



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

*Obtención y caracterización de las propiedades ópticas y estructurales
de nanoalambres de óxido de zinc*

T E S I S:

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

P R E S E N T A:

Q. Julio Alejandro Arana Trenado

T U T O R P R I N C I P A L:

Dra. Betsabeé Marel Monroy Peláez
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

M I E M B R O S D E L C O M I T É T U T O R:

Dra. Monserrat Bizarro Sordo
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Dr. Luis Rodríguez Fernández
Instituto de Física, UNAM

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., Agosto 2016



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.

Agradecimientos

Es mi deseo manifestar y brindar mi sincero agradecimiento a todas aquellas personas que contribuyeron, de una u otra manera, al término de una etapa más en mi vida y formación académica mediante la realización de esta tesis, concluyendo así, al menos por el momento, mi estancia en el posgrado.

Primero agradezco a mi familia porque siempre han estado ahí para darme su apoyo, comprensión, cariño y la fortaleza para seguir adelante. Sinceramente agradezco a mi padre, Julio Rafael Arana Blanco (†), a mi madre, Norma Trenado Pérez, y a mi hermana Sandra Arana Trenado.

Es para mí un gran honor mencionar al equipo de trabajo que dio seguimiento y soporte al proyecto. En primer lugar, a la Dra. Betsabeé Marel Monroy Peláez quien desde la licenciatura depositó su confianza en mí, me apoyó, dio seguimiento a mi formación y me permite titularme (por segunda vez) bajo su tutela ahora en el posgrado. Quiero mencionar también a grandes personas que han estado para ayudarme: al Dr. Guillermo Santana Rodríguez, Dr. Mario Fidel Castro y a los miembros de mi comité tutorial: Dra. Monserrat Bizarro Sordo y Dr. Luis Rodríguez Fernández. Les agradezco a todos haber compartido su tiempo, conocimientos y por su dedicación.

También hago mención del resto de mis amigos de trabajo que, además de grandes personas, siempre están dispuestas a ayudar incondicionalmente; a Asael Ortiz Santos, Jenifer Salazar Hernández, Javitt Linares Ibarra, Andrés Galdámez Martínez, y por último pero definitivamente no menos importante, hago mención especial a José Amauri Serrano Lázaro, sin su trabajo, dedicación y ayuda esta tesis no hubiera sido concebida.

Quiero mencionar, además, a mis amigos que me han acompañado a lo largo de mi vida tanto profesional como personal; a Rodrigo Cantero Quintanar, César Díaz Hernández, Pedro Ortiz, Abraham Escalona, Abel Gallardo, Omar Eli Acosta Ángeles, Verónica Ángeles Escudero, Erika Chayres Gómez, Karina Portillo, Denisse Reyes, Roberto Palos López, Luis Loaeza Díaz, Luis Paredes Gutiérrez, Alex Contreras, Karina Venegas Morquecho, Karen Aguilar, Quitzé Castañeda, Fernando Salazar Arellano, Adrián Salazar Arellano, Fernanda Pascoe, Ivonne Sánchez Pastrana, Susana Olivares, Guillermo Mendoza Campuzano, Mónica Almaguer, Rodrigo Espinoza, Joel Badillo Gómez, Elvis Ortiz Santos, Héctor Cabrera Romero, Samantta Reyna Vera. A todos ellos agradezco su amistad incondicional.

A la gran Universidad Nacional Autónoma de México por todo lo que me brindó desde mi ingreso en la Facultad de Química hasta el día de hoy, y al Instituto de Investigaciones en Materiales por la maravillosa oportunidad de estudiar la maestría en sus instalaciones.

Agradezco a DGAPA PAPIIT por los proyectos IN108215 e IN100914, así como a CONACyT por el proyecto 179632 y SENER – CONACyT por el proyecto 151076, por el financiamiento que hizo posible este trabajo.

También hago presente mi sincera gratitud a la Maestra Adriana Tejeda Cruz por su ayuda y asesoría en las mediciones de difracción de rayos X, al Dr. Ernesto García Bustos por las mediciones de perfilometría, y al Dr. Josué Esau Romero Ibarra por su valiosa cooperación con las mediciones de microscopía electrónica de barrido. Al Sr. Cain González por su contribución en la parte de cómputo y al Ing. Jesús Camacho por su apoyo en el mantenimiento del laboratorio.

Muchas gracias a todos (y también a los que pude haber olvidado mencionar) por su valioso apoyo.

Resumen

Desde hace unas décadas la nanotecnología se ha desarrollado rápidamente debido a, primeramente, la obtención de materiales a escala nanométrica, seguida de la posibilidad de emplear los mismos en una gran variedad de dispositivos. La importancia del estudio de estos materiales se debe principalmente a sus propiedades novedosas, las cuales producen comportamiento y efectos diferentes inclusive en comparación con sus contrapartes en bulto o en película delgada, principalmente consecuencia de la reducción de dimensiones. El estudio de los nanomateriales es complicado por su tamaño y requiere de enormes cantidades de trabajo, sin embargo, es un campo muy amplio de estudio y ya se han obtenido resultados favorecedores, por lo cual muchos grupos enfocan toda su atención a esta importante área de la ciencia y la tecnología.

El óxido de zinc (ZnO) es un material que ha sido ampliamente estudiado y del cual aún queda mucho por descubrir. Cuenta con muchas ventajas; es un material abundante, económico, no tóxico y se puede emplear en muchos campos (salud, estética, ingeniería, ciencia, tecnología, etc.). Una de sus aplicaciones más relevantes es en celdas solares de película delgada donde juega un papel primordial tanto como ventana transparente como contacto posterior. El ZnO como estructura nanométrica adopta diferentes formas dependiendo la síntesis y las condiciones de la misma, se puede crecer como nanohilos, nanoalambres, bigotes, cintas, nanobarras, etc. Se ha demostrado que tales nanoestructuras son candidatas a mejorar las propiedades de transporte del material, p. ej., en celdas solares orgánicas sensibilizadas con colorante.

El presente trabajo se enfoca en la obtención de nanoalambres de ZnO . Para tal fin primero se creció la película delgada de ZnO dopada con aluminio ($ZnO:Al$ o AZO) conocida como *capa semilla* empleando rocío pirolítico. Posteriormente con la técnica de espurreo se añadió el catalizador metálico (oro en nuestro caso). Finalmente se crecieron los nanoalambres usando la técnica vapor – líquido – sólido. Además de la obtención de los nanoalambres consideramos de interés la variación de la relación $ZnO:C$ con el objetivo de estudiar y entender el efecto crítico que tiene en el método de crecimiento.

Abstract

Since some decades ago nanotechnology has been developed too fast due, first, to nanoscale materials synthesis followed by their potential use in a vast variety of devices. The importance of studying these materials is mainly due to their novel properties which produce different behavior and effects in comparison with their bulk or thin films counterparts, which is a direct consequence of the size reduction. The nanomaterials study is complicated due to their size and requires particular methodologies suitable to these sizes; however, it's a wide field of study and it has already attained good results, that's why many groups pay attention to this important area of science and technology.

Zinc oxide (ZnO) is a widely investigated material and there is a lot of things to discover yet. It has many advantages; it's abundant, cheap, nontoxic and it can be used in many fields (health, aesthetics, engineering, science, technology, etc.). One of its most important applications is for thin film solar cells where it plays a decisive role as transparent window and/or back contact. As nanostructure, ZnO has different structures depending on the synthesis method and its parameters; it can be grown as nanowires, whiskers, nanoribbons, nanorods, etc. It has been demonstrated that nanowires are good candidates to improve transport properties, for example, in dye sensitized solar cells (DSSCs).

The present work focuses on the synthesis of ZnO nanowires. First, thin films of aluminum doped zinc oxide ($ZnO:Al$ or AZO) known as *seed layer* were deposited by spray pyrolysis technique. After that, metal catalyst (gold in our case) was added by sputtering technique. Finally, nanowires were grown by vapor – liquid – solid technique. Also, we considered interesting the variation of zinc oxide – graphite relationship ($ZnO:C$), looking for the study and understanding of the critical effect that this parameter may has in the use of growth method.

Contenido

Agradecimientos	2
Resumen	4
Abstract	5
Capítulo 1. Introducción	12
Capítulo 2. Antecedentes: óxido de zinc	13
2.1 Óxido de zinc.....	13
2.2 Estructura cristalina y enlace químico	13
2.2.1 Estructuras poli tipo del ZnO	14
2.2.2 Polaridad de ejes cristalinos	15
2.3 Estructura electrónica del ZnO	16
2.4 Dopaje y defectos en el ZnO.....	17
2.5 Energía de brecha de banda.....	18
2.6 Películas delgadas de ZnO dopadas con aluminio	19
Capítulo 3. Antecedentes: nanoalambres de ZnO	21
3.1 ¿Qué son los nanoalambres?.....	21
3.2 Rutas de crecimiento de NWs	21
3.2.1 Nucleación en solución.....	22
3.2.2 Crecimiento en fase gas no asistida por metal.....	22
3.2.3 Crecimiento en vapor asistido por metal.....	23
3.2.4 Crecimiento asistido por metal en líquidos.....	24
3.2.5 Síntesis en plantilla de nanoalambres y nanotubos.....	24
3.3 NWs de ZnO	25
3.3.1 Aplicaciones de los NWs de ZnO.....	26
Capítulo 4. Objetivos e hipótesis	28
4.1 Objetivo general.....	28
4.1.1 Objetivos particulares	28
4.2 Hipótesis.....	28
Capítulo 5. Métodos de crecimiento	29
5.1 Rocío pirolítico (<i>spray pyrolysis</i>).....	29
5.1.1 Influencia de los parámetros de depósito en las propiedades de la película delgada.....	30

5.1.1.1	<i>Influencia de la temperatura</i>	30
5.1.1.2	<i>Influencia de la disolución precursora</i>	30
5.1.1.3	<i>Transporte del aerosol</i>	30
5.1.1.4	<i>Descomposición del precursor</i>	31
5.2	<i>Erosión catódica (sputtering)</i>	31
5.2.1	<i>Diodo planar (planar diode) y la descarga luminiscente dc</i>	32
5.3	<i>Vapor – líquido – sólido (Vapor – Liquid – Solid o VLS)</i>	33
5.3.1	<i>Mecanismo VLS</i>	33
5.3.2	<i>Requisitos para el catalizador metálico</i>	34
5.3.3	<i>Diagrama de fase</i>	35
5.3.4	<i>Cinética y reacción limitante</i>	36
5.3.5	<i>Tamaño del metal catalizador</i>	37
5.3.6	<i>Crecimiento de nanoalambres de semiconductor mediante el mecanismo VLS</i>	38
5.3.7	<i>Fuente de zinc en fase vapor</i>	38
Capítulo 6.	Metodología experimental	39
6.1	Depósito de la película delgada de AZO	39
6.2	Depósito del catalizador	39
6.3	Crecimiento de los NWs	40
Capítulo 7.	Análisis y discusión de resultados: AZO	41
7.1	Resultados de XRD para las películas AZO	41
7.2	Resultados de SEM para las películas AZO	44
7.3	Resultados de transmitancia UV – Vis para las películas AZO	45
7.4	Resultados de resistividad eléctrica para las películas AZO	50
7.5	Elipsometría de las películas AZO	52
Capítulo 8.	Análisis y discusión de resultados: NWs de ZnO	54
8.1	Resultados de SEM para los NWs	54
8.2	Resultados de PL para los nanoalambres	64
8.3	Resultados de XRD para los NWs	69
Capítulo 9.	Conclusiones	72
Capítulo 10.	Referencias	74
Anexo.	Técnicas de caracterización	79
A.1	Difracción de rayos X (<i>X – ray diffraction</i> o XRD)	79

A.1.1 Principio físico.....	79
A.1.2 Distorsiones anisotrópicas del patrón de difracción	80
A.1.2.1 Orientación preferencial.....	80
A.1.2.2 Tamaño de cristalito	81
A.1.2.3 Estrés y tensión residual.....	81
A.2 Microscopía electrónica de barrido (<i>scanning electron microscopy</i> o SEM)	82
A.2.1 Física básica de operación.....	83
A.2.2 Espectroscopía de energía dispersiva (<i>energy – dispersive spectroscopy</i> o EDS)	83
A.2.2.1 Producción de rayos X.....	84
A.3 Transmitancia ultravioleta – visible (UV – Vis)	85
A.3.1 Principio físico del método.....	87
A.3.2 Cálculo de la brecha de banda	87
A.4 Cuatro puntas (<i>four – point probe</i>).....	88
A.5 Elipsometría (<i>elipsometry</i>)	90
A.5.1 Principios del método	91
A.5.1.1 Superficies reflectantes.....	91
A.5.2 Aspectos prácticos del método.....	92
A.6 Fotoluminiscencia (<i>photoluminescence</i> o PL).....	93
A.6.1 Excitación fotoluminiscente	94
A.6.2 Espectro de fotoluminiscencia	94
A.6.2.1 Posiciones de los picos de fotoluminiscencia: Niveles energéticos	94
A.6.3 Intensidad de fotoluminiscencia.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Red tipo cúbica zinc blenda (a). Red tipo hexagonal wurzita (b). En la red wurzita los átomos de la base unidad molecular están marcados con rojo ($2 \times \text{ZnO}$) y la celda unitaria primitiva está marcada con líneas verdes [7].	14
Figura 2. Alineamiento de banda de compuestos II – VI de acuerdo con cálculos de teoría de funcionales de la densidad. La energía de la VBM del ZnS se colocó arbitrariamente en 0 eV [8].	17
Figura 3. Estructura de banda calculada por LDA para el ZnO wurzita en bulto usando pseudopotenciales de auto interacción corregida en dominio atómico (dominant atomic self – interaction – corrected pseudopotentials (SIC – PP) [6].	18
Figura 4. Representación esquemática de la sección transversal de una celda solar de silicio a película delgada p – i – n con interfaces rugosas. El concepto de captura de luz se ilustra mediante las flechas que representan luz incidente y dispersada. También se muestran caminos de la luz y eventos de dispersión [14].	19
Figura 5. Ilustración esquemática de diferentes morfologías de nanoestructuras 1D y los términos normalmente usados para describirlas: (a) nanoalambres (NWs), nanofibras o bigotes; (b) nanobarras (NRs); (c) nanocintas (NBs) y (d) nanotubos (NTs) [3].	22
Figura 6. Modelos de difusión para la fuente de átomos al frente de crecimiento de los NWs: (a) VLS clásico con difusión a través de una semilla líquida, (b) una partícula parcialmente fundida con superficie líquida y núcleo sólido y (c) semilla en crecimiento sólido con interfaz de alambre de partícula líquida y área de difusión adicional de superficie [3].	24
Figura 7. Ilustración esquemática de la síntesis de nanotubos y nanoalambres basada en membrana. Al quitar la plantilla rígida se liberan las nanoestructuras [3].	25
Figura 8. Estructura cristalina hexagonal wurzita; esta figura muestra los planos principales a, m y c en el ZnO [25].	26
Figura 9. Sistema de rocío pirolítico ultrasónico utilizado [29].	29
Figura 10. Representación esquemática del proceso de espurreo [31].	32
Figura 11. Crecimiento de estructuras 1D mediante el mecanismo VLS [33].	34
Figura 12. Diagrama de fase del sistema Au – Si con indicación de la composición de la aleación líquida durante el crecimiento de las estructuras 1D [33].	35
Figura 13. Etapas en la cinética del mecanismo VLS [33].	37
Figura 14. Representación del horno donde se crecieron los NWs.	40
Figura 15. Patrones de XRD para la serie 01.	41
Figura 16. Crecimiento de las películas de ZnO en régimen: a) Columnar, con orientación preferencial (002) y b) inclinado, con orientación preferencial (101) [36].	42
Figura 17. Comparación entre los picos de difracción teóricos de la zincita y el patrón de difracción obtenido para una muestra de las series, tomada al azar.	43
Figura 18. Tamaño promedio de grano para las cuatro series.	43
Figura 19. Comparación de la morfología a aumento de $\times 100,000$ (escala a 100 nm) entre las series a) 01, b) 02, c) 03 y d) 04. Todas son muestras elegidas al azar.	44
Figura 20. Porcentaje promedio de aluminio incorporado en las cuatro series.	45

Figura 21. Ajuste lineal realizado a la muestra 01S01 para el cálculo del %T y su error asociado.	46
Figura 22. Espectros de transmitancia individuales para las muestras 04S04 (izquierda) y 05S03 (derecha).	46
Figura 23. Porcentaje promedio de transmitancia para las cuatro series.	47
Figura 24. Espesor promedio de las cuatro series.	48
Figura 25. Ajuste lineal y extrapolación realizada para el cálculo de la energía de la brecha de banda para la muestra 01S01.	49
Figura 26. Promedio de energía de la brecha de banda para las cuatro series.	49
Figura 27. Promedio de resistividad obtenido para las cuatro series.	52
Figura 28. Promedio de índice de refracción obtenido para las cuatro series.	53
Figura 29. Comparación entre el crecimiento de NWs a las mismas condiciones y a relación 3:1 para: a) película con escalón y b) película sin escalón. En ambos casos las secciones frontal (escala a 100 nm) y transversal (escala a 1 μm) están a x50,000 y x25,000, respectivamente.	55
Figura 30. Comparación entre el crecimiento de NWs a las mismas condiciones y a relación 4:1 para: a) película con escalón y b) película sin escalón. En ambos casos la sección frontal está a x50,000 (escala a 100 nm). La sección transversal está a x25,000 (escala a 1 μm).	56
Figura 31. Sección frontal y transversal a x25,000 y x10,000 (escalas a 1 μm), respectivamente, de las películas AZO con NWs a relaciones: a) 1:1, b) 2:1, c) 3:1, d) 4:1 y e) 5:1.	58
Figura 32. Histogramas de la longitud de los NWs en distintas relaciones ZnO:C.	59
Figura 33. Longitud de los NWs en función de la relación ZnO:C.	60
Figura 34. Histogramas del diámetro de los NWs en distintas relaciones ZnO:C.	61
Figura 35. Diámetro de los NWs en función de la relación ZnO:C utilizada.	62
Figura 36. Sección transversal para la relación 3:1 a x50,000 (escala a 100 nm). En ambos casos es la misma región de NWs. En la derecha se hace énfasis en los puntos brillantes que corresponden al Au, en la izquierda se observa claramente como el Au conserva su forma esférica después del crecimiento de los NWs.	63
Figura 37. Espectro de PL representativo para una muestra sin NWs.	64
Figura 38. Emisión en verde (arriba) y espectros de PL para diferentes relaciones; 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 y 5:1. La letra b indica medición en los bordes de la muestra, c indica medición en el centro de la muestra.	65
Figura 39. EDS de las películas AZO con NWs.	66
Figura 40. Esquema de los procesos de emisión UV y las tres emisiones radiativas en el visible [62].	67
Figura 41. Deconvoluciones de PL (medidas en los bordes) para las relaciones: a) 1:1, b) 2:1, c) 3:1, d) 4:1 y e) 5:1.	68
Figura 42. Comparación de dos patrones de difracción de rayos X, antes y después del crecimiento de los NWs.	69
Figura 43. Patrones de XRD de las distintas relaciones. Las líneas punteadas en rojo corresponden a las señales del oro.	70
Figura 44. Representación de la ley de Bragg [58].	79

Figura 45. Arreglo estructural de los sólidos [59].	80
Figura 46. Tensión de expansión y compresión para valores d [59].	82
Figura 47. Descripción esquemática de la operación de un SEM [http://www.innerfidelity.com/content/hard-core-diy-scanning-electron-microscope].	83
Figura 48. Emisión de radiación X y electrón Auger [http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Atomic/auger.html].	85
Figura 49. Espectro electromagnético [http://es.wikipedia.org/wiki/Espectro_electromagnetico].	85
Figura 50. Espectro molecular de absorción y representación esquemática (izquierda). Espectro de absorción para semiconductor y representación esquemática para semiconductor de brecha de banda directa (derecha) [60].	86
Figura 51. Diferentes fenómenos de resistencia asociados a cada punta; la resistencia de la punta R_p , la resistencia de contacto R_c , la resistencia a la difusión R_{sp} y la resistencia del semiconductor R_s [62].	88
Figura 52. Un sistema colineal de cuatro puntas [62].	89
Figura 53. Reflexión y refracción de la luz en una superficie plana cubierta de película delgada [60].	91
Figura 54. Representación esquemática de un elipsómetro de nulidad [http://www.graphene.ac.rs/spec.html].	92
Figura 55. Representación esquemática de medición de PL [63].	93
Figura 56. (a – c) Recombinaciones radiativas: (a) banda a banda, (b) donador a banda de valencia, (c) banda de conducción a aceptor. (d) Recombinación no radiativa mediante estado intermedio [63].	95

Capítulo 1. Introducción

El campo de la nanotecnología se ha incrementado rápidamente convirtiéndose en un área que cruza fronteras entre la física y la ingeniería. Mucho del interés en esta área surge del descubrimiento de nuevos fenómenos y funcionalidades de las estructuras nanométricas. La dimensión es muy importante en las propiedades de los nanomateriales, por ejemplo, en la manera en que interactúan los electrones [1]. A los nanoalambres (*nanowires* o NWs) se les conoce como sistemas unidimensionales (1D) o nanoestructuras (estructuras con al menos una dimensión en intervalo de 1 – 100 nm) [2]. Los materiales inorgánicos 1D incluyen metálicos, nitruros, óxidos, carburos y sulfuros. La dependencia de las propiedades físicas respecto al tamaño, observadas en las estructuras 1D, incluyen absorción y emisión de fotones, transición metal a aislante y características de transporte cuantizado [3].

Las nanoestructuras 1D, como los NWs, han llamado mucho la atención tanto por sus propiedades como por sus aplicaciones complementarias a los materiales de bulto. Pero la transición de ciencia fundamental a aplicación industrial requiere un entendimiento más profundo y control de composición y morfología a nanoescala. Existen muchas aplicaciones donde las estructuras 1D serían útiles; nanoelectrónicos, composites de alta dureza y fuerza, transistores de efecto de campo de escala nanométrica (FETs), diodos p – n, LEDs, uniones bipolares, láseres a nanoescala, circuitos computacionales, materiales funcionales nanoestructurados, y en nuevas puntas para microscopía de sonda. Es además posible combinar distintos “bloques de construcción” de NWs de manera que en la electrónica convencional sería imposible para la modificación química de superficies inorgánicas. Finalmente, es relativamente sencillo diseñar tanto la parte axial como radial de los NWs para materiales de diferentes composiciones químicas y estructura cristalina tal que presenten multifuncionalidad y propiedades integradas en nanoescala [4]. Pero, pese al gran aumento de reportes en los últimos 10 años del crecimiento de novedosas nanoestructuras 1D, el entendimiento fundamental de su formación es aún limitado. Además de que su integración en dispositivos requiere enormes esfuerzos tanto para la ingeniería como para la ciencia de materiales para el control de los procesos a escala atómica.

Capítulo 2. Antecedentes: óxido de zinc

2.1 Óxido de zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto semiconductor del grupo II – VI. Este grupo está integrado por compuestos binarios de zinc, cadmio y mercurio con oxígeno, azufre, selenio, telurio y sus aleaciones ternarias y cuaternarias. La brecha de banda del ZnO es de 3.436 eV a 0 K y 3.37 ± 0.01 eV a temperatura ambiente [5].

El ZnO se ha estudiado ampliamente desde 1935. La comunidad científica se refiere a él como “el material del futuro” y es que actualmente muchas industrias y en la misma vida cotidiana existe una gran confianza en este compuesto. El renovado interés en dicho material se debe al desarrollo de tecnologías de crecimiento para la fabricación de monocristales de alta calidad y capas epitaxiales, permitiendo la realización de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos basados en ZnO .

Otro aspecto favorable del ZnO es su amplia química asociada, que lo hace apto para grabado químico húmedo, umbral de potencia baja para bombeo óptico, dureza de radiación y biocompatibilidad [6]. Estas propiedades del ZnO lo hacen candidato ideal para una variedad de dispositivos desde sensores pensados para diodos láser ultravioleta hasta dispositivos basados en nanotecnología tales como pantallas.

Al igual que muchos compuestos de los grupos IV, III – V, y I – VII, el ZnO presenta coordinación tetraédrica, y a diferencia de muchos compuestos II – VI casi siempre se presenta la estructura wurzita, además de que presenta la mayor energía de excitón (60 meV) de dicho grupo.

El ZnO tiene una densidad de $5.6 \frac{g}{cm^3}$ que corresponde a 4.2×10^{22} moléculas por cm^3 . Naturalmente se encuentra con el nombre de zincita que, debido a impurezas de magnesio o hierro presenta color amarillo o rojo. El ZnO puro carece de color y es transparente.

2.2 Estructura cristalina y enlace químico

El enlace de ZnO en la red cristalina involucra hibridación sp^3 de los estados electrónicos, que resulta entonces en cuatro orbitales equivalentes dispuestos tetraédricamente. En el cristal semiconductor, los estados de enlace sp^3 constituyen la banda de valencia, mientras la banda de conducción se origina de su contraparte antienlazante. La brecha de banda resultante es de 3.4 eV y se encuentra en el intervalo espectral UV (ultravioleta), lo que hace al ZnO interesante como material para electrónicos transparentes. La energía de cohesión es de 7.52 eV por enlace, resultando en muy alta estabilidad térmica, p. ej. en su temperatura de fusión, $T_m = 2242$ K.

2.2.1 Estructuras poli tipo del ZnO

La geometría tetraédrica de coordinación de enlace determina la estructura cristalina del ZnO. Cada ion zinc tiene cuatro iones oxígenos vecinos (y viceversa) en la configuración tetraédrica. Dicho arreglo es bien conocido en, por ejemplo, elementos del grupo IV como carbono (diamante), silicio, y germanio, es también usual en otros compuestos II – VI y III – V. Se considera como enlace covalente pese a que los enlaces presentan un grado importante de polaridad cuando empatan con átomos de diferentes polaridades. La geometría tetraédrica tiene mucho menos espacio lleno y está esencialmente estabilizado mediante rigidez angular de los enlaces sp^3 . En una matriz cristalina los tetraedros vecinos forman bicapas para el caso del ZnO, cada una de un zinc y un oxígeno. Generalmente, este arreglo resulta en estructuras tipo cúbica zinc blenda o tipo hexagonal wurzita, dependiendo de la secuencia de apilamiento de las bicapas [7].

La estructura tipo zinc blenda (figura 1 a) puede verse como un arreglo de dos subredes cúbicas centradas en las caras compenetradas, desplazadas por $\frac{1}{4}$ del eje diagonal del cuerpo. Los orbitales de enlace están orientados a lo largo de los cuatro ejes diagonales del cuerpo. La celda unitaria cúbica no es la unidad periódica más pequeña del cristal zinc blenda, es decir, no es una celda unitaria primitiva. La celda unitaria primitiva de zinc blenda es un paralelepípedo oblicuo que contiene únicamente un par de iones, zinc y oxígeno. En la teoría de grupos esta red se clasifica mediante su grupo puntual T_d (Schoenflies) o $\bar{4}3m$ (internacional), y por su grupo espacial, T_d^2 o $F\bar{4}3m$, respectivamente.

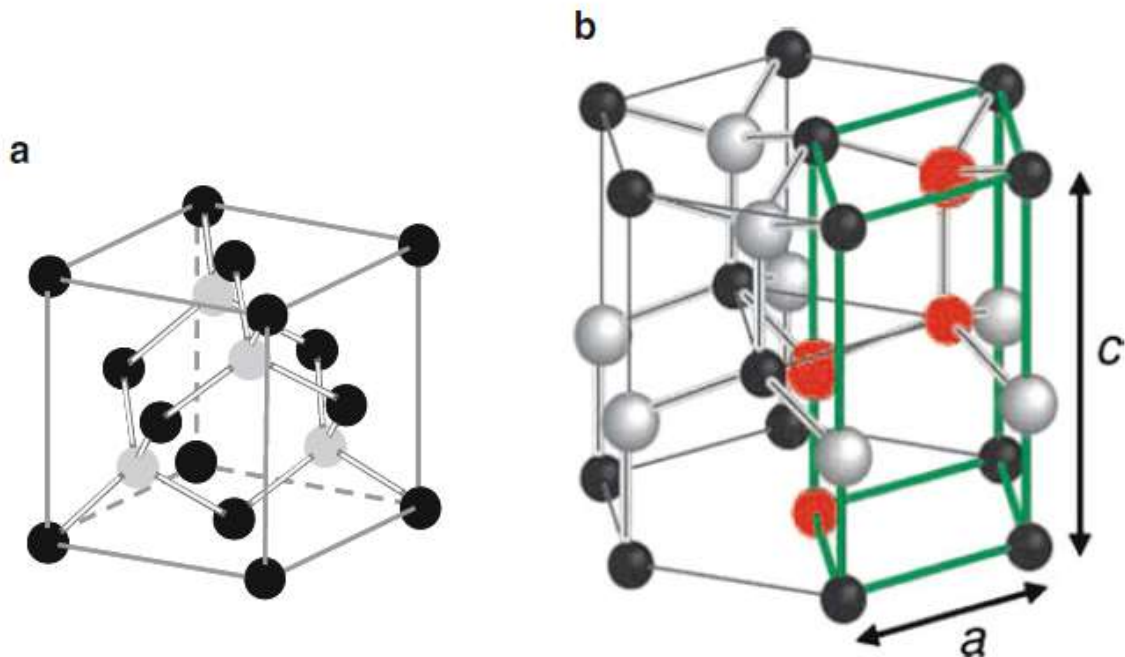


Figura 1. Red tipo cúbica zinc blenda (a). Red tipo hexagonal wurzita (b). En la red wurzita los átomos de la base unitaria molecular están marcados con rojo (2 X ZnO) y la celda unitaria primitiva está marcada con líneas verdes [7].

A diferencia de la geometría cúbica, la red hexagonal wurzita (figura 1 b) es uniaxial. Su eje distinto, referido como eje *c*, está dirigido a lo largo de uno de los orbitales tetraédricos de enlace. Esto implica que el eje *c* hexagonal corresponde a un cuerpo de eje diagonal de la estructura cúbica. En el plano perpendicular al eje *c* los vectores de translación primitivos **a** y **b** tienen la misma longitud y forman un ángulo de 120°. La celda unitaria primitiva de la wurzita, a diferencia de la zinc blenda, contiene dos pares de iones, dos unidades de ZnO. En la teoría de grupos la red se clasifica por su grupo puntual como C_{6v} (Schoenflies) o $6mm$ (internacional), y por su grupo espacial como C^4_{6v} y $P6_3mc$, respectivamente. La orientación de los ejes y caras en la wurzita está dada por los cuatro índices de Miller *hkil*. El eje *c* tiene la dirección [0001], la superficie perpendicular al eje *c* es el plano hexagonal (0001).

La estructura natural del ZnO es la hexagonal wurzita. A condición ambiente tiene constantes de red $a = b = 0.3249(6)$ nm y $c = 0.52042(20)$ nm, su densidad de masa específica es $d = 5.675 \frac{g}{cm^3}$.

El enlace del ZnO es considerablemente polar debido a la electronegatividad del oxígeno (3.5 en la escala de Pauling). Combinado con la baja electronegatividad del zinc (0.91), tenemos una ionicidad de 0.616 en la escala de Phillips. Por tanto, el ZnO podría considerarse ionizado, Zn^{2+} y O^{2-} , dicho enlace está en el límite entre semiconductores, clasificado como covalente (predominantemente), mientras el enlace iónico ocurre, por ejemplo, en aislantes haluro alcalinos. De acuerdo con la escala de Pauling, el radio de enlace iónico de Zn^{2+} y O^{2-} ascenderá a 0.074 y 0.140 nm, respectivamente, es decir que su radio es más o menos 1:2. La polaridad del enlace se manifiesta en una carga nuclear efectiva ($Z^* = 1.15 \pm 0.15$).

La alta polaridad del enlace es responsable de favorecer la estructura wurzita en vez del zinc blenda, que es propia de enlaces tetraédricamente orientados con baja polaridad (p. ej. en muchos compuestos II – VI y en casi todos los compuestos III – V). La estructura cúbica zinc blenda para el ZnO sólo se obtiene mediante crecimiento epitaxial sobre un sustrato tipo zinc blenda, p. ej. arsenuro de galio (GaAs) (100) con un amortiguador de sulfuro de zinc (ZnS) o Pt(111)/Ti/SiO₂/Si.

2.2.2 Polaridad de ejes cristalinos

Debido a la prominente polaridad del enlace ZnO el eje *c* tiene un carácter polar pronunciado. Las fuerzas electrostáticas son responsables de la pequeña desviación de la estructura ideal wurzita: Los tetraedros están ligeramente distorsionados. El enlace a lo largo del eje *c* tiene ángulo $\alpha = 109.46^\circ$ hacia los otros enlaces, mientras el valor de tetraedro ideal es $\alpha = 109.47^\circ$, por lo tanto, las cantidades de tasa de longitudes de ejes para $\frac{c}{a} = 1.602$ está 2% abajo del valor ideal $\frac{c}{a} = \left(\frac{8}{3}\right)^{\frac{1}{2}} = 1.633$. Como consecuencia, la tasa *u* entre la longitud de enlace y la longitud del eje *c* es $u_{ZnO} = 0.3820$, mayor por un 2% aproximadamente respecto al valor ideal para la wurzita de $u = 0.375$. La desviación $\frac{c}{a}$ de la estructura wurzita del ZnO de la ideal es la mayor en todos los semiconductores.

Más aún, la secuencia de cargas positivas y negativas de los iones Zn^{2+} y O^{2-} en los planos perpendiculares al eje c implica dos caras de polaridad opuesta para un corte c en el cristal ZnO : la cara (0001) terminada en zinc sobre un lado y la cara $(000\bar{1})$ terminada en oxígeno en el otro. En contraste, ocurre un carácter no polar por las caras con números iguales de iones Zn^{2+} y O^{2-} , por ejemplo, en el plano $(11\bar{2}0)$ (perpendicular al eje a) y el plano $(10\bar{1}0)$. La polaridad opuesta de las caras (0001) y $(000\bar{1})$ queda de manifiesto en comportamiento de grabado diferente, defectos característicos y propiedades de crecimiento epitaxial. Otras consecuencias son (i) fuerte actividad infrarroja en algunos de los modos vibracionales de red y (ii) piezoelectricidad pronunciada, esta última causada por el enlace polar y la estructura cristalina no centrosimétrica.

Las caras polares tienen diferentes propiedades químicas y físicas, y las terminadas en oxígeno poseen una estructura electrónica ligeramente diferente a las otras tres caras. Además, las superficies polares y la superficie $(10\bar{1}0)$ son estables, sin embargo, la cara $(11\bar{2}0)$ es menos estable y generalmente tiene mayor rugosidad superficial que sus contrapartes [6].

2.3 Estructura electrónica del ZnO

A excepción de la simetría, las estructuras electrónicas de la zinc blenda y la wurzita son casi idénticas. Como se mencionó anteriormente los orbitales híbridos sp^3 se traslapan formando combinaciones enlazantes y antienlazantes. Los estados electrónicos en el máximo de la banda de valencia (*valence band maximum* o VBM) surgen principalmente de los estados p del anión y son triplemente degenerados. De cualquier forma, la degeneración es resultado de la división orbital espín y también de los campos cristalinos no centrosimétricos.

En la teoría de combinación lineal de orbitales atómicos (*linear combination of atomic orbitals* o LCAO) la VBM de un semiconductor enlazado tetraédricamente es derivado de los niveles p del anión y su energía como:

$$E_{VBM} = \left[\frac{E_p^a + E_p^c}{2} - \left[\left(\frac{E_p^a - E_p^c}{2} \right)^2 + \left(\frac{1.28\hbar^2}{m_e d^2} \right)^2 \right]^{1/2} \right] \quad (1)$$

Donde E_p^a y E_p^c son las energías del orbital p del anión y catión, m_e es la masa del electrón y d el espacio interatómico. De acuerdo a (1) se espera una menor VBM para aniones con mayores energías de enlace de los niveles p , Te (9.54 eV), Se (10.68 eV), S (11.6 eV) y O (16.72 eV).

Es necesario también considerar la contribución de los estados d del catión. Hay una fuerte interacción en el ZnO debido a la relación entre los bajos niveles $2p$ y los niveles $3d$ del zinc. Esto explica también que la brecha de banda en el ZnO (3.4 eV) sea menor que en el ZnS (3.7) ya que, generalmente, la brecha de banda es mayor conforme disminuye la masa del anión. Sin embargo, en vez de cambiar el VBM hacia arriba en energía, el alineamiento de las bandas que se aprecia en la figura 2 sugiere una disminución del mínimo de la banda de conducción (*conduction band minimum* o CBM) en el ZnO mientras

que el VBM del ZnO sigue estrictamente la tendencia con la disminución de la masa de aniones.

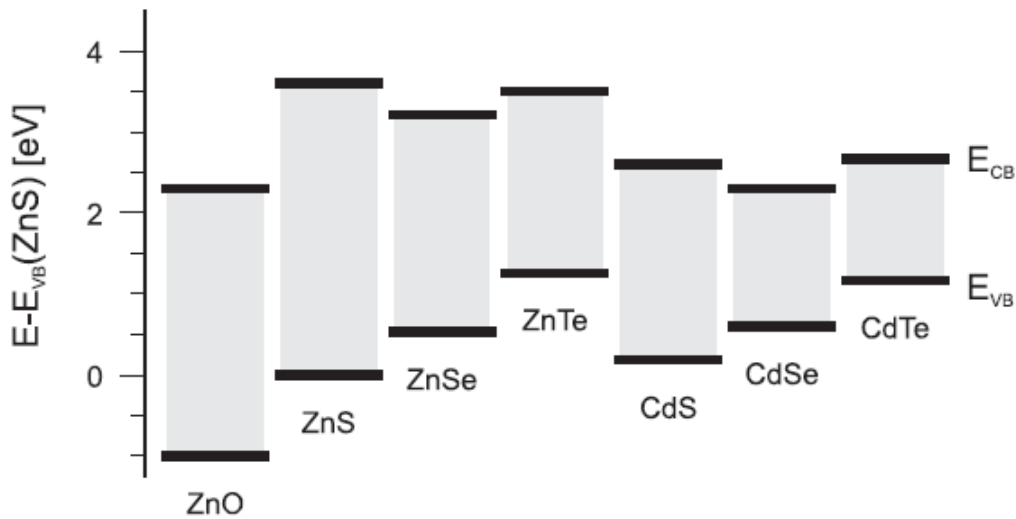


Figura 2. Alineamiento de banda de compuestos II – VI de acuerdo con cálculos de teoría de funcionales de la densidad. La energía de la VBM del ZnS se colocó arbitrariamente en 0 eV [8].

2.4 Dopaje y defectos en el ZnO

El ZnO es un material no tóxico, abundante y económico. Su química permite mantenerle estable bajo procesos de plasma de hidrógeno comúnmente usados para la producción de celdas solares basadas en silicio [9]. Las películas de ZnO puro son altamente transparentes en el intervalo del visible (400 – 700 nm) y tienen alta resistividad eléctrica [10]. Algunas aplicaciones del ZnO son: dispositivos de pantalla plana [11], sensores, espejos de calor [12], recubrimientos antiestáticos, pantallas táctiles, calentadores, descongeladores, recubrimientos ópticos [13], láseres de semiconductor y celdas solares de película delgada [14]. Las propiedades ópticas y eléctricas en el ZnO están controladas principalmente por la presencia de impurezas y defectos.

Puede haber impurezas no intencionadas introducidas durante el crecimiento de ZnO que deterioran las propiedades del material. Se conocen como defectos de niveles profundos o simplemente impurezas y pueden ser elementales, provenientes de contaminación ambiental de crecimiento o defectos estructurales en la red cristalina de ZnO . Estos defectos estructurales pueden ser vacancias o intersticios, es decir, átomos colocados en regiones abiertas alrededor de los sitios en la red. En ambos casos dichas impurezas introducen niveles de energía profundos en la brecha de banda y actúan como trampas de portadores [15]. Estos defectos sin control dificultan la reproducibilidad y la confianza en el desempeño del dispositivo. El contacto eléctrico debe permitir la entrada o salida de corriente al circuito externo para controlar la magnitud de flujo de corriente. En un dispositivo individual hay dos tipos de contacto; óhmico, que permite la entrada y salida de la corriente a conexiones externas, y Schottky, que permite control de la corriente de flujo en el dispositivo.

El ZnO es un semiconductor tipo n. Es posible la formación de vacancias de oxígeno (V_O) y zinc intersticial (Zn_I) [15, 16], los cuales aún se discute si afectan significativamente o no a la conductividad eléctrica.

Existen otras impurezas donantes que son importantes en el ZnO . En particular, elementos del grupo III como aluminio, galio e indio, substituyen fácilmente al zinc, y se pueden incorporar en concentraciones considerablemente altas ($>10^{20} cm^{-3}$). Elementos del grupo VII, en particular flúor y cloro, también tienen actividad donadora en el ZnO , mientras que elementos del grupo IV como carbono, silicio y germanio pueden ser activos tanto como donadores o aceptores.

Para la fabricación de cualquier dispositivo es necesario un control sobre la concentración de impurezas intencionalmente introducidas en el ZnO (dopantes) y son las responsables de sus propiedades eléctricas. Los dopantes determinan si la corriente es producto de electrones o huecos. Los dopantes también se conocen como niveles de impureza superficiales porque introducen niveles cerca de una de las bandas de energía permitidas del material y como resultado son fácilmente ionizados.

2.5 Energía de brecha de banda

Para calcular la estructura electrónica de banda del ZnO se han usado métodos como la aproximación local de densidad (*local density approximation* o LDA) para tomar en cuenta con precisión los electrones 3d del zinc (figura 3).

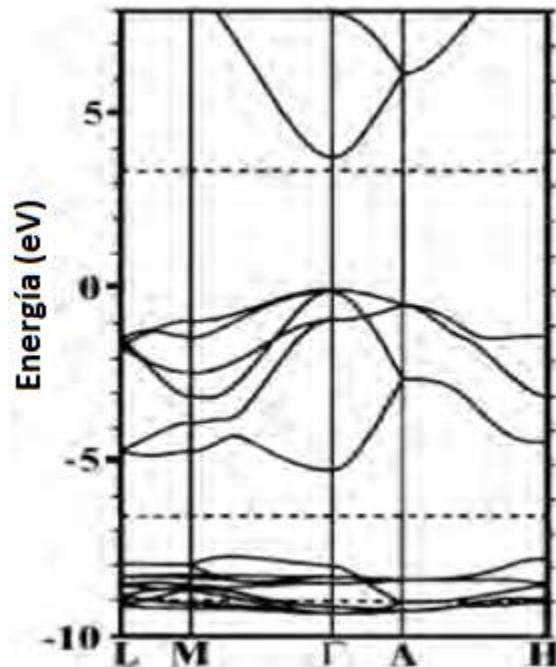


Figura 3. Estructura de banda calculada por LDA para el ZnO wurzita en bulto usando pseudopotenciales de auto interacción corregida en dominio atómico (*dominant atomic self – interaction – corrected pseudopotentials (SIC – PP)*) [6].

La estructura de banda se muestra a lo largo de líneas de alta simetría en la zona hexagonal de Brillouin. Tanto el VBM como el CBM ocurren en el punto Γ con $k = 0$ lo que indica que el ZnO es un semiconductor de brecha de banda directa, las diez bandas del fondo (alrededor de -9 eV) corresponden a los niveles 3d del ZnO y las seis bandas siguientes de -5 a 0 eV corresponden a los estados enlazantes 2p del oxígeno [6]. Los primeros dos estados de la banda de conducción están fuertemente localizados en zinc y corresponden a niveles 3s vacíos de dicho átomo (no se muestran en la figura 3).

2.6 Películas delgadas de ZnO dopadas con aluminio

Recientemente se ha estudiado intensamente el ZnO impurificado (dopado) como película delgada para su uso como electrodo conductor transparente (*transparent conducting oxide* o TCO). Los TCO son parte integral de los dispositivos fotovoltaicos (*photovoltaic* o PV) cuya función es la conversión de energía solar en eléctrica. En estos dispositivos se busca mayor eficiencia en la conversión energética a la vez que la reducción en los costos de fabricación. Los TCO se utilizan tanto como ventanas transparentes como reflectores posteriores. Como ventanas requieren alta transparencia en la región espectral de operación de la celda solar y alta conductividad eléctrica. Además, para la configuración sobreestrato (donde el sustrato debe ser transparente y mediante un TCO depositado sobre el sustrato se tiene el contacto frontal [17]) o $p-i-n$, se requiere que el TCO sea inerte a plasmas ricos en hidrógeno o que actúe como buena capa de nucleación para el crecimiento de materiales nano o microcristalinos [14]. Para todas las celdas solares a película delgada de silicio, la dispersión e interfaz entre las capas vecinas con diferentes índices de refracción y subsecuente captura de la luz incidente en la capa absorbente de silicio es crucial para una alta eficiencia (figura 4).

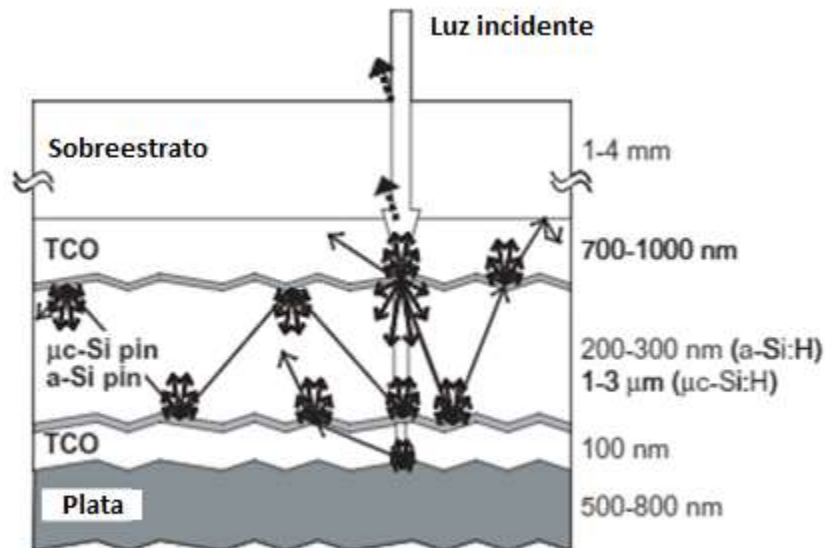


Figura 4. Representación esquemática de la sección transversal de una celda solar de silicio a película delgada $p-i-n$ con interfaces rugosas. El concepto de captura de luz se ilustra mediante las flechas que representan luz incidente y dispersada. También se muestran caminos de la luz y eventos de dispersión [14].

El TCO es empleado como contacto reflector en la parte posterior para mejorar sus propiedades ópticas y actuar como barrera de difusión. También se usa como reflector intermediario entre la parte superior e inferior de la celda para incrementar la corriente en la parte superior de la celda de silicio amorfo delgado. Otra aplicación del TCO es como contactos ventana nanorugosos que actúan como recubrimientos antirreflejantes eficientes debido al gradiente de índice de refracción en la interfaz TCO/Si.

Entre los diferentes dopantes posibles, las películas de *ZnO* dopadas con aluminio (AZO) han presentado bajas resistividades (0.5% de dopaje de aluminio para $2 - 5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$).

Existen muchas técnicas de depósito utilizadas para el crecimiento de las películas AZO; depósito químico en fase vapor (*chemical vapor deposition* o CVD), erosión catódica (*sputtering*), rocío pirolítico (*spray pyrolysis*), depósito por láser pulsado (*pulsed - laser deposition* o PLD), evaporación térmica, depósito químico en fase vapor asistido por plasma (*plasma - enhanced chemical vapour deposition* o PECVD), sol - gel [18], epitaxia láser de haz molecular y evaporación por haz electrónico [19].

Capítulo 3. Antecedentes:

nanoalambres de ZnO

3.1 ¿Qué son los nanoalambres?

Los NWs son importantes y constituyen una amplia clase de nanoestructuras 1D a la vanguardia de la nanociencia y nanotecnología. Los NWs generalmente son monocristalinos y altamente anisotrópicos; metálicos, aislantes o semiconductores, resultantes de un crecimiento rápido en una sola dirección. La sección transversal es uniforme y mucho más pequeña que la longitudinal. Los NWs normalmente son cilíndricos, hexagonales, cuadrados, o triangulares en la sección transversal [20]. Su obtención es razonablemente predecible en forma cristalina con el control de parámetros clave durante su crecimiento, incluyéndose composición química, diámetro, longitud, dopaje y dirección de crecimiento, con la finalidad de modular tamaño, pureza de fase y cristalinidad [21]. Dicho control de crecimiento surge del entendimiento de los mecanismos de crecimiento.

El diámetro introduce la dimensión radial de estas estructuras a (o debajo) de la escala de longitud característica de varios interesantes y fundamentales fenómenos en estado sólido: radio de excitón de Bohr, longitud de onda de la luz, camino libre medio de fonón, tamaño crítico de dominios magnéticos, longitud de difusión de excitón, entre otros. Como resultado, muchas propiedades físicas de los semiconductores se alteran significativamente con el confinamiento en superficies de NWs. Además, su gran cociente superficie – volumen permite comportamiento distinto tanto estructural como químico, así como una mayor reactividad química [22]. La única dimensión sin restricciones, puede dirigir la conducción de partículas cuánticas como electrones, fonones y fotones. Este control sobre varias formas de transporte de energía hace a los NWs materiales ideales para la fabricación de dispositivos en estado sólido avanzados.

3.2 Rutas de crecimiento de NWs

El mecanismo de crecimiento es el fenómeno general donde obtenemos una morfología 1D, y los métodos de crecimiento son los procesos empleados experimentalmente que incorporan el mecanismo subyacente para realizar la síntesis de estas nanoestructuras [23]. El entendimiento del mecanismo de crecimiento surge del control de los parámetros experimentales (figura 5).

Los materiales más comúnmente sintetizados como NWs y para aplicaciones relacionadas con la energía y nanofotónica son: *Si*, *Ge*, *GaN*, *GaAs*, *CdS*, *ZnO* y *SnO₂*.

En general, se sintetizan nanoestructuras 1D promoviendo la cristalización de estructuras en estado sólido a lo largo de una dirección.

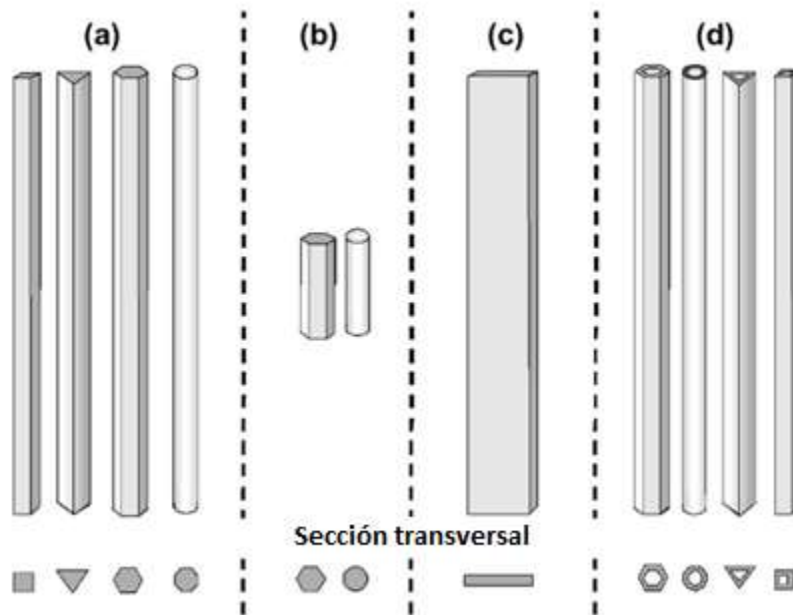


Figura 5. Ilustración esquemática de diferentes morfologías de nanoestructuras 1D y los términos normalmente usados para describirlas: (a) nanoalambres (NWs), nanofibras o bigotes; (b) nanobarras (NRs); (c) nanocintas (NBs) y (d) nanotubos (NTs) [3].

3.2.1 Nucleación en solución

En este método el crecimiento anisotrópico de los cristales es inducido mediante la suma de energías superficiales de las caras terminales, lo que causa la formación de la mayoría de los nanocristales alargados. Bajo las condiciones experimentales apropiadas muchos materiales muestran crecimiento preferencial en solución, como son: formación de núcleos, concentración, pH y fuerza iónica. El que la formación de nanoestructuras 1D rija la estructura cristalina no es universal, debido a los requerimientos intrínsecos de la estructura en sí misma. En muchos materiales, la contribución de energías superficiales de diferentes caras cristalinas a la energía total del sistema no es suficiente para promover la formación de estructuras 1D. Normalmente se requiere añadir surfactantes a la solución de crecimiento para modular la energía superficial y diseñar las nanoestructuras 1D mediante adsorción y estancia en sitio específico.

3.2.2 Crecimiento en fase gas no asistida por metal

Sin catalizador metálico se ha utilizado la técnica vapor – sólido (*vapour – solid* o VS) o crecimiento autocatalítico para obtener nanomateriales de óxidos metálicos y algunos semiconductores. El crecimiento anisotrópico de NWs se promueve manipulando las diferentes energías superficiales en el cristal, defectos, y formación autocatalítica de una capa húmeda de metal. En cualquier caso, el frente de crecimiento es muy importante en la absorción de átomos o especies de formación de fase. Si el frente es rugoso (escaso arreglo atómico y presencia de defectos) se promueve el pegado o difusión de las especies y nucleación. Una cara cristalina ideal contiene sólo unos pocos centros de nucleación y eventos potenciales de desorción de especies difusas probablemente debido a bajas

energías de enlace. La presencia de defectos permite el enlace de especies difusas, así como centros de nucleación para crecimiento capa a capa.

La síntesis meramente por transporte de vapor es un evento de sublimación y la morfología del material está determinada por los parámetros del proceso, como temperatura de sustrato, composición de la fase gas y presión total. La etapa de nucleación puede inducirse mediante defectos en el frente de crecimiento o por incorporación secuencial de especies cargadas en el núcleo combinada con la formación de caras de baja energía o crecimiento catalítico (auto catalítico o inducido por metal), seguido de un crecimiento VS para obtener la nanoestructura más favorecida.

Otro método de obtención de nanoestructuras 1D es el crecimiento asistido por óxido (*oxide – assisted growth* o OAG) en la cual una capa delgada de óxido se forma alrededor del núcleo del semiconductor. El crecimiento de NWs se ha reportado por dos caminos, ablación por láser pulsado de mezclas de semiconductor/óxido y técnicas de evaporación simple con corazas de óxido delgadas rodeando el núcleo semiconductor.

3.2.3 Crecimiento en vapor asistido por metal

Existen muchas fuentes de vapor viables para la síntesis de nanoestructuras 1D. La evaporación térmica es un proceso en vapor a altas temperaturas utilizado para depósito de materiales con alto punto de fusión, donde una cantidad importante de energía es necesaria para romper los fuertes enlaces químicos. El depósito PLD es una técnica muy versátil en la cual un material en fase sólida se evapora a través de pulsos láser a altas temperaturas. Aunque la temperatura local durante el pulso es alta, la temperatura total en la fuente de material es baja comparada con la evaporación térmica. La epitaxia de haz molecular (*molecular beam epitaxy* o MBE) se basa en la evaporación térmica de la fase que conforma los elementos bajo condiciones de vacío que reaccionan sobre la superficie de un sustrato para formar la red cristalina deseada. Las técnicas CVD probablemente proveen la mayor variabilidad de parámetros de depósito. Las reacciones químicas involucradas en la conversión del precursor al material incluyen termólisis, hidrólisis, oxidación, reducción, desproporción, nitración y carburación, dependiendo de las especies precursoras. Una vez que las especies gaseosas están en la proximidad o sobre el sustrato, pueden o adsorberse directamente en la partícula catalizadora o en la superficie. Los procesos de difusión así como la concentración (sobresaturación) son responsables del crecimiento de una fase sólida en la interfaz catalizador superficie. Otra técnica que aprovecha la sobresaturación es el vapor – líquido – sólido (*vapor – liquid – solid* o VLS) donde el metal, además de su función catalítica, cumple con: (i) absorción de especies que forman la estructura desde la fase vapor o de la superficie del sustrato, dirigido por la disminución de los potenciales químicos de las fuentes y (ii) precipitación o cristalización de la fuente de material en la interfaz partícula – sustrato. Sin embargo, aunque la partícula metálica es importante, no es la razón principal por la cual se lleva a cabo el crecimiento, hay que tomar en cuenta el efecto del sustrato en la descomposición del precursor y su efecto en la tasa de crecimiento, temperatura, presión, y gas portador, ya que alteran el valor calculado para la energía de activación en pasos limitantes. Más adelante se explicará

a fondo el método y el mecanismo de crecimiento VLS ya que este se empleó para el crecimiento de los NWs en el presente trabajo.

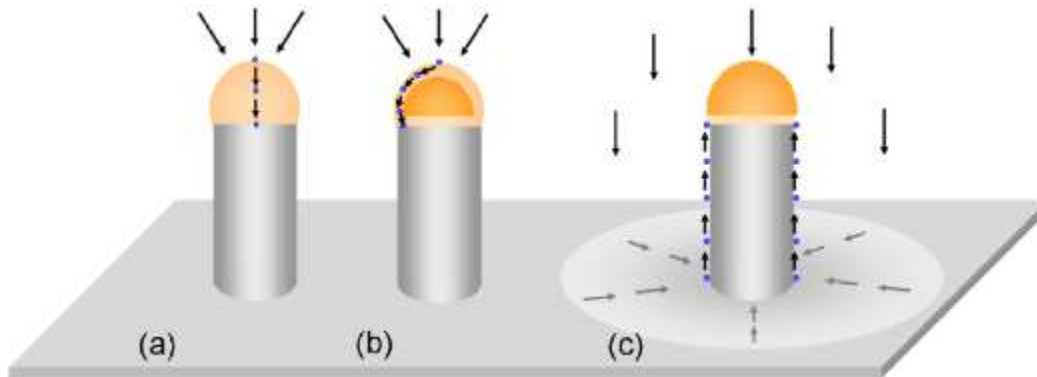


Figura 6. Modelos de difusión para la fuente de átomos al frente de crecimiento de los NWs: (a) VLS clásico con difusión a través de una semilla líquida, (b) una partícula parcialmente fundida con superficie líquida y núcleo sólido y (c) semilla en crecimiento sólido con interfaz de alambre de partícula líquida y área de difusión adicional de superficie [3].

3.2.4 Crecimiento asistido por metal en líquidos

Las partículas metálicas apoyan el crecimiento de nanoalambres en un ambiente líquido, similar al caso de la fase vapor. Dependiendo de las condiciones de síntesis es posible predecir el crecimiento tanto en solución – líquido – sólido (*solution – liquid – solid* o SLS) en el caso de presión estándar, o supercrítico – fluido – líquido – sólido (*supercritical – fluid – liquid – solid* o SFLS) bajo altas presiones. Los requerimientos del proceso SLS usualmente incluyen alto punto de ebullición del líquido (estable hasta 400 °C) y bajo punto de fusión de la partícula metálica usada como semilla. Los coloides metálicos pre formados actúan como semillas de nucleación para la descomposición de especies metalorgánicas e inducen la nucleación de alambres monocristalinos. La interacción metal – depósito es similar al mecanismo VLS con la diferencia de que la interfaz partícula – sólida se tiene que crear en la primera etapa.

Se presumen reacciones de catálisis semejantes en el crecimiento SFLS, las principales diferencias son mayor temperatura (< 550 °C), presiones altas en intervalo de 200 a 300 bar y solventes simples, tales como hidrocarburos (hexano y tolueno) y CO_2 .

3.2.5 Síntesis en plantilla de nanoalambres y nanotubos

Las nanoestructuras 1D se pueden generar tanto por llenado como por cubierta de una estructura huésped (plantilla) mediante diversas técnicas, resultando en nanoestructuras huecas y sólidas (figura 7).

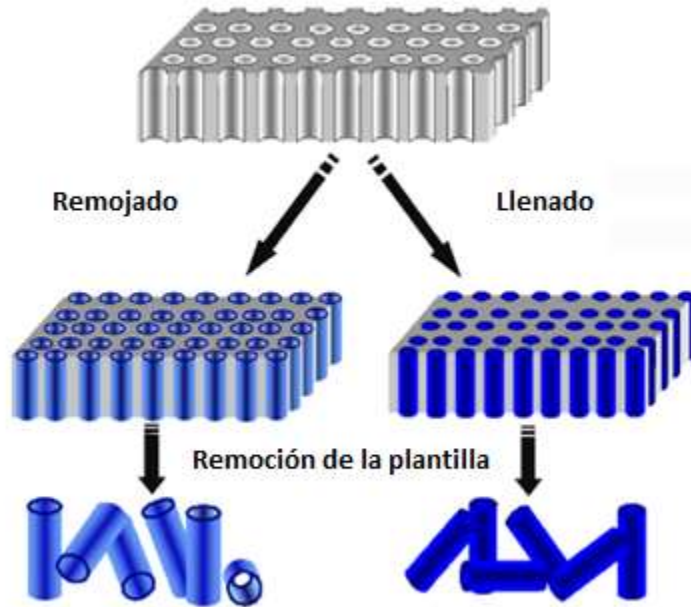


Figura 7. Ilustración esquemática de la síntesis de nanotubos y nanoalambres basada en membrana. Al quitar la plantilla rígida se liberan las nanoestructuras [3].

Las más populares son las plantillas duras con poros pre definidos que son óxido de aluminio anódico (*anodic aluminium oxide* o AAO) y membranas de policarbonato, que se llenan o cubren con una capa delgada del material deseado a partir de soluciones de precursor metalorgánicas y termólisis subsecuente, por electrólisis o por depósito de capa atómica (*atomic layer deposition* o ALD). Otras técnicas para el llenado de los poros son la inyección a presión alta, inclusión de fluidos supercríticos o fuerza capilar. La combinación de métodos de crecimiento promovido por partícula metálica de nanoalambres con estructura dirigida por membranas son opciones viables para arreglos de nanoalambres alineados mediante CVD o síntesis de fluidos supercríticos.

En el caso de plantillas suaves éstas están relacionadas con el uso de surfactantes para construir estructuras mesofásicas, que se forman mediante auto ensamblaje a concentración micelar crítica. En este modo, la composición del sistema fase/surfactante desempeña una función importante en la evolución de la forma de la nanomateria. Por lo tanto, la adsorción de ion selectiva en las caras es un factor importante para el crecimiento del cristal, así también se requiere el uso de micelas inversas y agentes tensoactivos.

3.3 NWs de ZnO

Es importante retomar el tema de la estructura hexagonal wurzita del ZnO que se mencionó anteriormente. Las diferentes superficies del ZnO inducen al crecimiento anisotrópico. Bajo condiciones termodinámicas de equilibrio, la cara con la energía de superficie más alta es normalmente pequeña en cuanto a área, mientras las caras con energía más baja tienen áreas mayores [24]. El ZnO crece preferencialmente a lo largo de tres direcciones cristalinas diferentes: $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ y $\langle 0001 \rangle$, que corresponden a las direcciones de mínima energía. Las estructuras de ZnO que crecen a lo largo de $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ y

$\langle 1\bar{2}10 \rangle$ resultan en forma tipo cinturón, las estructuras a lo largo de la dirección $\langle 0001 \rangle$ resultan en alambres hexagonales cuyas caras y bordes corresponden a los planos m $\{10\bar{1}0\}$ y/o planos a $\{1\bar{2}10\}$, respectivamente (figura 8) [25].

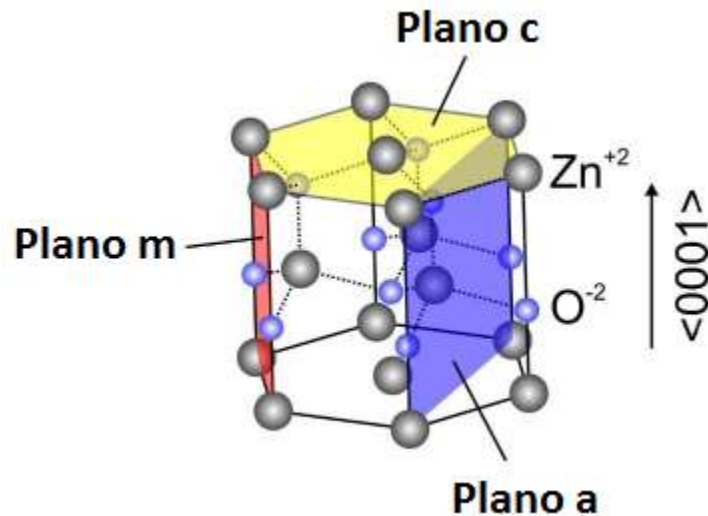


Figura 8. Estructura cristalina hexagonal wurzita; esta figura muestra los planos principales a, m y c en el ZnO [25].

Los primeros experimentos de crecimiento de monocristales de ZnO mostraron que bajo condiciones de equilibrio el ZnO crece preferencialmente a lo largo del eje c , con cristales en forma de aguja de dimensiones en c de unos cuantos milímetros. Posteriormente se observó que con condiciones fuera de equilibrio se obtienen una gran variedad de nanoestructuras de ZnO [8]. Tanto para las áreas de la óptica y la fotónica es importante la obtención de arreglos verticales de ZnO NWs bien organizados con periodo y estructura controlables. El control de tamaño y ubicación del catalizador sobre la superficie del sustrato es comúnmente usado para modelar el crecimiento de los NWs de ZnO en procesos de fase vapor a alta temperatura.

3.3.1 Aplicaciones de los NWs de ZnO

Las nanoestructuras cuentan con una enorme cantidad de aplicaciones potenciales en distintas áreas. Las más importantes incluyen biosensores y optoelectrónicos (láseres UV, sensores químicos y celdas solares de película delgada). Se han investigado nuevas aplicaciones en almacenamiento de energía, de hidrógeno, así como en la medicina debido a su optimización y aplicaciones específicas [26]. También es posible emplearlos para transistores de emisión de campo basados en nanoalambres [27].

Como ventanas transparentes en celdas solares a película delgada los NWs de ZnO son una alternativa al TiO_2 para las celdas solares de tipo inyección o en celdas solares orgánicas [28]. El aumento de superficie efectiva de NWs de ZnO lleva a incrementar la absorción. Los NWs de ZnO se han empleado como colectores cargados y/o semiconductores tipo n tanto en celdas sensibilizadas como en celdas solares de unión p-n. La geometría de los NWs brinda potenciales ventajas sobre las celdas solares a película

delgada como separación de carga mejorada y colección debido al incremento en el área de unión y alta conductividad de los NWs, reducción de la reflexión, y capacidad de atrapar la luz resultando de la dispersión y reflexión múltiple con los arreglos de NWs.

En este trabajo nos enfocamos en el crecimiento de NWs de *ZnO* mediante el empleo del método VLS así como su posterior caracterización mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y fotoluminiscencia. Para el crecimiento de los NWs se requiere de una película delgada de AZO (conocida como *capa semilla*), la cual se depositó empleando la técnica de rocío pirolítico y que se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, transmitancia ultravioleta – visible, cuatro puntas, elipsometría y fotoluminiscencia.

Capítulo 4. Objetivos e hipótesis

4.1 Objetivo general

- ♥ Obtener NWs de ZnO sobre AZO y comprobar su crecimiento mediante caracterizaciones morfológicas, estructurales y ópticas.

4.1.1 Objetivos particulares

- ♥ Estudiar la influencia de la relación de óxido de zinc – grafito ($ZnO:C$) en las propiedades nanoestructurales de los NWs de ZnO .
- ♥ Analizar el efecto que presenta la *capa semilla* en el crecimiento de los NWs de ZnO .
- ♥ Estudiar las propiedades ópticas de los NWs de ZnO mediante la caracterización de los mismos por fotoluminiscencia.

4.2 Hipótesis

Las características de los NWs estarán definidas tanto por la *capa semilla* como por factores como la relación $ZnO:C$. Se espera que el incremento de ZnO en la relación tenga un efecto relevante en cuanto las dimensiones y estructura de los NWs.

Capítulo 5. Métodos de crecimiento

5.1 Rocío pirolítico (*spray pyrolysis*)

Los métodos para el depósito de películas delgadas se dividen en dos grupos basándose en la naturaleza del proceso, éstos son; físicos y químicos. Los métodos físicos incluyen: depósito físico en fase vapor (*physical vapour deposition*, PVD), ablación laser, MBE y erosión catódica. Los métodos químicos involucran depósitos en fase vapor y técnicas de disolución. Los de fase vapor son: depósito químico en fase vapor (*chemical vapour deposition*, CVD) y epitaxia de capa atómica (*atomic layer epitaxy*, ALE), mientras que los que emplean disoluciones como precursores son: rocío pirolítico, sol – gel, recubrimiento por centrifugación y recubrimiento por inmersión.

Rocío pirolítico es una técnica de crecimiento útil para películas delgadas, recubrimientos cerámicos y polvos. Sus ventajas son:

- ♣ Es de uso sencillo, de costo – beneficio relativamente alto
- ♣ No requiere sustratos ni sustancias de alta calidad
- ♣ Se ha utilizado para crecer películas densas, multicapa, porosas, y producción de polvos
- ♣ Es una técnica muy versátil y se ha utilizado, por décadas, en la industria del vidrio y en la producción de celdas solares.

El equipo necesario para esta técnica consiste de un atomizador, disolución precursora, calentador de sustrato y controlador de temperatura (figura 9). Los atomizadores frecuentemente utilizados son: neumático (el líquido se expone a un flujo de aire), ultrasónico (frecuencias ultrasónicas producen longitudes de onda corta necesarias para atomización fina) y electrostático (el líquido se expone a un campo eléctrico fuerte).

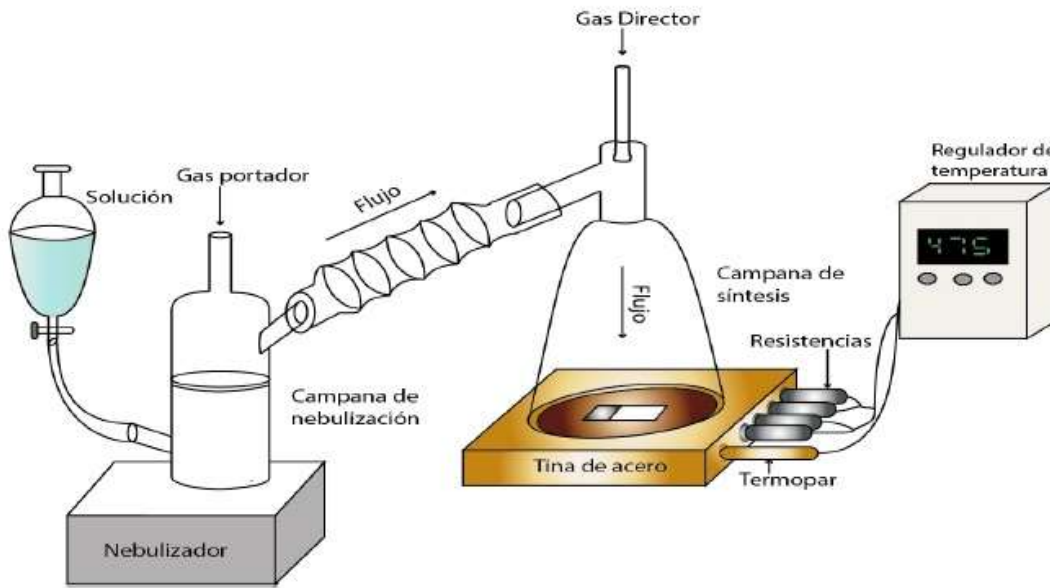


Figura 9. Sistema de rocío pirolítico ultrasónico utilizado [29].

5.1.1 Influencia de los parámetros de depósito en las propiedades de la película delgada

El crecimiento de películas delgadas mediante rocío pirolítico involucra el rocío de una disolución de sal metálica sobre un sustrato en calentamiento. El crecimiento de películas utilizando rocío pirolítico se divide en tres etapas características: atomización de la disolución precursora, transporte del aerosol resultante y descomposición del precursor sobre el sustrato [30]. Las gotitas impactan en la superficie del sustrato, se esparcen en una estructura en forma de disco, y se someten a descomposición térmica. La forma y el tamaño del disco dependen del momento y volumen de la gotita, así como de la temperatura del sustrato. El resultado es que la película se compone de discos, traslapados entre sí, de sal metálica convertida en óxido en el sustrato.

5.1.1.1 Influencia de la temperatura

Rocío pirolítico involucra muchos procesos que ocurren de forma simultánea y/o secuencialmente. Los más importantes son la generación y transporte del aerosol, evaporación del solvente, impacto de la gotita con esparcimiento consecutivo, y descomposición del precursor. Salvo en la generación del aerosol, la temperatura está presente en todos los procesos mencionados. Entonces, la temperatura en la superficie del sustrato es el parámetro principal que determina la morfología y las propiedades de la película obtenida. Mediante el incremento de la temperatura, la morfología de la película puede cambiar de una microestructura agrietada a una porosa.

Las propiedades de las películas depositadas también se controlan cambiando la *temperatura de depósito*, por lo tanto, la temperatura influye en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas de ZnO.

5.1.1.2 Influencia de la disolución precursora

Esta es la segunda variable más importante. Las propiedades físicas y químicas de la disolución precursora están afectadas por el soluto, solvente, concentración de la sal, y aditivos. Es, por tanto, que la estructura y propiedades de la película depositada se adaptan mediante el cambio de la concentración de la disolución precursora. El cambio en la morfología de las películas delgadas es atribuible a la modificación química de la disolución precursora.

El pH de la disolución precursora también afecta el depósito de películas delgadas, la tasa de crecimiento depende del pH. En el caso de complejos de acetato de zinc el intervalo de pH relevante para la vaporización de estas sales precursoras es de 3.5 a 4.3. A pH mayor el crecimiento es más lento debido a la formación de sales, adsorción de compuestos o precipitados. A pH menor tanto la cantidad de acetato de zinc como la tasa de depósito disminuyen hasta que no hay más depósito.

5.1.1.3 Transporte del aerosol

La gotita se transporta en un aerosol e inminentemente se evapora. Durante el transporte es muy importante que el mayor número de gotas posible sea transportado al sustrato sin formar polvo o partículas de sal. El esparcimiento de las gotitas en el sustrato

contribuye significativamente en el crecimiento de la película. En el proceso de rocío pirolítico se desea que la mayoría de las gotitas impacten el sustrato y se esparzan en su superficie.

Las gotitas en el aerosol sufren evaporación del solvente durante el transporte hacia el sustrato. Esto lleva a una disminución de tamaño de la gota y al desarrollo de un gradiente de concentración en la misma gota. Los precursores precipitan en la superficie de la gota cuando la concentración en la superficie sobrepasa el límite de solubilidad. La precipitación es resultado de la rápida evaporación del solvente y la lenta difusión del soluto. La consecuencia es la formación de una corteza porosa y subsecuentemente partículas huecas, lo cual se busca evitar debido a que incrementan la rugosidad de la película.

5.1.1.4 Descomposición del precursor

Cuando la gotita impacta en la superficie del sustrato ocurren muchos procesos simultáneamente: evaporación del solvente, esparcimiento de la gotita, y descomposición de la sal.

La descomposición de la sal desempeña un papel importante en la técnica rocío pirolítico. Dicha descomposición depende del punto de fusión de cada sal. En el caso de sales orgánicas se dice que después de la temperatura de fusión la sal ya no es estable. La molécula se divide en una parte orgánica gaseosa y un compuesto que contiene el átomo metálico. La parte gaseosa se degrada en moléculas cada vez más pequeñas, mientras la parte que contiene el metal es lentamente degradada hasta formar un óxido y residuos orgánicos.

5.2 Erosión catódica (*sputtering*)

La erosión catódica es un proceso mediante el cual el material se eyecta de una superficie, sólida o líquida, debido a un intercambio de momento provocado por el bombardeo con partículas energéticas. Pertenece a los métodos de depósito físico, los principales requisitos son: baja presión (típicamente de 5×10^{-4} a 5×10^{-7} Torr), una fuente de material (blanco), y especies para bombardeo que son generalmente iones de gas inerte (usualmente argón). Se posiciona el sustrato frente al blanco tal que éste intercepte el flujo de material eyectado.

La manera más común de lograr el bombardeo consiste en, después de alcanzar baja presión en la cámara, llenarla con el gas inerte (normalmente 1 a 100 mTorr) e inducir una descarga eléctrica. A dicha descarga se le conoce como *luminiscente*, el gas inerte también se llama gas de trabajo y una vez ionizado forma un *plasma*. El blanco está negativamente polarizado para que sea alcanzado por los iones positivos del plasma. Las especies de bombardeo también se pueden obtener por haz iónico o fuente iónica.

La característica más destacable del proceso es su universalidad. Casi cualquier material es apto para la técnica debido a que el material de recubrimiento se lleva a la fase vapor. Otras ventajas que ofrece son:

- ♣ Empleo de un blanco que puede ser un mosaico de muchos materiales.
- ♣ Uso de varios blancos al mismo tiempo, de materiales idénticos o diferentes.
- ♣ Secuencia de diferentes blancos para recubrimientos multicapa
- ♣ Polarización del sustrato como electrodo previo a recubrir, con lo cual se elimina la contaminación y se generan sitios de recubrimiento de nucleación en la superficie. Esto es *erosión catódica de limpieza*.
- ♣ Polarización del sustrato como electrodo para causar bombardeo iónico durante el depósito con la finalidad de remover contaminación o modificar la estructura de recubrimiento resultante. Esto es *erosión catódica polarizada*.
- ♣ Introduciendo un gas como material de recubrimiento, esto permite a blancos metálicos y fuentes de alimentación dc preparar recubrimientos de compuestos no conductores. Esto es *erosión catódica reactiva*.

La energía de las especies iónicas que bombardean están en el intervalo de 100 a 1000 eV y la energía de los átomos eyectados están entre 10 – 40 eV.

5.2.1 Diodo planar (planar diode) y la descarga luminiscente dc

El diodo planar es la configuración más sencilla, y probablemente más usada, de un sistema de erosión catódica (figura 10). Esta fue la configuración usada en este trabajo. El diámetro del cátodo es típicamente de 10 a 30 cm y la distancia blanco a sustrato está entre 5 a 10 cm. El blanco se coloca en el cátodo, normalmente se refrigera con agua. El blanco (regularmente con forma de disco) se une con soldadura o epoxy conductora al plato posterior que sirve como parte del canal de refrigeración del cátodo. En el ánodo se coloca el sustrato. La corriente circula en el cátodo (negativamente polarizado) principalmente por iones positivos, pasando por el plasma, y en la vecindad del ánodo por electrones circulando del plasma al mismo. Para mantener la descarga el volumen del plasma debe ser una fuente adecuada para iones y electrones.

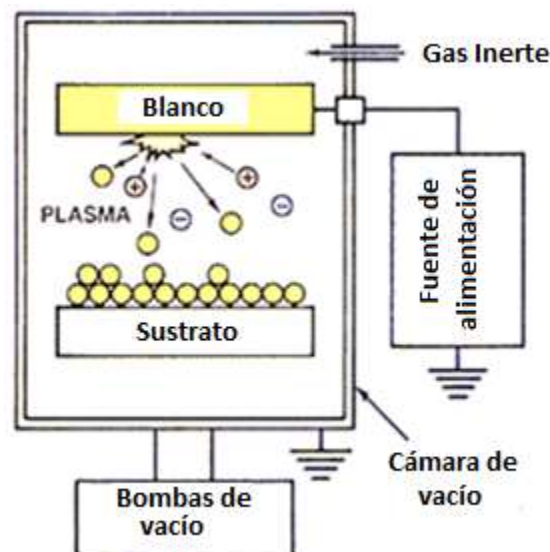


Figura 10. Representación esquemática del proceso de espurreo [31]

Dada la relativamente baja movilidad de los iones comparada con los electrones, la mayor parte del potencial eléctrico entre cátodo y ánodo se consume en el espacio obscuro del cátodo o región vaina. El espesor del espacio normalmente es de 1 a 4 cm dependiendo la presión y la corriente, se forman campos eléctricos fuertes, los iones del plasma al cátodo se aceleran y producen el espurreo. Estos iones también generan *electrones secundarios* (1 de cada 10 iones en el caso de Ar), son acelerados al espacio obscuro del cátodo, entran al plasma donde se conocen como *electrones primarios*, colisionan con el gas y producen la colisión requerida para mantener la descarga.

El requerimiento para mantener tal descarga es que cada electrón primario debe producir suficientes iones para liberar un electrón más del cátodo. El espaciado entre electrodos debe ser grande comparado con el camino libre medio del electrón.

La corriente, y por tanto la tasa de depósito, se puede incrementar a un voltaje dado con el incremento de la presión de argón. Sin embargo, a presiones muy altas, la tasa comienza a disminuir, ya que tanto el movimiento de los iones como de los átomos eyectados es impedido por el gas de trabajo.

A operaciones de presión típicas el movimiento de los iones es interrumpido por colisiones con los átomos de gas en el espacio obscuro. En tales colisiones hay alta probabilidad de intercambio de carga (particularmente entre iones y átomos de la misma especie, se conoce como intercambio de carga de resonancia). Un ion rápido extrae un electrón de un átomo lento, el ion se vuelve un neutro rápido y el átomo un ion lento. Entonces el blanco es bombardeado mayoritariamente con átomos e iones con una energía promedio usualmente menor al 10% del potencial aplicado, en vez de iones con igual energía.

5.3 Vapor – líquido – sólido (*Vapor – Liquid – Solid* o VLS)

Esta es una técnica comúnmente utilizada para el crecimiento de NWs. El mecanismo involucra una reacción eutéctica de una fuente de semiconductor en fase vapor con una *partícula semilla* metálica. Es importante destacar que la partícula (catalizador metálico), influye en la cinética de la reacción, la orientación y morfología del NW, que son parámetros críticos para las distintas aplicaciones.

Se ha demostrado que la forma de la *partícula semilla* tiene un efecto drástico en el crecimiento del NW [32]. A condiciones de crecimiento idénticas, con tamaño y forma esférica similares para las *partículas semilla*, la caracterización de los NW muestra que la forma de las partículas de Au acelera la cinética de crecimiento. Análisis de composición indican que para las partículas (de forma esférica) hay formación de aleaciones, y únicamente las partículas en forma esférica permanecen altamente orientadas después del crecimiento [32]. Esto sugiere que la morfología inicial de la *partícula semilla* se conserva, incluso en el crecimiento por VLS, y es posible controlar el crecimiento de NW.

5.3.1 Mecanismo VLS

En este mecanismo, la *partícula semilla* forma gotitas de aleación líquida a alta temperatura mediante la absorción del componente en fase vapor. Por alguna razón (p. ej.

temperatura o fluctuación de la presión de vapor, V_p) la aleación se sobresatura. Esto lleva a la precipitación del componente en la interfaz líquida – sólida para lograr un mínimo de energía libre del sistema. Es entonces cuando comienza el crecimiento del cristal (1D) y continúa tanto como haya componente en fase vapor (figura 11). Así, están tres fases involucradas: vapor (portador de componentes sólidos), líquido (catalizador metálico), y sólido (estructuras 1D precipitadas). Dado que la fase líquida está confinada al área del precipitado sólido, sabemos que el tamaño y la posición del catalizador está asociado al diámetro y posición de la estructura 1D.

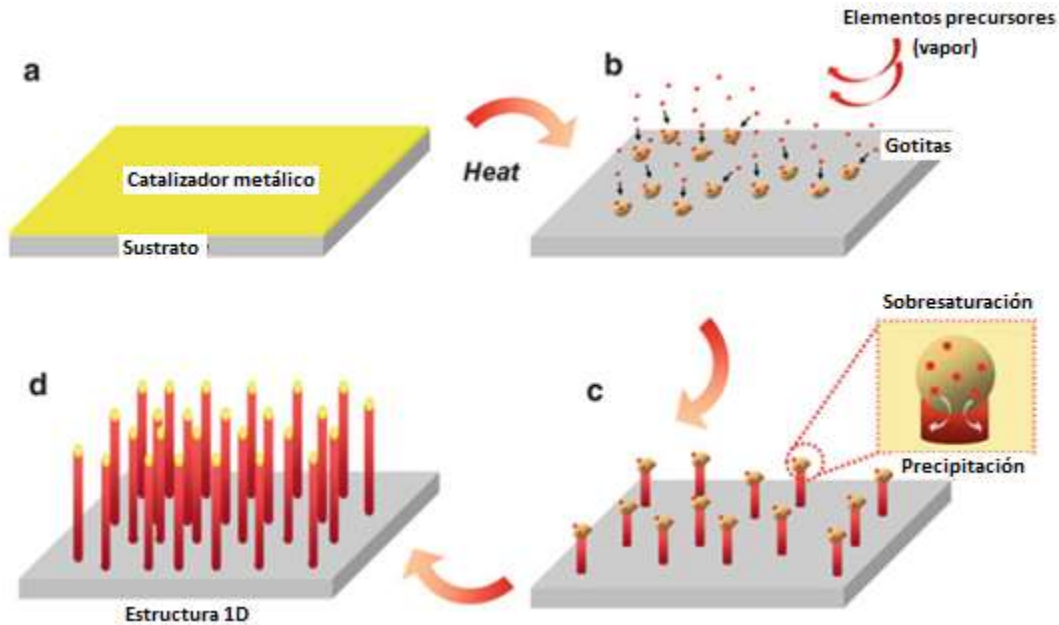


Figura 11. Crecimiento de estructuras 1D mediante el mecanismo VLS [33].

5.3.2 Requisitos para el catalizador metálico

El catalizador es esencial en el mecanismo VLS pero no todos los metales son útiles para este fin. Los requisitos son [33]:

- ♣ Debe formar una solución líquida (aleación) con un componente de la fase sólida, en nuestro caso, zinc
- ♣ El límite de solubilidad del catalizador en fase líquida (C_l) debe ser mucho mayor que en fase sólida (C_s); $K = \frac{C_s}{C_l} < 1$. Bajo esta condición, el catalizador forma fácilmente aleación líquida con poca contaminación en la fase sólida
- ♣ La presión de vapor (V_p) del catalizador sobre la aleación líquida debe ser pequeña. De otra manera el catalizador se evaporará y desaparecerá durante el crecimiento
- ♣ Debe ser inerte a reacciones químicas, o una de éstas puede inhibir su función como catalizador
- ♣ No debe formar un intermediario sólido, de lo contrario el intermediario también puede inhibir su función catalítica

Para el crecimiento de estructuras 1D, generalmente los metales nobles y de transición son los más adecuados, como ejemplo está el *Au*, que funciona bien para materiales del grupo IV (*Si*, *Ge*), óxidos (*ZnO*), y semiconductores III – V. *Ni* y *Fe*, por ejemplo, funcionan bien para materiales del grupo IV (*Si*, *Ge* y *SiC*) y semiconductores III – V.

5.3.3 Diagrama de fase

La absorción, disolución, mezcla, difusión, y precipitación en la fase líquida son procesos termodinámicos que operan hacia el equilibrio, por ello es útil predecir como trabajará el catalizador (figura 12). El diagrama de fase para el silicio (meramente explicativo) indica que la temperatura mínima de crecimiento debería ser mayor que el punto eutéctico del sistema (364 °C). La composición *Au* – *Si* arriba del punto eutéctico seguirá la línea líquida (curva sólida) lo cual denota equilibrio entre las fases sólida y líquida. Por lo tanto, la composición de la aleación líquida está en la línea líquida (punto A) a la temperatura dada (1100 °C). Sin embargo, la temperatura o la fluctuación de la V_p sobre la aleación líquida disuelve más *Si* que la composición de equilibrio y la hace ir a un estado sobresaturado. Como consecuencia, la composición de la aleación va más allá de la composición de equilibrio, moviéndose hacia el lado derecho de la línea líquida (flecha sólida). El estado de sobresaturación está fuera de equilibrio termodinámico, es inestable, y conducirá a la precipitación de la fase sólida de la aleación líquida hasta alcanzar el equilibrio. La composición se moverá de vuelta a la izquierda hasta alcanzar la línea líquida (flecha punteada). La composición del precipitado corresponde a la del límite de la fase y por tanto es *Si* puro según el diagrama (flecha entrecortada). Mientras tanto, la composición de la aleación va más allá de la composición de equilibrio, otra vez, conforme el *Si* se disuelve de la fase vapor y lleva al crecimiento adicional de estructuras 1D con precipitación en las interfaces.

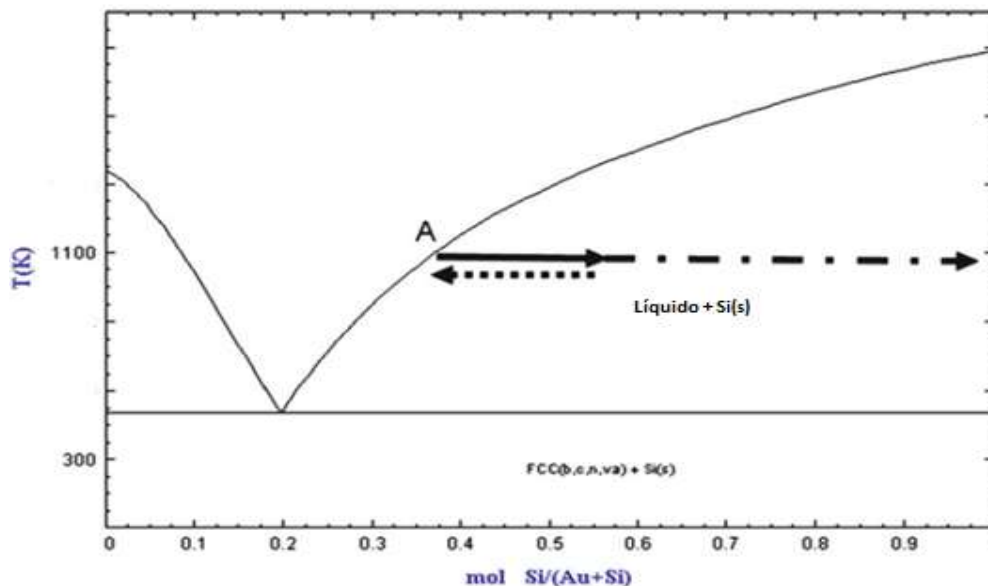


Figura 12. Diagrama de fase del sistema *Au* – *Si* con indicación de la composición de la aleación líquida durante el crecimiento de las estructuras 1D [33].

Cabe destacar que los diagramas de fase actualmente disponibles están diseñados para sistemas de bulto. Dado que las propiedades termodinámicas son diferentes para los nanosistemas, el diagrama de fase del catalizador nanometal debería diferir del de sistema en bulto. Los distintos equilibrios termodinámicos en los nanosistemas causan discrepancias entre el comportamiento y las predicciones del crecimiento de NWs a través de un metal catalizador.

5.3.4 Cinética y reacción limitante

En el mecanismo VLS están involucradas tres fases y dos interfaces (vapor/sólido y líquido/sólido). La cinética consiste de cuatro etapas (figura 13):

- ◆ Transporte de masa en fase vapor (1)
- ◆ Reacción química en la interfaz vapor – líquido (2)
- ◆ Difusión en la fase líquida (3)
- ◆ Incorporación de átomos en una red cristalina (4)

El conocimiento de la reacción limitante es importante para el control de la cinética, sin embargo, es complicado. Nos podemos dar una idea a partir de resultados experimentales; como ejemplo tomaremos el crecimiento de las estructuras 1D de *Si* con *Au*. De las etapas, la tercera puede excluirse, ya que los átomos difunden en metales líquidos muy rápido y la velocidad de crecimiento de los nanoalambres no está asociada a su diámetro, siempre que la gota se mantenga lo más esférica posible para así retener una mayor longitud de difusión. La primera etapa también se puede excluir porque el coeficiente de difusión en fase gaseosa sigue la ley energética: $D = D_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \left(\frac{P}{P_0}\right)$, $n = 1.5 \sim 2$. Donde D y D_0 es la difusión y difusión inicial, T y T_0 temperatura y temperatura inicial, y P y P_0 presión y presión inicial. La tasa de crecimiento debería seguir la ley energética, aunque no es así en muchos casos. La segunda etapa podría suponerse como el paso determinante, primero porque la tasa de crecimiento es proporcional a la presión parcial del gas reactivo. Sin embargo, esto no es evidencia suficiente de que el proceso de crecimiento ocurre en dos etapas activadas en serie. Más aún, simplemente refleja la dependencia de la tasa de crecimiento con la sobresaturación. Por lo tanto, la cuarta etapa es la que sería el paso determinante de la reacción. Dicho paso cambia debido a los materiales involucrados en la cinética y las condiciones de procesamiento. Por lo tanto, se debería postular cuidadosamente con la mayor cantidad de evidencia experimental.

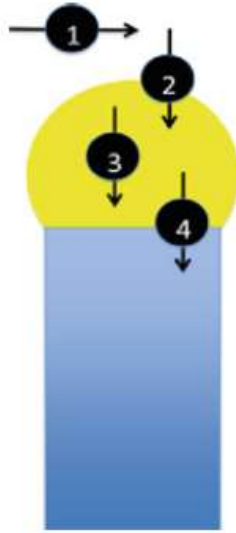


Figura 13. Etapas en la cinética del mecanismo VLS [33].

5.3.5 Tamaño del metal catalizador

Es posible crecer NWs empleando metal catalizador de tamaño nanométrico porque el diámetro de la estructura 1D está limitado por el tamaño del catalizador. Es complicado disminuir el tamaño del catalizador y por ende el diámetro de los NWs de manera ilimitada. Termodinámicamente, el radio mínimo de una gota de metal líquido está dada por

$$R_m = \frac{2V_1}{RT \ln(s)} \sigma_{1v} \quad (2)$$

Donde V_1 es el volumen molar de la gota, σ_{1v} es la energía superficial líquido – vapor, y s es el grado de sobresaturación del vapor. De acuerdo con esta ecuación, el uso de un catalizador más pequeño requiere un mayor grado de sobresaturación. Por otra parte, el potencial químico del componente en el catalizador metal – aleación se vuelve mayor conforme el tamaño del catalizador disminuye debido al efecto *Gibbs – Thompson*:

$$\Delta_\mu = \frac{2\gamma}{r} \quad (3)$$

Aquí, Δ_μ es la diferencia de potencial químico de las especies que componen la gota líquida, γ es la energía superficial, y r es el radio de curvatura de la gota. Por lo tanto, disolver el componente en fase vapor en la aleación líquida se vuelve mucho más difícil al disminuir el tamaño y se complican los estados de sobresaturación necesarios para el crecimiento de los NWs.

Las nanopartículas presentan intensas fuerzas atractivas de van der Waals, aglomerándose así en partículas más grandes. Además, a altas temperaturas, ocurre la *maduración de Ostwald* entre nanopartículas. Este es un proceso espontáneo debido a que las partículas más grandes son energéticamente más favorables (menor energía) y ocurre si la temperatura es lo suficientemente alta para inducir difusión del componente metálico. Así, las nanopartículas deben separarse cuidadosamente entre sí en la preparación,

posicionamiento sobre el sustrato, y calentamiento para el crecimiento de las estructuras 1D.

5.3.6 Crecimiento de nanoalambres de semiconductor mediante el mecanismo VLS

Típicamente, se crecen NWs de *Si* mediante esta técnica empleando *Au*, ya que este metal cumple adecuadamente los requerimientos como catalizador en VLS.

Otros NWs de semiconductor que se pueden crecer son *Ge*, *GaN* y *ZnO*, empleando *Au* y *Ni*. El diámetro y longitud de estos nanoalambres van, generalmente, de entre 50 a 100 nm a cientos de micrómetros, respectivamente, dependiendo del tamaño del catalizador y el tiempo de crecimiento. Se han hecho estudios con HRTEM y los resultados muestran que estos NWs son monocristalinos por naturaleza sin defectos o fases secundarias. De hecho, muchos de los NWs crecidos por VLS son monocristalinos. Normalmente, estos NWs crecen en la dirección correspondiente al plano de empaquetamiento más cercano; mas esto depende de factores como el diámetro de los NWs, el sustrato, el catalizador, y las condiciones de procesamiento.

En el caso de NWs de *ZnO*, éstos se crecen empleando *Au*. El sistema *M–Zn–O*, donde *M* es el metal catalizador, es complicado en comparación con el sistema *M–Si*. Por lo tanto, los catalizadores disponibles para los NWs de *ZnO* son más limitados que para los nanoalambres de *Si*.

5.3.7 Fuente de zinc en fase vapor

Hay dos maneras usualmente empleadas para la obtención de *Zn* gaseoso: i) evaporación térmica directa de *Zn* en polvo o, ii) reducción carbotérmica de *ZnO* en polvo con una fuente de carbono. La evaporación directa se lleva a cabo a temperatura de 450 °C debido a la baja presión de vapor del *Zn* elemental. Por otro lado, la reducción carbotérmica requiere temperaturas por encima de 900 °C para promover la formación de una mezcla de gas oxidante [25]:



Como resultado, el crecimiento de NWs de *ZnO* mediante la mezcla de polvos de *ZnO:C* es consecuencia de la reacción entre *Zn(g)* y diferentes especies de oxígeno obtenidas de las reacciones anteriores:



Capítulo 6. Metodología experimental

6.1 Depósito de la película delgada de AZO

Se prepararon 100 mL de la solución precursora para el depósito del AZO por rocío pirolítico ultrasónico en proporción 84.6% de metanol (CH_3OH) y 15.4% de agua (H_2O) desionizada. Las sales precursoras son acetato de zinc dihidratado ($Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$) y acetilacetonato de aluminio ($AlC_5H_7O_2)_3$). A continuación, se muestra la concentración requerida de cada sal en la solución y la masa necesaria para cada caso:

$$(Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2) \text{ MM} = 219 \frac{g}{mol}$$

$$M = \frac{n}{L} \longrightarrow n = ML = (0.1 \frac{mol}{L})(0.1 L) = 0.01 \text{ mol} \left(219 \frac{g}{mol}\right) = 2.19 \text{ g}$$

$$(Al(C_5H_7O_2)_3) \text{ MM} = 324 \frac{g}{mol}$$

$$n = ML = (4.5 \times 10^{-3} \frac{mol}{L})(0.1 L) = 4.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \left(324 \frac{g}{mol}\right) = 0.145 \text{ g}$$

Se aplicó una hora de agitación constante. Para facilitar la disolución de las sales y ayudar en la transparencia de la misma fue necesario agregar 0.5 mL de ácido acético (CH_3COOH). Se utilizaron dos sustratos de vidrio al comienzo de cada depósito y posteriormente sustratos de cuarzo (ambos para caracterizaciones por XRD, transmitancia UV – Vis y técnica de cuatro puntas) hasta agotar la solución precursora. Junto a cada uno de los sustratos mencionados se colocaba un sustrato de silicio, el cual fue utilizado para caracterizaciones posteriores (SEM – EDS, elipsometría y PL). La temperatura de sustrato se estableció a 475 °C ($\pm 3^\circ C$) y el tiempo de depósito fue de 17 minutos. Finalmente, se usó aire comprimido como gas portador y director con flujos de $0.642 \frac{L}{min}$ y $2.563 \frac{L}{min}$, respectivamente. Tales condiciones son las más adecuadas para el depósito del AZO y se estudiaron con anterioridad en el grupo de trabajo [29] al igual que la influencia del aluminio en el AZO [34]. Todas las películas de AZO referidas en este trabajo se crecieron bajo las mismas condiciones sin excepción, un total de cuatro series con ocho muestras cada una.

6.2 Depósito del catalizador

Para esta etapa del trabajo empleamos el espurreo DC. Siempre se mantuvieron constantes tanto la corriente eléctrica como la presión de trabajo, las cuales fueron 20 mA y 0.1 mbar, respectivamente. El gas de trabajo fue argón y el tiempo de crecimiento promedio de 22 segundos.

Para el catalizador de Au el equipo empleado es marca Cressington modelo 6002 – 8 con un medidor de espesor también marca Cressington modelo 93004 – 20.

El blanco de Au es Ted Pella Inc. de dimensiones 57 x 0.1 mm con número de lote AU03042014.

6.3 Crecimiento de los NWs

Para este fin se colocaron las muestras, una a la vez, sobre naves de cuarzo y se introdujeron a un tubo del mismo material junto con otra nave que contenía la mezcla ZnO:C para proceder con el calentamiento en un horno. Para la mezcla se pesan cantidades de ZnO y C (p. ej. 100 mg de los dos para una relación 1:1) y se colocan sobre un mortero con pistilo de ágata, posteriormente agregamos unas cuantas gotas de alcohol isopropílico ($CH_3CH_2(OH)CH_3$) y mezclamos por algunos minutos, dejamos secar y una vez evaporado el alcohol se vierte el contenido en una de las naves de cuarzo. Las naves se colocaron juntas y en el centro del tubo dentro del horno (figura 14). El horno es de alta temperatura marca Evelsa modelo HAT – 1200. Para el crecimiento de los NWs la temperatura fue siempre la misma, 900 °C, una hora de crecimiento, bajo atmósfera de Ar a flujo de $3.33 \frac{L}{min}$.

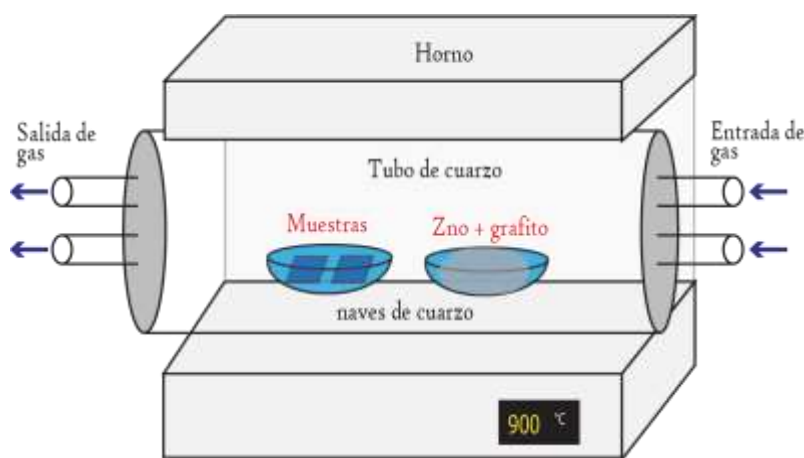


Figura 14. Representación del horno donde se crecieron los NWs.

El argón se hace fluir desde el momento que se prende el horno y se ajusta la temperatura. El tiempo de estabilización indica cuánto tarda en alcanzar la temperatura deseada. Existe siempre una variación de ± 3 °C de la temperatura ajustada y el tiempo de crecimiento es de una hora. Al finalizar el tiempo de crecimiento se disminuye la temperatura hasta 16 °C (arbitrariamente) y es entonces cuando cerramos el flujo de argón. Las muestras se dejan enfriar sin asistencia térmica y sólo cuando alcanzan temperatura de 25 °C o menos son retiradas del horno. Únicamente se creció una muestra a la vez (recordando que cada una consta de un sustrato de cuarzo y uno de silicio). La relación ZnO:C se varió en cuanto a masa de los dos constituyentes.

Capítulo 7. Análisis y discusión de resultados: AZO

7.1 Resultados de XRD para las películas AZO

Para la caracterización por rayos X se empleó el equipo Rigaku modelo Ultima IV con lámpara de Cu. El programa del equipo es Profile Measurement versión 1. 0. 0. 0. Para el análisis del espectro obtenido usamos el programa EVA versión 11. 0. 0. 3.

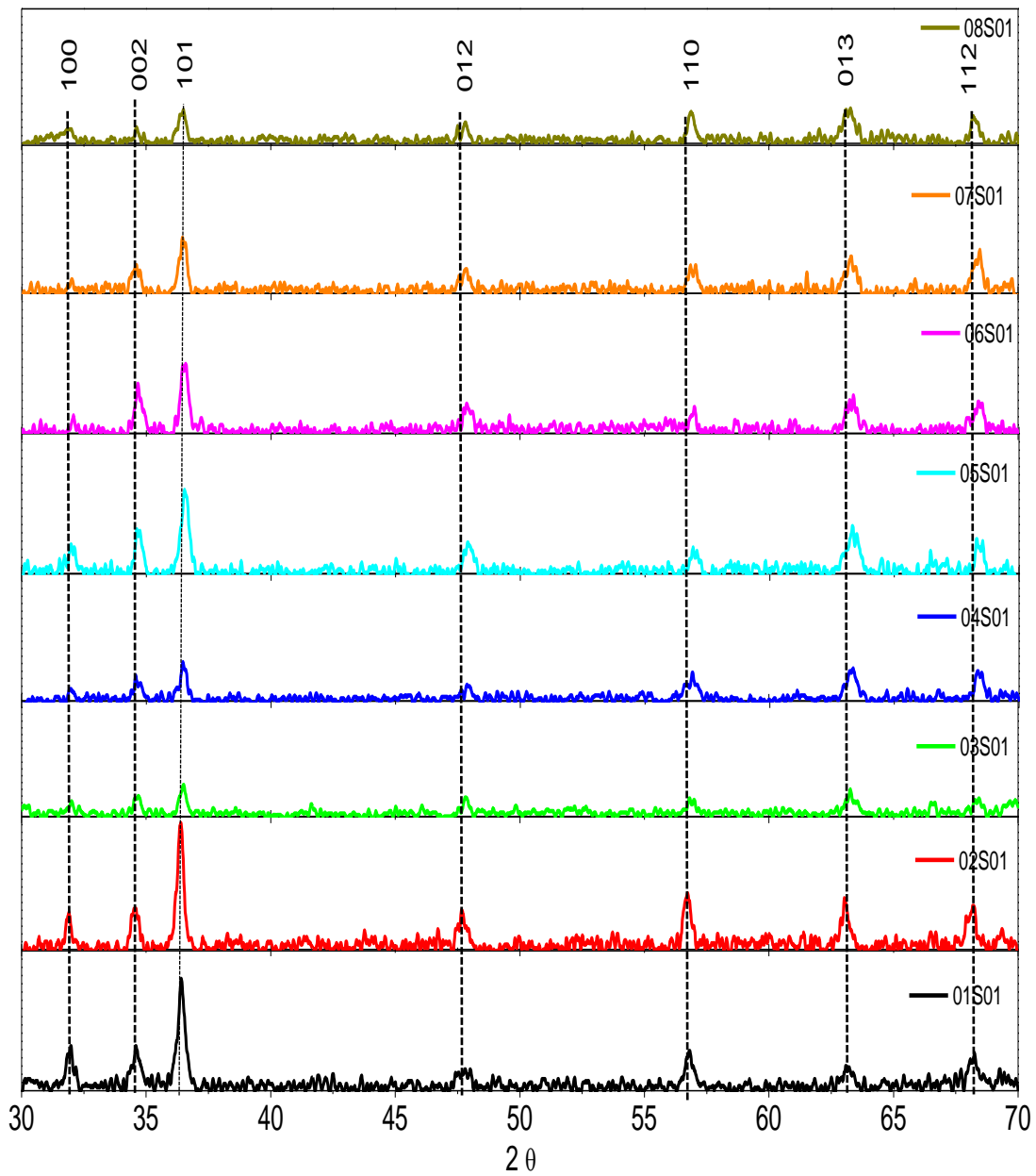


Figura 15. Patrones de XRD para la serie 01.

El patrón de difracción de rayos X muestra que las películas delgadas depositadas por rocío pirolítico presentan estructura zincita (hexagonal wurzita) que es la característica del mineral en estado natural de ZnO (figura 15). El patrón de difracción también pone de manifiesto que las películas son policristalinas [35] donde los tres primeros picos son siempre los más intensos debido a que los planos que difractan tienen la mayor simetría en el cristal. El pico de mayor intensidad corresponde a la orientación (101), este pico es característico del crecimiento de ZnO por rocío pirolítico y podemos decir que dicha orientación es la preferencial de las películas depositadas. El crecimiento de la estructura hexagonal es inclinado en vez del columnar (figura 16) característico de otros métodos de crecimiento (p. ej. erosión catódica) donde la orientación preferencial es (002).

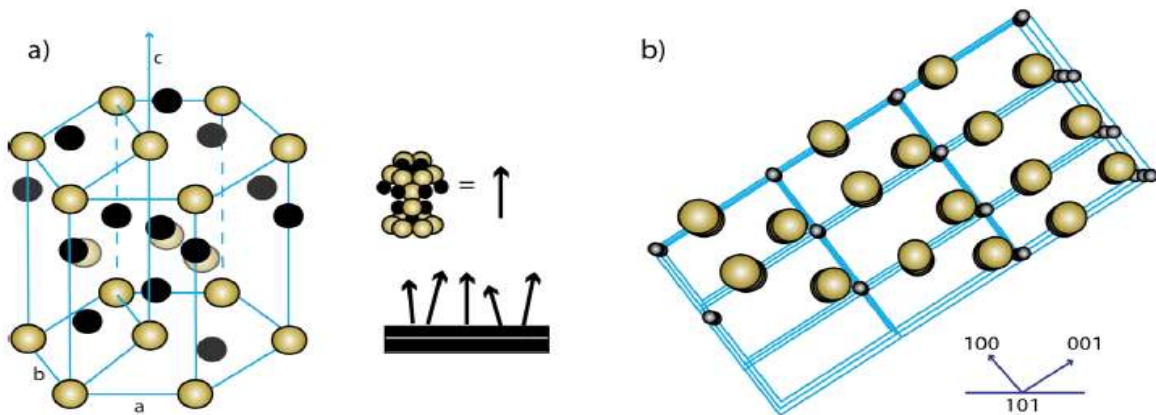


Figura 16. Crecimiento de las películas de ZnO en régimen: a) Columnar, con orientación preferencial (002) y b) inclinado, con orientación preferencial (101) [36].

El aluminio utilizado como dopante no aparece en el patrón de difracción, lo que significa que el aluminio sí se está incorporando como dopante y/o impureza y no forma fase secundaria como, por ejemplo, alúmina (Al_2O_3) [42]. Las posiciones de los picos del patrón teórico no coinciden exactamente con los picos del patrón experimental (figura 17), esto es consecuencia de la macrotensión en las celdas del ZnO debido a la incorporación del dopante Al .

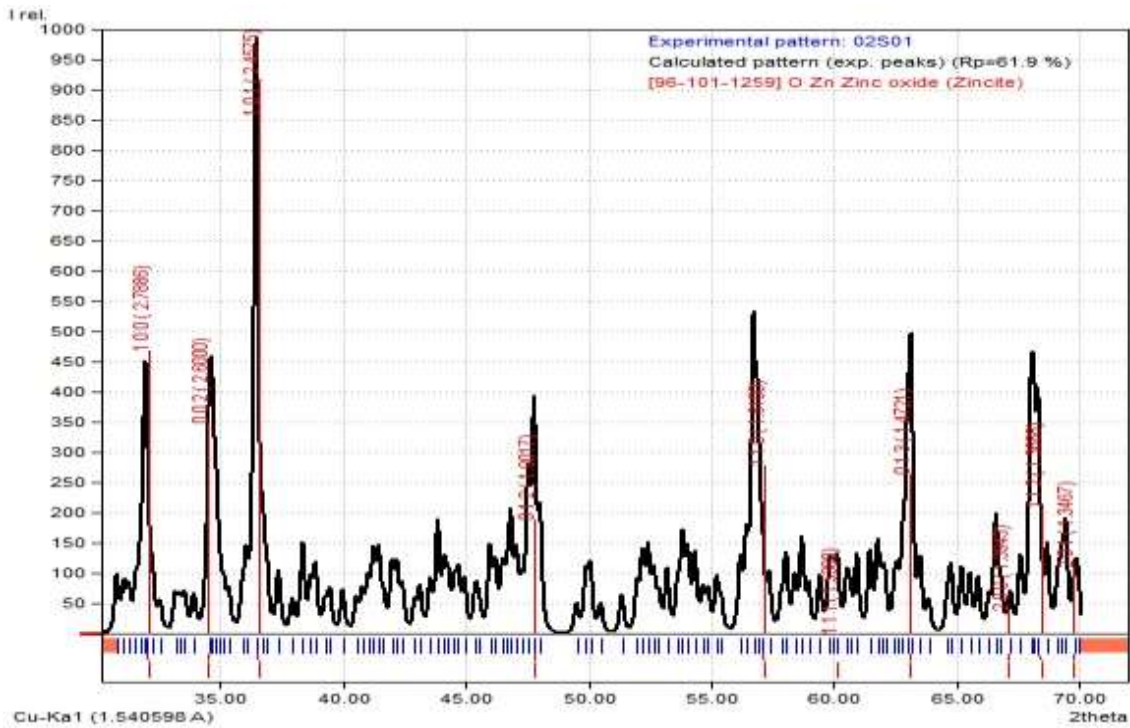


Figura 17. Comparación entre los picos de difracción teóricos de la zincita y el patrón de difracción obtenido para una muestra de las series, tomada al azar.

El ensanchamiento de los picos es consecuencia de la microtensión, que está relacionado con el macroestres y esto a su vez con el dopante. Mediante la ecuación de Scherrer podemos calcular el tamaño de grano en la película. El programa utilizado para determinar el ancho del pico a la media altura (*full width at half maximum* o FWHM) es el Match Versión 3. 1. 1.

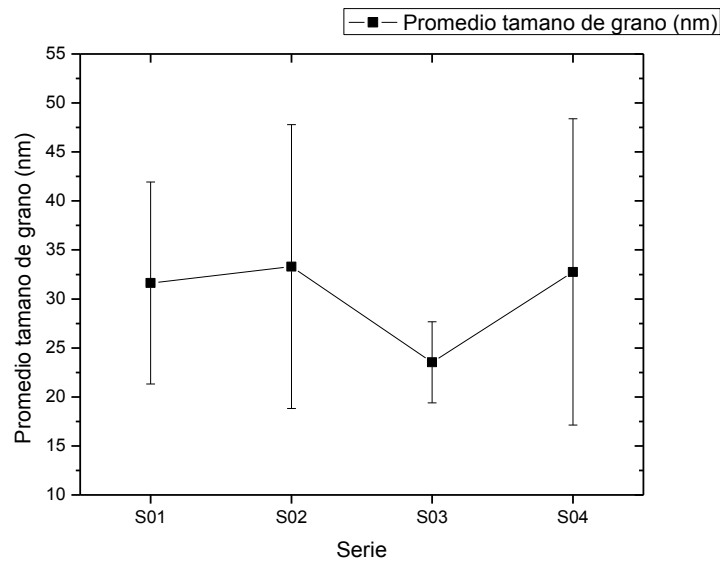


Figura 18. Tamaño promedio de grano para las cuatro series.

La variación en el tamaño de grano en promedio (figura 18) no es mucha en series 01, 02 y 04, aunque dichas series tienen un gran error asociado, es decir, que cuentan con granos de tamaño considerablemente diferentes. La serie 03 tiene el menor tamaño de grano promedio y el menor error asociado, el tamaño de grano es más similar entre las películas de dicha serie.

7.2 Resultados de SEM para las películas AZO

Con SEM logramos estudiar la morfología de las películas AZO depositadas (figura 19). Las películas son muy parecidas entre sí, con granos de diferentes tamaños, relativamente grandes, y bastante desordenados, lo cual es característico en el crecimiento mediante rocío pirolítico.

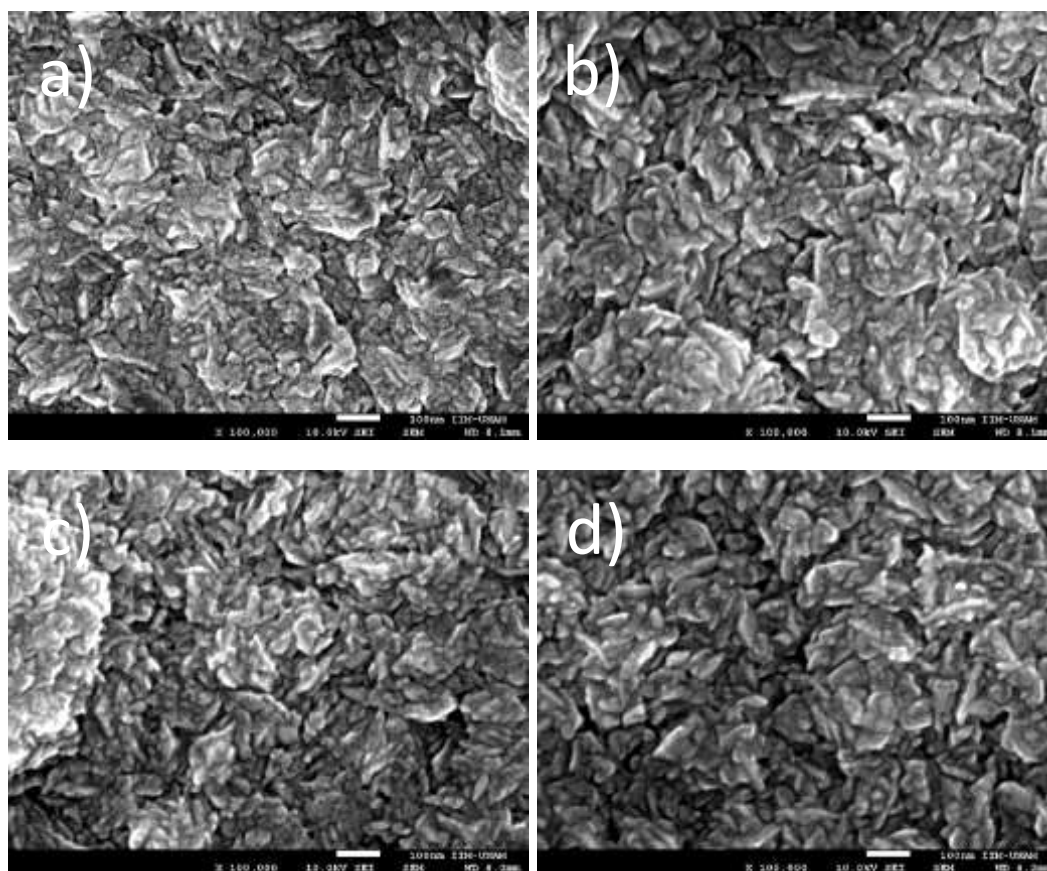


Figura 19. Comparación de la morfología a aumento de $\times 100,000$ (escala a 100 nm) entre las series a) 01, b) 02, c) 03 y d) 04. Todas son muestras elegidas al azar.

Empleando la técnica de EDS logramos obtener el porcentaje atómico (%at) de Al incorporado en la película de ZnO. El microscopio empleado para SEM es un JEOL modelo JSM – 7600F.

Dado que se usaron siempre las mismas concentraciones de las sales precursoras, la cantidad de aluminio incorporado en las películas debe estar en un intervalo pequeño con una desviación estándar mínima. Es una característica de rocío pirolítico que, pese a emplear las mismas concentraciones, siempre haya una variación en el porcentaje atómico

presente en las películas depositadas, lo cual es muy notorio en cantidades pequeñas, como en la utilizada para incorporar el elemento dopante aluminio.

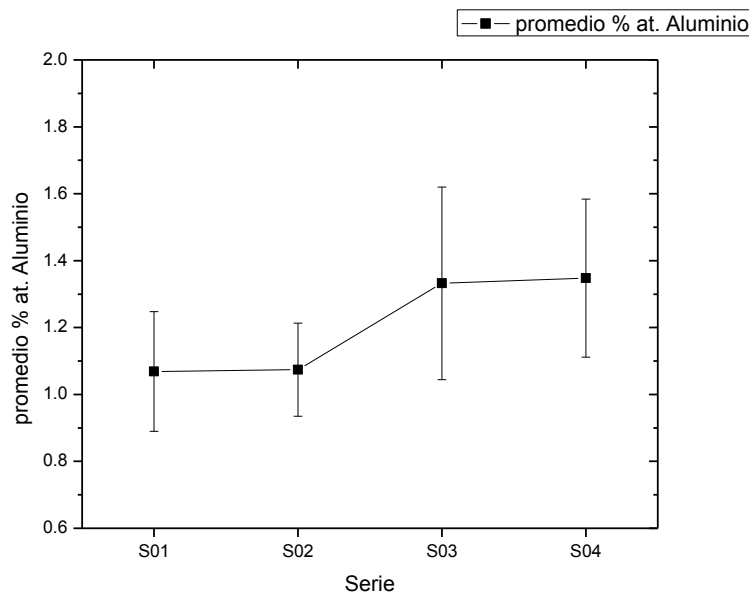


Figura 20. Porcentaje promedio de aluminio incorporado en las cuatro series.

En la figura 20 se aprecia el porcentaje atómico de aluminio promedio de las cuatro series, las barras de error son resultado primero, de la desviación estándar de las mediciones en distintas zonas de una región para cada muestra y segundo, de la desviación estándar de cada muestra se obtuvo un promedio de la desviación para toda la serie. Se puede apreciar una incorporación de dopante promedio entre las series 01 y 02 muy parecida y ocurre lo mismo para las series 03 y 04, sin embargo, considerando las barras de error, se puede decir que las cuatro series tienen prácticamente la misma cantidad de % at. de Al. Comparando la figura 18 con la 20 y al observar que la cantidad similar de Al incorporado en las series, tomando en cuenta las barras de error muy semejantes entre ellas, es factible decir que hay una influencia entre la cantidad de dopaje incorporado y el tamaño de grano, tamaños y barras de error que son semejantes al menos para tres de las cuatro series, aunque no hay ninguna tendencia apreciable.

7.3 Resultados de transmitancia UV – Vis para las películas AZO

Para calcular el porcentaje de transmitancia (%T) para cada muestra de cada serie se realizó un ajuste lineal de los espectros de transmitancia individuales (figura 21) de 400 a 750 nm que equivale al intervalo de la luz visible. Se tomó como promedio el valor del %T a 575 nm sobre el ajuste lineal y para el cálculo de la desviación estándar se usaron los valores de %T a 400 y 750 nm también obtenidos sobre el ajuste lineal. Una vez obtenidos dichos valores para cada serie se realizó un promedio de todas las muestras y se tomó como el %T promedio para la serie, y de los valores del cálculo de las desviaciones estándar individuales se hizo un promedio para la desviación estándar de cada serie. El equipo utilizado para determinar el %T es marca Filmetrics modelo F10-RT-UV thin film analyzer

con una fuente con lámparas de deuterio y halógeno marca Filmetrics modelo LS – DT2. El programa para el análisis es FILMeasure versión 7. 11. 7.

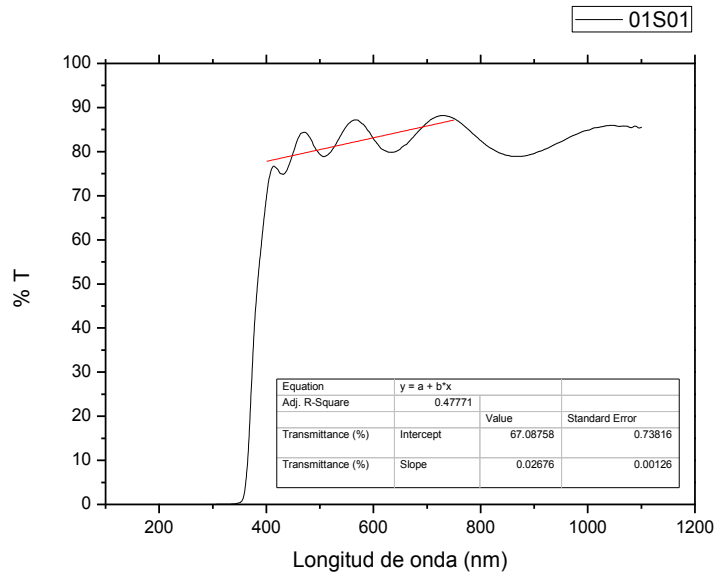


Figura 21. Ajuste lineal realizado a la muestra 01S01 para el cálculo del %T y su error asociado.

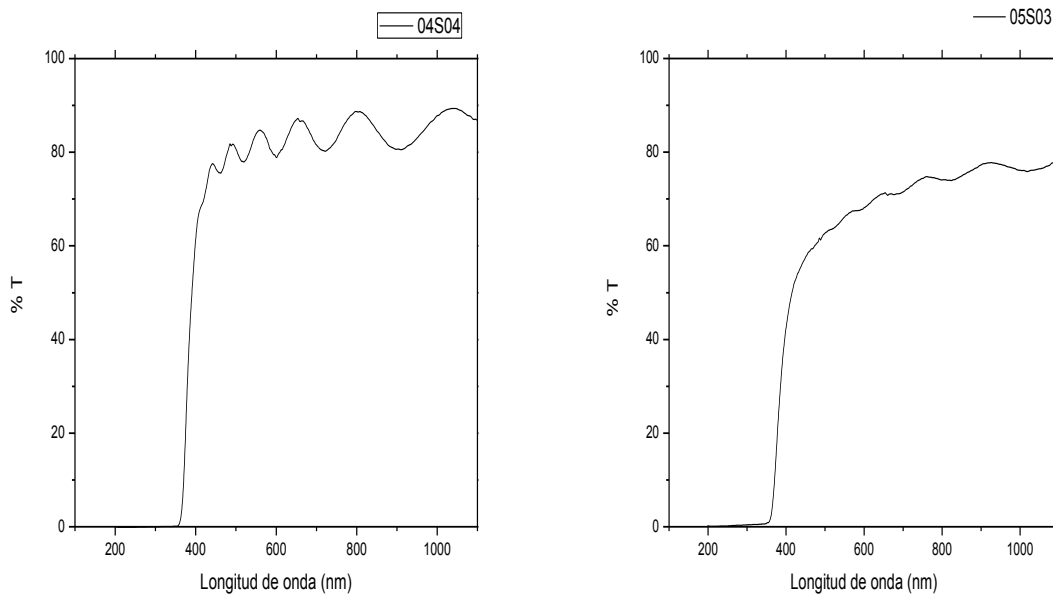


Figura 22. Espectros de transmittancia individuales para las muestras 04S04 (izquierda) y 05S03 (derecha).

Los espectros de transmittancia individuales para las muestras 05S03 y 04S04 (elegidas con fines representativos) se muestran en la figura 22. Un espectro de transmittancia para el caso de una película de buena calidad (p. ej. superficie escasamente rugosa, alta transparencia, pocas impurezas) normalmente se ve como el espectro de la

muestra 04S04, con franjas de interferencia definidas y en un intervalo estrecho alrededor del 80% de transmitancia, estas dos características del espectro delatan que la película es gruesa (~500 nm) y relativamente homogénea en la superficie. En el caso de la muestra 05S03, pese a ser incluso más gruesa (~700 nm), las franjas de interferencia son mucho menos definidas y el intervalo referente al %T es mucho mayor. En principio, tal muestra es menos homogénea en la superficie comparada con la anterior.

Al observar el promedio de %T de las cuatro series (figura 23) vemos claramente que la serie 04 es la que tiene un mayor %T promedio, así como mayor homogeneidad (entre las muestras de la misma serie) de dicha propiedad pues su error asociado es mucho menor en comparación con las otras tres series. Por otro lado, en las otras tres series el %T promedio es muy parecido entre sí, y dadas las enormes barras de error no podemos afirmar con certeza cual entre ellas tiene el mayor o menor %T, es decir, que pese a que el %T es menor en comparación con la serie 04, la transmitancia cuenta con mayor reproducibilidad (comparando entre series) en las series 01, 02 y 03.

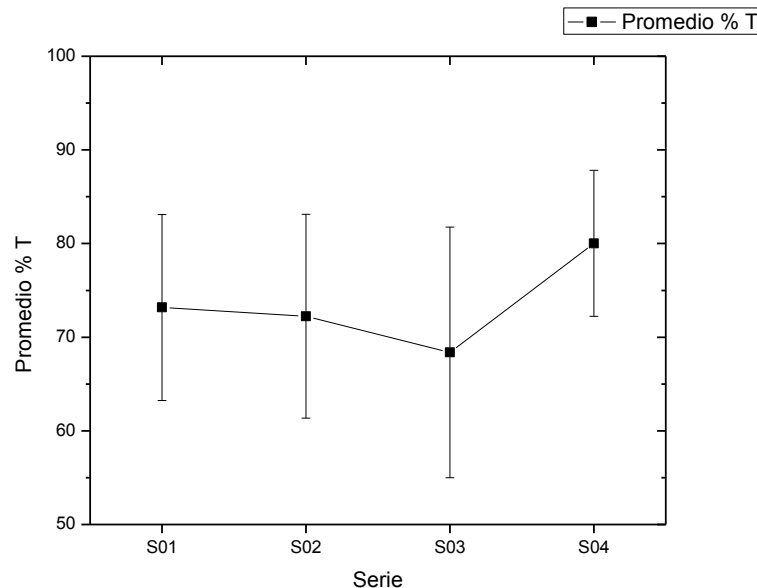


Figura 23. Porcentaje promedio de transmitancia para las cuatro series.

La transmitancia de las películas está influenciada por diversos factores, uno de ellos es el espesor de la película [38]. Como se ve en los resultados de perfilometría (figura 24) la serie 03 es la más gruesa, pero debido a que el %T es prácticamente el mismo para las tres primeras series, no se puede afirmar que el espesor tenga un efecto importante en las series mencionadas. Por otra parte, la serie 04 tiene el mayor %T de todas y su espesor promedio es de ~500 nm, es decir, está entre el espesor de las series 01 y 03, por lo tanto, no hay tendencia alguna entre el espesor de las películas y su %T. Las diferencias en los %T se deben atribuir a otros factores.

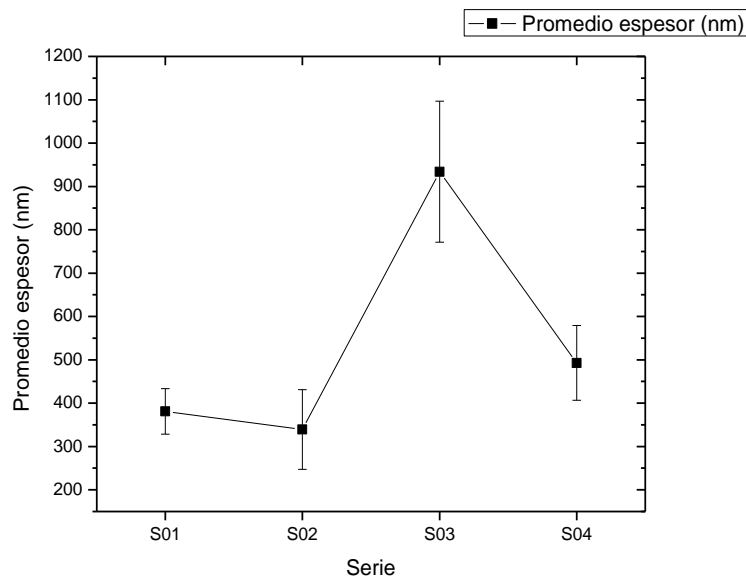


Figura 24. Espesor promedio de las cuatro series.

Cabe mencionar que también el dopante mismo contribuye a la disminución de la transmitancia, esto porque primeramente los portadores cargados presentan absorción, además, el dopante crea defectos en la estructura cristalina y es la causa de fenómenos como dispersión de fotones. Tal tendencia se nota hasta la serie 03 (figuras 20 y 23) que es la que contiene mayor %at en promedio de Al, mas destaca la serie 04 que, aunque tiene menor %at promedio de Al que la serie 03, su %at promedio es mayor en comparación con las primeras dos series. Es importante señalar que tampoco se puede establecer una tendencia como tal ya que, como se mencionó anteriormente, se puede decir que las cuatro series tienen casi la misma cantidad de dopante incorporado. También se atribuye a la presencia de impurezas la disminución de la transmitancia [39], lo que nos lleva a proponer que en las películas tiene mayor influencia que las mismas se encuentren libres de impurezas y quizá sea la razón del mayor %T en la serie 04.

Para el cálculo de la brecha de banda empleamos el método de Tauc. Se obtiene una gráfica como la de la figura 25 para cada muestra, después se realiza un ajuste lineal como se indica en la imagen en la parte propiamente lineal de la gráfica (que corresponde al borde de absorción) y se extrapola hasta cero en el eje de las ordenadas, el valor que indica en el eje de las abscisas corresponde a la energía de la brecha de banda de nuestro material.

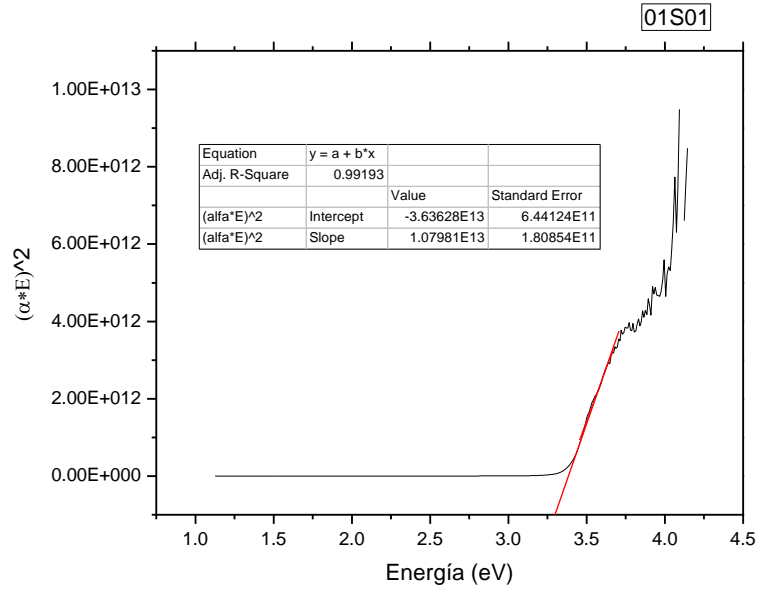


Figura 25. Ajuste lineal y extrapolación realizada para el cálculo de la energía de la brecha de banda para la muestra 01S01.

Después se obtuvo un promedio para cada serie con el cálculo de su desviación estándar. Los resultados para las cuatro series se muestran en la figura 26.

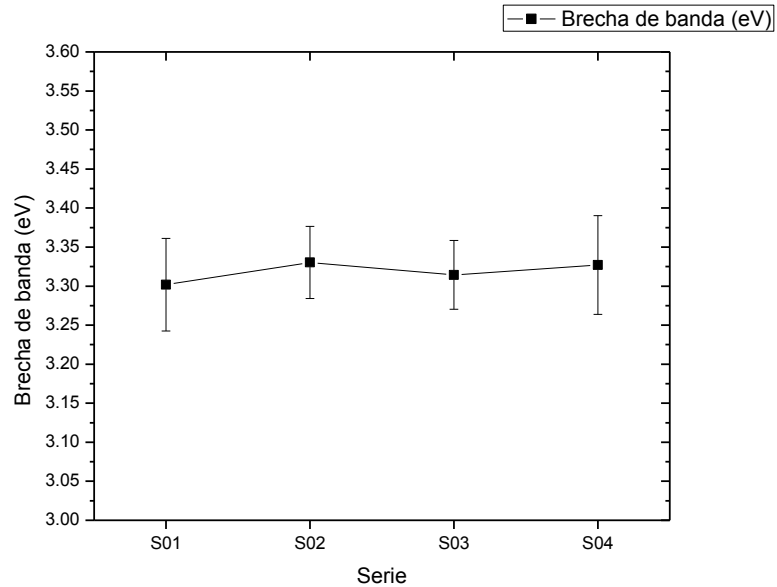


Figura 26. Promedio de energía de la brecha de banda para las cuatro series.

El borde de absorción del ZnO puro se observa a 320 nm y corresponde a la brecha de banda del material (3.37 eV). En nuestras muestras el borde de absorción se recorrió y se pone de manifiesto en la pequeña disminución de la brecha de banda, es decir, a

mayores longitudes de onda, por lo tanto, se requiere de energía ligeramente menor para que haya absorción en el material. Dicho cambio en el material se atribuye al elemento dopante y en efecto al incremento de los portadores cargados. Pese a las ligeras diferencias en cuanto al %at de Al incorporado en las muestras, observadas al comparar las barras de error de cada serie (figura 20), de los resultados obtenidos por SEM, la brecha de banda en las cuatro series es muy parecida y su error asociado es notoriamente pequeño. También, dada la similitud entre los valores de brecha de banda para las cuatro series, podemos adjudicar la diferencia de %T entre las mismas a otros factores, como los expuestos anteriormente.

7.4 Resultados de resistividad eléctrica para las películas AZO

Para medir la resistencia se empleó un equipo de cuatro puntas colineales con un electrómetro programable modelo 228 y una fuente tensión/corriente modelo 617, ambos marca KEITHLEY. La corriente eléctrica se ajustó a 1 mA mientras el voltaje obtenido se utilizó para calcular la resistencia según la ley de Ohm:

$$V = IR \quad (4)$$

Donde V es el voltaje (V), I es la intensidad de corriente (A) y R es la resistencia (Ω).

Se realizaron cuatro mediciones de voltaje para cada muestra en diferentes áreas de la película, obteniéndose un voltaje promedio y evitando los bordes de la misma para respetar la hipótesis de que el semiconductor es infinito. Igualmente, hay que considerar el factor de corrección geométrico asociado a la medición de la muestra (para este trabajo es de 4.53). Este factor es proporcionado por el fabricante, engloba el acomodo de las puntas y la separación (1mm) entre las mismas.

$$R_{\square} = 4.53R \quad (5)$$

Donde R_{\square} es la resistencia laminar (Ωcm^2). Las películas delgadas caracterizadas por la técnica de cuatro puntas tienen espesor del orden de los nanómetros, las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y dado que se evitó medir cerca de los bordes de la muestra, las correcciones para la colocación de las puntas cerca de los bordes, el espesor, diámetro y temperatura de la muestra se pueden aproximar a 1 con lo cual la ecuación de la resistencia laminar se simplifica a la ecuación (5).

La resistencia laminar promedio se obtuvo de cada uno de los valores de resistencia promedio medidos. Con el espesor promedio de la película se determinó la resistividad promedio, la cual está determinada por la ecuación:

$$\rho = \frac{R_{\square}}{d} \quad (6)$$

Donde ρ es la resistividad (Ωcm), y d es el espesor promedio de la película (cm). La resistividad es una propiedad intrínseca del material y a diferencia de R y R_{\square} no depende de la geometría del mismo.

Para el cálculo de las barras de error se partió de la desviación estándar de los valores de resistencia laminar utilizados para calcular la resistencia laminar promedio. Posteriormente se empleó la ley de propagación de incertidumbres

$$\rho = (R_{\square} \pm \delta R_{\square}) (d \pm \delta d) = R_{\square} d (R_{\square} \delta d + d \delta R_{\square}) \quad (7)$$

El transporte eléctrico en las películas delgadas de AZO depositado mediante rocío pirolítico está determinado principalmente por el dopaje con aluminio. Se disminuye la resistividad de las películas a mayor número de iones de Al^{3+} incorporados como impureza sustitucional (dopaje) en los lugares de iones de Zn^{2+} en la red cristalina [40]. Mediante la sustitución se crean estados localizados con un electrón cerca de la banda de conducción y es dicho electrón el que participa en el flujo de la corriente eléctrica. Dado que los portadores cargados son electrones, las películas AZO en este trabajo son de semiconductor tipo n. La serie 04 es la que tiene la menor resistividad promedio de las cuatro series, además de una barra de error muy pequeña. Al parecer, también, tiene pocas impurezas y/o defectos (como se observó en los resultados de transmitancia) lo cual también puede contribuir a su baja resistividad (figura 27).

Así pues, la concentración de la sal que contiene al dopante aluminio ($Al(C_5H_7O_2)_3$), es un factor determinante en las propiedades de transporte eléctrico de la película depositada [41]. No siempre el aluminio sustituye al zinc en la red cristalina, también puede quedar atrapado en intersticios, en tal caso el aluminio no contribuye con electrones libres resultando en una disminución de portadores cargados e incremento de la resistividad eléctrica [42]. La serie 02 es la que presenta mayor resistividad promedio de las cuatro series, por ello podemos pensar que el aluminio no se incorporó, en su mayoría, como dopante (impureza sustitucional) sino más bien como otro tipo de impureza (intersticios).

El dopaje con aluminio sustitucional es también responsable de la disminución de tamaño de grano cristalino en las películas [43]. Las fronteras de grano son regiones de distorsión cristalográfica por las cuales el electrón tiene que librar una barrera de potencial o efectuar tunelaje mecano – cuántico, en cualquier caso, esto limita la movilidad electrónica. Entre más pequeños sean los granos mayor cantidad de fronteras de grano habrá en la película y el efecto se manifiesta en un incremento de la resistividad. Esto explica para la serie 03 que su resistividad sea mayor que para la serie 04 pues en la figura 18 está claro que tiene tamaños de grano más pequeños.

La resistividad es una propiedad mucho más sencilla de homogeneizar (comparando valores entre muestras dentro de cada serie) así como uniforme en la película delgada, como se puede apreciar en la figura 27, donde en tres de las cuatro series apreciamos que las barras de error son muy pequeñas. También podemos ver que en las tres series mencionadas se logró controlar exitosamente esta propiedad pues se encuentran en el orden de $10^{-1} \pm 10^{-2} \Omega\text{cm}$. Cabe destacar que aun así es una propiedad difícil de reproducir (comparando valores entre series) ya que en la serie 02 ésta alcanzó un orden más de magnitud además de una pobre homogeneidad en las muestras.

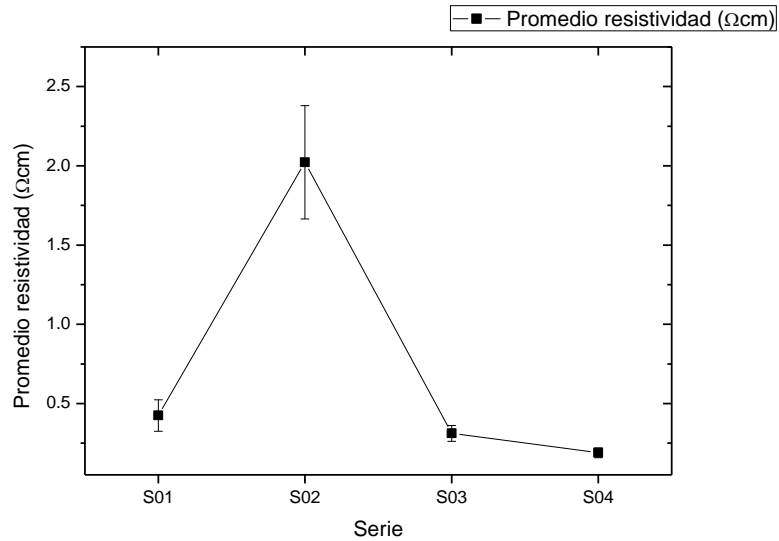


Figura 27. Promedio de resistividad obtenido para las cuatro series.

7.5 Elipsometría de las películas AZO

El equipo para la determinación del índice de refracción es marca Gaertner modelo L117F. El programa para el análisis del índice de refracción es GEMP versión 8.071.

El índice de refracción es una propiedad característica de los materiales y está íntimamente relacionado con la polarizabilidad electrónica de los iones y el campo local dentro de los materiales. Dependiendo de la aplicación del material, la determinación del índice de refracción será determinante [44]. En el caso del ZnO el índice de refracción teórico es de 2.0, sin embargo, no siempre se obtiene este valor y existe un intervalo de variación aceptable de 1.8 – 2.2. Más allá del intervalo se dice que la película tiene muchas imperfecciones como superficie porosa y/o altamente rugosa.

El índice de refracción normalmente se incrementa con el aumento en el espesor de la película [35], pero dadas las grandes barras de error en los índices de refracción promedio para las cuatro series no es posible establecer tal tendencia (figura 28). La serie 01 es la que presenta mayor porosidad en su superficie en las muestras y se corrobora por su índice de refracción promedio de aproximadamente 1.86. Las otras series son más densas y queda de manifiesto en su índice de refracción promedio muy aproximado a 2.0, aunque presentan también un amplio error asociado, es decir que entre las muestras de cada serie resultó complicado lograr la homogeneidad.

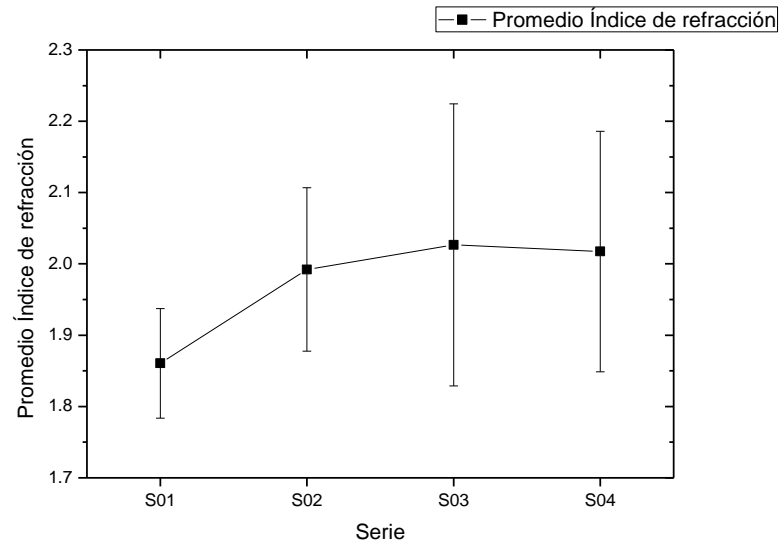


Figura 28. Promedio de índice de refracción obtenido para las cuatro series.

Capítulo 8. Análisis y discusión de resultados: NWs de ZnO

8.1 Resultados de SEM para los NWs

Primero hay que mencionar que los crecimientos que se presentarán a continuación en el escrito no fueron todos los que se realizaron a lo largo del trabajo experimental. Muchos de los crecimientos llevados a cabo con iguales condiciones a las aquí enlistadas produjeron en un principio resultados diferentes hasta que se encontró que un factor determinante es el área efectiva de crecimiento. En un comienzo se contaba con películas con escalones tal que se tuviesen áreas con NWs y áreas donde sólo estuviesen la *capa semilla* y el catalizador depositado. El resultado fue que los NWs crecieron en unas pocas zonas de las películas y en ocasiones en cantidades limitadas. Por otra parte, cuando el crecimiento de NWs se realizó sobre películas AZO sin escalón se obtuvieron resultados altamente satisfactorios, donde dichos NWs se encontraron en abundancia y a lo largo de toda la película. Esto se aprecia más claramente comparando el crecimiento en las mismas condiciones de una película con escalón y una película sin escalón, en particular es más evidente para las relaciones $ZnO:C$ 3:1 y 4:1. En el caso de la relación 3:1 (figura 29) con escalón crecieron muy pocos NWs dispersos, lo cual se pone de manifiesto en sección frontal porque apenas se ven con enormes espacios entre ellos, y en sección transversal sólo algunos están presentes en ciertas zonas, mientras que a la misma relación pero sin escalón la sección frontal revela una gran cantidad de NWs en toda la película y el mismo efecto ocurre para su sección transversal. Los NWs son largos y delgados.

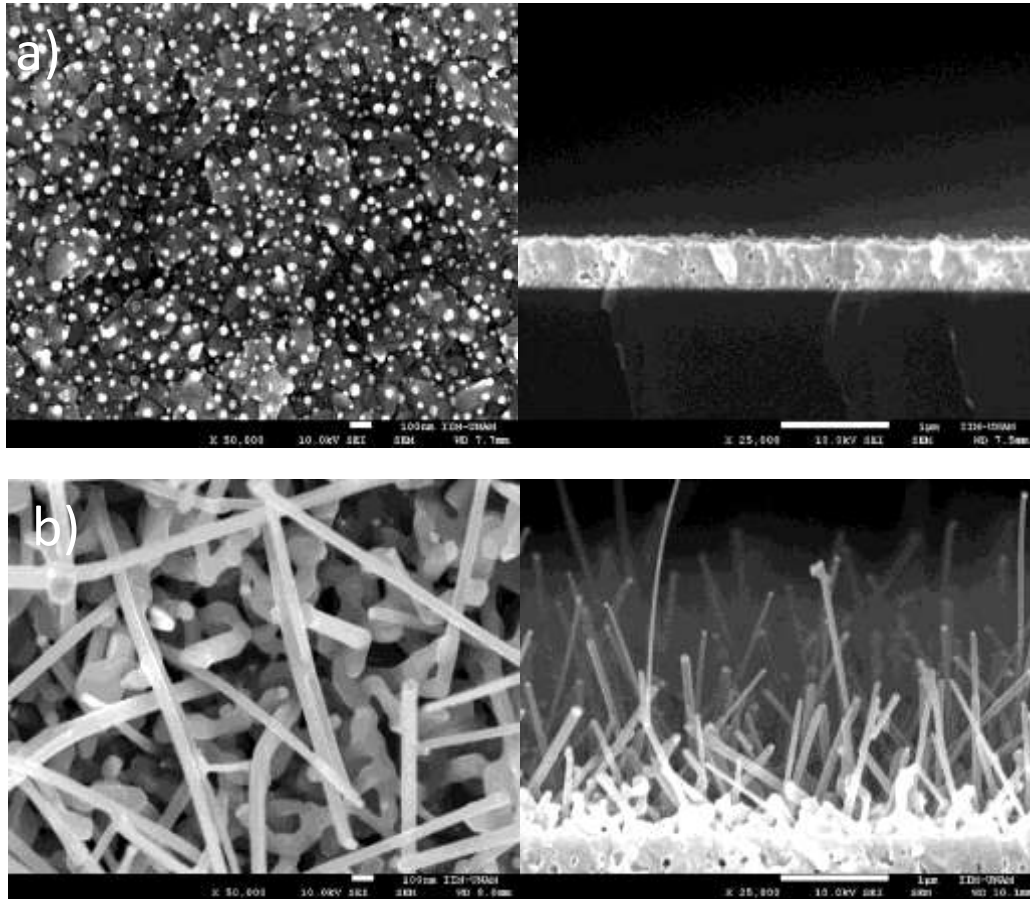


Figura 29. Comparación entre el crecimiento de NWs a las mismas condiciones y a relación 3:1 para: a) película con escalón y b) película sin escalón. En ambos casos las secciones frontal (escala a 100 nm) y transversal (escala a 1 μ m) están a x50,000 y x25,000, respectivamente.

Para la relación 4:1 (figura 30), en la película con escalón no crecieron NWs. Por otra parte, en la película sin escalón la sección frontal nuevamente presenta una cantidad abundante de NWs en toda la película, tal observación se confirma al ver la sección transversal, los NWs son también largos y delgados. Es en esta relación donde sin lugar a dudas queda de manifiesto la influencia del área efectiva en el crecimiento de los NWs.

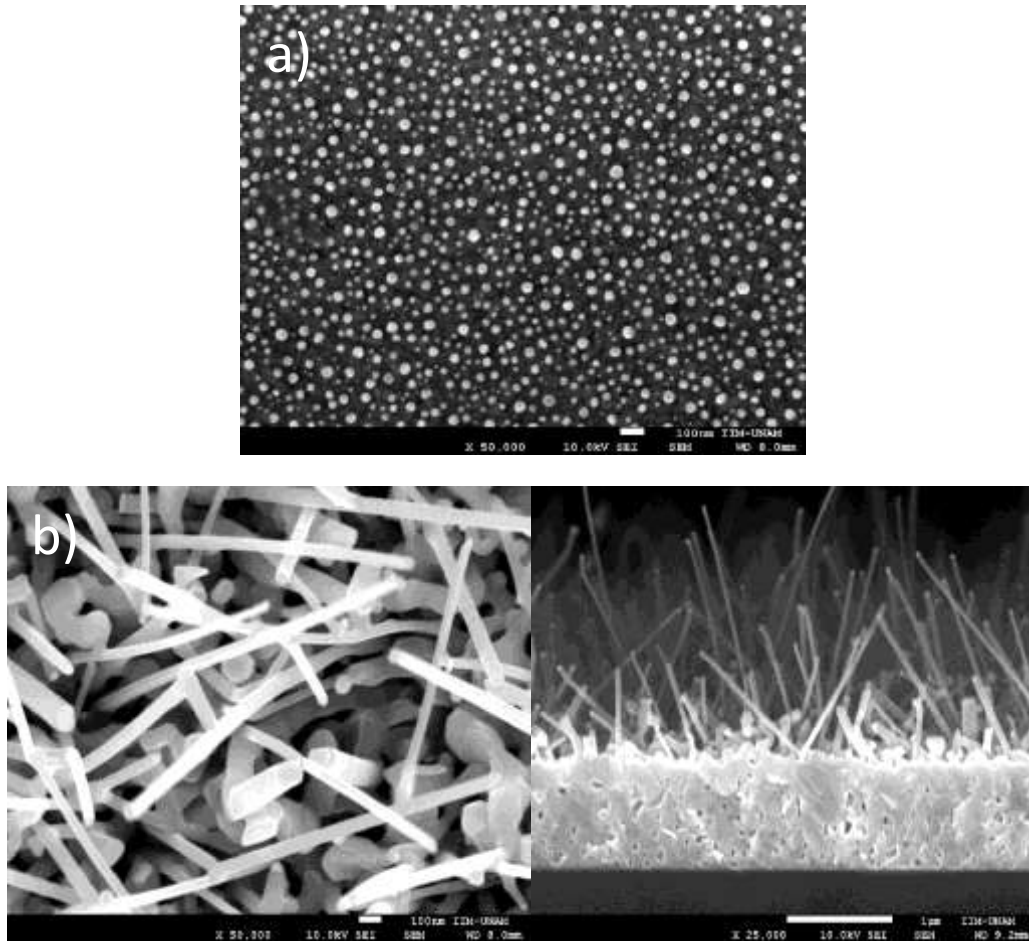


Figura 30. Comparación entre el crecimiento de NWs a las mismas condiciones y a relación 4:1 para: a) película con escalón y b) película sin escalón. En ambos casos la sección frontal está a $\times 50,000$ (escala a 100 nm). La sección transversal está a $\times 25,000$ (escala a 1 μm).

La influencia del área efectiva debe estar asociada a que el material requerido para el crecimiento se acarrea en fase vapor con el flujo de argón, mediante lo que se conoce como reducción carbotérmica, y el escalón puede provocar el efecto conocido como *sombra*, que es cuando se inhibe el crecimiento por bloqueo en una región, resultando en poco o ningún crecimiento (como en los casos anteriores) y lo que explica que muchos de los NWs en las películas con escalón se encuentren, en algunos casos, únicamente en el borde de la muestra del lado opuesto al escalón.

En la reducción carbotérmica, como su nombre lo indica, el carbono actúa como agente reductor, los óxidos metálicos se descomponen a temperaturas mucho más bajas que sus temperaturas típicas de descomposición. Aunque es muy empleado, todavía no es comprendido en su totalidad el proceso de reacción fundamental, especialmente a escala atómica [45]. En mucha literatura [46 – 49] la relación es 1:1, es por ello que en el presente trabajo se varió en un pequeño intervalo dicha relación para apreciar la influencia de las distintas cantidades de material en el precursor en fase vapor para el crecimiento de los NWs de *ZnO*. Las relaciones que se emplearon fueron: 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 y 5:1 (figura 31). En todos los casos crecieron los NWs de *ZnO* en toda la película. Los NWs tienden a crecer

más en los bordes que en centro de la muestra al parecer porque son los bordes los que primero, y en mayor cantidad, están en contacto con el material en fase vapor. Sí hay diferencias entre las distintas relaciones usadas, pero en general, en todos los casos los NWs son delgados y largos. Hay cierta relación entre la manera de crecer de los NWs con respecto a la relación utilizada. A relación 1:1 los NWs están más enredados entre sí, y tal apariencia disminuye conforme se incrementa la cantidad de ZnO en la mezcla hasta que a 5:1 los NWs, si bien se encuentran en diferentes orientaciones y encimados entre sí, ya no tienen entrelazamiento marcado como en el caso 1:1.

También es posible que al emplear la técnica VLS la partícula de Au permanezca sólida durante el crecimiento del NW. En este caso, el crecimiento de los NWs puede ocurrir con el catalizador tanto en las puntas como en la base del NW. En las imágenes de SEM para las distintas relaciones hay NWs donde el Au no se aprecia en la punta y algunos de los mismos se ven más anchos en la base. Este fenómeno ocurre porque en vez de formarse la aleación $Au - Zn$ los átomos difunden sobre la superficie del Au hacia el ZnO , como consecuencia, se incorpora un número desproporcionado de átomos de Zn en el NW resultando en un crecimiento anisotrópico en diferentes orientaciones y cerca del catalizador [50]. El crecimiento es más lento conforme más lejos se efectuó del catalizador. El mecanismo de crecimiento, conocido como vapor – sólido – sólido (*vapor – solid – solid* o VSS), aún no está definido cuando ocurre el fenómeno previamente mencionado.

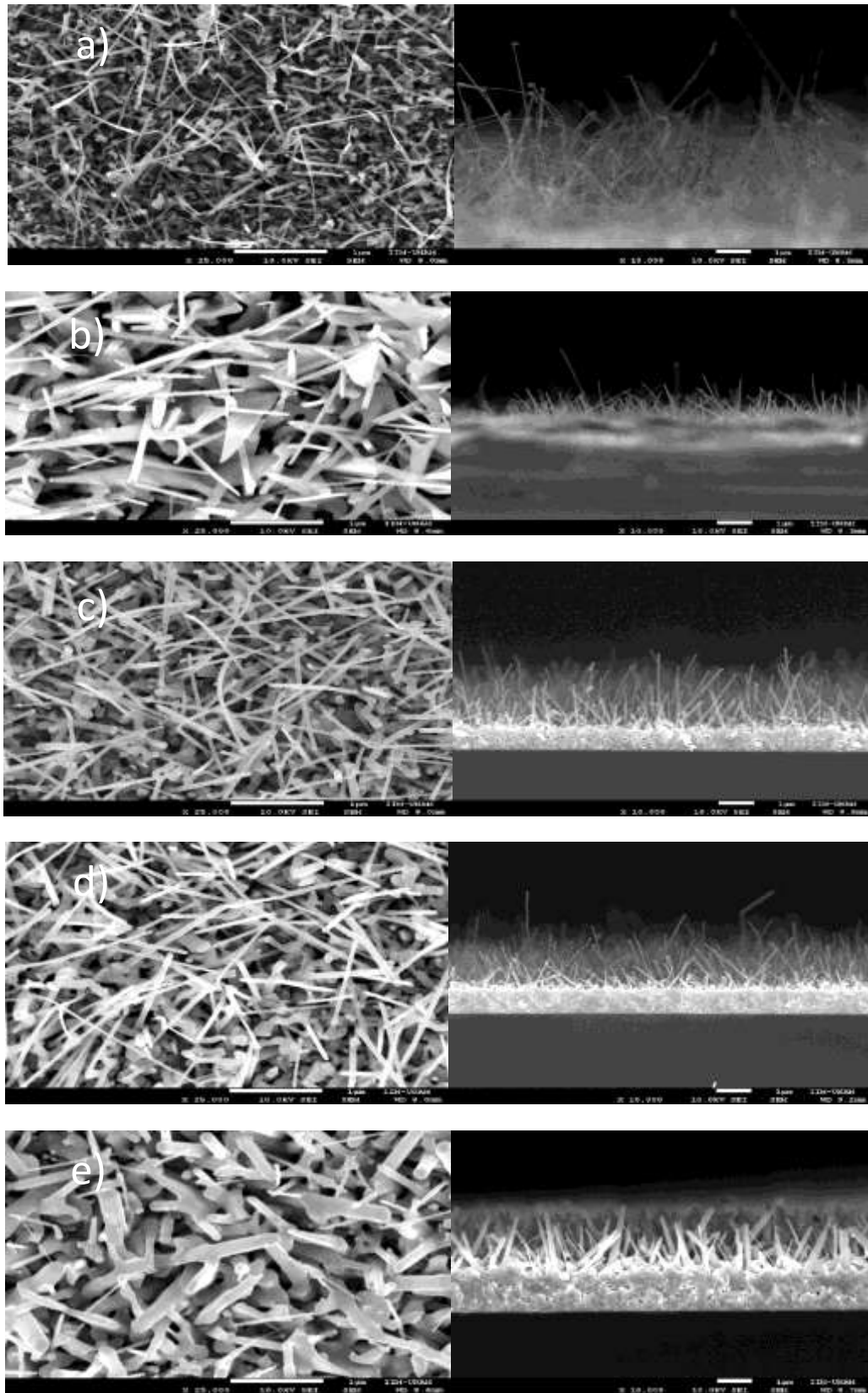


Figura 31. Sección frontal y transversal a $\times 25,000$ y $\times 10,000$ (escalas a $1 \mu\text{m}$), respectivamente, de las películas AZO con NWs a relaciones: a) 1:1, b) 2:1, c) 3:1, d) 4:1 y e) 5:1.

Dados los resultados obtenidos, se concluye que la relación ZnO:C influye en la longitud (figuras 32 y 33) y diámetro (figura 34 y 35) de los NWs.

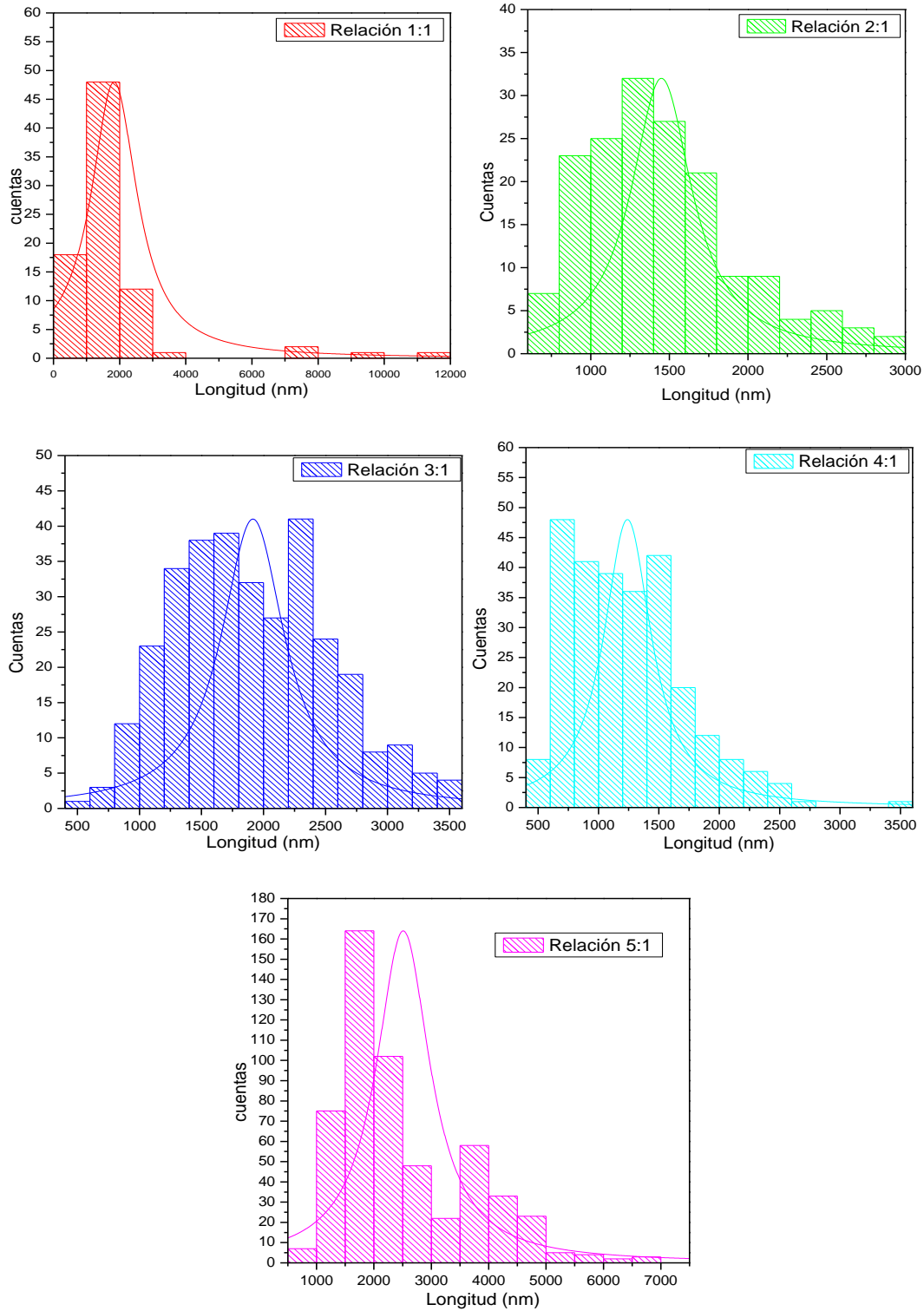


Figura 32. Histogramas de la longitud de los NWs en distintas relaciones ZnO:C.

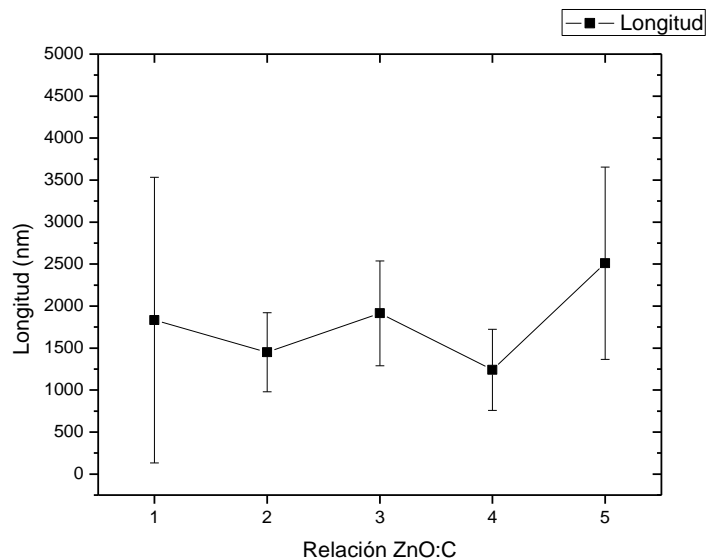


Figura 33. Longitud de los NWs en función de la relación ZnO:C.

En el caso de la longitud no hay una tendencia a seguir. Si bien a relaciones de 1:1 a 4:1 los tamaños promedio son semejantes entre sí, no podemos decir por qué a ciertas relaciones crecen, en promedio, más o menos largos. A relación 5:1 queda claro que los NWs son los de mayor longitud promedio. Hay que mencionar que la relación 1:1 tiene la mayor dispersión de longitudes, esto quiere decir que a esta relación la longitud entre NWs es más difícil de controlar. La relación 5:1, aunque con menor error asociado, también es de valor considerable. Para las relaciones 2:1, 3:1 y 4:1, la longitud de los NWs es más parecida entre sí. La diferencia de longitudes también se puede observar en los histogramas para cada relación.

El diámetro, por otra parte, presenta una clara tendencia con la relación utilizada.

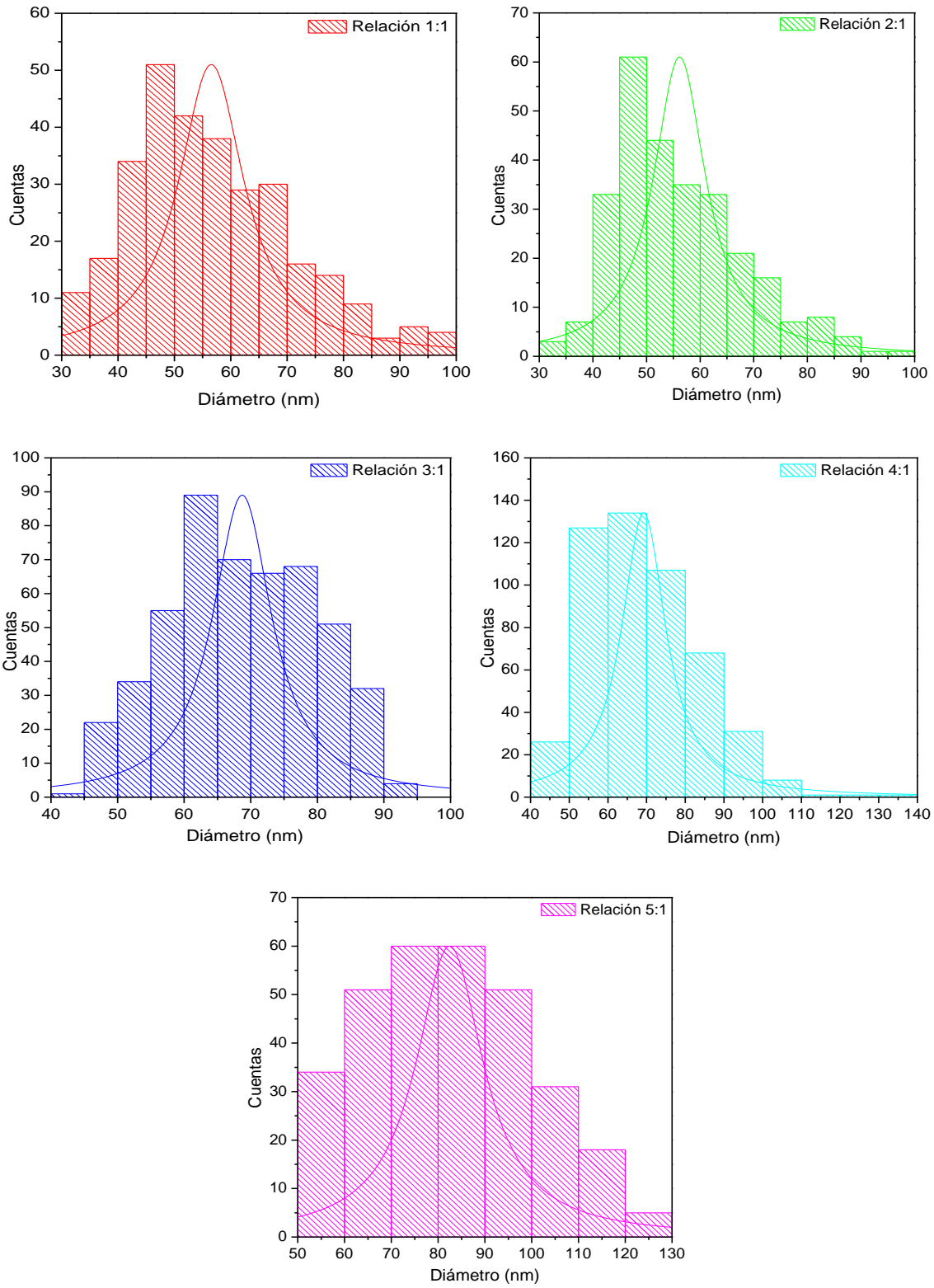


Figura 34. Histogramas del diámetro de los NWs en distintas relaciones ZnO:C.

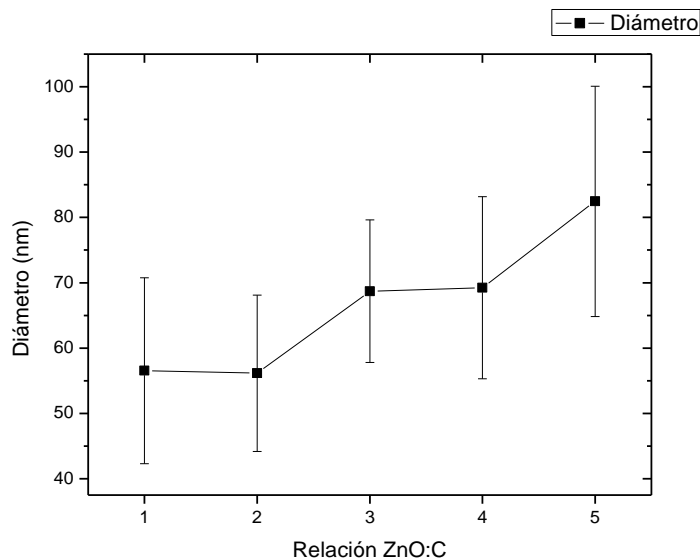


Figura 35. Diámetro de los NWs en función de la relación ZnO:C utilizada.

Los diámetros entre todas las relaciones son muy variados, siendo la relación 3:1 la más homogénea y las relaciones 1:1 y 5:1 son las que presentan las mayores diferencias entre diámetros. Las relaciones 1:1 y 2:1, así como 3:1 y 4:1, tienen tamaño promedio de diámetro semejante entre sí, además, se ve que al incrementar la cantidad de *ZnO* en las relaciones se incrementa el diámetro de los NWs, siendo la relación 5:1 la que tiene el mayor diámetro promedio de todas las relaciones.

En los histogramas queda también de manifiesto el comportamiento del diámetro con respecto a la relación utilizada. Los histogramas para las relaciones 1:1 y 2:1 son muy parecidos entre sí. Los histogramas de las relaciones 3:1 y 4:1 son semejantes en promedio, aunque ya se manifiesta un dominio de diámetros mayores para la relación 4:1. El histograma 5:1 refleja visiblemente el incremento en los diámetros de mayor tamaño en comparación con las relaciones anteriores. Es claro entonces que incrementar la cantidad de *ZnO* en la relación *ZnO:C* lleva a diámetros de NWs mayores. Una posible explicación para tal incremento en el diámetro es que al haber una mayor cantidad de *Zn* en fase vapor éste es capaz de aglomerarse en las paredes laterales de los NWs que van creciendo, favorecido por la alta temperatura pasa a formar parte de sus estructuras cristalinas, por ello, a mayor cantidad de *Zn* el diámetro del NW será mayor.

Es posible apreciar que el catalizador de *Au* se mantiene con forma esférica en la parte superior de los NWs, como era de esperarse para el mecanismo VLS [51], y lo cual es de gran importancia para el crecimiento de los NWs mediante este método ya que la forma esférica aumenta la cinética de crecimiento (figura 36).

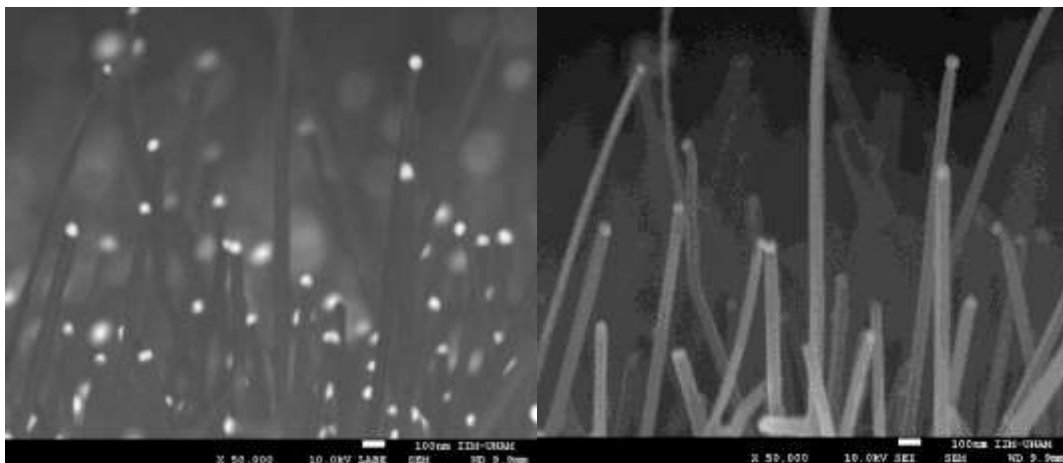


Figura 36. Sección transversal para la relación 3:1 a $\times 50,000$ (escala a 100 nm). En ambos casos es la misma región de NWs. En la derecha se hace énfasis en los puntos brillantes que corresponden al Au, en la izquierda se observa claramente como el Au conserva su forma esférica después del crecimiento de los NWs.

El tamaño de partícula de catalizador utilizado influye en el diámetro del NWs, lo cual es también característico del mecanismo de crecimiento mediante VLS. El principio se basa en la relación directa entre el tamaño de la partícula que servirá como solvente para la aleación metálica y el diámetro resultante de los NWs [47]. Sin embargo, el estudio realizado muestra que, a igual tamaño de partícula, la cantidad de ZnO presente en la relación ZnO:C también tiene un efecto significativo en el diámetro de los NWs.

La densidad de NWs, como era de esperarse, depende de la cantidad de partículas de Au presentes en la película delgada. Partimos de la suposición de que cada partícula de Au dará lugar al crecimiento de un NWs, por lo que realizamos un conteo de partículas por área de las películas antes de crecer los NWs. Para el conteo de las partículas se utilizó el programa Imagej 1.50h. Los resultados obtenidos arrojan un promedio de $4.82 \times 10^9 \frac{NW}{cm^2}$. No se midió después del crecimiento de los NWs porque dada su orientación es complicado hacer un recuento apropiado de las partículas de Au y, por lo tanto, de los NWs crecidos.

La temperatura también desempeña una función determinante en los NWs crecidos mediante VLS a partir de transporte químico térmico en fase vapor asistido por metal catalizador. En la mayoría de las síntesis asistidas por Au como catalizador la temperatura es aproximadamente de 1273 K (1000 °C), a la cual la difusión del Au agotaría dicho material de la aleación Au – Zn en la gota durante el crecimiento. El Au difundiría de la aleación a los NWs o al sustrato a temperaturas de crecimiento elevadas [52]. La temperatura empleada en nuestro caso fue de 900 °C, la cual fue adecuada dado que los NWs se crecieron satisfactoriamente, las variaciones en cuanto a su crecimiento estuvieron determinadas por otros factores, como los mencionados anteriormente. La temperatura de crecimiento está considerablemente por debajo de la temperatura de difusión del Au con lo cual se evita la difusión del mismo y se puede corroborar con el hecho de que los NWs crecen y en que la gotita se mantiene en forma esférica.

8.2 Resultados de PL para los nanoalambres

Las caracterizaciones de PL se llevaron a cabo a temperatura ambiente con el empleo de un láser He – Cd con longitud de onda de excitación de 325 nm y potencia de 20 mW. Las mediciones se realizaron en un intervalo de 350 a 700 nm.

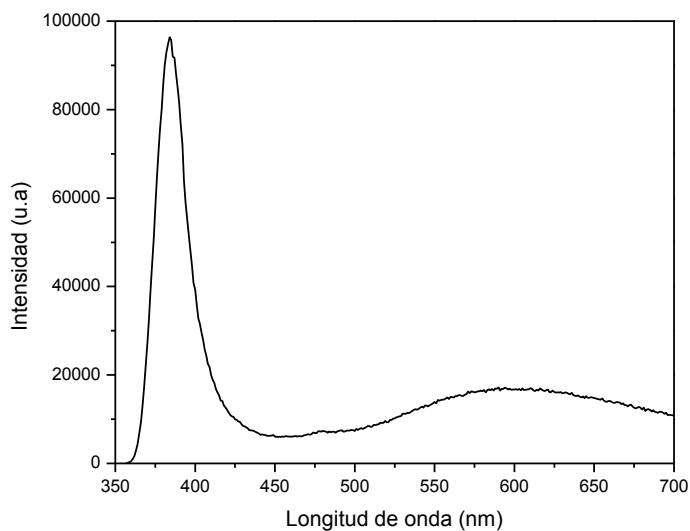


Figura 37. Espectro de PL representativo para una muestra sin NWs.

En las películas sin NWs se observa un pico de emisión centrado alrededor de 384 nm. Tal pico (en la región UV) corresponde a la emisión del excitón del ZnO, es decir, el borde de absorción del material (figura 37). El pequeño bulto que se observa a mayores longitudes de onda no está asociado a emisión fotoluminiscente, su origen proviene de defectos cristalinos tales como planos de corte o apilamiento de planos, por mencionar algunos [43].

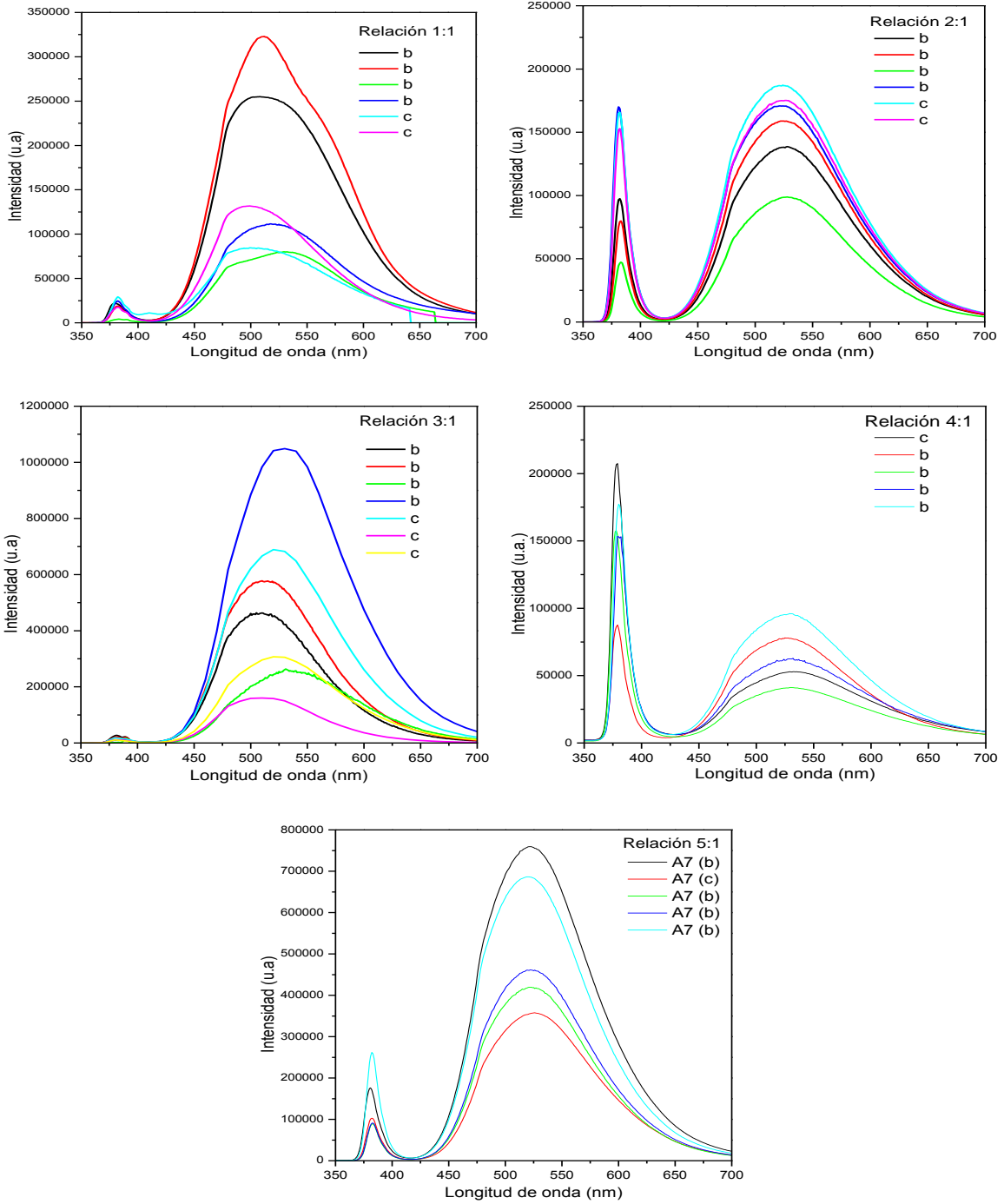


Figura 38. Emisión en verde (arriba) y espectros de PL para diferentes relaciones; 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 y 5:1. La letra b indica medición en los bordes de la muestra, c indica medición en el centro de la muestra.

La primera observación clara de la figura 38 es la aparición de una señal amplia en el intervalo de 450 – 650 nm, que corresponde a los defectos, y que supera al pico que corresponde al excitón. Es de importancia señalar que en todos los casos la señal de defectos es mayor en los bordes que en el centro, es decir, que la presencia de los NWs es mayor en las esquinas que en el centro de la película, lo cual coincide con los resultados obtenidos mediante SEM. El pico de emisión UV centrado aproximadamente entre 382 – 390 nm corresponde a la energía de excitón (borde de absorción) del ZnO [51]. La emisión UV se atribuye a la recombinación de excitones mediante procesos de colisión excitón – excitón, mientras que, el cambio de posición para esta señal se asocia con transiciones banda a aceptores en los NWs de ZnO [53], principalmente causado por la gran área superficial de los mismos [54]. Todas las muestras presentaron una intensa y amplia emisión entre 450 y 650 nm que también tiene que ver con la mayor tasa superficie a volumen de los NWs, aunque aún hay controversia en cuanto a su origen, la emisión se atribuye a niveles profundos, estados de trampa o procesos de recombinación radiativa relacionados con impurezas [55]. Por otra parte, al hacer incidir el láser sobre la muestra, se aprecia la emisión en verde. Se atribuye la emisión en verde a vacancias de oxígeno (V_O) [46], tal emisión es resultado de recombinación radiativa de un hueco fotogenerado con un electrón ocupando la vacancia de oxígeno [47, 52]. A mayor intensidad de emisión en el verde habrá una mayor fracción de V_O en los NWs.

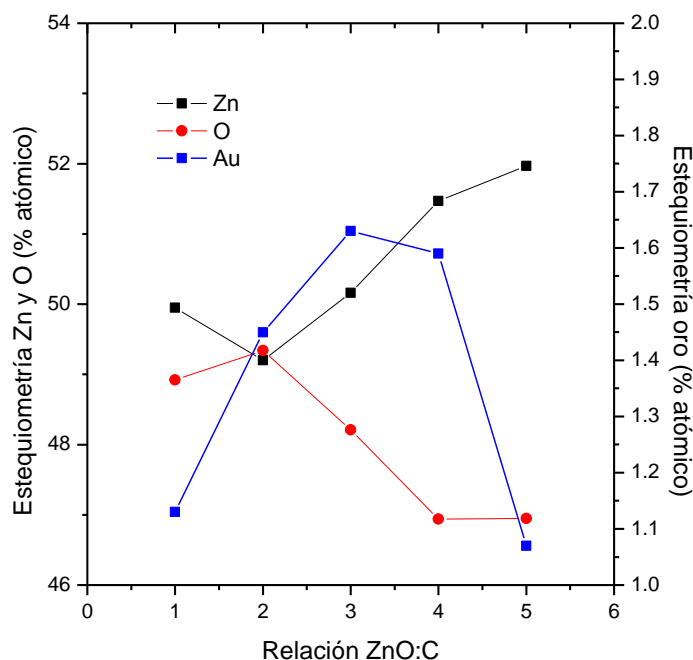


Figura 39. EDS de las películas AZO con NWs.

Como se observa en el los análisis por EDS al incrementar la cantidad de ZnO en la relación ZnO:C hay una tendencia clara de aumento de Zn y, contrariamente, disminución de O en la muestra (figura 39). Los resultados del análisis mediante EDS apoya la idea de que la emisión en verde se debe a las V_O , pues para la relación 2:1 la intensidad en el verde

es menor en comparación con las relaciones 1:1 y 3:1, que cuentan con mayor emisión en el verde, pero menor %at de O en la película, aunque no es una regla general, pues aunque a la relación 5:1 la cantidad de O es menor que para las tres primeras relaciones, la intensidad es menor que para la relación 3:1, es decir, la relación 5:1 tiene menos vacancias de O. El Au no presenta ninguna tendencia apreciable. Podemos decir que la emisión probablemente no se debe a la presencia del Au en las muestras.

Las V_o ocurren en tres estados de carga: doblemente ionizados (V_o^{++}) la cual no atrapa ningún electrón y está doblemente cargado con respecto a la red, ionizado (V_o^+) que cuenta con un electrón y está positivamente cargado respecto a la red, y la vacancia neutra (V_o^x) que tiene dos electrones atrapados y es neutro relativo a la red (figura 40). La amplia señal que se observa es el resultado de distintas contribuciones que se suman, por lo cual, para identificar las distintas contribuciones se realizó la deconvolución de los espectros de PL. Las deconvoluciones demuestran que la amplia señal está compuesta de señales en el amarillo, verde y azul (figura 41). Las señales en amarillo están entre 562 y 604 nm, las señales en verde entre 525 y 541 nm, y las señales en azul entre 484 y 496 nm.

Las recombinaciones de las V_o^{++} con electrones deslocalizados cerca de la banda de conducción, las transiciones electrónicas de los centros V_o^+ al borde de la banda de valencia, y las transiciones electrónicas de V_o^x al borde de la banda de valencia, son las responsables de las señales en amarillo, verde y azul [55, 56], respectivamente.

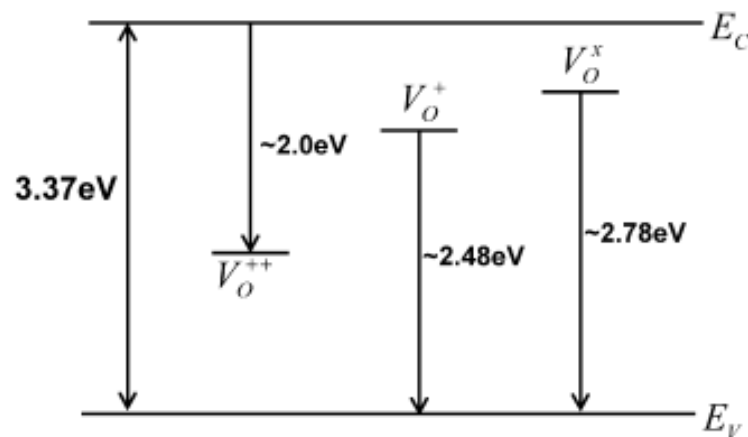


Figura 40. Esquema de los procesos de emisión UV y las tres emisiones radiativas en el visible [62].

Algunos autores atribuyen que la contribución en azul se debe también a vacancias de Zn e intersticios de Zn y O en los NWs, mientras la contribución en amarillo es también consecuencia de iones de oxígeno con carga negativa (O_i^-) [53 – 55].

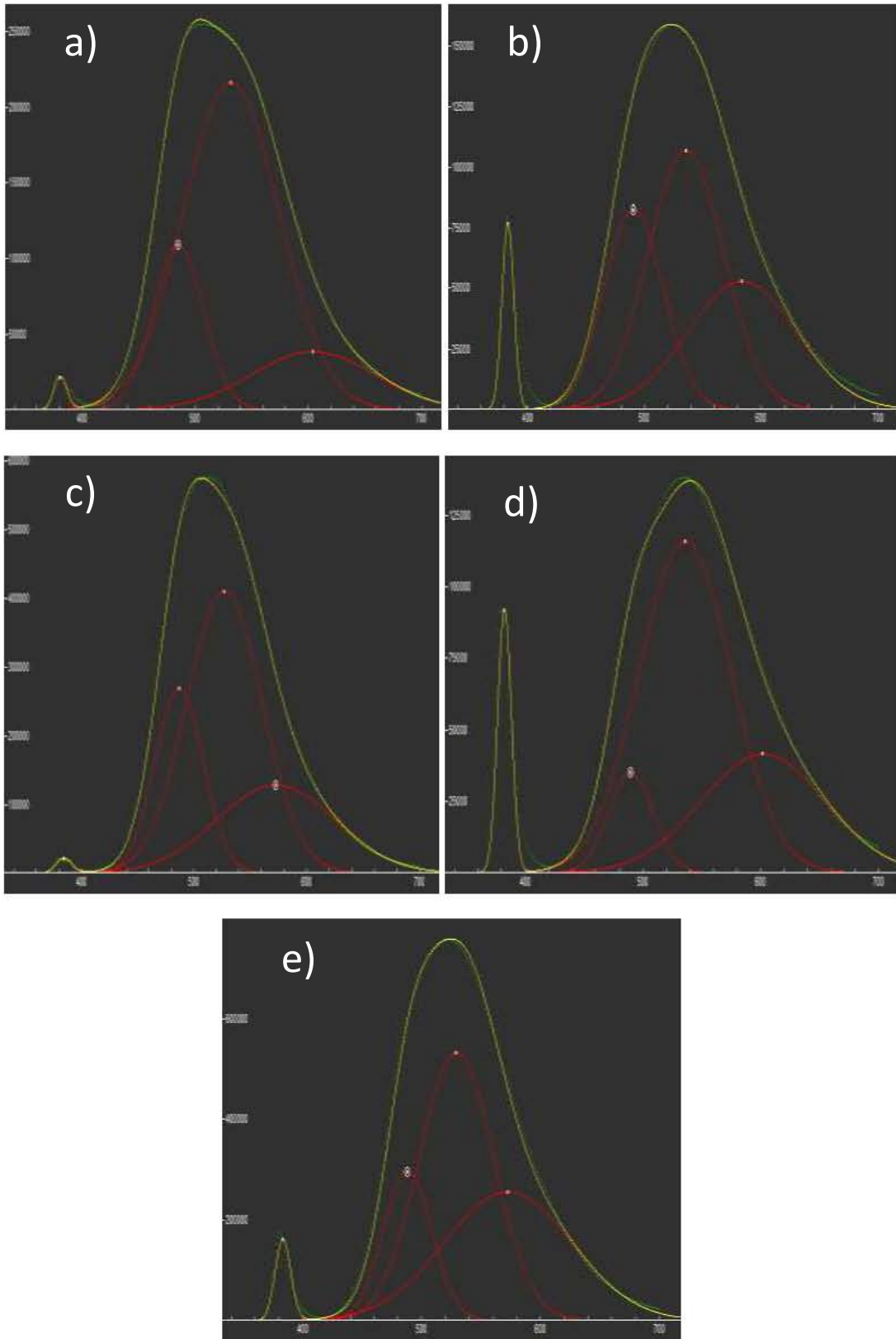


Figura 41. Deconvoluciones de PL (medidas en los bordes) para las relaciones: a) 1:1, b) 2:1, c) 3:1, d) 4:1 y e) 5:1.

La relación 4:1 es la única que no se comporta como esperaríamos. Los NWs sí crecieron, se comprobó por SEM, sigue la tendencia de los diámetros y EDS pone de manifiesto la disminución de O a tal relación. Sin embargo, los espectros de PL de las otras relaciones (figura 40) muestran que la señal de defectos atribuida a los NWs es mucho mayor que la señal asociada al excitón del ZnO , lo que se espera como consecuencia del crecimiento de los NWs [51 – 56], mientras que para la serie 4:1 en muchas mediciones la señal del excitón es mayor que la de defectos y sólo en una medición ésta apenas mayor en comparación a la del excitón, la cual se presenta en la figura 41. Debería encajar dado que no hay nada fuera de lo normal, salvo por su baja intensidad de emisión en el verde en comparación con las otras relaciones y a que, contrariamente a las demás relaciones, la señal en el verde es muchas veces menor que el pico en el UV. Es probable que a esta relación exista una mayor densidad de estados superficiales, donde la recombinación es usualmente no radiativa lo que incrementa el espesor de la *capa muerta* [63], consecuentemente, se aumenta la recombinación en la superficie y se disminuye la intensidad de PL.

8.3 Resultados de XRD para los NWs

En todas las imágenes de SEM, los NWs se ven desordenados y un tanto encimados, esto era de esperarse, las posiciones de los NWs dependen de la posición inicial de las partículas de Au , así como de la estructura cristalina de la *capa semilla* o sustrato [33, 47] y el crecimiento inclinado de la misma, como se mencionó en la sección 7.1.

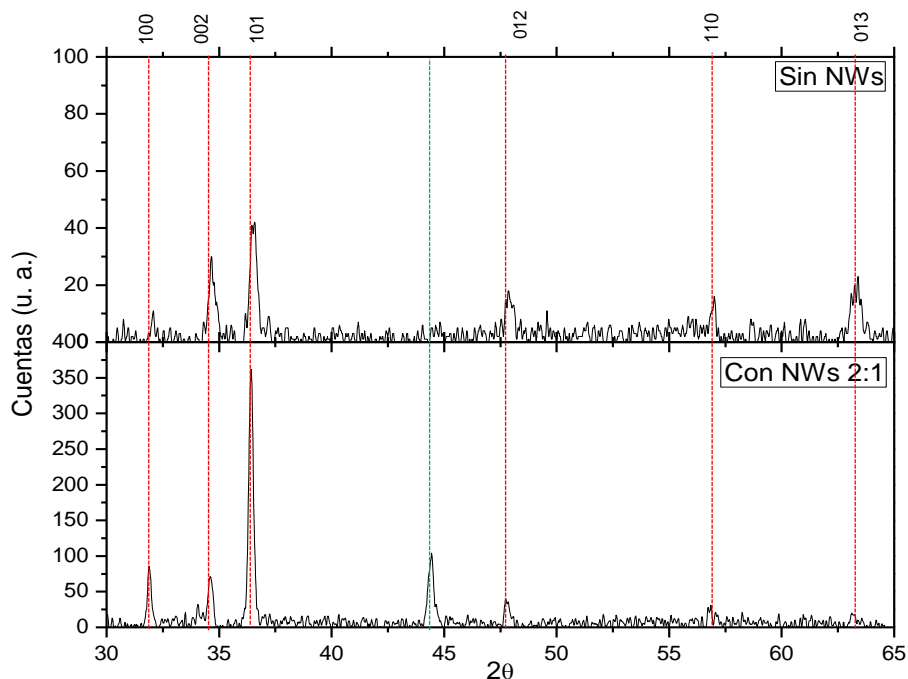


Figura 42. Comparación de dos patrones de difracción de rayos X, antes y después del crecimiento de los NWs.

Al analizar los patrones de difracción de rayos X de la figura 42 para una muestra antes y después de crecer los NWs (relación 2:1, tomada arbitrariamente) se pone en evidencia que no hay cambio en la estructura cristalina, el material es policristalino y la estructura sigue siendo la hexagonal wurzita correspondiente a la zincita, la forma natural de cristalización del ZnO (como se explicó anteriormente). Con esto se corrobora que la influencia que tiene la *capa semilla* sobre el crecimiento de las estructuras nanométricas [51]. Sin embargo, si hay una diferencia que hay que resaltar. Además de la señal correspondiente al Au (línea punteada en verde), los picos principales correspondientes a los planos (100), (002) y (101) aumentaron en intensidad y se ven incluso más delgados y definidos. El incremento en la intensidad de las señales muestra la presencia de los NWs en nuestra película delgada y que los picos se hayan vuelto más angostos sugiere que los NWs presentan una cristalinidad más alta [57]. La orientación preferencial de crecimiento (101) de los NWs es la misma que tenían las *capas semillas* resultado del depósito mediante rocío pirolítico.

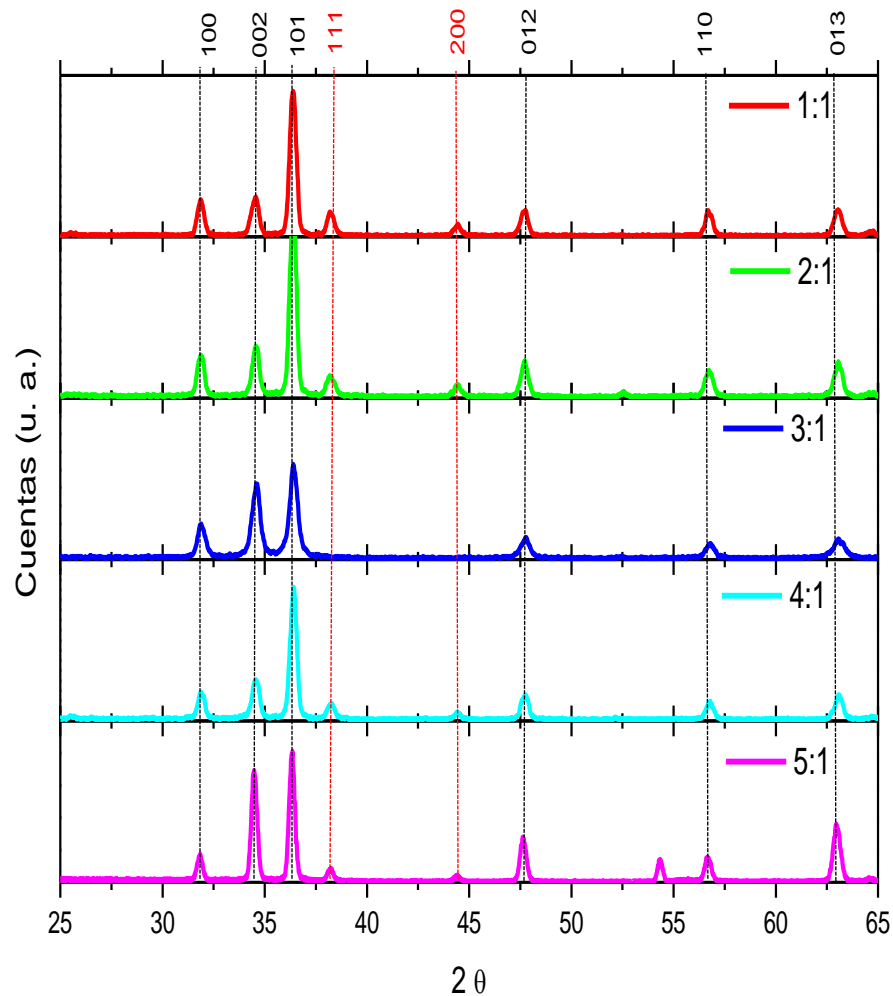


Figura 43. Patrones de XRD de las distintas relaciones. Las líneas punteadas en rojo corresponden a las señales del oro.

Independientemente de la relación $ZnO:C$ los patrones de XRD conservan la estructura hexagonal correspondiente a la zincita (figura 43), hubo incremento en la intensidad de las señales y aparecieron los picos correspondientes al Au (líneas punteadas en rojo). En la relación 3:1 las señales del Au son casi imperceptibles, podemos decir que el área efectiva de análisis para el Au es muy pequeña en comparación con las otras muestras.

Capítulo 9. Conclusiones

El área efectiva es determinante para el crecimiento de los NWs en cualquiera de las cinco relaciones $ZnO:C$ utilizadas. Se requiere de un área relativamente grande (aproximadamente 2 cm x 1.5 cm) para que los NWs crezcan a lo largo de toda la película, pese a que siempre se tiene mayor cantidad de NWs en los bordes de la muestra debido probablemente a la interacción existente entre el flujo de material en fase vapor y la capa *semilla*, a la colocación de las muestras sobre las naves de cuarzo y a la posición de las naves en el tubo de cuarzo.

El cambio en la cantidad de ZnO en la relación $ZnO:C$ influye tanto en la longitud como en el diámetro de los NWs. La relación 5:1 presenta los NWs más largos, pero realmente no se aprecia ninguna tendencia predecible. Por otra parte, en el caso de los diámetros, sí podemos decir que a mayor cantidad de ZnO en la relación, mayor será el diámetro de los NWs, y tal diámetro aumenta por pares en las relaciones, es decir, las relaciones 1:1 y 2:1 tienen diámetros semejantes, la 3:1 y 4:1, a su vez, tienen diámetros similares y mayores a las dos relaciones anteriores, y finalmente, la relación 5:1 tiene los diámetros más grandes de todas las relaciones.

La partícula de Au se conserva esférica durante el crecimiento de los NWs, lo cual está de acuerdo con el mecanismo de crecimiento de NWs mediante la técnica VLS, ya que según lo reportado, la forma esférica favorece la cinética de crecimiento. Aunque el tamaño de partícula de Au es determinante en el diámetro de los NWs, para un mismo tamaño de partícula el diámetro de los NWs está dado por la cantidad de ZnO en la relación, a mayor cantidad de ZnO , mayor es el diámetro de NWs.

La densidad obtenida de NWs es aproximada, pero las imágenes de SEM y los resultados de PL respaldan que crecen en gran cantidad y a lo largo de toda la película.

La PL después del crecimiento de los NWs muestra una amplia señal de defectos en el intervalo de 450 a 650 nm que se atribuye a vacancias de O . Dicha señal supera la señal del excitón ubicada en el UV , lo que significa que la densidad de defectos es importante y por tanto la señal es más intensa. La cantidad de O presente en las películas se incrementa de la relación 1:1 a la 2:1, y de ahí disminuye para las demás relaciones, lo cual se corrobora con la intensidad de la señal en verde de PL ya que, a menor cantidad de O en la muestra, mayor será la cantidad de vacancias de O y por tanto la intensidad en verde es mayor. No siempre aplica tal regla como se observó mediante la comparación de la relación 5:1 con la 3:1, aunque la serie 5:1 tiene menor O en la muestra que la serie 3:1, la intensidad de la señal de defectos es menor. Es presumible decir que la cantidad de vacancias de O tiene un máximo quizás a relación 3:1 y en relaciones posteriores la fracción de vacancias disminuye, sin embargo, para corroborar tal idea es necesario realizar más estudios al respecto.

Después de analizar el patrón de XRD queda de manifiesto que se conserva la misma estructura de la zincita antes y después de los NWs. Además de las señales correspondientes al Au , las diferencias principales; incremento en la intensidad se los picos,

principalmente en los tres primeros, disminución en el ancho de los mismos, y que se siga manteniendo la orientación preferencial (101) después del crecimiento, son señal de la presencia de los NWs en las muestras, de una mayor cristalinidad de los mismos y de que la estructura cristalina de la *capa semilla* influye decisivamente en su orientación de crecimiento. Esta última observación es apreciable también en las imágenes de SEM: los NWs están inclinados, algunos derechos, pero con apariencia un tanto desordenada.

Es posible el crecimiento de NWs mediante VLS a partir de una *capa semilla* crecida mediante rocío pirolítico. Existe una gran cantidad de parámetros que afectan el crecimiento de los NWs y se pueden llevar a cabo muchas variaciones en dichos parámetros. El análisis de estos resultados sería muy útil, así como el entendimiento de las propiedades de los NWs, dado que dependiendo las características de los mismos son las diversas aplicaciones que se les pueden dar.

Capítulo 10. Referencias

- [1] Hu J, Odom T W and Lieber C M, “Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes”, *Acc. Chem. Res.*, 32, 435 – 445, 1999.
- [2] Duan X and Lieber C M, “General Synthesis of Compound Semiconductor Nanowires”, *Adv. Mater.*, 12, 4, 2000.
- [3] Barth S, Hernández – Ramírez F, Holmes J D and Romano – Rodríguez A, “Synthesis and applications of one – dimensional semiconductors”, *Progress in Materials Science*, 55, 563 – 627, 2010.
- [4] Wang Z L, “Nanobelts, Nanowires, and Nanodiskettes of Semiconducting Oxides – From Materials to Nanodevices”, *Adv. Mater.*, 15, 5, 2003.
- [5] Singh A V, Mehra R M, Buthrath N, Wakahara A and Yoshida A, “Highly conductive and transparent aluminum – doped zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition in oxygen ambient”, *J. Appl. Phys.*, 90, 5661, 2001.
- [6] Jagadish C and Pearton S J, “Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications”, First Ed., Chapter 1, 2006.
- [7] Klingshirn C F, Meyer B K, Waag A, Hoffmann A and Geurts J, “Zinc Oxide, From Fundamental Properties Towards Novel Applications”, *Materials Science*, 120, Chapter 1, 2010.
- [8] Ellmer K, Klein A and Rech B, “Transparent Conductive Zinc Oxide, Basics and Applications in Thin Film Solar Cells”, *Materials Science*, Chapter 1, 2008.
- [9] Kim H, Gilmore C M, Horwitz J S, Piqué A, Murata H, Kushto G P, Schlaf R, Kafafi Z H and Chrisey D B, “Transparent conducting aluminum – doped zinc oxide thin films for organic light – emitting devices”, *J. Appl. Phys. Lett.*, 76, 259, 2000.
- [10] Kim H, Piqué A, Horwitz J S, Murata H, Kafafi Z H, Gilmore C M and Chrisey D B, “Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light – emitting devices”, *Thin Solid Films*, 377 – 378, 798 – 802, 2000.
- [11] Ko H, Tai W – P, Kim K – C, Kim S – H, Suh S – J and Kim Y – S, “Growth of Al – doped ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering”, *Journal of Crystal Growth*, 277, 352 – 358, 2005.
- [12] Yoo J, Lee J, Kim S, Yoon K, Jun Park I, Dhungel S K, Karunagaran B, Mangalaraj D and Yi J, “High transmittance and low resistive ZnO:Al films for thin solar cells”, *Thin Solid Films*, 480 – 481, 213 – 217, 2005.
- [13] Jeong S H, Park B N, Yoo D – G and Boo J – H, “Al – ZnO Thin Films as Transparent Conductive Oxides: Synthesis, Characterization, and Application Test”, *Journal of the Korean Physical Society*, 50, 622 – 625, 2007.

- [14] Müller J, Rech B, Springer J and Vanecek M, "TCO and light trapping in silicon thin film solar cells", *Solar Energy*, 77, 917 – 930, 2004.
- [15] Norton D P, Heo Y W, Ivill M P, Ip K, Pearton S J, Chishom M F and Steiner T, "ZnO: growth, doping and processing", *materials today*, 7, 34 – 40, 2004.
- [16] Jeong W J, Kim S K and Park G C, "Preparation and characteristic of ZnO thin film with high and low resistivity for an application of solar cell", *Thin Solid Films*, 506 – 507, 180 – 183, 2006.
- [17] Lugo S, "Diseño de celdas solares en película delgada usando $CuInS_2$, $CuInSe_2$ y $AgInS_2$ como capas absorbedoras", Tesis de Doctorado, UANL, 2014.
- [18] Fang G, Li D and Yao B – L, "Fabrication and vacuum annealing of transparent conductive AZO thin films prepared by DC magnetron sputtering", *Vacuum*, 68, 363 – 372, 2003.
- [19] Kim Y – S and Tai W – P, "Electrical and optical properties of Al – doped ZnO thin films by sol – gel process", *Applied Surface Science*, 253, 4911 – 4916, 2007.
- [20] Lieber C M and Wang Z L, "Functional Nanowires", *MRS Bulletin*, 32, 2, 2007.
- [21] Xia Y and Yang P, "Chemistry and Physics of Nanowires", *Adv. Mater.*, 15, 351 – 352, 2003.
- [22] Hochbaum A I and Yang P, "Semiconductor Nanowires for Energy Conversion", *Chem. Rev.*, 110, 527 – 546, 2010.
- [23] Law M, Goldberger J and Yang P, "Semiconductor Nanowires and Nanotubes", *Mater. Res.*, 34, 83 – 122, 2004.
- [24] Wang Z L, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications", *J. Phys.: Condens Matter*, 16, R829 – R858, 2004.
- [25] García C, "Contribution to the Development of Electronic Devices Based On Zn_3N_2 Thin Films, and ZnO and GaAs Nanowires", Universidad Autónoma de Madrid, 2015.
- [26] Gomez J L and Tigli O, "Zinc oxide nanostructures: from growth to application", *J. Mater. Sci.*, 48, 612 – 624, 2013.
- [27] Hahn Y – B, "Zinc oxide nanostructures and their applications", *Korean J. Chem. Eng.*, 28, 1797 – 1813, 2011.
- [28] Cui J, "Zinc oxide nanowires", *Materials Characterization*, 64, 43 – 52, 2012.
- [29] Serrano J A, "Optimización de películas delgadas de ZnO dopadas con Al mediante rocío pirolítico ultrasónico para su aplicación como TCO en una celda solar", Tesis de Licenciatura, UP y UNAM, 2014.

- [30] Perednis D and Gauckler L J, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis", *Journal of Electroceramics*, 14, 103 – 111, 2005.
- [31] Thornton J A, "Coating Deposition by Sputtering", *Deposition Technologies for films and Coatings*, California, 170 – 237, 1982.
- [32] Lin P A, Liang D, Reeves S, Gao X P A and Sankaran R M, "Shape – Controlled Au Particles for InAs Nanowire Growth", *Nano Letters*, 12, 315 – 320, 2012.
- [33] Choi H – J, "Vapor – Liquid – Solid Growth of Semiconductor Nanowires", *Nanoscience and Technology*, Springer, 1 – 10, 2012.
- [34] Arana J A, "Influencia de la concentración de aluminio como dopante en las propiedades opto electrónicas de películas delgadas de óxido de zinc", *Tesis de Licenciatura*, UNAM, 2014.
- [35] Kaid M A and Ashour A, "Preparation of ZnO – doped Al films by spray pyrolysis technique", *Applied Surface Science*, 253, 3029 – 3033, 2007.
- [36] Hur J S, Jang S, Kim D and Byun D, "Microstructure of Intrinsic ZnO Thin Film Grown by Using Atomic Layer Deposition", *J. Korean Phys. Soc.*, 53, 3033–3037, 2008.
- [37] Ayouchi R, Leinen D, Martín F, Gabas M, Dalchiale E and Ramos – Barrado J R, "Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, 426, 68 – 77, 2003.
- [38] Mohammad M T, Hashim A A and Al – Maamory M H, "Highly conductive and transparent ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique", *Materials Chemistry and Physics*, 99, 382 – 387, 2006.
- [39] Ashour A, Kaid M A, El – Sayed N Z and Ibrahim A A, "Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique", *Applied Surface Science*, 252, 7844 – 7848, 2006.
- [40] Rozati S M and Akesteh S H, "Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique", *Materials Characterization*, 58, 319 – 322, 2007.
- [41] Zaier A, Oum El az F, Lakfif F, Kabir A, Boudjadar S and Aida M S, "Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural opto – electric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 12, 207 – 211, 2009.
- [42] Lee J – H and Park B – O, "Characteristics of Al – doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment", *Materials Science and Engineering B*, 106, 242 – 245, 2004.

- [43] El Manouni A, Manjón F J, Mollar M, Marí B, Gómez R, López M C and Ramos – Barrado J R, “Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis”, *Superlattices and Microstructures*, 39, 185 – 192, 2006.
- [44] Caglar M, Ilican S, Caglar Y, Yakuphanoglu F, “The effects of Al doping on the optical constants of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method”, *J Mater Sci: Mater Electron*, 19, 704 – 708, 2008.
- [45] Liu J and Allard L F, “In Situ Investigation of the Carbothermal Reduction of ZnO Nanowires”, *Microsc. Microanal.*, 20, Suppl 3, 2014.
- [46] Li S Y, Lin P, Lee C Y and Tseng T Y, “Field emission and photofluorescent characteristics of zinc oxide nanowires synthesized by a metal catalyzed vapor – liquid – solid process”, *J. Appl. Phys.*, 95, 3711 – 3716, 2004.
- [47] Yang P, Yan H, Mao S, Russo R, Johnson J, Saykally R, Morris N, Pham J, He R and Choi H – J, “Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties”, *Adv. Funct. Mater.*, 12, 323 – 331, 2002.
- [48] Wang X, Summers C J and Wang Z L, “Large – Scale Hexagonal – Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano – optoelectronics and Nanosensor Arrays”, *Nano Lett.*, 4, 423 – 426, 2004.
- [49] Ramgir N S, Subannajui K, Yang Y, Grimm R, Michiels R and Zacharias M, “Reactive VLS and the Reversible Switching between VS and VLS Growth Modes for ZnO Nanowire Growth”, *J. Phys. Chem.*, 114, 10323 – 10329, 2010.
- [50] Brewster M M, Zhou X, Lim S K and Gradecak S, “Role of Au in the Growth and Nanoscale Optical Properties of ZnO Nanowires”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 586 – 591, 2011.
- [51] Yang H Y, Feng Y and Yang G W, “Experimental evidence and physical understanding of ZnO vapor – liquid – solid nanowire growth”, *Appl. Phys. A*, 102, 319 – 323, 2011.
- [52] Wang Y W, Zhang L D, Wang G Z, Peng X S, Chu Z Q and Liang C H, “Catalytic Growth of semiconducting zinc oxide nanowires and their photoluminescence properties”, *Journal of Crystal Growth*, 234, 171 – 175, 2002.
- [53] Ha B, Ham H and Lee C J, “Photoluminescence of ZnO nanowires dependent on O_2 and Ar annealing”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 2453 – 2456, 2008.
- [54] Farhat O F, Halim M M, Abdullah M J, Ali M K M, Ahmed N M and Bououdina M, “Fabrication and characterization of ZnO nanowires by wet oxidation of Zn thin film deposited on Teflon substrate”, *Superlattices and Microstructures*, 86, 236 – 242, 2015.
- [55] Roso S, Güell F, Martínez – Alanis P R, Urakawa A and Llobet E, “Synthesis of ZnO nanowires and impacts of their orientation and defects on their gas sensing properties”, *Sensors and Actuators*, B 230, 109 – 114, 2016.

- [56] Liao Z – M, Zhang H – Z, Zhou Y – B, Xu J, Zhang J – M and Yu D – P, “Surface effects on photoluminescence of single ZnO nanowires”, *Physics letters A*, 372, 4505 – 4509, 2008.
- [57] Huang M H, Wu Y, Feick H, Tran N, Weber E and Yang P, “Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport”, *Adv. Mater.*, 13, 113 – 116, 2001.
- [58] Brundle C R, Evans C A and Wilson S, “Encyclopedia Of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films”, *Material Characterization Series*, 1992.
- [59] Jenkins R and Snyder R L, “Introduction to X – ray powder diffractometry”, 138, 1st Ed., 1996.
- [60] Kaufmann E N, “Characterization Of Materials”, Vol. 1 and 2, John Wiley and Sons, 2003.
- [61] Grahn H T, “Introduction to Semiconductor Physics”, World Scientific Publishing, 1st Ed., 1999.
- [62] Schroder D K, “Semiconductor material and device characterization”, 2nd Edition, 1998.
- [63] Gfroerer T H, “Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces”, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers, 9209 – 9231, 2000.

Anexo. Técnicas de caracterización

A.1 Difracción de rayos X (X – ray diffraction o XRD)

La XRD tiene la finalidad tanto de identificar fases cristalinas como medir las propiedades estructurales (tensión, tamaño de grano, epitaxia, composición de la fase, orientación preferencial, y defectos cristalinos). Tiene como ventajas: precisión de espaciamiento atómico, no hay contacto y no es destructiva. La sensibilidad de la medición por XRD depende del material a estudiar, mientras el espesor mínimo depende de la intensidad de la radiación [58]. Típicamente se mide la intensidad difractada en función del ángulo 2θ y la orientación del espécimen produce el patrón de difracción ($\lambda = 0.7 - 2 \text{ \AA}$ y $E = 6 - 17 \text{ keV}$).

A.1.1 Principio físico

La interferencia entre dos ondas puede ser constructiva o destructiva dependiendo del ángulo, distancia entre dispersores y la longitud de onda de la radiación. Cuando en un arreglo periódico de objetos cada radiación es coherentemente dispersada, es decir, hay interferencia constructiva concertada a ángulos específicos, ocurre el fenómeno de difracción. Dado que los dispersores son átomos en el cristal las distancias son del orden de angstroms, la interferencia se apreciará en la región de los rayos X. Los ángulos de difracción dependen de las relaciones periódicas tridimensionales del cristal.

La Ley de Bragg (figura 44) nos permite entender y predecir la dispersión en un cristal. Ésta supone que cada haz de rayos X incidente es reflejado por cada plano de una familia. También supone que inicialmente las ondas están en fase y el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, θ . Entre más debajo de la superficie estén los planos que reflejan más retardo habrá con la onda en el primer plano. La interferencia será constructiva si la diferencia de camino está en múltiplos enteros de longitudes de onda ($\lambda, 2\lambda, \dots$). Del análisis trigonométrico se deduce la ley de Bragg como:

$$\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} \quad (8)$$

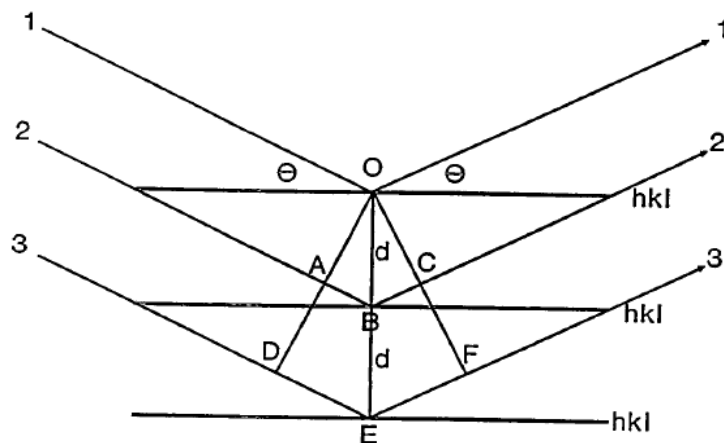


Figura 44. Representación de la ley de Bragg [58].

Para el caso de un monocristal, un conjunto particular de planos orientados hacia el haz X difractaran rayos X a un ángulo θ determinado por la distancia entre planos. Sin embargo, muchos materiales están compuestos por millones de cristalitas. A estos se les conoce como polvos o agregados policristalinos. En un polvo con cristalitas orientados al azar todos los posibles planos interatómicos causarán difracción, sin embargo, para cada plano, la difracción ocurrirá a su ángulo θ característico.

A.1.2 Distorsiones anisotrópicas del patrón de difracción

Estas distorsiones afectan las líneas de difracción de zonas cristalográficas particulares. Las celdas están formadas por átomos enlazados en un único número, tipo y arreglo. Un cristalito comprende un número de celdas juntas sistemáticamente agrupadas para formar un dominio coherentemente dispersante. Si las celdas presentan variación en las posiciones atómicas interrumpiendo el orden a largo alcance, el material se denomina *amorfo*. En cambio el material es *cristalino* si las celdas individuales están altamente ordenadas (figura 45).

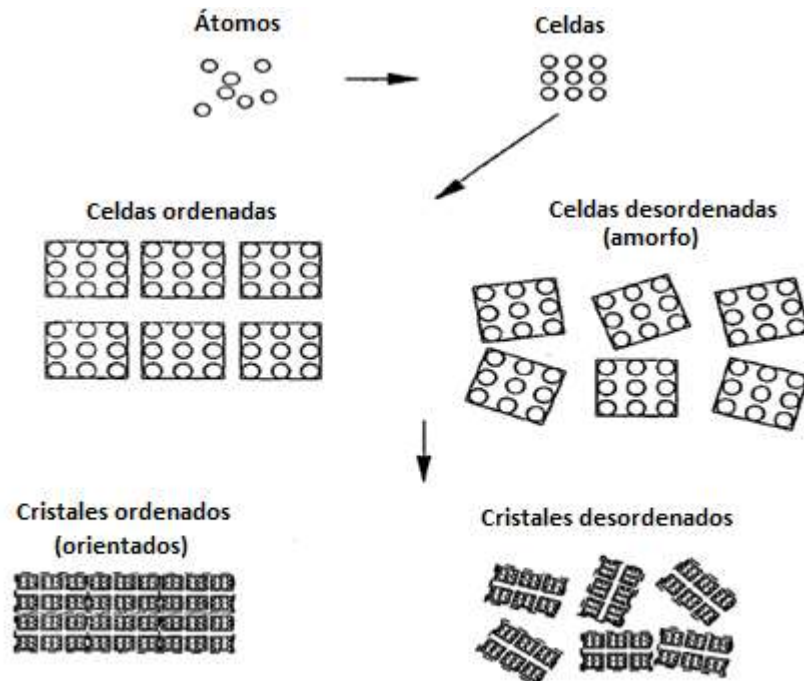


Figura 45. Arreglo estructural de los sólidos [59].

A.1.2.1 Orientación preferencial

El espécimen mismo está hecho de un gran número de cristalitas. Para propósitos de difracción el arreglo ideal de los cristalitas individuales en la muestra es completamente al azar. Donde los cristalitas toman una orientación particular, se dice que existe *orientación preferencial*.

La manera más común de evaluar el tipo y extensión de la orientación preferencial es medir la figura de polo para una dirección cristalográfica particular. Esta figura es la

intensidad de una línea de difracción particular graficada como función de la orientación tridimensional del espécimen. La figura se obtiene de un difractómetro de cristal sencillo el cual permite la rotación del espécimen en todas orientaciones mientras se monitorea la intensidad de difracción.

Otro método consiste de la comparación de las intensidades del patrón de difracción obtenido con las intensidades de un patrón “ideal” obtenido mediante cálculos teóricos. Lo importante es encontrar la manera de comparar estos dos patrones, que normalmente están en escalas diferentes.

A.1.2.2 *Tamaño de cristalito*

Para que ocurra difracción se requiere que la distancia de longitud de camino entre planos sea un múltiplo entero de la longitud de onda. El menor desplazamiento del ángulo de incidencia respecto al ángulo de Bragg causará esta extinción al considerar todos los planos (*extinción de Bragg*). Así nos damos cuenta de que las reflexiones de Bragg deberían sólo ocurrir exactamente en el ángulo de Bragg, dando como resultado un pico angosto. Sin embargo, considerando el tamaño finito del cristal y un desplazamiento del ángulo de incidencia muy pequeño, se tiene que los planos necesarios para cancelar la difracción de planos más cerca de la superficie no están presentes. Entonces, el pico de difracción aparece a menor θ y termina a mayor θ que el ángulo de Bragg. Esta es la fuente del *ensanchamiento de tamaño de partícula* de las líneas de difracción. Con este fenómeno es posible determinar tamaños de cristalitos menores a $1\mu\text{m}$.

El ensanchamiento del tamaño de cristalito (β_τ) de un pico se relaciona con la dimensión media del cristalito (τ) mediante la ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta_\tau \cos\theta} \quad (9)$$

β_τ (en radianes) se debe al tamaño pequeño de los cristalitos y $\beta_\tau = B - b$, B es la amplitud de la línea de difracción a la media máxima (*full width at half maximum* o FWHM) y b es el ensanchamiento o amplitud instrumental de un pico de un espécimen que no presenta ensanchamiento más allá del ancho inherente instrumental. K es el factor de forma, usualmente toma valor de 0.9 [59].

A.1.2.3 *Estrés y tensión residual*

La tensión en un material puede producir dos tipos de efecto en el patrón de difracción. Si el estrés es uniformemente compresivo o extensible se denomina *macroestrés* y las distancias en la celda unidad se vuelven más grandes o más chicas. Esto se observa como un cambio en la posición de los picos de difracción. La *macrotensión* es el efecto que se observa del cambio de los parámetros de red.

La *microtensión* se produce debido a una distribución de fuerzas tanto extensibles como compresivas, lo que resulta en el ensanchamiento de los perfiles de difracción alrededor de su posición original. La asimetría observada en los perfiles de difracción normalmente se debe a efectos instrumentales o gradientes profundos en composición o tensión. El *microestrés* en los cristalitos es resultado de: dislocaciones, vacancias, planos

de corte, expansión y contracción térmica, entre otros. Este fenómeno causa distribución de los valores d respecto a lo normal, sin tensión o con macrotensión. El efecto total es que las celdas se doblan formando una especie de arco, el espaciamiento d permanece constante, pero el promedio d en la parte inferior del arco es menor que el promedio d en la parte superior del mismo. Esto quiere decir que hay un intervalo de valores d con un intervalo equivalente de 2θ y ensanchamiento de la línea de difracción.

El ensanchamiento de un pico se relaciona con la tensión ϵ mediante la ecuación

$$\beta_{\epsilon} = 4\epsilon \tan\theta \quad (10)$$

β_{ϵ} (En radianes) es el ensanchamiento adicional (más allá del ensanchamiento inherente instrumental).

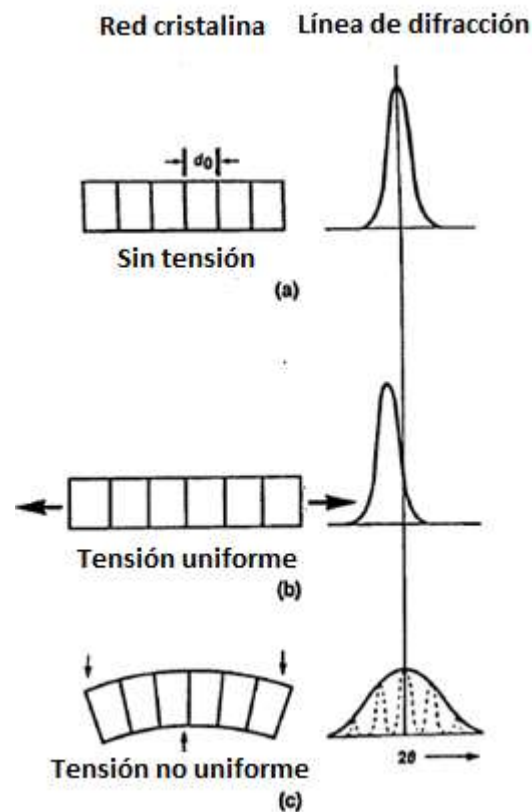


Figura 46. Tensión de expansión y compresión para valores d [59].

A.2 Microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy* o SEM)

El SEM es una técnica capaz de proveer una imagen de la superficie del material muy similar a la que se esperaría si de hecho se pudiera ver de manera óptica la superficie del mismo. Su resolución se puede aproximar hasta unos pocos nanómetros y opera a magnificaciones fácilmente ajustables entre 10X – 300000X. Además de la información topográfica, también se puede obtener información de la composición [58].

A.2.1 Física básica de operación

En el SEM, se concentra una fuente de electrones (en vacío) en una sonda fina que barre toda la superficie del espécimen (figura 47). Existe un gran número de interacciones conforme los electrones penetran en la superficie que resultan en emisión de electrones y de fotones (de o a través) de la superficie. Cierta parte de electrones emitidos se colectan por detectores, y la salida se utiliza para modular el brillo del tubo de rayos catódico (cathode ray tube o CRT) cuyas entradas x y y se mueven en sincronía con los voltajes de barrido x – y del haz electrónico. Así se produce la imagen en el CRT; cada punto del haz que impacta en la muestra se mapea sobre un punto correspondiente en la pantalla. Si la amplitud del voltaje aplicado a los amplificadores x – y de desviación en el SEM se reduce por algún factor mientras el voltaje en el CRT está fijo al nivel necesario para producir una imagen de pantalla completa, habrá un incremento en la magnificación por el mismo factor.

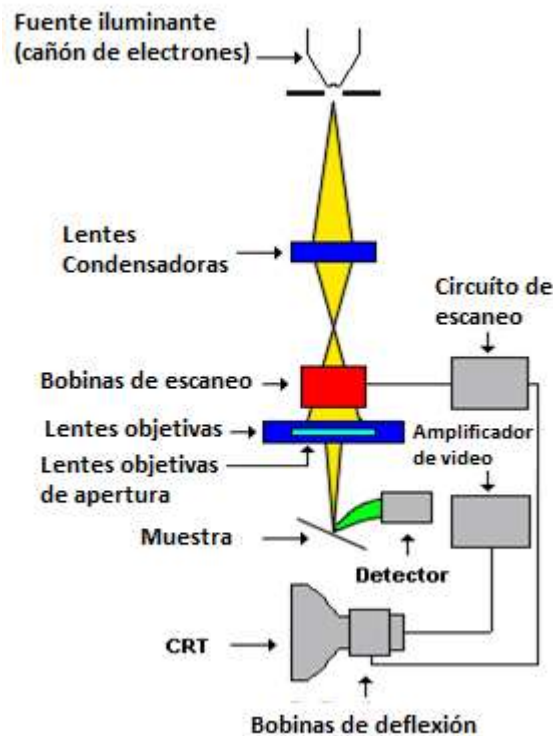


Figura 47. Descripción esquemática de la operación de un SEM [<http://www.innerfidelity.com/content/hard-core-diy-scanning-electron-microscope>].

Las imágenes en el SEM se pueden obtener mediante tres tipos de señales: detección de electrones secundarios (*secondary electrons SEs*), detección de electrones retrodispersados (*backscattered electrons o BEs*) y mapeos elementales a partir de rayos X.

A.2.2 Espectroscopía de energía dispersiva (*energy – dispersive spectroscopy o EDS*)

Los detectores de EDS son capaces de detectar rayos X de todos los elementos de la tabla periódica por arriba del berilio ($Z = 4$). El límite mínimo de detección (*mínimum*

detection limit o MDL) para elementos con $Z = 11$ en la práctica es de 0.1% wt. por el gran recuento de fondo y el ensanchamiento de los picos. En el caso de que los picos estén muy traslapados o $Z = 10$ o menos, el MDL es de 1 – 2 % wt [58].

Para un análisis cuantitativo la mejor resolución reportada para concentraciones relativamente altas es de 2%, utilizando estándares bien pulidos con composición similar a la muestra. La precisión de la resolución se ve afectada por la concentración, el estándar y la presentación del espécimen.

Las principales ventajas del EDS son: su velocidad de recolección de datos, la eficiencia del detector, el fácil uso y su relativamente sencillo acoplamiento con equipamiento existente.

Las desventajas son: baja energía de resolución de los picos y una limitante en la tasa de señal de entrada debido a los requerimientos de procesamiento de pulsos.

A.2.2.1 Producción de rayos X

Estos son producto de la ionización de un átomo por radiación de alta energía donde un electrón de la capa interna se remueve. Para que el átomo ionizado regrese a su estado basal un electrón de mayor energía de capas externas debe ocupar el sitio vacante de la capa interna y, en el proceso, liberar una cantidad de energía igual a la diferencia de energía potencial entre las dos capas. Este exceso de energía, que es único para cada transición atómica, será emitido por el átomo como un fotón de rayos X o auto absorbido y emitido como electrón Auger (figura 48). Dependiendo el número de vacantes (dependiendo el número de capas que se tengan) será el número de transiciones que ocurran. Así, se tendrán colisiones en cascada hasta que la última capa sea alcanzada. En átomos con muchas capas se tienen muchas emisiones resultado de una ionización primaria sencilla. Los electrones del haz (electrones primarios, *primary electrons* o PEs) viajan gran distancia en el sólido antes de perder energía suficiente, mediante colisiones, para no provocar más radiación X. Esto es, un gran volumen de la muestra producirá radiación X para cualquier posición de un haz electrónico, como consecuencia, la resolución espacial de estas imágenes raramente será mejor a 0.5 μm .

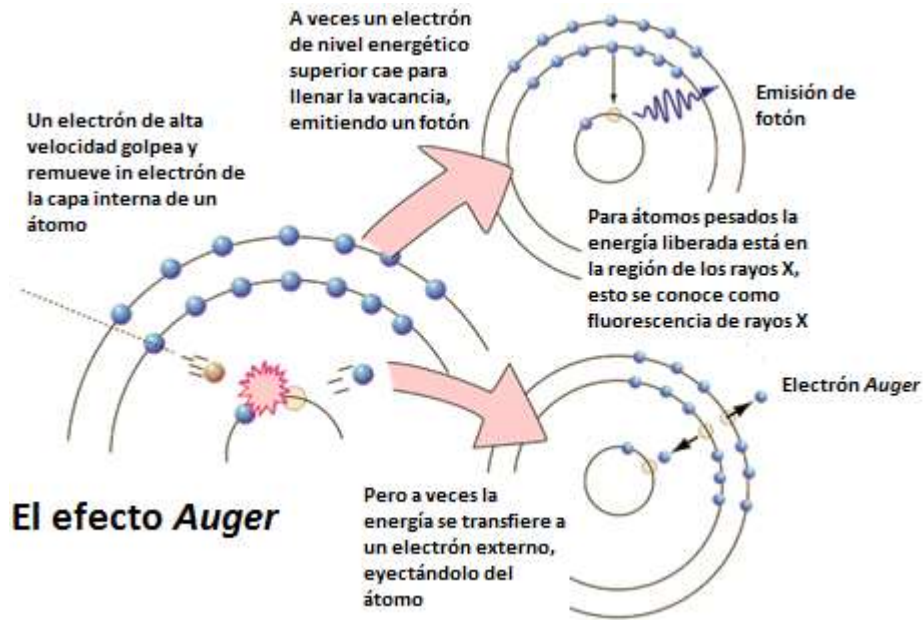


Figura 48. Emisión de radiación X y electrón Auger [<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Atomic/auger.html>].

A.3 Transmittancia ultravioleta – visible (UV – Vis)

Todos los materiales absorben y emiten radiación electromagnética. Esta interacción es característica y queda de manifiesto en la manera en que el material interactúa con la radiación. El fundamento consiste en variar la longitud de onda (λ) de la radiación y en la recolección de la información generada del material bajo estudio. Los materiales interactúan con la radiación de todo el *espectro electromagnético* de alguna manera. El espectro abarca todo el dominio de frecuencias, desde las oscilaciones cercanas DC encontradas en circuitos (< 1 Hz) hasta las oscilaciones de alta frecuencia típicas de la radiación gama ($>10^{19}$ Hz). De manera general consideramos que la radiación interactúa con el material por absorción, reflexión o dispersión. Los efectos que se observan son consecuencia de la interacción de fotones y materia.

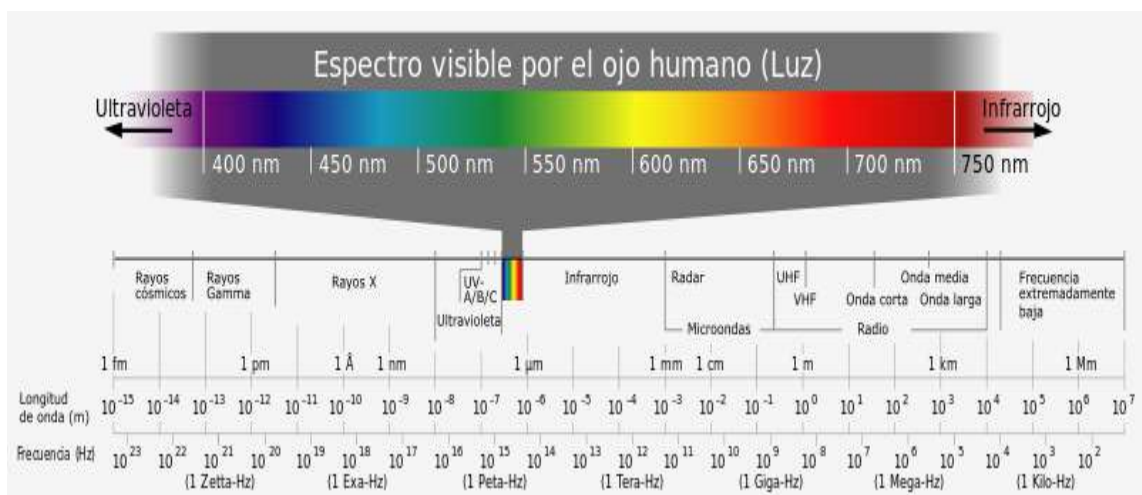


Figura 49. Espectro electromagnético [http://es.wikipedia.org/wiki/Espectro_electromagnético].

La espectroscopía UV – Vis es la medición de la atenuación de un haz de luz después de pasar a través de una muestra o después de su reflexión desde la superficie de la muestra. La espectroscopía UV – Vis incluye la absorción, transmitancia, y reflectancia en el ultravioleta, visible, e infrarrojo cercano (*near – infrared region* o NIR). Las mediciones se pueden realizar a una sola longitud de onda o sobre una región espectral extendida. A esta técnica también se le llama espectrofotometría UV – Vis y espectrometría de reflectancia UV – Vis.

El intervalo UV – Vis es aproximadamente de 190 nm a 900 nm, que es el intervalo de trabajo usual para un espectrómetro UV – Vis. El límite a longitudes de onda < 180 nm está dado por la absorción de estas radiaciones por la atmósfera. El límite para longitudes de onda larga está determinado por la longitud de onda de respuesta del detector en el espectrómetro.

La espectroscopía UV – Vis es una de las más utilizadas para estudios analíticos y de caracterización. Los fotones de estas regiones son suficientemente energéticos para causar transiciones electrónicas en moléculas y materiales (figura 50).

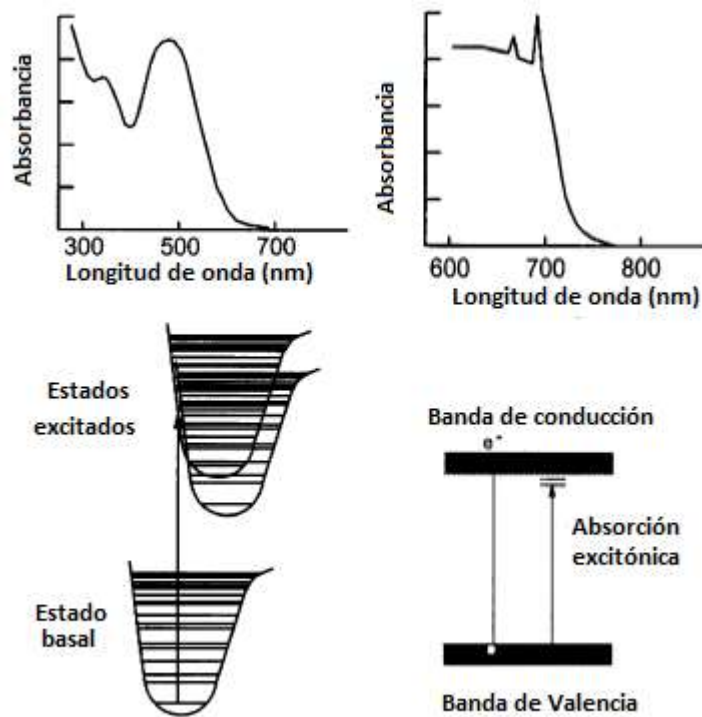


Figura 50. Espectro molecular de absorción y representación esquemática (izquierda). Espectro de absorción para semiconductor y representación esquemática para semiconductor de brecha de banda directa (derecha) [60].

Por lo tanto, es una técnica útil en la exploración de propiedades electrónicas de materiales y precursores de materiales para el desarrollo de dispositivos. Se pueden caracterizar semiconductores, láseres, detectores, componentes ópticos transparentes y parcialmente transparentes, fibras ópticas, guías de longitud de onda, amplificadores de comunicación, y materiales para la conversión de energía solar.

A.3.1 Principio físico del método

Como se mencionó anteriormente la atenuación de la luz resulta de la absorción, dispersión, reflexión, o interferencia. Las mediciones se hacen en términos de la transmitancia (T):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (11)$$

El porcentaje de transmitancia simplemente es $T \times 100$ (% T).

Podemos relacionar la transmitancia con la absorbancia mediante la ecuación:

$$A = -\log_{10} T \quad (12)$$

Otra ecuación de gran utilidad es la ley Lambert –Beer – Bouguer:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (13)$$

α = Coeficiente de absorción (cm^{-1}) y d = espesor de la película (cm).

A.3.2 Cálculo de la brecha de banda

Para determinar la brecha de banda en las películas depositadas se empleó el modelo de Tauc. Dicho modelo es útil para determinar las propiedades de absorción en un semiconductor amorfo o policristalino, mediante la respuesta del semiconductor a la radiación electromagnética. Asumiendo una onda plana para la luz y un semiconductor de brecha de banda directa, el fotón tiene un momento q pequeño en comparación con un vector de onda típico en la primera zona de Brillouin del sólido. Por lo tanto, las transiciones ópticas son casi verticales en el espacio k , el valor inicial y final para k (vector de onda) es casi el mismo. Para este tipo de transiciones, dado que son exactamente verticales (o directas) es posible definir la velocidad de transición por unidad de volumen, la cual multiplicada por la energía del fotón $\hbar\omega$, representa la pérdida de potencia de la luz incidente debido a la absorción por unidad de volumen. La intensidad entrante está dada por:

$$I = \frac{\epsilon_0}{2} cn |F_E|^2 \quad (14)$$

Donde n es el índice de refracción, F_E es la fuerza del campo eléctrico (C) y ϵ_0 es el coeficiente de permitividad al vacío ($8.8542 \times 10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{m}}$). La pérdida de potencia $R \times \hbar\omega$ está dada por el cambio en la intensidad:

$$\frac{c}{n} R \times \hbar\omega = -\frac{dI}{dt} = -\left(\frac{dI}{dx}\right) \left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{c}{n} \alpha I \quad (15)$$

Por lo que el coeficiente de absorción se expresa como:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\hbar\omega}{I} R(\hbar\omega) \quad (16)$$

Para semiconductores con una energía fundamental de brecha directa las transiciones ópticas ocurren cerca del centro de la zona de Brillouin. Asumiendo una

dispersión parabólica y considerando la masa efectiva reducida de las bandas de valencia y conducción, el coeficiente de absorción se reescribe como [61]:

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \sqrt{\hbar\omega - E_G} \quad (17)$$

Lo cual significa que para los semiconductores en tres dimensiones de brecha directa, la absorción se intensifica con el incremento en la raíz cuadrada de $\hbar\omega - E_G$.

A partir de los espectros de transmitancia podemos calcular el coeficiente de absorción partiendo de las ecuaciones (11) y (13):

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{\%T}\right) \quad (18)$$

La energía se obtuvo usando la longitud de onda a partir de la ecuación de energía para un fotón

$$E = h\nu \longrightarrow E = \frac{hc}{\lambda} \longrightarrow E = \frac{1240}{\lambda} \text{ [eV]} \quad (19)$$

Donde $h = 6.62 \times 10^{-34}$ Js (constante de Planck), $c = 3 \times 10^8 \frac{m}{s}$ y $\lambda =$ longitud de onda (nm). Hay que recordar que $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}$ J. Una vez obtenido tanto el coeficiente de absorción como la energía empleamos la siguiente ecuación

$$(\alpha E)^2 \quad (20)$$

El coeficiente al cuadrado está dado por la brecha de banda directa del material.

A.4 Cuatro puntas (*four – point probe*)

La técnica de cuatro puntas es un método común para medir la resistividad en un semiconductor. Es un método absoluto que no requiere estándares calibrados. De hecho, este método se utiliza para proveer estándares para otras mediciones de resistividad.

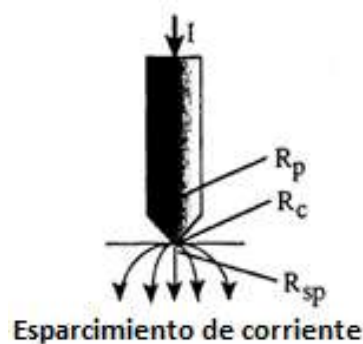


Figura 51. Diferentes fenómenos de resistencia asociados a cada punta; la resistencia de la punta R_p , la resistencia de contacto R_c , la resistencia a la difusión R_{sp} y la resistencia del semiconductor R_s [62].

De la figura 51 la resistencia total R_T entre las dos puntas es:

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_p + 2R_c + 2R_{sp} + R_s \quad (21)$$

Donde R_p es la resistencia de la punta, R_c es la resistencia del contacto en cada punta, metálica/contacto semiconductor, R_{sp} es la resistencia a la difusión en cada punta y R_s es la resistencia del semiconductor.

En esta técnica dos puntas transportan la corriente y las otras dos puntas detectan el voltaje. Las puntas por lo general son colineales, con arreglo en línea, con el mismo espacio entre ellas como se muestra en la figura 52 aunque también son posibles otras configuraciones de puntas.

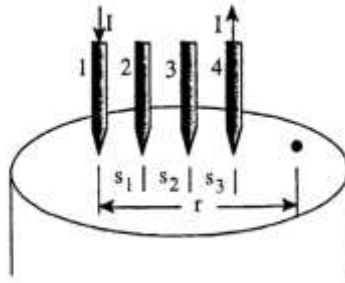


Figura 52. Un sistema colineal de cuatro puntas [62].

El uso de las cuatro puntas tiene una ventaja importante. Aunque las dos puntas transportadoras de corriente aún estén en contacto y tengan resistencia a la difusión asociada a ellas, esto no ocurre para las dos puntas de voltaje porque éste se mide tanto con un potenciómetro, que no consume corriente en absoluto, o con un voltímetro de alta impedancia, que consume muy poca corriente. Las resistencias parásitas R_c , R_p y R_{sp} son mínimas en cualquier caso porque las caídas de voltaje a través de ellas son despreciables debido a corrientes pequeñas que fluyen a través de ellas.

El parámetro de interés del semiconductor es la resistividad ρ , usualmente expresada en unidades de Ωcm , con el voltaje medido en V, la corriente en A y la distancia en cm. Para la mayoría de las pruebas de cuatro puntas, los espacios entre las puntas (s) son iguales, la ecuación para la resistividad queda como:

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I}\right) \quad (22)$$

Los radios típicos de la punta son de 30 a 500 μm y el intervalo de espacios de las puntas van desde 0.5 a 1.5 mm. El espaciamiento varía para diferentes diámetros de muestra y espesor. Para $s = 1.588$ mm, $2\pi s$ es la unidad y ρ se simplifica a $\rho = \frac{V}{I}$.

En el caso de que el semiconductor no sea semi infinito en medida ya sea en las dimensiones lateral o vertical, la ecuación (22) debe corregirse para geometrías finitas. Para una muestra de forma arbitraria la resistividad está dada por:

$$\rho = 2\pi s F \left(\frac{V}{I}\right) \quad (23)$$

Donde F es el factor de corrección que depende de la geometría de la muestra. F corrige para el espesor de la muestra, diámetro de la muestra, colocación de las puntas y temperatura de la muestra. Usualmente es un producto de varios factores de corrección independientes. Para espesores de muestras mayores que el espaciado de las puntas, la muestra, independientemente de los factores de corrección contenidos en F , no se ajusta debido a las interacciones entre el espesor y los efectos de borde. Afortunadamente, el espesor de la muestra es generalmente menor que el espaciado entre las puntas, y los factores de corrección se pueden calcular independientemente.

A.5 Elipsometría (*elipsometry*)

También se conoce como reflexión polarimétrica o espectroscopía polarimétrica. Es una técnica clásica y precisa para determinar constantes ópticas, espesor de película, y naturaleza de las especies reflectantes o películas. El método tiene su nombre de la medición y rastreo de luz elípticamente polarizada resultado de la reflexión. Los experimentos consisten en medir cambios en el estado de la polarización de la luz a partir de la reflexión desde la superficie de estudio. Dada la sensibilidad de la elipsometría respecto a la superficie es posible detectar y dar seguimiento a cambios en la superficie en muchos experimentos. Es por ello que la elipsometría tiene una gran variedad de aplicaciones en áreas como adsorción química y física; corrosión; formación química o electroquímica de capas de pasivación en metales, óxidos, películas de polímeros; disolución; crecimiento de semiconductor; y reacciones inmunológicas.

La luz linealmente polarizada, reflejada de una superficie, tiene una dirección arbitraria de campo eléctrico y la luz resultante está elípticamente polarizada debido a cambios de fase para las componentes del campo eléctrico que son paralelos y perpendiculares al plano de incidencia. De acuerdo al *principio de reversibilidad*, la luz que resulta con elipticidad, cuando incide sobre una superficie reflectante, debe producir luz linealmente polarizada. Este es el principio de operación del elipsómetro. El ángulo de incidencia de la luz, su longitud de onda, y la elipticidad de la luz incidente están asociados por ciertas relaciones teóricas a los parámetros ópticos del sustrato y de cualquier película que podría existir en ella. Conociendo las propiedades ópticas del sustrato y al emplear la elipsometría, podemos obtener el espesor de una película y su índice de refracción.

La elipsometría se divide en dos categorías. La primera es la *elipsometría de nulidad*, la cual se encarga de realizar una medición con intensidad de señal cero del haz monocromático que es reflejado desde la muestra. La segunda es la *elipsometría fotométrica* que realiza la medición de la elipticidad e intensidad de la luz reflejada desde la muestra a distintas longitudes de onda y se correlaciona con las propiedades de la misma.

El cambio en la amplitud relativa y la fase relativa son parámetros, medidos en elipsometría, de dos componentes ortogonales de luz debido a la reflexión. Más que la absoluta, la medición relativa es una razón para la alta resolución de la elipsometría. Otra razón viene de cantidades medidas usualmente de ángulos azimutales (rotación alrededor de ejes ópticos) que fácilmente se miden con alta resolución (0.01°).

A.5.1 Principios del método

A.5.1.1 Superficies reflectantes

Consideremos un haz de luz monocromático con ángulo de incidencia de 45° . El haz incidente puede resolverse en dos componentes ortogonales, una en el plano de incidencia (p) y otra perpendicular a ésta (s). El haz después de la reflexión desde el sustrato (y la película) cambiará en fase y amplitud en ambas componentes p y s . Podemos denotar el cambio de fase de la componente paralela como δ^p y la componente perpendicular como δ^s , entonces la diferencia de fase entre ambas componentes es

$$\Delta = \delta^p - \delta^s \quad (24)$$

El cociente entre amplitudes se escribe como

$$\tan \psi = \frac{E_r^p}{E_r^s} \quad (25)$$

Tanto el cambio de fase como de amplitud ocurre en cada límite entre regiones de diferentes propiedades ópticas. La amplitud final que se observa por el analizador es la suma de múltiples capas reflectantes (figura 53). Por lo tanto, la onda reflejada dependerá tanto de las propiedades de la película como del sustrato.

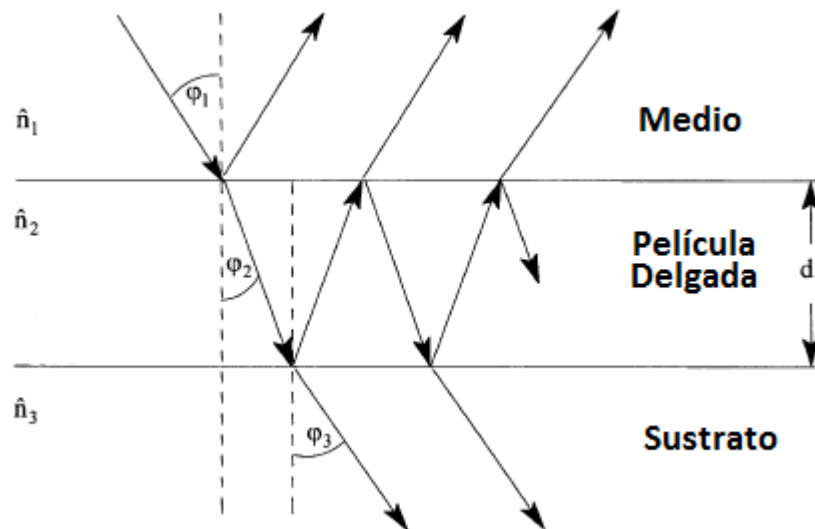


Figura 53. Reflexión y refracción de la luz en una superficie plana cubierta de película delgada [60].

La suma de las diferencias de amplitudes entre componentes paralelas y perpendiculares de múltiples haces reflejados se obtiene utilizando los coeficientes de reflexión de Fresnel. Estos coeficientes de reflexión de Fresnel se combinan para obtener dos coeficientes de reflexión total, paralela y perpendicular. Estos incluyen contribuciones de reflexiones parciales de la inmersión medio/película y película/sustrato. La tasa de estos coeficientes (ρ) se relaciona con el parámetro de cambio de fase (Δ) y el parámetro de atenuación de amplitud relativa (ψ). Al relacionar el cociente con los coeficientes de reflexión de Fresnel tenemos:

$$\tan \psi \exp(i\Delta) = \rho = \frac{r_{1,2,p} + r_{2,3,p} \exp(-2i\delta) + r_{1,2,s} r_{2,3,s} \exp(-2i\delta)}{1 + r_{1,2,p} r_{2,3,p} \exp(2i\delta) + r_{1,2,s} + r_{2,3,s} \exp(2i\delta)} \quad (26)$$

$$\delta = 2\pi \hat{n}_2 \frac{d_2}{\lambda} \cos \varphi_2 \quad (27)$$

Δ y ψ se determinan de experimentos elipsométricos y se usan para determinar la tasa de los coeficientes de reflexión. También se utilizan con la ecuación (26) para determinar propiedades ópticas de la superficie de interés.

A.5.2 Aspectos prácticos del método

El elipsómetro de nulidad consiste de dos brazos, el primero contiene los componentes necesarios para mandar luz polarizada a la muestra y el segundo para analizar la luz reflejada de la misma (figura 54). Hay dos grupos fundamentales de arreglos de componentes en los elipsómetros de nulidad. El primero, más utilizado, consiste de un polarizador (P), compensador (Q), la muestra (S), y el analizador (A), en ese orden, se le denomina arreglo PQSA o PCSA. En el otro grupo el compensador sigue a la muestra, de ahí el nombre PSQA o PSCA.

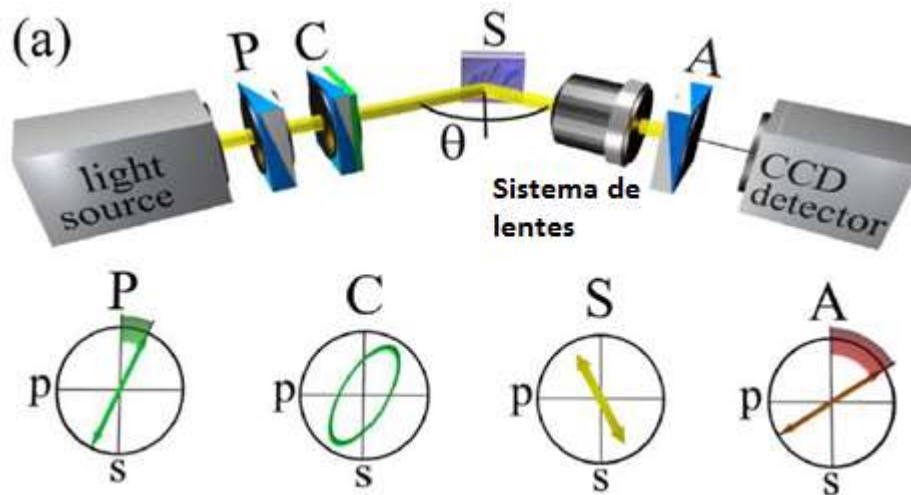


Figura 54. Representación esquemática de un elipsómetro de nulidad [<http://www.graphene.ac.rs/spec.html>].

En el alineamiento PQSA la fuente de luz pasa por un polarizador que convierte la luz en linealmente polarizada. Esta luz pasa entonces a través de un compensador que la convierte en elípticamente polarizada. La luz cae sobre la muestra a un ángulo de incidencia φ conocido. La luz reflejada desde la muestra pasa al analizador que se encuentra a un ángulo tal que se extingue la luz reflejada. El criterio de extinción se verifica, ya sea con el ojo del operador o con un fotosensor, acoplado a un fotomultiplicador. Para una longitud de onda específica y ángulo de incidencia, sólo hay dos lecturas que se obtienen del elipsómetro, el ángulo del polarizador y el ángulo del analizador. Con estas dos lecturas se calcula ψ y Δ y subsecuentemente las propiedades ópticas tanto de la superficie limpia como de un recubrimiento sobre ella.

A.6 Fotoluminiscencia (*photoluminescence* o PL)

Cuando la luz incide con suficiente energía sobre un material se promueven excitaciones electrónicas debido a la absorción de fotones. Posteriormente, estas excitaciones se relajan y los electrones regresan a su estado basal. Si durante dicho proceso ocurre relajación radiativa, la luz emitida se denomina fotoluminiscencia. La luz se recolecta y analiza para obtener información del material. El espectro de PL muestra las energías de transición, que se emplean para determinar los niveles de energía electrónicos. Con la intensidad de PL podemos medir las tasas de recombinación radiativa y no radiativa. La variación de parámetros, como la temperatura y el voltaje aplicado, permite una mejor caracterización de estados electrónicos subyacentes y bandas.

La PL depende de la naturaleza de la excitación óptica. La energía de excitación selecciona un estado fotoexcitado inicial y rige la profundidad de penetración de la luz incidente. La señal de PL depende de la densidad de electrones fotoexcitados. La PL se origina cerca de la superficie del material. La utilidad de la PL para el análisis de superficies deriva de su sensibilidad única para estados electrónicos discretos, muchos de los cuales yacen en superficies e interfaces. La presencia de adsorbentes altera la intensidad de la señal. Cuando los estados sirven como trampas de vida larga, se determina la profundidad de la trampa mediante activación térmica en dependencia con la temperatura.

La PL es una técnica sencilla, versátil y no destructiva. La instrumentación consiste de: una fuente óptica y un medidor de potencia óptico o espectrofotómetro (figura 55). La medición no depende de excitación eléctrica, ni la detección, por tanto, la preparación de la muestra es mínima, además es útil para medir sistemas de baja conductividad o tecnología de contacto/unión sin desarrollar. Es una técnica útil para estudiar prácticamente cualquier superficie en cualquier ambiente e incluso emplearse para medir cambios inducidos por modificación superficial en tiempo real.

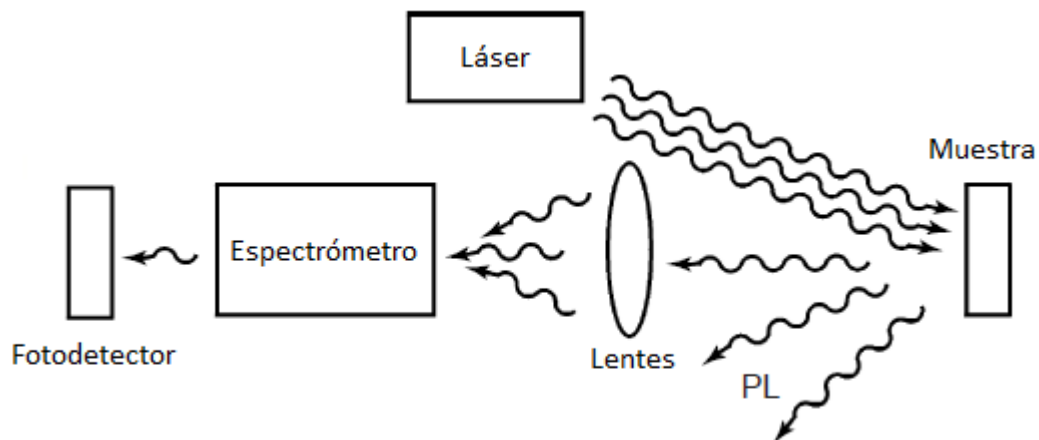


Figura 55. Representación esquemática de medición de PL [63].

A diferencia de técnicas de caracterización como reflexión y absorción, la PL es menos estricta en cuanto a alineamiento del haz, superficie plana y espesor de la muestra, esto deriva de la sencillez de mediciones ópticas y su capacidad de investigación de

propiedades electrónicas fundamentales. Sin embargo, un requisito importante es que la muestra emita luz.

A.6.1 Excitación fotoluminiscente

La elección de la excitación es crítica en cualquier medición de PL. La energía de excitación y la intensidad tendrán efectos relevantes en la señal obtenida. Debido a que la absorción de los materiales depende de la energía, la profundidad de penetración de la luz incidente dependerá de la longitud de onda de excitación. La energía de excitación también selecciona el estado excitado inicial. Es por ello que se utilizan láseres, que son monocromáticos, intensos, y de enfoque rápido.

A.6.2 Espectro de fotoluminiscencia

Las transiciones ópticas proveen un acceso directo a la estructura de niveles energéticos del sistema. Los fotones de cierta energía son absorbidos o emitidos por la muestra consecuencia de estados electrónicos que difieren en energía dentro del material. La absorción es una buena prueba para toda la estructura de banda ya que estas tienen una relativamente alta densidad de estados. La emisión PL tiende a dispersarse en estados subcapa porque los portadores fotoexcitados termalizan rápidamente a través de las bandas y estados cercanos dentro de KT de los niveles más bajos disponibles. Tal característica hace la PL particularmente efectiva en el análisis de interfaces, defectos discretos y estados de impurezas. Si el estado es radiativo, generará picos únicos en el espectro PL. Así, la medición es muy sensible y selectiva para tales estados.

A.6.2.1 Posiciones de los picos de fotoluminiscencia: Niveles energéticos

En el bulto de un material cristalino, la simetría translacional lleva a la formación de bandas de energía electrónicas. Los defectos e impurezas rompen la periodicidad de la red y perturban la localidad de la estructura de bandas. Normalmente, la perturbación se caracteriza por un nivel de energía discreto que yace en la brecha. Dependiendo del defecto o impureza, el estado actúa como donador o aceptor en el cristal. Los electrones o huecos son atraídos por el exceso o deficiencia de la carga local debido al núcleo de impureza o defectos, y la unión Coulombiana ocurre. La situación se modela como en el caso del hidrógeno donde la energía de unión se reduce por la constante dieléctrica del material. Dado que los electrones y los huecos tienen diferentes masas efectivas, los donadores y aceptores tienen diferentes energías de unión.

Cuando la temperatura es suficientemente baja, los portadores estarán atrapados en estos estados. Si los portadores se recombinan radiativamente, con la energía de la luz emitida, se determina la energía del defecto o nivel de impureza. Los niveles superficiales, que yacen cerca del borde de la banda de conducción o de valencia, participan más en la recombinación radiativa, pero la temperatura de la muestra debe ser suficientemente pequeña para evitar la activación térmica de los portadores fuera de las trampas. Los niveles profundos tienden a facilitar la recombinación no radiativa proporcionando una parada para electrones haciendo su camino entre las bandas de conducción y valencia mediante la emisión de fonones (figura 56).

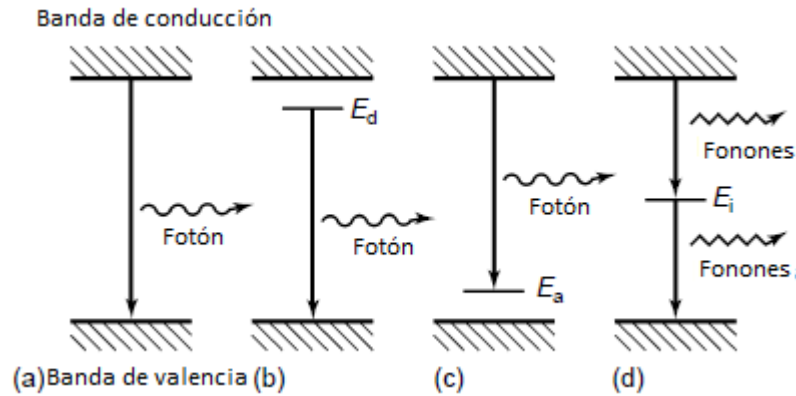


Figura 56. (a – c) Recombinaciones radiativas: (a) banda a banda, (b) donador a banda de valencia, (c) banda de conducción a aceptor. (d) Recombinación no radiativa mediante estado intermedio [63].

Superficies e interfaces contienen usualmente alta concentración de impurezas y defectos. Como fin físico de la muestra, la interfaz representa una interrupción drástica del material. Los enlaces libres provocan numerosos estados de brecha media que facilitan la rápida recombinación no radiativa. También actúan como captores de impurezas ambientales. Más aún, son inevitables los defectos de interfaz debido a ligera incompatibilidad de red en las heterouniones del semiconductor.

A.6.3 Intensidad de fotoluminiscencia

La recombinación en la superficie es usualmente no radiativa y el doblamiento de las bandas produce una región de agotamiento (capa *muerta*) donde la PL se inactiva eficientemente, ambos fenómenos reducen la intensidad de PL.

Siendo todo lo demás constante, la velocidad de recombinación en la superficie es proporcional a la densidad de estados de superficie. Pero cambios en la densidad de estos estados afecta la acumulación de carga en la superficie, lo que altera el espesor de agotamiento. Si se incrementa la densidad de estados de superficie y aumenta la capa de agotamiento, ambos mecanismos suprimen la intensidad PL y la velocidad de recombinación en la superficie se incrementa rápidamente. Inversamente, si la región de espacio cargado se reduce mediante el incremento en la densidad de estados de superficie, los dos mecanismos tendrán efectos contrarios y se cancelan entre ellos. Cabe destacar que a pesar de que cambios en la densidad de estados de superficie afecta el doblamiento de banda, a la inversa no necesariamente ocurre lo mismo.