



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**“SÍNTESIS Y CATODOLUMINISCENCIA DE NANOHILOS DE SnO₂ CO-DOPADOS
CON NITRÓGENO Y MANGANESO”**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA EN MATERIALES**

**P R E S E N T A:
DAVID MONTALVO BALLESTEROS**

Tutor principal:

**Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Centro de Nanociencias y Nanotecnología.**

Miembros del comité tutor:

**Dr. Santiago Camacho López
Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.**

**Dr. José Valenzuela Benavides
Centro de Nanociencias y Nanotecnología.**

Ensenada B, C, México Noviembre de 2015.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Tesis defendida por:

David Montalvo Ballesteros

Y aprobada por el siguiente comité

Dr. Leonel Cota Araiza

Presidente

Dr. Manuel Herrera Zaldívar

Primer Vocal

Dr. Santiago Camacho López

Segundo Vocal

Dr. Juan Crisóstomo Tapia Mercado

Tercer Vocal

Dr. Rubén César Villarreal

Secretario

A mis padres

Felpe de Jesús Montalvo Rocha

Y

María Sara Ballesteros Ruiz

Mi esposa

Liliana Ureña Sánchez

AGRADECIMIENTOS

Por el apoyo incondicional que siempre he tenido de mis padres Montalvo Rocha Felipe y Ballesteros Ruiz Sara que siempre han estado a mi lado pendientes de mis estudios y mi vida. Así como a mi esposa Liliana que siempre está conmigo.

A mi director de Tesis y querido amigo el Dr. Manuel Herrera Zaldívar que me apoyado, aconsejado y brindo sus conocimientos desde hace varios años, gracias.

A mis compañeros de laboratorio y maestría, Luz Zavala y Marco Antonio, que a lo largo de mi tesis me ayudaron con dudas y apoyo moral.

A los doctores que me dieron clase durante el posgrado, Wencel de la Cruz, Oscar Raymon, y especialmente a la doctora Guadalupe Moreno, por el apoyo económico en la culminación de mi trabajo de tesis mediante el proyecto de DGAPA IN-102714-3.

A los técnicos del CNyN-UNAM, M.C Eloísa, David Domínguez y Francisco Ruiz por su apoyo en la obtención de resultados de DRX, XPS y TEM, respectivamente.

A CONACYT por el apoyo con una beca de posgrado durante mis estudios de maestría.

RESUMEN de la tesis de **David Montalvo Ballesteros**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRIA en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Ensenada, Baja California. Septiembre de 2015.

SÍNTESIS Y CATODOLUMINISCENCIA DE NANOHILOS DE SnO₂ CODOPADOS CON NITRÓGENO Y MANGANESO.

Resumen aprobado por:

Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Director de Tesis

En este trabajo de tesis se presentan resultados de la síntesis y de las propiedades estructurales, de composición y luminiscentes de nanohilos de SnO₂ impurificados con N y con Mn, los cuales fueron sintetizados por el método de depósito físico de vapor (PVD). Los nanohilos de SnO₂ puros fueron sintetizados a temperaturas entre 650 a 800 °C usando un flujo de Ar de 3.5 sccm, una presión entre 130 a 450 mTorr, y un tiempo de 4 hrs. Se observó que la temperatura de síntesis fue el parámetro que influyó de forma determinante en definir la morfología de los nanohilos. Los espectros de CL de estas muestras, adquiridos a temperatura ambiente, mostraron una curva ancha compuesta por tres bandas centradas en 2.1, 2.45 y 2.7 eV respectivamente. Los espectros de CL adquiridos a 100 °K mostraron un incremento en la intensidad relativa de las emisiones de 2.45 y 2.47 eV, lo que hemos explicado en términos de la alta eficiencia de recombinación de los pares e-h en defectos de superficie. Los nanohilos de SnO₂:N se

sintetizaron usando un gas de arrastre de N_2 como fuente de impurezas, bajo las mismas condiciones usadas para la síntesis de los nanohilos de SnO_2 puro. Un análisis por espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS) mostró que el nitrógeno se encuentra en un estado de valencia tipo nitruro, con una energía de enlace de 400 eV, confirmando así su incorporación como impureza sustitucional tipo N_O . Los espectros de CL adquiridos a 100 °K en estos nanohilos mostraron un incremento en la intensidad relativa de las emisiones de 2.47 y 2.7 eV respecto a la observada en los espectros de CL de las muestras de SnO_2 puro. Este efecto lo hemos atribuido a un incremento en la densidad de defectos de superficie en el SnO_2 producidos por la incorporación del N. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los nanohilos de $SnO_2:N$ revelaron la presencia de tales defectos de superficie. Para la síntesis de nanohilos de SnO_2 codopados con N y Mn se usaron como precursores MnO y Mn_2O_3 con las mismas condiciones de crecimiento de las muestras anteriores. Los espectros de CL obtenidos a 300 y 100°K mostraron nuevamente la presencia de las 3 componentes atribuidas a los defectos nativos del SnO_2 . Las deconvoluciones de estos espectros revelaron un incremento en la intensidad relativa de la emisión de 2.47 eV, respecto a las muestras de SnO_2 puro y $SnO_2:N$, que hemos atribuido a un incremento de los defectos de superficie producido por la incorporación del Mn.

ABSTRACT of the thesis presented by **David Montalvo Ballesteros**, as a partial requirement to obtain the MASTERY degree in science and engineering of Materials. Ensenada, Baja California. September, 2015.

**SYNTHESIS AND CATHODOLUMINESCENCE OF NANOWIRES OF SnO₂
CODOPED WITH NITROGEN AND MANGANESE.**

This thesis work presents results of the synthesis, structural composition and luminescent properties of SnO₂ nanowires doped with N and Mn, which were synthesized by vapor deposition technique (PVD). Undoped SnO₂ nanowires grew at temperatures between 650 and 800 °C, pressures between 130 and 450 mTorr, and Ar as carrier gas at a flow of 3.5 sccm for 4 hours. A SEM study of the nanowires revealed that the temperature is the most decisive parameter to modify their morphology and size. CL spectra of undoped SnO₂, acquired at room temperature, showed a broad emission composed by three bands centered at 2.1, 2.45 and 2.7 eV. CL spectra acquired at 100 °K revealed a clear increase in the relative intensity of the components centered at 2.47 and 2.7 eV, which has been explained in terms of the high recombination efficiency of the surface defects in SnO₂ nanowires. N-doped SnO₂ nanowires were synthesized using N₂ as source of impurities and as a carrier gas, at same conditions used for the synthesis of undoped SnO₂ nanowires. An analysis by Photoemission electron spectroscopy (XPS) analysis demonstrated that nitrogen is present in the SnO₂ as a substitutional impurity, type N_O. CL spectra acquired at 100 ° K showed higher relative intensity of emissions of 2.47 and 2.7 eV than the

observed in undoped SnO₂ nanowires, which is attributed to an increase of the surface defects density by the N incorporation. For the synthesis of SnO₂:N,Mn nanowires MnO and Mn₂O₃ were used as precursors. CL spectra obtained at 100 and 300 °K revealed highest relative intensity of the 2.47 and 2.7 eV emissions than undoped and nitrogen-doped samples, revealing an increase of the surface defect density generated by the Mn incorporation.

Índice General

CAPÍTULO 1	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Hipótesis.....	6
1.3 Objetivo General.....	6
1.4 Objetivos Particulares.....	6
CAPÍTULO 2	7
Síntesis y técnicas experimentales	7
2.1 Depósito Físico de Vapor (PVD).....	7
2.2 Descripción de sistema PVD usado.....	9
2.3 Síntesis de nanohilos de SnO ₂ y SnO ₂ :N.....	11
2.4 Síntesis de nanohilos de SnO ₂ :Mn,N.....	13
2.5 técnicas experimentales	14
2.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	14
2.5.2 Catodoluminiscencia.....	16
SISTEMA EXPERIMENTAL	21
2.5.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	22

2.5.4 Espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS).....	25
2.5.5 Espectroscopía de energía dispersada de rayos X (EDS).....	26
CAPÍTULO 3.....	29
Nanohilos de SnO₂.....	29
3.1 Efecto de la temperatura en la síntesis de nanoestructuras de SnO ₂	29
3.2 Estructura cristalina y composición de los nanohilos de SnO ₂	31
3.3 Catodoluminiscencia (CL).....	33
CAPÍTULO 4.....	39
Nanohilos de SnO₂:N.....	39
4.1 Morfología y composición.....	39
4.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	42
4.3 Espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS).....	43
4.4 Catodoluminiscencia (CL).....	45

CAPÍTULO 5	48
Nanohilos de SnO₂:Mn,N	48
5.1 Morfología de nanohilos de SnO ₂ :Mn,N.....	48
5.2 Caracterización cristalina (XRD).....	50
5.3 Espectroscopia de energías dispersas (EDS).....	52
5.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	54
5.5 Catodoluminiscencia (CL).....	56
CAPÍTULO 6	60
Conclusiones	60
REFERENCIAS	63

Índice de Figuras

Figura 1.1 Celda unitaria del SnO ₂ , las esferas rojas muestran átomos de Oxígenos y las grises los Estaños.....	1
Figura 2.1 Mecanismo de crecimiento por la técnica de PVD.....	8
Figura 2.2 Esquema del sistema de PVD usado en esta tesis.....	9
Figura 2.3. Imagen del sistema PVD usado en esta tesis.....	10
Figura 2.4. A) tubo interno del sistema con sustratos y canoa, B) arreglo de lámparas.....	11
Figura 2.5 Esquema de los diferentes tipos de señales en un SEM.....	14
Figura 2.6. Esquema típico de los componentes de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	16
Figura 2.7. Arreglo experimental para la adquisición de espectros e imágenes de CL.....	22
Figura 2.8. Componentes básicos de un TEM.....	23
Figura 2.9. Patrón típico de difracción de electrones obtenido en un TEM.....	24
Figura 2.10. Espectro típico de XPS.....	26
Figura 2.11. Espectro de EDS del SnO ₂	28
Figura 3.1. Imágenes de SEM de SnO ₂ sintetizado a temperaturas de (a) 290 °C y (b) 505 °C .	30
Figura 3.2. Imágenes de SEM de nanohilos de SnO ₂ sintetizados durante 3.5 y (b-c) 4.5 horas (Muestras 3 y 4 en Tabla 2.1).....	30
Figura 3.3. Espectro de difracción de Rayos X de los nanohilos de SnO ₂ obtenidos de la muestra 4.....	32

Figura 3.4. Espectro de EDS de los nanohilos de SnO ₂ y tabla de cuantificación de elementos.....	32
Figura 3.5. Imágenes típicas de (a) SEM y (b) CL de un nanohilo de SnO ₂ puro de la muestra 4.....	33
Figura 3.6. Esquema representando la incertidumbre de un estado de energía dependiente de la temperatura T.....	35
Figura 3.7. Espectros de CL de la muestra 4 adquiridos a (a) 300 y (b) 100 °K.....	36
Figura 3.8. Esquema que representa las transiciones electrónicas de defectos del SnO ₂	37
Figura 4.1. Imágenes de SEM a) de la muestra 5 y b) muestra 6, de SnO ₂ dopada con nitrógeno.....	40
Figura 4.2. Difractograma de rayos X de la muestra 5, SnO ₂ :N.....	41
Figura 4.3. Espectro de EDS de la muestra 5 mostrando la presencia de N.....	41
Figura 4.4. (a) Imagen de TEM de nanohilos de SnO ₂ :N de la muestra 5.....	42
Figura 4.4. (b) Imagen de TEM de un nanohilo de SnO ₂ :N de la muestra 5 mostrando defectos de superficie.....	43
Figura 4.5. Espectros XPS (a) de inspección (<i>survey</i>) y (b) alta resolución de la muestra 5.....	44
Figura 4.6. Espectro de XPS mostrando los picos de Sn en la muestra 5.....	45
Figura 4.7. Imágenes de a) SEM y b) CL de un nanohilo de SnO ₂ :N.....	45
Figura 4.8. Espectros de CL , a) 300 °K, b) 100 °K, de la muestra 5 de SnO ₂ :N.....	46

Figura 5.1. Imágenes de SEM, de muestra 8 de SnO ₂ :Mn,N	49
Figura 5.2. a) Imagen de SEM de la muestra 7 de SnO ₂ :Mn,N con una microvarilla con una esfera de Sn en su punta. (b) Mapeo de composición elemental del estaño y (c) oxígeno de esta misma microvarilla	50
Figura 5.3. Difractograma de rayos X de la muestra 7 con la estructura tipo rutilo del SnO ₂	51
Figura 5.4. Espectros de EDS de la a) muestra 7 y b) muestra 8.....	52
Figura 5.5. Imágenes de SEM de las morfologías obtenidas durante la síntesis de SnO ₂ impurificado con N y Mn a diferentes temperaturas.....	53
Figura 5.6. Espectro de EDS adquirido en el TEM para la muestra 6 revelando una señal de Mn.....	54
Figura 5.7. Imagen de TEM de alta resolución de un nanohilo de la muestra 7.....	55
Figura 5.8. Imagen de SEM a) y de CL b) de un nanohilo de la muestra 7.....	56
Figura 5.9. Espectros de CL a temperatura ambiente de A) muestra 7 y B) muestra 8.....	57
Figura 5.10. Espectros de CL adquiridos a 100 K de la A) muestra 7 y B) muestra 8.....	59
Figura 5.11. Esquema que muestra la mayor formación de estados de superficie en las muestras dopadas con Mn y N.....	59

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Energías de formación de defectos en el SnO ₂	4
Tabla 2.1 Parámetros usados para la síntesis de nanohilos de SnO ₂ y SnO ₂ :N.....	12
Tabla 2.2. Parámetros usados para la síntesis de nanohilos de SnO ₂ :Mn,N.....	13
Tabla.3.1. Intensidades relativas a temperatura ambiente y a baja temperatura de la muestra 4 de SnO ₂	37
Tabla.4.1. Cuantificación por EDS de las muestras 5 y 6.....	42
Tabla.4.2. Intensidades relativas a baja temperatura de la muestra 5 de SnO ₂ :N.....	47
Tabla 5.1. Cuantificación de EDS de las muestras codopadas con Mn y N.....	52
Tabla 5.2. Concentraciones de N en diferentes crecimientos de SnO ₂ :Mn.....	54
tabla 5.3. Intensidades relativas de CL para las muestras 7 y 8 de SnO ₂ :Mn,N..	58

CAPÍTULO 1.

1.1 Introducción

El SnO_2 presenta una estructura cristalina tipo *rutilo* compuesta por octaedros a lo largo de toda la red cristalina, con un átomo de Sn en el centro y 6 oxígenos rodeándolo. La celda unitaria del SnO_2 (Figura. 1.1) tiene 2 átomos de estaño y 4 átomos de oxígeno en una celda tetragonal, con parámetros $a = b = 4.73 \text{ \AA}$, $c = 3.18 \text{ \AA}$. En cada vértice de la celda se tiene un átomo de Sn compartido con otras 8 celdas unitarias. Por lo que se afirma que la celda unitaria posee $1/8$ parte de átomo de Sn los átomos de oxígeno se encuentran distribuidos de la forma: 2 dentro de la celda y $4 \frac{1}{2}$ átomos en las caras (0 0 1).

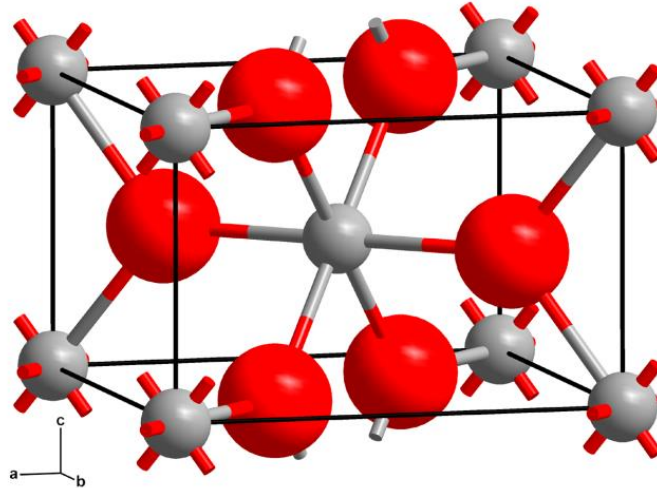


FIGURA 1.1 Celda unitaria del SnO_2 con una estructura tipo Rutílo. Las esferas rojas muestran átomos de Oxígeno y las grises de Estaño.

El óxido de estaño es un semiconductor con un gap directo de aproximadamente 3.6 eV, que actualmente ha recibido mucha atención debido a sus potenciales aplicaciones para la fabricación de sensores de gas, celdas solares, dispositivos opto-electrónicos y catalizadores.^{1, 2, 3, 4} Este semiconductor también ha sido propuesto para aplicaciones en el campo de la espintrónica, debido a que al ser dopado con impurezas magnéticas en bajas concentraciones presenta ferromagnetismo a temperatura ambiente. Esta propiedad ha sido observada tanto en películas delgadas como en nanoestructuras de $\text{SnO}_2:\text{Mn}$.^{5,6}

El origen del ferromagnetismo (FM) en Semiconductores Magnéticos Diluidos (DMS, del inglés Dilute Magnetic Semiconductor), actualmente es un tema muy estudiado debido a que no se ha podido explicar claramente el mecanismo que lo genera. Esto es, teniendo en cuenta que las impurezas magnéticas en el semiconductor se encuentran a bajas concentraciones (próximas al 1 % atómico) separadas entre sí distancias muy grandes, los modelos de intercambio magnético no explican la generación del FM. Entre los modelos que han sido propuestos recientemente destacan aquellos que involucran doble o múltiple interacción de intercambio magnético, mediado por las impurezas y defectos puntuales presentes en la matriz semiconductor⁸.

Actualmente hay muy pocos trabajos reportados sobre el estudio de defectos puntuales en nanohilos de SnO_2 generados por la impurificación con átomos magnéticos. En este trabajo hemos determinado los defectos que se generan por la impurificación con Mn y N, usando la técnica de catodoluminiscencia (CL). La técnica de catodoluminiscencia es una técnica muy sensible para determinar,

localmente, la luminiscencia de los semiconductores producida por la presencia de defectos puntuales e impurezas^{25,26,27}.

En el SnO₂ se han registrado distintas emisiones relacionadas con impurezas y defectos, las más comunes son las emisiones amarilla alrededor de 2.1 eV y verde de 2.45 eV, las cuales se han atribuido a Vo y a defectos de superficie respectivamente.⁷ Sin embargo algunos autores han reportado una emisión azul cercana a 2.7 eV, la cual ha sido controversial y discutida por varios autores, proponiendo distintos orígenes como, Vo, o electrones que se originan en la banda de conducción y recombinan con estados de superficie¹⁴.

Recientemente se han reportado diversos estudios de cálculos de energías de formación de los diferentes defectos puntuales en este semiconductor, lo cual ha ayudado a determinar el origen de las emisiones luminiscentes. Entre estos defectos se encuentran las vacancias de oxígeno (Vo), vacancias de estaño (V_{Sn}), oxígeno intersticial (O_i) y estaño intersticial (Sn_i). Las energías de formación de estos defectos se muestran en la tabla 1.1.¹⁵

Tipo de Defecto	Energía de Formación (eV)
V_o	6.48
V_{Sn}	5.94
O_i	2.32
Sin	10.12

Tabla 1.1 Energías de formación de defectos en el SnO₂.

Esta tesis se encuentra ordenada por diferentes capítulos que describen la secuencia del estudio de las propiedades luminiscentes de las nanoestructuras de SnO₂ dopadas con N y Mn. En el capítulo 1 se presenta una introducción que describe la importancia de este semiconductor, sus características cristalinas, y la importancia de estudiar sus defectos puntuales. En el capítulo 2 se describen las técnicas de caracterización de las propiedades físicas del SnO₂ utilizadas en esta tesis. Se describe la técnica de Deposito Físico de Vapor (PVD), usada para la síntesis de las nanoestructuras. En cuanto a las técnicas de caracterización se describen los principios físicos de las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energías dispersadas (EDS), espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS) y catodoluminiscencia (CL). En el capítulo 3 se muestran los resultados obtenidos por las técnicas anteriores para el estudio de los defectos en las muestras de SnO₂ puro sintetizadas en una atmosfera de Ar. En el capítulo 4 se presenta un estudio de los defectos generados en los nanohilos de SnO₂ por la impurificación con N. El capítulo 5 contiene los resultados obtenidos en el estudio de las muestras de SnO₂: codopadas con Mn y

N, discutiendo el origen de los defectos generados en el semiconductor por la incorporación de las impurezas. Finalmente el capítulo 6 contiene las principales conclusiones de este trabajo.

1.2. Hipótesis

La impurificación de nanohilos de SnO₂ con N y Mn generan defectos puntuales que pueden ser identificados por el estudio de sus propiedades ópticas.

1.3. Objetivo General.

Sintetizar nanohilos de SnO₂ impurificados con Mn y N mediante la técnica PVD y estudiar su luminiscencia para identificar sus defectos puntuales.

1.4. Objetivos particulares.

a) Construir un sistema de síntesis de nanohilos de SnO₂ por la técnica de depósito físico de vapor (PVD) para ser operado en condiciones de bajo vacío, que permita alcanzar temperaturas de hasta 1500 °C y que permita la admisión de un gas de arrastre.

b) Sintetizar nanohilos de SnO₂, SnO₂:N y SnO₂:Mn,N por PVD y caracterizar sus propiedades cristalinas (XRD, TEM), de composición (EDS, XPS) y su morfología (SEM).

c) Identificar los defectos puntuales más probables presentes en los nanohilos de SnO₂:N y SnO₂:Mn,N mediante CL en el rango de temperaturas 100-300 °K, y proponer las transiciones electrónicas que den lugar a las emisiones luminiscentes de estas nanoestructuras.

CAPÍTULO 2. Síntesis y Técnicas Experimentales.

En este capítulo se describe el método de síntesis de depósito físico de vapor (PVD) usado para el crecimiento de las muestras de SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{N}$ y $\text{SnO}_2:\text{N},\text{Mn}$ estudiadas en esta tesis. Particularmente, se describen los elementos que componen el sistema de síntesis usado, así como los parámetros de control que permitieron modificar la morfología y composición de las muestras. Se describen además los principios físicos de las técnicas de caracterización usadas para estudiar la morfología, composición, fase cristalina, estado químico y propiedades luminiscentes de las muestras.

2.1 Depósito físico de vapor (PVD)

En este trabajo se ha utilizado la técnica de depósito físico de vapor (PVD, *physical vapour deposition*,) para sintetizar nanohilos de SnO_2 ya que es una técnica en la cual se transfieren materiales de una fuente a un sustrato, a niveles atómicos y moleculares, controlando su temperatura de evaporación y condensación para obtener distintas estructuras cristalinas. En esta técnica se evapora un sólido a una temperatura determinada, y mediante un gas de arrastre se transporta el vapor a una región de menor temperatura para permitir su condensación y posterior cristalización sobre un sustrato. La presión del sistema de síntesis por PVD es un parámetro importante a tener en cuenta durante la síntesis, ya que si esta decrece se reducirá la temperatura de evaporación del sólido (esta técnica requiere

condiciones de bajo y alto vacío entre 900 y 100 mTorr). La figura 2.1 muestra un esquema de este proceso de crecimiento.

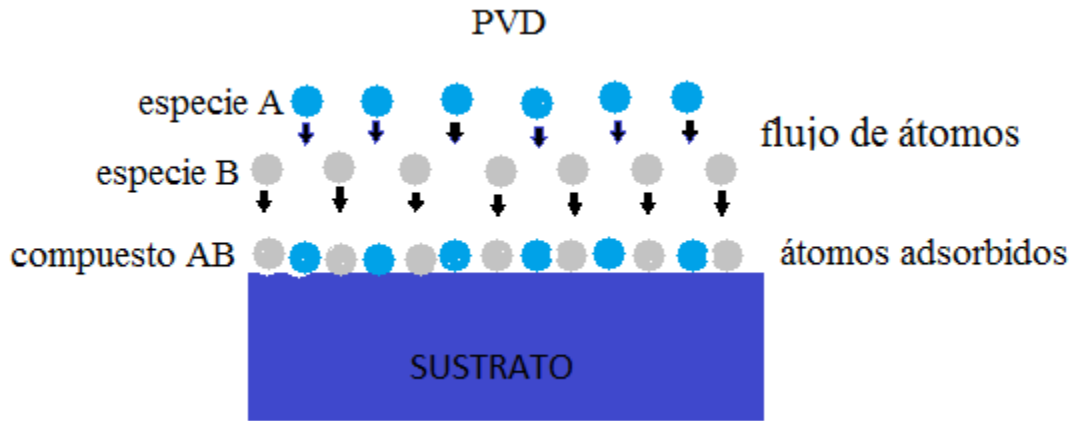


Figura 2.1 Mecanismo de crecimiento por la técnica de PVD.

Para la operación de esta técnica se requiere primeramente evaporar el material fuente mediante calentamiento, para posteriormente transportarlo a un sustrato mediante un gas de arrastre inerte, como Argón (Ar), o bien por difusión de masa. En algunos casos el material fuente se transporta con un gas de arrastre reactivo, para incorporar impurezas o bien generar algún otro compuesto en el sustrato. Algunas reacciones ocurren en la superficie del sustrato simultáneamente con el depósito, tal como se ha observado en el crecimiento de nanoestructuras semiconductoras mediante el uso de catalizadores.²⁴ Cabe mencionar que en este trabajo no se han utilizado catalizadores para la síntesis de nanohilos de SnO₂.

2.2 Descripción del sistema de PVD usado.

La figura 2.2 muestra un esquema del sistema de crecimiento utilizado para el crecimiento de nanoestructuras de SnO_2 por PVD. Este sistema fue construido durante la primera etapa de esta tesis (Fig. 2.3), y está compuesto en su exterior por un tubo de cuarzo de 50 mm de diámetro y dos tapaderas fabricadas en aluminio con terminaciones tipo *kwick flange NW25*, unidas al tubo mediante sellos de silicón tipo O-ring. La tapa de aluminio derecha contiene además varios pasamuros eléctricos y un tubo de acero inoxidable usado para la admisión del gas de arrastre, que se sellaron usando un pegamento epóxico [Epoxy technology EPO-TEK 353ND]. Unida a la tapa izquierda del sistema se colocó una cruceta para adaptar un medidor de presión (marca *Duneway CVT-275-kf25*), un manipulador horizontal con un termopar tipo K, y una manguera flexible de acero inoxidable conectada a la vez a una bomba mecánica. Todas las uniones del sistema fueron del tipo kwik-flange (marca *MDC*, calibre NW25).

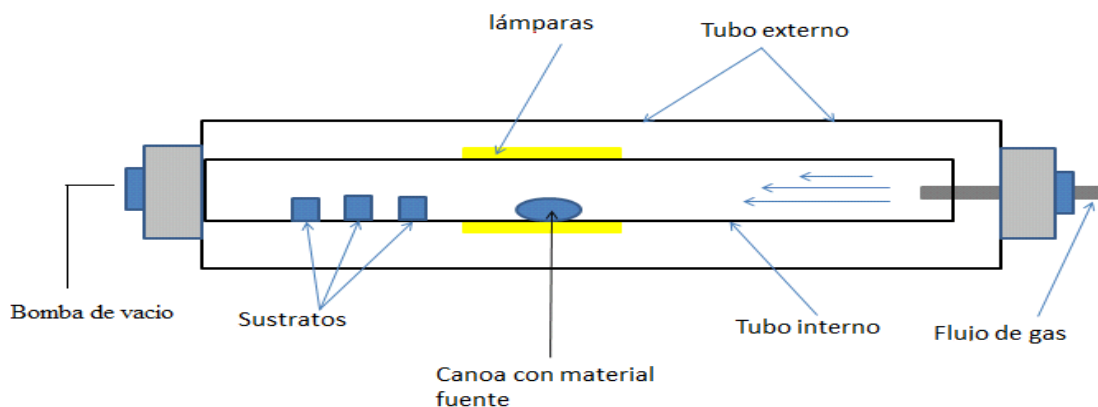


Figura 2.2 Esquema del sistema de PVD usado en esta tesis.

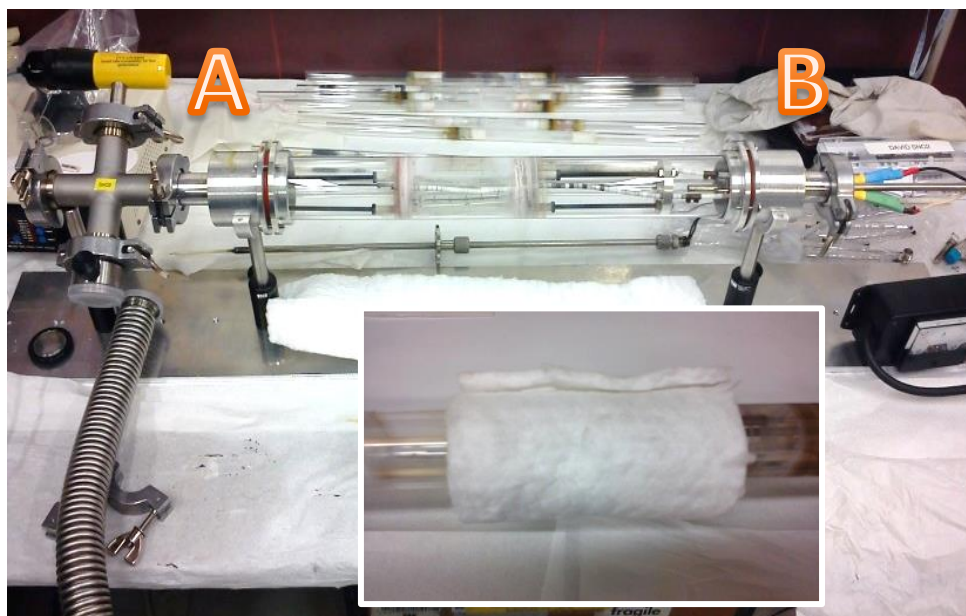


Figura 2.3. Imagen del sistema PVD usado en esta tesis. A) En el extremo izquierdo se muestra el medidor de presión y la manguera de evacuación. B) En el extremo derecho, las conexiones electricas y la entrada de gas de arrastre. En el recuadro se muestra la fibra de vidrio usada para aislar térmicamente el sistema.

El interior del sistema contiene una estructura de acero inoxidable construida para soportar tres lámparas de cuarzo, con filamento de W y gas halógeno, y un tubo interno de cuarzo de 13 mm. Las lámparas se colocaron en paralelo rodeando la región central de un tubo interno de cuarzo, y se conectaron a dos alambres de acero aislados eléctricamente por anillos de alúmina. En el tubo de cuarzo interno se colocó una canoa de alúmina en la que se colocó el sólido a evaporar, en forma de polvo, además de los sustratos en diferentes posiciones para realizar la síntesis a diferentes temperaturas. Para las síntesis de las muestras estudiadas en esta tesis se evaporó polvo de SnO_2 , marca *Alfa Aesar* (99.99 %), y se usaron sustratos mono-cristalinos de Si (111) marca *Ted Pella*.

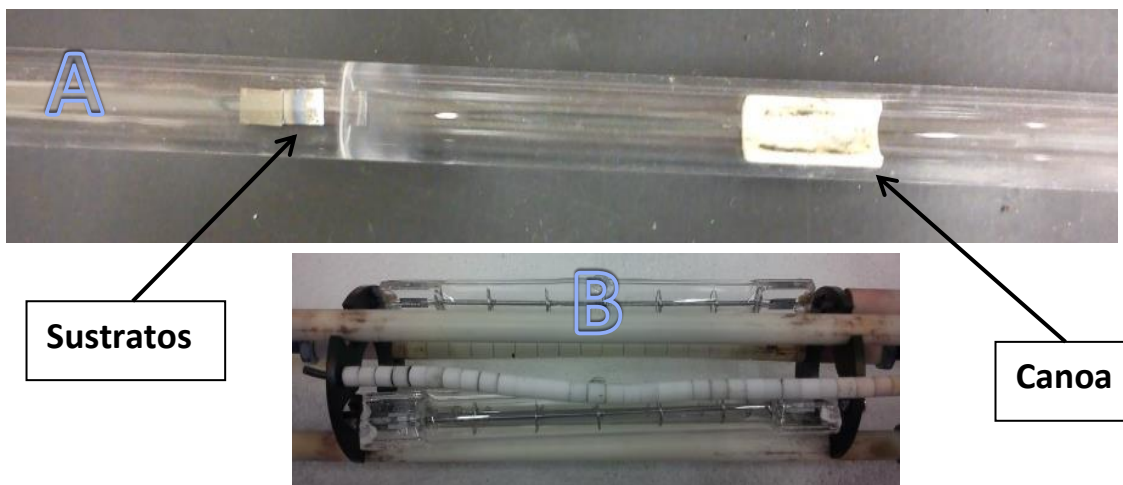


Figura 2.4. A) Tubo interno del sistema con sustratos de Si (111) y canoa de alumina, B) Arreglo de lámparas de W.

2.3 Síntesis de nanohilos de SnO₂ y SnO₂:N

El crecimiento de los nanohilos de SnO₂ se realizó evaporando polvo de SnO₂ puro (Alfa Aesar, 99.99 %) en el sistema previamente descrito, a temperaturas próximas a los 1200 °C. El sistema operó a 100 mTorr cuando no se usó gas de arrastre, y a 700 mTorr cuando se usó Ar (Infra, 99.998%) como gas de arrastre. El flujo de gas se controló mediante una válvula de aguja, y fue medido por un flujometro de masas (Omega type FMA-A2302). Los sustratos de Si (111) fueron colocados a lo largo del tubo interno [Figura 2.4 (A)] para obtener depósitos de SnO₂ a diferentes temperaturas, las cuales fueron medidas con un termopar tipo K adaptado al sistema. La Tabla I muestra las condiciones usadas en el sistema de crecimiento para sintetizar las muestras de SnO₂ y SnO₂:N.

Muestra No	Temperatura de síntesis (°C)	Corriente en lámparas de W (Amp)	Gas de arrastre (sccm)	Tiempo (Hrs)	Morfología
1	290	7.5	Ar (4.0)	3	Placas y granos
2	486	8	Ar (3.0)	3 1/2	Placas y granos
3	625	8.5	Ar (3.5)	3 1/2	Nanohilos
4	625	8.5	Ar (3.5)	4 1/2	Nanohilos
5	530	8.5	N ₂ (4.0)	4	Nanohilos y varillas
6	700	8.5	N ₂ (4.0)	4	Nanohilos

Tabla 2.1 Parámetros usados para la síntesis de nanohilos de SnO₂ y SnO₂:N

En las muestras 1 y 2 se obtuvieron estructuras de SnO₂ con formas de placas y granos a temperaturas de 290 y 486 °C, respectivamente, aplicando una corriente a las lámparas de W de 7.5 y 8 Amp, y un flujo de Ar de 4 sccm para la primera y de 3 sccm para la segunda. Con estos resultados se decidió aumentar la temperatura de síntesis, aplicando una corriente en las lámparas de W de 8.5 Amp, obteniendo las muestras 3 y 4 que mostraron una morfología tipo nanohilos de SnO₂, sintetizadas a 625 °C. Posteriormente se decidió cambiar el gas de arrastre por N₂ (Infra, 99.998%), el cual sirvió como dopante en el crecimiento de nanoestructuras de SnO₂, aplicando un flujo de 3.5 sccm. La muestra 5 fue crecida a una temperatura de aproximadamente 530 °C, mostrando una morfología compuesta por nanohilos y nanovarillas rectas de varias micras de longitud.

2.4 Síntesis de nanohilos de SnO₂:Mn,N

Para incorporar el Mn como impureza en las nanoestructuras de SnO₂ primero se intentó mezclar el SnO₂ puro con MnO en polvo (Alfa Aesar, 99.99 %) en la canoa de alúmina, sin obtener buenos resultados. Se decidió por tanto usar Mn₂O₃ (Alfa Aesar 99.99 %) en polvo debido a que presenta una temperatura de fusión alta, de aproximadamente 900 °C. La tabla II muestra las condiciones usadas para sintetizar las muestras co-dopadas de SnO₂:Mn,N.

Muestra No	Temperatura de crecimiento (°C)	Corriente en lámparas de W (Amp)	Precursor de de Mn	Gas de arrastre (sccm)	Tiempo (Hrs)	Morfología
7	618	8.5	MnO	N ₂ (3.6)	4	Placas y nanohilos
8	618	8.5	Mn ₂ O ₃	N ₂ (3.6)	4	Placas y nanohilos

Tabla 2.2. Parámetros usados para la síntesis de nanohilos de SnO₂:Mn,N

La muestras 7 se obtuvo usando MnO como precursor, a una temperatura de 618 °C, mostrando una morfología de placas micrométricas y nanohilos. La muestra 8 se sintetizó usando Mn₂O₃ como precursor, a una temperatura de 618 °C. Las presiones de operación del sistema para la síntesis de estas dos muestras registraron valores entre 500 y 700 mTorr.

2.5 Técnicas experimentales

2.5.1 Microscopia electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido (SEM, scanning electron microscopy) permite utilizar las distintas señales que se generan durante la irradiación de una muestra sólida con un haz de electrones. La Figura 2.5 muestra tales señales, las cuales se dividen en electrónicas y de radiación electromagnética.

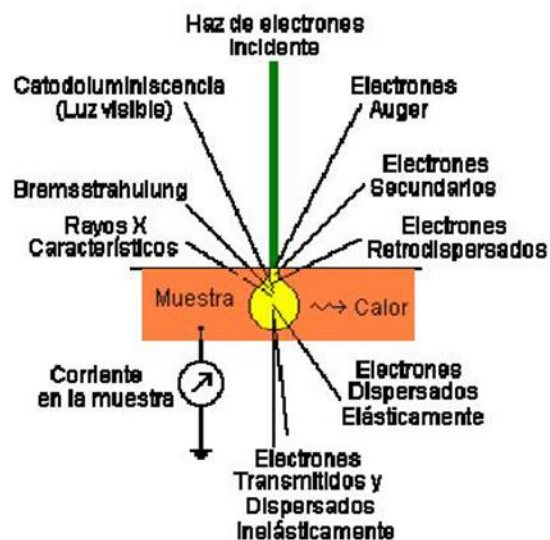


Figura 2.5 Esquema de los diferentes tipos de señales en un SEM.

Las señales de electrones secundarios y retrodispersos son producidas por las colisiones semi-elásticas y elásticas de los electrones del haz con la muestra, respectivamente. Los electrones secundarios poseen energías de algunas decenas de eV, por lo que pueden ser colectados por un campo eléctrico generado por el detector de electrones secundarios. Esta señal permite generar las imágenes de topografía de la muestra en estudio, al desplegar en un monitor los cambios en la

intensidad de los electrones secundarios colectados. La señal de electrones inelásticos al ser detectada por un dispositivo, típicamente un transistor de emisión de campo, permite obtener información de la dureza del material sólido. La señal de Rayos X es generada por transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos de la muestra. La energía de los Rayos X emitidos es característica de cada elemento contenido en la muestra, por lo que permite determinar su composición atómica e incluso adquirir mapeos de composición. La señal de CL es radiación electromagnética en el rango UV-visible-IR que se genera por transiciones electrónicas entre las bandas de energía de un sólido cristalino. Esta señal al ser representada en un espectro de emisión, permite determinar las transiciones entre las bandas de conducción y valencia, así como entre los niveles de energía producidos por los defectos puntuales del sólido. En esta tesis, esta señal ha sido usada para el estudio de las propiedades ópticas de los nanohilos de SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{N}$, y $\text{SnO}_2:\text{N},\text{Mn}$.

Para obtener todas estas señales el SEM genera un haz de electrones primario, en el cañón de electrones, que es acelerado hasta adquirir energías de varios keV y enfocado mediante un arreglo de lentes electromagnéticas dispuestas en la columna del microscopio (Figura 2.6). El diámetro del haz producido típicamente es del orden de unos cuantos nanómetros, y puede alcanzar una anchura de varias micras dentro del sólido irradiado.

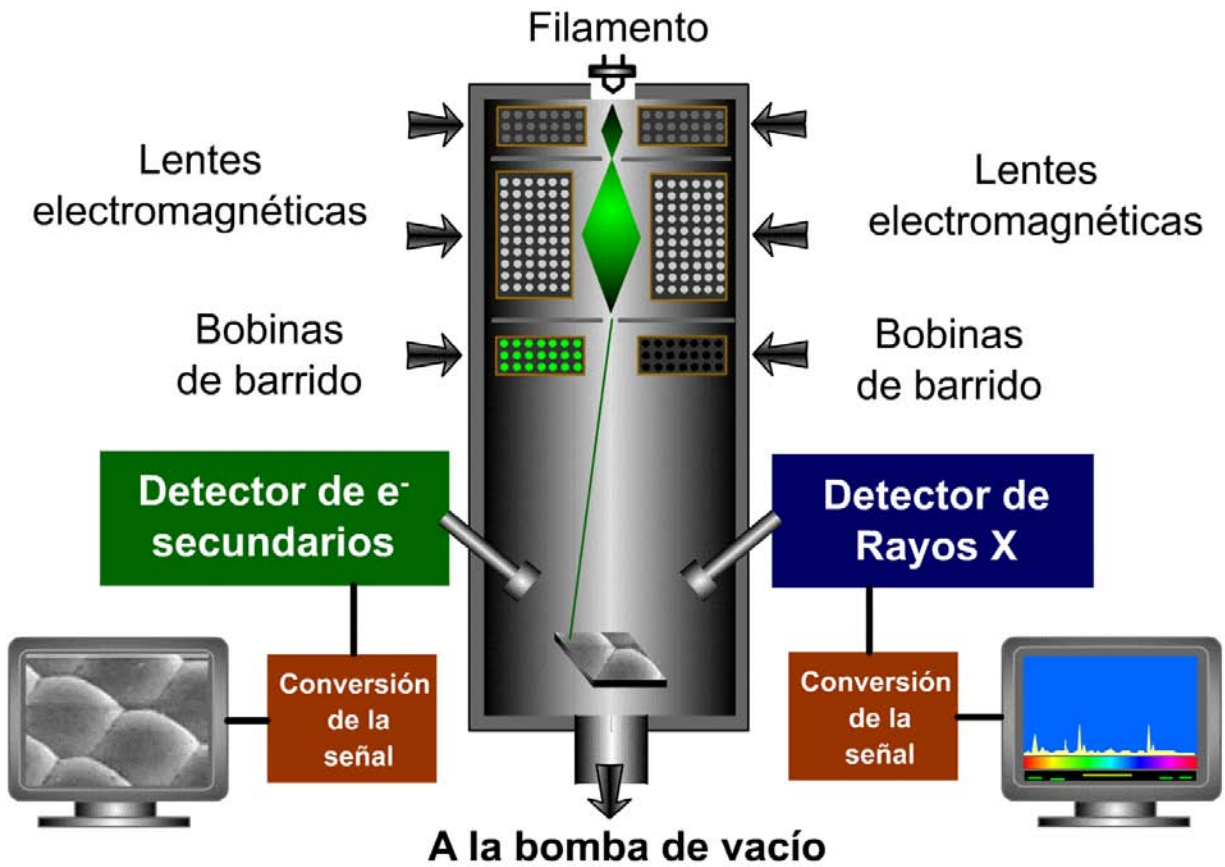


Figura 2.6. Esquema típico de los componentes de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

2.5.2 Catodoluminiscencia.

Mediante la técnica de Catodoluminiscencia (CL) es posible adquirir en los semiconductores imágenes de la distribución espacial luminiscente, y obtener información espectral sobre las recombinaciones radiativas electrón-hueco, así como de las transiciones electrónicas entre los estados de energía profundos. En la CL el haz de electrones del SEM se hace incidir en un semiconductor, produciendo transiciones de sus electrones de valencia hacia estados de su banda de

conducción. Durante este proceso se producen pares *electrón-hueco* que al recombinarse generan radiación electromagnética que puede ser emitida (recombinación radiativa) o absorbida por el sólido (recombinación no radiativa). Los procesos de recombinación radiativos o no-radiativos quedan delimitados por la densidad de electrones o huecos presentes, los cuales actúan como portadores de carga eléctrica en el semiconductor. En concreto la densidad de los portadores de carga minoritarios limitan los procesos de recombinación, radiativos o no-radiativos.

Para estudiar la difusión de los pares *e-h* es importante considerar su tiempo de vida promedio, el cual es proporcional a la longitud de difusión de los pares, L , y a su coeficiente de difusión D en el medio ($\tau = L^2/D$). Debido a que estos portadores de carga pueden recombinarse radiativa y no-radiativamente, con un tiempo de vida asociado para cada uno, tales procesos compiten de forma paralela.

En general, los materiales con baja densidad de defectos generan pocas recombinaciones no-radiativas, presentan altos valores en su eficiencia cuántica. Los nanohilos de SnO_2 son un ejemplo de estos materiales, ya que al ser monocristalinos presentan una muy baja densidad de dislocaciones u otros defectos extensos, que en general son no-radiativos, emitiendo luz visible de manera muy eficiente.

Las recombinaciones de los pares *e-h* no se llevan a cabo de manera instantánea, por lo que se les asigna un tiempo de vida medio τ . Así, la tasa de recombinación $1/\tau$ representa la probabilidad de que ocurra una recombinación, ya sea radiativa o no-radiativa, y se calcula como la suma de las probabilidades de cada uno de los eventos independientes:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rr}} + \frac{1}{\tau_{nr}}, \quad (1)$$

donde τ_{rr} y τ_{nr} representan los tiempos de vida de las recombinaciones radiativas (rr) y no-radiativas (nr), respectivamente.

Para determinar teóricamente la luminiscencia en un sólido, usualmente se calcula la *eficiencia de recombinación radiativa*, conocida también como *eficiencia cuántica interna* η_b , la cual se define como la razón entre el tiempo de vida medio de todos los pares electrón-hueco, y el tiempo de vida medio de los pares que se recombinan radiativamente:

$$\eta_b = \frac{\tau}{\tau_{rr}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{rr}}{\tau_{nr}}}, \quad (2)$$

Los tiempos de vida de los pares electrón-hueco se pueden calcular también en términos de la sección eficaz de captura σ de los centros de recombinación radiativos y no-radiativos:

$$\tau_i = \frac{1}{N_i \sigma_i V_{th}}, \quad (3)$$

donde N_i es el número de centros de recombinación , V_{th} es la movilidad térmica de los portadores de carga mayoritarios y el subíndice $i= rr, nr$.

Puede notarse que al sustituir la ecuación (3) en (2) se obtiene otra expresión para la eficiencia cuántica interna:

$$\eta_b = \frac{1}{1 + \frac{N_{nr}\sigma_{nr}}{N_{rr}\sigma_{rr}}} , \quad (2)$$

Esta expresión indica que aunque haya una mayor densidad de centros radiativos, N_{rr} , que de centros no-radiativos, N_{nr} , la eficiencia de recombinación radiativa de un semiconductor puede ser pequeña si ocurre que $\sigma_{nr} \gg \sigma_{rr}$. Esto significa que los procesos de recombinación no-radiativos pueden dominar a pesar de que exista una mayor densidad de centros radiativos. Esto últimos implica que la luminiscencia de los semiconductores no solo depende del número de sus centros radiativos, sino también del valor de la sección eficaz de captura de sus centros de recombinación.

Finalmente, la eficiencia cuántica interna η_b , depende también de la temperatura de la siguiente manera:

$$\eta_b = \frac{1}{1 + Ce^{\frac{E}{KT}}} , \quad (4)$$

donde la energía de activación está representada como E y es K es la constante de Boltzman. Esta ecuación es importante ya que indica que al reducir la temperatura

la intensidad de CL de un semiconductor aumentará prácticamente de forma exponencial, viéndose reflejado en el cálculo de la intensidad de la luminiscencia.

Dado que la superficie de un semiconductor puede contener una alta densidad de defectos es importante tener en cuenta el análisis de la intensidad de CL como función de la profundidad de penetración del haz de electrones. Una forma más práctica de calcular la intensidad de CL se hace asumiendo que depende linealmente de la densidad de los portadores minoritarios, Δn , derivándose como un promedio de la tasa de recombinaciones radiativas $\Delta n(r)/\tau_r$:

$$L_{CL}(r) = \int_v f \frac{\Delta n(r)}{\tau_r} d^3 r \quad (5)$$

Donde f es una función que contiene los parámetros de corrección del sistema de detección de CL así como también los factores que toman en cuenta que no todos los fotones generados son emitidos por el material (absorción óptica y pérdida de reflexión). Esta dependencia con la densidad de portadores minoritarios, Δn , y con el radio-vector r puede sustituirse en la ecuación 5, para calcular así la intensidad de CL en función de la dirección de penetración del haz, z :

$$L_{CL}(z) \propto \frac{\Delta n}{\tau_{rr}} \propto \frac{G I_b L e^{-\frac{z}{L}} dz}{e \tau_{rr} D} \quad (6)$$

Así, se tendrá que la profundidad de generación de la señal de CL puede ser modificada variando la energía del haz de electrones. El rango de profundidad de

señal de CL puede variar entre unos 10 nm y varios micrómetros para haces de electrones con energías entre 1-30 KeV, respectivamente. (Para más detalles ver Holt-Joy 1989 y Yacobi-Holt 1990).

Sistema experimental:

Para detectar la señal de CL es necesario utilizar sensores de luz tales como los foto-diodos y los foto-multiplicadores. Mediante estos dispositivos se logra transducir la señal luminosa de la muestra en una señal eléctrica, que una vez amplificada se puede representar en un mapa de intensidades o en un espectro de energías. Las imágenes de CL se forman midiendo la intensidad de esta señal punto a punto conforme el haz de electrones barre la superficie de la muestra. Las imágenes de CL permiten analizar la distribución espacial de los centros radiativos de un semiconductor. Los espectros de CL se obtienen colocando un monocromador entre la ventana del microscopio y el detector. La señal analógica de corriente generada por el detector de luz se amplifica usando un amplificador de corriente, y se envía a una tarjeta de adquisición de datos (DAC, digital-analogical converter) que digitaliza la señal. La figura 2.7 presenta un esquema del arreglo experimental usado en esta tesis.

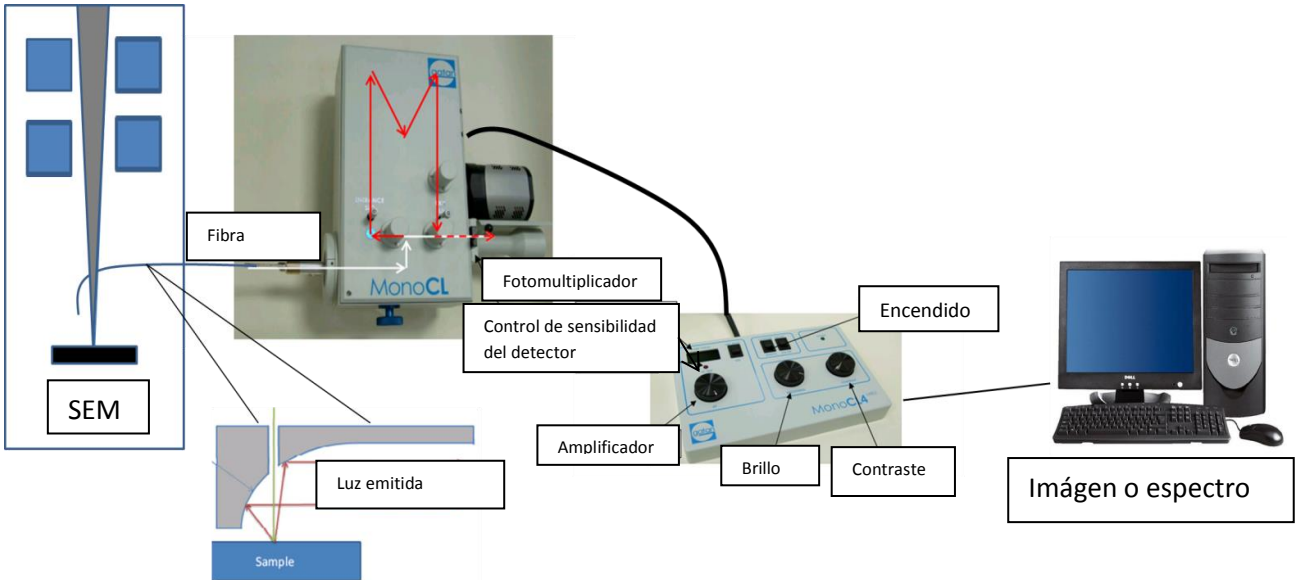


Figura 2.7. Arreglo experimental para la adquisición de espectros e imágenes de CL.

2.5.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

Un microscopio electrónico de transmisión TEM (por las siglas en inglés Transmission Electron Microscopy) es un microscopio en el que se irradia una muestra delgada, típicamente del orden de 5-100 nm, con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, los cuales se encuentran en un rango de energías entre los 100 y 200 keV. De todos los electrones que son enviados desde el cañón de electrones algunos de estos son transmitidos a través de la muestra, otros dispersados y otra parte de ellos dan lugar a las interacciones que producen distintos fenómenos tales como la emisión de luz, emisión de electrones Auger, y rayos X. Como se sucede con el SEM, cada una de estas señales pueden ser usadas para obtener información sobre su composición, morfología, estructura electrónica y cristalina.

Un TEM se divide en tres secciones: 1.- La columna del microscopio compuesta por el cañón de electrones y las lentes electromagnéticas que se encargan de enfocar el haz de electrones en la muestra. 2.- El porta-muestras con un goniómetro que permite mover la muestra a conveniencia. 3. Un sistema de adquisición de imágenes que al menos contiene 3 lentes electromagnéticas, que juntas producen una imagen ampliada (o patrón de difracción) de la muestra (Fig. 2.8).

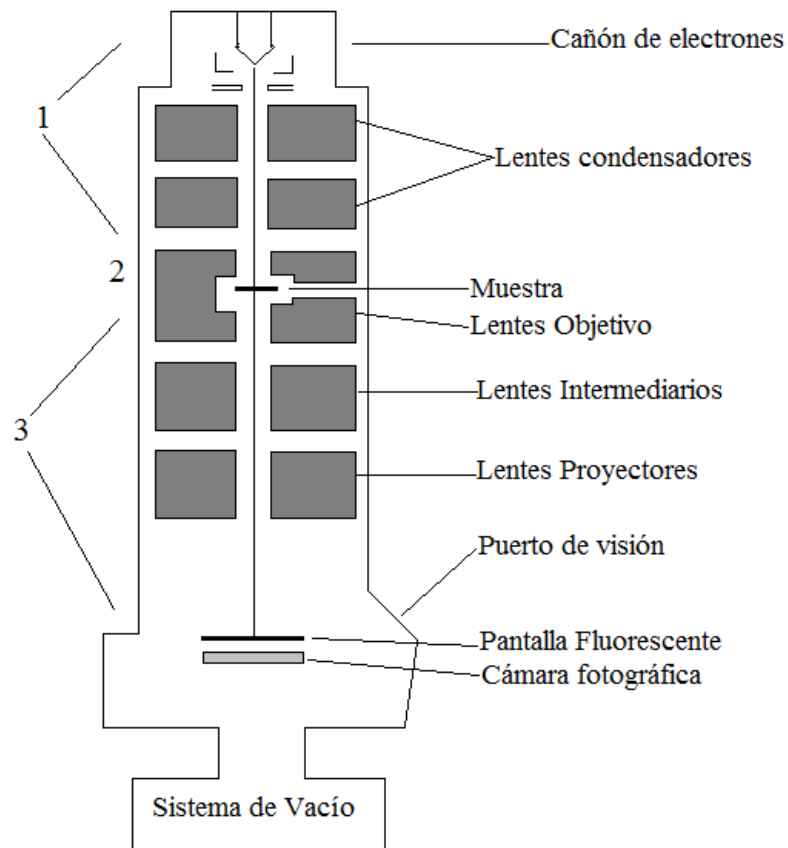


Figura 2.8. Componentes básicos de un TEM.

En un TEM el uso del haz de electrones primarios da origen a imágenes llamadas de campo claro y alguno de los haces difractados da origen a imágenes de campo oscuro. Las imágenes de campo claro son las más utilizadas en la caracterización de los sólidos.

Con este microscopio es habitual utilizar la técnica de difracción de electrones para obtener información sobre la estructura y orientación cristalina de un sólido. A diferencia de la difracción de rayos X el área requerida para la difracción de electrones es mucho menor, por lo que la difracción de electrones se considera una técnica local que permite incluso determinar los efectos cristalográficos que producen los defectos de un sólido.

Teniendo en cuenta que los electrones emitidos en vacío con una energía de 50 KeV presentarán una longitud de onda de tan solo 5 pm, estos podrán atravesar las separaciones interatómicas de un cristal, sin difractarse considerablemente durante trayectorias de varias micras. Si el sólido es cristalino, los electrones serán difractados por planos atómicos dentro del material, como en el caso de los rayos-X. Por lo que es posible formar un patrón de difracción de electrones transmitidos como se muestra en la figura 2.9.

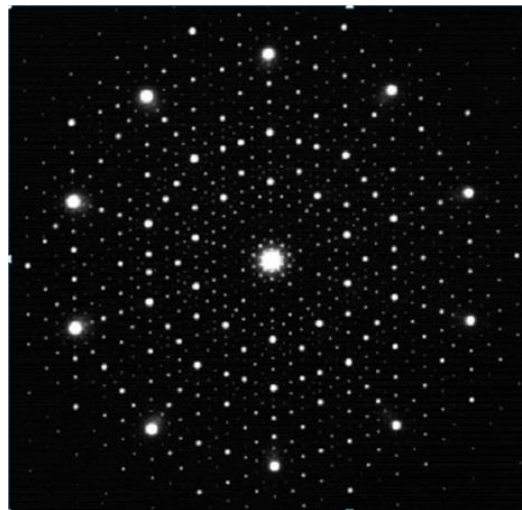


Figura 2.9. Patrón típico de difracción de electrones obtenido en un TEM.

2.5.4. Espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS).

La espectroscopía de fotoemisión está basada en la absorción de un fotón con energías entre 200 y 2000 eV por un electrón (efecto fotoeléctrico). La energía de un fotón está dada por $E = h\nu$, donde $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ Js}$ y $\nu = \text{frecuencia (Hz)}$ de la radiación. En XPS el fotón absorbido por un sólido produce una ionización de los niveles internos de sus átomos, emitiendo un electrón con una energía cinética dada por:

$$KE = h\nu - BE$$

en donde el termino BE es la energía de enlace del electrón con su núcleo. Cada elemento químico tiene una energía de enlace característica, asociada con los orbitales atómicos internos. Así, cada elemento genera un espectro XPS formado por un conjunto de picos como los que muestra la Fig. 2.10.

Las fuentes de rayos-X más comúnmente usadas son: 1) Radiación de Al $K\alpha$: $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ y 2) Radiación de Mg $K\alpha$: $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$. Es conveniente que un sistema de XPS cuente con ambos tipos de fuentes de rayos X, ya que las energías de algunos niveles internos pueden no ser accesibles a la fuente de Mg y requerir la energía mayor del Al. Además esto permite identificar en el espectro de XPS qué picos corresponden a electrones Auger, ya que su posición no depende de la energía ionizante, mientras que las señales de los electrones foto-emitidos sí.

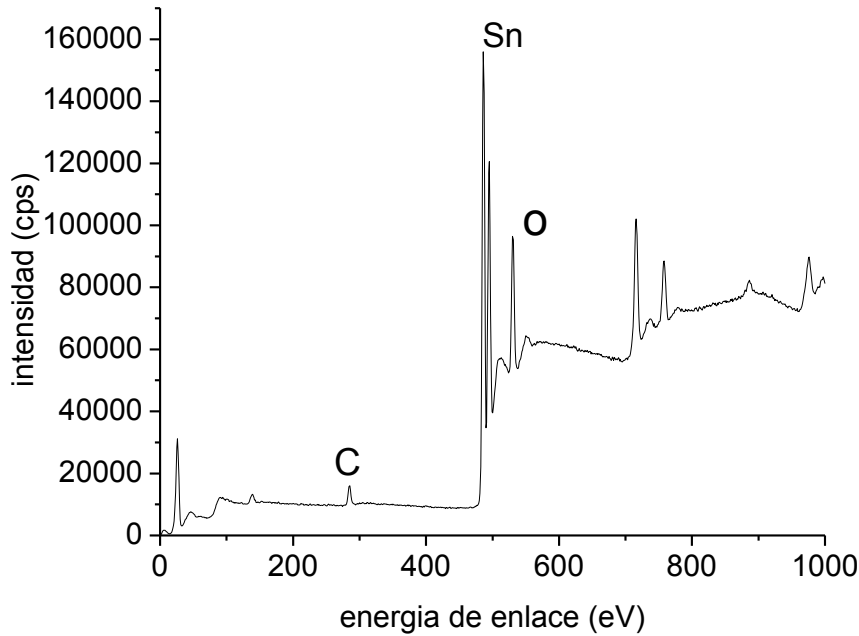


Figura 2.10. Espectro típico de XPS de las muestras estudiadas.

Mediante XPS se identifica además el estado químico de una especie atómica, ya que al poder diferenciar las energías de amarre de sus electrones se puede atribuir el tipo de enlace químico que forma en el sólido. Así por ejemplo, es posible diferenciar si la señal XPS un átomo de N proviene de un nitruro, un nitrato o algún otro compuesto.

2.5.5 Espectroscopia de Energía Dispersada de rayos-X (EDS).

La espectroscopia de energía dispersa de rayos-X es una técnica utilizada para determinar la composición elemental de los materiales. En un SEM la fuente de generación de rayos-X son electrones energéticos (10-25 keV) generados usualmente por un filamento de Tungsteno (W) y que se hacen incidir en un sólido.

Las transiciones electrónicas entre los niveles atómicos del sólido producen los rayos X, con energías características para cada elemento. En los equipos

convencionales la energía mínima detectada de los rayos-X es de aproximadamente 0.1 keV, por lo que se excluye la identificación de elementos con número atómico inferior al Berilio (Be), que genera rayos X con energía de 0.108 keV.

Este tipo de análisis se realiza típicamente en un microscopio electrónico de barrido. La generación de rayos X se puede explicar a primera aproximación considerando un modelo atómico simple, en donde el núcleo de carga positiva está rodeado por electrones que describen órbitas discretas con niveles de energía bien definidos (modelo atómico de Bohr). Cuando el haz de electrones incide en un átomo se produce la emisión de electrones provenientes de sus órbitas más próximas al núcleo generando estados no-ocupados, que serán ocupados por electrones de una capa superior de mayor energía. La energía en “exceso” de estos electrones es emitida como radiación X. Dado que los niveles de energía atómicos de los elementos de la tabla periódica son bien conocidos, el valor de la energía de los rayos X producidos permite identificar la composición elemental de un sólido.

La propiedad más importante de estos rayos X, como se menciona anteriormente, es la relación entre su energía y el número atómico, dada por la ley de Moseley

$$E = c_1(Z - c_2)^2$$

donde E es la energía del rayo X característico, Z es el número atómico, y c_1 y c_2 son constantes para un tipo de líneas de rayos-X.

La adquisición de los espectros de rayos-X consiste en coleccionar durante un determinado tiempo (normalmente del orden de minutos), los fotones de rayos-X

que produce una muestra, clasificándolos según su energía. Un espectro de dispersión de energías se presenta de manera usual en forma de histograma, donde su eje horizontal son unidades de energía (en keV) y el eje vertical es el número de cuentas correspondientes a la detección de individual de fotones que se va autoajustando (Fig. 2.11).

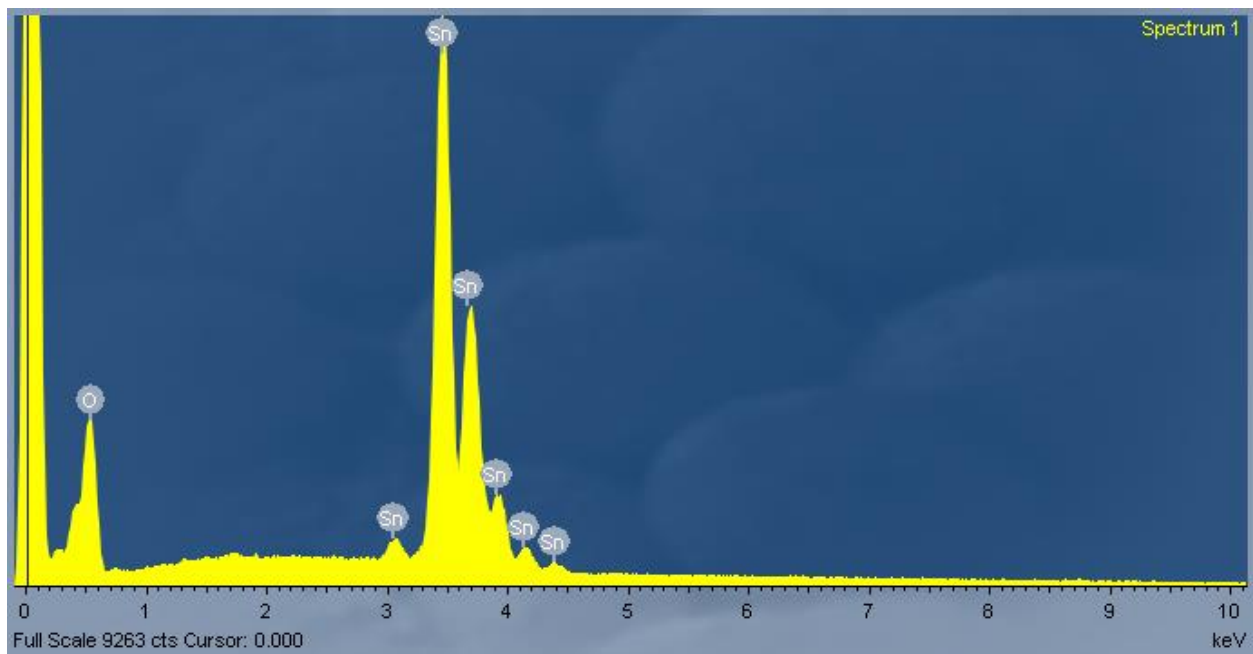


Figura 2.11. Espectro típico de EDS de una muestra de SnO₂.

CAPÍTULO 3. Nanohilos de SnO₂

En este capítulo se describen las propiedades cristalinas, de composición y luminiscentes de los nanohilos de SnO₂, sintetizados por PVD sobre sustratos de Si (111). Se analizan los efectos que se producen en la morfología al variar las condiciones de síntesis, tales como la temperatura y el flujo de Ar usado como gas de arrastre. Se presentan además resultados sobre su estructura cristalina, composición elemental, y propiedades luminiscentes. Estos últimos se discuten ampliamente al analizar tanto imágenes como espectros de CL obtenidos en el rango espectral 200 – 800 nm, y en el rango de temperaturas de 100 a 300 K.

3.1 Efecto de la temperatura en la síntesis de estructuras de SnO₂

Las primeras muestras crecidas de SnO₂ fueron un punto de partida para determinar las condiciones de crecimiento ideales para sintetizar nanohilos de SnO₂ e impurificarlos con nitrógeno y manganeso (ver Tabla 2.1). En estos crecimientos se encontró que la temperatura es un parámetro decisivo que altera la morfología cristalina de este semiconductor. Así, se observó que el SnO₂ crece en forma de granos irregulares de hasta 1 μm de diámetro cuando es sintetizado a 290 °C, y lo hace formando placas micrométricas, con algunos nanohilos, cuando se sintetiza a 550 °C (Figura 3.1). Como ha sido descrito en el capítulo 2, los nanohilos de SnO₂ fueron sintetizados usando la técnica de PVD a temperaturas próximas a los 625 °C, obteniendo dos muestras con diferente densidad de nanohilos al variar el tiempo de crecimiento de cada una de ellas (Tabla 2.1). La Figura 3.2 muestra las imágenes de SEM de los nanohilos obtenidos en las

muestras 3y 4, sintetizados durante 3.5 y 4.5 horas, con longitudes de varios micrómetros y diámetros comprendidos entre los 50 y 200 nm.

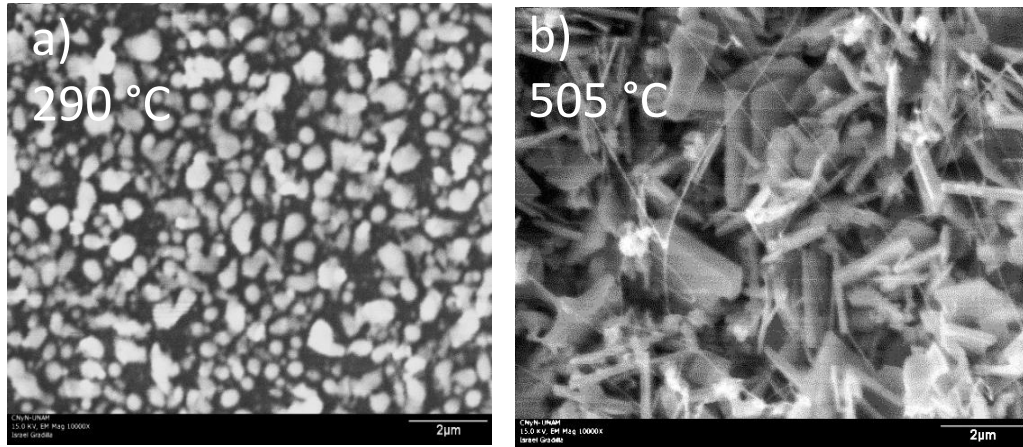


Figura 3.1. Imágenes de SEM de SnO₂ sintetizado a temperaturas de (a) 290 °C y (b) 505 °C .

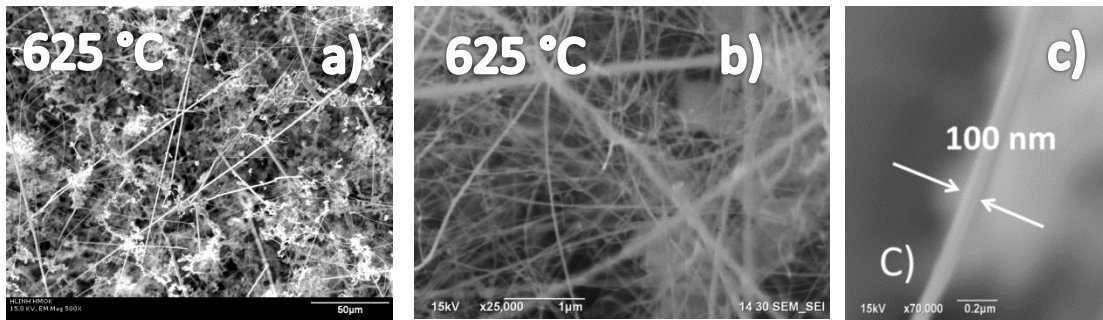


Figura 3.2. Imágenes de SEM de nanohilos de SnO₂ sintetizados durante (a) 3.5 y (b-c) 4.5 horas (Muestras 3 y 4 en Tabla 2.1).

Como se ha indicado previamente, estos resultados nos han permitido concluir que el tamaño de las estructuras cristalinas de SnO₂ es reducido aumentando la temperatura de síntesis por la técnica de PVD.

3.2. Estructura cristalina y composición de los nanohilos de SnO₂.

La estructura cristalina de los nanohilos de SnO₂ fue determinada mediante la técnica de difracción de rayos-X (XRD). La Figura 3.3 muestra el espectro obtenido para la muestra 4 (ver Tabla 2.1), revelando una estructura cristalina tipo *rutilo* (Figura 1.1 Capítulo I). Los parámetros de red de esta estructura fueron calculados usando el programa *CaRine-Crystalography 3.1*, al comparar las posiciones de cada uno de los picos de difracción del espectro de XRD obtenido experimentalmente con un espectro teórico simulado mediante este programa. Los valores obtenidos fueron los siguientes: $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ y $c = 3.186 \text{ \AA}$, y corresponden a una celda unitaria libre de tensión mecánica⁹.

Las mediciones de EDS de estos nanohilos de SnO₂ mostraron una concentración para el Sn y O que correspondiente con la razón molar esperada para este compuesto. La Figura 3.4 muestra un espectro típico obtenido para la muestra 4.

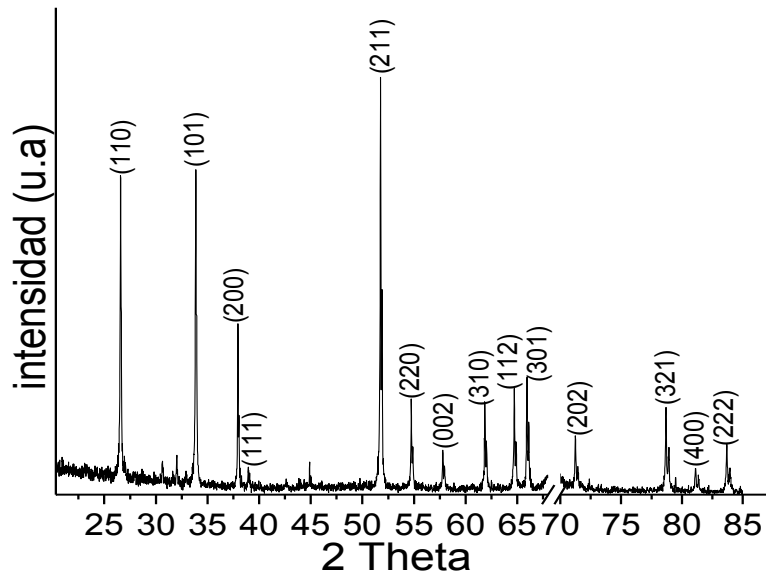


Figura 3.3. Espectro de difracción de Rayos X de los nanohilos de SnO₂ obtenidos de la muestra 4.

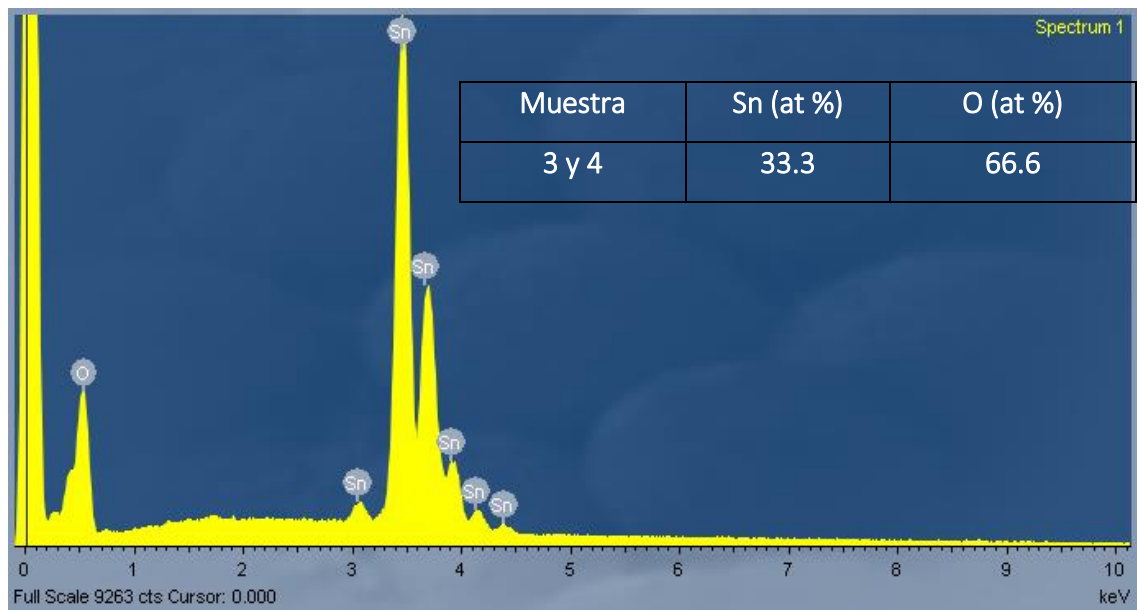


Figura 3.4. Espectro de EDS de los nanohilos de SnO₂ y tabla de composición.

3.3. Catodoluminiscencia.

La distribución luminiscente de los nanohilos de SnO₂ fue estudiada con mucho detalle mediante la adquisición de imágenes de CL, a temperatura ambiente y ampliaciones del SEM mayores a los 30 000 X. Para adquirir estas imágenes fue necesario alinear de forma muy precisa el haz de electrones, corrigiendo el astigmatismo y centrando correctamente la apertura de la columna. En general esta fue una tarea complicada ya que las imágenes de CL se adquieren a una distancia de trabajo grande (wd = 16 mm) y con el espejo parabólico del sistema de colección de la señal CL cubriendo la muestra. La Figura 3.5 muestra una típica imagen de CL, con su correspondiente imagen de SEM, de un nanohilo de SnO₂ mostrando una intensidad CL homogénea a lo largo de él.

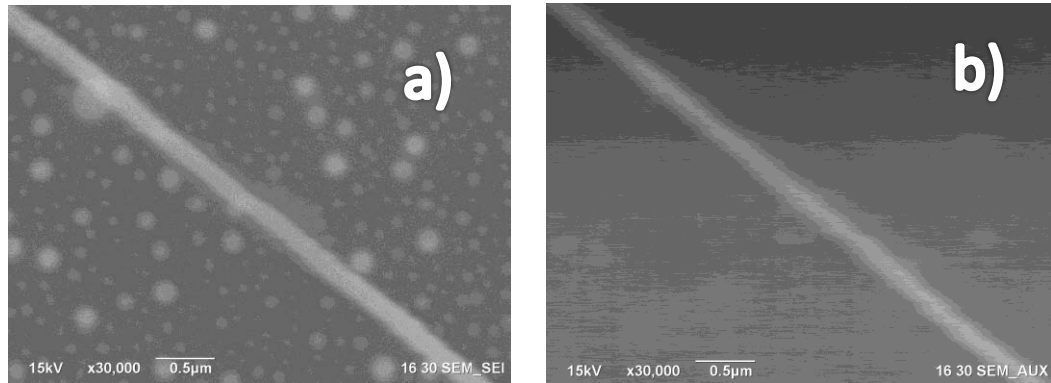


Figura 3.5. Imágenes típicas de (a) SEM y (b) CL de un nanohilo de SnO₂ puro de la muestra 4.

Los espectros de CL de los nanohilos de SnO₂ fueron adquiridos a mayor densidad de corriente del haz de electrones, que la usada durante la adquisición de las imágenes de CL. Este parámetro fue controlado de forma precisa al variar el “spot-size” del SEM y manteniendo un área de barrido del haz de electrones

constante. Todos los espectros adquiridos a temperatura ambiente mostrados en esta memoria de tesis se adquirieron con un *spot-size* del 40 %, que equivale a una corriente del haz $I = 16 \text{ nA}$, y un área de barrido de $1000 \times (1.4 \times 10^4 \mu\text{m}^2)$, para excitar la muestra con una densidad de corriente del haz de electrones $J_{beam}^{300K} = 1.14 \times 10^{-3} \text{ nA}/\mu\text{m}^2$. Dado que los espectros de CL adquiridos a baja temperatura (100 °K) se obtuvieron en otro SEM, la densidad de corriente del haz no fue la misma. En este caso el valor de J_{beam}^{100K} fue de $3.6 \times 10^{-3} \text{ nA}/\mu\text{m}^2$.

La figura 3.7 (a) muestra el espectro de CL de los nanohilos de SnO_2 adquirido a 300 °K, revelando una emisión ancha centrada en 2.16 eV, con un hombro centrado en 2.84 eV. Dado que esta emisión es muy ancha y asimétrica hemos propuesto que el espectro de energías está compuesto por varias bandas de emisión. Una deconvolución de esta curva espectral, con tres componentes Gaussianas centradas en 2.05 (amarilla), 2.37 (verde) y 2.84 (azul) eV es mostrada en la Figura 3.7 (a). Para realizar este cálculo se tuvo especial cuidado en mantener constante la anchura a media altura (FWHM) de dichas componentes, con un valor de 0.4 eV, ya que este parámetro está relacionado con la incertidumbre física de determinar la energía de un estado electrónico. En el diagrama mostrado en la Figura 3.6 se representa tal incertidumbre para un estado electrónico tipo donador, como una región continua (en gris) para un rango de energías dado por la curvatura de la función de distribución de Fermi, que es del orden de $k_B T$.

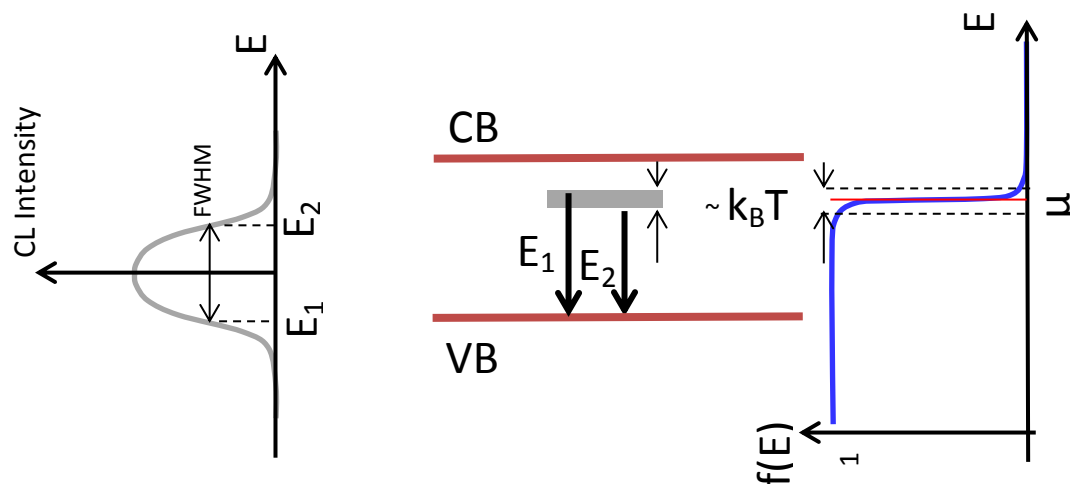


Figura 3.6. Esquema representando la incertidumbre de un estado de energía dependiente de la temperatura T , definida por la función de distribución de Fermi $f(E)$ (curva de la derecha). La curva de la izquierda representa una emisión CL con una FWHM dependiente de dicha incertidumbre. μ representa el potencial químico, k_b es la constante de Boltzmann, CB y VB son las bandas de conducción y valencia, respectivamente.

Por consiguiente, para calcular de manera precisa la posición de las componentes de un espectro de emisión CL es recomendable adquirirlo a la menor temperatura posible, reduciendo con ello su FWHM.

La Figura 3.7 (b) muestra el espectro de CL adquirido a 100 °K, revelando claramente la presencia de la componente amarilla centrada en 2.1 eV, en los nanohilos de SnO₂. La deconvolución del espectro CL de baja temperatura se muestra en esta misma figura 3.7 b), con componentes centradas en 2.1, 2.47 y 2.7 eV, las cuales fueron calculadas usando curvas Gaussianas ahora con una FWHM de 0.34 eV.

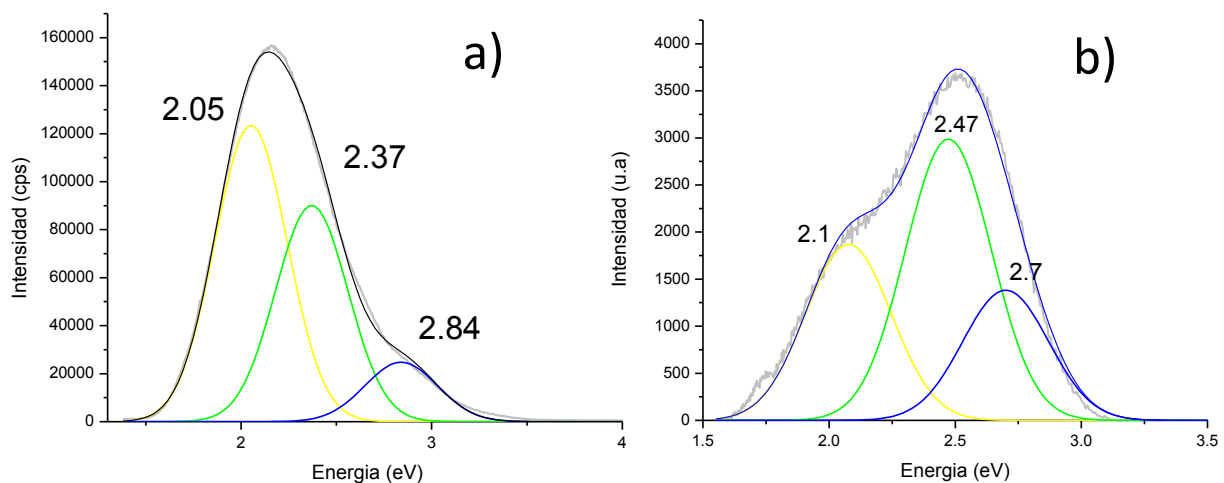


Figura 3.7. Espectros de CL de la muestra 4 adquiridos a (a) 300 y (b) 100 °K.

Las componentes propuestas en este cálculo han sido observadas previamente por otros autores en diversas muestras de SnO_2 . Así se tiene que *Herrera et al.* han reportado una emisión amarilla centrada en 2.2 eV en nanohilos similares de SnO_2 , atribuyendo su origen a defectos puntuales tipo vacancias de oxígeno (V_O).⁷ Similarmente, *Maestre et al.* Han reportado esta misma emisión en microplacas de SnO_2 asignándola al mismo tipo de defecto.⁸ Por otro lado, la emisión verde del SnO_2 (2.47 eV) se ha atribuido a la formación de defectos de superficie en el semiconductor por algunos autores.^{9 10} La emisión azul (2.7 eV) encontrada ha sido reportada por muy pocos autores, atribuyéndolo también a vacancias de oxígeno.^{11 12} En un trabajo reportado por *Zhou et al.* el origen de esta banda ha sido estudiada por la técnica de luminiscencia excitada por rayos X con resolución temporal (XEOL, por sus siglas en inglés), atribuyéndola a una transición en la banda de conducción y estados de superficie⁷. La figura 3.8 muestra un esquema de las transiciones electrónicas propuestas para las 3 componentes mostradas en

la figura 3.7 b). Particularmente, hemos propuesto que la emisión de 2.1 eV se debe a una transición entre estados de V_o y estados aceptores tipo oxígeno intersticial (O_i), esto debido a que esperamos la formación de este tipo de defectos en nuestras muestras ya que presentan la menor energía de formación de entre todos los defectos puntuales del SnO_2 ⁸.

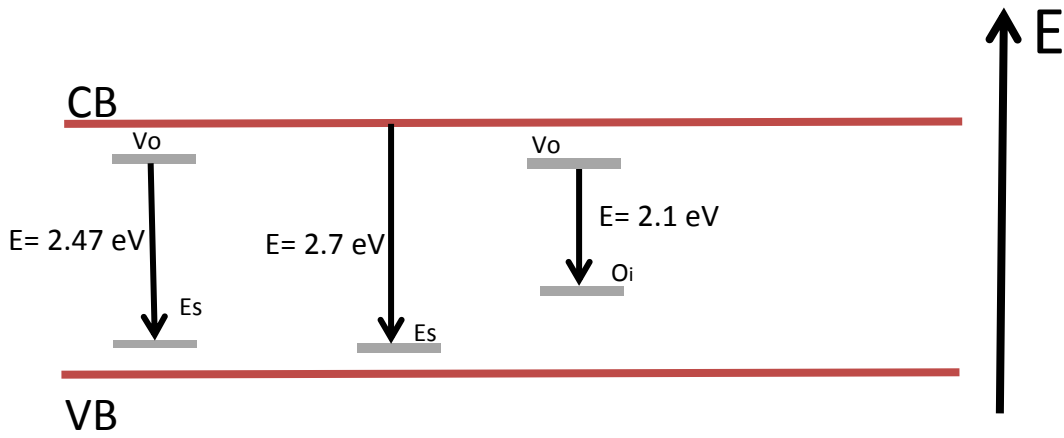


Figura 3.8. Esquema que representa las transiciones electrónicas de defectos del SnO_2 .

Razon de intensidades	Intensidad relativa 300 °K	Intensidad relativa 100 °K
lamarilla /lverde	1.36	0.62
lazul /lverde	0.27	0.46
lamarilla/lazul	4.93	1.3

Tabla.3.1. Intensidades relativas a temperatura ambiente y a baja temperatura de la muestra 4 de SnO_2 .

La Tabla 3.1 muestra las razones de intensidad entre las componentes mostradas en la figura 3.7 para los espectros adquiridos a 300 °K y 100 °K. Las variaciones en la intensidad relativa de tales componentes las hemos atribuido a

las diferencias en su eficiencia de recombinación, de pares e-h en los defectos correspondientes, como función de la temperatura. Así, el incremento en las intensidades relativas de las emisiones 2.47 y 2.7 eV al bajar la temperatura a 100 °K se atribuyen a una mayor sección eficaz de captura de electrones en los defectos de superficie, respecto a la ofrecida por los defectos tipo O_i que dan lugar a la emisión de 2.1 eV.

CAPITULO 4. Nanohilos de SnO₂:N

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización cristalina, de composición, morfología y luminiscente de nanohilos de SnO₂ dopados con nitrógeno. Las condiciones de crecimiento de esta muestra, etiquetadas como muestras 5 y 6, se indican en la Tabla 2.1. En estas muestras se usó como gas de arrastre nitrógeno el cual se incorporó a su vez como impureza en el SnO₂, como consecuencia de aumentar el gas de arraste para incorporar mayor cantidad de impurezas la temperatura de crecimiento de la muestra 5 fue menor al de otras muestras por lo que veremos una morfología un poco distinta a las muestras anteriores, en los espectros de CL a baja temperatura se encontraron diferencias con respecto al SnO₂ puro, las cuales son atribuidas al N que se encuentra en concentraciones de alrededor del 11% at.

4.1 Morfología y composición.

Las imágenes de SEM de la muestra 5 mostraron la formación de nanohilos y micro-varillas de óxido de estaño compuestas por una gran cantidad de partículas irregulares como muestra la figura 4.1 (a). Debido a la baja temperatura de síntesis de esta muestra, 530 °C como indica la Tabla 2.1, asumimos que tales partículas se formaron debido a una cristalización espontánea y desordenada del vapor condensado de SnO₂. Esto es, sin mostrar un crecimiento preferencial a lo largo de alguna dirección cristalográfica, como ocurre con la formación de los nanohilos y microvarillas. Los nanohilos de esta muestra registraron diámetros entre 50 y 100 nm, mientras que las varillas registraron diámetros entre 1 y 5 μm.

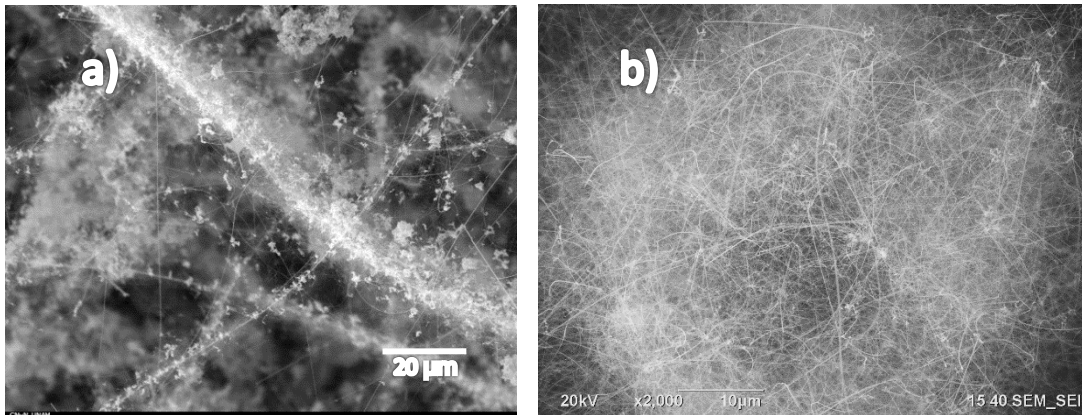


Figura 4.1. Imágenes de SEM a) de la muestra 5 y b) muestra 6, de SnO₂ dopada con nitrógeno.

La muestra 6, sintetizada a una mayor temperatura (700 °C) reveló la formación de nanohilos homogéneos de óxido de estaño, que se aglomeraron en ciertas regiones del sustrato formando arreglos tipo enjambres [figura 4.1 (b)]. El diámetro de estos nanohilos fue de aproximadamente 100 nm.

La figura 4.2 muestra el difractograma de rayos X de la muestra 5 de SnO₂ dopado con nitrógeno, confirmando su estructura cristalina tipo Rutilo. Las posiciones angulares de cada pico de difracción de este espectro se compararon con las obtenidas en un espectro de difracción simulado con el programa *CaRine-crystallography 3.1* para una celda tetragonal de SnO₂, sin encontrar variación alguna debido a la incorporación del N en la red. Los parámetros de red de la celda unitaria registraron los valores: $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ y $c = 3.186 \text{ \AA}$. Por otro lado, el este patrón de DRX mostró un pico alrededor de 32°, perteneciente al plano $(1\ 0\ 1)^*$, del estaño metálico marcado con un asterisco(*), debido a una reacción de reducción del SnO₂.

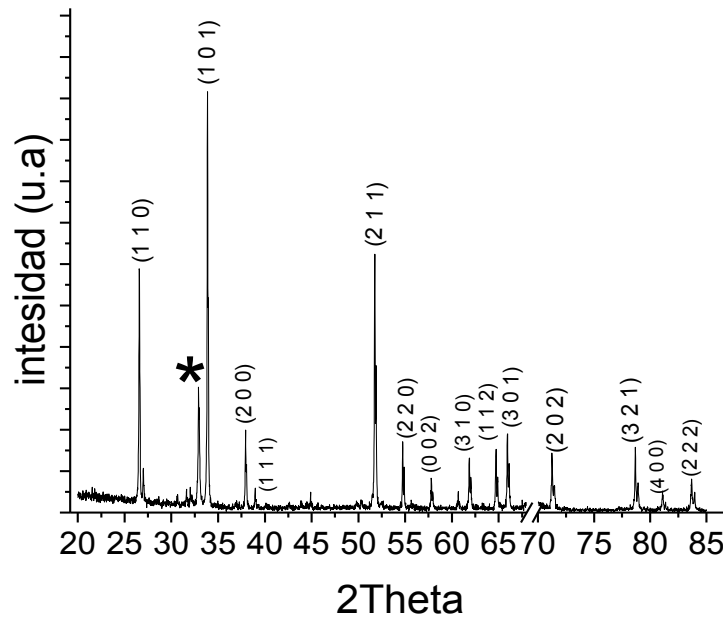


Figura 4.2. Difractograma de rayos X de la muestra 5, $\text{SnO}_2\text{:N}$.

Las mediciones de composición elemental de las muestras 5 y 6 realizadas por EDS revelaron la presencia de N solo en la primera muestra (Figura 4.2), con una concentración de aproximadamente 11 % atómico (Tabla 4.1). La relación atómica Sn:(O+N) de esta muestra arrojó un valor de 1:3.1, revelando una fuerte deficiencia de estaño.

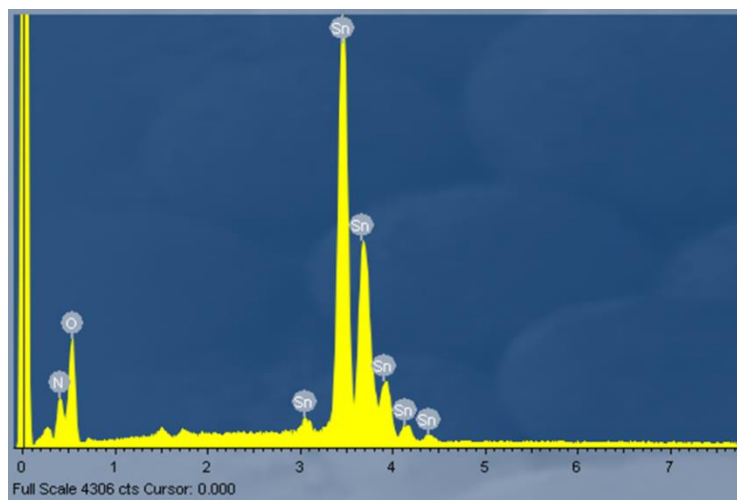


Figura 4.3. Espectro de EDS de la muestra 5 mostrando la presencia de N.

Muestra	Sn (at %)	O (at %)	N (at %)
5	23.6	64.3	11.9
6	33.3	66.6	0

Tabla.4.1. Cuantificación de EDS de las muestras 5 y 6.

4.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM) .

La muestra de SnO₂:N (muestra 5) fue estudiada por microscopia electrónica de transmisión para estudiar su estructura cristalina y direcciones de crecimiento. La figura 4.4 (a) muestra varios hilos de SnO₂ con algunas zonas oscuras a lo largo de ellos que pudieran ser a causa de tensiones o dobleces en los hilos, sin embargo estos hilos muestran ser largos y uniformes, además de mostrar filas atómicas bien apiladas.

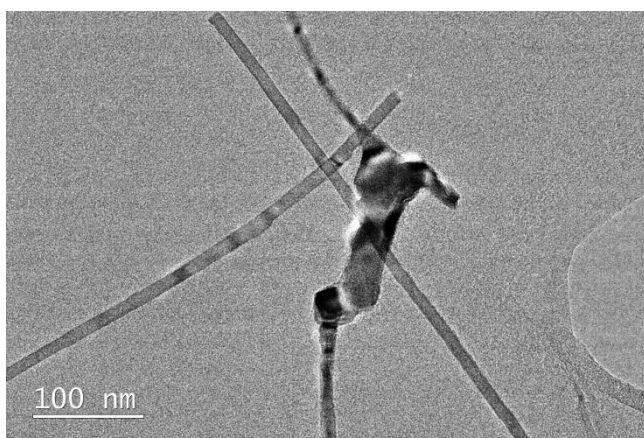


Figura 4.4. (a) Imagen de TEM de nanohilos de SnO₂:N de la muestra 5.

Las imágenes de TEM de alta resolución de nanohilos aislados mostraron su naturaleza monocristalina, revelando filas atómicas a lo largo de su dirección de crecimiento como muestra la figura 4.4 (b). Particularmente, esta figura muestra

en la superficie del nanohilo apilamientos atómicos desordenados (indicado por una flecha), que hemos asignado a defectos de superficie.

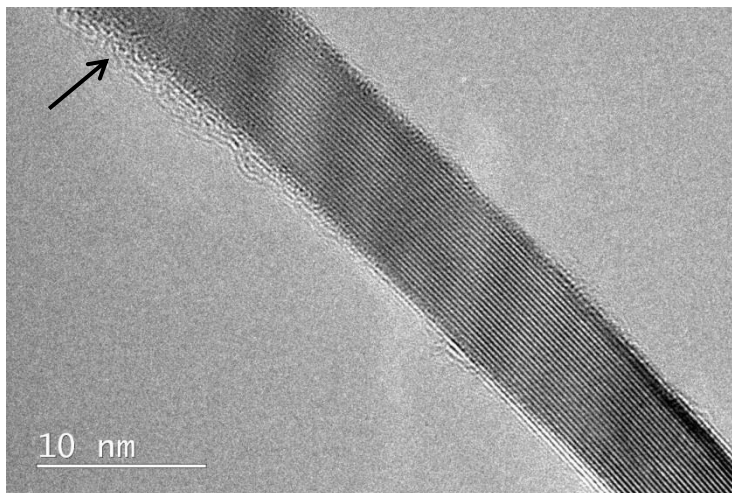


Figura 4.4. (b) Imagen de TEM de un nanohilo de SnO₂:N de la muestra 5 mostrando defectos de superficie.

4.3. Espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS).

La muestra 5 fue estudiada además por la técnica de espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS), con la finalidad de conocer el estado químico de la impureza de N detectada por EDS (Figura 4.3). El espectro de XPS para un amplio rango de energías de enlace (*survey spectrum*) mostrado en la figura 4.5 (a) confirmó que los elementos presentes en la muestra 5 fueron carbono, estaño y oxígeno. El pico de C mostró un corrimiento hacia mayores energías, con una energía de amarre de 285.9 eV, el cual se ajustó al valor de referencia de 284.65 eV¹⁷. La figura 4.5 (b) muestra el espectro de XPS de alta resolución obtenido para la señal del N con una energía de enlace de aproximadamente 400 eV, que corresponde a un estado químico tipo nitruro¹⁸. Este resultado descarta la posible

formación de compuestos tipo nitratos o nitritos en la muestra, y confirma que el N se enlaza químicamente con el Sn formando un nitruro. Esta propiedad es la que se espera de una impureza sustitucional de oxígeno, como se ha reportado en otros óxidos semiconductores¹⁹.

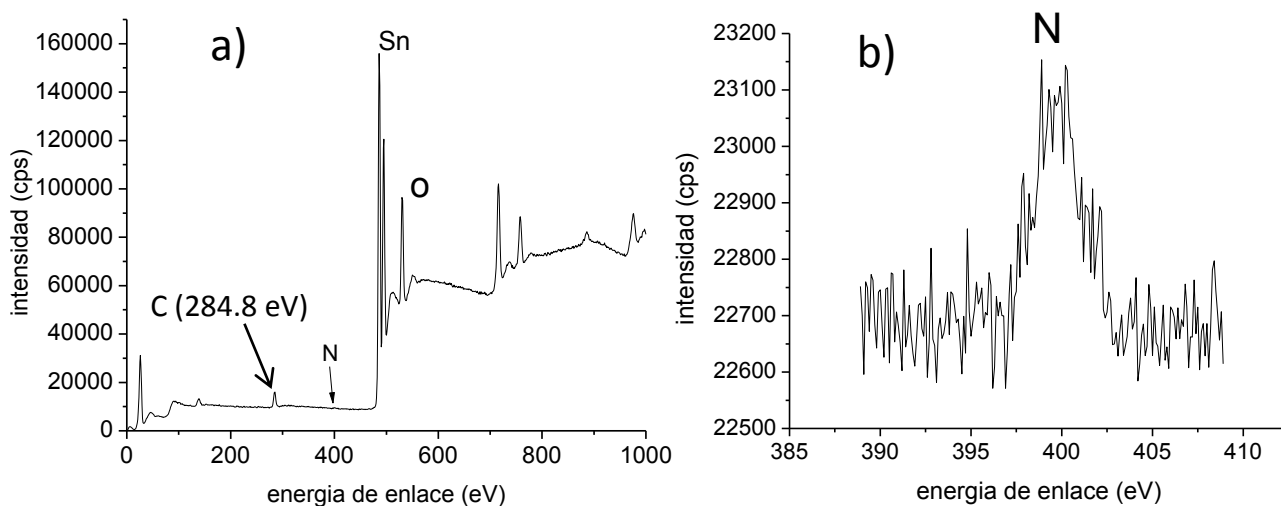


Figura 4.5. Espectros XPS (a) de inspección (*survey*) y (b) alta resolución de la muestra 5.

Por otro lado, los picos correspondientes a las señales $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ del Sn fueron claramente detectados en estas mediciones, confirmando que este elemento puede ser atribuido tanto al SnO_2 como al SnO como revela la base de datos para XPS NIST²⁰. Así mismo, dado que las mediciones de EDS en esta muestra mostraron una fuerte deficiencia de Sn (Tabla 4.1), proponemos la formación de SnO en la superficie de las nanoestructuras de $\text{SnO}_2\text{:N}$.

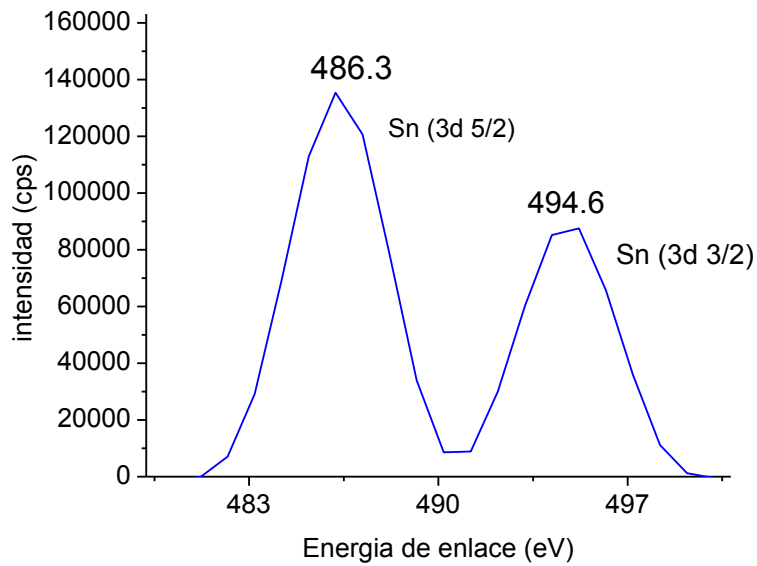


Figura 4.6. Espectro de XPS mostrando las señales 3d del Sn en la muestra 5.

4.4. Catodoluminiscencia (CL).

Las imágenes de CL obtenidas para la muestra 5 mostraron de forma análoga lo observado en la muestra de SnO₂ sin dopar una distribución homogénea en la intensidad CL a lo largo de los nanohilos de SnO₂:N (Figura 4.7).

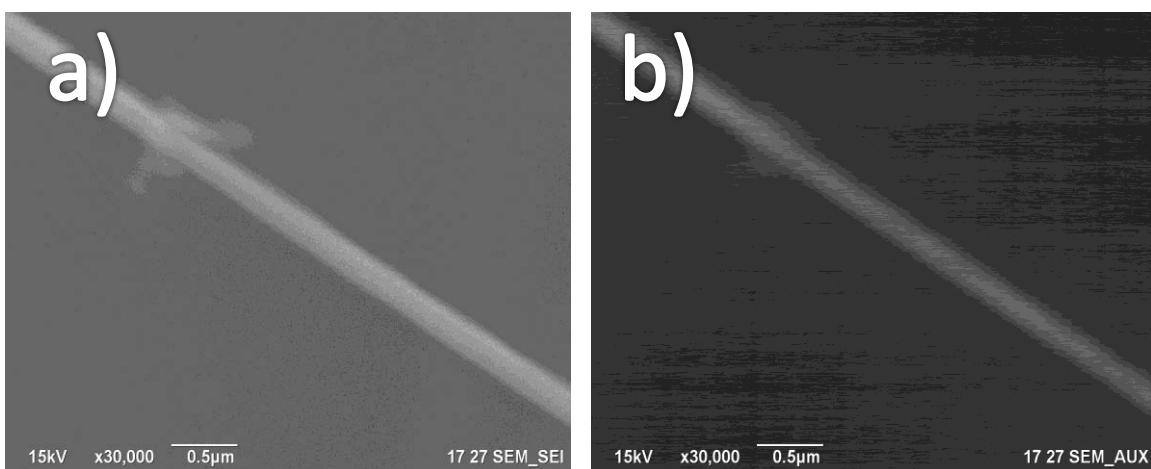


Figura 4.7. Imágenes de a) SEM y b) CL de un nanohilo de SnO₂:N

Los espectros de CL de esta muestra, adquiridos a 300 °K, mostraron una emisión ancha centrada en 2.1 eV muy similar a la obtenida en las muestras de SnO₂ sin dopar [Figura 4.8 (a)]. Una deconvolución de esta curva pudo ser obtenida con las mismas tres componentes calculadas en la Figura 3.7 para el SnO₂ puro, centradas en 2.1, 2.43 y 2.78 eV y con un FWHM de 0.4 eV. Este resultado sugiere que esta muestra posee una estructura de defectos similar a la muestra de SnO₂, por lo que asumimos que aunque el nitrógeno está presente como impureza, sus estados electrónicos no juegan un papel importante en los procesos de recombinación radiativa del semiconductor. Este fenómeno también pudo ser observado en los espectros de CL adquiridos a 100 °K, los cuales mostraron también una emisión ancha con un máximo aproximadamente en 2.6 eV. Este corrimiento hacia mayores energías se explicó en términos de un cambio en las intensidades relativas de las componentes de esta emisión [Figura 4.8 (b)]. Así, se observa que al reducir la temperatura la intensidad relativa de la emisión amarilla de 2.1 eV decrece, mientras que la intensidad de la emisión verde de 2.4 eV se hace dominante.

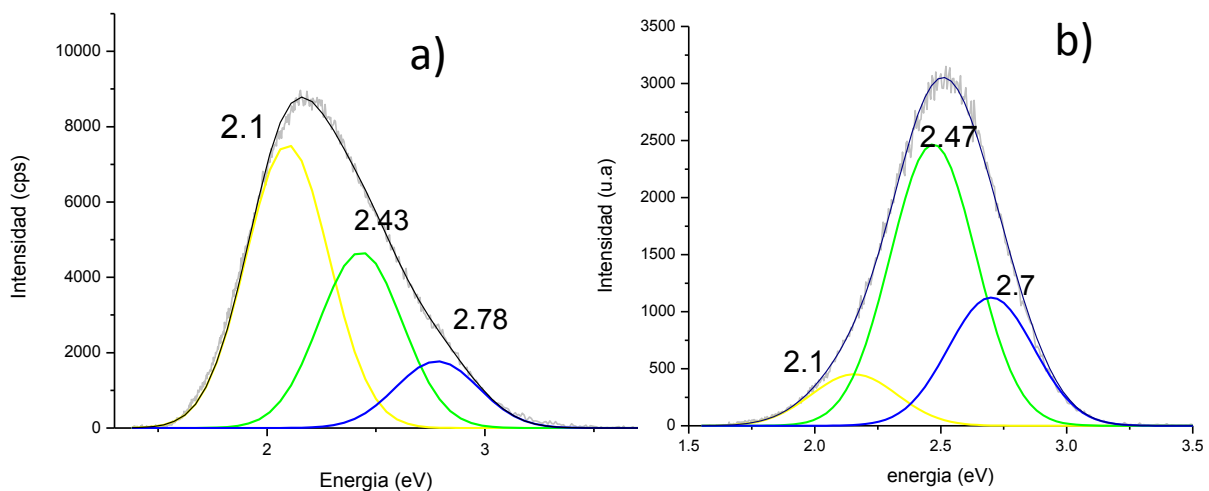


Figura 4.8. Espectros de CL adquiridos, a) 300 °K, b) 100 °K, de la muestra 5 de SnO₂:N.

La Tabla 4.2 muestra las razones de intensidad para todas las componentes de esta muestra, a temperatura ambiente y 100 °K.

Razón de intensidades	Intensidad relativa 300 °K	Intensidad relativa 100 °K
$I_{\text{amarilla}}/I_{\text{verde}}$	1.6	0.18
$I_{\text{azul}}/I_{\text{verde}}$	0.37	0.45
$I_{\text{amarilla}}/I_{\text{azul}}$	4.29	0.40

Tabla.4.2. Intensidades relativas a baja temperatura de la muestra 5 SnO₂:N.

Al comparar los espectros CL adquiridos a 300 K de las muestras de SnO₂ sin dopar y del SnO₂:N [ver Figuras 3.7 (a) y 4.8 (a)], puede observarse que sus componentes presentan similares intensidades relativas. Sin embargo, al comparar las intensidades relativas de ambos espectros adquiridos a 100 °K [ver Figuras 3.7 (b) y 4.8 (b)], se puede observar claramente que las emisiones de 2.47 y 2.7 incrementan. Este efecto nos sugiere que la impurificación con N promueve un incremento en la formación de defectos de superficie, los cuales dan lugar a tales emisiones. Cabe señalar que este efecto solo pudo ser observado a 100 K, debido a que a esta temperatura las eficiencias de recombinación de las emisiones de 2.47 y 2.7 eV son mayores que la eficiencia de recombinación de la emisión de 2.1 eV, como se ha indicado en el capítulo anterior.

CAPITULO 5.

Nanohilos de SnO₂:Mn,N

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de la estructura, composición, morfología y luminiscente de las muestras de SnO₂:Mn,N. Estas muestras fueron crecidas utilizando como precursores tanto MnO como Mn₂O₃. Aunque las mediciones de EDS no revelaron la presencia de Mn en las muestras, aparentemente por estar presentes en concentraciones inferiores al límite de detección de esta técnica, las mediciones de CL sí revelaron cambios en sus propiedades ópticas. En este capítulo se presenta una discusión sobre los defectos generados en las nanoestructuras de SnO₂ al incorporar N y Mn en muy bajas concentraciones.

5.1 Morfología de nanohilos de SnO₂:Mn,N.

Como muestra la Tabla 2.2, las muestras codopadas con N y Mn fueron etiquetadas como muestras 7 y 8. Estas fueron sintetizadas usando como precursores MnO y Mn₂O₃ en una atmósfera de nitrógeno a la misma temperatura (618 °C) y presión del sistema. Las imágenes de SEM mostraron la formación de nanohilos de varias micras de longitud y diámetros entre 50 y 100 nm (Figura 5.1). De forma similar a lo observado en la muestra 5 de SnO₂:N una gran cantidad de nanopartículas irregulares también fueron formadas en las muestras codopadas debido a que fueron sintetizadas a baja temperatura. Como ha sido señalado en el capítulo anterior, la ausencia de estas partículas en las muestras de SnO₂:N solo

pudo observarse en síntesis realizadas a temperaturas mayores a los 700 °C. Estas mediciones también revelaron que en la muestra 7 se formaron algunas microvarillas de SnO₂ con diámetros del orden de 1.7 μm [Figura 5.2 (b)], en cuyo extremo se observó la formación de partículas esféricas de aproximadamente 2.1 μm de diámetro. Un mapa de la composición elemental en tales microestructuras reveló que tales partículas están compuestas por Sn metálico [Figura 5.2 (b) y (c)], formadas por una reacción de reducción del SnO₂, las cuales actuaron como catalizador durante el crecimiento de las microvarillas de SnO₂ mostradas en la Figura 5.2 (a). Procesos de autocatálisis de nanohilos de SnO₂ por nanopartículas de Sn metálico ha sido reportado por otros autores en el pasado, describiendo su crecimiento por un mecanismo (vapor-líquido-sólido) VLS^{21, 22}.

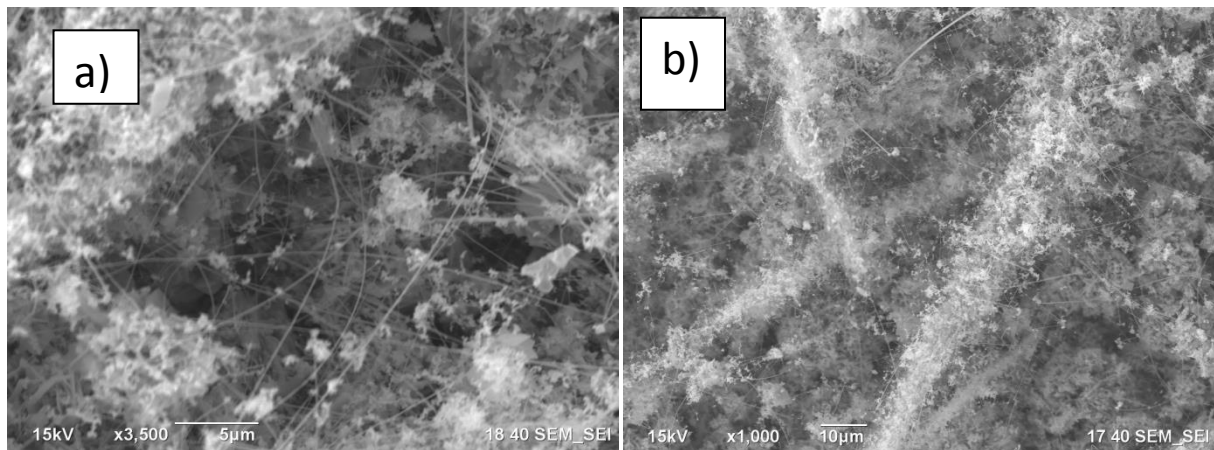


Figura 5.1. Imágenes de SEM, las dos muestras tienen una morfología similar A) SnO₂:Mn,N muestra 7 B) SnO₂:Mn,N muestra 8.

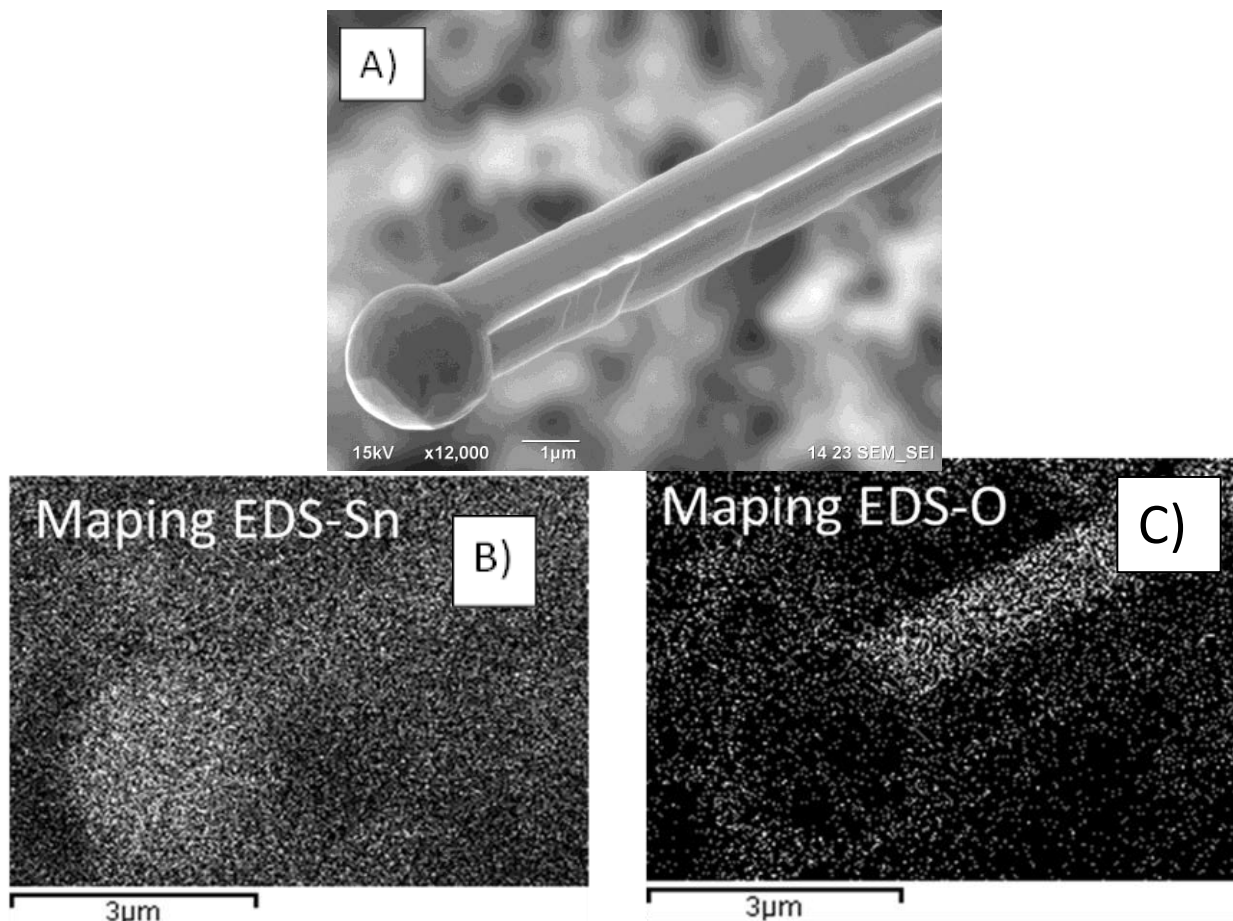


Figura 5.2. a) Imagen de SEM de la muestra 7 de $\text{SnO}_2:\text{Mn,N}$ con una microvarilla con una esfera de Sn en su punta. (b) Mapeo de composición elemental del estaño y (c) oxígeno de esta misma microvarilla .

5.2 Caracterización cristalina XDR.

La Figura 5.3 muestra el difractograma de rayos X de la muestra 7 correspondiente a la fase rutilo del SnO_2 . Los picos marcados con los símbolos asterisco (*), suma (+) y and (&) corresponden a las fases metálicas de estaño y manganeso y a la fase tetragonal del SnO. Como se ha indicado, la presencia de Sn obedece a la reducción del SnO_2 durante la síntesis, que da lugar al crecimiento autocatalizado de algunas microvarillas. La presencia de Mn metálico revela, por otro lado, que esta impureza no se incorporó íntegramene en la muestra, segregándose y formando partículas metálicas que no pudieron ser resueltas en las imágenes de

SEM. La presencia de SnO en la muestra 7 ha sido observada también en la superficie de la muestra 5 de SnO₂:N en el estudio de XPS del capítulo anterior (ver Figura 4.6). La formación de SnO ha sido reportada previamente por M Herrera *et al.* en microestructuras de SnO₂:Mn, y obedece a la generación de defectos tipo vacancias de oxígeno.⁷

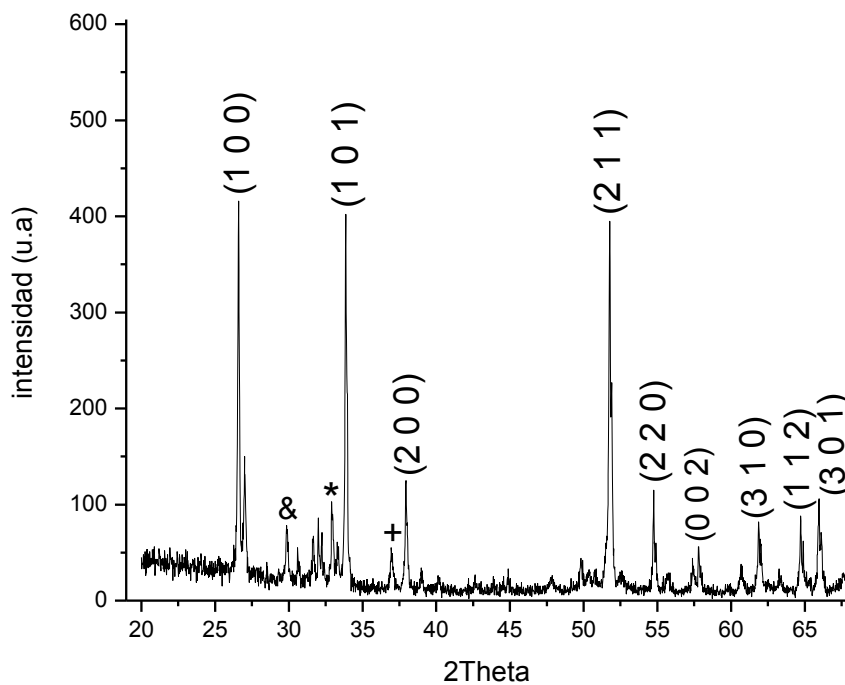


Figura 5.3. Difractograma de rayos X de la muestra 7 con la estructura tipo rutilo del SnO₂. Los picos marcados con los símbolos * y + corresponden a las fases metálicas del Sn y Mn respectivamente. Los picos marcados con el símbolo & corresponden a la fase tetragonal del SnO.

5.3 Espectroscopia de Energías Dispersas EDS

Las mediciones de EDS para estas muestras impurificadas con Mn y N solo revelaron la presencia de N, lo cual hemos atribuido a que la concentración de Mn es inferior al límite de detección del equipo usado. La Tabla 5.1 muestra los porcentajes atómicos de la composición de las muestras 7 y 8.

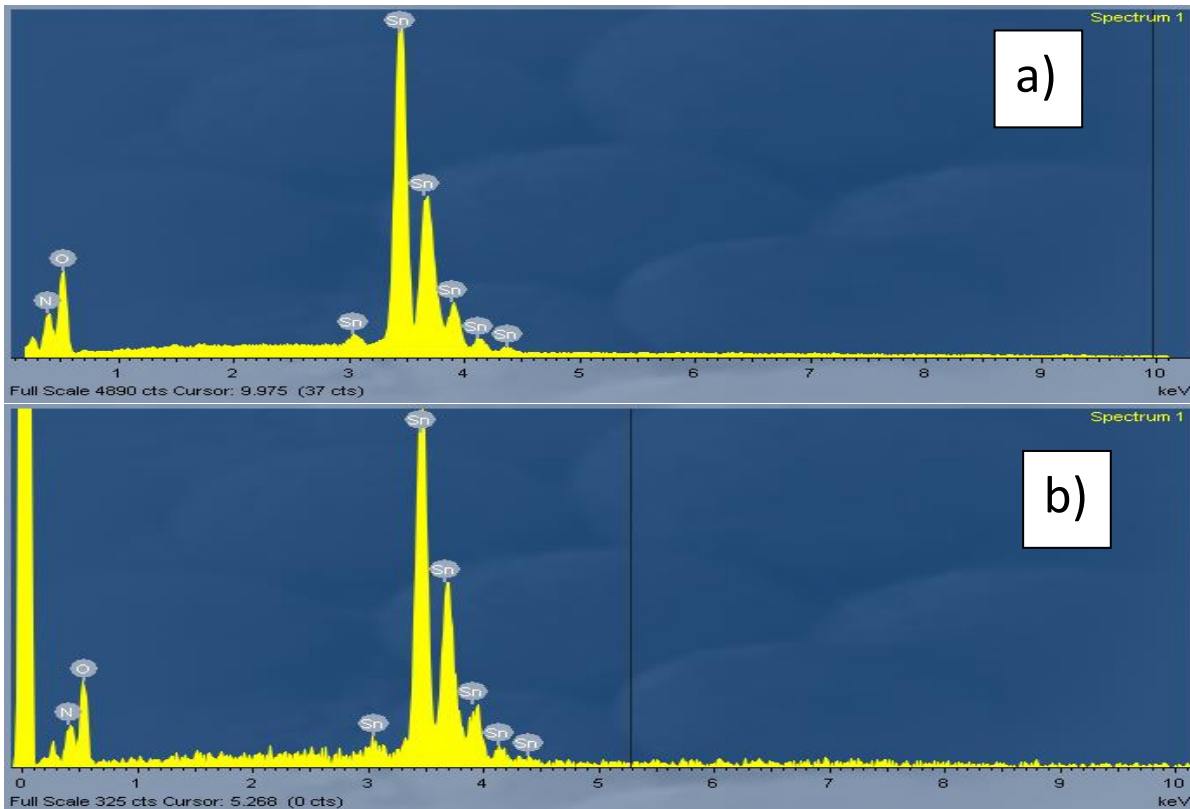


Figura 5.4. Espectros de EDS de la a) muestra 7 y b) muestra 8.

Muestra	Sn(at%)	O(at%)	Mn(at%)	N(at%)
7	24.2	61.8	< 1	14
8	24.3	62.6	< 1	13.1

Tabla 5.1. Cuantificación de EDS de las muestras codopadas con Mn y N.

Por otro lado, un análisis más detallado de EDS realizado en las diferentes morfologías de SnO₂ sintetizadas sobre un sustrato largo de óxido de aluminio, de 8.5 centímetros de longitud, bajo el mismo flujo de N usado para las muestras 7 y 8, y un precursor de Mn₂O₃ revelaron una correlación entre la incorporación de N y la temperatura de síntesis (Figura 5.5).

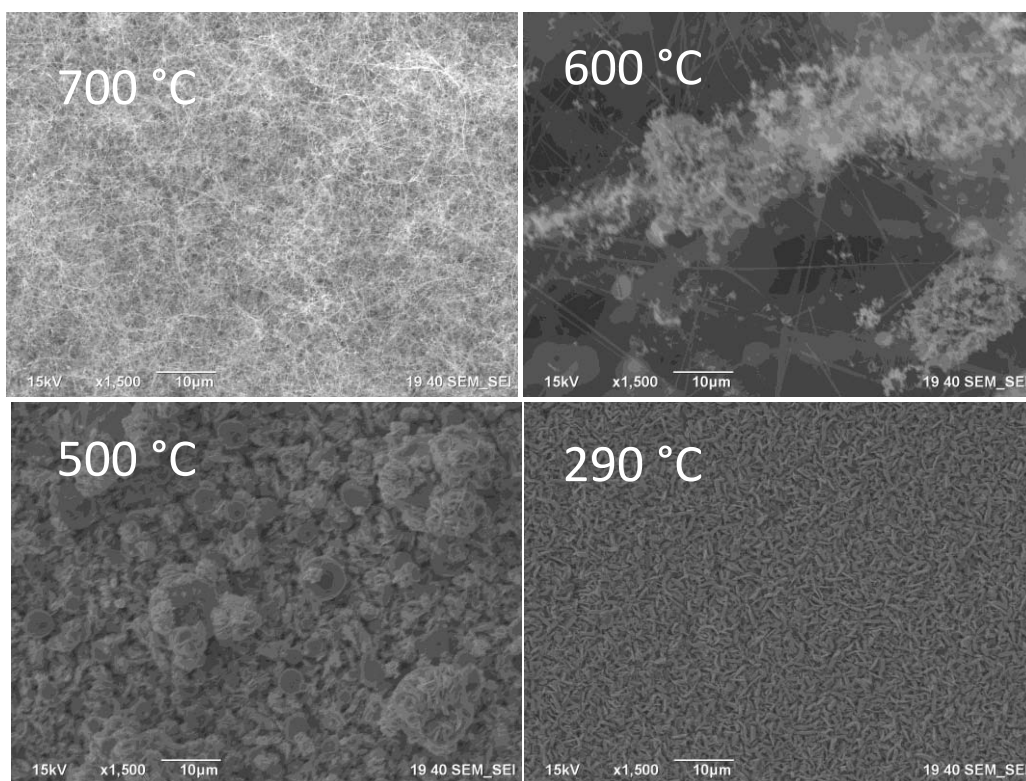


Figura 5.5 Imágenes de SEM de las morfologías obtenidas durante la síntesis de SnO₂ impurificado con N y Mn a diferentes temperaturas.

La composición atómica de estas estructuras se presenta en la Tabla 5.2, revelando que su concentración de N incrementa conforme lo hace el tamaño de las estructuras, y conforme decrece la temperatura de síntesis.

Temperatura de crecimiento	N(at%)	O(at%)	Sn(at%)	Mn(at%)
T1~ 700 °C, nanohilos	12.1	69.52	18.38	>1%
T2~ 600 °C, nanohilos y varillas	12.9	63.11	23.93	>1%
T3~ 500 °C, placas e hilos gruesos	15.3	55.17	29.5	>1%
T4~ 290 °C, placas	18	54.1	27.9	>1%

Tabla 5.2. Muestra las concentraciones de N incorporado conforme cambia la morfología de los crecimientos de SnO₂:Mn,N.

5.4. Microscopia Electrónica de Transmisión TEM.

Las mediciones de microscopia de transmisión realizadas en la muestra 6 permitieron utilizar un ESD más sensible que el usado en el sistema SEM, ya que posee un sensor con un área de 80 mm² mientras que el del SEM es de solo 20 mm². Estas mediciones aunque solo fueron cualitativas sí revelaron la presencia del Mn, como muestra el espectro de intensidades de la Figura 5.6.

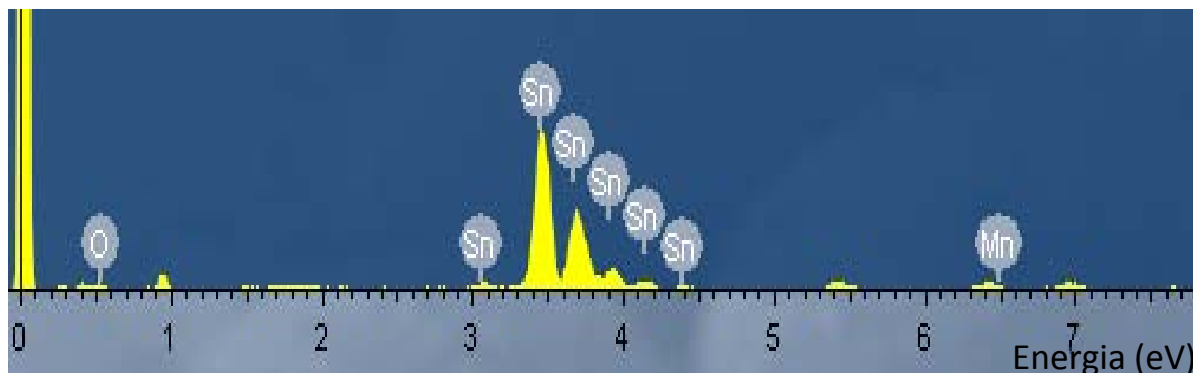


Figura 5.6. Espectro de EDS adquirido en el TEM para la muestra 7 revelando una señal de Mn.

La Figura 5.7 (a) muestra una imagen de TEM de alta resolución de un nanohilo de la muestra 6, revelando un crecimiento a lo largo de la dirección (001) y los planos (10-2) y (1-1-1) [Figuras 5.7 (b) y (c)]. Las filas atómicas de esta imagen de TEM fueron simuladas usando el programa *CaRine-Crystallography 3.1*, que nos permitió determinar los valores de los parámetros de red: $a = b = 4.73 \text{ \AA}$ y $c = 3.186 \text{ \AA}$.

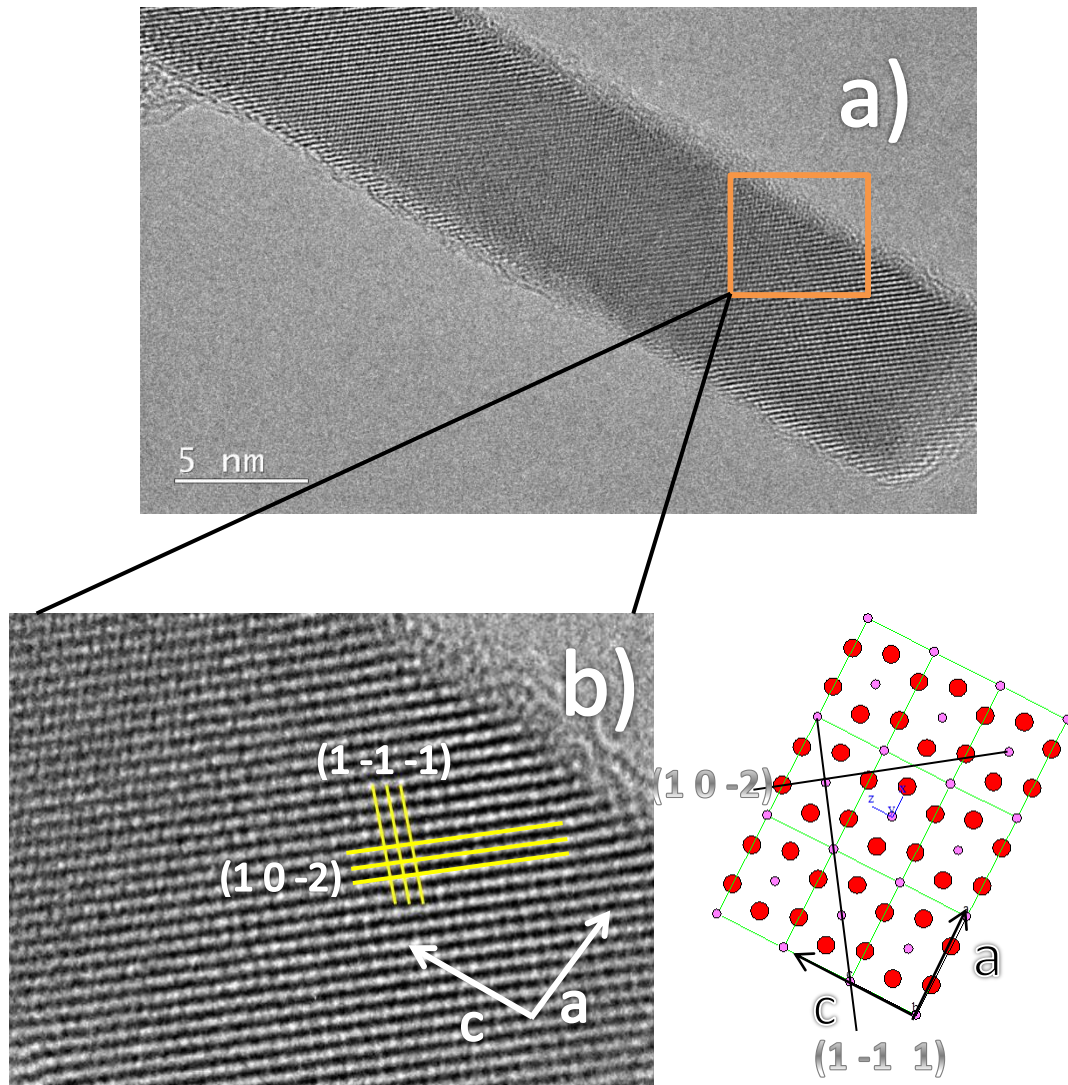


Figura 5.7. a) Imagen de TEM de alta resolución de un nanohilo de la muestra 7. (b) Imagen ampliada de una sección del nanohilo que muestra su orientación respecto a los (c) vectores de la celda cristalina tipo rutilo simulada con el software Carine 3.1

5.5 Catodoluminiscencia.

Las imágenes de CL de las muestras de SnO₂ impurificadas con N y Mn revelaron una intensa emisión de CL, muy homogénea a lo largo de los nanohilos como muestra la Figura 5.8 para la muestra 7.

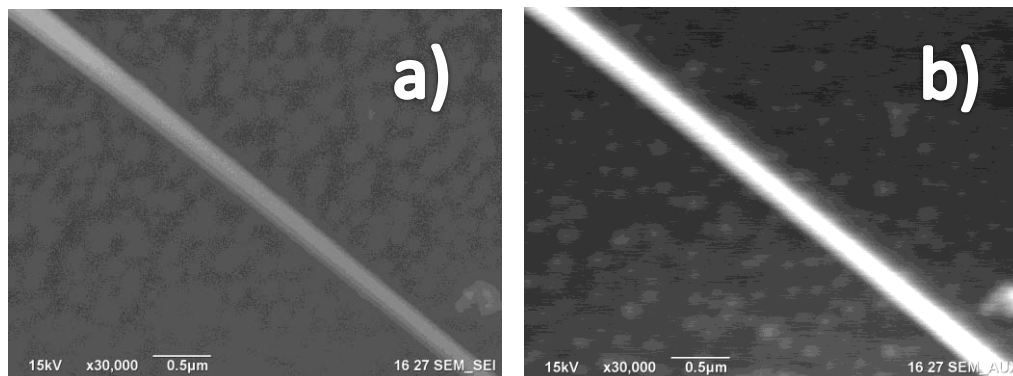


Figura 5.8. Imagen de SEM a) y de CL b) de un nanohilo de la muestra 7.

Los espectros de CL adquiridos a temperatura ambiente en las muestras 7 y 8 mostraron una emisión centrada en 2.5 y 2.3 eV, respectivamente (Figura 5.9). Las deconvoluciones realizadas en estas curvas revelaron las mismas componentes propuestas para las muestras de SnO₂ puro y SnO₂:N (ver Figuras 3.7 y 4.8), aunque con diferentes intensidades relativas. Debido a que ambas muestras fueron crecidas en las mismas condiciones, variando únicamente el precursor de Mn, atribuimos que esta variación en intensidades se debe a una diferencia en la concentración de defectos debido a la diferente concentración de N y O en las muestras (Tabla 5.1), inducido por una posible diferencia en la concentración de Mn. Aunque la concentración de esta impureza se encuentra en concentraciones muy pequeñas para ser detectadas por EDS-SEM, atribuimos que la técnica de CL

es suficientemente sensible para determinar, de forma indirecta, una pequeña variación en su concentración. La sensibilidad de esta técnica ante concentraciones muy pequeñas de impurezas en diferentes semiconductores ha quedado patente en diversas publicaciones²³. La Figura 5.9 muestra claramente que a temperatura ambiente la intensidad relativa de la emisión amarilla (2.1 eV) es mayor en la muestra 8 que en la muestra 7. Dado que esta emisión se produce por transiciones entre estados de defectos tipo V_O y oxígeno intersticial (O_i) (ver Figura 3.8), se espera que la muestra 8 posea una mayor densidad de defectos tipo O_i , ya que posee una mayor concentración de oxígeno que la muestra 7 (Tabla 5.1).

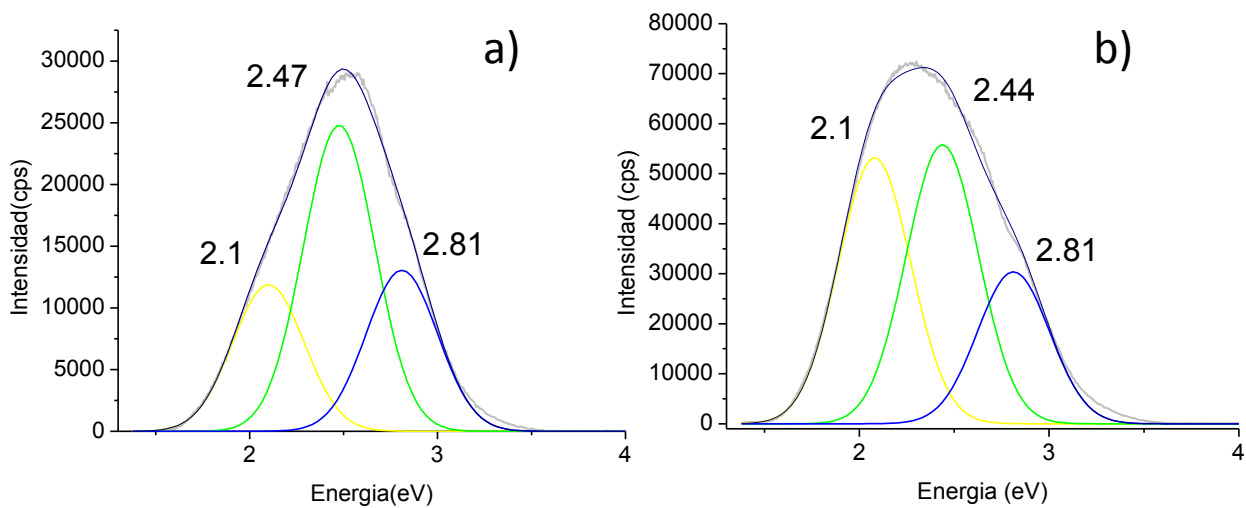


Figura 5.9. Espectros de CL a temperatura ambiente de a) muestra 7 y b) muestra 8.

Los espectros de CL adquiridos a 100 K se muestran en la Figura 5.10, también para ambas muestras, y revelan la presencia de las mismas tres componentes observadas en todas las muestras de SnO_2 estudiadas en esta tesis.

Razón de intensidades	Intensidad relativa 300 °K	Intensidad relativa 100 °K
$I_{\text{amarilla}}/I_{\text{verde}}$	Muestra 7 : 0.48 Muestra 8 : 0.94	Muestra 7 : 0.29 Muestra 8 : 0.38
$I_{\text{azul}}/I_{\text{verde}}$	Muestra 7 : 0.52 Muestra 8 : 0.54	Muestra 7 : 0.60 Muestra 8 : 0.77
$I_{\text{amarilla}}/I_{\text{azul}}$	Muestra 7 : 0.9 Muestra 8 : 1.75	Muestra 7 : 0.47 Muestra 8 : 0.50

Tabla 5.3. Intensidades relativas de CL para las muestras 7 y 8 de SnO₂:Mn,N.

A esta temperatura nuevamente se aprecia una mayor intensidad relativa en las emisiones de 2.4 y 2.7 eV en analogía con las muestras anteriores, debido a la mayor eficiencia en las recombinaciones asociadas a estas emisiones a 100 K. En comparación con las muestras de SnO₂ y SnO₂:N, las muestras co-dopadas con N y Mn presentaron una mayor intensidad relativa de la emisión de 2.7 eV. Ahora bien, dado que la muestra 7 mostró la misma concentración de N que la muestra 5, sus cambios espectrales los hemos atribuido a la presencia de Mn en la muestra. Por consiguiente proponemos que su incorporación promueve la formación de una alta densidad de defectos de superficie (figura 5.11), responsables del incremento de la intensidad relativa de la emisión de 2.7 eV [ver Figura 5.7 (a)].

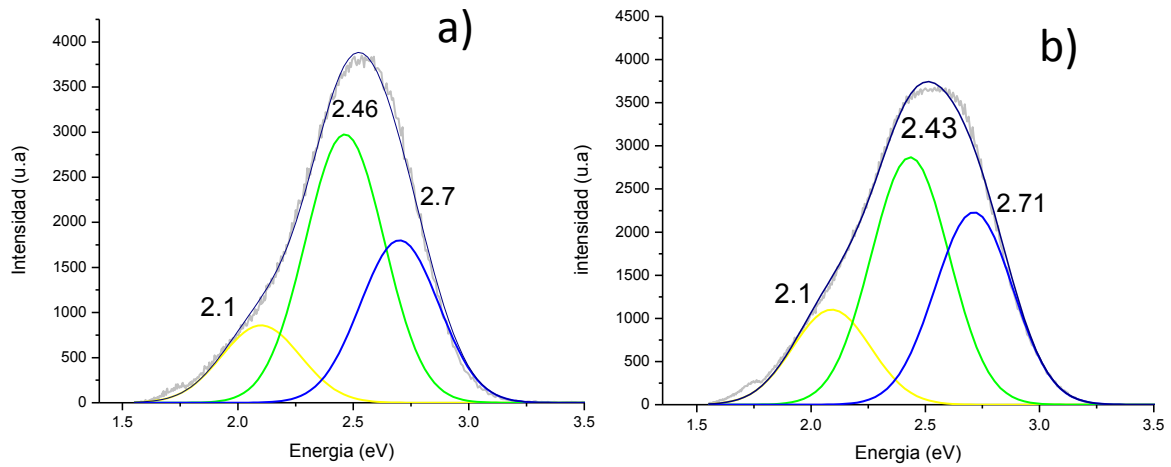


Figura 5.10. Espectros de CL adquiridos a 100 °K de la A) muestra 7 y B) muestra 8.

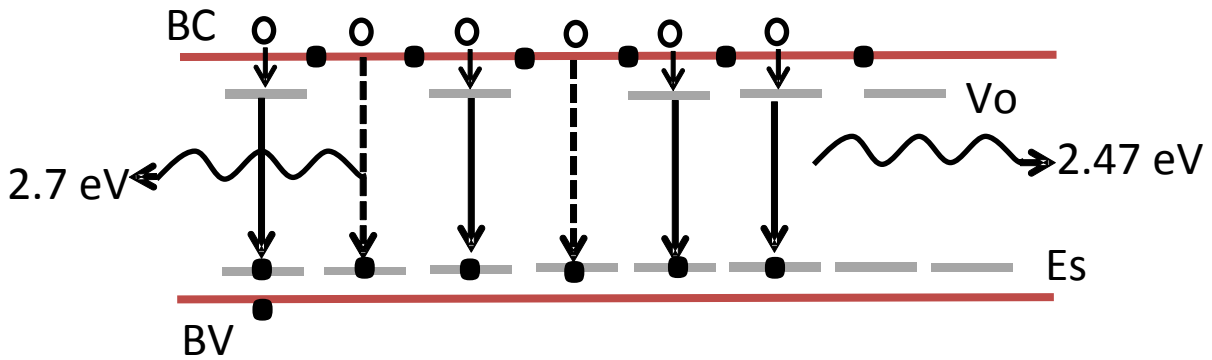


Figura 5.11. Esquema que representa una alta densidad de estados de superficie en las muestras codopadas con Mn y N.

Capítulo 6. Conclusiones.

1. En este trabajo de tesis se presentan resultados de la síntesis y de las propiedades estructurales, de composición y luminiscentes de nanohilos de SnO₂ impurificados con N y con Mn, los cuales fueron sintetizados por el método de depósito físico de vapor (PVD). La importancia de este trabajo radica en que se han identificados, de forma indirecta, los defectos puntuales generados por la incorporación de dichas impurezas usando la técnica de catodoluminiscencia (CL) en el microscopio electrónico de barrido (SEM).
2. Los nanohilos de SnO₂ puro fueron sintetizados a temperaturas entre 650 a 800 °C usando un flujo de Ar de 3.5 sccm como gas de arrastre, a una presión de entre 130 a 450 mTorr, y por un tiempo de 4 hrs. Se encontró que la temperatura de síntesis fue el parámetro que influyó de forma determinante en la morfología de los nanohilos .
3. El microscopio electrónico de barrido (SEM) fue usado de forma recurrente para determinar la morfología y dimensiones de los nanohilos de SnO₂ sin dopar y dopados con N y Mn. Así se encontró que los nanohilos de SnO₂ sin dopar presentaron diámetros entre 20 y 100 nm, con longitudes de varios micrómetros.
4. Las imágenes de CL de los nanohilos de SnO₂ mostró una luminiscencia uniforme a lo largo de estos, sugiriendo una distribución homogénea de sus defectos puntuales nativos. Los espectros de CL de esta muestra, adquiridos a temperatura ambiente, mostraron una curva ancha compuesta por tres bandas centradas en 2.1, 2.45 y 2.7 eV. La primera componente es atribuida

a recombinaciones entre los estados electrónicos de defectos puntuales, particularmente entre estados donadores de vacancias de oxígeno (V_o) y estados aceptores de oxígeno intersticial (O_i). La segunda banda fue atribuida a transiciones entre los estados de V_o y estados aceptores generados por defectos de superficie. Finalmente, la emisión de 2.7 eV se ha atribuido a recombinaciones entre la banda de conducción y los estados de superficie.

5. Los espectros de CL, adquiridos a 100 °K, para los nanohilos de SnO_2 sindopar, mostraron variaciones en las intensidades relativas de las componentes de 2.1, 2.45 y 2.7 eV. Particularmente se observó un claro incremento en las intensidades relativas de las emisiones de 2.45 y 2.47 eV. Este efecto lo hemos explicado en términos de un incremento en la eficiencia de recombinación de los pares electrón-hueco (e-h) en los defectos de superficie. Hemos propuesto que al reducir la temperatura del semiconductor la sección eficaz de captura de los electrones aumenta drásticamente en tales defectos.
6. Se sintetizaron nanohilos de $\text{SnO}_2\text{:N}$ usando gas N_2 como fuente de impurezas, y como gas de arrastre, mediante PVD bajo las mismas condiciones usadas para la síntesis de los nanohilos de SnO_2 puro. Los estudios de difracción de rayos X (XRD) mostraron que el N no modifica la estructura cristalina del SnO_2 , observando un patrón de difracción correspondiente a la fase *rutilo*. Un análisis por espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS) mostró que el nitrógeno se encuentra en un estado de valencia tipo nitruro, con una energía de enlace de 400 eV, confirmando su incorporación en el SnO_2 como impureza sustitucional (N_o).

7. Los espectros de CL adquiridos a 300 °K de las muestras de SnO₂:N mostraron la presencia de las mismas 3 componentes observadas en las muestras de SnO₂ sin dopar, atribuidas a los defectos nativos del SnO₂ (V_O, O_i y estados de superficie). En contraste, los espectros de CL adquiridos a 100 °K mostraron un incremento en la intensidad relativa de las emisiones de 2.47 y 2.7 eV respecto a la observada en los espectros de CL de las muestras de SnO₂ puro. Esto lo hemos atribuido a un incremento en la densidad de estados de superficie en los nanohilos de SnO₂ debido a la impurificación con N. Las imágenes de TEM confirmaron la presencia de defectos de superficie en tales nanohilos.
8. Para la síntesis de nanohilos de SnO₂ codopados con N y Mn se usaron como precursores MnO y Mn₂O₃. Las imágenes de TEM de alta resolución mostraron una alta cristalinidad en tales nanohilos y la formación de defectos en la superficie.
9. Los espectros de CL obtenidos a 300 °K mostraron nuevamente la presencia de las 3 componentes atribuidas a los defectos nativos del SnO₂. Las deconvoluciones de estos espectros revelaron un claro incremento en la intensidad relativa de la emisión de 2.47 eV, respecto a las muestras de SnO₂ puro y SnO₂:N. Este efecto lo hemos atribuido a un incremento en la densidad de defectos de superficie del SnO₂ generados durante la incorporación de Mn. Los espectros de CL adquiridos a 100 K mostraron nuevamente una mayor intensidad relativa en las componentes atribuidas a defectos de superficie.

REFERENCIAS

1. X. M. Yin, C. C. Li, M. Zhang, Q. Hao, S. Liu, Q. H. Li, L. B. Chen, T. H. Wang, *Nanotechnol.* **20**, 455503 (2009).
2. S. B. Sambhaji, A. T. Gauri, V. S. Arif, J. Oh-Shim, S. Myung-Mo, S. M. Rajaram, V. G. Anil, H. Sung-Hwan, *Materials Letts.* **79**, 29 (2012).
3. G. Cannella, F. Principato, M. Foti, S. Di Marco, A. Grasso, S. Lombardo, *J. Appl. Phys.* **110**, 024502 (2011).
4. Z. Shu-Guo, Y. Shuang-Feng, W. Yu-Dan, L. Sheng-Lian, A. Chak-Tong, A. *Materials Letts.* **79**, 29 (2012).
5. C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan, L. S. Dorneles, R. Gunning, P. Stamenov, J. M. D. Coey, P. A. Stampe, R. J. Kennedy, E. C. Moreyra and U. S. Sias. *Phys. Rev. B* **74**, 115307 (2006).
6. J. Chi, H. Ge, J. Wang, Y. Zuo, and L. Zhang. *J. Appl. Phys.* **110**, 083907 (2011).
7. M Herrera, D. Maestre, A Cremades and J Piqueras. *Journal of Physical Chemistry C* **117**, (2013) 8997.
8. D Maestre, A Cremades and J Piqueras. *Journal of Applied Physics* ,**97**, 44316. ,(2005).
9. Nitin Samathr, Jcek K. Furdyna. *Proceedings of the IEEE.* **990**, 3761805 (2002).

-
10. Luo, S.; Fan, J.; Liu, W.; Zhang, M.; Song, Z.; Lin, C.; Wu, X.; Chu, P. K. *Nanotechnology*, **17**, 1695,(2006).
11. Kim, S.; Lim, T.; Ju, S. *Nanotechnology* **22**, 305704,(2011).
12. P.S. Shajira M. Junaid Bushirin, Bini B. Nair, V. Ganeshchandra Prabhu. *Journal of Luminescence*, **145**, 425,(2014).
13. L. Z. Liu, J. Q. Xu¹ X. L. Wu, T. H. Li, J. C. Shen, and Paul K. Chu. *Appl Phys Letts* **102**, 031916,(2013).
14. X. T. Zhou, F. Heigl, M. W. Murphy, T. K. Sham, T. Regier, I. Coulthard, and R. I. R. Blyth. *Appl Phys Letts*, **89**, 213109, (2006).
15. Kate G. Godinho, Aron Walsh, and Graeme W. Watson. *J. Phys. Chem.* **113**, 439–448,(2009).
16. J. M. Jorzebsk, J. P. Marton. “Physical properties of SnO₂ materials. II Electrical properties”. *J. Electrochem. Soc*, **299**,129, (1976) .
17. Xie Y., Sherwood P.M.A. *Surf. Sci. Spectra* **1**, **367** (1992).
18. Carin R., Deville J.P., Werckmann J. *Surf. Interface Anal.* **16**, 65 (1990).

-
19. M. Herrera, A. Morales, J.A. Díaz, *Semicond. Sci. Technol.*, **29**, 055003 (2014).
20. Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell, *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, [en línea], USA, Version 4.1 [ultima revision septiembre de 2015], disponible en <<http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>>.
21. Yiqing Chen, Xuefeng Cui, Kun Zhang, Dengyu Pan, Shuyuan Zhang, Bing Wang, J.G. Hou. *Chemical Physics Letters*, **16**, 369, (2003).
22. H Yumoto, T Sako, Y Gotoh, K Nishiyama, T Kaneko. *Journal of Crystal Growth*, **136**, 203, (1999).
23. G. Guzmán, M. Herrera, *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 025001, (2014).
24. Maestre Varea, David, *Crecimiento y caracterización mediante técnicas de microscopía, de nano-y microestructuras de SnO₂ y TiO₂*, 7540, (2007) .
25. A. Gerrero, M. Herrera, *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 035012, (2013).
26. M. Herrera, A. Morales y J.A Díaz, *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 055003, (2014).
27. G. Guzman-Navarro, M. Herrera-Zaldívar, J. Valenzuela-Benavides, D. Maestre, *J. Appl. Phys.* **110**, 034315, (2011).