



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



CICATA - LEGARIA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
UNIDAD LEGARIA

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y  
ÓPTICAS DE SISTEMAS MULTICAPAS DE  $\text{HfO}_2$   
IMPURIFICADAS CON IONES TRIVALENTES  
DE TIERRAS RARAS

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN TECNOLOGÍA AVANZADA  
PRESENTA  
RADAMÉS RICARDO REYNOSO MANRÍQUEZ

DIRECTORES DE TESIS:  
DR. JOSÉ ANTONIO IRÁN DÍAZ GÓNGORA  
DR. JOSÉ GUZMÁN MENDOZA



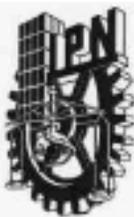
**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F. el día 17 del mes de junio del año 2014, el que suscribe Radamés Ricardo Reynoso Manríquez alumno del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada, con número de registro B101188, adscrito al CICATA-IPN Unidad Legaria, manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora y Dr. José Guzmán Mendoza y cede los derechos del trabajo titulado Estudio de las propiedades estructurales y ópticas de sistemas multicapas de  $\text{HfO}_2$  impurificadas con iones trivalentes de tierras raras, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones fisikradiation@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nombre y firma del alumno(a)



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 14:00 horas del día 17 del mes de junio del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA - IPN para examinar la tesis titulada:

Estudio de propiedades estructurales y ópticas de sistemas multicapas de HfO<sub>2</sub> impurificadas con iones trivalentes de tierras raras.

Presentada por el alumno:

Reynoso  
Apellido paterno

Manríquez  
Apellido materno

Radamés Ricardo  
Nombre(s)

Con registro: 

B	1	0	1	1	8	8
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de:

**DOCTOR EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Director de tesis

DR. JOSÉ ANTONIO IRÁN DÍAZ GÓNGORA

Co-director de tesis

DR. JOSÉ GUZMÁN MENDOZA

DR. MANUEL GARCÍA HIPOLITO

DR. MIGUEL ÁNGEL AGUILAR FRUTIS

DR. TEODORO RIVERA MONTALVO

PPRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

DR. JOSÉ ANTONIO CALDERÓN ARENAS



CICATA - I.P.N. U. LEGARIA  
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres:

Por su cariño incondicional, constante e invaluable.

A mis directores de tesis:

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora, y al Dr. José Guzmán Mendoza; por su apoyo decidido y oportuno en todo momento; sabiduría y experiencia.

Deseo agradecer al CONACYT y al programa de becas PIFI-IPN por el apoyo económico otorgado para realización de este trabajo a través de los proyectos 20141192. Al CICATA-IPN, Unidad Legaria, por las facilidades logísticas, técnicas, y humanas proporcionadas. A todos los que han contribuido con su conocimiento y experiencia para enriquecer este trabajo (Dr. Frenando Trejo Zárraga, Dr. Efraín Z, M. en C. Zacarias Rivera García, Dr. Miguel Angel Aguilar Frutis, Dr. Gilberto Alarcón Flores, y al Ingeniero Carlos Flores López). Quiero hacer una mención en especial para el Dr. Ciro Falcony (CINVESTAV), por todo el apoyo logístico, conceptual y humano, que me otorgó durante este proyecto.

Por último, y no por ello menos importantes, a Laura Vega, Leticia Cardona, Pablo Méndez, y todo el equipo de la Coordinación del Posgrado en Tecnología Avanzada, por toda su paciencia, fraternidad, y amabilidad para la realización de todos los trámites necesarios que permitieron que su servidor concluyera en tiempo y forma con el programa de posgrado. ¡Gracias mil!

# CONTENIDO

---

RESUMEN .....	v
ABSTRACT .....	vi
INTRODUCCIÓN .....	x

---

CAPITULO 1. ....	1
1.1 Consideraciones teóricas .....	1
1.1.a Propiedades físicas y químicas del óxido de hafnio .....	1
1.1.b Iones de tierras raras .....	3
1.2 Iones trivalentes de tierras raras .....	3
1.3 PROPIEDADES ÓPTICAS DE IONES LIBRES .....	4
1.3.a Transiciones radiativas de impurezas de tierras raras .....	5
1.3.b Europio como centro luminiscente .....	5
1.3.c NIVELES DE ENERGÍA Y ESPECTRO DEL $\text{Eu}^{3+}$ .....	6
1.3.d TERBIO COMO CENTRO LUMINISCENTE .....	8
1.3.e NIVELES DE ENERGÍA Y ESPECTRO DEL $\text{Tb}^{3+}$ .....	8
1.3.f TULIO COMO CENTRO LUMINISCENTE .....	9
1.3.g DISPROSIO COMO MATERIAL TERMOLUMINISCENTE .....	9
1.4 PROPIEDADES ÓPTICAS DE IONES DE TIERRAS RARAS EN UN SÓLIDO CRISTALINO .....	11
1.5 EFECTO DEL CAMPO CRISTALINO .....	13
1.6 Dispersión de fotones en medios sólidos .....	16
1.6a Dispersión elástica de fotones .....	16
1.6b Dispersión inelástica de fotones .....	16
1.6c Mecanismos generadores de la LUC de los iones $\text{TR}^{3+}$ en materiales sólidos .....	17

1.6d Orden del proceso de generación de LUC .....	18
1.7 Guías de onda .....	19
1.8 Luminiscencia .....	21
1.8a Materiales de banda directa .....	24
1.9 Fotoluminiscencia .....	25
1.9.1 Excitación y relajación .....	25
1.10 El láser .....	28
1.10.1 Emisión espontánea y estimulada .....	29
1.10.2 Emisión Espontánea Amplificada .....	29
1.10.3 Dipolos de oscilaciones coherentes y decaimiento de libre inducción ...	30
1.11 Ganancia óptica .....	31
1.11.1 Sección transversal de ganancia por nanocrystal .....	33
1.11.2 Origen de la ganancia .....	35
<hr/>	
<b>CAPITULO 2. TÉCNICAS DE SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS ...</b>	<b>37</b>
2.1 Depósito .....	37
2.1. 1 Adsorción .....	38
2.1.2 Difusión de superficie .....	42
2.1.3 Nucleación .....	43
2.1.4 Desarrollo de la estructura .....	47
2.1.5 Interfases .....	50
2.1.6 Tensión .....	52
2.1.7 Adhesión .....	53
2.2 Depósito de vapores químicos (CVD) .....	54
2.2.1 Convección .....	56
2.2.2 Reacción	
2.2.3 Procesos de superficie .....	58
2.2.4 Difusión .....	59

<b>2.3 Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico .....</b>	<b>61</b>
--	-----------

---

<b>CAPITULO 3. TECNICAS DE CARACTERIZACION .....</b>	<b>64</b>
--	-----------

<b>3.1 Técnicas de Caracterización de películas delgadas .....</b>	<b>64</b>
--	-----------

**3.1.1. Perfilometría**

**3.1.2. Elipsometría de nulidad**

<b>3.1.3. Espectroscopía por dispersión de energía de rayos-X (EDS) .....</b>	<b>67</b>
---	-----------

<b>3.1.4. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis) .....</b>	<b>68</b>
--	-----------

<b>3.1.5 Espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos-X (XPS) .....</b>	<b>70</b>
--	-----------

<b>3.1.6 Microscopía de fuerza atómica (AFM) .....</b>	<b>72</b>
--	-----------

<b>3.1.7 Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) .....</b>	<b>73</b>
---	-----------

<b>3.1.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....</b>	<b>74</b>
---	-----------

<b>3.1.9 Espectroscopía Fotoluminiscente (PL) .....</b>	<b>75</b>
---	-----------

<b>3.4 Procedimiento experimental .....</b>	<b>78</b>
---	-----------

**i) Limpieza de Substratos**

**ii) Depósito de películas delgadas**

---

<b>CAPITULO 4. RESULTADOS .....</b>	<b>80</b>
-------------------------------------	-----------

<b>4.1 Perfilometría .....</b>	<b>80</b>
--------------------------------	-----------

<b>4.2 Elipsometría .....</b>	<b>80</b>
-------------------------------	-----------

**4.3 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos-X (EDS)**

<b>4.4 Espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos-X (XPS) .....</b>	<b>81</b>
--	-----------

<b>4.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM) .....</b>	<b>82</b>
--	-----------

<b>4.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) .....</b>	<b>83</b>
--	-----------

<b>4.7 Espectroscopía Fotoluminiscente (PL) .....</b>	<b>85</b>
---	-----------

**CAPITULO 5. CONCLUSIONES ..... 86**

**REFERENCIAS ..... 88**

## INDICE DE FIGURAS

---

### INTRODUCCION

<b>Figura 1.1.</b> Oblea de silicio serigrafiada, y diodos fotoemisores (LED).....	xii
<b>Figura 1.2</b> Materiales nano estructurados a base de cristales.....	xiii
<b>Figura 1.3</b> Cavidades ópticas.....	xiv

### CAPITULO 1. CONCEPTOS TEORICOS

<b>Figura 1.1.</b> Fases cristalinas del $\text{HfO}_2$ . a) Cúbica. b) Tetragonal. c) Monoclínica.....	1
<b>Figura 1.2.</b> Niveles del ion de $\text{Eu}^{3+}$ en $\text{LiNbO}_3$ . A las transiciones más probables les corresponde los picos más altos .....	2
<b>Figura 1.3.</b> Niveles de energía del ion $\text{Tb}^{3+}$ .....	9
<b>Figura 1.4.</b> Niveles de energía de iones de tierras raras trivalentes en $\text{LaCl}_3$ . La anchura de los niveles indica el desdoblamiento debido al campo cristalino. Los semicírculos indican estados que pueden dar lugar a una emisión luminiscente .....	10
<b>Figura 1.5.</b> Desdoblamientos de los niveles de energía para una configuración electrónica $4f^n$ debido a: <b>I:</b> Interacción Coulombiana. <b>II:</b> Interacción espín-órbita. <b>III:</b> Interacción con el campo cristalino .....	12
<b>Figura 1.6.</b> Corte transversal de una guía óptica [1] .....	18
<b>Figura 1.7.</b> Propagación de una señal luminosa a través de la matriz activa .....	19
<b>Figura 1.8</b> Esquema general de la luminiscencia en un sólido, donde $\tau_R$ es el tiempo de recombinación radiativa, $\tau_{NR}$ es el tiempo de recombinación no-radiativa .....	20
<b>Figura 1.9.</b> Diagrama esquemático del proceso de luminiscencia ínter bandas en un semiconductor de banda directa. Las zonas sombreadas indican estados ocupados por electrones. Los estados ocupados en la banda de conducción y los estados vacíos en la banda de valencia son creados por la inyección de electrones y huecos dentro del semiconductor .....	23
<b>Figura 1.10</b> (a) Diagrama esquemático del proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de banda directa. (b) Densidad de estados y nivel de ocupación para los electrones y huecos después de la excitación óptica .....	24
<b>Figura 1.11.</b> Esquema simplificado de un laser típico en el cual se observa la cavidad o resonador óptico donde se encuentra el medio de amplificación, y un conjunto de espejos necesarios para la amplificación del haz .....	26
<b>Figura 1.12.</b> Dependencia espectral de la ganancia modal neta. Muestra A, círculos; muestra B, triángulos .....	29

<b>Figura 1.13</b> Espectro de emisión espontánea amplificada de la muestra A para diferentes condiciones .....	30
<b>Figura 1.14</b> Recíproco del tiempo $\tau_0$ como función del flujo de fotones del láser de excitación .....	30
<b>Figura 1.15</b> Diagrama esquemático de la energía para un nanocrystal que muestra cómo se puede alcanzar la inversión de población en este sistema .....	34

## CAPITULO 2. TÉCNICAS DE SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS

<b>Figura 2.1</b> Procesos de adsorción. $\alpha_c$ (coeficiente de condensación), $\gamma$ (coeficiente de atrapamiento térmico), $\zeta$ (probabilidad de adsorción química), $S_c$ (coeficiente de adherencia) .....	37
<b>Figura 2.2</b> Energética del modelo de adsorción por precursor .....	39
<b>Figura 2.3</b> Difusión de superficie: (a) energía potencial vs posición en x a lo largo de la superficie, y (b) sitios de adsorción típica sobre la red de la superficie .....	41
<b>Figura 2.4</b> Modos de crecimiento de películas: Frank-van der Merwe (capas), (b) Volmer-Weber (islas), y (c) Stranski-Krastanov .....	44
<b>Figura 2.5</b> Características de las cuatro zonas estructurales básicas y de las patillas, en sección transversal. La razón T aumenta según $Z1 > ZT > Z2 > Z3$ .....	46
<b>Figura 2.6</b> Tipos de interfase (las flechas indican la dirección de difusión) .....	48
<b>Figura 2.7</b> Comportamiento de la tensión de la película con condiciones de depósito por <i>sputtering</i> .....	51
<b>Figura 2.8</b> Secuencia de las etapas del proceso CVD .....	53
<b>Figura 2.9</b> Tipos genéricos de reactores .....	54
<b>Figura 2.10</b> Fase gaseosa y reacciones de superficie representativas de el depósito térmico de Si proveniente del silano gaseoso: $k_i$ constantes de razón de reacción, M=tercer cuerpo en una colisión reactiva, D=difusiones del gas, y $S_{ci}$ = coeficientes de adherencia .....	56
<b>Figura 2.11</b> Cantidades relevantes para la difusión de un reactante simple, A, a través de la capa frontera de concentración, $\delta_n$ , a la superficie de depósito de la película en $y = 0$ .....	58
<b>Figura 2.12.</b> Esquema de un sistema de rocío pirolítico ultrasónico .....	60

## CAPITULO 3. TECNICAS DE CARACTERIZACION

<b>Figura 3.1</b> Perfil representativo de una muestra de 825.3 nm de espesor. Las flechas señalan el intervalo donde se calculó la altura promedio .....	62
---	----

<b>Figura 3.2</b> Representación esquemática de un elipsómetro (Reproducida de [134]).	63
<b>Figura 3.3.</b> Espectrómetro utilizado en las mediciones por EDS .....	66
<b>Figura 3.4.</b> Esquema de banda directa .....	67
<b>Figura 3.5</b> Esquema representativo de un equipo de XPS (Reproducido de [136]).	69
<b>Figura 3.6</b> Esquema representativo de un microscopio de AFM (Reproducido de [137]) .....	71
<b>Figura 3.7</b> Comparación entre los sistemas de lentes de un microscopio electrónico de transmisión (izquierda) y un microscopio óptico (derecha) .....	72
<b>Figura 3.8</b> Distintas señales producidas mediante la interacción de un haz de electrones con la superficie de un material .....	73
<b>Figura 3.9</b> Esquema correspondiente a un proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de brecha directa. (Reproducido de [107]) .....	74
<b>Figura 3.10</b> Esquema del dispositivo experimental utilizado para medir espectros de fotoluminiscencia. (Reproducido de [108]) .....	75
<b>Figura 3.11.</b> Arreglo esquemático de las estructuras multicapas .....	76

#### CAPITULO 4. RESULTADOS

<b>Figura 4.1.</b> Composición general de películas delgadas de HfO <sub>2</sub> co-impurificadas con iones de tierras raras trivalentes (TR <sup>3+</sup> ) .....	79
<b>Figura 4.2.</b> Los espectros XPS muestran las especies principales de oxidación presentes en las películas delgadas. Las especies dominantes corresponden a los elementos Hf y el O <sub>2</sub> (Hf <sub>4f 5/2</sub> , O1s), así como la formación de especies de oxidación Hf-O-Si en 17,17 eV y 18,93 eV .....	80
<b>Figura. 4.3.</b> Imagen AFM de una película de HfO <sub>2</sub> : Eu <sup>3+</sup> : Tb <sup>3+</sup> : Tm <sup>3+</sup> .....	81
<b>Figura 4.4.</b> Imagen obtenida mediante el proceso de desgaste FIB; donde se observan las diferentes capas que forman el sistema multicapa. En el inserto de la esquina superior derecha se muestra una vista superior de la zona a devastar que es de alrededor de 2μm x 10μm .....	82
<b>Figura 4.5.</b> Imagen de HRTEM en la cual se muestra la interfase entre la capa superior de SiO <sub>2</sub> y la película superior de HfO <sub>2</sub> :Tm <sup>3+</sup> .....	82
<b>Figura. 4.6.</b> Espectro de emisión PL de una muestra de multicapas delgadas depositada a 550 °C, de 500 nm de espesor .....	83

## RESUMEN

En la actualidad, el desarrollo de los semiconductores nanoestructurados, ha tenido avances sorprendentes, en cuanto a su utilización en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Entre las estructuras más estudiadas, se encuentran los puntos cuánticos, nanocables, nanocúmulos, y guías de onda, dado que han mostrado su potencial como precursores de la nano-electrónica, nano-optoelectrónica, y desde luego de la nano-fotónica, en cuyo campo se ha buscado desarrollar nano-láseres, fotodetectores, amplificadores ópticos más eficientes, dosímetros termoluminiscentes, basados en materiales organometálicos, con compuestos de dióxido de hafnio impurificados con tierras raras, o dióxido de silicio, por mencionar algunos. En este el proyecto de investigación que se propone para cumplir con el programa de Doctorado en Tecnología Avanzada, la parte fundamental, la compone el estudio de las propiedades estructurales y ópticas como: composición química, estados de oxidación, rugosidad, respuesta fotoluminiscente (*Photoluminescence-PL*), y termoluminiscencia (TL), de matrices de dióxido de hafnio impurificadas con tierras raras, depositadas en sistemas multicapa, sobre sustratos de silicio (Si) y de cuarzo (SiO<sub>2</sub>), mediante la técnica de rocío pirolítico; con el fin de obtener nanoestructuras con alta respuesta óptica, y sensibles a la radiación ionizante, que pueden ser utilizadas en aplicaciones como la fotónica, y en el campo de las radiaciones. Estudiar y analizar la relación entre las respuestas *PL* y de ganancia y/o pérdida ópticas, y los parámetros de excitación, transporte y almacenamiento de carga, así como la posible existencia de nc-Hf embebidos en las matrices.

## ABSTRACT

Currently, the development of the nanostructured semiconductor, has had surprising progress, in terms of their use in electronic and optoelectronic devices. The most studied structures, include quantum dots, nanowires, nanocumulus, and waveguides, since they have shown their potential as precursors of the Nano-electronics, nano-optoelectronics, and of course nano-photonics, in whose field is has sought to develop nano-lasers and Photodetectors, more efficient optical amplifiers, thermoluminiscent dosimeters, based on organometallic materials, as a hafnium dioxide ( $\text{HfO}_2$ ), or silicon dioxide thin films doped with rare earths, to name a few. In the this research project, which intends to comply with the doctoral program in advanced technology, the main part, comprises it the study of structural and optical, properties including: chemical composition, oxidation states, roughness, photoluminescent (PL-Photoluminescence), thermoluminescence (TL), of hafnium dioxide matrix, doped with rare earths, deposited in systems multilayer substrates on Silicon (Si) and quartz ( $\text{SiO}_2$ ) substrates, by spray pyrolysis technique; in order to obtain nanostructures with high optical response and sensitive to ionizing radiation, that could be used for application in photonics and the radiation field. Study and analyze the relationship between synthesis parameters, and PL and TL responses, and gain and/or optical loss, as well as the possible existence of nc-Hf embedded in the  $\text{HfO}_2$  matrix.

## INTRODUCCIÓN

---

### Notas históricas

Desde hace mucho tiempo, se ha observado la luz luminiscente procedente de las luciérnagas y de algunos tipos de bacterias [1]. Nicolás Monardes escribió en 1565 sobre una infusión procedente de la madera del arbusto americano palo dulce, llamada “*lignum nephriticum*”, que exhibía un inusual color azul muy intenso [2]. En el siglo siguiente, esta propiedad fue estudiada por Atanasius Kircher, Francesco Grimaldi, Roberto Boyle e Isaac Newton: todos describieron que cuando la infusión era iluminada con luz blanca, parecía de color azul intenso por reflexión y amarillo por transmisión. Sin embargo ninguno identificó la luz azul como proveniente de una emisión luminiscente. No fue hasta 1852, cuando George Stokes descubrió el origen luminiscente de la luz azul: parte del espectro de la luz incidente era absorbido por la infusión y emitía a su vez una luz con longitud de onda mayor. Como la emisión de la luz luminiscente se detenía en cuanto se apagaba la luz incidente, eligió el término fluorescencia, por tener un comportamiento similar al mineral de fluoruro de calcio [1, 3].

La luminiscencia en sólidos fue descrita por primera vez por Vincenzo Cascariolo en 1603. Cascariolo observó que al calentar una piedra, esta piedra brillaba en la oscuridad, aún después de que se hubiera enfriado. Cascariolo llamó a esta piedra “*lapis solaris*”, piedra solar, porque parecía que absorbía la luz del día para emitirla por la noche. En 1640, Fortunio Liceti escribió una monografía sobre la piedra luminiscente descubierta con el título griego “*Litheosphorus*”, piedra portadora de luz. Debido a que la piedra luminiscente descubierta por Cascariolo brillaba mucho tiempo después de haber recibido la excitación, denominó fosforescencia a la luminiscencia persistente. No fue hasta 1888 cuando Eilhard Wiedemann introdujo el término lumiscencia para englobar tanto a la fluorescencia como la fosforescencia.

Wiedemann definió luminiscencia como aquellos fenómenos lumínicos que no son causados únicamente por el aumento de temperatura.

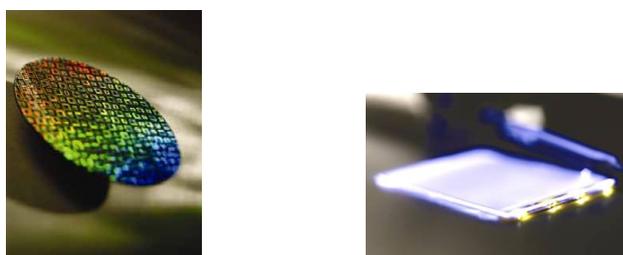
### **Antecedentes**

En la actualidad, la nano tecnología ocupa el 95% del mercado de semiconductores de silicio fabricados y vendidos en todo el mundo; es por ello, que es el principal semiconductor en circuitos microelectrónicos. Sin embargo, con el avance tecnológico, se ha desarrollado el campo de la optoelectrónica (que está definida como el uso combinado de dispositivos ópticos y electrónicos especialmente involucrando el intercambio de señales luminosas y electrónicas). El desarrollo de este campo se debe a la primera demostración de un láser de cristales de rubí en 1960 hecha por Theodore Maimon de los Laboratorios Hughes [4]. En la actualidad, las aplicaciones para los dispositivos optoelectrónicos se pueden encontrar en impresoras láser, en lectores de códigos de barras, reproductores de CD, en las comunicaciones a través de fibra óptica, láseres de utilizados tanto en las fábricas para obtener cortes de alta precisión, como en hospitales para la realización de micro cirugías [5].

Debido a su abundancia y a sus propiedades electrónicas, en combinación con las de sus compuestos aislantes tales como el nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) y el óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), el silicio es uno de los elementos semiconductores más utilizados en la microelectrónica, con una amplia variedad de aplicaciones en dispositivos electrónicos (circuitos integrados, calculadoras, teléfonos celulares, televisores, cámaras digitales, videocámaras, por mencionar algunos) [6].

En el campo de la industria fotovoltaica, el silicio es un material que ha sido utilizado y estudiado ampliamente para fabricar celdas solares que han alcanzado ya una eficiencia y durabilidad máxima para ayudar a solventar el problema energético actual. En el terreno de las telecomunicaciones ha sido muy útil el uso del óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) en la comúnmente conocida fibra óptica, para la transferencia de datos e imágenes, debido a la baja pérdida de información que ofrece.

Las ventajas potenciales de la integración de dispositivos electrónicos en un solo chip, y en la combinación de sistemas electrónicos y ópticos híbridos, son que se incrementa la velocidad en el funcionamiento del dispositivo y la reducción del tamaño del circuito, lo cual implica una reducción en el costo unitario debido a su producción en masa. Más aún, el reemplazo de las interconexiones eléctricas entre componentes con conexiones ópticas incrementa el ancho de banda disponible del sistema y aumenta la inmunidad contra el ruido provocado por interferencia electromagnética [7].



**Figura 1.1.** Oblea de silicio serigrafiada, y diodos fotoemisores (LED).

La emisión en el rango del visible que presentan los materiales de baja dimensión a base de silicio y de hafnio, ha llevado al estudio profundo de las propiedades fotoluminiscentes de los distintos tipos de estructuras preparadas y obtenidas por diferentes tratamientos y procesos de laboratorio; ya sea por métodos electroquímicos, físicos, o de ambos [8]. El silicio grabado electroquímicamente es un ejemplo de material a base de este elemento, que presenta fotoluminiscencia.

Recientemente se ha mostrado que es posible, a temperatura ambiente, la emisión de luz por parte del silicio o de compuestos óxido metálicos como el dióxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ) cuando se encuentra en forma de sistemas dimensionales pequeños o cuando ciertas impurezas seleccionadas como el disprosio (Dy) europio (Eu), o terbio (Tb), son insertadas en la red del compuesto [9]. Todos los tipos de sistemas dimensionales pequeños –como el silicio poroso, nanocristales de silicio, súper redes de silicio/aislante, nanocúmulos de silicio, matrices de  $\text{HfO}_2$  impurificadas- están siendo

investigados como un medio para mejorar las propiedades emisoras luminiscentes de estos materiales [10-12]. El mecanismo físico subyacente en altas eficiencias cuánticas externas para la fotoluminiscencia en pequeñas dimensiones de silicio es principalmente, el de confinamiento cuántico de excitones en una estructura cristalina a escalas nanométricas, aunque también se piensa que la interfase silicio/dieléctrico juega un papel activo tanto en el equilibrio de los estados no radiativos, como en la formación de estados radiativos. Tales trabajos han generado varias líneas de investigación para futuras aplicaciones del silicio y el  $\text{HfO}_2$ , como es el caso de la fotónica, con la creación del láser de silicio, o para coadyuvar a la solución del impacto ambiental debido al uso de fuentes no renovables de energía, con la producción de celdas fotovoltaicas a base de estas nanoestructuras [13, 14].

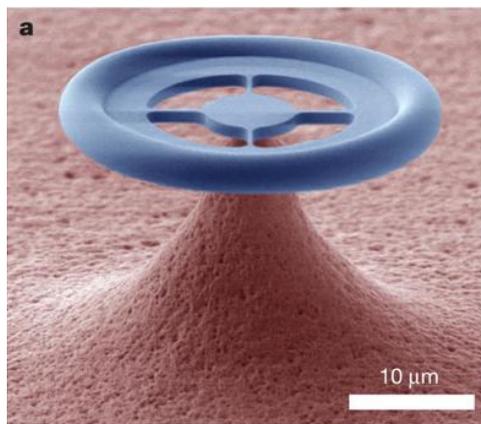


**Figura 1.2** Materiales nano estructurados a base de cristales.

La evolución hacia la miniaturización, y aumento en la capacidad y velocidad de procesamiento de los dispositivos microelectrónicos (circuitos integrados) ha llevado a la reducción de las dimensiones de los dispositivos y películas delgadas de Si,  $\text{HfO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , a escalas nanométricas que introducen serias limitaciones a esta evolución, debido a efectos cuánticos [15]. Una de las propuestas más ambiciosas para resolver esta limitante es el sustituir la microelectrónica por la microfotónica, es decir, sustituir los circuitos integrados de silicio actuales que funcionan con señales eléctricas por circuitos integrados de silicio que operen con señales luminosas [16, 17]. Aunque esta propuesta hace dos décadas parecía inalcanzable, debido a que el silicio en volumen es un muy mal emisor de luz, en la actualidad esta meta parece ser la más plausible ya que estudios recientes de las propiedades electrónicas y ópticas de nanocúmulos (nc) de silicio embebidos en películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  y/o películas de  $\text{HfO}_2$  han demostrado que estos sistemas nanoestructurados pueden tener eficiencias luminiscentes relativamente altas, y que incluso algunos de ellos presentan el efecto

de emisión estimulada, que es esencial para la preparación de láseres de silicio [18, 19].

Entre las estructuras más estudiadas, se encuentran los puntos cuánticos, nanocables, nanocúmulos, y guías de onda, dado que han mostrado su potencial como precursores de la nano-electrónica, nano-optoelectrónica, y desde luego de la nano-fotónica, en cuyo campo se ha buscado desarrollar nano-láseres, fotodetectores, y amplificadores ópticos más eficientes, por mencionar algunos [20-22].



**Figura 1.3** Cavidades ópticas.

Debido a lo anterior, hoy en día es de gran importancia la preparación, análisis y caracterización de las propiedades ópticas de estos compuestos de  $\text{HfO}_2$  nanoestructurados en películas delgadas impurificadas [23], los cuales se han obtenido mediante diversas técnicas de crecimiento compatibles con la industria microelectrónica como lo son: depósito de vapor químico (Chemical Vapour Deposition-CVD, por sus siglas en inglés) asistido térmicamente, depósito de vapor químico asistido por plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition-PECVD), deposición de vapor químico a partir de metal-orgánicos (Metal Oxide-MOCVD), erosión catódica reactiva, y desde luego, por la técnica propuesta para realizar el presente proyecto: rocío pirolítico ultrasónico, por mencionar algunas.

En el proyecto de investigación que se propone para cumplir con el programa de Doctorado en Tecnología Avanzada (PTA), la parte fundamental, la compone el estudio de las propiedades fotoluminiscentes (*PL*), estructurales, y ópticas en general

de sistemas multicapas de dióxido de hafnio impurificadas con iones trivalentes de tierras raras como el europio, terbio, tulio, y disprosio, depositadas en sustratos de silicio (Si) y de cuarzo (SiO<sub>2</sub>), mediante la técnica de rocío pirolítico.

### **OBJETIVOS GENERALES:**

Estudiar el comportamiento de los fenómenos ópticos de emisión en nanoestructuras cristalinas de hafnio (nc-Hf) crecidas en guías de onda con matriz activa de dióxido de hafnio, dopadas con tierras raras (HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y/o Tm<sup>3+</sup>).

Analizar las condiciones más adecuadas de síntesis del material para obtener una mayor amplificación de emisión de los nanocúmulos.

Caracterizar óptica y estructuralmente los sistemas multicapas de HfO<sub>2</sub> impurificadas con tierras raras, e investigar la posible existencia de ganancia óptica y su dependencia con los parámetros de estructura y dimensiones de los nanocúmulos.

### **OBJETIVOS PARTICULARES:**

Sintetizar mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, sistemas multicapa de HfO<sub>2</sub>:iones trivalentes de tierras raras (TR<sup>3+</sup>).

Analizar las propiedades de la interfase entre las diferentes superficies de las películas de HfO<sub>2</sub>:TR<sup>3+</sup>, y la adherencia de estas películas con el sustrato.

Obtener nanoestructuras de Hf (nc-Hf) embebidas en la matriz de HfO<sub>2</sub>, con una buena emisión fotoluminiscente (PL), con alta eficiencia óptica y emisión amplificada, las cuales serían ideales para mostrar que esta estructura permite su aplicación en la fotónica.

Estudiar y analizar la relación entre la respuesta *PL*, la posible existencia de emisión

espontánea amplificada, y los parámetros de depósito, síntesis, excitación, transporte y almacenamiento de carga, así como tamaño de los nc-Hf en matrices de  $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ , como capas activas.

## **METODOLOGÍA PROPUESTA.**

1. Revisión y actualización del estado del arte en los tópicos relacionados al tema de este proyecto, en la cual se revisará la bibliografía y las publicaciones que sean necesarias. Se comenzará con las primeras pruebas para la obtención del material por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Determinación de las condiciones y parámetros de crecimiento óptimas para obtener el mayor rendimiento y calidad en el material. Caracterización de las primeras muestras obtenidas por las técnicas de perfilometría y/o elipsometría, Microscopía de Fuerza Atómica (o AFM por sus siglas en inglés), Espectroscopía por Dispersión de Electrones (EDS), Espectroscopía de Fotoelectrones (XPS), Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM por sus siglas en inglés), fotoluminiscencia, termoluminiscencia, y en lo posible, mediciones de la ganancia o pérdida óptica.

2. Análisis de los datos obtenidos en la primera etapa, y confirmación de las hipótesis predichas. Selección de las condiciones óptimas de crecimiento del material con el fin de fabricar una segunda serie de muestras con estructura multicapas. Impurificar las películas delgadas con tierras raras (en este caso se pretende usar iones trivalentes, y proseguir a su completa caracterización por las técnicas antes mencionadas.

3. Realizar pruebas de fotoluminiscencia (FL) y TL, y analizar los fenómenos de emisión de los iones embebidos en las matrices de  $\text{HfO}_2$  y la posible formación de nanoestructuras. Revisión de los resultados obtenidos en la etapa anterior para su valoración final.

## CAPITULO 1

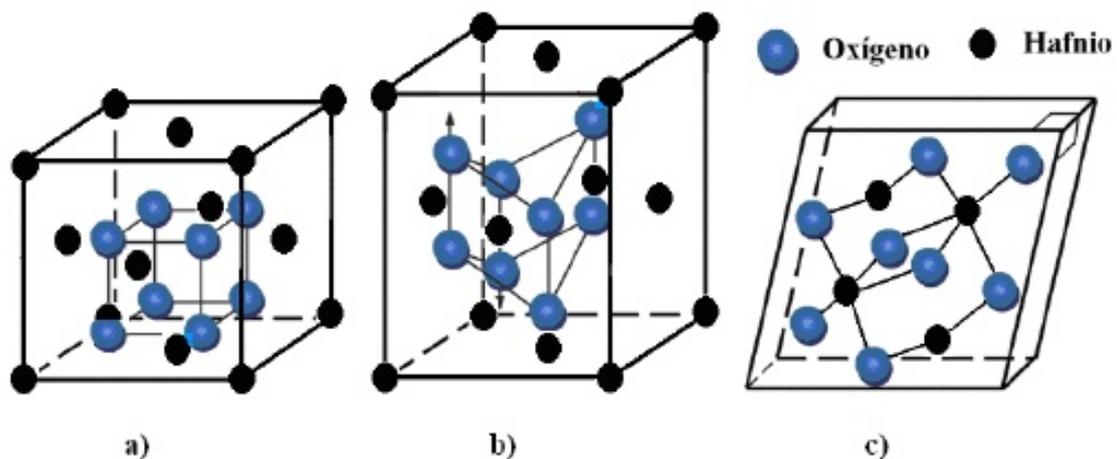
### CONCEPTOS TEÓRICOS

---

#### 1.1 Consideraciones teóricas

##### 1.1.a Propiedades físicas y químicas del óxido de hafnio

El hafnio es el elemento químico número 72 en la tabla periódica que se halla con abundancia en la naturaleza. En la actualidad la mayor parte del hafnio extraído se utiliza en la industria de reactores nucleares y la aeronáutica. Combinado con el oxígeno, se forma el óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ). El  $\text{HfO}_2$  es un compuesto inorgánico inerte que en ciertas condiciones reacciona con ácidos y bases fuertes. Eléctricamente se comporta como un aislante con una banda prohibida aproximada a 6 eV y una constante dieléctrica  $\sim 25$  (en el vacío = 1). Su punto de fusión es de 2774 °C lo que le da una buena estabilidad térmica. Dependiendo de la temperatura de preparación, el óxido de hafnio puede presentar una fase monoclinica, tetragonal y cúbica. En la figura 1.1 se muestran las estructuras cristalinas posibles para el óxido de hafnio [24].



**Figura 1.1.** Fases cristalinas del  $\text{HfO}_2$ . a) Cúbica. b) Tetragonal. c) Monoclinica.

En 2007 la IBM anunció al óxido de hafnio como sustituto a futuro del SiO<sub>2</sub> en la fabricación de dispositivos microelectrónicos [25]. En la actualidad se realiza la investigación para que en algún momento se le utilice como estructura aislante en los dispositivos MOS (Metal-Oxido-Semiconductor) que se usan en la electrónica [26].

El óxido de hafnio, HfO<sub>2</sub>, es un material huésped prometedor para aplicaciones luminiscentes por su bajo costo y alta estabilidad tanto química como térmica [27, 28]. En este contexto, se han reportado trabajos de HfO<sub>2</sub> en forma de películas delgadas y gruesas depositadas por distintos métodos, tales como, rocío pirolítico ultrasónico [29-31]. En [32] se reporta haber preparado HfO<sub>2</sub> en forma de nanotubos, dopados con tierras raras. Así mismo, se han obtenido materiales por procesos de sol-gel [33, 34], por sputtering [35, 36], y por la técnica hidrotermal [37]. A continuación, se hace un breve resumen de los trabajos encontrados en referencia a la obtención de materiales luminiscentes de HfO<sub>2</sub>, dopados o codopados con europio y terbio trivalentes utilizando diferentes métodos de síntesis [38-41].

Para empezar, se tiene el reporte de los trabajos obtenidos a partir de películas de HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> [37] depositadas en substratos de vidrio sintetizadas por el método de rocío pirolítico y películas de HfO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> [42] también depositadas sobre substratos de vidrio por la misma técnica. En el primer caso, el material exhibe una fuerte emisión en el rojo característica del ión Eu<sup>3+</sup> cuando es excitado con 395nm siendo la concentración óptima del 10%. En el segundo trabajo, la emisión dominante corresponde a la transición <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> característica del Tb<sup>3+</sup> bajo una excitación de 262nm y con el 5% de concentración óptima para luminiscencia.

Por otro lado, se ha obtenido emisión blanca de luz con nanotubos de HfO<sub>2</sub> dopados con Tb y Eu trivalentes [43]. En este trabajo se asegura una fotoluminiscencia mucho más intensa en varios órdenes de magnitud respecto a la encontrada con los mismos materiales pero en forma de película, lo cual se explica se debe a la alta densidad de defectos superficiales en dichos nanotubos.

Otro trabajo relevante relacionado es presentado en [42], donde se evalúan las propiedades luminiscentes de geles dopados con Tb<sup>3+</sup> con una intensa luminiscencia en el azul y violeta dependiendo de la concentración del dopante. Por la técnica de coprecipitación [44] se prepararon fósforos de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> + Tb<sup>3+</sup> con cinco picos de emisión centrados en 590, 611 y 629nm provenientes del Eu<sup>3+</sup> y dos centrados en 481

y 541nm cuyo origen se debe al  $Tb^{3+}$ , todas ellas bajo excitaciones en el intervalo de 250-320nm. Es de notar que encontraron transferencia de energía del ión de  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ . Estudios con resultados similares, pero esta vez sobre nanobarras de  $Y_2O_3:Eu^{3+} + Tb^{3+}$ , fueron encontrados por otro grupo de investigación [45].

Aún y cuando se han desarrollado una gran cantidad de proyectos relacionados con este campo de investigación [46 – 50], el campo de la luminiscencia tomando como red huésped al óxido de hafnio  $HfO_2$  y las tierras raras como impurezas activadoras, presentan todavía un amplio campo de estudio y donde sin duda hay mucho por investigar. En este sentido, el proyecto realizado reflejado en esta tesis pretende contribuir a extender las posibles aplicaciones de los compuestos de óxidos metálicos.

### 1.1.b Iones de tierras raras

Los iones de tierras raras pueden incorporarse en matrices en forma sustitucional como iones trivalentes cuya configuración electrónica general es:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^n$ , donde n varía de 1 a 13.

**El europio (Eu)** tiene número atómico 63, es un metal de aspecto plateado, es el menos denso y más volátil de la serie lantánida de la tabla periódica. En la naturaleza se le puede encontrar en forma estable como isótopos 151 y 153. De las tierras raras, el europio es el elemento más reactivo. Su configuración electrónica es  $[Xe] 4f^7 6s^2$ . El europio es uno de los elementos usados para generar el color rojo en las pantallas de televisión.

**El terbio (Tb)**, con número atómico 65, tiene la configuración electrónica  $[Xe] 4f^9 6s^2$ , se utiliza extensivamente como material luminiscente en lámparas verde fluorescente. Combinado con el europio divalente y trivalente, forman, para la tecnología de iluminación, materiales que emiten muy eficientemente el color blanco.

### 1.2 Iones trivalentes de tierras raras

Los iones trivalentes de Tierras Raras ( $TR^{3+}$ ) despliegan una respuesta de extendido espectro ante la interacción con un campo de radiación. La región espectral que abarcan estos iones lantánidos se presenta desde el ultravioleta (UV) hasta el

infrarrojo (IR) [51], por tal motivo han sido ampliamente usados en la fabricación de diversos dispositivos fluorescentes y, en particular, su capacidad de amplificación óptica ha permitido la generación de láseres de estado sólido en el visible [52]. Las propiedades fluorescentes de los iones  $TR^{3+}$  dependen fuertemente de las propiedades físicas y químicas [53] de la red que los aloja así como de su estructura y dimensiones. Técnicamente, las transiciones 4f de los iones  $TR^{3+}$  son prohibidas por Regla de Laporte, sin embargo su fluorescencia es debida a la pérdida del centro de inversión del complejo lantánido y al acoplamiento vibracional ión-red que logran forzar las transiciones intra configuracionales por interacción dipolar eléctrica con el campo de radiación externo permitiendo una mezcla de estados de paridad opuesta [54].

### **1.3 PROPIEDADES ÓPTICAS DE IONES LIBRES**

Las tierras raras están constituidas por un grupo de quince elementos. Sus propiedades están muy ligadas con su configuración electrónica [55]. Los elementos de tierras raras se caracterizan por el llenado progresivo de las capas 4f o 5f de su configuración electrónica [56-58]. Las tierras raras se pueden dividir en dos grupos conocidos como lantánidos y actínidos. Los lantánidos que están asociados con el llenado progresivo de la capa 4f comienzan con el elemento cerio ( $Z = 58$ ) y terminan con el elemento lutecio ( $Z = 71$ ). Todos los lantánidos presentan las mismas configuraciones electrónicas,  $5s^2 5p^6 6s^2$ , pero tienen incompleta la capa 4f. El estado de oxidación que prevalece en los lantánidos es +3. Esta es la forma más común de incorporación de iones lantánidos en sólidos cristalinos [59]. En la tabla 1.1 se dan algunas características importantes de los iones lantánidos. Es importante mencionar que las tierras raras presentan los espectros más complicados de todos los elementos de la tabla periódica.

Z	Elemento	Configuración atómica	Estado base atómico	Configuración X <sup>3+</sup>	Estado base X <sup>3+</sup>	Radio (Å) X <sup>3+</sup>
57	Lantano	4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	4f <sup>0</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	1.061
58	Cerio	4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	4f <sup>1</sup>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	1.034
59	Praseodimio	4f <sup>3</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	4f <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	1.013
60	Neodimio	4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	4f <sup>3</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	0.995
61	Prometio	4f <sup>5</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	4f <sup>4</sup>	<sup>5</sup> L <sub>4</sub>	0.979
62	Samario	4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	4f <sup>5</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	0.964
63	Europio	4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	4f <sup>6</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	0.950
64	Gadolinio	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>9</sup> D <sub>2</sub>	4f <sup>7</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	0.938
65	Terbio	4f <sup>9</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	4f <sup>8</sup>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	0.923
66	Disprobio	4f <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	4f <sup>9</sup>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	0.908
67	Holmio	4f <sup>11</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	4f <sup>10</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	0.894
68	Erbio	4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	4f <sup>11</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	0.881
69	Tulio	4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	4f <sup>12</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	0.869
70	Yterbio	4f <sup>14</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	4f <sup>13</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	0.858
71	Lutecio	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	4f <sup>14</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0.848

**Tabla 1.1.** Propiedades de iones lantánidos.

El blindaje que experimentan los electrones 4f por las capas 5s<sup>2</sup> es una de las características más importantes de los iones de tierras raras. Debido a esto, no hay en general una interacción fuerte de los electrones f con su entorno. Esto los convierte es una especie de cuasi-átomos, de tal forma que los niveles de energía del ión no se verán apreciablemente afectados cuando se introduce el ión en un sólido cristalino.

### 1.3.a Transiciones radiativas de impurezas de tierras raras

Los niveles de energía de los iones de las tierras raras perteneces a la misma configuración 4f<sup>n</sup> con la misma paridad. Las transiciones entre esos niveles pueden ocurrir por transiciones dipolares magnéticas para las cuales las reglas de selección de ion libre son  $\Delta L = 0$ ,  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$ ; o por transiciones dipolares eléctricas débilmente permitidas, donde la regla de selección de paridad prohibida es parcialmente elevada si el ion está en un sitio que carece de simetría de inversión [60,61].

### 1.3.b Europio como centro luminiscente

Una de las primeras aplicaciones del europio como centro luminiscente a gran escala se dio en las televisiones a color. En 1955 aun antes del desarrollo de luminóforos de Eu<sup>3+</sup>, la emisión espectral para la emisión del color rojo en las televisiones fue propuesta como una banda estrecha alrededor de 610nm. En 1964 un nuevo

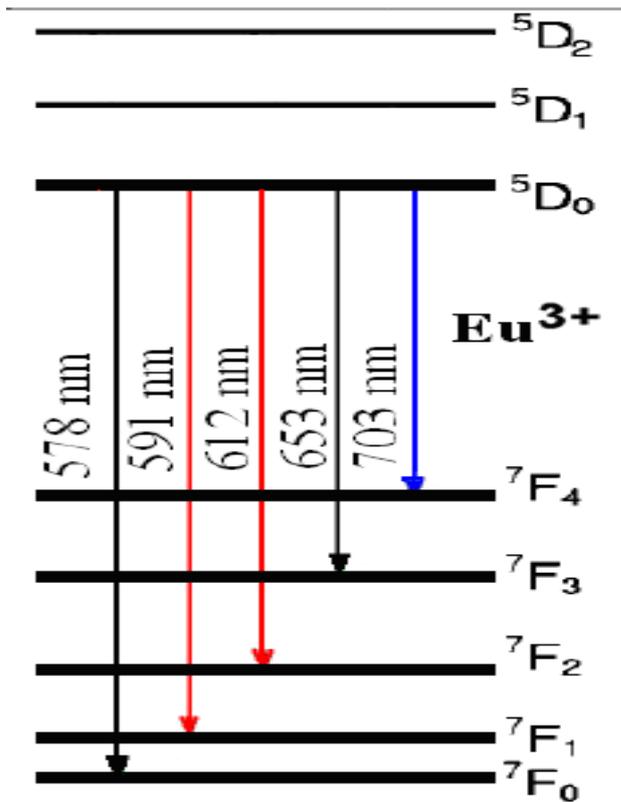
luminóforo de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  fue desarrollado para satisfacer aquel requerimiento. Desde entonces, los fósforos de  $\text{Eu}^{3+}$  han reemplazado completamente a los luminóforos de emisión de banda ancha fabricados con  $\text{Mn}^{2+}$ , los cuales habían sido muy utilizados [62]. Luminóforos de  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  fueron introducidos un poco después gracias a que presentaban una mejor eficiencia. En la actualidad estos luminóforos son los más usados para la emisión del color rojo en las televisiones.

### 1.3.c NIVELES DE ENERGÍA Y ESPECTRO DEL $\text{Eu}^{3+}$

El europio es un miembro de la serie de los lantánidos o tierras raras y se caracteriza por tener una capa 4f incompleta. La configuración electrónica del europio es  $[\text{Xe}]4f^76s^2$  mientras que para el  $\text{Eu}^{3+}$  es  $[\text{Xe}]4f^6$ . Cuando un ion de  $\text{Eu}^{3+}$  está libre, los seis electrones de la capa 4f sólo presentan seis niveles de energía para éstos. Cuando el ion no está libre, la interacción debida al acoplamiento espín-espín, órbita-órbita y espín-órbita, generan una mayor cantidad de niveles de energía para los electrones pertenecientes a una configuración dada. Por ejemplo, para el ion  $\text{Eu}^{3+}$  existen 295 niveles disponibles para la configuración 4f<sup>6</sup>. Los diferentes niveles de energía disponibles en una configuración electrónica particular son descritos por la siguiente nomenclatura:

Los niveles de energía se denotan por  $(^{2S+1})L_J$ ; donde S es el número cuántico de espín para un sistema de electrones, L es el número cuántico de momento angular orbital y J el número cuántico de momento angular total. La degeneración de los niveles de energía del ion libre se denota como  $2J+1$ . Los niveles de energía para el ion  $\text{Eu}^{3+}$  y de todas las tierras raras están contenidas en el diagrama de Dieke [63]. Los valores de los niveles de energía disponibles para el ion de  $\text{Eu}^{3+}$  se dan en la tabla 1.2.

Las posibles transiciones entre estos niveles de energía resultan en la emisión de un fotón en la región visible del espectro electromagnético. Estas emisiones se muestran en la figura 1.2.



Nomenclatura de la transición	Energía (eV)
<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	0.000
<sup>7</sup> F <sub>1</sub>	0.047
<sup>7</sup> F <sub>2</sub>	0.129
<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	0.235
<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	0.356
<sup>7</sup> F <sub>5</sub>	0.485
<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	0.619
<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	2.136
<sup>5</sup> D <sub>1</sub>	2.353
<sup>5</sup> D <sub>2</sub>	2.659
<sup>5</sup> D <sub>3</sub>	3.018

Tabla 1.2. Niveles de energía para las transiciones del Eu<sup>3+</sup> y energía de los picos característicos.

desde el nivel →	hacia el nivel →	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	<sup>7</sup> F <sub>1</sub>	<sup>7</sup> F <sub>2</sub>	<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	<sup>7</sup> F <sub>5</sub>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>
<sup>5</sup> D <sub>0</sub>		580.48	593.54	617.89	652.27	696.48	751.03	
<sup>5</sup> D <sub>1</sub>		527.06	537.81	557.72	585.58	620.96	663.97	715.26
<sup>5</sup> D <sub>2</sub>		466.31	474.70	490.15	511.54	538.33	570.35	607.79
<sup>5</sup> D <sub>3</sub>		410.93	417.43	429.33	445.65	465.85	489.64	516.98

Figura. 1.2. Niveles del ion de Eu<sup>3+</sup> en LiNbO<sub>3</sub>. A las transiciones más probables les corresponde los picos más altos.

En una red huésped, la degeneración de los niveles de energía de los iones están divididos y desdoblados debido a la interacción de los iones con el campo eléctrico de los alrededores. Como resultado, el espectro de los iones en una red huésped sólida está normalmente ensanchada. Algunas de las transiciones entre los niveles de energía son prohibidas debido a la simetría de la estructura de la red huésped. La probabilidad de transición entre dos niveles de energía es determinada por la red huésped. En el caso del  $\text{Eu}^{3+}$  la transición al nivel  ${}^7\text{F}_6$  es normalmente muy débil y es apenas detectable. Mientras que la transición más intensa es casi siempre entre los niveles  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  la cual genera el color rojo con una longitud de onda entre 600 y 630nm (normalmente centrada en 615nm).

### 1.3.d TERBIO COMO CENTRO LUMINISCENTE

Al igual que el europio, el terbio (Tb) pertenece a la serie de tierras raras; con número atómico 65, tiene la configuración electrónica  $[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$  y se utiliza extensivamente como material luminiscente en lámparas fluorescentes. En su forma trivalente  $\text{Tb}^{3+}$ , su configuración electrónica es  $[\text{Xe}]4f^8$  y, combinado con el europio divalente y trivalente, forman para la tecnología de iluminación materiales que emiten eficientemente el color blanco.

Las emisiones luminiscentes del  $\text{Tb}^{3+}$  se deben a las transiciones  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  las cuales están principalmente en el color verde del espectro visible [64].

### 1.3.e NIVELES DE ENERGÍA Y ESPECTRO DEL $\text{Tb}^{3+}$ .

En la figura 1.3 se muestra el esquema de niveles de energía del ión  $\text{Tb}^{3+}$ .

hacia el nivel →		${}^7\text{F}_3$	${}^7\text{F}_4$	${}^7\text{F}_4$	${}^7\text{F}_6$
desde el nivel ↓	${}^5\text{D}_4$	621	589	542	491

**Tabla 1.3.** Longitudes de onda (en nm) para las posibles transiciones del ion libre de  $\text{Tb}^{3+}$  las cuales se encuentran en la región visible del espectro.

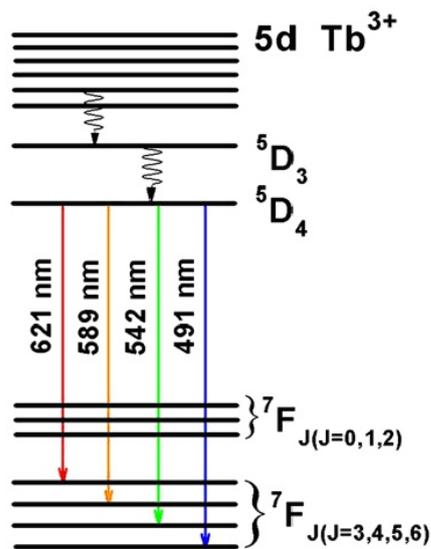


Figura 1.3. Niveles de energía del ion Tb<sup>3+</sup>.

### 1.3.f TULIO COMO CENTRO LUMINISCENTE

El tulio (Tm) pertenece al grupo de tierras raras, compartiendo esta categoría con los dos ejemplos anteriores. Es un elemento metálico poco común cuyo número atómico es 69, e isótopo <sup>169</sup>Tm estable; con configuración electrónica configuración electrónica [Xe] 4f<sup>13</sup>6s<sup>2</sup>, mientras que en su forma trivalente es configuración electrónica [Xe] 4f<sup>12</sup>. Su emisión se centra en los 450 nm (azul), debido a la transición <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> (principalmente). Se utiliza para fabricar pequeñas unidades portátiles de rayos – X muy usados en medicina, lámparas fluorescentes y cristales [65].

### 1.3.g DISPROSIO COMO MATERIAL TERMOLUMINISCENTE

Los fósforos persistentes son materiales que emiten luz por períodos prolongados de tiempo (mayores a las 12 horas), después de haber sido expuesto por algunos segundos a alguna fuente de radiación.

Desde el inicio de la década de los 90's se han realizado investigaciones sobre los materiales que presentan una luminiscencia persistente o fosforescencia [66,67,68]. Entre esos materiales se encuentran los aluminatos de estroncio tales como el SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y el SrAl<sub>7</sub>O<sub>14</sub> contaminados con iones de europio (Eu<sup>2+</sup>) y disprosio (Dy<sup>3+</sup>) con la finalidad de incrementar la intensidad y duración de la fosforescencia. Dichos

fósforos han generado un fuerte interés dentro de algunas áreas de la ciencia y la tecnología, especialmente por la posibilidad de elaborar dispositivos de luminiscencia capaces de funcionar bajo condiciones mínimas de alimentación.

Hoy en día se siguen desarrollando investigaciones en la elaboración de los materiales antes señalados. Dos de los cuales satisfacen las características antes mencionadas son el  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  y el  $\text{SrAl}_7\text{O}_{14}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ . Los aluminatos de tierras alcalinas contaminadas con  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  ( $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ , donde:  $\text{M} = \text{Sr}$ ,  $\text{R} = \text{Dy}$ ), son materiales novedosos y de fosforescencia persistente.

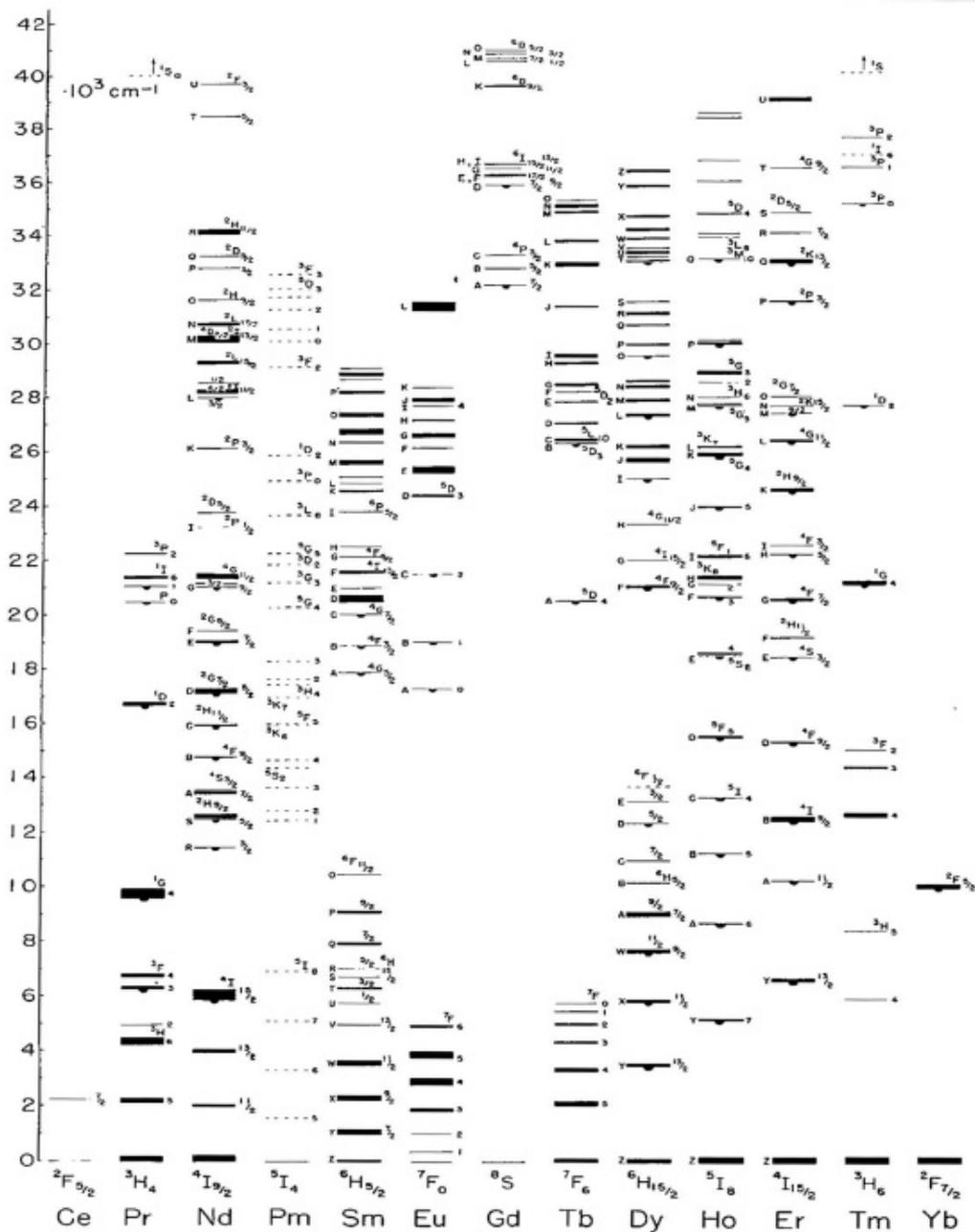
Debido a la respuesta dosimétrica tanto a radiaciones de altas como bajas energías, los materiales termoluminiscentes están siendo empleados en varios ambientes de radiación, incluyendo experimentos durante vuelos espaciales para medir la dosis de radiación absorbida de rayos cósmicos en la atmósfera superior [69]. Otro campo de aplicación es para el fechado de especímenes arqueológicos o sedimentos geológicos [67,68]. Actualmente existe un interés en el desarrollo dosimétrico en termoluminiscencia para radiación ultravioleta, particularmente en el rango de los 200-320 nm, debido a su importancia biomédica tanto en efectos ionizantes como de esterilización [70]. Las curvas de brillo de termoluminiscencia propias de muchos materiales son únicas y características. Estas particularidades han permitido el uso de materiales termoluminiscentes para el estudio de la fuerza compresiva del concreto en edificios quemados; además de la aplicación y explotación de dichas características de curvas de brillo de termoluminiscencia en aplicaciones forenses han sido sugeridas [71].

Las aportaciones referentes a datos experimentales son de gran importancia para ayudar a formular un modelo fenomenológico que permita describir los procesos de transporte de carga y la cinética de la respuesta luminiscente, así como la Termoluminiscencia (TL) y la Luminiscencia Ópticamente Estimulada (LOE). Sin embargo, existe un modelo aceptado para el fenómeno de TL que describe la respuesta luminiscente como producto de la liberación térmicamente activada de un hueco de  $\text{Eu}^{2+}$  cuando es excitado a su nivel 5d, el cual se recombina después en forma radiativa con un electrón. Debido a lo anterior, la localización de los niveles de energía del ión lantánido es determinante porque juega un papel importante para explicar la respuesta espectral observada [72].

Recientemente Dorenbos ha realizado un análisis de la influencia de concentración de los contaminantes como el  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  sobre el tiempo que dura la fosforescencia [73,74], este trabajo abrirá uno de tantos caminos para el diseño de dispositivos que utilicen estos fósforos como una fuente de luz de bajo consumo de energía.

#### **1.4 PROPIEDADES ÓPTICAS DE IONES DE TIERRAS RARAS EN UN SÓLIDO CRISTALINO**

Una de las características más importantes de los iones de tierras raras, es que los electrones 4f que intervienen en las transiciones ópticas se encuentran blindados por las capas  $5s^25p^6$ . Este blindaje trae como consecuencia que las posiciones de los diferentes grupos de líneas resulten poco afectados al introducir al ión en diferentes matrices cristalinas. Esto significa que las posiciones de los niveles de energía del ión resultan relativamente poco afectadas por su entorno, por lo que pueden correlacionarse con las posiciones de los niveles de energía de la configuración  $4f^n$  del ión libre. En la figura 1.4 se presenta el diagrama de energía para la serie de los lantánidos desarrollado por Dieke a partir de sus resultados al incorporar tierras raras a una matriz de  $\text{LaCl}_3$ . Este diagrama sirve como patrón para identificar los distintos iones de tierras raras en diferentes matrices cristalinas.



**Figura 1.4.** Niveles de energía de iones de tierras raras trivalentes en  $\text{LaCl}_3$ . La anchura de los niveles indica el desdoblamiento debido al campo cristalino. Los semicírculos indican estados que pueden dar lugar a una emisión luminiscente.

Las transiciones intraconfiguracionales  $4f^n$  están prohibidas por las reglas de selección o de paridad. Aún así, muchas de las transiciones se presentan debido al carácter dipolar eléctrico, resultado de la combinación de los orbitales  $4f$  con algunos orbitales de diferente paridad de la capa  $5d$  que son posibles gracias a las componentes desiguales del campo cristalino presentes cuando un ión de tierra rara ocupa un sitio cristalográfico sin inversión de simetría. Por lo anterior, la red huésped puede ocasionar que muchas transiciones lleguen a ser transiciones dipolares

eléctricas. Las transiciones  $4f \rightarrow 5d$  son de tipo interconfiguracionales y pueden ser de transferencia de carga  $4f^n \rightarrow 4f^{n+1} 4f L^{-1}$  donde L es el ligando (observadas en iones reducidos) y transiciones  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$  (observadas en iones oxidados).

Algunos iones trivalentes como el  $\text{Sm}^{3+}$ , el  $\text{Eu}^{3+}$  y el  $\text{Yb}^{3+}$  que tienden a reducirse, muestran bandas de absorción de transferencia de carga en la región del ultravioleta, mientras otros tales como el  $\text{Ce}^{3+}$ , el  $\text{Pr}^{3+}$  y el  $\text{Tb}^{3+}$  que tienden a oxidarse, muestran bandas de absorción de tipo  $4f \rightarrow 5d$  también en el ultravioleta.

### 1.5 EFECTO DEL CAMPO CRISTALINO

Cuando un ion de tierra rara está dentro de una matriz o red huésped, este es influenciado por el campo cristalino de sus vecinos. Esta interacción puede ser fuerte o débil. Si la interacción es débil, tanto en el espectro de absorción como en el de emisión aparecerán líneas delgadas ligeramente desplazadas a otras frecuencias y se podrá apreciar en algunos casos cierta degeneración en los niveles electrónicos. Si la interacción es fuerte, las frecuencias de las transiciones de los niveles electrónicos del ion son diferentes a los del ion aislado, obteniéndose bandas muy anchas tanto en el espectro de absorción como en el de emisión. Se pueden considerar de forma general dos efectos en el ion óptico debido al campo cristalino [75].

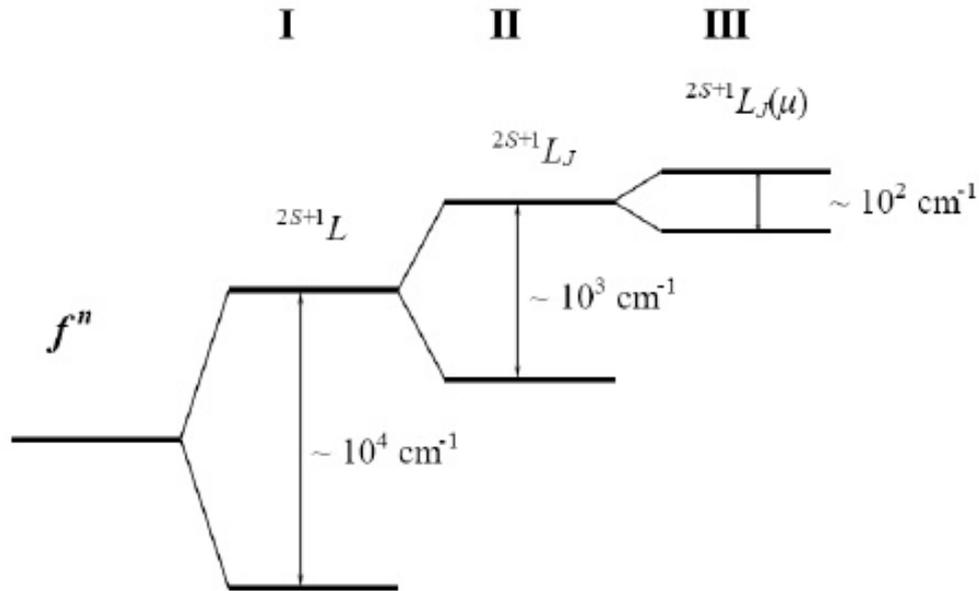
Efecto estático: Se refiere a la interacción cuando todos los iones están en sus posiciones de equilibrio en un tiempo promedio y está básicamente determinada por la simetría del ambiente cristalino.

Efecto dinámico: Son las interacciones causadas por los desplazamientos de la posición de equilibrio de los iones vecinos y que alteran el campo cristalino. Estos desplazamientos son consecuencia de las vibraciones de la red.

Debido al blindaje de la capa 4f en los iones de tierras raras existe un débil campo cristalino, esto ocasiona que los niveles energéticos de estos iones no cambien mucho al estar en una u otra matriz. Para el caso de los iones de tierras raras trivalentes los desdoblamientos son pequeños ( $\approx 10^3 \text{ cm}^{-1} - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Para un tipo particular de ion de tierra rara en un cristal, la energía, para cada pico de las bandas de absorción, dependerá de las distintas contribuciones a la energía del hamiltoniano que representa

al ion. Se pueden presentar tres casos que dependen del orden de magnitud relativa de los diferentes términos [76]. La aplicación de cada caso dependerá del tipo de ion:

- (1)  $H_{CC} > H_{II} > H_{SO}$ : aproximación de campo cristalino fuerte
- (2)  $H_{II} > H_{PCC} > H_{SO}$ : aproximación de campo cristalino medio
- (3)  $H_{II} > H_{SO} > H_{PCC}$ : aproximación de campo cristalino débil



**Figura 1.5.** Desdoblamientos de los niveles de energía para una configuración electrónica  $4f^n$  debido a: **I**: Interacción Coulombiana. **II**: Interacción espín-órbita. **III**: Interacción con el campo cristalino.

Las transiciones dipolares eléctricas son las responsables de la mayor parte de las líneas de los espectros ópticos de iones de tierras raras en cristales. Dichas transiciones tienen lugar dentro de la configuración  $4f^n$ . Sin embargo, las transiciones dipolares eléctricas están prohibidas por la regla de paridad (regla de Laporte) si el electrón responsable de la transición se encuentra en presencia de un campo eléctrico que presente un centro de simetría. Esto significa que solo se deberían observar transiciones dipolares magnéticas y cuadrupolares eléctricas. Sin embargo, experimentalmente se observa que esto no es así porque se han podido identificar transiciones entre estados que pertenecen a la misma configuración  $4f^n$ . Las intensidades medidas han resultado ser mayores a las que se esperarían de una interacción dipolar magnética o cuadrupolar eléctrica. De hecho, se sabe que en el ión  $\text{Eu}^{3+}$  se presentan transiciones dipolares magnéticas y eléctricas entre estados de la

configuración  $4f$ . En el espectro de emisión del ión  $\text{Eu}^{3+}$  en el cristal  $\text{NaLuO}_2$ , se ha identificado que las bandas de la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  corresponden a una transición dipolar magnética permitida entre estados  $f \rightarrow f$ . Asimismo, la banda de la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  en este mismo espectro corresponde a una transición dipolar eléctrica pero su intensidad es despreciable comparada con la intensidad de la banda magnética. En este caso, la transición dipolar magnética es favorecida con respecto a la dipolar eléctrica. Esto ocurre cuando la estructura cristalina es simétrica respecto a una inversión en el ión de tierra rara. Para etiquetar a los estados del ión, hay que regresar a su hamiltoniano. Para calcular los elementos de matriz del hamiltoniano de perturbación, se puede definir un conjunto de estados base en función de algún esquema de acoplamiento conocido. Un esquema de acoplamiento que se usa frecuentemente es el de Russel-Saunders. En este, se suma el momento angular orbital de los electrones para obtener un momento angular total  $L$ , y la misma operación se lleva a cabo con los espines para obtener un espín total  $S$ . A continuación  $L$  y  $S$  se acoplan para obtener un momento angular total  $J$ . Los números  $L$  y  $S$  se dice que definen un término de la configuración [77,78]. En aquellas configuraciones donde se presente más de un término con los mismos valores de  $L$  y  $S$ , se tendrá que introducir un número cuántico adicional para distinguir de forma apropiada estos términos.

En el caso de los iones de tierras raras, aparecen nuevos problemas cuando se intenta etiquetar de manera adecuada a los estados de la configuración  $f^N$ . El problema fundamental reside en que frecuentemente se presentan estados que tienen los mismos números cuánticos  $LS$ , y por lo tanto, se deben agregar números cuánticos adicionales para permitir una adecuada diferenciación de estos estados recurrentes. G. Racah [79] resolvió el problema de la clasificación sistemática de los estados para cualquier configuración  $f^N$ , de una forma bastante ingeniosa, utilizando para tal fin la teoría de grupos. El método de Racah consiste en clasificar al conjunto completo de los estados de configuración  $f^N$  de acuerdo a sus propiedades bajo ciertas transformaciones de grupos. Se puede describir la forma en que un estado particular se transforma bajo las operaciones de un grupo si se usan las representaciones irreducibles del grupo como etiquetas. Estas representaciones irreducibles juegan entonces un papel equivalente al

de los números cuánticos. Un estudio detallado de este método y su aplicación a la configuración  $f^N$  fue llevado a cabo por Judd.

### **1.6 Dispersión de fotones en medios sólidos**

La interacción fotón-fonón en medios sólidos puede resumirse de la siguiente manera: los fotones incidentes durante su propagación pueden redistribuir la concentración local de iones ópticamente activos, en tanto que los fonones resultantes pueden modificar el índice de refracción del medio modulando a su vez las propiedades ondulatorias de la onda refractada [80]. Es decir, la interacción fonón-fotón puede inducir la “creación” o “absorción” de fonones del medio con el respectivo incremento o disminución de la energía interna del sistema. En estas circunstancias es posible que la señal de salida presente una frecuencia diferente a la del haz de bombeo y/o que el ancho, y con ello la metaestabilidad de la banda de fluorescencia, sean modificados. En términos generales, las posibilidades de dispersión de fotones en medios sólidos son:

#### **1.6a Dispersión elástica de fotones.**

La dispersión elástica es una interacción lineal entre el campo de radiación y el medio, es decir, las propiedades del haz refractado: frecuencia, amplitud, polarización e intensidad son las mismas. El sistema absorbe la energía de la radiación incidente y la devuelve prácticamente sin absorberla, por tanto, el efecto neto es que la energía interna del sistema no aumenta.

#### **1.6b Dispersión inelástica de fotones.**

El sistema absorbe la energía de la radiación incidente y emite luz a otra frecuencia. La dispersión inelástica puede originar efectos no lineales en el medio donde se refracta la onda incidente. Tres tipos de dispersión inelástica de fotones por iones equivalentes pueden presentarse: a) total absorción de la radiación de bombeo con la completa extinción de la luminiscencia y aumento de temperatura del medio; (b) corrimiento Stokes: relajación radiativa de menor energía que la radiación de bombeo vía un decaimiento fonónico desde el nivel de excitación (GSA: ground state absorption) hacia algún nivel emisor, y (c) corrimiento anti-Stokes: relajación radiativa desde estados más superiores que el nivel de GSA por absorción secuencial

de fotones. Si la energía de la radiación de salida es mayor que la de bombeo, se dice que la luminiscencia es up-convertida (LUC). Contrariamente, si la frecuencia de la radiación de salida es menor que la de bombeo, considerando que la emisión se produce desde un nivel de energía mayor al GSA, la fluorescencia es down-convertida (DC). Ambos procesos están asistidos por los canales fonónicos de la red [81].

### **1.6c Mecanismos generadores de la LUC de los iones $TR^{3+}$ en materiales sólidos.**

La propuesta de fotoionización debida a la absorción secuencial de varios fotones de bombeo de menor energía que la de ligadura, fue reportada por primera vez por Maria Göppert-Mayer en 1931 [82] y mostrada experimentalmente en iones divalentes de  $Eu^{2+}$  en el cristal  $CaF_2$  por Kaiser y Garret hasta 1961 [83]. Estos son los antecedentes teórico y experimental de la posibilidad de generación de LUC. Específicamente, la fluorescencia UC desplegada por los iones  $TR^{3+}$  es un proceso óptico no lineal de corrimiento anti-Stokes comparable con los procesos de absorción de multifotónica y la generación de armónicos ópticos superiores [84]. A diferencia de estos procesos donde se requieren fuertes intensidades de luz coherente de bombeo, LUC requiere un bajo umbral de potencia de bombeo debido a la existencia de transiciones electrónicas resonantes con la energía de bombeo o con alguna energía radiativa de relajamiento, y a la metaestabilidad de los niveles involucrados. Los iones  $RT^{3+}$  son ideales para la producción de LUC ya que presentan un rico esquema de posibilidades de transiciones resonantes y niveles metaestables. Suponiendo que: (1) la densidad de población del estado basal se mantiene constante, y (2) la GSA proviene de un bombeo continuo [85], los principales mecanismos responsables de la producción de LUC pueden ser: Absorción de Estados Excitados (Excited State Absorption: ESA) [86], Transferencia de Energía por UC (Energy Transfer Up-conversión: ETU) [87-90] y Relajación Cruzada (Cross Relaxation: CR). *ESA*.- Es el proceso de absorción de fotones de bombeo resonantes con la GSA sobre un solo ión que lo promueve hacia estados excitados de más alta energía. La generación de LUC por ESA requiere de una baja concentración de iones ópticamente activos que evite una migración de energía no radiativa entre iones equivalentes, condiciones de multi-resonancia con GSA y una más alta potencia de bombeo [91]. Es decir, ESA puede inducir pérdidas en la ganancia láser [92-94].

*ETU*. Es el proceso de absorción de un fotón de bombeo por un ión, el cual transfiere su energía de bombeo a un ión vecino en el mismo nivel, promoviendo al ión aceptor a estados excitados superiores en virtud de que las transiciones de absorción son resonantes con la energía de relajamiento del ión donador. La probabilidad de que se presente el mecanismo ETU depende básicamente de la proximidad entre iones equivalentes [95, 96], es decir, de una mayor concentración de iones que en ESA, la resonancia entre las energías de absorción y relajamiento y una baja densidad de bombeo [91]. Una concentración importante de iones no solamente conduce a la extinción de LUC por ETU sino que puede disminuir significativamente la vida media del nivel emisor láser exigiendo una mayor potencia de bombeo [97,98].

*CR*.- Es el proceso de absorción de un fotón proveniente de una relajación entre niveles intermedios por resonancia con tal relajación radiativa. Los mecanismos ESA, ETU y CR pueden competir simultáneamente en la generación de LUC favorecidos por la presencia de niveles metaestables. Otros procesos adicionales pueden ocurrir simultáneamente al proceso UC como son: avalancha [99-101], transferencia de energía hacia otras impurezas, emisión espontánea amplificada y oscilación láser. En todos los casos la ocurrencia de absorciones y relajaciones no radiativas es posible. Actualmente existen tratamientos estadísticos para determinar la variación en la energía interna del medio por interacción fotón-fonón [102-105] que proporcionan información útil para el diseño y procesamiento de materiales de baja energía fonónica que intensifiquen LUC debido al incremento en la metaestabilidad de los niveles electrónicos particularmente en el IR [106-108].

### **1.6d Orden del proceso de generación de LUC**

El orden del proceso LUC, **n** es simplemente el número de fotones requeridos para alcanzar un estado excitado superior al GSA o número de absorciones de estados excitados secuenciales. El orden del proceso LUC, **n**, puede ser determinado usando la siguiente relación experimental [109]:

$$I_{em} - P_n (\text{bombeo}) \log I_{em} = n \log P_{\text{bombeo}}$$

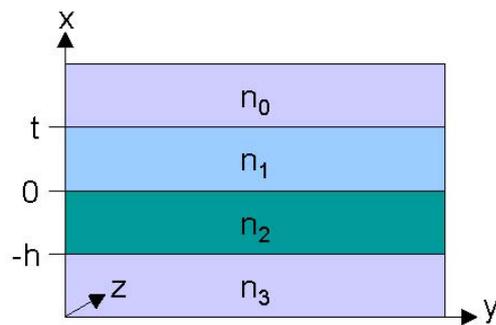
donde  $n$  es la pendiente del logaritmo de la intensidad de emisión,  $I_{em}$ , contra el logaritmo de los cambios en la potencia de bombeo,  $P_{bombeo}$ . De esta manera se puede conocer si la LUC es originada por procesos no lineales de dos pasos  $n \propto 2$  (cuadrática), tres pasos  $n \propto 3$  (cúbica), o más pasos de reabsorción secuencial de fotones de bombeo [110-112].

## 1.7 Guías de onda

La óptica integrada se inició como línea de investigación aplicada a finales de los años 60, y su objetivo ha sido la miniaturización de dispositivos ópticos de manera análoga a los circuitos integrados en la microelectrónica [113]. Actualmente, la meta consiste en poder integrar dispositivos ópticos y electrónicos en un mismo sustrato, obteniendo de esta manera los circuitos integrados optoelectrónicos OEIC's (Opto-Electronic Integrated Circuits) o de óptica integrada. En este sentido, y gracias a sus características ópticas, mecánicas y eléctricas, el silicio ha sido elegido como material de sustrato, permitiendo con esto la fabricación de moduladores electro-ópticos, interruptores, foto-detectores CMOS, sistemas micro-optoelectro-mecánicos (MOEMs), e incluso la generación de radiación láser como recientemente se ha demostrado [114]. De modo análogo a las fibras ópticas, la óptica integrada se basa en el hecho de que las ondas de luz pueden ser confinadas y guiadas utilizando películas delgadas de material transparente [115]. De esta forma, la luz permite establecer enlaces entre los diversos componentes que conforman el dispositivo óptico integrado. La figura 1.2 muestra una guía óptica de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que permite confinar y dirigir la luz a un fotodiodo integrado en silicio. La motivación para la realización de este proyecto se debió principalmente a: i) contar con un laboratorio de microelectrónica cuyo proceso CMOS sea compatible con los materiales utilizados, y ii) establecer una aplicación potencial para que las guías ópticas puedan ser combinadas con circuitos electrónicos fabricados en silicio.

El principio básico de operación de una guía de onda óptica o guía de onda dieléctrica, se fundamenta en la dos películas dieléctricas con diferentes índices de refracción. La figura 1.6 muestra una guía de onda, donde una película dieléctrica de índice de refracción  $n_2$ , se encuentra insertada entre el sustrato y otra película, cuyos

índices de refracción son  $n_3$  y  $n_1$ , respectivamente. La condición a satisfacer es que  $n_2 > n_3, n_1, n_0$ ; donde  $n_0$  es el índice de refracción de la capa superior (que funciona como protección de las capas inferiores). Típicamente, el grueso de la guía de onda es de unos cuantos nanómetros, y la diferencia de índices entre núcleo y recubrimiento es del orden de  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$ .

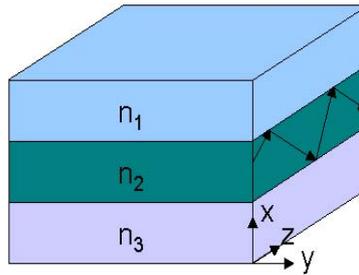


**Figura 1.6.** Corte transversal de una guía óptica [1].

Suponiendo que la fuente óptica es coherente y monocromática, y que la guía de onda es un medio dieléctrico sin pérdidas e isotrópico, la reflexión total interna ocurre cuando el rayo de luz tiene un ángulo de incidencia  $\Theta_i$  que posee un valor entre el llamado ángulo crítico  $\Theta_c$  y  $90^\circ$ . El ángulo crítico está dado por la expresión 1.1

$$\Theta_c = \arcsin(nc / nf) \quad (1.1)$$

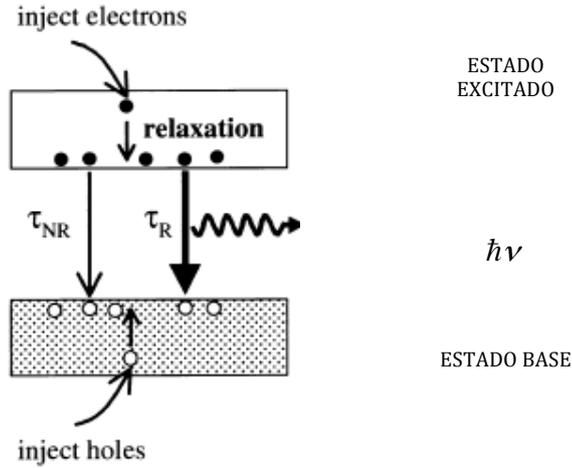
Los rayos que cumplen esta condición se propagan en la dirección  $z$ , a lo largo del plano  $x-z$  mediante múltiples reflexiones totales internas representadas por trayectorias en zig-zag en la frontera de los diferentes materiales sin pérdida de potencia (figura 1.7). Los rayos que forman ángulos mayores al crítico se refractan provocando pérdidas de potencia óptica y eventualmente se desvanecen.



**Figura 1.7.** Propagación de una señal luminosa a través de la matriz activa.

## 1.8 Luminiscencia

Los átomos emiten luz por emisión espontánea cuando los electrones que se encuentran en estados excitados decaen a un nivel inferior mediante transiciones radiativas. En los sólidos el proceso de emisión radiativa se conoce como luminiscencia. La luminiscencia ocurre a través de varios mecanismos [116], dentro de los cuales trataremos la fotoluminiscencia (que es la re-emisión de luz después de haber absorbido un fotón de mayor energía). La figura 1.8 muestra el principal mecanismo presente en la emisión de luz por parte de un semiconductor. Como se ha mencionado, el fotón es emitido cuando un electrón en la banda de conducción decae a un estado base, dentro de la banda de valencia. Para que esto sea posible, primero se deben introducir electrones a la banda de conducción, los cuales al relajarse provocan la emisión.



**Figura 1.8** Esquema general de la luminiscencia en un sólido, donde  $\tau_R$  es el tiempo de recombinación radiativa,  $\tau_{NR}$  es el tiempo de recombinación no-radiativa.

La tasa de emisión espontánea para transiciones radiativas entre dos niveles energéticos está determinada por el coeficiente de emisión espontánea ( $A$ ) de Einstein. Si el nivel superior tiene una población  $N$  al tiempo  $t$ , la tasa de emisión radiativa está dada por:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{radiativa}} = -AN \quad (1.2)$$

donde  $A = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B$

La ecuación 1.2 muestra que el número de fotones emitidos en un tiempo dado es proporcional tanto al coeficiente de transición como a la población del nivel superior. Resolviendo la ecuación 1.2 encontramos que

$$N(t) = N(0) \exp(-At) = N(0) \exp(-t/\tau_R) \quad (1.3)$$

donde  $\tau_R = A^{-1}$  es el tiempo de vida radiativo de la transición. El coeficiente ( $A$ ) resulta ser proporcional al coeficiente de absorción [ $B = (1/6\epsilon_0\hbar^2)|\Psi^0|^2$ ], el cual determina la probabilidad de absorción. Esto significa que las transiciones que tienen un coeficiente de absorción alto también tienen altas probabilidades de emisión y tiempos de vida radiativa cortos. Sin embargo, el hecho de que las probabilidades de

absorción y de emisión estén estrechamente relacionadas, no implica que los espectros correspondientes sean iguales, debido a la influencia del factor de población electrónica  $N$  (ec. 1.2). Una transición puede tener una alta probabilidad de emisión, pero no se emitirá luz a menos que el nivel superior esté poblado. Dicho en otras palabras, si tomamos la intensidad luminiscente  $I$  a una frecuencia  $\nu$ :

$$I(h\nu) \propto |M|^2 g(h\nu) \times \text{factores de nivel de ocupación} \quad (1.4)$$

donde los factores de nivel de ocupación dan las probabilidades de que el nivel superior esté ocupado y el nivel inferior esté vacío. Los otros dos términos son el elemento de matriz ( $M$ ), y la densidad de estados para la transición [ $g(h\nu)$ , donde  $h$  es la constante de Planck], la cual determina la probabilidad de transición mecánico-cuántica por la regla de Fermi. Dentro de estos factores el punto principal es que los electrones se relajan velozmente hacia niveles inferiores dentro de la banda de excitación, formando una distribución térmica. En cuanto a los huecos, los procesos de relajación que siguen son muy similares. La luz es emitida de entre los estados del electrón y el hueco los cuales están térmicamente ocupados, y por tanto solamente será emitida dentro de un estrecho intervalo de energías desde los niveles inferiores de la banda de estados excitados. Esto contrasta con el espectro de absorción, donde los fotones pueden ser absorbidos por cualquier estado dentro de esta banda.

La emisión radiativa no es el único mecanismo por el cual los electrones en un estado excitado pueden decaer al estado base. El camino alternativo entre el estado excitado y la banda del estado base de la figura 1.9 indica la posibilidad de una relajación (o decaimiento) no-radiativo. El electrón puede por ejemplo, perder su energía de excitación en forma de calor o por vibraciones de la red (fonones), o puede transferir la energía a impurezas o defectos llamados ‘trampas’. Si estos procesos no-radiativos ocurren en una escala de tiempo más rápida que las transiciones radiativas, esto producirá una pobre emisión de luz.

La eficiencia luminiscente  $\eta_R$  se calcula por medio de la tasa de población del estado excitado cuando los procesos no-radiativos son posibles:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{total} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right) \quad (1.5)$$

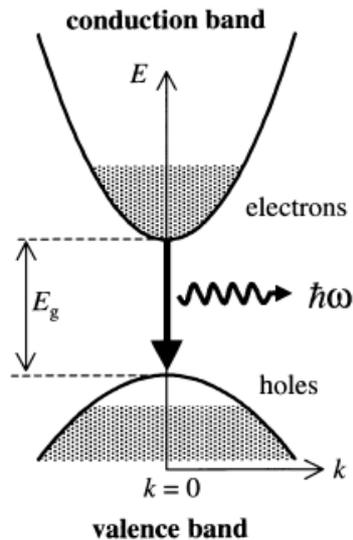
Los dos términos en el lado derecho de la ecuación 1.4 representan las tasas radiativas y no-radiativas respectivamente.  $\eta_R$  está dada por la razón entre la tasa de emisión radiativa y la tasa total de des-excitación. Esto se obtiene al dividir la ec. 1.2 por la ec. 1.5, de lo que resulta:

$$\eta_R = \frac{AN}{N(1/\tau_R + 1/\tau_{NR})} = \frac{1}{1 + \tau_R/\tau_{NR}} \quad (1.6)$$

en donde se ha utilizado el hecho de que  $A = \tau_R^{-1}$ . Si  $\tau_R \ll \tau_{NR}$  la eficiencia radiativa tiende a uno, y se emite la máxima cantidad de luz. Por otro lado, en el caso contrario ( $\tau_R \gg \tau_{NR}$ ),  $\eta_R$  tiende a cero, y la emisión luminosa es muy pobre. Por tanto, una buena eficiencia luminiscente requiere que el tiempo de vida radiativa sea mucho más corto que el tiempo de vida no-radiativa.

### 1.8a Materiales de banda directa

La figura 1.10 muestra el diagrama de bandas para un proceso de luminiscencia entre bandas en un semiconductor de banda directa. En este proceso los fotones son emitidos cuando los electrones en la parte inferior de la banda de conducción se recombinan con los huecos en la parte superior de la banda de valencia. Esta recombinación provoca un flujo de electrones y huecos dentro del semiconductor, los cuales se relajan rápidamente a estados de menor energía dentro de sus respectivas bandas emitiendo un fonón en el proceso. Esto significa que los electrones se acumulan en los niveles inferiores en la banda de conducción antes de recombinarse, como se muestra en la figura 1.9. Similarmente los huecos se acumulan en la parte superior de la banda de valencia.



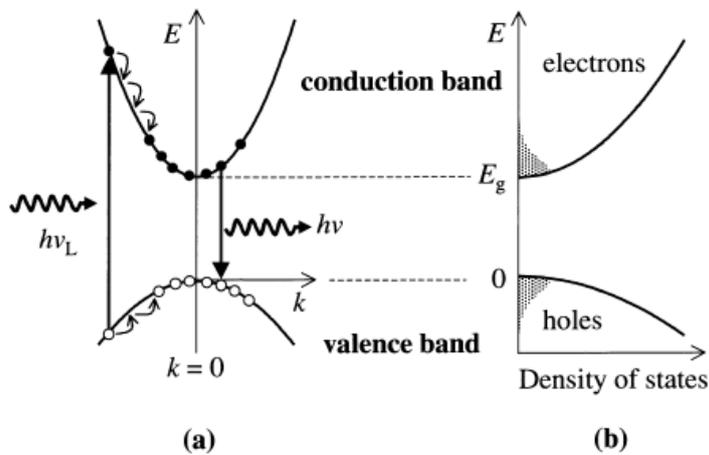
**Figura 1.9.** Diagrama esquemático del proceso de luminiscencia inter bandas en un semiconductor de banda directa. Las zonas sombreadas indican estados ocupados por electrones. Los estados ocupados en la banda de conducción y los estados vacíos en la banda de valencia son creados por la inyección de electrones y huecos dentro del semiconductor.

Dado que el momento del fotón es despreciable comparado con el momento del electrón, el par electrón-hueco (e-h) que se recombinan deben tener el mismo vector de onda  $\mathbf{k}$ , esto es:  $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i$ . Por tanto, la transición es representada por una flecha apuntando hacia abajo en el diagrama de bandas. La emisión ocurre cerca de  $k = 0$ , el cual corresponde a una energía  $E_g$  del fotón. Sin importar qué tanto se exciten los electrones y los huecos, siempre se obtendrá luminiscencia a energías cercanas a la de la banda prohibida.

## 1.9 Fotoluminiscencia

### 1.9.1 Excitación y relajación

El diagrama de bandas correspondiente al proceso de fotoluminiscencia de un semiconductor de banda directa se presenta en la figura 1.10(a). Los fotones son absorbidos desde una fuente de excitación (un laser o una lámpara), inyectando electrones dentro de la banda de conducción, y huecos dentro de la banda de valencia; esto es posible siempre y cuando la frecuencia  $\nu_L$  de la fuente de excitación sea tal que  $h \nu_L$  sea mayor que  $E_g$ .



**Figura 1.10** (a) Diagrama esquemático del proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de banda directa. (b) Densidad de estados y nivel de ocupación para los electrones y huecos después de la excitación óptica.

Los electrones son creados inicialmente en niveles superiores en la banda de conducción, pero no permanecen por mucho tiempo en estos estados debido a que pierden energía muy rápidamente por la emisión de fonones, en un proceso de transiciones en cascada. Cada paso corresponde a la emisión de un fonón con la energía y el momento correctos para satisfacer las leyes de conservación. El acoplamiento electrón-fonón en la mayoría de los sólidos es muy fuerte y estos eventos de dispersión ocurren en tiempos del orden de los 100 femto segundos (fs). Este es mucho menor que el tiempo de vida radiativo el cual está en la escala de los nanosegundos, por lo que los electrones son capaces de relajarse hacia la parte baja de la banda de conducción mucho antes de tener tiempo de emitir fotones. Las mismas condiciones se aplican a la relajación de los huecos en la banda de valencia.

Al final de este proceso, los electrones y los huecos deben esperar hasta que puedan emitir un fotón o recombinarse no-radiativamente. Esto deja tiempo para que se formen distribuciones térmicas (figura 1.10 (b)). La parte sombreada indica la ocupación de los estados disponibles.

A pesar del trabajo extensivo dedicado a investigar los aspectos fundamentales de la PL de los nanocables y/o nanocúmulos en matrices de  $\text{SiO}_2$  y/o silicio poroso, hay escasos estudios fundamentales sobre el origen y características de la PL de los

nanocristales embebidos en matrices de  $\text{HfO}_2$  impurificadas con tierras raras. El consenso creciente es que los efectos de confinamiento cuántico ofrecen la mayor contribución a la intensidad de la PL observada en el visible en un amplio rango de sistemas confinados de silicio, y ha sido utilizado para explicar las características de la PL de los nanocristales. El modelo del pozo de confinamiento cuántico tridimensional en una caja cúbica ( $U_0 \rightarrow \infty$ ), ha sido aplicado para correlacionar el pico de energía de la PL con el tamaño de los cúmulos amorfos de Si con tamaños de 1.4 a 2.4 nm, y a cúmulos cristalinos con dimensiones de 2.6 a 6.1 nm, y de 2.9 a 4.9 nm, embebidos en matrices de  $\text{SiN}_x$ . Sin embargo, existe una discrepancia en los valores empíricos del parámetro  $C$  del confinamiento cuántico, dado que depende de la masa efectiva de los portadores de carga, y bajo la aproximación de masa efectiva depende de la curvatura de la banda correspondiente [ $m^* = \hbar^2 / (\partial^2 E / \partial k^2)$ ], lo cual es significativamente afectado por la estructura, tamaño y estado de “pasivación” de los cúmulos de Si.

Cálculos teóricos han mostrado que el parámetro de confinamiento cuántico para puntos cuánticos de silicio (silicon quantum dots-Si QDs) cambia en función del método utilizado para su cálculo [108]. Para los cúmulos de Si en películas de  $\text{SiN}_x$ , algunos de los cálculos teóricos han permitido reproducir bastante bien el pico de energía experimental  $E_{PL}$  de cúmulos amorfos de 1.4 a 2.4 nm, y han mostrado que dicho parámetro es mayor en el caso de las estructuras cristalinas de Si, que para los cúmulos de Si. No obstante, los mismos cálculos teóricos han predicho que la tasa de recombinación radiativa,  $P_r$ , de Si QDs amorfos es mayor por dos o tres órdenes de magnitud que para los Si QDs cristalinos, lo que contradice el comportamiento experimental de PL observado en nanocristales de Si de las películas de  $\text{SiN}_x$ . Dicho estudio es casi inexistente para películas de  $\text{HfO}_2$ , y en menor grado aún, para nanoestructuras embebidas en matrices de  $\text{HfO}_2$  impurificadas con tierras raras.

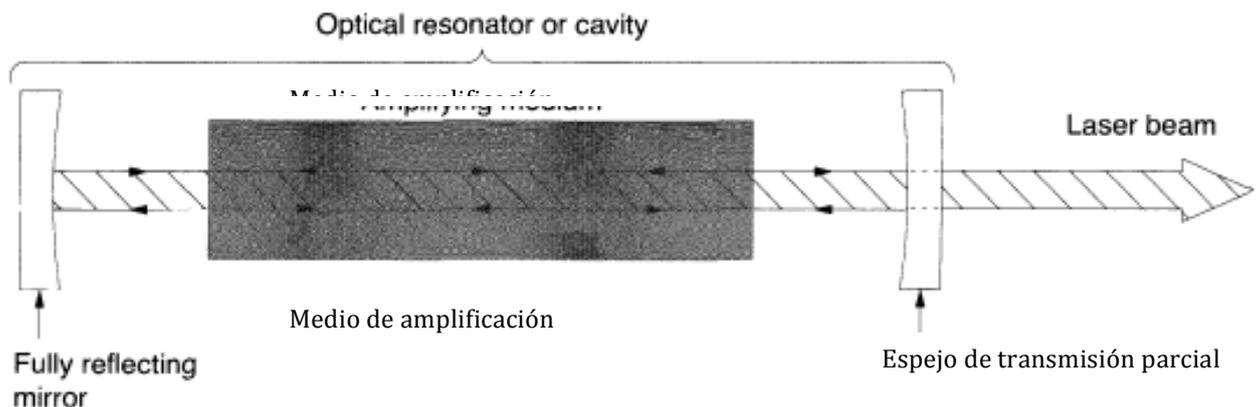
Por otro lado, se cree que la discrepancia entre el parámetro de confinamiento cuántico calculado se incrementa cuando el tamaño ( $d$ ) de los cúmulos de Si disminuye a valores por debajo de los 1.5 nm, y que la dependencia de la brecha prohibida ( $E_g$ ) y/o el pico de energía de PL con el cúmulo de silicio no obedece la ley  $d^2$  obtenida de la aproximación de masa efectiva, sino que más bien sigue la ley para

exponentes menores ( $d^{1.5}$ ,  $d^{1.39}$ , etc.), que toma en cuenta otras interacciones y/o correcciones [13].

### 1.10 El laser

La palabra laser es un acrónimo para “amplificación de luz por emisión estimulada de radiación”. Desde un punto de vista práctico, un laser puede ser considerado como una fuente de haz colimado de luz coherente, monocromática en el espectro visible, IR, y ultravioleta (UV). La potencia en un haz continuo se encuentra en el rango de unos mW hasta alrededor de 25 kW en láseres comerciales, y del orden de megawatts para aplicaciones militares [118].

De manera general, un laser contiene tres elementos claves. El primero es el medio del láser mismo, el cual genera la luz laser. El segundo es la fuente de poder que provee la energía en la forma requerida para excitar el medio y emitir luz. El tercero es la cavidad óptica o *resonador*, la cual concentra la luz para estimular la emisión de la radiación.



**Figura 1.11.** Esquema simplificado de un laser típico en el cual se observa la cavidad o resonador óptico donde se encuentra el medio de amplificación, y un conjunto de espejos necesarios para la amplificación del haz.

### **1.10.1 Emisión espontánea y estimulada**

Átomos excitados pueden desprenderse de su exceso de energía por procesos no radiativos, tales como colisiones con otros átomos o moléculas, o bien radiativos por la emisión de un fotón. Como su nombre lo expresa, la emisión espontánea se presenta sin intervención externa cuando un átomo decae a un nivel de energía inferior después de un tiempo natural de decaimiento (típicamente de una fracción de segundo). La idea de emisión estimulada de radiación fue introducida por Albert Einstein en 1916. Él propuso que un fotón con la energía correspondiente a la transición entre niveles puede estimular a un átomo que se encuentra en un nivel excitado, a decaer a otro nivel inferior, emitiendo en el proceso un fotón con la misma energía que el primero –la primera evidencia de emisión estimulada fue reportada por Ladenburg en 1928. Por más de dos décadas posteriores, pareció ser no más que una curiosidad de laboratorio.

### **1.10.2 Emisión Espontánea Amplificada**

Algunos láseres tienen una ganancia tan elevada que no requieren de espejos –pueden emitir haces muy brillantes y más o menos cuasi-coherentes en los extremos del medio del láser, simplemente como resultado de una amplificación de ganancia muy alta de su propia emisión espontánea interna viajando a lo largo de la longitud del medio de ganancia del láser. Los maseres interestelares y láseres de rayos X operan igualmente sin espejos debido a que no están disponibles en el medio. La emisión espontánea amplificada se refiere a cualquier situación en la cual la emisión espontánea proveniente de una distribución de átomos en el láser está linealmente amplificada por el mismo grupo de átomos, con una ganancia que es medible en al menos una dirección a través de los átomos. Si la amplificación a lo largo de un cilindro delgado y largo con inversión de población es lo suficientemente grande, por ejemplo, esto puede producir un haz de salida en cada extremo del medio del láser que puede ser bastante brillante, potente, y moderadamente direccional con una cantidad precisa de coherencia. Esta radiación puede ser lo suficientemente fuerte para producir una saturación significativa a lo largo del medio de ganancia, y extraer la mayor porción de la energía de inversión dentro de los haces direccionales. El medio invertido actúa entonces como un láser sin espejos, con características de salida

que son intermedias entre un laser verdaderamente coherente y una fuente térmica completamente incoherente. Ejemplos de estos lasers sin espejos son lasers pulsados y láseres moleculares en el visible y ultravioleta, tal como el laser de  $N_2$  de 337 nm, o el laser de  $H_2$  de 120 nm.

### 1.10.3 Dipolos de oscilaciones coherentes y decaimiento de libre inducción

Si tomamos en consideración una colección de dos niveles atómicos preparados de tal manera que los dipolos atómicos individuales están oscilando parcialmente en fase entre ellos, la polarización  $p(t)$  macroscópica en la colección de átomos, emitirá radiación electromagnética coherentemente –esto es, la radiación emitida será coherente o sinusoidal en el tiempo, con una fase temporal determinada por las condiciones iniciales de los átomos. Esta radiación también tendrá propiedades de coherencia direccional o espacial determinada por las fases relativas con la cual los átomos radiantes en diferentes puntos estén inicialmente oscilando.

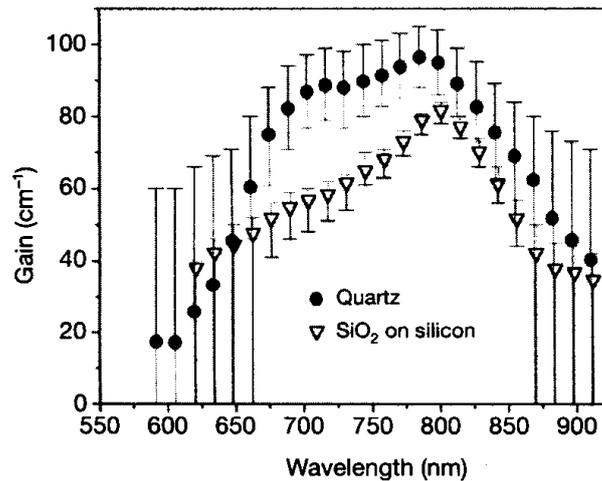
Si las oscilaciones atómicas iniciales son preparadas usando, por ejemplo, un pulso óptico viajero de una intensidad suficientemente grande, la emisión coherente resultante surgirá en la misma dirección que el pulso de preparación.

Si el grado de coherencia inicial de los osciladores individuales es comparativamente pequeño, y las poblaciones atómicas no se han invertido, entonces esta radiación coherente, aunque más brillante y más direccional, será relativamente más débil; y la señal coherentemente radiada decaerá en el tiempo, hasta que desaparezca dentro del fondo (o *background*) de la emisión espontánea incoherente de los mismos átomos.

Esta particular radiación coherente atómica es referida frecuentemente como simple decaimiento de inducción libre, la cual se puede demostrar tanto por medio de sistemas de resonancia magnética de baja frecuencia, como de sistemas atómicos de frecuencia óptica usando láseres de excitación pulsado.

## 1.11 Ganancia óptica.

Si se mide la señal de amplificación para varias longitudes de onda se obtiene el espectro de ganancia para las guías de onda A y B (figura 1.12).



**Figura 1.12.** Dependencia espectral de la ganancia modal neta. Muestra A, círculos; muestra B, triángulos.

Se ha observado una banda espectral ancha la cual traslapa el rango de longitudes de onda de la luminiscencia, demostrando que la amplificación es producida por el estado radiativo asociado con la interfase nanocristal-óxido. Ambas muestras presentan aspectos y valores similares para la curva de ganancia. Una confirmación de estos hallazgos fue la observación de una fuerte reducción de forma lineal (figura 1.13); para un incremento de la densidad de la bomba de poder  $P$ , y una longitud  $l$  de excitación fija (Fig. 1.13a), o cuando la longitud de excitación se incrementó para una densidad  $P$  fija (Fig. 1.13b). Cuando se mantiene constante tanto  $P$  como  $l$  y el ángulo  $\phi$  varía (Fig. 1.14c – 1.13d), aparece una disminución significativa del espectro de emisión tan pronto como hay desviación de la estricta configuración unidimensional de amplificación, esto es, cuando  $\phi > 0^\circ$  [119]. Estas observaciones también apoyan la formación de guías de onda en las muestras.

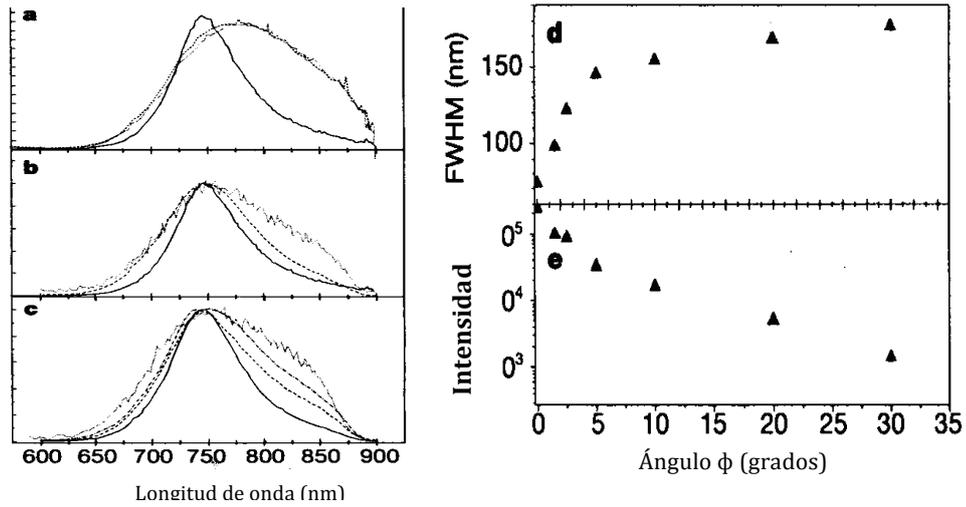


Figura 1.13. Espectro de emisión espontánea amplificada de la muestra A para diferentes condiciones.

La evidencia más directa de amplificación luminosa de los sistemas ha sido proporcionada por mediciones de transmisión de *Pump and Probe* [120] (figura 1.14). Ésta es la primera evidencia de amplificación de luz por transmisión, usualmente llamada *ganancia de paso simple*, en sistemas basados en Si. Cambiando la longitud de onda de prueba, la ganancia neta del material disminuye y eventualmente desaparece (se pierde la amplificación cuando la energía de prueba ya no está más en resonancia con la transición para la cual la inversión de población es alcanzada) con una dependencia espectral total similar a la mostrada en la figura 1.12 [121].

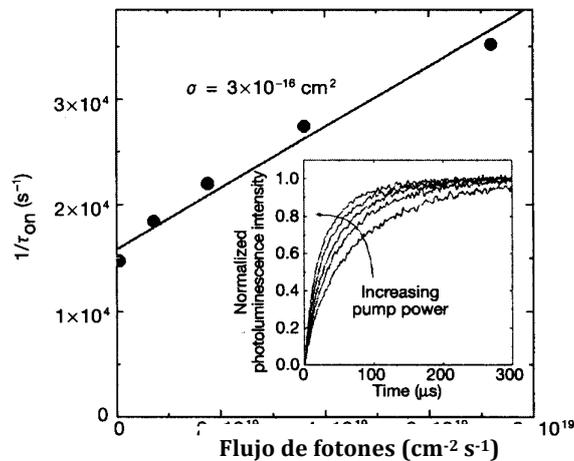


Figura 1.14. Recíproco del tiempo  $\tau_0$  como función del flujo de fotones del láser de excitación.

### 1.11.1 Sección transversal de ganancia por nanocrystal

Usando el formalismo de la ref. [121] y la transmisión del haz de prueba medida bajo condiciones de inversión, se estima una ganancia máxima de sección transversal por nanocrystal  $\gamma_T \cong 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Es interesante comparar esta sección transversal de ganancia por nanocrystal con la sección transversal de absorción fotónica por nanocrystal ( $\sigma$ ).

La intensidad fotoluminiscente está dada por  $I \propto N^*/\tau_R$ , donde  $N^*$  es la concentración de nanocristales excitados y  $\tau_R$  el tiempo de vida radiativa. La ecuación de cambio para la excitación del nanocrystal será:

$$\frac{dN^*}{dt} = \sigma J(N - N^*) - \frac{N^*}{\tau} \quad (1.7)$$

donde  $J$  es el flujo de fotones,  $N$  es la concentración de nanocristales y  $\tau$  el tiempo de decaimiento, tomando en cuenta ambos procesos: radiativos y no radiativos. Si un láser de bombeo de onda continuo (CW) es conectado a un tiempo  $t = 0$ ,  $N^*$  cambiará de acuerdo a la ecuación anterior y la intensidad fotoluminiscente se incrementará de acuerdo a la siguiente regla:

$$I(t) = I_0 \{1 - \exp[-(\sigma J + 1/\tau)t]\} = I_0 \{1 - \exp[-(1/\tau_{on})]\} \quad (1.8)$$

Mediciones del tiempo de surgimiento de la fotoluminiscencia como función de  $J$  dará por tanto la información directa de la sección transversal de absorción. En el recuadro de la figura 1.14 muestra a  $I(t)$  a 850 nm para nanocristales de Si bombeados a 488 nm para diferentes potencias de bombeo  $P$ . Como lo predice la ecuación 1.8, el tiempo de surgimiento de la fotoluminiscencia se vuelve más y más corto con el incremento de  $P$ .

Adaptando estas curvas con la ecuación 1.7 obtenemos los valores del tiempo  $\tau_{on}$ , para diferentes valores de ( $P$ ). El recíproco de  $\tau_{on}$  es reportado en la figura 1.14 como función de  $J$ . Los datos siguen una línea recta con una pendiente  $\sigma \sim 3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . La intersección de esta línea ajustada con el eje vertical da el tiempo de vida de los

nanocristales de Si en el sistema para las longitudes de onda medidas. El valor obtenido (70 $\mu$ s) está de acuerdo con las medidas del tiempo de decaimiento a 850nm sobre la misma muestra. De esta forma se ha obtenido una medición directa de la sección transversal de absorción fotónica de los nanocristales. Aunque esta medida es realizada a una longitud de onda de excitación de 488nm, se debe reflejar la propiedad del estado a 800nm debido a que la absorbancia es idéntica a estas dos longitudes de onda (ver figura 1.9). De esta manera, la sección transversal de absorción  $\sigma$  medida es del mismo orden de magnitud que el de la sección transversal de ganancia  $\gamma_T$ .

Otro importante resultado concierne a la comparación de las secciones transversal de ganancia que son derivadas del modo y la ganancia del material. Se ha mostrado que en la geometría de la tira de longitud variable, la sección transversal de ganancia por nanocristal ( $\gamma_{ASE}$ ) puede ser obtenida usando

$$\gamma_{ASE} = g / (f_c - f_v) N \hat{\Gamma} \quad (1.9)$$

donde  $\hat{\Gamma}$  es el factor de saturación óptica del modo amplificado. Asumiendo una inversión de población completa  $f_c - f_v = 1$ , un factor de saturación óptica de 0.097 y una ganancia modal neta medida de  $g \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ , encontramos que  $\gamma_{ASE} \sim 5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ . Este es un límite inferior para  $\gamma_{ASE}$ . Si se considera una inversión de población incompleta o una guía de onda de débil confinamiento (esto es, no hay un índice de escalón de contorno y/o un índice de refracción bajo para el nanocristal),  $\gamma_{ASE}$  se incrementará significativamente. Por ejemplo, usando el valor  $\hat{\Gamma}$  calculado para el índice de refracción medido en nanocristales de PE-CVD, obtenemos  $\gamma_{ASE} \sim 3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . La diferencia entre los dos valores estimados de  $\gamma_{ASE}$  ha sido considerada como un indicador de la incertidumbre cuantitativa sobre los valores de la sección transversal de ganancia determinados por las mediciones de ganancia.

Una comparación de la sección transversal por nanocristal obtenida por transmisión ( $\gamma_T$ ) y por el método de tira de longitud variable ( $\gamma_{ASE}$ ) muestra que los dos valores están en concordancia cuantitativa razonable. De hecho, el valor determinado de  $\gamma_{ASE}$  es solamente un límite inferior y las barras de error son grandes sobre los coeficientes de ganancia determinados por experimentos de *pump and probe*.

### 1.11.2 Origen de la ganancia

La ganancia espectral amplia de naturaleza inhomogénea es energéticamente coincidente entre la emisión luminiscente y la banda de absorción del estado de interfase de 800 nm. Por estas razones, se ha propuesto un modelo de nivel tres para explicar la ganancia obtenida (figura 1.14): dos niveles corresponden al orbital molecular inferior desocupado (LUMO), o a la parte inferior de la banda de conducción, y al orbital molecular superior ocupado (HOMO), o la parte superior de la banda de valencia del nanocrystal, respectivamente. El tercer nivel es debido al estado de interfase radiativo observado en absorción y responsable de la banda de emisión luminiscente a 800 nm. La excitación óptica puebla el LUMO, vaciando el HOMO. Los electrones del LUMO se relajan rápidamente al estado de interfase. Los electrones en este estado de interfase tienen un tiempo de vida muy largo. De hecho, la banda de absorción a 800 nm, el desplazamiento Stokes entre la absorción y la luminiscencia, el rápido aumento del tiempo y el lento tiempo de decaimiento de la luminiscencia bajo la excitación de pico segundos a 800 nm, y la emisión luminiscente eficiente de la luminiscencia a 800 nm apoyan este modelo energético. Dentro del modelo, la tasa de despoblación del estado inicial es mucho más rápida que su tasa de saturación vía una recombinación de portadores mediada por el estado de interfase. Es posible entonces, la inversión de población entre el HOMO y el estado radiativo asociado con la interfase nanocrystal-óxido. Este modelo también explica las pérdidas debidas a la absorción de portadores libres que usualmente exceden la ganancia por emisión estimulada en otros sistemas basados en Si, o aquellas debidas a recombinaciones Auger, que no son efectivas aquí. En suma, cálculos del modelo muestran que la dependencia con el tamaño de la energía del estado de interfase radiativo es más pequeña que las transiciones entre la banda de valencia y conducción, suavizando resultados relacionados a la distribución amplia de tamaños.

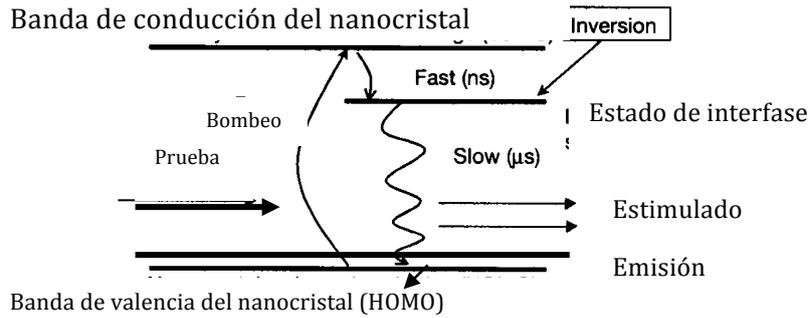


Figura. 1.15 Diagrama esquemático de la energía para un nanocrystal que muestra cómo se puede alcanzar la inversión de población en este sistema.

Usando la sección transversal de absorción  $\sigma$  medida por nanocrystal, se ha estimado que bajo ciertas condiciones de excitación pico de alrededor de  $10^{22}$  fotones  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , son generados más de 100 pares electrones-hueco por nanocrystal. Así como se tienen nanocristales con alrededor de 500 átomos de Si, de los cuales alrededor de 35% son átomos de superficie [122], se tienen también alrededor de 150 estados de interfase disponibles por nanocrystal de Si cuando asumimos que cada átomo superficial de Si está enlazado a un átomo de O. En la figura 1.15, se observa que para tener ganancia óptica el nivel de excitación debe ser lo suficientemente alto para invertir la mayoría de estos estados.

Existen argumentos en el sentido de que esto se debe a la banda prohibida indirecta del silicio y, al hecho de que la ganancia se debe a los estados de interfase radiativos. A pesar de esta diferencia, la ganancia neta del material es del mismo orden de magnitud entre los nanocristales de Si y los sistemas de punto cuántico de InAs, por causa de la densidad de área mucho mayor de nanocristales que es realizable con el método de implantación iónica, y se obtiene que la sección transversal de ganancia por nanocrystal  $\gamma$  es inversamente proporcional al tiempo de vida radiativo  $\tau_R$ [123].

## CAPÍTULO 2

### TÉCNICAS DE SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS

---

En la fabricación de las películas delgadas, se han utilizado diversas técnicas para la obtención de materiales de alta calidad. Como ejemplos, podemos mencionar la técnica de crecimiento epitaxial de fase líquida (LPE), de fase vapor (VPE), por haz molecular (MBE), depósito de vapores químicos metalorgánicos (MOCVD), CVD, PECVD, rocío pirolítico, por mencionar algunos. El uso de cada una de ellas, está en función de las propiedades específicas que deben presentar las películas, para su aplicación particular. En la realización de este trabajo, se utilizó la técnica de rocío pirolítico por presentar diversas ventajas frente a las otras técnicas. Entre éstas podemos mencionar que es una técnica muy económica, relativamente sencilla de poner en marcha, y sobre todo, permite obtener películas ultra delgadas de infinidad de óxidos de muy buena calidad. A continuación se revisa brevemente algunos de los conceptos teóricos más importantes sobre el proceso de síntesis mediante la técnica de rocío pirolítico.

#### 2.1 Depósito

El proceso de depósito puede ser considerado como una secuencia de seis sub-etapas. Los átomos y las moléculas que llegan al sustrato, primero (1) deben ser adsorbidos por la superficie, después de lo cual regularmente (2) se difunden cierta distancia antes de incorporarse a la película. Dicha incorporación involucra (3) la reacción de las especies adsorbidas unas con otras y con la superficie para formar los enlaces del material. El agregado inicial del material filmico es llamado nucleación (4). Conforme la película crece en espesor, presenta una estructura (5), o morfología, la cual incluye tanto topografía (rugosidad) y cristalografía. La cristalografía de una película puede comprender desde un simple cristal a uno amorfo a uno policristalino (el primero de ellos es obtenido por epitaxia –esto es, por réplica del orden cristalino de un sustrato de cristal simple). Finalmente, las interacciones de difusión (6) ocurren dentro de la película en bulto y con el sustrato. Estas interacciones son similares a aquellas del

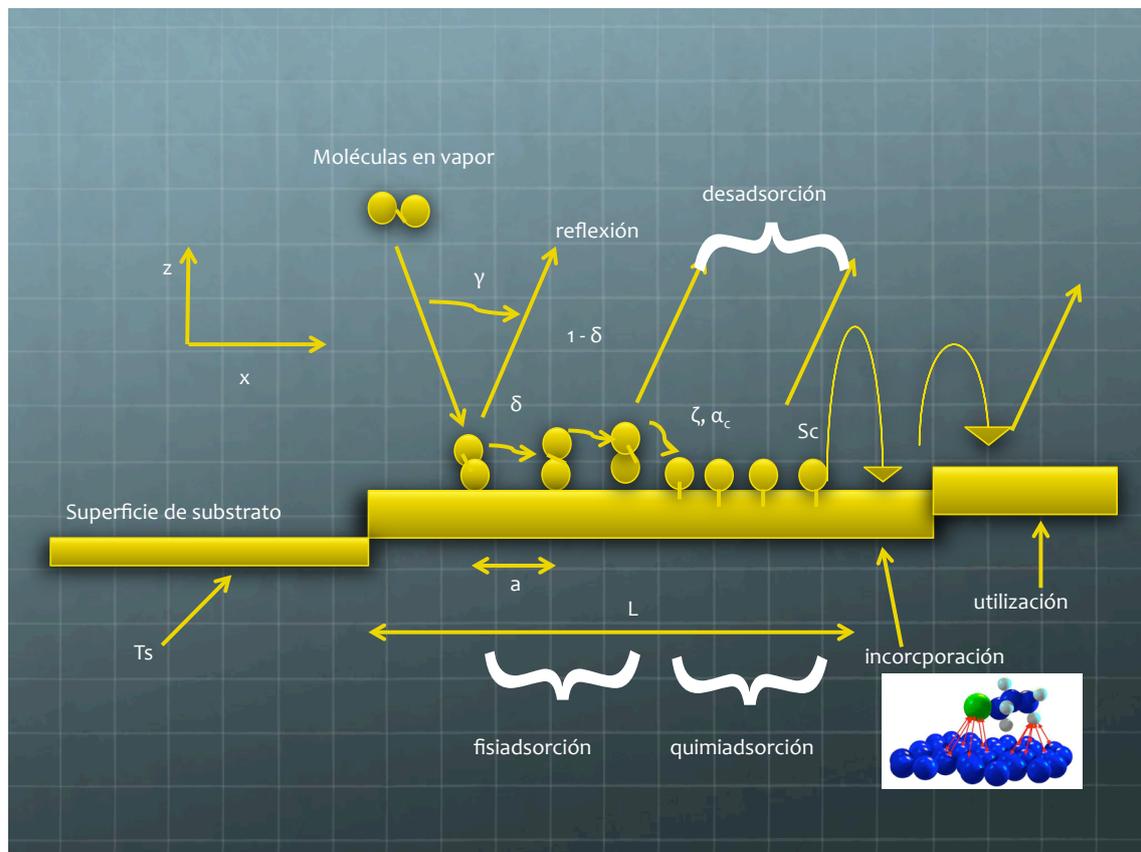
depósito posterior debido al templado, dado que ocurren por debajo de la superficie sobre la cual el depósito continúa ocurriendo. Algunas veces, después del depósito, un tratamiento térmico posterior de la película, conlleva a una modificación de sus propiedades. Por ejemplo, la composición puede ser modificada al templar la película en un vapor, y el crecimiento del cristal puede lograrse mediante un templado prolongado o por un fundido breve.

### 2.1.1 Adsorción

En la figura 2.1 se muestra una molécula en la fase de vapor aproximándose a una superficie. Al aproximarse a unas pocas distancias atómicas de la superficie, comenzarán a sentir una atracción debido a la interacción con las moléculas de la superficie. Esto sucede aún y con moléculas simétricas y con los gases inertes, debido a que estas moléculas o átomos actúan como dipolos *oscilantes*, y este comportamiento crea la interacción de dipolo inducido conocido como fuerza de van der Waals o fuerza de dispersión de London. Moléculas polares, con dipolos permanentes, son atraídas más fuertemente. La molécula que se aproxima está siendo atraída hacia el interior de un pozo de potencial para su condensación. La condensación es justamente un caso especial de adsorción en el cual la composición del substrato es la misma que la del adsorbante. Este es algunas veces el caso en el depósito de películas delgadas y otras no. En ambos casos, la molécula se acelera por debajo de la curva del pozo de potencial hasta que pasa el fondo y es repelida por la porción exageradamente creciente, que es causada por repulsión mutua del núcleo.

Si la componente perpendicular del momento de las moléculas es disipado lo suficientemente dentro de la superficie durante esta interacción, la molécula no será capaz de escapar del pozo de potencial después de ser repelida, pero será capaz de migrar a lo largo de la superficie. Esta molécula es atrapada en un estado de adsorción débil conocido como adsorción física. A la fracción de moléculas cercanas que son adsorbidas de esta manera, se le conoce como la probabilidad de atrapamiento  $\delta$ , y a la fracción de escape (reflectante) es  $1-\delta$ . En el caso de las moléculas que no son atrapadas pueden ir ganando energía suficiente en el extremo de la distribución de energía térmica, o pueden experimentar interacciones posteriores que consisten en la formación de enlaces químicos con los átomos de la superficie; a esto se le conoce

adsorción química. Si ambos tipos de adsorción ocurren, el estado de adsorción física es llamado el estado precursor; mientras que la adsorción química involucra a electrones compartidos en orbitales moleculares nuevos, siendo mucho más fuerte que la adsorción física, la cual involucra solamente interacciones de dipolos. Teorías recientes indican que aún la condensación puede presentar ambas adsorciones, de ahí que  $\alpha_c$  sea la fracción de vapor que llega a la superficie que no solamente es atrapada sino también adsorbida químicamente [124]. Para el caso en el que el substrato sea inadecuado, se utiliza la probabilidad de reacción química  $\zeta$ .



**Figura 2.1** Procesos de adsorción.  $\alpha_c$  (coeficiente de condensación),  $\gamma$  (coeficiente de atrapamiento térmico),  $\zeta$  (probabilidad de adsorción química),  $S_c$  (coeficiente de adherencia)

Dado que algunas especies adsorbidas físicamente pueden eventualmente escapar a la fase de vapor, se usa un término conocido como coeficiente de adherencia  $S_c$ , que denota la fracción de vapor que permanece atrapado *durante todo el experimento*. Dado que esta duración es arbitraria,  $S_c$  tiene un menor significado fundamental, en comparación con  $\delta$  y  $\alpha_c$ . No obstante,  $S_c$  es muy útil en el depósito de películas delgadas, dado que es igual a la fracción del vapor que llega a la superficie para

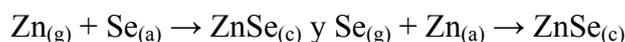
incorporarse dentro de la película. En el caso límite del equilibrio vapor-sólido,  $S_c \rightarrow 0$  mientras que  $\alpha_c > 0$ . Una fracción más que es muy útil en el proceso CVD, es la fracción utilizable de vapor químico. Las moléculas de vapor químico se difunden a los alrededores de la cámara de depósito y pueden golpear la superficie de la película varias veces antes de ser finalmente depositadas en la superficie.

En la mayoría de las reacciones CVD, los vapores alimentados se adsorben como moléculas y experimentan las reacciones que rompen sus enlaces moleculares para formar nuevos enlaces con la superficie de la película, como sucede en la siguiente reacción:



donde (g), (a), y (c) denotan al gas, adsorbido, y condensado, y donde (...) denota una serie de reacciones intermedias.

En el depósito de compuestos de fuentes separadas de vapor de cada elemento, los enlaces del vapor adsorbido son más fuertes que aquellos sitios de la superficie ocupados por otro elemento



El silicio que es pasivado químicamente por una capa de H reacciona con los adsorbantes principalmente con aquellos pocos sitios en los que no se encuentra un átomo de H, en cuyos lugares los adsorbantes permanecen solamente adsorbidos físicamente.

Superficies atómicamente planas enlazan más fuertemente con los adsorbantes en escalones atómicos con espaciamiento L (fig. 2.1). En la adsorción, los átomos de metales de baja reactividad frecuentemente se enlazan mucho menos fácilmente a los substratos no metálicos, que aquellos sitios que contienen un átomo metálico.

En la figura 2 se presenta una hipotética molécula gaseosa  $\text{Y}_{2(\text{g})}$  que se adsorbe y se disocia por adsorción química en dos átomos Y, en un diagrama de energía potencial en función de la distancia molecular  $z$ , de la superficie. La escala de energía muestra las fuerzas de enlace típicamente representativas; en él se muestran tres curvas: dos se

alternan por el estado precursor (*a* y *b*), y la otra (*c*) por el estado de adsorción química. Por convención, el cero de  $E_p$  corresponde al cero de la energía potencial de *Y* en su estado termodinámico estándar (que es específicamente el estado de la molécula diatómica en estado gaseoso. De hecho, todos los elementos gaseosos, excepto los gases inertes tienen estados diatómicos estándar. En la figura  $E_p \approx \Delta_f H$  (calor de formación) [125- 127]. Para un alto valor de  $E_p$  (como es el caso), las curvas *a* y *c* se intersectan en un valor positivo de  $E_p$ , lo que significa que hay una energía de activación  $E_a$  para disociar la molécula por adsorción química. El nivel de  $E_{ra}$  o de  $E_{rb}$ , y por tanto, el de  $E_a$ , es determinado por el grado al cual los enlaces dentro de precursor y de la superficie deben ser atraídos a sus condiciones de relajación antes de que sean formados nuevos enlaces entre el precursor y la superficie.

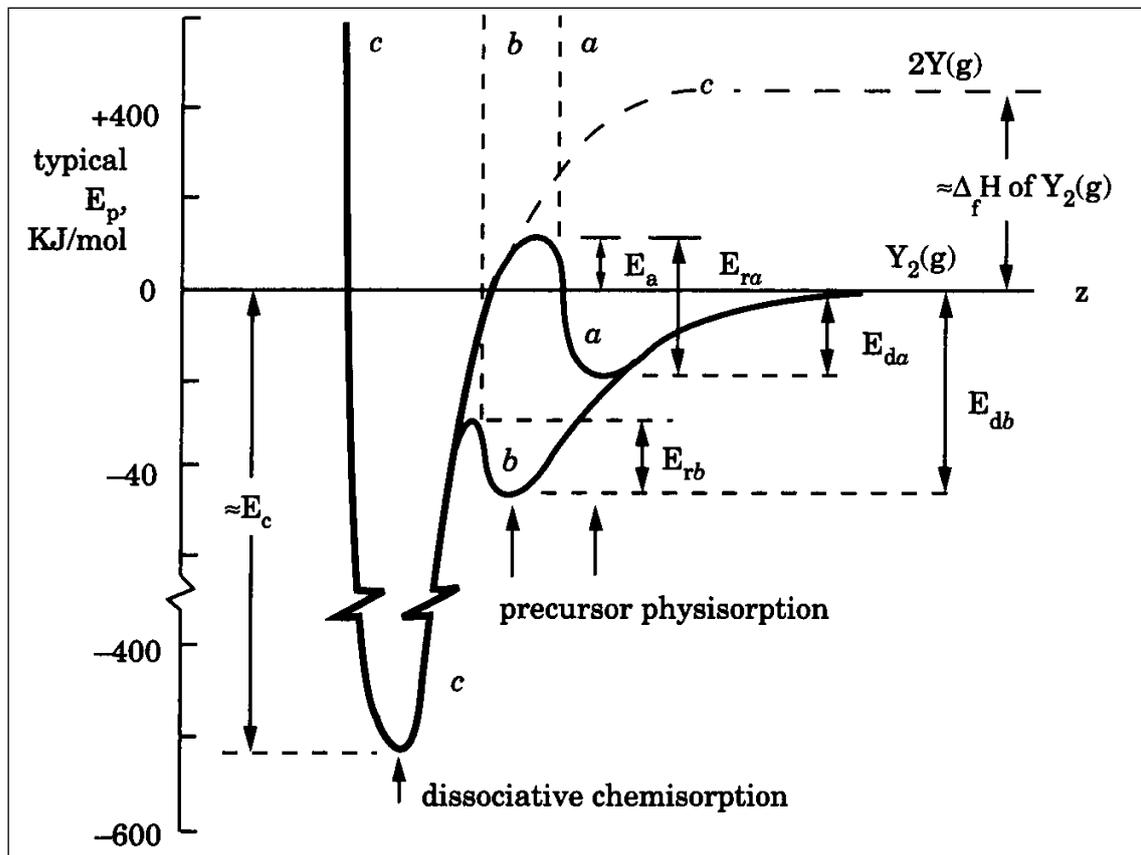


Figura 2.2 Energética del modelo de adsorción por precursor.

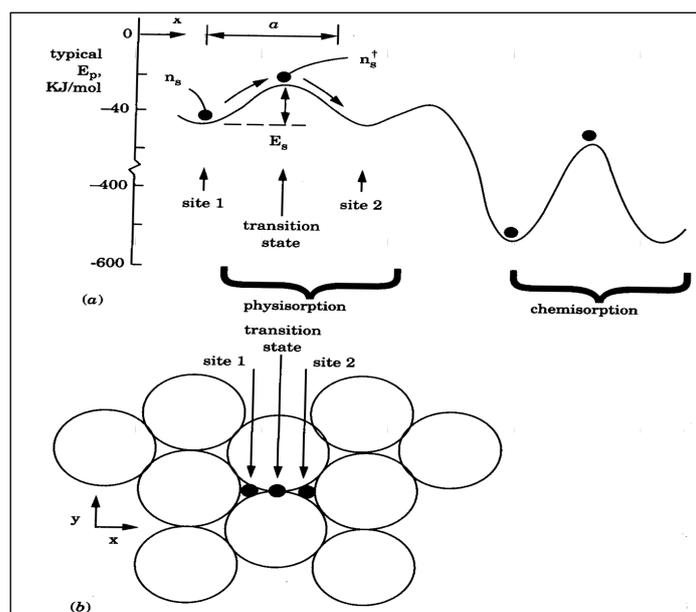
Hay dos formas por las cuales el vapor con  $E_p > 0$  puede llegar a la superficie. Las moléculas gaseosas por disociación, mientras que los sólidos y líquidos por evaporación. Si la  $E_p$  de los vapores es lo suficientemente alta, se produce directamente la quimioadsorción. En el lenguaje de la química de superficie, la

reacción directa entre las especies que se depositan y el sitio de la superficie o adsorbante es llamada el mecanismo de Eley-Rideal, en tanto que la reacción entre especies de la superficie es llamada el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

### **2.1.2 Difusión de superficie**

La difusión de superficie es uno de los más importantes determinantes de la estructura debido a que permite que las especies de adsorción se encuentren entre sí, o hallen los sitios más activos. Su papel en películas delgadas se ha inferido principalmente por la observación de la estructura de las películas delgadas, principalmente a través del reciente uso del microscopio de exploración por tunelaje (STM, por sus siglas en inglés), y que da la posibilidad de observar átomos individuales sobre la superficie en relación al arreglo completo de los sitios atómicos disponibles de la superficie (Legally, 1993).

El proceso de difusión requiere del rompimiento parcial de los enlaces entre el adsorbante y el sitio de la superficie, con el fin de que el adsorbante se pueda mover a sitios vecinos y formar ahí nuevos enlaces. Este proceso puede verse como una forma elemental de una reacción química, ya que cualquier reacción involucra el rompimiento parcial de los enlaces reactantes y la formación de enlaces producto durante el movimiento de los átomos a través de un estado de transición atravesando la barrera de energía potencial  $E_s$ , dando lugar a una concentración ( $n_s^\ddagger$ ) de adsorbantes residentes en ese estado de transición, y por otro lado a una concentración de moléculas ( $n_s$ ) en un estado de adsorción; figura 2.3.



**Figura 2.3** Difusión de superficie: (a) energía potencial vs posición en  $x$  a lo largo de la superficie, y (b) sitios de adsorción típica sobre la red de la superficie.

### 2.1.3 Nucleación

El concepto de energía de superficie, permite entender mejor el concepto de nucleación.

Considerando una membrana líquida en un aro sustraído de agua con jabón, la fuerza para soportarla se conoce como tensión superficial  $\gamma$ ; para un aro de circunferencia  $b$ , el ancho de la superficie es  $2b$  dado que tiene lado interior y lado exterior, por lo que la fuerza para mantener a la membrana es  $F=2b\gamma$ . Como la membrana se extiende en la dirección  $x$ , se realiza un trabajo  $F\Delta x$  para crearla, con un área de  $A=2b\Delta x$ , asumiendo una circunferencia de membrana constante. El trabajo queda almacenado como energía de superficie (como en un resorte estirado), siendo esta energía de superficie por unidad de área igual a  $F\Delta x/A = \gamma$ , por lo que la tensión superficial y la energía de superficie son idénticas para el caso de los líquidos. Para sólidos a  $T > 0^\circ\text{K}$ , la energía libre de Gibbs de la superficie es reducida por un factor de entropía el cual depende del grado de desorden de la superficie (Williams, 1994).

Estructura	Ejemplos	Facetas de $\gamma$ bajo
Cúbica centrada en el cuerpo (bcc)	Cr, Fe	{110}
Cúbica centrada en la cara (fcc)	Au, Al	{111}
Hexagonal compacta (hcp)	Zn, Mg	{001}
Diamante	Si, Ge	{111}
Zinc blenda	GaAs, ZnSe	{110}
Fluorita	MgF <sub>2</sub> , CaF <sub>2</sub>	{111}
Sal de roca	NaCl, PbTe	{100}

Tabla 2.1 Caras de menor energía de superficie para varias estructuras cristalinas

La energía de superficie existe debido a que las moléculas de la fase condensada son atraídas entre sí, lo que causa la condensación. La creación de superficies involucra el rompimiento de enlaces superficiales de las moléculas lo que ocasiona una salida de energía. Consecuentemente, para evitar que ocurra un movimiento dentro de la fase condensada, se requiere minimizar la energía de superficie  $\gamma A$ . En el caso de los sólidos, la energía de superficie se minimiza a sí misma por difusión de la superficie, el cual es un proceso fundamental para el desarrollo de la estructura de una película delgada. En el crecimiento de la misma, tanto  $A$  como  $\gamma$  varían. El área  $A$  depende de la topografía de la superficie, y  $\gamma$  depende de varias propiedades de la superficie expuesta, incluyendo composición química, orientación cristalográfica, reconstrucción atómica, y rugosidad atómica. En materiales que no dependen de su orientación, se dice que son isotrópicos. Sin embargo, en la mayoría de los cristales sólidos,  $\gamma$  es anisotrópico en el sentido de las direcciones de los enlaces dentro de una red.

Para la mayoría de las caras de los cristales en general,  $\gamma$  es menor que lo que se podría predecir de la densidad de los enlaces “balancines” de la red en bulto; por ejemplo, la cara {111} de la estructura de diamante del Si y del Ge, es la que tiene el valor mínimo para  $\gamma$ . Esto se debe al desorden de los enlaces y de sus átomos en la superficie, de sus ángulos y posiciones en la red en bulto, respectivamente, hacia enlaces cruzados, lo cual reduce la energía de superficie. El resultado es una superficie reconstruida con patrones de posiciones de átomos y enlaces de superficie que son diferentes de aquellos en el bulto y reduciendo a la mitad el valor de  $\gamma$ . Una reducción posterior de  $\gamma$  puede resultar de la adsorción de la pasivación de una

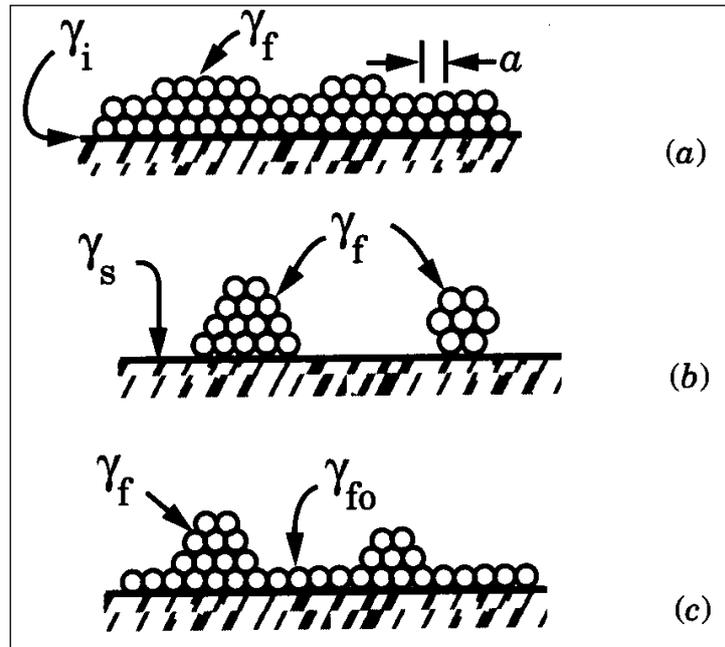
monocapa de un elemento con la cual los enlaces balancines reaccionan para convertirse en enlaces terminados. Por ejemplo, el Si puede ser pasivado por H [128] o por As [129], y el GaAs puede ser pasivado por S [130]. Tanto la reconstrucción como la pasivación pueden generar barreras de energía para absorber el vapor que se incorpora al bulto y que representa el modelo precursor-adsorción, aplicable aún a la condensación de materiales puros sobre sí mismos.

Para el depósito sobre una superficie distinta, el comportamiento de la nucleación está fuertemente influenciado por la energía de superficie del sustrato. En este sentido, es necesario considerar el valor de  $\gamma$  de la superficie libre del sustrato  $\gamma_s$ , y de la interfase sustrato-película  $\gamma_i$ , relativa a la superficie libre de la película  $\gamma_f$ . Los tres valores de  $\gamma$  dependerán en general de la orientación cristalográfica, pasivación, y algunas veces de otros factores, como la longitud de difusión de superficie  $\Lambda$ . Si asumimos que hay suficiente difusión de superficie para que el depósito del material se reacomode a sí mismo para minimizar  $\gamma$ , es decir, que la nucleación no esté limitada cinéticamente y se aproxime al equilibrio; en tal caso se debe tener que  $\Lambda \gg a$ . En el caso en que  $\Lambda < a$ , cada átomo se adhiere a donde llega, y el comportamiento del crecimiento es “apaciguado”, y desarrolla su propia estructura característica. En el caso de que  $\Lambda \gg a$ , hay dos tipos de nucleación en el sustrato expuesto, como se muestra en la figura

$$\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s \dots 2.1)$$

Esto es, la energía total de superficie es menor para el sustrato humedecido que para el sustrato expuesto, lo que permite un crecimiento más suave, capa por capa atómica, y que regularmente es referido como el modo de crecimiento de Frank-van der Merwe. Para que este modo ocurra, debe haber un enlace lo suficientemente fuerte entre la película y el sustrato para reducir  $\gamma_i$ . Si no existe tal enlace, se tiene que  $\gamma_i = \gamma_f + \gamma_s$ , por lo que la película se extenderá a través del sustrato, con lo que se incrementará la energía total de superficie por  $2\gamma_f$ , como en el caso de una membrana líquida sostenida libremente. Entonces, con un enlace insuficiente al sustrato, la película no humedecerá al sustrato uniformemente, sino que se formarán islas tridimensionales (fig. 2.4b). A tal efecto se le conoce como el modo de crecimiento de

Volmer-Weber. Existe otro tercer modo de crecimiento, conocido como Stranski-Krastanov (fig. 2.4c), en el cual el crecimiento cambia de capa a isla después de una o dos monocapas debido al cambio en el estado de la energía de las monocapas sucesivas.



**Figura 2.4** Modos de crecimiento de películas: Frank-van der Merwe (capas), (b) Volmer-Weber (islas), y (c) Stranski-Krastanov.

La nucleación tridimensional no es deseable, ya que permite rugosidad, y películas no uniformes; debido a esto, regularmente se cambia a un crecimiento bidimensional manipulando uno de los términos de  $\gamma$  en (1) para satisfacer la desigualdad. Por ejemplo, si  $\gamma_i$  disminuye, se incrementa el enlace película-substrato. Este enlace depende de la reactividad química de la película y el sustrato, y de la similitud de los enlaces entre los dos materiales. Existen tres tipos de enlace químico principales: (i) enlace covalente, en el que los electrones de valencia son compartidos por los dos átomos, como en el Si Y el GaAs; (ii) enlace iónico, en el que los electrones de valencia son transferidos del catión al anión, como en el  $\text{CaF}_2$  y el NaCl; y el (iii) enlace metálico, en el que los electrones de valencia viajan a través del cristal, y los iones metálicos existen como un arreglo de cargas positivas en un mar de cargas negativas (modelo de la “gelatina”). En general, los enlaces en la interfase son más fuertes entre materiales que tienen el mismo tipo de enlace. El enlace aparecerá a través de los diferentes tipos si hay la suficiente reactividad química. Por ejemplo, el

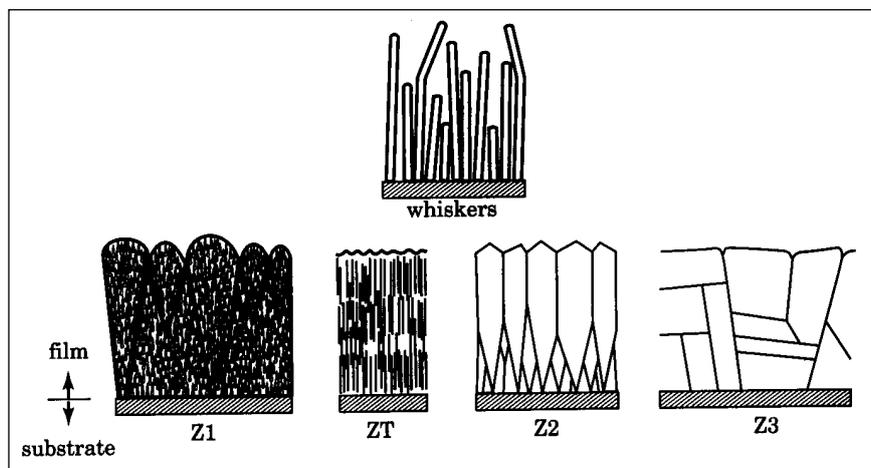
metal químicamente activo, Cr, se enlazará al vidrio al romper un enlace Si-O para formar un enlace Cr-O o Cr-Si. Contrariamente, el metal noble, Au, no puede hacer esto por lo que no se enlaza al vidrio, aunque puede formar un enlace metálico fuerte para limpiar al Cr; para ello se usa una película de “pegamento” intermedia de Cr, entre el Au y el vidrio,  $\gamma_i$  puede reducirse para permitir la humidificación del sustrato.

Los átomos que se han acomodado sobre la superficie, vibran con una frecuencia propia muy cercana a la frecuencia de vibración de la red. Y paralelamente se da el proceso contrario, los átomos que tienen mayor energía de vibración pueden acabar desbordándose de la superficie. Si el número de partículas que llegan es mayor que el de las que se desborden, se da lugar a los procesos de nucleación y crecimiento de las capas. Si el flujo de partículas es muy grande, los átomos quedan atrapados antes de difundirse y ocupan posiciones que no son las de mínima energía potencial, dando lugar a estructuras metaestables. En el caso de materiales con un enlace fuerte y dirigido, como es el caso del  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , la capa depositada es amorfa, sin embargo si el enlace es débil dan lugar a películas policristalinas. Este proceso de formación de la lámina delgada da lugar a crecimientos fuera del equilibrio que tiene como consecuencia que las propiedades del material en volumen no sean las mismas que las del material en forma de lámina delgada (entre ellas, podemos mencionar su cristalinidad).

#### **2.1.4 Desarrollo de la estructura**

Por la coalescencia de los núcleos de la superficie para formar una película continua, se completa la nucleación del depósito de la película, y comienza el desarrollo de la estructura de la película. La forma de esta estructura cambia dramáticamente con la cantidad de movimiento térmico que ocurre durante el crecimiento de la película, que se mide con la razón de la temperatura del sustrato  $T_s$  al punto de fusión de la película  $T_s/T_m$  en  $^{\circ}\text{K}$ , conocida como la  $T_m$  homóloga o reducida. La formación estructural también se ve influenciada por la cantidad de energía adicional que es entregada a la superficie en crecimiento. Inicialmente se han identificado tres zonas estructurales (**Z1**, **2**, y **3**) en un

estudio de depósito por evaporación que incluye tanto a metales como a cerámicos [131], y estas zonas han sido observadas en una amplia variedad de materiales de películas depositados por todos los procesos de fase de vapor. Una cuarta zona de transición (**ZT**) entre **Z1** y **Z2** fue identificada en el proceso de depósito por *sputtering* [132]. Ocasionalmente, aparecen estructuras anómalas, en particular, las patillas (fig. 2.5) que han sido observadas en el Ti, por ejemplo [133]. Su aparición implica una preferencia extrema para crecer a lo largo de la dirección vertical.



**Figura 2.5** Características de las cuatro zonas estructurales básicas y de las patillas, en sección transversal. La razón  $T$  aumenta según  $Z1 > ZT > Z2 > Z3$ .

- Z1 se presenta a  $T_s/T_m$  tan baja que la difusión en la superficie es despreciable ( $\Lambda < a$ ). Z1 consiste típicamente de columnas de décimas de nanómetros de diámetro separadas por vacíos de unos pocos nanómetros. Las columnas tienen una pobre cristalinidad (muchos defectos) o son amorfas. En películas más delgadas, se superponen en esta estructura en un arreglo de conos con vacíos más anchos entre ellas. Los conos terminan en domos en la superficie, y el tamaño de los domos se incrementa con la disminución del espesor de la película.
- ZT también se presenta cuando  $\Lambda < a$ . Contiene columnas defectuosas similares a las de Z1, pero con la ausencia de domos y vacíos. ZT es usualmente asociada con los procesos de aumento de la energía.
- Z2 aparece cuando  $T_s/T_m > 0.3$  o lo suficientemente alta para que la difusión superficial sea significativa. Consiste de columnas que tienen

bordes de grano apretado entre ellas y que tienen un diámetro característico el cual se incrementa con  $T_s/T_m$ . Las columnas cristalinas poseen menos defectos que en las dos zonas anteriores, y que regularmente están facetadas a la superficie. La zona Z2 puede aparecer también en películas amorfas; ahí, los bordes de la columna son planos de enlace reducido más que los planos de discontinuidad cristalográfica.

- Una transición a la zona Z3 ocurre cuando  $T_s/T_m > 0.5$  o, cuando es lo suficientemente alta como para que el templado en bulto de la película suceda durante el depósito. Z3 es caracterizado por formas más isotrópicas o cristales equidistantes de su eje.

Los siguientes puntos relacionados a estas zonas deben tomarse en cuenta.

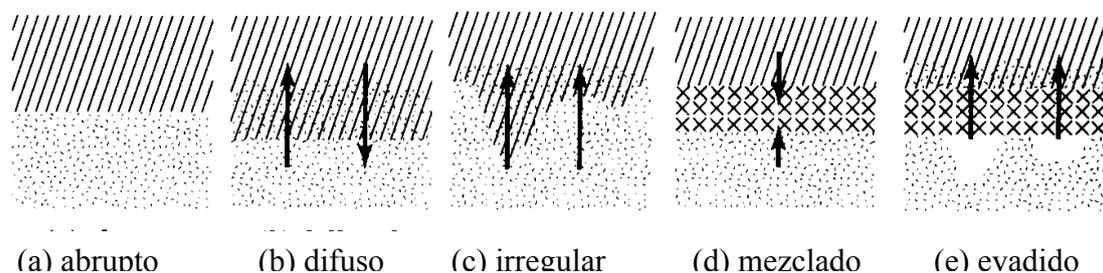
1. No siempre se pueden identificar las cuatro zonas dado un material. En particular, Z3 no es observado regularmente.
2. La transición de una zona a otra no siempre es abrupta con T, y la transición T varía con las condiciones de depósito y con el material. El modo de crecimiento pueden cambiar de Z3 a Z2 o de ZT a Z1 moviéndose a través del espesor de la película.
3. La topografía de la superficie mostrada en la figura 2.5 es típica, pero puede variar considerablemente con factores tales como la anisotropía de la energía de superficie y con el ángulo de incidencia del vapor de depósito.
4. Las películas epitaxiales no presentan estas estructuras en bulto –al menos cuando no presentan textura de mosaico. Sin embargo, pueden estar fuertemente facetadas y por tanto estar rugosas cuando crecen sobre planos con alta energía de superficie, debido a la reestructuración de la superficie para minimizar la energía.
5. Películas amorfas presentan estructura de bulto solo cuando son inhomogéneas, debido a que no tienen un patrón cristalográfico por el cual se puedan definir bordes entre los granos.

Por lo tanto, T es el principal determinante de la estructura. Las películas con estructuras Z1 y ZT resultan de procesos de “crecimiento templado” en los cuales

la migración térmica del material adsorbido es despreciable, mientras que Z2 y Z3 resultan del reacomodo activado térmicamente sobre o dentro de la película, respectivamente.

### 2.1.5 Interfases

Las películas delgadas inevitablemente involucran interfases, tanto en el substrato en bulto como entre las capas de películas de diferentes materiales. Mientras más delgada es la película, mayor es la fracción del material ocupado por interfases. Regularmente se desea que las interfases sean abruptas, pero esto rara vez es la situación de equilibrio. La mayoría de los materiales se disuelven unos a otros en cierto grado, aún en el estado sólido. Este proceso es conducido por la disminución de la energía libre de Gibbs,  $G$ , la cual surge de la aleatoriedad del orden (incremento de la entropía configuracional) y de cualquier calor de mezcla. Varios elementos y algunos compuestos también reaccionan entre ellos en la interfase para formar nuevos compuestos que tienen una menor  $G$  de formación  $\Delta_f G$ , que los materiales iniciales. Estos procesos de interfase son ilustrados en la figura 2.6.



**Figura 2.6** Tipos de interfase (las flechas indican la dirección de difusión).

Tanto la difusión como la reacción proceden de la interdifusión de estado sólido a través de la interfase, y el grado al cual ocurre está determinado por el tiempo y por la temperatura  $T$ . Es decir, el grado de aproximación al equilibrio está limitado por la cinética de interdifusión. La ecuación (2) para la longitud de difusión de superficie también se aplica a la longitud de difusión en bulto; esto es

$$\Lambda = a\sqrt{k_s t} = 2\sqrt{Dt} \quad \dots 2.2)$$

donde  $D = 1/4cl$  [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ],

$l$ : camino libre medio  
 $c$ : velocidad media

Cuando las reacciones ocurren, aquellas que involucran una barrera de energía de activación,  $E_k$ , tienen constantes de limitación de tasa,  $k_k$ , dadas por

$$k_k = v_{0k} e^{-E_k/RT} \quad \dots 2.3)$$

donde

$v_{0k}$  : factor de frecuencia o factor pre-exponencial

$E_k$  : energía de activación de la reacción, dada en kJ/mol

Aquellas para las cuales  $E_{k0}$  tendrá tasas limitadas además por la difusión de los reactantes en la superficie. Dado que  $D$  y  $k_k$  aumentan exponencialmente con  $T$ , es importante mantener la temperatura del substrato,  $T_s$ , lo más baja posible durante el depósito cada vez que la rugosidad de la superficie o que evitar la formación de los compuestos interfaciales sea importante. Esta es una razón por la cual las películas deben regularmente ser depositadas en el régimen de Z1 o de ZT aún y cuando las propiedades de la película en bulto de Z2 sean preferidas. Cuando se requiere una elevada  $T_s$  para activar una reacción de formación de película por CVD en la superficie, el tiempo a  $T_s$  puede ser minimizado usando el *proceso térmico rápido* (RTP), en el cual el substrato es calentado y enfriado rápidamente por el acoplamiento térmico maximizado y minimizando simultáneamente la carga térmica. Otra forma de abordar el problema del proceso CVD es usar la asistencia de energía para activar las reacciones de superficie para formar la película mientras se mantiene a baja temperatura  $T$  el substrato en bulto. Como se verá más adelante, esta energía es suministrada por un plasma, como se realiza en la técnica PECVD.

Por último, aún y cuando es difícil de predecir el grado de interacción de la película con las interfases, debido a que las tasas de difusión de estado sólido y reacción son muy variables, es posible obtener información muy valiosa de qué tipo de interacción ocurre, a través de los diagramas de fase [134].

### 2.1.6 Tensión

El enlace interfacial entre capas de películas y con el substrato causa interacciones físicas y químicas. Es decir, las películas y el substrato pueden ser sostenidos bajo un estado compresible o de tensión de esfuerzo entre ellas gracias a la transmisión de fuerzas a través de las interfases. La tensión de una película afecta su desempeño y también revela información acerca del comportamiento del proceso de depósito. La tensión varía considerablemente con las condiciones de depósito y con las propiedades físicas de la película y los materiales del substrato.

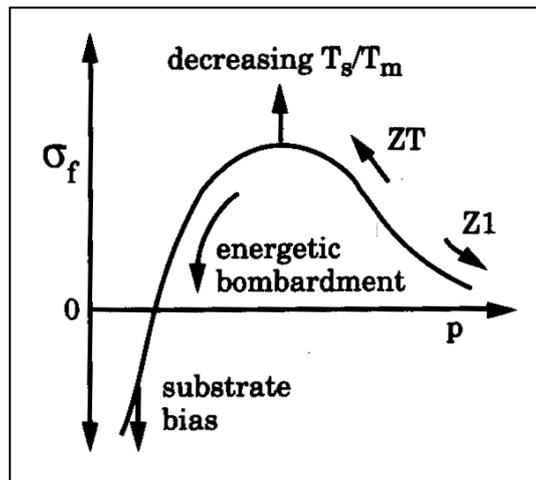
La tensión intrínseca es incorporada a la película durante el depósito o el tratamiento post-depósito; esto es, es intrínseco a estos procesos. Esta tensión intrínseca es comúnmente observada y tiene al menos tres orígenes: química, microestructura, y bombardeo de partículas.

Las reacciones químicas que ocurren en el proceso de depósito pueden producir tensión cada vez que se den en cierto grado por debajo de la superficie de crecimiento, donde la estructura de la película comienza a enfriarse. Las reacciones que adhieren material a esta estructura produce tensión compresible, y aquellas que lo remueven producen tensión de tracción. Por ejemplo, en un nitruro de silicio hidrogenado ( $\text{SiN}_x\text{H}_y$ ) depositado por plasma usando gases de  $\text{SiH}_4$  y  $\text{NH}_3$  como precursores desarrolla una alta tensión de tracción debido al radical precursor triaminosilano,  $\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ , continúa envolviendo gas de  $\text{NH}_3$  por debajo de la superficie de crecimiento, así como condensa químicamente hacia  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [135]. Este proceso químico puede modificar la tensión durante el tratamiento de post-depósito.

La microestructura de la película y su evolución con el tiempo, por debajo de la superficie de crecimiento puede producir tensión de tracción. En términos de las zonas discutidas anteriormente, las películas que se encuentran en la zona Z1 tienen poca tensión, debido a los vacíos que se encuentran entre las columnas del material. Sin embargo, cuando la película se mueve a las estructuras ZT o Z2, los microvacíos se colapsan lo suficiente para permitir atracciones atómicas a

través de ellas. De esta manera se desarrollan enlaces con tensión, que no se relajan si el material está dentro de su límite elástico. Una tensión de tracción adicional puede desarrollarse cuando la recristalización del material desordenado o el crecimiento del grano continúan por debajo de la superficie de ZT o de películas amorfas, debido a la densificación.

En la figura 2.7 se presenta el comportamiento general de la tensión  $\sigma_f$ , con la presión  $p$  del proceso, en un depósito por *sputtering* (Thornton, 1986). La transición de Z1 a ZT con la disminución de  $p$  se debe tanto a la disminución en la extensión del ángulo de incidencia de las partículas de depósito, como al incremento en la energía cinética de las partículas. A pesar de lo mencionado anteriormente, el origen de la tensión intrínseca en una situación de depósito dada, es desconocido frecuentemente, por lo que es necesario mucho más trabajos en esta área que permita entender y controlar esta tensión.



**Figura 2.7** Comportamiento de la tensión de la película con condiciones de depósito por *sputtering*.

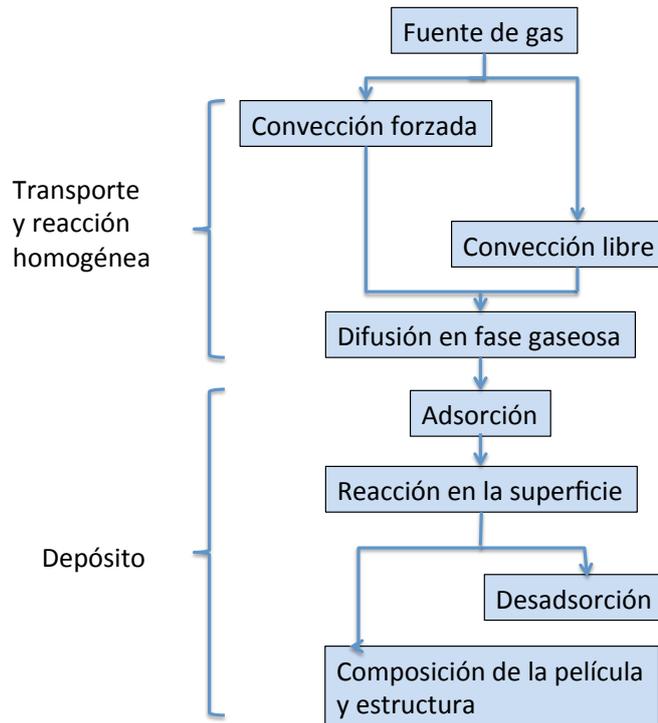
### 2.1.7 Adhesión

La pérdida de adhesión de película requiere tanto una tensión muy alta como un enlace débil en la interfase con la capa adyacente o el sustrato; por lo que el enlace interfacial fallará descamándose o enrollándose, en función del signo de la tensión de la película.

Otro factor importante en estos procesos, es el control de la temperatura del sustrato  $T_s$ , teniendo profundos efectos en la composición y estructura de las películas e interfaces. En muchos dispositivos de CVD, podemos encontrar plataformas que se calientan, y sobre las cuales se colocan placas de vidrio u obleas de Si; aunque estos métodos presentan ciertos inconvenientes si se desea controlar la temperatura a la cual se lleva a cabo el depósito, ya que para que se de una buena conducción térmica de estado sólido, entre el sustrato y la plataforma, debe existir un contacto atómico para transferir el calor por vibraciones fonónicas, y en el caso de los metales, por transferencia de electrones. Cuando la superficie de contacto es insignificante, la transferencia de calor bajo un régimen de vacío se da solo por radiación, que provoca una diferencia sustancial entre la temperatura del sustrato y la plataforma que lo soporta.

## **2.2 Depósito de vapores químicos (CVD)**

Las características generales del uso de vapores químicos y gases como fuentes para la formación de películas, se introdujeron en las secciones anteriores. No obstante, en la figura 2.8 se presenta la secuencia básica del proceso de suministro de gas para el crecimiento de películas delgadas. Cabe mencionar que la etapa de transporte del gas es un poco más complejo en el régimen de flujo, que en el flujo molecular; por ello es importante examinar las características del transporte –principalmente la convección libre, reacción homogénea, y difusión-, y en particular, del proceso de depósito.



**Figura 2.8** Secuencia de las etapas del proceso CVD.

Hay tres aspectos importantes en el diseño del abastecedor de los gases:

(i) protección al personal y al medio ambiente de las propiedades nocivas, de los gases precursores y de los productos de las reacciones; para ello se usan ductos de escape conectados a los cilindros, los cuales deben encontrarse en lugares bien ventilados y asegurados a paredes o soportes fijos. Los sensores de gas se conectan tanto en los tubos, como en la cabina de reacción, y en el área de trabajo para detectar niveles nocivos en el laboratorio.

(ii) La regulación de flujo estable y conocido de cada gas. Los controladores de flujo de masa son casi siempre los dispositivos usados para regular el flujo en el proceso CVD a cualquier presión.

(iii) La minimización de los contaminantes durante el proceso de flujo. Se pueden encontrar impurezas en los gases o líquidos, ya sea por fabricación o por introducción durante el transporte. La realización del depósito en un régimen de alto vacío minimiza la contaminación de la cámara del reactor y los conductos por los cuales se

transportan los elementos para la reacción. La limpieza del reactor y del equipo en general, antes del depósito, es igualmente importante.

### 2.2.1 Convección

La convección en un reactor de CVD involucra tanto el flujo del gas, como su movimiento en el reactor mismo antes de depositarse. Podemos diferenciar entre dos tipos de convección: una forzada, debida al gradiente de presión, y una “libre” originada por el gas flotante en el reactor. Cuando el gas se acerca lo suficiente a la superficie del substrato, la velocidad del flujo se ve disminuida por la viscosidad, y el transporte restante se da por difusión a través de la relativa capa de fluido estacionario.

Una descripción completa del flujo, requiere aplicar a cada punto, el principio de masa, momentum, y conservación de la energía, junto con la ecuación de estado del fluido. La ecuación de estado relaciona a la presión  $p$ , con la temperatura  $T$ , y la densidad de masa  $\rho_m$ ; en el CVD, se utiliza la ley de gas ideal, para encontrar las ecuaciones de Navier-Stokes que dan el valor de  $p$ ,  $\rho_m$ , y el vector de velocidad del fluido a cada instante. El patrón de dicho flujo depende de la geometría: simétrica al eje, tubular, y de horno, figura 2.9.

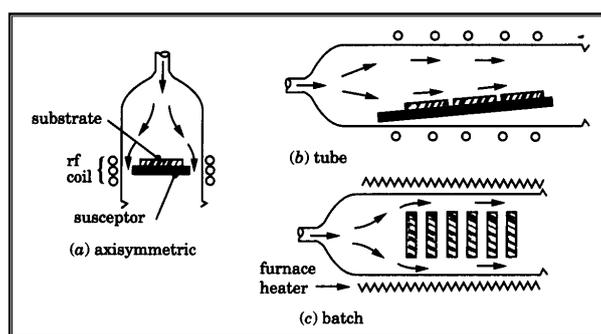


Figura 2.9 Tipos genéricos de reactores.

### 2.2.2 Reacción

Los gases precursores se calientan en un punto durante su transporte al sustrato, que depende del tipo de reactor. Con esto, se provoca que las reacciones se den antes de que los gases lleguen a la superficie del sustrato. Los productos de estas reacciones

usualmente son más reactivas con la superficie, que aquellas que se dan entre los gases mismos, por lo que es importante en CVD entender y controlar, tanto la fase gaseosa como las reacciones de superficie. En la tabla 2.2 se muestran ejemplos de reacciones típicas que se llevan a cabo en un proceso CVD.

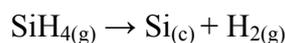
<b>pyrolysis (thermal decomposition)</b>	$\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{c}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ $\text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{c}) + 2\text{HCl}(\text{g})$ $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{diamond or graphite}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g}) \rightarrow \text{Ni}(\text{c}) + 4\text{CO}(\text{g})$
<b>oxidation</b>	$\text{SiH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{c}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $3\text{SiH}_4(\text{g}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4(\text{c}) + 12\text{H}_2(\text{g})$
<b>hydrolysis</b>	$2\text{AlCl}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{c}) + 6\text{HCl}(\text{g})$
<b>reduction</b>	$\text{WF}_6(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{W}(\text{c}) + 6\text{HF}(\text{g})$
<b>displacement</b>	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{g}) + \text{AsH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{GaAs}(\text{c}) + 3\text{CH}_4(\text{g})$ $\text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{ZnS}(\text{c}) + 2\text{HCl}(\text{g})$ $2\text{TiCl}_4(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TiN}(\text{c}) + 8\text{HCl}(\text{g})$

Tabla 2.2 Reacciones típicas usadas en el proceso CVD.

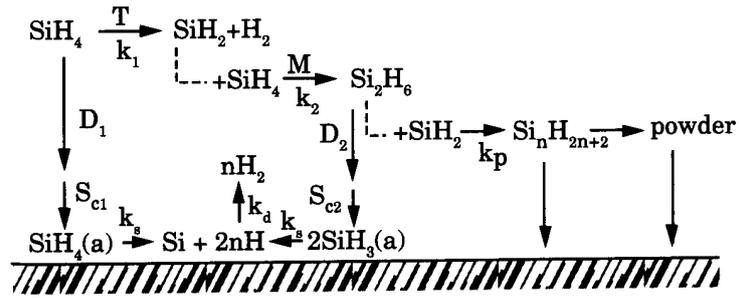
En cuanto a la fase gaseosa, los gases precursores comienzan a descomponerse y a reaccionar entre ellos tan pronto como se calientan lo suficiente, y antes de ser adsorbidos por la superficie de la película en crecimiento. El grado de estas reacciones homogéneas depende del patrón de flujo y de la tasa de reacción. Es importante reconocer que el orden de la reacción no es solo la suma de los coeficientes de los reactantes,  $v_i$ , de la ecuación estequiométrica



puesto que la reacción representa un proceso cíclico, que en general involucra varias reacciones intermedias. Por ejemplo, la figura 2.10 representa las reacciones que se cree importantes en el depósito de silicio usando silano aprovechando la reacción



En general, la tasa de una reacción como estas es la razón de la etapa más lenta a la más rápida de varios caminos paralelos de reacciones.



**Figura 2.10** Fase gaseosa y reacciones de superficie representativas de el depósito térmico de Si proveniente del silano gaseoso:  $k_i$  constantes de razón de reacción,  $M$ =tercer cuerpo en una colisión reactiva,  $D$ =difusiones del gas, y  $S_{ci}$  = coeficientes de adherencia.

El camino más rápido domina, mientras que el más lento en ese camino limita la tasa. El orden de la reacción está determinado entonces por el número de especies intermedias, que son reactantes en ese camino en particular. La forma general de la expresión de Arrhenius para la constante de tasa, aplica para todas las reacciones:

$$k_+ = B_+ e^{-E_a/kT} \dots 2.4)$$

donde  $E_a$  es la energía de activación por mol,  $B_+$  depende del tipo de reacción.

### 2.2.3 Procesos de superficie

Los procesos de superficie de CVD son –como se ha mencionado en el capítulo anterior-: adsorción de los gases precursores, la difusión superficial, las reacciones heterogéneas de los adsorbantes entre ellos y con la superficie, y la adsorción de los productos gaseosos. Existen cuatro cantidades que son usadas para describir el consumo fraccional de reactante en el flujo  $J_i$  que golpea la superficie. En función del incremento en la cantidad de interacción con la superficie, se definen como sigue: La **probabilidad de atropamiento**,  $\delta$ , es la fracción del flujo  $J_i$  que se adsorbe físicamente dentro del estado precursor en vez de ser reflejado inmediatamente por la superficie limpia, siendo ésta, cuyos estados de enlace están libres de adsorbante. La **probabilidad de reacción de adsorción química**,  $\zeta$ , es la fracción de  $J_i$  que reacciona químicamente con la superficie limpia para adsorberse. Subsecuentemente puede reaccionar hacia un estado precursor y desadsorberse, o puede permanecer en la superficie y pasar a formar parte de la película. El **coeficiente de adherencia**,  $S_c$ , es la fracción de  $J_i$  que permanece adsorbido lo suficiente para formar parte de la película

depositada. Su valor es promediado sobre toda la superficie, tanto para las porciones limpias como para los estados ocupados por adsorbantes. Finalmente, la **fracción de utilización**,  $\eta$ , es la fracción del vapor entrante al reactor que se incorpora a la película en vez de seguir el trayecto para ser desalojado de la zona de depósito. Dado que hay muchos encuentros de una molécula de vapor con la superficie,  $\eta$  puede ser alto aún y cuando las otras fracciones sean bajas.

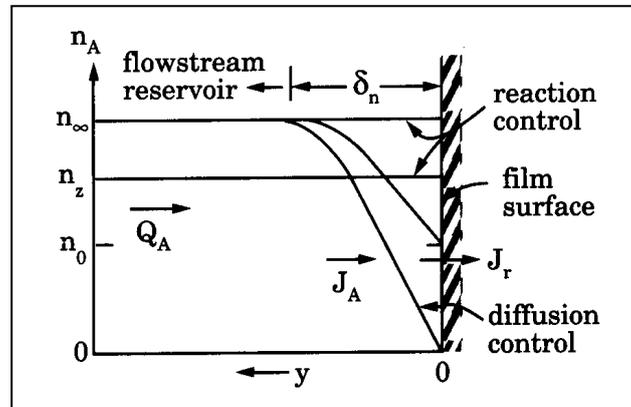
En general, las concentraciones de superficie de los precursores y las reacciones producto en CVD no son despreciables, puesto que pueden inhibir la adsorción posterior o conducir las reacciones de superficie en equilibrio en un sentido o en otro. Por ejemplo, el H se enlaza fuertemente a la superficie de Si y la pasiva en contra de cualquier otra adsorción, así que  $S_c$  es mucho menor en la superficie de Si cubierta por H, que en la superficie limpia. En efecto, la reacción de des-adsorción,  $2H(a) \rightarrow H_2(g)$ , es la tasa limitante de la etapa de superficie en CVD [136] a bajas presiones cuando la descomposición de la fase gaseosa del  $SiH_4$  es pequeña. Una gráfica de la tasa de depósito versus  $1/T$  bajo estas condiciones da un valor de  $E_a \approx 200\text{kJ/mol}$  para la energía de activación de la des-adsorción de  $H_2$ .

#### 2.2.4 Difusión

La convección forzada y libre ha llevado los gases a las cercanías del sustrato, y algunas veces se ha dado la reacción homogénea durante el trayecto. Sin embargo, la fricción viscosa hace que la velocidad de convección tienda a cero en la superficie, por lo que el transporte final de los reactantes a la superficie tenga que ocurrir por difusión a través de la capa frontera del gas relativamente estancada.

La transición de convección a difusión es gradual en la aproximación a la superficie, pero es conveniente modelar esta situación en dos regiones distintas: un reservorio de reactante convectivamente suministrado, y una capa frontera difusiva entre el reservorio y la superficie. La superficie sobre la cual se está depositando la película es un sumidero para el reactante, por lo que la concentración de reactante,  $n_A$ , justo sobre la superficie es siempre menor la concentración en el reservorio,  $n_\infty$ . Ese gradiente de concentración dirige el flujo de difusión del reactante,  $J_A$ , como se muestra en la

figura 2.11, y el borde de la capa frontera de concentración en la cual ocurre esta difusión,  $\delta_n$ , es arbitrariamente, pero convencionalmente definida como el plano al cual  $n_A$  ha decaído un 1% de  $n_\infty$ .



**Figura 2.11** Cantidades relevantes para la difusión de un reactante simple, A, a través de la capa frontera de concentración,  $\delta_n$ , a la superficie de depósito de la película en  $y = 0$ .

El flujo de difusión de una especie A de una mezcla A-B es proporcional a el gradiente de concentración por la difusividad binaria,  $D_{AB}$ , en concordancia con la ley de Fick

$$J_A = - (1/4 cI) \frac{dn_A}{dx} = - D_{AB} \frac{dn_A}{dx} \quad \dots 2.5$$

Cuando la cantidad total de gas permanece constante, el flujo contracorriente de B debido al desplazamiento de B por A tiene que ser igual y opuesto a  $J_A$ , por tanto,  $J_B + J_A = 0$ . Sin embargo, hay una complicación en el depósito de películas debido a los cambios de molaridad en la reacción, como en el caso de  $\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{c}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ . Esto es, por cada mol de  $\text{SiH}_4$  que se difunde a la superficie y deposita Si, dos moles de  $\text{H}_2$  se deben difundir lejos de la superficie. Este flujo neto de gas que se aleja de la superficie,  $J_B + J_A \neq 0$ , es conocido como el flujo de Stefan, y limpia del reactante A a la superficie, alejándola de ella en proporción a la fracción molar (o fracción molecular) de A en la mezcla,  $x_A = n_A / (n_A + n_B) = n_A/n$ . Por tanto, el flujo neto de A hacia la superficie es la suma de los componentes del flujo de Stefan y de la ley de Fick:

$$J_A = x_A(J_A + J_B) - D_{AB} \frac{dn_A}{dy} \quad \dots 2.6)$$

Cuando se generaliza a la difusión tridimensional de mezclas multi-componentes, esta se convierte en las ecuaciones de Stefan-Maxwell [137]:

$$\text{Grad } x_i = \sum_{j \neq i} \frac{1}{nD_{ij}} (x_i J_j - x_j J_i) \quad \dots 2.7)$$

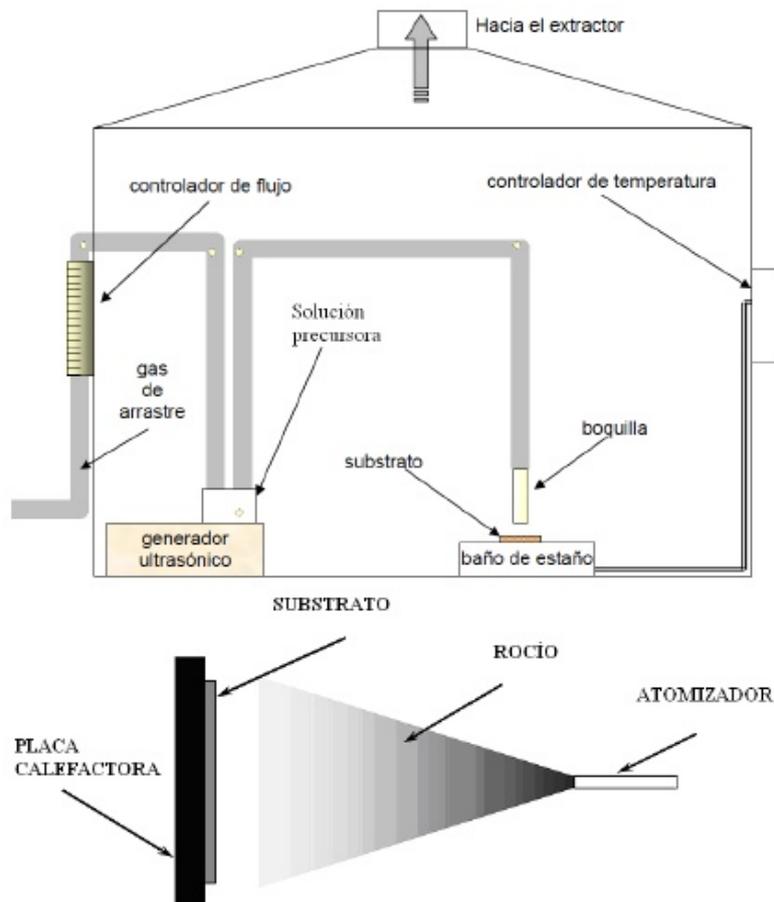
Como se ha podido observar, el proceso CVD es uno de los más complejos debido a la diversidad de fenómenos que ocurren simultáneamente. No obstante, un diseño y operación de un reactor apropiados, posibilitan tanto el control de cada uno de estos fenómenos como también la separación de sus regímenes espaciales para propósitos de modelado. Tal control provee la química de superficie y la estabilidad de la tasa de depósito necesaria para explotar las ventajas potenciales para trabajar con materiales de fuente gaseosa en el régimen de flujo de fluidos. El bajo coeficiente de adherencia característico de los reactantes gaseosos facilita el recubrimiento de substratos porosos o enrollados. La alta presión del régimen de flujo simplifica o elimina el bombeo, incrementa el control químico debido a las altas concentraciones de reactantes, y permite la operación bajo control de la difusión para el mejoramiento de la uniformidad de la película en la presencia de un substrato con una temperatura no uniforme. La alta temperatura requerida para la activación de la mayoría de las reacciones de CVD puede exceder la tolerancia de algunos substratos, por ello se han desarrollado procesos como el PECVD para activar las reacciones a temperaturas mucho más bajas [138].

### 2.3 Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico.

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico (o *spray pyrolysis*) es una técnica de depósito que se desarrolló a finales de la década de los 1970's [138, 139]. Permite la obtención sencilla y a bajo costo de películas delgadas con Buena adherencia, homogéneas, y que presentan muy buenas propiedades estructurales y ópticas.

Consiste en depositar películas delgadas sobre un substrato (por ejemplo: vidrio, cuarzo, silicio, alumina, granate, grafito, metales y aleaciones) a elevadas

temperaturas (del orden de los cientos de grados celcius), a partir de la pirólisis del aerosol de una solución química [140, 141]. Generalmente los solventes se escogen en función del compuesto precursor (compuestos organometálicos y sales minerales), y debe permitir obtener soluciones de concentración superior a 0.02 mol/l, e inferiores a 0.5 mol/l. Es aconsejable que los solventes no sean fácilmente inflamables; entre los más usados encontramos: metanol, etanol, butanol, acetilacetona, o dimetilformamida. El empleo de aire y nitrógeno, son usados como gases de arrastre del aerosol que es transportado hacia una superficie caliente (substrato). En la figura 2.12 se muestra un esquema típico de un sistema de rocío pirolítico ultrasónico. Principalmente ha sido utilizado para obtener películas delgadas de metales nobles, sulfuros, óxidos, entre otros [142].



**Figura 2.12.** Esquema de un sistema de rocío pirolítico ultrasónico.

El mecanismo que se usa para generar un aerosol es localizar un intenso haz ultrasónico hacia la superficie libre de un líquido. Esto forma un géiser, y al mismo tiempo, como resultado de los efectos de cavitación dentro del líquido y de las

vibraciones en su superficie, se produce un aerosol. Las propiedades de este último dependen de la naturaleza del líquido y de la frecuencia e intensidad del haz ultrasónico.

La ecuación de Kelvin establece la relación entre la longitud de onda ( $\lambda$ ) de las vibraciones engendradas en la superficie del líquido y la frecuencia ( $f$ ) de excitación ultrasónica:

$$\lambda^3 = \frac{2\pi t}{\rho f} \quad \dots 2.8)$$

Siendo  $t$  la tensión superficial del líquido y  $\rho$  su densidad. El diámetro de las gotas en el aerosol resulta ser proporcional a la longitud de onda de las vibraciones en la superficie del líquido. De tal modo que, el tamaño de las gotas en el aerosol, así como la cantidad de éste, dependen de la naturaleza del líquido, de la frecuencia y de la potencia empleada.

La reacción pirolítica es favorecida por la temperatura a la cual se encuentra el sustrato; ésta debe ser lo más homogénea posible, con el fin de asegurar el crecimiento uniforme de las películas delgadas. Al entrar el aerosol en contacto con el sustrato calentado mediante su contacto con una superficie de estaño en fase líquida, los solventes se evaporan y los materiales resultantes se depositan en el sustrato.

La rapidez de depósito en esta técnica depende de parámetros como: a) la temperatura del sustrato, b) velocidad de arrastre del aerosol hacia el sustrato, c) distancia entre la boquilla que deposita el aerosol y el sustrato, d) la concentración de la solución, y e) el solvente utilizado.

## CAPÍTULO 3

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

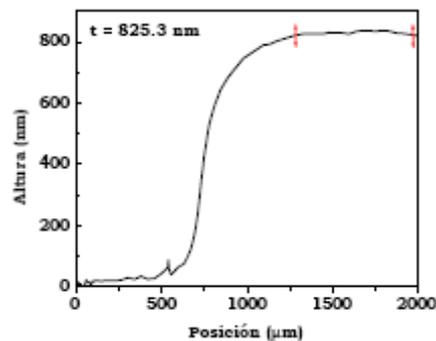
---

#### 3.1 Técnicas de Caracterización de Películas Delgadas

Para caracterizar las películas se utilizan diferentes técnicas. A continuación se describen brevemente los fundamentos de algunas de ellas y la información que se puede obtener en cada caso.

##### 3.1.1. Perfilometría.

Para tener una medida más confiable del espesor de las películas depositadas se cubrió una zona del sustrato durante cada proceso de rocío pirolítico. Después se midió el escalón mediante un perfilómetro marca Sloan Dektak IIA. El espesor se calculó a partir de la altura promedio observada en la zona de depósito. En la Figura 3.1 se muestra un perfil representativo y la zona donde se midió el espesor.



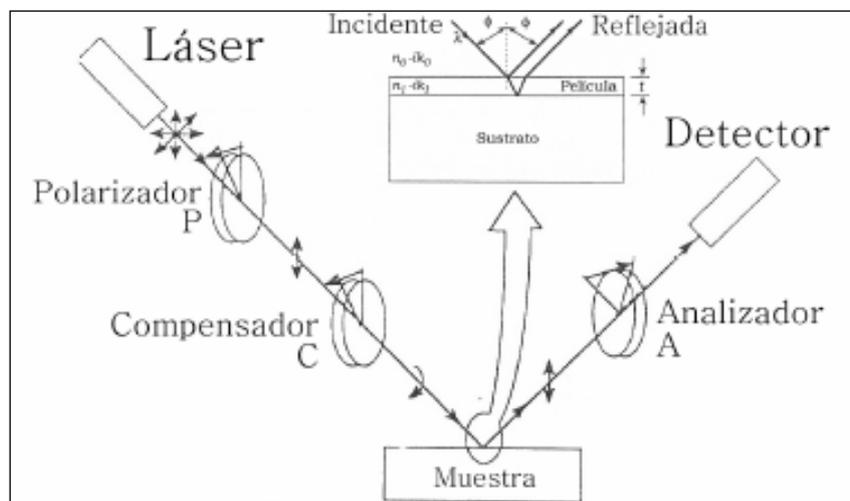
**Figura 3.1** Perfil representativo de una muestra de 825.3 nm de espesor. Las flechas señalan el intervalo donde se calculó la altura promedio.

##### 3.1.2. Elipsometría de nulidad.

La elipsometría de nulidad es una técnica basada en la medición del estado de polarización de la luz. Para ello se hace incidir un haz de luz linealmente polarizada sobre una superficie. Esta luz está constituida por una componente paralela a la

superficie y otra componente perpendicular a la superficie. En materiales absorbentes, o múltiples superficies reflejantes, estas dos componentes experimentan diferentes cambios de amplitud y fase durante la reflexión, por lo que la luz reflejada por la muestra está elípticamente polarizada. También se puede tener el caso contrario donde la luz incidente es elípticamente polarizada y la luz reflejada es linealmente polarizada. Si se compara la reflectancia perpendicular  $R_{\perp}$  con la reflectancia paralela  $R_{\parallel}$  se obtiene una función de los llamados ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ , como se muestra en la Ecuación 3.1:

$$\rho = \frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad \dots 3.1)$$



**Figura 3.2** Representación esquemática de un elipsómetro (Reproducida de [134]).

En un elipsómetro de nulidad, un haz monocromático, colimado y sin polarizar, que generalmente proviene de un láser, se hace pasar por un polarizador para quedar linealmente polarizado (Figura 3.2). Después el haz atraviesa un compensador (o retardador) que cambia el estado de polarización. Los ángulos entre el polarizador y el compensador permiten obtener cualquier estado de polarización incidente, desde lineal hasta circular. Una vez que la luz es reflejada por la muestra, atraviesa otro polarizador, llamado analizador, antes de ser detectada. El objetivo de la elipsometría de nulidad es encontrar un mínimo en el fotodetector a través de los ángulos del polarizador (P) y del analizador (A). Si se fija el ángulo del compensador (C) y se restringe el intervalo de los ángulos P y A, se pueden obtener dos pares de ecuaciones que relacionan P y A con los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ .

El índice de refracción de la película  $n_l$  (medida del inverso de la velocidad de fase con respecto a la velocidad de la luz en el vacío) y el coeficiente de extinción  $k_l$  (el cual indica qué tan rápido disminuye la intensidad de la luz al pasar a través del material) se obtienen a través de las ecuaciones de Fresnel como funciones de los ángulos elipsométricos y el ángulo de incidencia ( $\phi$ ) [143]. Esto es posible gracias a que existe una correspondencia uno a uno entre los valores de los ángulos elipsométricos medidos y los valores de las constantes ópticas  $n_l$  y  $k_l$  de ese material para un ángulo de incidencia y longitud de onda dados. Para materiales transparentes el coeficiente de extinción  $k_l=0$ . También se puede determinar el espesor de la película  $t$  en función de los ángulos elipsométricos, conociendo la longitud de onda y el ángulo de incidencia. Sin embargo, en un elipsómetro de longitud de onda fija ( $\lambda$ ), cada pareja de valores ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ) puede representar un cierto espesor, o ese espesor más un valor periódico debido a la interferencia entre la luz reflejada en la superficie de la película y la luz reflejada en la interfaz película-sustrato (Figura 3.2), por lo que el espesor no queda completamente determinado. La diferencia de fase  $\beta$  entre ambos rayos está dada por la Ecuación 3.12, donde  $n_0$  y  $k_0$  son las constantes ópticas del medio incidente ( $n_0=1$  y  $k_0=0$  para el aire, por ejemplo).

$$\beta = \frac{2\pi t}{\lambda} [(n_l - ik_l)^2 - (n_0 - ik_0)^2 \text{sen}^2(\phi)]^{1/2} \quad \dots 3.2$$

En este caso, se utilizó un elipsómetro de nulidad marca Gaertner L117. La longitud de onda incidente fue  $\lambda=632.8$  nm proveniente de un láser de He-Ne. Como el nitrato de silicio es transparente a esa longitud de onda, ya que su brecha óptica se encuentra en el ultravioleta, se asume que  $k_l=0$ . Debido a la complejidad del cálculo, existen programas numéricos que determinan  $n_l$  y  $t$  a partir de las medidas de los dos pares de ángulos P1, A1 y P2, A2. El cálculo del índice de refracción efectivo de las películas de HfO<sub>2</sub> y su espesor se realizó mediante el programa “AUTOST” a partir de las medidas de P1, A1 y P2, A2.

Material	n
Si	3.42 [143]
HfO <sub>2</sub>	2.02 [47]
SiO <sub>2</sub>	1.46 [143]

**Tabla 3.1** Índices de refracción de referencia.

Cabe señalar que el índice de refracción efectivo de una película delgada es muy sensible a su composición, su porosidad y lo abrupto de la interfaz película/sustrato. Además, puesto que en un elipsómetro de nulidad (longitud de onda fija) el espesor  $t$  se vuelve una función cíclica de los ángulos elipsométricos, se debe corroborar su medida mediante otra técnica. Como referencia, se presentan los índices de refracción del Si cristalino, SiO<sub>2</sub> y HfO<sub>2</sub> en la Tabla 3.1.

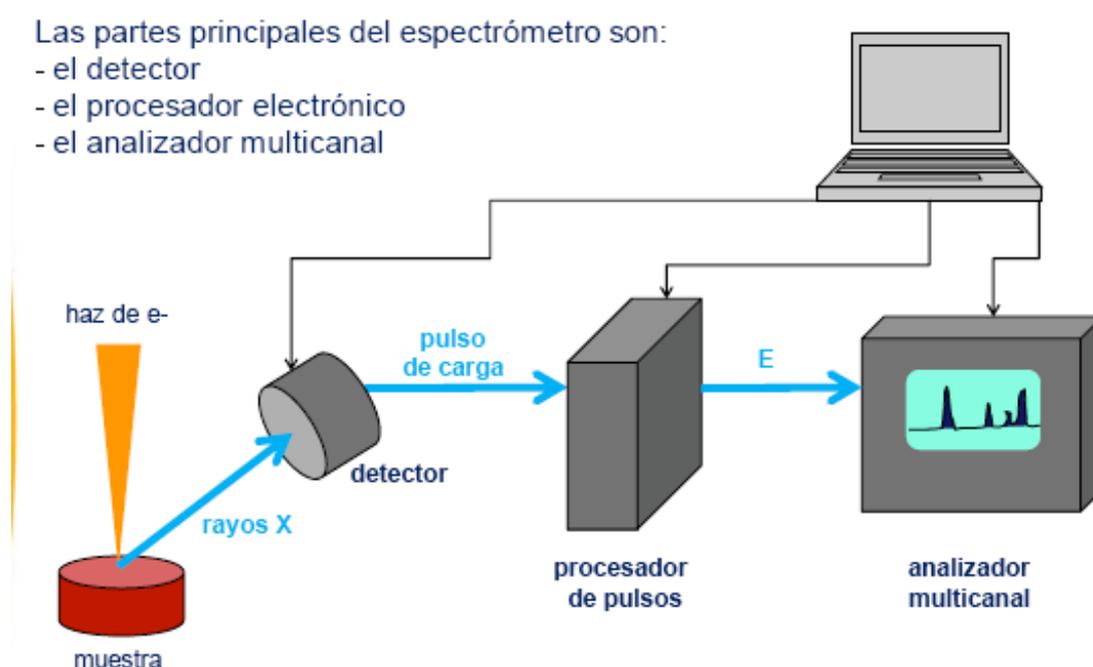
### **3.1.3. Espectroscopía por dispersión de energía de rayos-X (EDS).**

La técnica de EDS permite el análisis de muestras muy pequeñas o de características muy pequeñas de las muestras que por otra técnica no es posible. Consiste en el principio de que cuando sobre una muestra inciden electrones con energía apropiada, se producen rayos x cuya energía y abundancia relativa depende de la composición de la muestra. Este fenómeno se utiliza para analizar el contenido elemental de micro volúmenes (de unos cientos de micras cúbicas) y es lo que se denomina microanálisis. Los rayos-X característicos del átomo que los ha producido proporcionan información química cualitativa y cuantitativa de la zona analizada de la cual proceden. Una de las ventajas de esta técnica es que prácticamente no destruye la muestra, en la mayoría de los casos, y la preparación de la muestra es mínima. Existen dos tipos de microanálisis:

- Por dispersión de longitudes de onda, en el que la emisión de rayos-X se discrimina por la difracción de una serie de cristales analizadores. Tiene la ventaja de conseguirse unos límites de detección más bajos, pero la desventaja de tener que buscar elemento por elemento.
- Por dispersión de energías, en el que la emisión de rayos-X se discrimina electrónicamente. Tiene la ventaja de obtenerse de manera simultánea todo el espectro de elementos, pero la desventaja de unos límites de detección más altos.

Cuando un electrón es arrancado de una capa electrónica interna, por efecto de la interacción de un haz de electrones de alta energía, el resultado es un ión en un estado excitado. A causa de los procesos de relajación o des-excitación, el ión excitado cede

energía para volver a su estado normal o fundamental. El proceso más probable, en la mayoría de los casos, es una serie de transformaciones que tienen como resultado que un electrón de otra capa sea atrapado por una vacante de la capa interna. Cada caída está asociada a la pérdida de una determinada cantidad de energía que es la diferencia de energía entre los dos niveles energéticos comprendidos en el proceso. Esta energía se pone de manifiesto en forma de rayos-X. La energía de la radiación indica inequívocamente el elemento químico del que proviene –de aquí el nombre de emisión característica- para nuestros propósitos de rayos-X característicos.



**Figura 3.3.** Espectrómetro utilizado en las mediciones por EDS.

### 3.1.4. Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis).

La espectrofotometría UV-Visible es una técnica basada en la absorción de radiación UV o visible por parte de las moléculas de un sólido o líquido. Esta absorción provoca transiciones electrónicas desde un orbital molecular de menor energía a uno de mayor energía. En el caso de materiales semiconductores, estos niveles corresponden a estados en la banda de valencia (BV) y estados en la banda de conducción (BC) del material. La variación en longitud de onda (y por tanto de energía) incidente provoca transiciones entre diferentes estados. Esta técnica es muy utilizada para determinar el borde o brecha de absorción (“gap” óptico) de materiales

semiconductores, que en el caso de materiales de “gap” directo (ver Figura 3.4) corresponde a la diferencia entre el mínimo de la BC y el máximo de la BV.

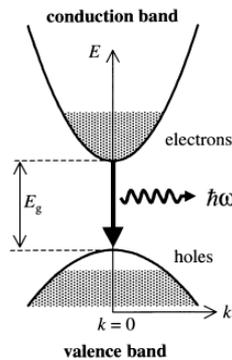


Figura 3.4. Esquema de banda directa.

Sin embargo, en materiales amorfos existen estados localizados (producidos por el desorden en la red) entre la BC y la BV, por lo que la determinación exacta de la brecha o “gap” óptico ( $E_{op}$ ) es más complicada y existen varias definiciones. Las más utilizadas para semiconductores amorfos son:

Brecha de isoabsorción ( $E_{04}$ ): Es un valor obtenido empíricamente, definido como la energía en la cual el coeficiente de absorción  $\alpha(E)$  alcanza el valor  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

Brecha de Tauc: Asume que las reglas de selección se relajan en un semiconductor amorfo, que la probabilidad de transiciones ópticas entre la BV y la BC es independiente de la energía en un intervalo limitado y que las densidades de estados en las bandas son funciones parabólicas de la energía. La brecha de Tauc se obtiene a partir de la Ecuación 3.10. En general, es considerada como la mejor estimación de la brecha óptica en materiales semiconductores amorfos, y en especial los relacionados con silicio.

$$\alpha(E) = B \frac{(E - E_{op})^2}{E} \quad \dots 3.3)$$

Nuevamente  $\alpha(E)$  es el coeficiente de absorción en una energía determinada,  $E_{op}$  es la brecha óptica del material y  $B$  es una constante, llamada pendiente de Tauc, que se relaciona con la distribución de ángulos de los enlaces presentes en el material y es un parámetro estructural [144]. En nuestro caso, se midió la absorción en función de la longitud de onda en el intervalo entre 200 y 600 nm. Después se realizaron gráficas de

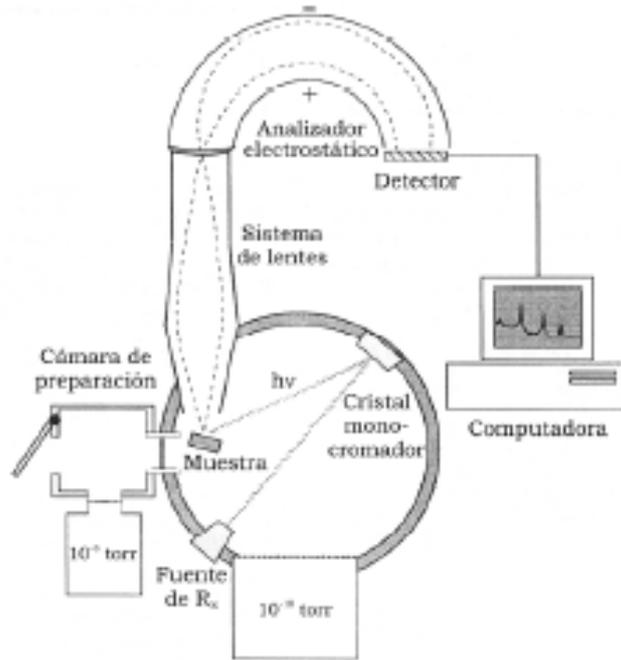
$(\alpha(E) \cdot E)^{1/2}$  vs.  $E$  y se realizó un ajuste lineal a la parte de la gráfica correspondiente al cambio más pronunciado de absorción para obtener el valor de  $E_{op}$  a partir de la intersección de esta línea con el eje de las abscisas.

### 3.1.5 Espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos-X (XPS).

La espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS-*X ray Photoelectron Spectroscopy*) permite realizar el análisis químico de una superficie. Tiene como fundamento el efecto fotoeléctrico donde la luz que incide sobre una superficie provoca que los electrones del material sean expulsados. Cuando la energía incidente es mayor a la energía de enlace del electrón, éste es arrancado de la superficie y obtiene una energía cinética  $E_k$  que puede ser medida. De acuerdo a la Ecuación de Einstein (3.4), la energía de enlace  $E_B$  está dada por:

$$E_B = h\nu - E_k \quad \dots(3.4)$$

Generalmente se usan rayos X característicos de Mg (1253.6 eV) o Al (1486 eV) como fuente de excitación por lo que la energía  $h\nu$  es conocida. Los equipos de XPS requieren de ultra alto vacío ( $\sim 10^{-10}$  Torr) pues los fotoelectrones deben poder moverse de la muestra al detector sin dispersarse para poder medir de manera precisa su energía cinética. Además, se debe evitar la contaminación o degradación de la muestra ya que el análisis abarca una profundidad  $< 10$  nm.



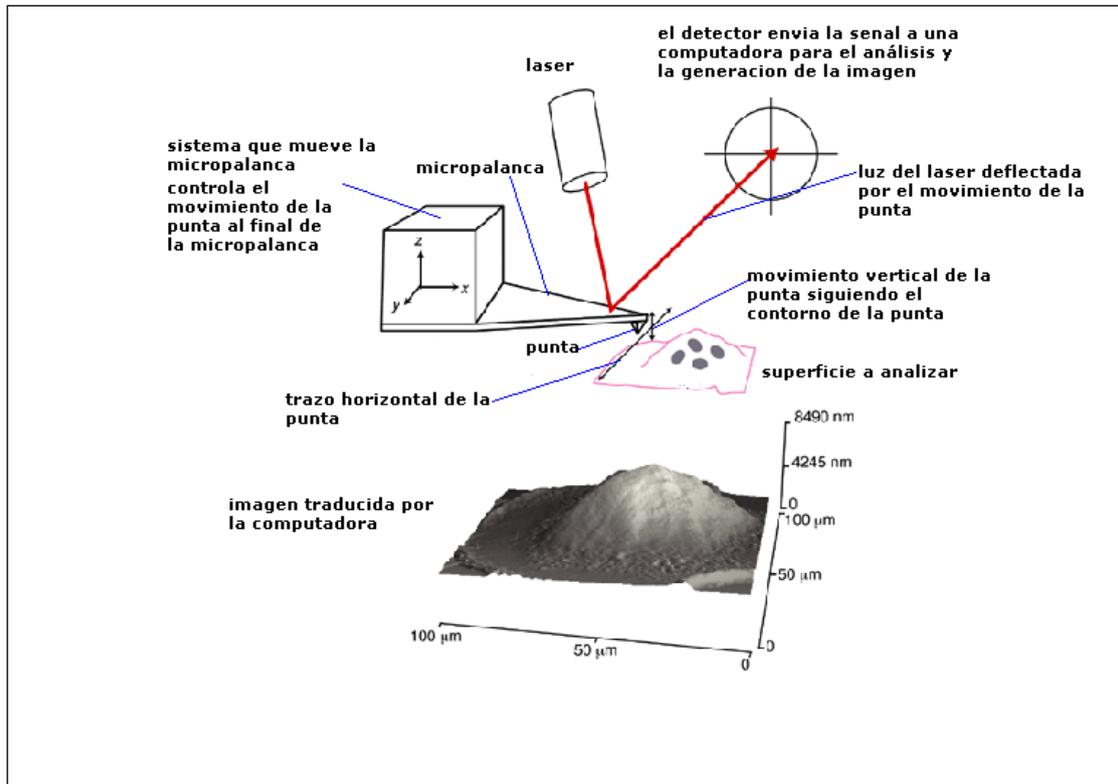
**Figura 3.5** Esquema representativo de un equipo de XPS (Reproducido de [145]).

Para medir la energía cinética de los fotoelectrones se utiliza un analizador de energía. El más común es el analizador electrostático hemisférico que consiste en dos hemisferios de radios  $R_1$  y  $R_2$  (Figura 3.5). Se aplica una diferencia de potencial entre ambos llamada “energía de paso” que es igual a la energía potencial en la línea central entre ambos hemisferios. Típicamente se aplican 5-25 eV para espectros de alta resolución (región pequeña de energía) y 100-200 eV para espectros amplios. Mediante un detector multicanal se puede contar el número de fotoelectrones que llegan con una determinada energía cinética. En este caso se utilizó un equipo marca VG Microtech Multilab ESCA 2000. En un espectro amplio de XPS se pueden observar los picos de fotoemisión que son intensos y angostos ( $\sim 1$  eV) [145]. Éstos permiten identificar los elementos presentes en la superficie ya que la posición de cada pico corresponde a un orbital específico (s, p, d, etc.) de cada elemento de la muestra. Cuando hay superposición de picos, se toma más de uno para identificar el elemento presente. El área del pico es proporcional a la concentración del elemento correspondiente, a la sección transversal de fotoionización (que indica la probabilidad en que la radiación X genere un fotoelectrón a partir de un orbital  $j$  de un elemento  $i$ ), a la longitud de camino libre medio inelástico de los fotoelectrones y a constantes instrumentales. Un conocimiento adecuado de los parámetros anteriormente

mencionados permite realizar un análisis cuantitativo de composición de la superficie analizada. Además, el corrimiento del pico proporciona información sobre el entorno molecular, estado de oxidación, átomos enlazantes, etc. Este análisis se debe realizar mediante un espectro de alta resolución en donde se analice sólo la región entorno al pico de interés. Si se requiere conocer el perfil de concentración de una muestra, se realiza una erosión iónica de la superficie, generalmente con argón, y se obtienen los espectros correspondientes a cada profundidad. En general, el análisis de espectros de XPS es complicado y se necesita un software adecuado para el análisis (identificación y deconvolución de picos, cuantificación, etc.). Asimismo, se requiere conocer en detalle el proceso de erosión iónica en la superficie, así como sus efectos para poder dar una interpretación adecuada (se utilizó un equipo marca Thermo Scientific monochromatic Al K-alpha con fuente de 1486 eV; resolución especial  $\leq 6\text{mm}$  ).

### **3.1.6 Microscopía de fuerza atómica (AFM).**

La microscopía de fuerza atómica (AFM-*Atomic Force Microscopy*) permite “observar” la morfología superficial. En general, un microscopio de AFM consta de una punta montada sobre un “cantilever” que es una lámina de material flexible y reflejante con geometría triangular o rectangular (Figura 3.6) [146]. Un sistema mecánico acerca la punta a la vecindad de la muestra y un “escáner” piezoeléctrico mueve la muestra bajo la punta (o viceversa) en un patrón de barrido. Las interacciones de Van der Waals entre la punta y los átomos de la superficie causan que el cantilever se flexione. Un detector sensible a la posición mide la deflexión del cantilever durante el barrido. Mediante un sistema de cómputo se controla el escáner y se convierten las deflexiones medidas en un mapa de la topografía de la superficie. Las imágenes de AFM de este trabajo se obtuvieron en un equipo Jeol JSPM-4210 con puntas de silicio MikroMasch NSC15 de radio de curvatura  $< 10\text{nm}$  y en los casos de alta resolución se utilizaron puntas con radio de curvatura  $\sim 1\text{nm}$  (MikroMasch DP15/HI'RES/AIBS/15). Las imágenes fueron procesadas y medidas mediante el software WinSPM Version 407 (.22), © 1989–1999.



**Figura 3.6** Esquema representativo de un microscopio de AFM (Reproducido de [146]).

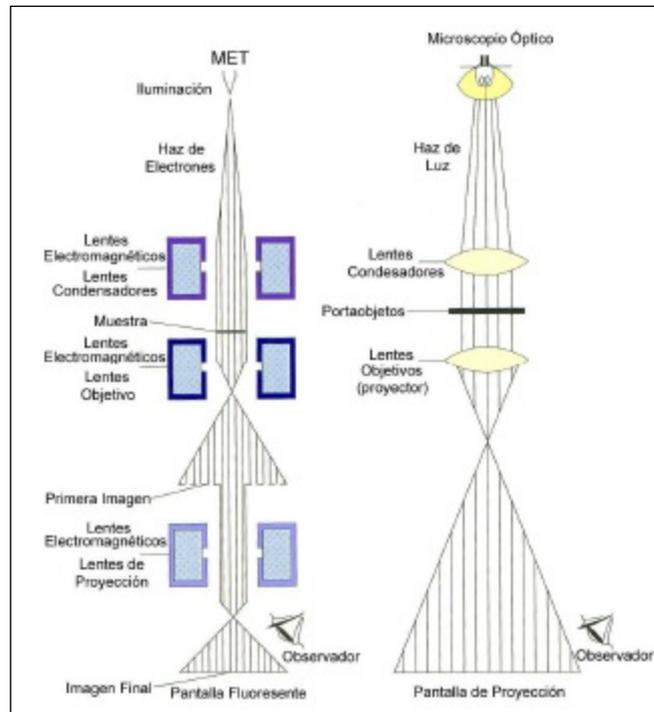
### 3.1.7 Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM).

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM-*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) permite medir el tamaño y densidad de los nanocúmulos de silicio embebidos en la película de nitruro de silicio. Asimismo, se puede determinar si su estructura es cristalina o amorfa. Su principio de funcionamiento es muy similar al de un microscopio óptico (Figura 3.7), pero en lugar de utilizar un haz de luz, se usa un haz de electrones para visualizar escalas muy pequeñas. El límite de resolución  $s$  de un microscopio está descrito mediante la ecuación 3.5:

$$S = \frac{0.61 \cdot \lambda}{NA} \quad \dots 3.5)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los electrones del haz y  $NA$  es la apertura numérica. En un microscopio electrónico  $NA$  es del orden de 0.01 debido a la imperfección de las lentes electromagnéticas [147]. La longitud de onda de los electrones depende del voltaje de aceleración con que opera el microscopio. Los microscopios electrónicos de transmisión operan con voltajes desde 100kV hasta 1MV. A los microscopios que

suministran la energía necesaria para llegar a resoluciones que permitan observar el arreglo atómico de un material se les conoce como microscopios electrónicos de alta resolución [148].



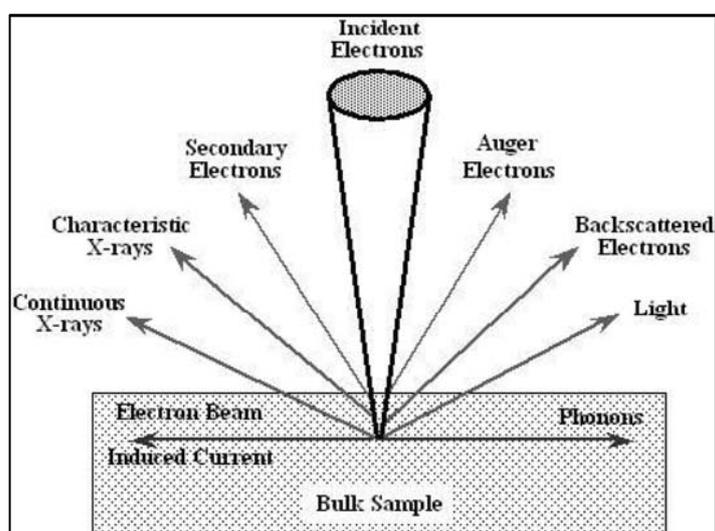
**Figura 3.7** Comparación entre los sistemas de lentes de un microscopio electrónico de transmisión (izquierda) y un microscopio óptico (derecha).

### 3.1.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM-*Scanning Electron Microscopy*) permite observar la morfología superficial y la microestructura de los materiales. A diferencia de la microscopía electrónica de transmisión, los voltajes de aceleración en este caso se encuentran entre 5 y 30 kV. El arreglo de un microscopio electrónico de barrido permite dirigir el haz de electrones verticalmente a través de una columna. Luego pasa a través de un conjunto de lentes magnéticas llamadas condensadoras donde es reducido hasta un diámetro de 2-10 nm. Las lentes objetivo enfocan y dirigen el haz hacia un punto de la superficie de la muestra. En este caso la resolución está limitada por el diámetro del haz de electrones. Cuando el haz de electrones interactúa con el material se producen varias señales (Figura 3.8) que se registran en diferentes detectores. Unas bobinas de barrido mueven el haz de electrones sobre toda la superficie a observar. Las señales de electrones secundarios o de electrones

retrodispersados correspondientes a cada punto son enviadas a un monitor produciendo una imagen clara de la topografía de la muestra.

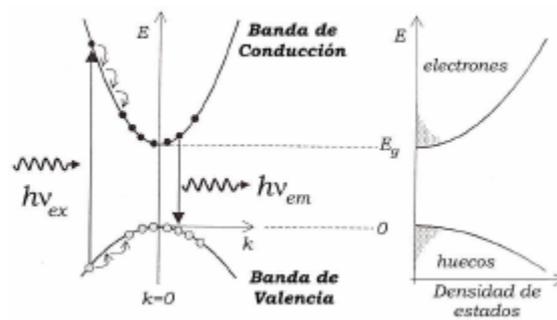
A pesar de que el equipo de SEM puede caracterizar la cubierta de una membrana celular suspendida sobre un nano-hueco, es una técnica bidimensional que no puede discriminar entre una membrana celular suspendida y una pila de celdas asentadas sobre la superficie del dióxido de hafnio. La habilidad de la confocal de seccionar tridimensionalmente tiene un papel fundamental aquí: monitoreando la dependencia con la altura de la intensidad fluorescente provoca un perfil profundo de material celular fluorescente, distinguiendo fácilmente a membranas celulares suspendidas de 50 nm de lado.



**Figura 3.8** Distintas señales producidas mediante la interacción de un haz de electrones con la superficie de un material.

### 3.1.9 Espectroscopía Fotoluminiscente (PL).

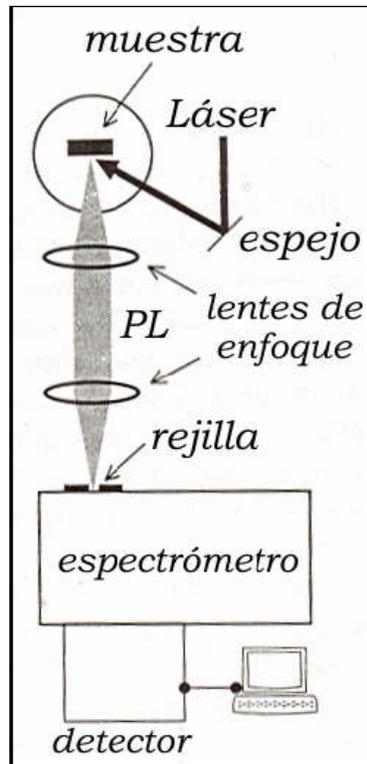
Los átomos de un material pueden emitir luz espontáneamente cuando sus electrones decaen desde un estado excitado a otro de menor energía. A este proceso se le llama luminiscencia. La fotoluminiscencia (PL-*Photoluminescence*) es el proceso de emisión de luz que se observa en un material después de haber absorbido fotones de mayor energía. La generación de luz por luminiscencia está íntimamente ligada a los mecanismos de relajación inherentes al material de estudio.



**Figura 3.9** Esquema correspondiente a un proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de brecha directa. (Reproducido de [116]).

En la figura 3.9 se muestra una representación esquemática de un proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de brecha directa. Los fotones de excitación provienen de una fuente luminosa, generalmente un láser o lámpara. Esto inyecta electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Para que esto sea posible, la energía de los fotones de excitación debe ser mayor a la brecha prohibida ( $E_g$ ) del semiconductor estudiado. Los electrones inicialmente son inyectados a un estado superior en la banda de conducción y casi inmediatamente pierden energía emitiendo fonones de una determinada energía y momento que satisfacen las leyes de conservación. Este proceso ocurre muy rápidamente en un sólido ( $\sim 10^{-13}$  s) en comparación con los tiempos de recombinación radiativa ( $\sim 10^{-9}$  s), hasta que los electrones alcanzan el mínimo en la banda de conducción (BC). El proceso inverso ocurre con los huecos en la banda de valencia (BV). El electrón sólo puede pasar de la BC a la BV emitiendo un fotón cuando existe un estado desocupado en la banda de valencia. Esto produce distribuciones térmicas de electrones y huecos en los bordes de las bandas lo cual induce una distribución de energías de emisión alrededor de  $E_g$ . Sin embargo, el proceso de recombinación de electrones y huecos puede involucrar también estados discretos en medio de la brecha prohibida introducidos por defectos y/o la emisión de fonones o electrones Auger. El dispositivo experimental que se utiliza para la espectroscopía de fotoluminiscencia está esquematizado en la Figura 3.10. La muestra es iluminada por un láser o lámpara intensa. La energía de excitación debe ser superior a  $E_g$  para inducir la emisión. La luminiscencia se produce a menor energía y en todas direcciones. Una porción de la luz emitida se enfoca mediante un sistema de lentes hacia la entrada de un

espectrómetro. El espectro se registra midiendo la intensidad emitida en cada longitud de onda con un detector que generalmente consiste en un tubo foto-multiplicador.



**Figura 3.10** Esquema del dispositivo experimental utilizado para medir espectros de fotoluminiscencia. (Reproducido de [119]).

En nuestro caso, las fuentes de excitación fueron un láser de Ar con  $\lambda=488.0$  nm a una potencia de excitación de 20 mW, o bien, un láser de He-Cd con  $\lambda= 325$  nm a una potencia de 10 mW. La radiación emitida por la muestra se enfocó hacia la entrada de un monocromador doble marca 1403-SPEX. La detección se realizó mediante un foto-multiplicador RCA-C31034 enfriado termoeléctricamente acoplado a un contador de fotones. Todos los espectros son corregidos automáticamente para eliminar las contribuciones atribuidas al dispositivo de medición.

### 3.4 Procedimiento experimental

#### i) Limpieza de Substratos

Como primer paso, las obleas de silicio se clivaron para obtener pequeños pedazos (de alrededor de  $1 \text{ cm}^2$ ) de la oblea, realizando esto con mucho cuidado, y siguiendo los planos naturales de corte del material. En el caso de las muestras de cuarzo, se cortó en cuatro partes usando un cortador de punta de diamante.

Posteriormente, a ambas clases de substratos se les practicó el procedimiento de limpieza estándar correspondiente a cada uno, el cual consiste de manera general, de un ataque químico con diferentes sustancias; tricloroetileno, acetona y 2-propanol, para los substratos de cuarzo; además de los tres anteriores, HF al 5%, y agua desionizada para la limpieza de los substratos de Si.

#### ii) Depósito de películas delgadas

Para depositar las películas delgadas de  $\text{HfO}_2$  intrínsecas se preparó una solución líquida a una concentración molar de 0.035M de acetyl acetato de hafnio [ $\text{Hf}(\text{acac})_3$ ], diluida en dimetilformamida. Para depositar películas delgadas de  $\text{HfO}_2$  impurificadas con iones de tierras raras, se preparó una solución con las mismas características que la anterior para añadir cada uno de los reactivos precursores de las tres tierras raras utilizadas, con la correspondiente concentración de las mismas: acetyl acetato de Europio al 5% [ $\text{Eu}(\text{acac})_3$ ]; acetyl acetato de Terbio al 5% [ $\text{Tb}(\text{acac})_3$ ]; acetyl acetato de Tulio [ $\text{Tm}(\text{acac})_3$ ]. Tales películas delgadas fueron depositadas modificando la temperatura del substrato de silicio, así como el tiempo de depósito; el flujo de aire extra seco, el cual funciona como gas de arrastre para el aerosol de los reactivos en solución acuosa fue de 10 litros por minuto (LPM). La configuración del sistema multicapa obtenido se muestra en la figura 3.11. La distancia de la boquilla al substrato se mantuvo a un valor fijo de 2 cm.

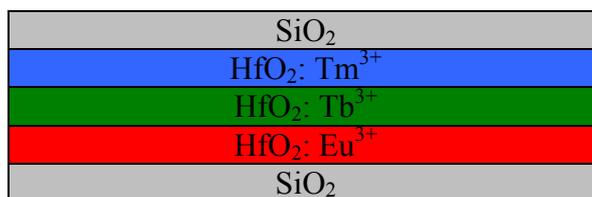


Figura 3.11. Arreglo esquemático de las estructuras multicapas.

Como se muestra en el arreglo esquemático anterior (fig. 3.15), se depositaron películas delgadas de 50 nm de espesor de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) sobre el sustrato, y sobre la última película delgada (de  $\text{HfO}_2: \text{Tm}^{3+}$ ). Las condiciones de depósito para estas películas fueron las siguientes: La solución precursora usada fue de tetraetilortosilicato ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ ); a una temperatura de 350 °C, durante 20 segundos; con flujos de los gases de 5 (LPM) para el nitrógeno de alta pureza ( $\text{N}_2$ ), y 15 LPM de ozono ( $\text{O}_3$ ).

Las películas delgadas intrínsecas y aquellas impurificadas con  $\text{Dy}^{3+}$  fueron depositadas sobre sustratos de vidrio Corning 7059. Los reactivos precursores utilizados fueron:  $\text{HfCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (98%) y  $\text{DyCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  (99%) de la marca Alfa-Aesar, disueltas en agua desionizada a una concentración molar de 0.05M. La temperatura del sustrato ( $T_s$ ) durante el depósito se controló dentro del rango de los 300 °C a los 600 °C en pasos de 100 °C. Se utilizó aire filtrado a un flujo de arrastre de 10L/min. La concentración del impurificante  $\text{DyCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  en la solución tuvo valores en el rango de 0 a 20% en relación con el contenido de hafnio. Los tiempos de depósito se ajustó a los 10 min., con el fin de obtener espesores similares en todas las películas (aproximadamente de  $10 \pm 0.03 \mu\text{m}$ ).

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS

---

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones estructurales y ópticas de los sistemas multicapas de dióxido de hafnio impurificadas con iones trivalentes de tierras raras (europio, terbio y tulio).

Como primera parte, se presentan los resultados correspondientes a la caracterización estructural.

#### 4.1 Perfilometría.

Las pruebas de perfilometría permitió obtener los espesores de las diferentes muestras depositadas a diferentes tiempos de depósito. En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos. Como se puede observar, el espesor de las películas delgadas es una función lineal del tiempo de depósito; sin embargo, la tasa de depósito aumenta al aumentar la temperatura. Este hecho puede ser explicado en términos del número y la velocidad de las reacciones químicas de las gotas de la solución cuando alcanzan la superficie del sustrato.

Tiempo (min) / Temperatura (°C)	400	450	500	550
0.5	20 nm	25 nm	27 nm	28 nm
1	42 nm	47 nm	53 nm	55 nm
2	107 nm	114 nm	117 nm	129 nm
5	230 nm	234 nm	245 nm	255 nm
10	492 nm	494 nm	501 nm	505 nm

**Tabla 4.1.** Espesores de las películas delgadas obtenidos en función del tiempo y de la temperatura de depósito.

#### 4.2 Elipsometría.

Mediante esta técnica, se pudo confirmar el valor de los espesores previamente mostrados por la perfilometría, y se pudo obtener además, el índice de refracción de las diferentes capas que conforman la guía de onda, resultando ser de 2.1 para todas las películas.

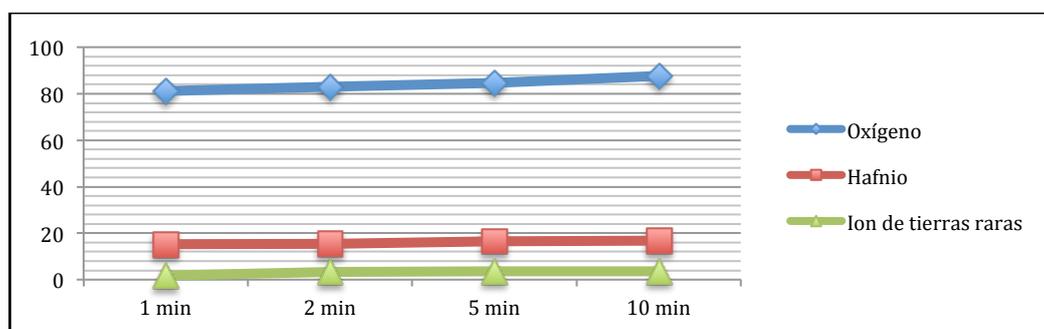
#### 4.3 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos-X (EDS).

Mediante esta técnica se obtuvo la composición (en porcentaje de concentración atómico) de las películas delgadas. En la tabla 4.2, se presenta la composición característica de las películas de HfO<sub>2</sub> impurificadas con los iones de las tierras raras.

Elemento	% Atómico
Oxígeno	81.17
Hafnio	15.49
Tulio	3.33
Europio	0.99
Terbio	1.77

**Tabla 4.2.** La incorporación de los diferentes iones de tierras raras están presente en todas las muestras, y el tiempo de deposición parece no afectar significativamente al porcentaje atómico.

Comparativamente, la figura 4.1 muestra el comportamiento de los elementos presenta en muestras de películas delgadas, para cuatro tiempos diferentes de depósito. La incorporación de O<sub>2</sub> mayor con un incremento de tiempo de deposición, es debido principalmente a las capas de HfO<sub>2</sub> y a las películas inferior y superior de SiO<sub>2</sub>.



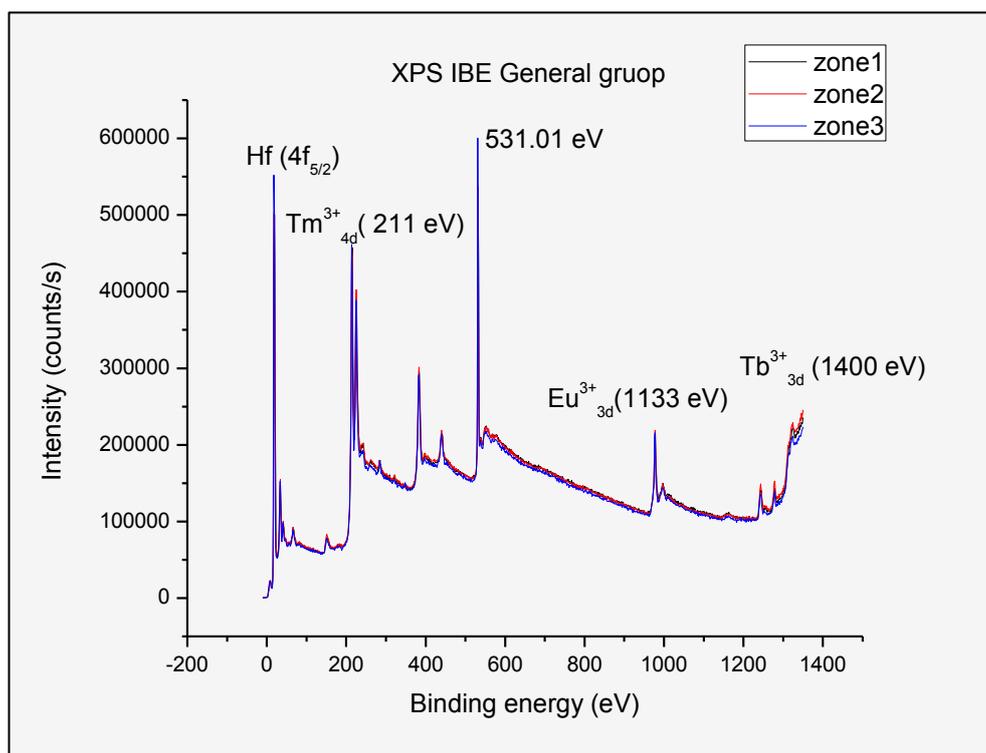
**Figura 4.1.** Composición general de películas delgadas de HfO<sub>2</sub> co-impurificadas con iones de tierras raras trivalentes (TR<sup>3+</sup>).

#### 4.4 Espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos-X (XPS).

La figura 4.2 presenta los espectros de la estructura de capas múltiples, con las especies de oxidación formadas en la muestra. Los picos de iones de tierra raras (Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup>) fueron obtenidos en función de la energía de amarre con el Hafnio y algunos con ozono (O<sub>3</sub>); el pico de 531,01 eV (con más intensidad) corresponde a la Eu<sup>+2</sup><sub>3d</sub>O<sub>3</sub> especie de oxidación; también se encuentra en 530. Las energías de 14 eV y 531,39 eV, corresponden a las especies de oxidación de los enlaces Tm<sub>4d</sub>-HfO<sub>2</sub>. Estas medidas fueron tomadas en diferentes zonas de las películas delgadas (zona 1, zona 2 y zona 3), mostrando una buena homogeneidad en la formación de especies de oxidación en las muestras. Estos resultados y los obtenidos por EDS, confirman una química homogénea en todas las muestras a varios parámetros de depósito (tiempo de depósito, % de concentración de impurificante y temperatura de sustrato).

La formación de enlaces Hf-O-Si correspondientes a energías de 17,17 eV y 18,93 eV, parece ratificar que en la interfase entre las películas delgadas HfO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> existe

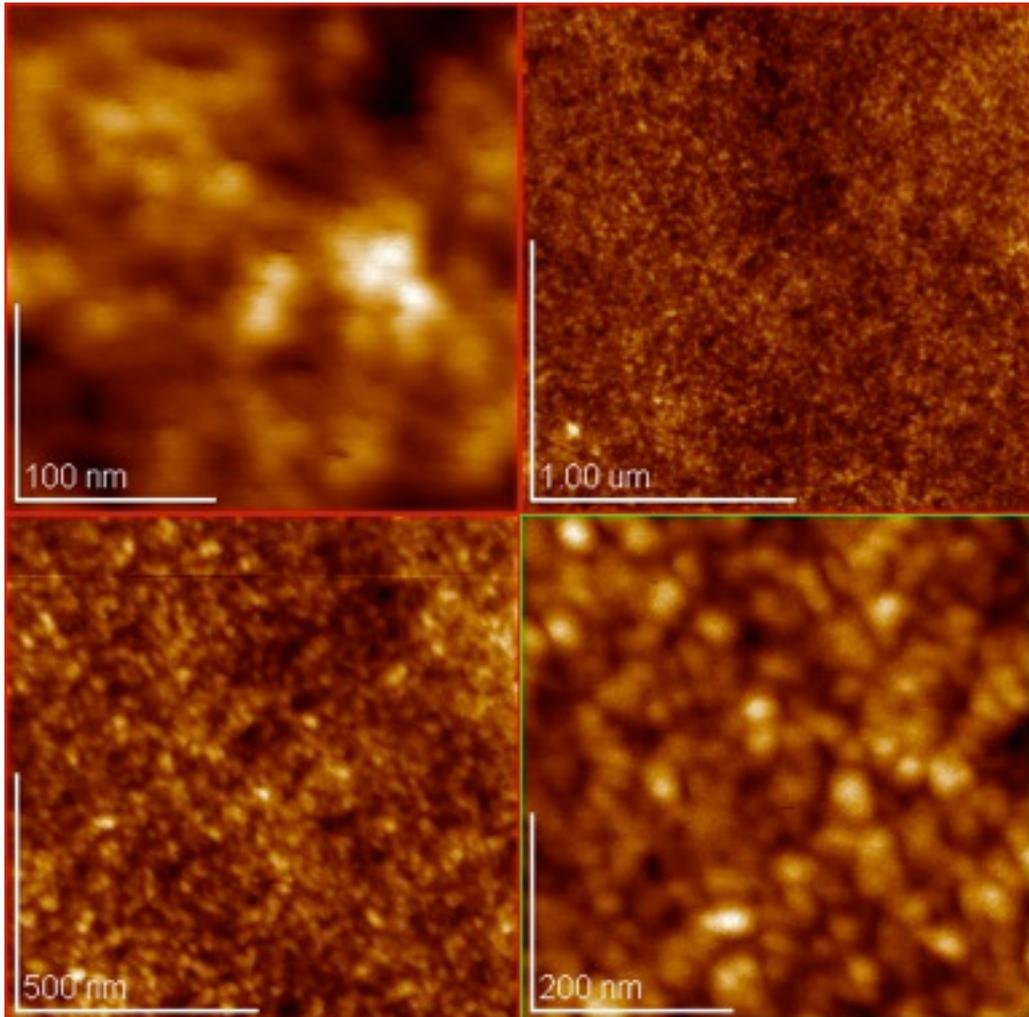
una interacción de estos elementos y presumiblemente mejoran la estabilidad química y la buena calidad de la interfase de las muestras.



**Figura 4.2.** Los espectros XPS muestran las especies principales de oxidación presentes en las películas delgadas. Las especies dominantes corresponden a los elementos Hf y el O<sub>2</sub> (Hf4<sub>f5/2</sub>, O1s), así como la formación de especies de oxidación Hf-O-Si en 17,17 eV y 18,93 eV.

#### 4.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM).

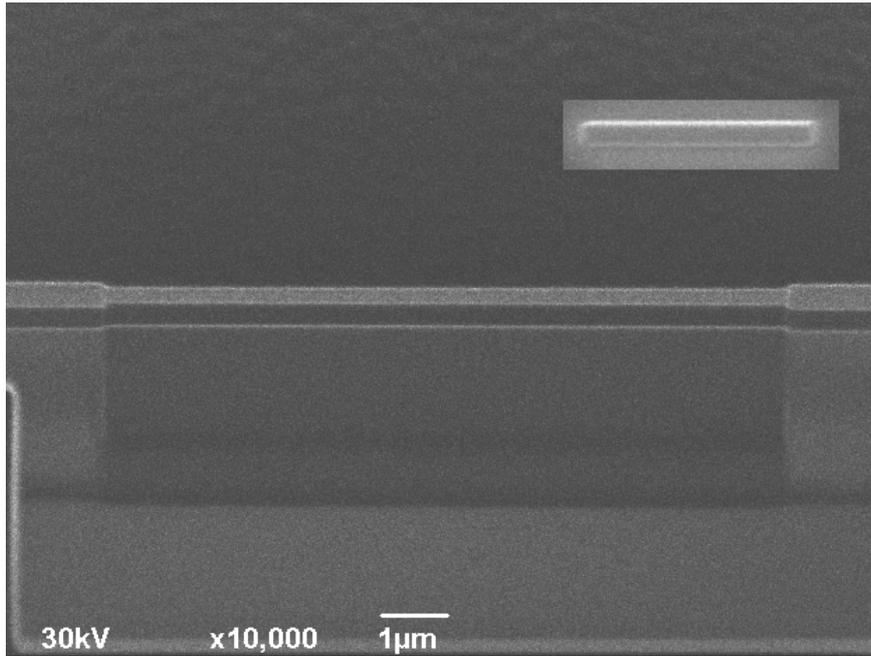
La homogeneidad de la superficie observada por las mediciones de AFM, apoya los resultados de XPS. En la figura 4.3, presentamos un ejemplo de una superficie de HfO<sub>2</sub> película delgada de alrededor de 544 Å de espesor. La incorporación de impurificante no afecta la rugosidad superficial (rms: 15.3 Å, media: 5.68 Å). El análisis superficial fue de 100.1 μ<sup>2</sup>; para películas delgadas depositadas sobre un sustrato a 550°C de temperatura, durante 1 minuto, como condiciones de depósito.



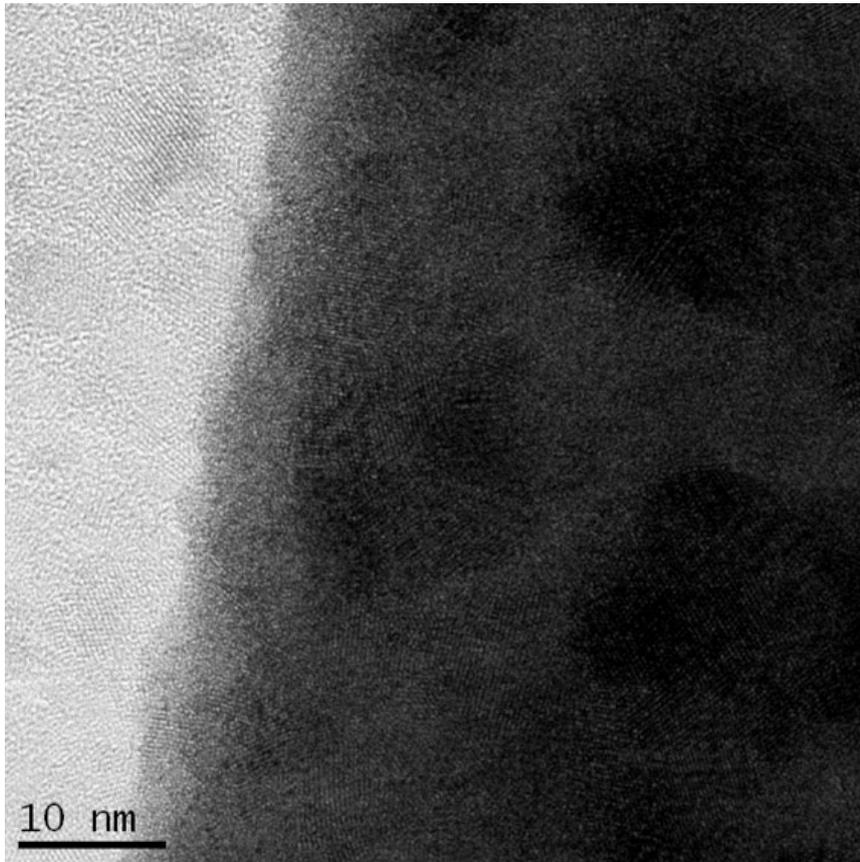
**Figura. 4.3.** Imagen AFM de una película de  $\text{HfO}_2: \text{Eu}^{3+}: \text{Tb}^{3+}: \text{Tm}^{3+}$ .

#### **4.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).**

Para realizar mediciones transversales de las estructuras multicapa, se procedió a devastar las muestras mediante la técnica de Micromaquinado asistido por un Haz de Iones Focalizado (*FIB* por sus siglas en inglés), con un equipo JEOL JEM-9320FIB. La figura 4.4 muestra una imagen lateral representativa del sistema multicapa, de 500nm de espesor por capa, depositada a 500 °C. En la imagen superior izquierda (insertada en la misma figura) se muestra una vista superior de la zona seleccionada para su desvaste al inicio del proceso.



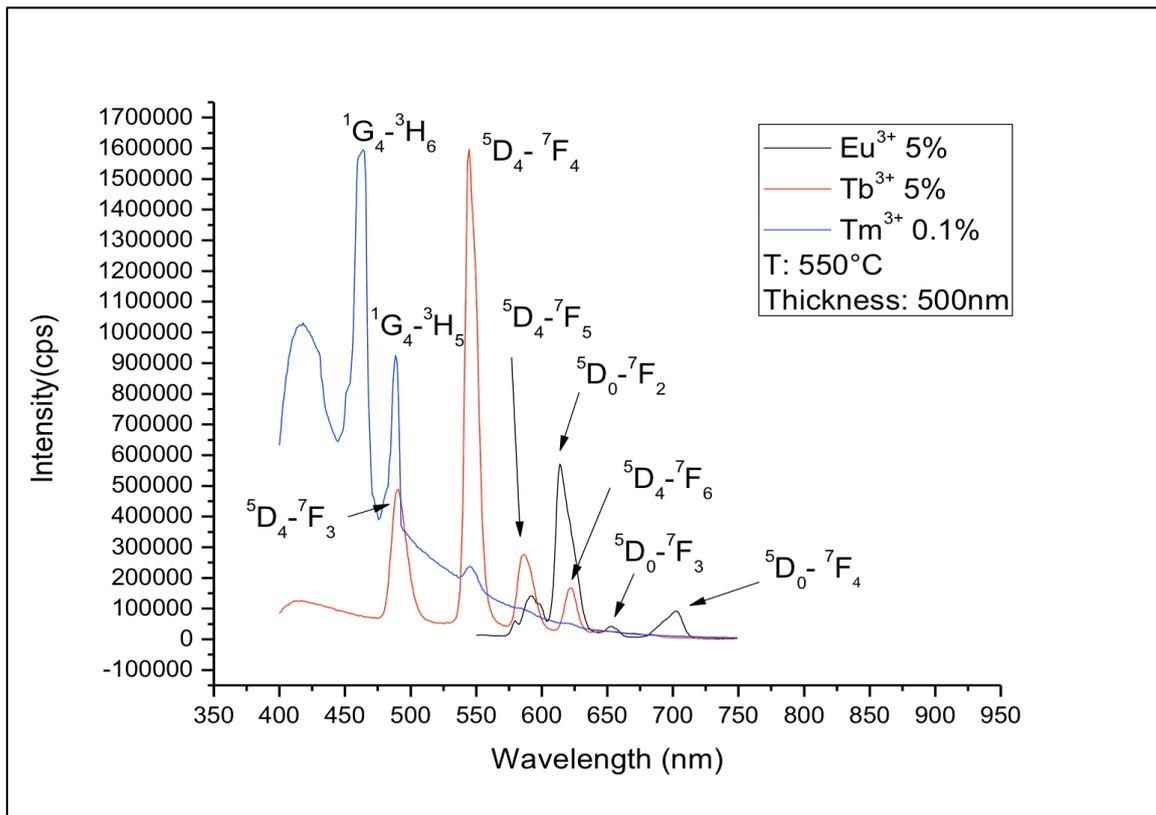
**Figura 4.4.** Imagen obtenida mediante el proceso de desgaste FIB; donde se observan las diferentes capas que forman el sistema multicapa. En el inserto de la esquina superior derecha se muestra una vista superior de la zona a devastar que es de alrededor de  $2\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ .



**Figura 4.5.** Imagen de HRTEM en la cual se muestra la interfase entre la capa superior de  $\text{SiO}_2$  y la película superior de  $\text{HfO}_2:\text{Tm}^{3+}$ .

#### 4.7 Espectroscopía Fotoluminiscente (PL).

La figura 4.6 muestra los espectros de la emisión PL de las muestras obtenidas, a condiciones específicas (% de concentración de dopante, temperatura del sustrato y el tiempo de deposición). La longitud de onda de excitación para cada uno de los dopante fue: 251 nm (para  $\text{Eu}^{3+}$ ), 291 nm (para  $\text{Tb}^{3+}$ ) y 395 nm (para  $\text{Tm}^{3+}$ ). En los espectros, puede ser visto las principales cumbres de PL de cada una de las transiciones electrónicas de los iones trivalentes de tierras raras:  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$  (700 nm),  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_3$  (650 nm),  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  (620 nm) debido a la excitación en UV emitiendo un rojo intenso para  $\text{Eu}^{3+}$ ; la emisión de pico más intensa ( ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ ) se ve afectado por un mecanismo de dipolo eléctrico y puede ser atribuido al hecho de que los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  están ubicados en sitios con falta de simetría de inversión.



**Figura. 4.6.** Espectro de emisión PL de una muestra de multicapas delgadas depositada a 550 °C, de 500 nm de espesor.

Se observa la presencia de los picos de emisión característicos de los iones de  $\text{Tb}^{3+}$ :  ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_6$  (624 nm),  ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_5$  (589 nm),  ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_4$  (550 nm) y  ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_3$  (490 nm) de los cuales la banda centrada en 550 nm (verde) correspondiente a la transición  ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_4$  es la más intensa. Así mismo, se encuentran las transiciones  ${}^1\text{G}_4 - {}^3\text{H}_5$  (478 nm) y  ${}^1\text{G}_4 - {}^3\text{H}_6$  (468 nm), para el  $\text{Tm}^{3+}$ ; en este caso, la emisión azul correspondiente a la transición en 478nm fue la más intensa, aunque también se observa una débil emisión verde en 550 nm. La menor intensidad relativa a los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  parece deberse a la orden de síntesis, es decir, la película delgada de  $\text{HfO}_2: \text{Eu}^{3+}$ , fue la primera en ser depositada; y en el caso de las películas delgadas  $\text{HfO}_2: \text{Tb}^{3+}$  y  $\text{HfO}_2: \text{Tm}^{3+}$ , la mayor intensidad obtenida es debida presumiblemente a una mejor incorporación de los iones de estas dos tierras raras.

## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES

---

En el presente trabajo se han alcanzado los objetivos planteados al inicio de este proyecto. Como objetivos generales se logró lo siguiente:

- Realizar una extensa revisión del estado del arte en el cual se inserta este trabajo, con el fin de determinar los alcances, las metas y asegurar que se contribuyó a ampliar el conocimiento que se tiene de los materiales compuestos por óxidos metálicos.
- Dominar la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, con el fin de poder sintetizar películas delgadas nanométricas de  $\text{HfO}_2$  impurificadas con iones trivalentes de tierras raras; en particular, de los elementos Eu, Tb, y Tm.
- Producir sistemas multicapa, modificando los distintos parámetros de depósito para obtener aquéllos que presenten las mejores propiedades estructurales y ópticas.
- Conocer y utilizar las técnicas adecuadas para caracterizar el material, y obtener sus propiedades físicas y químicas; en particular aquéllas que permitieron confirmar la obtención de la composición deseada de las películas delgadas de  $\text{HfO}_2$ , la presencia de los elementos de tierras raras, y la fase de la estructura; índice de refracción, espesores, y respuesta fotoluminiscente.

Como objetivos particulares se lograron los siguientes:

- Se obtuvieron sistemas multicapas, a base de películas delgadas de  $\text{HfO}_2$  impurificadas con iones trivalentes de Eu, Tb, y Tm, de diferentes espesores y porcentajes de impurificante.
- Se obtuvo el índice de refracción ( $n = 2.1$ ) característico de las películas delgadas de  $\text{HfO}_2$ , el cual no se modificó con la incorporación de los iones de las tierras raras.

- Se confirmó el espesor de las películas delgadas mediante las técnicas de perfilometría, elipsometría, y Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.
- Se logró determinar las condiciones de depósito más adecuadas para obtener las mejores propiedades estructurales y ópticas.
- Se obtuvieron los espectros de respuesta fotoluminiscente de cada película delgada –según el ión presente en la película-, así como del sistema multicapa en su conjunto, para diferentes parámetros de depósito.

Hemos demostrado que mediante el uso de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico es posible obtener películas delgadas de buena calidad (homogéneas, con interfaces de baja rugosidad, estabilidad química) y una adecuada emisión de PL, que formen parte de un sistema multicapa, el cual puede ser utilizado en dispositivos optoelectrónicos. Las ventajas de esta técnica permiten obtener de manera relativamente sencilla y a bajo costo estructuras multicapas de HfO<sub>2</sub> co-impurificadas con iones trivalentes de tierras raras. Las películas delgadas tienen una buena adherencia al sustrato Si. Las mediciones de XPS demostraron la incorporación de los impurificantes a la matriz de HfO<sub>2</sub>. La fuerte emisión simultáneamente en rojo, verde y azul confirman que HfO<sub>2</sub> es un excelente anfitrión de estos elementos como centros activos para mejorar la emisión fotoluminiscente. Estos resultados fueron obtenidos a un 5%, 5% y 0.1% de concentración de Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup> respectivamente; a mayor concentración observamos el fenómeno de “quenching”, es decir, la respuesta PL disminuyó. El efecto de la temperatura del sustrato en la estructura de la película, mostró que a 350 °C, la película era amorfa, mientras que para cerca de los 550 °C, se obtuvieron estructuras cristalinas, que mejoró la respuesta fotoluminiscente de las películas. Basado en su respuesta de emisión de fotoluminiscencia, esta estructura multicapa es un excelente emisor de longitudes de onda en el rojo, verde y azul, y tal vez un buen candidato para ser utilizado como modulador de luz.

## REFERENCIAS

---

- [1] H.W. Leverenz, "An introduction to luminescence of solids", Dover, Nueva York (1968).
- [2] N. Monardes, "Historia medicinal de las cosas que se traen de nuestras Indias Occidentales", Casa de Fernando Díaz, Sevilla (1580).
- [3] S. Shionoya, "Introduction to the handbook", En: "Phosphor Handbook" (editado por S. Shionoya y W.M. Yen), CRC, Boca Raton, EE.UU. (1999).
- [4] S. Nagabhushana, N. Sathyanarayana. Lasers and Optical Instrumentation, I. K. International Publishing House Pvt. Ltd. págs 1 – 4, 2010.
- [5] R. A. Soref, Silicon-Based Optoelectronics, Proceedings of the IEEE, **81**, 1687 (1993).
- [6] H Zimmermann, Integrated Silicon Optoelectronics, (Springer-Verlag, Germany 2000).
- [7] N. Anscombe, Seeking a Silicon Laser, Photonics Spectra, **62** (2003).
- [8] The Causes of Color, Kurt Nassau, Scientific American, 1980.
- [9] Y. Jestin, N.D. Afify, C. Armellini, S.N.B. Bhatka, B. Boulard, A. Chiappini, A. Chiasera, G. Dalba, C. Duverger, M. Ferrari<sup>a</sup> M. Mattarelli, M. Montagna, E. Moser, G. Nunzi Conti, S. Pelli, G.C. Righini, F. Rocca, C. Tosello, K.C. Vishunubhatla, L. Zamperdri, Er<sup>3+</sup>-Activated silica-hafnia glass-ceramics planar waveguides, Proc. SPIE 6183, Integrated Optics, Silicon Photonics, and Photonic Integrated Circuits, 6183 (2006).
- [10] M.F. Al-Kuhaili, Optical properties of hafnium oxide thin films and their application in energy efficient windiws, Optical Materials. Vol. 27 (**2004**), pp. 383-387.
- [11] Martin Jerman, Zhaohui Qiao, and Dieter Mergel. Refractive index of thin films of SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and HfO<sub>2</sub> as a function of the film's mass density, Applied Optics, vol. 44, issue 15, 3006-3012 (**2005**)
- [12] R Garg, D. Misra, P. K. Swain, Ge MOS capacitors with thermally evaporated HfO<sub>2</sub> as gate dielectric, J. of the Electrochemical Society. **2005**
- [13] S. M. Sze, VLSI Technology, (McGraw-Hill, USA, 1983).
- [14] Hiroshi Nakagawa, Akio Ohta, hideki Murakami, Seiichiro Higashi, Seiichi Miyazaki, Photoemission study of HfO<sub>2</sub> / Ge (100) stacked structures, Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University, Kagamiyama 1-3-1, Higashi Hiroshima 739-853, Japan. **2006**.

- [15] Akio Ohta, Daisuke Kanme, Hideki Murakami, Seiichiro Higashi, Seiichi Miyazaki. Characterization of interfacial reaction and chemical bonding features of LaOx/HfO<sub>2</sub> stack structure formed on thermally-grown SiO<sub>2</sub>/Si(100), *Journal Microelectronic Engineering*, vol. 86, issue 7-9, july **2009**. Elsevier Science Ltd. Oxford, U.K.
- [16] Fernando A. Sigoli, Rogéria R. Goncalves, Andrea S. S. de Camargo, Luiz A. O. Nunes, Younes Messaddeq, Sidney J. L. Ribeiro, Preparation and characterization of erbium and ytterbium co-doped sol-gel SiO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> films for planar waveguides. *Optical Materials* **2007**.
- [17] Chaofeng Zhu, André Monteil, Mohamed Ei-Jouad, Nathalie Gaumer, Stephane Chaussedent, Effect of compositional variation optical and structure properties of europium-doped SiO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> glasses. *Optics Letters* 34 (23), (2009).
- [18] Jie Ni, Zheng-cao Li, and Zheng-jun Zhang, Influence of deposition temperature on the structure and optical properties of HfO<sub>2</sub> thin films, *Frontiers of Materials Science in China*; volume 2, number 4; 381-385 (**2008**)
- [19] L Minati *et al*; Study of HfO<sub>2</sub> thin films prepared by electron beam evaporation, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 015408. **2009**.
- [20] U. Fisher, T. Zinke, P. Petermann, Integrated Optical Waveguide Switches in SOI, *Proceedings of the IEEE, International SOI conference*, 141 (1995).
- [21] F.H.M. Cavalcante, M.R. Gomes, A.W. Carbonari, L.F.D. Pereira, D.A. Rossetto, M.S. Costa, L.M. Redondo, J Mestnik-Filho, R.N. Saxena, J. C. Soares. Characterization of nanostructured HfO<sub>2</sub> films using perturbed angular correlation (PAC) technique, *Springer Science* **2010**.
- [22] R.K. Nahar, Vikram Singh, Hafnium oxide thin films for VLSI technology, *Microelectronics International*, vol. 27, issue (2), pp. 93-97, **2010**.
- [23] L. Khomenkova, X. Portier, F Gourbilleau; B.S. Sahu, A. Slaoul, Towards stable HfO<sub>2</sub>-based materials for non-volatile memory application, *ECS Transactions*; 50(4):21, 10/2012.
- [24] C. E. Curtis, L. M. Doney and J. R. Johnson, Some Properties of Hafnium Oxide, Hafnium Silicate, Calcium Hafnate, and Hafnium Carbide, *J. Of the American Ceramic Society*, 37: 458–465, 1954.
- [25] W. L. Scopel, Antônio J. R. da Silva, W. Orellana, and A. Fazzio, Comparative study of defect energetics in HfO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>, *Condensed Matter Materials Science*, 2003.
- [26] Juan Bisquert, Francisco Fabregat-Santiago, Iván Mora-Seroá, Germá Garcia-Belmonte, Eva M. Barea, Emilio Palomares, A review of recent results on

electrochemical determination of the density of electronic states of nanostructured metal-oxide semiconductors and organic hole conductors, *Inorganica Chimica Acta*, 684-698, 2007.

[27] M. Fadel, O.A. Azim M., O.A. Omer<sup>3</sup>, R.R. Basily, A study of some optical properties of hafnium dioxide (HfO<sub>2</sub>) thin films and their applications, *Apply Phys. A*, 66, p. 335-343, 1993.

[28] S. Capone, G. Leo, R. Rella, P. Siciliano, and L. Vasanelli, M. Alvisi, L. Mirengi, and A. Rizzo. Physical characterization of hafnium oxide thin films and their application as gas sensing devices, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 3564 (1998).

[29] García Hipólito Manuel 2002, Preparación mediante la técnica de Rocío Pirolítico de Óxido de Circonio con Impurezas de Tierras Raras (Eu y Tb) y metales de transición (Mn) CICATA-IPN, Tesis de Doctorado en Tecnología Avanzada.

[30] R. Chora-Corella, M. García-Hipólito, O. Álvarez-Fragoso, M.A. Álvarez-Pérez y C. Falcony, Catodoluminiscencia en películas de óxido de hafnio activadas con europio y terbio, depositadas por la técnica de RPU *Revista Mexicana de Física* **55** (2009) 226

[31] M. Langlet and J.C. Joubert, The Pyrosol Process or the Pyrolysis of an Ultrasonically Generated Aerosol.

[32] L.Liu, Y.Wang, E.Xie, Synthesis and White Light Emission of Rare Earth-Doped HfO<sub>2</sub> Nanotubes *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 [7] 2141-2145 (2011).

[33] <sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> Emission in Terbium-Doped Sol-Gel Glasses, *J. of Luminiscence*, A.J. Silversmith, D. Boye, K. Brewer, C. Gillespie, Y. Lu, D. Campbell.

[34] R. M. Almeida, A. C. Marques, R. Cabeça, L. Zampedri, A. Chiasera, M. Ferrari, Photoluminescence of erbium-doped silicate sol-gel planar waveguides, *Journal of Sol-Gel Science Technology* (2004)

[35] Photoluminescence of Rare Earth <sup>3+</sup> Doped Uniaxially Aligned HfO<sub>2</sub> Nanotubes Prepared by Sputtering. *J. Applied Physics* 107, 024309 (2010)

[36] García-Hipólito M, Caldiño U, Alvarez-Fregoso O, Alvarez-Pérez M A, Martínez-Martínez R and Falcony C. Physical properties of Bi-doped CdTe thin films deposited by cosputtering 2007 *Phys. Status Solidi* 204 2355-61

[37] Elizabeth N. C., Geonel R. G., J. Guzmán-Mendoza, García-Hipólito M., Falcony C. Photoluminescence Response of HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> Obtained by Hydrothermal Route. *Journal of Synthesis Theory and Applications*, 2013, 2, 73-77

[38] Giló M, Croitoru N. Study of HfO<sub>2</sub> films prepared by ion-assisted deposition using a gridless end-Hall ion source. *Thin Solid Films*. 350:203, 1999.

[39] Alvisi M, Scaglione S, Martelli S, Rizzo A, Vasallelli L. Structural and optical modification in hafnium oxide thin films related to the momentum parameter transferred by ion beam assistance. *Thin Solid Films*. 354:19, 1999.

- [40] Thielsch R., Gatto A., Heber J., Martin S., Kaiser N., Marker A. Comparative study of the UV-optical and structural properties of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and HfO<sub>2</sub> single layers deposited by reactive evaporation, ion assisted deposition and plasma-ion-assisted deposition, J. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers –SPIE-Bellingham Wash. (2000).
- [41] Dale E. Morton, Traci R. Jensen, Ion-assisted deposition of moisture stable HfO<sub>2</sub> thin films, Optical Society of America, 2001.
- [42] J. Guzman-Mendoza, et. al. Photoluminescent characteristics of hafnium oxide layers activated with terbium (HfO<sub>2</sub>: Tb<sup>3+</sup>), Radiation Effects & Defects in Solids **162** (2007) 723-729.
- [43] Z Liu, L Yu, Q Wang, Y Tao, H Yang. Effect of Eu, Tb Codoping on the Luminescent Properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorods, Journal of Luminescence 131 12-16 (2011).
- [44] D Tu, Y Liang, R Liu, D Lu. Eu/Tb Ions Co-Doped White Light Luminescence Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phosphors, Journal of Luminescence 131 (2011) 2569-2573.
- [45] M. Back, M. Boffelli, A. Massari, R. Marin, F. Enrichi, P. Riello. Energy transfer between Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> in co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals prepared by Pechini method. J. of Nanoparticle Research, 2013, 15:1753
- [46] A. Hernández-Pérez et al. Optical properties of Eu ions in malonate crystals to monitor a structural phase transition. Optical Materials 28 (2006) 336-341
- [47] Zaleta-Alejandre et al, Structural and luminescent properties of europium doped TiO<sub>2</sub> thick films synthesized by the ultrasonic spray pyrolysis technique J. Phys. D: Appl. Phys. **42** (2009) 095102.
- [48] Gollakota, P. Investigation of europium doped wide band gap oxides and anannealing study of the amorphous oxide semiconductor —indium gallium zinc oxide ,Master Thesis, North Carolina State University, 2002.
- [49] Ramos Lara Fausto 1996, Luminiscencia y Transferencia de Energía  $Tl^{+} \rightarrow Mn^{2+}$  en el Sistema Monocristalino de UAM-IZTAPALAPA, Tesis de Maestría en Física.
- [50] Zaleta Alejandro Efraín 2009, Estudio de las Propiedades Estructurales y Luminescentes de Películas de TiO<sub>2</sub> Impurificadas con Eu<sup>3+</sup> Sintetizadas por la Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico. CICATA-IPN, Tesis de Doctorado en Tecnología Avanzada.
- [51] Blasse G. y Grabmaier B. C. Luminescent Materials (Berlin:Springer), 1994.
- [52] Fox M. Optical Properties of Solids, Oxford University Press. 2001.
- [53] CRC Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton, Fla.: CRC Press.
- [54] Kitai A. Solid State Luminescence ,Chapman & Hall,G.B. 1993.

- [55] B. R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Phys. Rev.* **127**, 750, 1962.
- [56] C. W. THIEL, Y. SUN, and R. L. CONE, Progress in Relating Rare Earth Ion 4f and 5d Energy Levels to Host Bands in Optical Materials for Hole Burning, Quantum Information, and Phosphors, *Journal of Modern Optics* **49**, 2399 (2002).
- [57] Avram, Nicolae M., Brik, Mikhail G. Optical Properties of 3d-Ions in Crystals, Jointly published with Tsinghua University Press, VIII, 268 p. 63, 2013.
- [58] R. Kolesov, K. Xia, R. Reuter, R. Stöhr, A. Zappe, J. Meijer, P.R. Hemmer & J. Wrachtrup, Optical detection of a single rare-earth ion in a crystal, *Nature Communications* **3**, 2034, (2012).
- [59] Liu, Guokui, **Jacquier**, Bernard, Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, p. 550, Springer, 2005.
- [60] M. J. Weber, Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate, *Phys. Rev. B* **8**, 54, 1973.
- [61] Markus P. Hehlen, Richard I. Epstein, Hiroyuki Inoue, Laser cooling of rare-earth-doped solids: The next step, *Proc. of SPIE Vol. 6130*, 61300N, (2006).
- [62] J. K. Mishra, T. Langer, U. Rossow, S. Shvarkov, A. Wieck, and A. Hangleiter, Strong enhancement of Eu<sup>3+</sup> luminescence in europium-implanted GaN by Si and Mg codoping, *Applied physics letter*, **102**, 061115, 2013.
- [63] J. García Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Wiley, 2005.
- [64] Jagannath B Lamture, Z. Hong Zhou, A. Suresh Kumar, Theodore G. Wensel, Luminescence Properties of Terbium(III) Complexes with 4-Substituted Dipicolinic Acid Analogs, *Inorg. Chem.*, 1995, **34** (4), pp 864–869.
- [65] Octavia A. Blackburn, Manuel Tropicano, Thomas Just Sorensen, James Thom, Andrew Beedy, Lisa M Bushby, David Parker, Louise S Natrajan, Stephen Falkner, Luminescence and upconversion from thulium(III) species in solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 13378-13384.
- [66] S. Lange, V. Kiis, V. Reedo, M. Kirm, J. Aarik, I. Sildos, *Optical Materials* **28**, 1238 (2006).
- [67] J. M. Khoshmann, A. Khan, M. E. Kordesh, *Surface & Coatings Technology*, **202** (2008), 2500 – 2502.
- [68] M. Balog and M. Schieber, *Thin Solid Films*, **41** (1977), 247 – 259.
- [69] X. Zhao and D. Vanderbilt, *Physical Review B*, VOLUME **65**, 2331056.
- [70] C. Chacón-Roa, J. Guzmán-Mendoza, M. Aguilar-Frutis, M. Gracia-Hipólito, O. Alvares-Fregoso, C. Falcony, *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 015104 (7pp), (2008).

- [71] M. Gracia-Hipólito, O. Alvares-Fregoso J. Guzmán, E. Martínez, C. Falcony, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201, No. 15, R127-R130/DOI 10.1002/pssa.200409076, (2004).
- [72] J. Guzmán-Mendoza, M. Aguilar-Frutis, G. Alarcón-Flores, M. Gracia-Hipólito, A. Maciel Cerda, J. Azorín Nieto, T. Rivera Montalvo, C. Falcony, *Applied Radiation and Isotopes*, **68**, 696 – 699, (2010).
- [73] P. Baumeister, O. Arnon. *Applied Optics*, Vol. **16**, No. 2, 439 – 444 (1977).
- [74] T. Hase, T. Kano, E. Nakasawa, H. Yamamoto, *Phosphors Materials for Cathode-Ray Tubes*, *Advances in Electronics and Electron Physics*, vol. 79, Academic Press, 271, (1990).
- [75] M. Fox, *Optical properties of Solids*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press. 2001.
- [76] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Verlag, 1994.
- [77] L. Liu, Effects of Spin-Orbit Coupling in Si and Ge, *Phys. Rev.* 126, 1317, 1962.
- [78] G. Dresselhaus, Spin-Orbit Coupling Effects in Zinc Blende Structures, *Phys. Rev.* **100**, 580, 1955.
- [79] Giulio Racah, Theory of Complex Spectra. II *Phys. Rev.* **62**, 438, 1942.
- [80] B. Hönerlage, A. Bivas, Vu Duy Phach, Determination of the Excitonic Polariton Dispersion in CuCl by Resonant Two-Photon Raman Scattering , *Phys. Rev. Lett.* 41, 49–52 (1978).
- [81] A. Lira-Campos, M. Mayorga-Rojas, Luminiscencia up-convertida de iones  $TR^{3+}$ , *Revista Mexicana de Física E* **57** 114–118, 2011.
- [82] Goppert-Mayer, M. *Elementary file with two quantum fissures. Annalen Der Physik* **1931**, 9, 273-294.
- [83] W.Kaiser, C.G.B.Garrett, 2-photon excitation in  $CaF_2:Eu^{2+}$ , *Phys.Rev.Lett.* 7 (1961) 229-231.
- [84] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Wienriech, Generation of optical harmonics, *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 118-120.
- [85] S. Guy, M.F. Joubert, B. Jacquier, M. Bouazaoui, Excited-state absorption in  $BaY_2F_8:Nd^{3+}$  *Phys. Rev. B* **47** (1993) 11001-11006
- [86] T.Chuang, H.Verdún, Energy transfer up-conversion and excited state absorption of laser radiation in Nd:YLF laser crystals *IEEEJ. Quantum Electron.* **32** (1996) 79.
- [87] F. Ramos, D. Jaque, J. García-Solé, U. Caldiño G., De la luminiscencia al laser, *J. Phys.: Condens. Matt.* **12** (2000) L-441
- [88] D. Jaque, O. Enguita, U. Caldiño G., M.O. Ramírez, J. García- Solé, C. Zaldo, J.E. Muñoz-Santiuste, A.D. Jiang, Z.D. Luo, Optical characterization and laser gain modelling of  $NdAl_3(BO_3)_4(NAB)$  microchip laser crystal *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 561-569.

- [89] F.E. Auzel, Materials and devices using doubled-pumped phosphors with energy transfer, Proc. IEEE **61** (1973) 758-786.
- [90] F.K. Fong (Ed), Topics of Applied Physics, *Vol 15* (Springer, Berlín, RFA, 1976) p.p. 239.
- [91] J.P. Jouart, E.W.J. Oomen, Upconversion in Er<sup>3+</sup>-Doped Fluorite-Type Crystals Excited at 800 nm, Phys. Stat. Sol. (b) **172** (1992) 461- 470.
- [92] J.K. Lawson, S.A. Payne, Excited-state absorption of Pr<sup>3+</sup>-doped fluoride, Phys. Rev. B **47** (1993).
- [93] D.Narayana, J.Prasad, P.N.Prasad, *Phys.Rev.* **28** (1983) 20.
- [94] J.L. Doualan, C. Maunier, D. Descamps, J. Landais, R. Mon-cargé, Phys. Rev. B **62** (2000) 4459-4463.
- [95] D.L. Dexter, J. Chem. Phys. **21** (1953) 863.
- [96] F.E. Auzel, Upconversion processes in coupled ion systems, J. Lum. Proc. **45** (1990) 341-345.
- [97] O.G. Gardens, *Trends in Optical Materials* (Nova Science Publisher, USA, (2007) p.p. 91-112.
- [98] C. Bertini, A. Toncelli, M. Tonelli , E. Cavalli, N. Magnani, Optical laser parameters of GdVO<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, J. Lumin. **106** (2004) 235-242.
- [99] L. Núñez, B. Herreros, R. Duchowicz, G. Linfante, J.O. Tocho, F. Cussó, *J. Lum. International Conference of Luminiscence* **60- 61** (1994) 81-84.
- [100] W.E. Case, M.E. Koch, A.W. Kueny, Photon avalanche in rare-earth crystals, J. Lumin. **45** (1990) 351- 353.
- [101] F.Lahoz, I.R.Martín, V.L. Guadalupe, J. Méndez-Ramos,V.D. Rodríguez, U.R. Rodríguez-Mendoza, Room temperature photon avalanche up-conversion in Ho<sup>3+</sup> doped fluoroindate glasses under excitation at 747 nm, Opt. Mat. **25** (2004) 209-213.
- [102] S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Com- pounds* (Academic Press, USA, 1978) p.p. 115-135.
- [103] C.Kittel,*Introducción a la física de los estados sólido*, Ed.2a(Re- verte´, España, 1975-1976) p.p. 165-206.
- [104] B. Di Bartolo, O. Forte (Eds), *Advances in spectroscopy for lasers and sensing* (NATO Science Series Vol. **231**, Springer, Netherlands, 2006) p.p. 83-101.
- [105] G. Liu, B. Jaquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths on Optical Materials*. (Springer Series in Materials Science Vol. **83** Springer, China, 2005) p.p. 130-186.
- [106] H.Wadi, E.Pollak, Theory of laser cooling of polyatomic molecules in an electronically excited state *J.Chem.Phys.* **110** (1999) 11890-11905.

- [107] Q. Xiang, Y. Zhou, Y.L. Lam, C.H. Kam, Y.C. Chan, S. Buddhudu, Up-conversion luminescence of a violet color from sol-gel derived  $\text{Nd}^{3+}:\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  glasses, *J. Mat. Scien. Lett.* **19** (2000) 2139-2140.
- [108] J. Ganem, J. Crawford, P. Schmidt, N.W. Jenkins, S.R. Bowman, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 245101-245115.
- [109] M. Pollnau, D.R. Gamelin, S.R. Lüthi, H.U. Güdel, Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 3337-3346.
- [110] R.W. Waynant, M.N. Ediger, *Electro-Optics Handbook*, Ed. 2a (McGraw-Hill, USA, 2000) p.p. 5.4.
- [111] S.Singh, J.S.Geusic, *Phys.Rev.Lett.* **17** (1966) 865-868.
- [112] G.Y. Chen, C.H. Yang, B. Aghahadi, H.J. Liang, Y. Liu, L. Li, Z.G. Zhang, *J. Op. Soc. Am. B* **27** (2010) 1158–1164.
- [113] A.R. Reinberg Forecast of VLSI processing—A historical review of the first dry-processed IC, *Electrochem. Soc.* (1974), pp 19.
- [114] Zweben, C. Advances in materials for optoelectronic, microelectronic and MOEMS/MEMS packaging, *Semiconductor Thermal Measurement and Management*, 2002.
- [115] Hunsperger, Robert G. *Integrated Optics. Theory and Technology*, Advanced Texts in Physics, 6<sup>th</sup> ed. 2009.
- [116] Humboldt W. Leverenz, *Luminiscence in Solids*, John Wiley & Sons, New York, 1950, p. 136-349.
- [117] Lyuji Ozawa, *Cathodoluminescence and Photoluminescence: Theories and Practical Applications*, CRC Press, 2007.
- [118] V. V. Antsiferov, G. I. Smirnov, *Physics of Solid State Lasers*, CIPS Ltd, 2011.
- [119] Bahaa E. A. Saleh, *Fundamentals of Photonics*, John Wiley & Sons, Inc. 1991.
- [120] A. D. McNaught and A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- [121] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò & F. Priolo, Optical gain in silicon nanocrystals, *Nature* **408**, 440-444 (2000).
- [122] Cazzanelli M, Bianco F, Borga E, Pucker G, Ghulinyan M, Degoli E, Luppi E, Véniard V, Ossicini S, Modotto D, Wabnitz S, Pierobon R, Pavesi L., Second-harmonic generation in silicon waveguides strained by silicon nitride. *Nat. Mater.* **11**(2), 148-154, 2011.
- [123] Martínez A, Blasco J, Sanchis P, Galán JV, García-Rupérez J, Jordana E, Gautier P, Lebour Y, Hernández S, Guider R, Daldosso N, Garrido B, Fedeli JM, Pavesi L, Martí J, Spano R., Ultrafast all-optical switching in a silicon-nanocrystal-

based silicon slot waveguide at telecom wavelengths. *Nano Lett.* 10(4):1506-11, 2010.

[124] Feibelman P. J. Adsorption Energetics: First Principles Calculations of Adatom Interactions and Induced Local Lattice Relaxation, *J. Vac. Sci. Technol.* A8:2548

[125] Wagman D.D., et al. (eds.). 1982, NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11, suppl. no. 2, Washington, DC: American Chemical Society.

[126] Grunthaner P.J., F.J. Grunthaner, R.W. Fathauer, T.L. Lin, M.H. Hecht, L.D. Bell, W.J. Kaiser, F. D. Showengerdt, and J.H. Mazur, Hydrogen-Terminated Silicon Substrates for Low-Temperature Molecular Beam Epitaxy, *Thin Solid Films*, (1989), pp 183-197

[127] Uhrberg R.I.G., R.D. Bringans, R.Z. Bachrach, and J.E. Northrup, Symmetric Arsenic Dimers on the Si (100) Surface, *Phys. Rev. Lett.* (1986), pp 56-529

[128] Ueno K., T. Shimada, K. Saiki, and A. Koma, Heteroepitaxial Growth of Layered Transition Metal Chalcogenides on Sulfur-Terminated GaAs {111} Surfaces, *Appl. Phys. Lett.* (1990), pp 56-327

[129] Movchan B.A., and A.V. Demchishin, Study of the structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminum Oxide, and Zirconium Dioxide, *Fiz. Metal. Metalloved.* (1969), pp 28-653

[130] Thornton J.A. Influence of apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings, *J. Vac. Sci. Technol.* (1974), 11:666

[131] Bunshah R.F., and R.S. Juntz, Influence of Condensation Temperature on Microstructure and Tensile Properties of Ti Sheet Produced by High-Rate Physical Deposition Process, *Metallurg. Trans.* (1973), pp 4-21

[132] Massalski T.B., (ed.). *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 1, Materials Park, Ohio: ASM International, (1990).

[133] Smith D.L., A.S. Alimonda, C.C. Chen, S.E. Ready, and B. Wacker, Mechanism of  $\text{SiN}_x\text{H}_y$  Deposition from  $\text{NH}_3\text{-SiH}_4$  Plasma, *J. Electrochem. Soc.* (1990), pp 137-614

[134] Jasinski, J.M., Silicon Chemical Vapor Deposition One Step at a Time: Fundamental Studies of Silicon Hydride Chemistry, *Accts. Chem. Res.*, pp 9-24

[135] Bird R.B., W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, (1960), pp 570

[136] Donald L. Smith, *Thin-Film Deposition. Principles & Practice*, McGraw-Hill, Inc. (1995), pp 119-214, 307-365

[137] Feynman R.P., R.B. Leighton, and M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, vol. 2, Reading, MA: Addison Wesley, (1964), pp 6-13

- [138] Zalm P.C. and L.J. Beckers, Ion-Induced Secondary Electron Emission from Copper and Zinc, *Surface Science*, (1985), pp 135-152
- [139] Hagstrum H.D., Low Energy De-excitation and Neutralization Processes Near Surface, In *Inelastic Ion-Surface Collisions*, ed. N.H. Tolk, et al. New York: Academic Press, (1977).
- [140] M. Langlet, J. C. Joubert, The Pyrosol Process or the Pyrolysis of an Ultrasonically generated Aerosol.
- [141] W. Kern, and R.S. Rosler, Advances in deposition processes for passivation films, *J. Vac. Sci. Tech.* 14 (5), (1977), pp 1082
- [142] Pramod S. Patil, Versatility of chemical spray pyrolysis technique, *Materials Chemistry and Physics* 59 (1999) 185-198
- [143] Hiroyuki Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [144] C. Jentoft, *Diffuse Reflectance IR and UV-vis Spectroscopy* Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft. 2004.
- [145] Mark A. Linne, *Spectroscopic Measurement. An Introduction to the Fundamentals*, Academic Press, 2002.
- [146] Samuel H. Cohen, Marcial L. Lightbody, *Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscopy*, Kluwer Academic Publishers, 2002, p. 125-205.
- [147] Williams, David B.; Carter, C. Barry *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*. New York: Plenum Press, (1996).
- [148] Spence, John C. H. *Experimental high-resolution electron microscopy*. New York: Oxford U. Press. (1988).
- [149] Cullity B. *Elements of X-Ray Diffraction*, Third Edition, 2001.
- [150] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, 1996
- [151] F. Ay, A. Aydinli, *Opt. Mat.*, 26 (2004) p. 33
- [152] K. Morigaki, *Physics of amorphous semiconductors*, World Scientific Publishing, 1999
- [153] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley and Sons, 1998
- [154] J.C. Vickerman, *Surface Analysis: The principal techniques*, John Wiley and Sons, 1997
- [155] C. Segovia Urbano, *Estructuras por Microscopía de Fuerza Atómica*, Sociedad Mexicana de Cristalografía, 2003