-8.
- El análisis vibracional de las películas seleccionadas mostró que principalmente se obtuvieron compuestos tales como $CuCdVO_4$, $Cd_2V_2O_7$ en estado amorfo y algunas posibles trazas de CdV_2O_6 . Esto se concluye a partir de que las amplias bandas raman presentes en los espectros obtenidos se corresponden con los reportados en fase amorfa de los mismos compuestos.
- Los espesores obtenidos estuvieron entre 0.5 y 6 μm además de que en su mayoría presentaron aparentemente buena adherencia.
- Por otro lado la composición química elemental nos permitió notar que el crecimiento con condiciones fluencia de 2.9 mJ/cm^2 y sin importar la presión; es el que permite la conservación de la mayoría de las propiedades estequiométricas del blanco empleado.
- Finalmente, se encontraron emisiones de fotoluminiscencia centradas en 2.3, 2.8 y 2.9 eV; la emisión centrada en 2.3 eV pertenece a los iones VO_3 del compuesto $Cd_2V_2O_7$; mientras que los centrados en 2.8 y 2.9 eV corresponden al ion $(VO_4)^{3-}$ del $CuCdVO_4$.

- En cada uno de los dos casos mencionados, la fotoluminiscencia se da por transferencia de carga del nivel $2p$ del oxígeno al $3d$ del V^{5+} [23, 24].
- Las características observadas en estos novedosos materiales los hacen propicios para una gran cantidad de aplicaciones optoelectrónicas principalmente, ya que son compuestos estables químicamente a temperatura ambiente ya que las características de las síntesis previas permiten que no presenten degradación ni oxidación.

Bibliografía

- [1] A. J. Steckl and J. M. Zavada,(1999). Optoelectronic properties and applications of rare-earth-doped GaN. MRS Bulletin 24, 33.
- [2] E. Mansour, Y. M. Moustafa, G. M. El-Damrawi, S. Abd El-Maksoud, H. Dweidar, Physica B 305 (2001). Memory switching of Fe₂O₃?BaO?V₂O₅ glasses, 242-249.
- [3] M. M. El-Desoky, M. S. Al-Assiri, Materials Science and Engineering B 137 (2007). Structural and Polaronic transport properties of semiconducting CuO-V₂O₅-TeO₂ glasses. 237-246.
- [4] V. Dimitrov. (1995). Structural changes in vitreous vanadate systems. Journal of Non Crystalline Solids, 192-193 , 183-186.
- [5] V. Dimitrov, Y. Dimitriev,(1990).Structure of glasses in PbO-V₂O₅ system. Journal of Non Crystalline, Solids 122, 133-138.
- [6] M. Garter, J. Scofield, R. Birkhahn and A., (1999). J. Steckl, Visible and infrared rare-earth-activated electroluminescence from indium tin oxide Schottky diodes to GaN: Er on Si. Appl. Phys. Lett, 74, 182.
- [7] R. Lozada-Morales, A. Cid-García, E. Cervantes-Juárez et. al. (2014). Analysis of vanadate compounds and glasses from the Cu-CdO-V₂O₅ ternary system. Journal of Non Crystalline Solids, 398-399, 10-15.
- [8] P. R. Willmott and J. R., (2000). Huber,Pulsed laser vaporization and deposition. Reviews of Modern Physics, 72 (1) 315-328.
- [9] M. N. R. Ashfold, F. Claeysens, G. M. Fuge and S. J. Henley,(2004). Pulsed laser ablation and deposition of thin films. Chem. Soc. Rev., 3 23-31.

-
- [10] L. M. Franco Arias, J. A. Pérez Taborda y H. Riascos Lanzazuri. (Agosto 2007). Diagnóstico de plasma por sonda de Langmuir. *Scientia et Technica*, 35, 439-442.
- [11] Brendan Doggett and James G. Lunney. (2009). Langmuir probe characterization of laser ablation plasmas. *Journal of Applied Physics*, 105, 033306-1-6.
- [12] Pulsed Laser deposition of thin films, D. B. Chrisey, G. K. Hubler.
- [13] J.G. Quiñones Galván, Enrique Camps, et. al. (23 agosto 2015). Influence of plasma parameters and substrate temperature on the structural and optical properties of CdTe thin films deposited on glass by laser ablation. *Journal of Applied Physics*, 118, 125304-1-7.
- [14] Yves Pauleau. (2006). *Materials surface processing by directed energy techniques*. Grenoble, Francia: Elsevier.
- [15] V. Milántiev, S. Temko. (1987). *Física del plasma*. Moscú: Mir.
- [16] S. Wicklein, A. Sambri, et. al. (2012). Pulsed laser ablation of complex oxides: The role of congruent ablation and preferential scattering for the film stoichiometry. *Applied Physics Letters*, 101, 131601-1-4.
- [17] M. Rodríguez Gallego. (1982). *La difracción de los Rayos X*. España: Siluetas.
- [18] John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto y Chris W. Brown. (1994). *Introductory Raman Spectroscopy*. United States of America: Elsevier.
- [19] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora and U. Pal. (2006). Use of reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física*, 53, 18-22.
- [20] J. Feldmann, S. Münchau, Hk. Müller Buschbaum. (1995). Crystal Structure Investigation of the Copper Cadmium Oxivanadate CuCd-VO_4 . *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung*, 50b, 871-874.
- [21] Krasnenko T.I., Petrov V.S., Kudrina L.V., Andrianova L.V., Fotiev A.A.: Electric-conductivity polytherms, vaporization rate, and unit-cell constants of Sr and Cd pyrovanadates. *Inorganic Materials* (translated from *Neorganicheskie Materialy*) 27 (1991) 1271-1273.
- [22] N. F. Mott and E. A. Davis. (1971). *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press.
-

- [23] T. Nakajima, M. Isobe, T. Tsuchiya, Y. Ueda, T. Manabe. (2010). Photoluminescence property of vanadate $M_2V_2O_7$ (M:Ba,Sr and Ca). *Optical Materials*, 32, 1618-1621.
- [24] Jiancong Ahou, Feng Huang, Ju Xu, Hui Chen and Yuansheng Wang. (2015). Luminiscence study of a self-activated ad rare earth activated $Sr_3La(VO_4)_3$ phosphor potentially applicable in W-LEDs. *Journal of Materials Chemistry*, 3, 3023-3028.