

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES OPTOLECTRÓNICAS DE NANOALAMBRES DE ZnO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

PRESENTA:

ANDRÉS GALDÁMEZ MARTÍNEZ



T U T O R P R I N C I P A L: DR. GUILLERMO SANTANA RODRIGUEZ DRA. BETSABEÉ MAREL MONROY PELÁEZ (†)

Ciudad Universitaria CDMX, 2017



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.

1. Datos del alumno	
Apellido paterno	Galdámez
Apellido materno	Martínez
Nombre(s)	Andrés
Teléfono	$55\ 10815531$
Universidad Nacional Autónoma	Universidad Nacional Autónoma
De México	de México
Facultad de Ciencias	Facultad de Ciencias
Carrera	Física
Número de cuenta	31301451
2. Datos del tutor	
Grado	Dr.
Nombre(s)	Guillermo
Apellido paterno	Santana
Apellido materno	Rodríguez
3. Datos del sinodal 1	
Grado	Dr.
Nombre(s)	Mayo
Apellido paterno	Villagrán
Apellido materno	Muniz
4. Datos del sinodal 2	
Grado	Dra.
Nombre(s)	Citlali
Apellido paterno	Sánchez
Apellido materno	Aké
5. Datos del sinodal 3	
Grado	Dra.
Nombre(s)	Monserrat
Apellido paterno	Bizarro
Apellido materno	Sordo
6. Datos del sinodal 4	
Grado	Dro
Nombre(s)	Dia. Sucana
Apellido paterno	Orozeo
Apellido materno	Segovia
-	- g- · · ·
7. Datos del trabajo escrito.	

Titulo	Análisis de las propiedades optoelectrónicas de nanoalambres	de ZnO
Número de páginas		105p
Año		2017

Esta tesis fue realizada con el apoyo de los proyectos de CONACYT 179632. Así mismo, se agradece a DGAPA-UNAM PAPIIT por los proyectos IN100914 e IN-108215 y a SENER-CONACyT por el proyecto 151076, los cuales financiaron este trabajo. And even though it all went wrong, I'll stand before the Lord of song with nothing on my tongue but Hallelujah.

Agradecimientos

A la familia que siempre ha estado a mi lado previéndome de techo, seguridad y sobre todo mucho amor. Me han mostrado que la vida puede dar muchas vueltas pero aun así hay cosas que son muy difíciles de separar. Mi madre que siempre ha sido una bendición en mi vida pues desde que recuerdo me ha colmado de atención y cariño, porque cuando ha habido poco ha procurado siempre por sus dos hijos.

A mi padre que me ha enseñado con ejemplo la importancia de trabajar duro y la de ser fiel e íntegro con uno mismo. Me has dado todas las oportunidades que habría podido pedir y nada de esto sería posible si no fuera por tu incondicional apoyo.

A mi hermana que desde pequeños me ha acompañado en cada una de las aventuras de mi vida apoyando todas las decisiones que he tomado en mi vida y siempre dispuesta a recoger los pedazos cuando las cosas pueden salir mal. Espero algún día ser en verdad digno de la admiración que sientes por mí.

A mis abuelos Pedro y Edith, que desde niño me han querido como un hijo y a los que yo quiero con todo el cariño del mundo. A mi tía Laura y mi primo Ulises por dejarme encontrar con ellos un hogar en estos años en los que me volvía loco estudiando física.

A todos aquellos amigos que me han dado apoyo a través de todos estos años, dispuestos a escuchar, reír, llorar y vivir a mi lado. Elisa Moctezuma, Tannia Sandoval, Andrea Pantoja, Dalia Salazar, Itzel Cortes, Abril Pérez, Edmundo García, Ilian Pinedo, Diana Monroy, Guillermo Alvarado, Freddy Palma, José Serna, Christopher Calva, Alex Targaryen, Aline Rojas, Asael Ortiz, Amauri Serrano, Karina Portillo.

CONTENIDO

Índice de Figuras
Índice de Tablas11
Resumen
Introducción14
Justificación16
Objetivos
1. Objetivo general 16
2. Objetivos particulares 16
Hipótesis16
Capitulo I. Nanoestructuras
1.1. Definición 17
1.2. Películas delgadas 18
1.3. Técnicas de depósito 18
1.3.1. Rocío pirolítico 18
1.3.2. Espurreo (Sputtering) 20
1.4. Nanoalambres (NWs) 24
1.5. Técnicas de crecimiento de nanoalambres
1.5.1. Vapor-Líquido-Sólido (VLS)
Capitulo II. Óxido de zinc
2.1. Propiedades
2.1.1. Estructura cristalina y parámetros de red
2.1.2. Propiedades eléctricas
2.1.3. Propiedades ópticas 31
2.1.4. Dopaje de las estructuras de ZnO 32
2.2. Películas delgadas de ZnO:Al
2.3. Nanoalambres de ZnO 34
2.4. Aplicaciones
2.4.1. Nanosensores

2.4.2. Implementación en celdas DSSC 36
2.4.3. Aplicaciones láser 39
Capitulo III. Técnicas de caracterización41
3.1. Técnicas de caracterización opticas41
3.1.1 Elipsometría de nulidad 41
3.1.2 Espectrofotometría UV-visible 43
3.1.3. Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)
3.2. Técnicas de caracterización morfológica 47
3.2.1. Difracción de rayos X (XRD) 47
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)
3.2.3. Espectroscopía de energía dispersa (EDS) 50
3.3. Técnicas de caracterización eléctrica51
3.3.1. Cuatro puntas
Capitulo IV. Metodología experimental53
4.1. Depósito de la capa semilla 53
4.1.1. Rocío pirolítico ultrasónico (RPU)
4.1.2. Sputtering
4.2. Depósito del catalizador 57
4.3. Crecimiento VLS de los NWs 58
4.3. Especificaciones de caraceterizacion de las muestras
Capítulo V. Análisis y discusión de resultados61
5.1. Capas semilla depositadas por rocío pirolítico
5.2. Capas semilla depositadas por sputtering
5.3. NWs crecidos sobre capas semilla depositadas por RPU
5.4. NWs crecidos sobre capas semilla depositadas por sputtering
Capítulo VI. Conclusiones
Referencias101

Índice de Figuras

$Figura \ 1. \ Colección \ de \ nanoestructuras \ de \ ZnO \ sintetizadas \ bajo \ condiciones \ controladas$
utilizando técnicas de evaporación térmica [5]15
Figura 2. Diagrama esquemático de un equipo de rocío pirolítico[12]19
Figura 3. Descripción del proceso de depósito en función de la temperatura del sustrato[12]20
Figura 4. Representación esquemática del proceso físico de sputtering
Figura 5. Eficiencia del sputtering para varios materiales como función de la energía del ion de
Ar [9]
Figura 6. Sistema más simple de sputtering[9]
Figura 7. Configuración de campo magnético en el cátodo en el sistema de magnetrón
<i>sputtering</i> [9]
Figura 8. Representación esquemática de las morfologías de distintas nanoestructuras 1D: (a)
$nanoalambres \ (NWs), \ (b) \ nanovarillas \ (NRs); \ (c) \ nanocintas \ (NBs) \ y \ nanotubos \ (NTs)[21]26$
Figura 9. Heteroestructuras 1D: (a) segmentadas, (b) radiales, (c) ramificadas y (d) alineadas y
(e) heteroestrucutras $0D$ - $1D[21]$ 27
Figura 10. Crecimiento de nanoestructuras 1D por el mecanismo VLS[24]
Figura 11. Modelos de difusión de los átomos en la gota de catalizador hacia la estructura del
nanoalambre: (a) modelo clásico VLS con difusión a través de la gota líquida, (b) partícula de
$catalizador\ parcialmente\ fundida\ formando\ una\ estructura\ con\ n\'ucleo\ s\'olido\ y\ (c)\ una\ semilla$
sólida con una interfaz líquida de difusión entre la partícula de catalizador y el NW[21]29
Figura 12. Estructuras cristalinas ZnO, a) wurzita b)blenda de zinc
Figura 13. Espectro de fotoluminiscencia de un cristal de ZnO [3]
Figura 14. (a) Nanoalambres de ZnO utilizando oro como catalizador. (b) Imagen ampliada de
los nanoalambres ZnO donde se muestran las partículas de oro en las puntas de los
nanoalambres[23]
Figura 15. Biosensor basado en la respuesta eléctrica de NWs de ZnO funcionalizados con dióxido
de silicio [39]
Figura 16. Diagrama del proceso fotoelectroquímico de una celda DSSC
Figura 17. Diagrama esquemático de una celda DSSC. (a) Celda tradicional con electrodos
mesoroporosos, (b) Celda DSSC con nanoalambres[22]
Figura 18. a) Imagen de SEM de nanoalambres alineados sobre sustrato de zafiro, b) diagrama
de emisión de los NWs, c) espectro de emisión de los NWs[45]
Figura 19. Principio general de la elipsometría[46]
Figura 20. Determinación del espesor de una película delgada por la técnica de elipsometría.[46]
$Figura\ 21.\ Diagrama\ de\ bandas\ para\ un\ material\ de\ gap\ directo\ y\ de\ gap\ indirecto.\ \dots \ 44$
Figura 22. Proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de brecha directa [51]45
Figura 23. Equipo de medición de fotoluminiscencia
Figura 24. Principio de difracción de rayos X [53]
Figura 25. Difractómetro de rayos X [53]
Figura 26. Diagrama microscopio electrónico de barrido (SEM)[54]
Figura 27. Equipo de medición por cuatro puntas [55]

Figura 28. Esquema del dispositivo experimental. 1- Embudo de extracción. 2- Camp	pana
nebulizadora. 3- Nebulizador. 4- Gas de empuje. 5- Gas director. 6- Campana de síntesi:	s. 7-
Soporte de substrato. 8-Horno	. 55
Figura 29. Equipo de Sputtering IIM	56
Figura 30. Equipo DC sputtering del laboratorio MAVER (materiales avanzados para ener	rgías
renovables) utilizado para depositar el catalizador de Au en las películas AZO	. 57
Figura 31. Diagrama del horno de alta temperatura utilizado en el recimiento VLS	58
Figura 32. Difractogramas de rayos X de las muestras depositadas por RPU	62
Figura 33. Imágenes de SEM (SEI) de películas depositadas por RPU	63
Figura 34. Películas delgadas de AZO depositadas sobre sustratos de silicio utilizando la téc	nica
RPU	65
Figura 35. Espectros de transmitancia de películas depositadas por RPU.	66
Figura 36. Desplazamiento en el borde de absorción en una de las muestras depositadas por R	PU.
Los espectros con una mayor desplazamiento a la región UV presentan un mayor contenid	'o de
Al en su estructura	67
Figura 37. Ajuste lineal en el modelo de Tauc Plot para una de las películas de la serie B1	
Figura 38. Espectros de fotoluminiscencia muestras denositadas por RPU.	69
Figura 39 Transición electrónico, asociada a la emisión eritónica característica del ZnO	69
Figura 10. Difractogramas de rayos X obtenidos para muestras AZO s'enositadas por sputte	rina
Figura 40. Diffactogramas de l'agos A botentalos para maestras A20 depositiadas por spatie.	71
Figura 11 Imágenes de SEM (SEI) de películas depositadas por sputterina	79
Figura 41. Imagenes de SEM (SEI) de percutas depositadas por spatiering	
Figura 42. Peticulas delgadas de AZO depositadas por la tecnica de spatiering	14
Figura 43. Espectros de transmitancia de las películas AZO obtenidas por la tecnica de sputte	ring.
	75
Figura 44. Espectros de fotoluminiscencia películas AZO depositadas por sputtering.	
Figura 45. Transición electrónica asociada a la emisión en la región visible (color ve	rde)
caracteristica del ZnO.	
Figura 46. Difractogramas de los NWs crecidos sobre capas semilla de RPU	79
Figura 47. Imágenes de SEM de los NWs-RPU en vista superior, las fotografias en la p)arte
superior de la figura corresponden a imágenes SEI mientas que las de la parte infe	erior
corresponden a imágenes LABe	80
Figura 48. Imágenes de SEM de los NWs-RPU en vista transversal. Las fotografías qu	e se
muestran en el lado izquierdo de la figura corresponden a imágenes de SEI y las del lado izqui	erdo
a las LABe	81
Figura 49. Distribuciones de diámetro y longitud de los NWs-RPU	82
Figura 50. Distribuciones de relación de aspecto y ángulos de inclinación de los NWs-RPU.	83
Figura 51. Espectros de PL para los NWs crecidos sobre capas sintetizadas por RPU	85
Figura 52. Ejemplo de la deconvolución del espectro de emisión de los NWs-RPU de la mue	estra
B3 con el programa Fityk.	86
Figura 53. Difractogramas de rayos X para NW crecidos sobre capas semillas depositadas	por
sputteting.	88
Figura 54. Imágenes de SEM de los NWs-sputtering en vista superior, las fotografías en la p	oarte
superior de la figura corresponden a imágenes SEI mientas que las de la parte infe	erior
corresponden a imágenes LABe	. 89
Figura 55. Ampliación de la muestra A2 mostrando la forma hexagonal de los NWs	. 90
• M	

Figura 56. Imágenes de SEM de los NWs-sputtering en vista transversal. Las fotografías que se
$muestran\ en\ el\ lado\ izquierdo\ de\ la\ figura\ corresponden\ a\ imágen es\ de\ SEI\ y\ las\ del\ lado\ izquierdo$
a las LABe
Figura 57. Distribuciones de diámetro y longitud de los NWs-sputtering
Figura 58. Distribuciones de relación de aspecto y ángulos de inclinación de los NWs-sputtering.
Figura 59. Comparación de las longitudes de los NWs sintetizados sobre los dos tipos de capa
semilla
Figura 60. Comparación de los diámetros de los NWs sintetizados sobre los dos tipos de capa
semilla
Figura 61. Comparación de loas relaciones de aspecto de los NWs sintetizados sobre los dos tipos
de capa semilla
$Figura\ 62.\ Fotoluminiscencia\ de\ los\ NWs\ crecidos\ sobre\ capas\ semilla\ depositadas\ por\ sputtering.$

Índice de Tablas

Tabla 1. Limpieza de los sustratos (* señala que no se hacia baño ultrasónico en ese paso)54
Tabla 2. Condiciones de depósito rocío pirolítico ultrasónico
Tabla 3. Condiciones de depósito sputtering película de AZO
Tabla 4. Condiciones de depósito sputtering catalizador Au
Tabla 5. Clasificación de las muestras en términos del tiempo de crecimiento y la técnica de
depósito de la capa semilla
Tabla 6. Tamaño de cristalita calculado para las muestras depositadas por RPU
Tabla 7. Composición química de las muestras depositadas por RPU determinadas por la técnica
EDS
Tabla 8. Índices de refracción de las películas de AZO depositadas por RPU
Tabla 9. Espesores obtenidos por elipsometría de nulidad para las muestras depositadas por RPU.
Tabla 10. Band gap óptico de las películas de AZO depositadas por RPU
Tabla 11. Gaussianas ajustadas al pico de emisión excitónica de los espectros PL de las muestras
depositadas por RPU
Tabla 12. Resistividad laminar de las películas depositadas por RPU
Tabla 13. Tamaño de cristalita calculado para las muestras depositadas por sputtering
Tabla 14. Composición química de las muestras depositadas por sputtering determinadas por la
técnica EDS
Tabla 15. Índices de refracción películas de AZO depositadas por sputtering
Tabla 16. Espesores obtenidos por elipsometría de nulidad para las muestras depositadas por
sputtering
Tabla 17. Band gap óptico de las películas de AZO depositadas por sputtering
Tabla 18. Gaussianas ajustadas al pico de emisión excitónica de los espectros PL de las muestras
depositadas por sputtering
Tabla 19. Composición química de los NWs-RPU determinadas por la técnica EDS
Tabla 20. Deconvolución de los espectros de PL para las muestras de NWs-RPU
Tabla 21. Composición química de los NWs-sputtering determinadas por la técnica EDS96
Tabla 22. Deconvolución de los espectros de PL para las muestras de NWs-sputtering

Resumen

En este proyecto se estudió la obtención de nanoalambres (NWs) de ZnO utilizando la técnica vapor-líquido-sólido (VLS) para su posterior aplicación en dispositivos optoelectrónicas.

Se depositaron películas delgadas de ZnO:Al para desempeñar el papel de capa semilla al crecimiento de los nanoalambres. Estas películas delgadas fueron depositadas por dos técnicas distintas, rocío pirolítico ultrasónico (RPU) y sputtering. Debido a las diferentes condiciones empleadas en las técnicas y a la naturaleza de las mismas, se obtuvieron capas semilla con dos tipos de morfología. Las películas depositadas por RPU mostraron una estructura cristalina identificando claramente seis planos cristalográficos, siendo el dominante el (101). Las películas depositadas por sputtering mostraron un tamaño de cristalita menor (una estructura menos cristalina) debido a la baja temperatura a la que se efectuó el depósito, sin embargo, mostraron un único plano cristalográfico dominante, siendo este el (002).

La caracterización de las propiedades optoelectrónicas de las capas semillas depositadas por ambas técnicas, arrojaron una transmitancia entre 70-90% en la región visible, un borde de absorción en el UV, una conductividad de $5 \times 10^{-2} [\Omega/_{\Box}]$ y la fotoluminiscencia característica del ZnO, por lo que es posible utilizarlas como óxidos conductores transparentes (TCOs) en celdas solares.

El posterior crecimiento de las nanoestructuras a través del proceso VLS demostró que las condiciones de crecimiento producen nanoalambres de ZnO de dimensiones y propiedades controladas y reproducibles. Por un lado, se encontró que los NWs tienen un crecimiento epitaxial determinado por la estructura cristalina de la capa semilla sobre la cual se sintetizan. De tal manera, que los NWs crecidos sobre capas semilla depositadas por RPU crecieron sin ninguna orientación ni longitud preferencial, produciendo un arreglo en forma de madeja. Mientras que, los crecidos sobre capas semilla depositadas por sputtering, presentan una longitud homogénea, y se encuentran alineados en la dirección perpendicular al plano del sustrato.

Es claro que la nanoestructuración del material implicó un aumento drástico en la relación de aspecto (razón entre la longitud y el diámetro de una estructura) del material, lo cual sugiere su uso en aplicaciones donde la relación entre área superficial de la muestra respecto a su volumen sea un factor determinante (fotocatálisis, sensores, celdas DSSC). La respuesta fotoluminiscente del sistema aumenta también de manera drástica, debido al incremento abrupto de los defectos en la estructura, teniendo una emisión en el color verde para los nanoalambres crecidos sobre capas semillas depositadas por la técnica de sputtering y una en el color amarillo para los crecidos sobre capas semilla depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

En trabajos posteriores es necesario medir las propiedades optoelectrónicas y estructurales de un único nanoalambre, y no así de todo el sistema.

Introducción

En la actualidad, la construcción de dispositivos optoelectrónicos y electrónicos de alta velocidad (como diodos láser o circuitos integrados de alta velocidad) se hace utilizando el arseniuro de galio (GaAs) como material semiconductor. Este material tiene la ventaja de presentar un transporte electrónico superior y propiedades ópticas especiales. El GaAs tiene una mayor movilidad de portadores de carga que el Si lo que se traduce en dispositivos más rápidos. Además, es un semiconductor de gap directo, por lo que es también una mejor elección para dispositivos optoelectrónicos. Sin embargo, las propiedades que se requieren en electrónica de potencia, electrónica a altas temperaturas y optoelectrónica en la región UV/azul se encuentran fuera del alcance tanto del de Si como del GaAs[1].

Por tanto, es indispensable investigar materiales alternativos, sus procesos y técnicas de fabricación. Se requiere entonces de semiconductores que presenten grandes anchos de banda prohibida, que operen a altas temperaturas y longitudes de onda cortas del espectro visible.

El ZnO posee numerosas características atractivas para dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Presenta un ancho de banda prohibido directo (Eg, energy bandgap) de 3.1 eV[2], lo que provoca que sea transparente al espectro visible. La energía de amarre de su excitón es de aproximadamente 60 meV[3], por lo que presenta una luminiscencia natural. La movilidad de los electrones por efecto Hall a temperatura ambiente en un cristal único de ZnO es de 200 cm² V⁻¹ y una conductividad tipo-n, la cual puede ser aumentada con dopajes de elementos de la familia IIIA[4]. Además el ZnO presenta una buena resistencia a la radiación, lo que lo convierte en un candidato para dispositivos espaciales o aplicaciones nucleares.

El óxido de zinc (ZnO) es un material único, que exhibe un comportamiento semiconductor, piezoelectricidad, piroelectricidad, entre otras interesantes propiedades. Utilizando distintas técnicas de crecimiento, basadas en sublimación térmica en la fase vapor-sólido, se han sintetizando diversas nanoestrucuturas de ZnO, tales como: nanopeines, nanoanillos, nanohélices, nanoarcos, nanocintas, nanoalambres y nanocajas (Figura 1). Es debido a esta gran variedad, que se considera a la familia de nanoestructuras de ZnO, como una de las más ricas, tanto en propiedades como en estructuras[5].



Figura 1. Colección de nancestructuras de ZnO sintetizadas bajo condiciones controladas utilizando técnicas de evaporación térmica [5].

Desde el descubrimiento de las nanocintas de óxidos semiconductores en 2001, la investigación en nanoestructuras unidimensionales ha tenido una rápida expansión debido a sus aplicaciones únicas y novedosas en optoelectrónica, catálisis, sensores y biomedicina. Esta clase de estructuras unidimensionales, han sido sintetizadas por la evaporación del polvo de ZnO a altas temperaturas a determinadas condiciones. Las nanoestructuras que se obtienen presentan un alto grado de pureza, una estructura uniforme, monocristalinidad y pocas dislocaciones.

Dentro de las nanoestructuras unidimensionales, los nanoalambres, ofrecen ventajas numerosas y únicas. En primer lugar las propiedades ópticas y eléctricas pueden ser controladas durante la síntesis, así como su orientación cristalina. Segundo, la estructura de los NWs puede ser diseñada, tanto axial como radialmente para la integración de materiales con distintas composiciones químicas y estructura cristalina, de tal forma que la nanoestructura resultante tenga multifuncionalidad y diversas propiedades[6].

Justificación

Debido a las propiedades que presentan los materiales nanoestructurados con respecto a sus contrapartes en bulto, la implementación de nanoestructuras semiconductoras en optoelectrónica es una de las ramas con mayor impulso en la actualidad. La posible implementación de los nanoalambres de ZnO en celdas solares DSSC, fotocatálisis, o biosensores, justifica la caracterización de las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de esta clase de nanoestructuras.

Objetivos

1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanoalambres de ZnO obtenidos por la técnica VLS sobre películas delgadas de óxido de zinc dopadas con aluminio depositadas por rocío pirolítico ultrasónico y por sputtering.

2. Objetivos particulares

- Depositar y caracterizar películas delgadas de óxido de zinc dopadas con aluminio por dos técnicas distintas, RPU y sputtering.
- Determinar las diferencias en las propiedades de los nanoalambres de ZnO crecidos sobre los dos tipos de capas semilla.
- Determinar la influencia del tiempo de crecimiento sobre las propiedades de los nanoalambres obtenidos.

Hipótesis

Es posible que la estructura cristalina del sustrato sobre el cual se crecen los nanoalambres genere un crecimiento epitaxial de las nanoestructuras, por lo que se espera que la morfología de los nanoalambres obtenidos sobre los dos tipos de capas semilla sean muy distintos entre sí.

Ya que las gotas de catalizador metálico son los que determinan el diámetro de los NWs, se espera que el único parámetro que varíe considerablemente con el tiempo de crecimiento sea la longitud de las nanoestructuras.

Capitulo I. Nanoestructuras

1.1. Definición

Uno de los principales resultados en la física y química de los materiales, es que las propiedades de los sólidos dependen de la microestructura del material, por ejemplo, la composición química, el arreglo de los átomos (estructura atómica) y el tamaño del sólido. El ejemplo mejor conocido de esta correlación entre la estructura atómica y las propiedades del material en bulto, es la variación en la dureza del carbono cuando este se transforma de diamante a grafito. Se han observado variaciones similares si la estructura atómica de un sólido se aleja mucho del equilibrio o si su tamaño se reduce considerablemente en una, dos o tres dimensiones [7].

La síntesis de materiales o dispositivos con nuevas propiedades debido a efectos en la manipulación controlada de las dimensiones del sistema, se ha convertido en un campo emergente basado en principios de física del estado sólido, química y ciencia de los materiales. Aquellos materiales con una microestructura en la escala nanométrica (1-100nm) se denominan materiales nanoestrucutrados (Nanostructured Materials, NsM)[8].

La habilidad para generar estas minúsculas estructuras es esencial para la ciencia moderna y para la tecnología. Existen un gran número de oportunidades con el control de nuevos tipos de nanoestrucuturas o simplemente por la reducción de las microestructuras existentes al orden de nanómetros. Una aplicación inmediata se encuentra en la microelectrónica, donde el término de más pequeño se ha traducido en un mejor desempeño de los dispositivos desde la invención de los circuitos integrados: más componentes por chip implica una operación más rápida, un menor costo y un menor consumo de energía.

La miniaturización de las estructuras representa una ventaja para las aplicaciones de almacenamiento de información, donde se busca desarrollar componentes de almacenamiento óptico y magnético en la escala de décimas de nanómetros. Es aceptado que el fenómeno de confinamiento cuántico que presentan los electrones en los pozos de potencial producidos por las nanoestructuras podría proveer una manera poderosa de controlar las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y termoeléctricas de los materiales en estado sólido. De acuerdo con el número de dimensiones menores a 100 nm, las nanoestructuras pueden ser clasificadas en estructuras 2D (nanopéliculas), 1D (nanotubos, nanoalambres) y 0D (nanopartículas)[7].

1.2. Películas delgadas

Una película delgada es una capa de material que va desde los nanómetros hasta varios micrómetros de grosor. Es posible considerar a las películas delgadas como nanoestructuras bidimensionales (2D). La síntesis controlada de materiales en forma de películas delgadas es una parte fundamental en el desarrollo de numerosas aplicaciones.

Ejemplos de la importancia crucial que han tenido los avances en las técnicas de depósito de películas delgadas se ven en las áreas de almacenamiento magnético de datos, fabricación de dispositivos semiconductores, LED´s, recubrimientos ópticos (recubrimientos antirreflejantes), recubrimientos de endurecimiento en herramientas[9], generación de energía con celdas solares[10], y almacenamiento de energía con el desarrollo de baterías [11].

1.3. Técnicas de depósito

Los métodos empleados para el depósito de películas delgadas se pueden dividir en dos grupos basados en la naturaleza del proceso: depósitos físicos y depósitos químicos. Los métodos físicos incluyen las técnicas de depósito físico en fase vapor (physics vapor depositon, PVD), ablación laser, sputtering, entre otros. En estos métodos no existe una reacción química en los materiales que se desean depositar. Entre los métodos químicos se encuentran técnicas que utilizan un depósito en fase vapor y las técnicas en las cuales se parte de una solución precursora. Las técnicas de fase vapor son CVD (chemical vapour deposition) y ALE (atomic layer epitaxy), mientras que las técnicas que emplean una solución precursora son: rocío pirolítico, sol-gel, spin-coating, entre otras.

A continuación, se describe con mayor detalle las técnicas que fueron empleadas en este trabajo.

1.3.1. Rocío pirolítico

El rocío pirolítico es una técnica que se emplea para depositar películas delgadas, recubrimientos orgánicos y polvos. Por el contrario de otras técnicas de

depósito, representa un método simple y relativamente barato, especialmente en relación al precio del equipo. Además esta técnica no requiere sustratos ni reactivos químicos de alta calidad y ha sido utilizada durante décadas en la industria de vidrio y para la producción de celdas solares, principalmente.

Un equipo de rocío pirolítico consiste en un atomizador, una solución precursora, un calentador de sustratos y un controlador de temperatura. El atomizador puede consistir en un fuerte flujo de aire, dispositivos ultrasónicos capaces de producir las longitudes de onda necesarias para obtener gotas de solución del tamaño adecuado para llevar a cabo una pirolisis o bien, electroestáticos.

La técnica implica atomizar una solución de una sal metálica y dirigirla con un gas portador hacia un sustrato caliente. Las gotas de solución impactan la superficie del sustrato, donde se esparcen en estructuras con forma de disco para después pasar a un proceso de descomposición térmica. La forma y el tamaño del disco que se produce dependen del momento y del volumen de la gota, así como de la temperatura del sustrato. Por lo tanto, la película depositada consiste en una superposición de discos de sales metálicas siendo convertidas en óxidos por el calor del sustrato [12].



Figura 2. Diagrama esquemático de un equipo de rocío pirolítico 12.

La principal dificultad para el control de esta técnica es que muchos procesos involucrados ocurren tanto simultáneamente como secuencialmente. Los procesos más importantes son: la generación y transporte del rocío, el impacto de las gotas y su posterior esparcimiento, la evaporación del solvente y la descomposición térmica del precursor. La temperatura de depósito es un parámetro que está involucrado en todos estos procesos, excepto en la generación del rocío. Por lo tanto, se tiene que la temperatura es el parámetro fundamental que determina la morfología y propiedades de la película obtenida. Se ha observado que, al incrementar la temperatura de depósito en películas de ZnO, la morfología de la película pasa de una microestructura con grietas a una porosa, lo cual afecta en las propiedades ópticas y electrónicas de las películas depositadas[13].

En la Figura 3 se muestra la naturaleza del depósito en dependencia de la temperatura. Si la temperatura del sustrato es baja las gotas de rocío de la solución llegan en un estado líquido al sustrato para después descomponerse térmicamente(A). Cuando la temperatura es mayor el solvente de la solución se evapora completamente durante el transporte hacia el sustrato, por lo que el precipitado de soluto impacta en el sustrato, donde nuevamente sucede la descomposición pirolítica (B).

A temperaturas más altas se evaporan tanto el solvente como el precipitado (sin que ocurra una descomposición pirolítica de este último), éste vapor se difunde hacia el sustrato donde ocurre un proceso CVD de depósito (C). A temperaturas aún más altas la pirólisis del compuesto es total, depositándose únicamente los polvos en forma de partículas sólidas[14].



Figura 3. Descripción del proceso de depósito en función de la temperatura del sustrato[12].

1.3.2. Espurreo (Sputtering)

El espurreo o mejor conocido como sputtering, es una técnica de depósito y erosión de superficies ampliamente utilizada. La técnica, se utiliza para el grabado de obleas semiconductoras, la limpieza de superficies, micromaquinación, serigrafía microscópica y un amplio número de aplicaciones que requieren de una cuidadosa erosión de la superficie.

La técnica consiste en utilizar las partículas cargadas de un plasma, las cuales son aceleradas hacia una blanco (constituido del material que se desea depositar) utilizando una diferencia de potencial. Al impactar los iones del plasma se desprenden átomos del blanco, los cuales se depositan en el sustrato formando así una película delgada. Por tanto, esta técnica es entonces un proceso de erosión de una superficie utilizando partículas energéticas, algunas veces referido como exfoliación atómica.

El proceso de erosión se inicia cuando cualquier partícula impacta la superficie del blanco con suficiente energía para desprender un átomo de su superficie. El rendimiento (Y) de la erosión catódica se define como la razón entre el número de partículas emitidas y el número de partículas incidentes.

$$Y = \left(\frac{\# \text{ particulas emitidas}}{\# \text{ particulas incidentes}}\right) \tag{(1)}$$

La erosión catódica puede ocurrir prácticamente para cualquier especie incidente, incluyendo átomos, iones, electrones, fotones y neutrones **así** como también moléculas o iones moleculares. Para todos los casos prácticos, la técnica **de s**puttering utiliza iones para el bombardeo, ya sea de gases inertes como $Ar^+ y$ Kr^+ , o iones moleculares pequeños como N_2^+ , O_2^+ entre otros. El rendimiento del bombardeo en la superficie con un ion (o átomo) con la misma energía, debería ser en teoría idéntico puesto que, el proceso físico involucrado en el proceso, es la transferencia de momento y de energía cinética de la partícula incidente a los átomos de la superficie, por lo que es independiente de la carga de la partícula [15].

El proceso de sputtering se muestra de manera genérica en la Figura 4. La partícula incidente impacta la superficie del sólido con suficiente energía como para romper los enlaces y separar los átomos superficiales del material. Si durante este proceso, uno o más átomos se desprenden del material, esos se consideran como átomos erosionados.



Figura 4. Representación esquemática del proceso físico de sputtering.

Existen diversos factores que determinan la eficiencia del proceso de sputtering, entre los cuales se encuentran:

 El rendimiento del sputtering aumenta linealmente (en primera aproximación) con la energía del ion incidente para energías menores a 100 cV (Figura 5).

 La eficiencia más alta ocurre cuando la masa de la especie incidente y la del material a erosionar coinciden.

 Un incremento en el flujo (corriente de iones) resulta en un incremento lineal de los átomos erosionados.

Los puntos (1) y (3) sugieren que la tasa de erosión y en muchos casos la tasa de depósito por sputtering aumentará con la potencia del sistema. Por lo que, duplicar la potencia de la descarga en un sistema de sputtering podría resultar en un incremento al doble de la tasa de depósito.

Ya que el proceso de sputtering requiere partículas con energías en el rango de cientos de eV, resulta mucho más fácil acelerar iones con una diferencia de potencial a utilizar átomos neutros. Existen dos tipos de sistemas para generar iones: plasmas y rayos iónicos.

En este trabajo se utilizó la primera clase de sistema. El dispositivo más simple para generar un plasma es un diodo, que consiste simplemente de un ánodo y un cátodo dentro de una cámara de vacío (Figura 6). Bajo ciertas condiciones, con voltajes adecuados entre los electrones y a la apropiada presión del gas, el gas se ioniza produciendo un plasma.



Figura 5. Eficiencia del sputtering para varios materiales como función de la energía del ion de Ar [9].

Para el desarrollo de este proyecto se utilizó un DC magnetrón sputtering. Un magnetrón utiliza un campo magnético estático localizado en la posición del cátodo, orientado paralelamente a la superficie del mismo. Los electrones secundarios emitidos del cátodo debido al bombardeo son obligados por el campo magnético a moverse en la dirección perpendicular tanto al campo eléctrico como al campo magnético. Este fenómeno se conoce como arrastre $\overline{E} \times \overline{B}$, y es también la base del efecto Hall[9].



Figura 6. Sistema más simple de sputtering 9.

Si se configura el campo magnético de manera correcta, este arrastre puede provocar una corriente circular de electrones secundarios (Figura 7), provocando un confinamiento de estos en la región cercana al cátodo. Estos electrones pierden eventualmente su energía cinética debido a la colisión con los átomos del gas (ionización) o con los demás electrones (termalización electrónica). Como resultado de ello se tiene un plasma extremadamente denso en el anillo de arrastre. En la práctica es muy fácil ver esto en un sistema de sputtering. El anillo de arrastre se ilumina, por lo que se puede afirmar que la densidad del plasma es mucho mayor en esa región.

El objetivo principal **de** un sistema de sputtering es una tasa de depósito alta, controlada y uniforme. La naturaleza del magnetrón, que se caracteriza por la densidad del plasma en la zona de arrastre $\overline{E} \times \overline{B}$ del cátodo, resulta en una emisión no uniforme, usualmente con una simetría circular o rectangular.

Trayectoria de arrastre ExB



Figura 7. Configuración de campo magnético en el cátodo en el sistema de magnetrón sputtering[9].

Muchos estudios han medido la tasa de depósito como función de la presión del gas de trabajo y la distancia al sustrato. La mayoría de estos estudios solo son cualitativos ya que depende del sistema con el cual trabajan y hace que sea difícil usar sus resultados para calibrar un sistema distinto.

1.4. Nanoalambres (NWs)

Recientemente las nanoestructuras unidimensionales (1D) han atraído mucho la atención debido al confinamiento de las otras dos dimensiones perpendiculares a la dirección longitudinal de la estructura. Dada la combinación del confinamiento cuántico presente en las escalas nanométricas del sistema y las propiedades en bulto del material, se puede esperar una gama de interesantes propiedades y aplicaciones de las nanoestructuras 1D. Si bien Richard Feynman predijo las propiedades atractivas que podrían presentar las nanoestructuras desde los años 60s[16], no fue sino hasta años recientes, con el descubrimiento de las nanoestructuras basadas en carbono (C60, CNTs carbon nanotubes) que las nanoestructuras 1D recibieron un renovado interés por parte de la comunidad científica[17].

En comparación con los otros tipos de nanoestructuras (0D y 2D), el desarrollo en las estructuras 1D ha sido lento hasta años recientes, frenado principalmente por las dificultades asociadas con la síntesis y fabricación de este tipo de nanoestructuras con dimensiones, morfología, fases y composición química bien controladas. En la actualidad se pueden producir esta clase de estructuras por técnicas litográficas como rayo de electrones [18], FIB (focused-ion-beam)[19], o utilizando rayos X[20]. Sin embargo, el desarrollo posterior de estas técnicas para obtener grandes cantidades de estructuras 1D de diversos materiales a costos razonablemente bajos requiere todavía mucho trabajo. En contraste a estas técnicas, existen métodos (poco convencionales) basados en la síntesis química que podrían proveer una alternativa para la generación de estas estructuras, al permitir llevar a cabo la síntesis de una gran variedad de materiales a bajo costo y una producción potencial en masa[8].

Actualmente, la investigación en nanoestructuras 1D se enfoca en la síntesis de bloques 1D para su integración en arquitecturas funcionales más complicadas, caracterización de propiedades novedosas y fabricación de dispositivos.

Los nanoalambres (NWs) forman un grupo de nanoestructuras que generalmente son monocristalinas y altamente anisotrópicas; metálicos, aislantes o semiconductores, resultantes de un crecimiento rápido en una dirección. La sección transversal es uniforme y mucho más pequeña que la longitudinal. Los NWs son generalmente cilíndricos, hexagonales, cuadrados, o triangulares en su sección transversal[6].



Figura 8. Representación esquemática de las morfologías de distintas nanoestructuras 1D: (a) nanoalambres (NWs), (b) nanovarillas (NRs); (c) nanocintas (NBs) y nanotubos (NTs) 21].

El diámetro que presentan los nanoalambres se encuentra a una escala de magnitud similar a la de muchos fenómenos del estado sólido: radio de excitón de Bohr, camino libre medio del fonón, tamaño crítico de los dominios magnéticos, longitud de difusión del excitón, entre otros. Como consecuencia, muchas propiedades físicas de los semiconductores se alteran significativamente con el confinamiento en los NWs. Además, su gran tasa de superficie-volumen permite un comportamiento distinto y una mayor reactividad química. La dimensión que no se encuentra restringida puede permitir la conducción de partículas cuánticas como electrones, fonones y fotones. Este control sobre varias formas de transporte de energía hace a los NWs como candidatos ideales para la fabricación de dispositivos avanzados de estado sólido[22].

El crecimiento de nanoestructuras complejas con interfases bien controladas es el siguiente paso en el desarrollo de materiales funcionales. Heteroestructuras de metales, semiconductores y polímeros ha llevado a encontrar propiedades y aplicaciones que no se podrían obtener con estructuras de un solo material. En la Figura 9, se pueden observar diferentes propuestas de nanoestructuras más complejas, con interfaces bien controladas para llevar a cabo el desarrollo de materiales funcionales que exhiben propiedades que pueden ser explotadas en diferentes campos de aplicación, como: electrónica, medicina, entre otros.



Figura 9. Heteroestructuras 1D: (a) segmentadas, (b) radiales, (c) ramificadas y (d) alineadas y (e) heteroestructuras 0D-1D[21].

1.5. Técnicas de crecimiento de nanoalambres

Generalmente, existen dos enfoques en la síntesis de las nanoestructuras unidimensionales, estos son: descendente (top-down) y ascendente (bottom-up). En el primer caso, el tamaño del material en bulto se reduce gradualmente a la escala nanométricas utilizando técnicas litográficas. El método descendente ha demostrado tener gran éxito en el desarrollo de la industria semiconductora durante los últimos 50 años. Sin embargo, el control preciso de las propiedades en las nanoestructuras requiere de técnicas de síntesis distintas. Para alcanzar esta objetivo, los métodos ascendentes parecen ser más prometedores, puesto que se pueden controlar las propiedades en función de las dinámicas de crecimiento y un posterior ensamble de los bloques nanoestructurados 1D.

Se escoge el método ascendente en función de la forma de la nanoestructura 1D que se desee obtener. Las técnicas de crecimiento se basan principalmente en solución o vapor. En este trabajo la técnica de crecimiento que se utilizada fue la de vapor-líquido-sólido (VLS).

1.5.1. Vapor-Líquido-Sólido (VLS)

Las rutas de síntesis basadas en vapor son probablemente las más empleadas para la síntesis de nanoalambres. Aunque la mayoría de estas técnicas parecen simples experimentalmente hablando, el mecanismo a detalle es muchas veces desconocido debido a la formación de intermediarios o precursores por las altas temperaturas que se utilizan. En algunos casos, la descomposición térmica de los reactivos o reacciones secundarias deben ser tomadas en consideración.

Dentro de todas las técnicas basadas en vapor, la técnica VLS parece ser la más adecuada para generar nanoalambres con una única estructura cristalina y en cautidades relativamente altas[23]. Un proceso típico de VLS comienza con la disolución de los reactivos en fase gaseosa hacia una gota líquida de tamaño nanométrico de un catalizador metálico, depositado previamente sobre el sustrato donde se desean crecer las nancestructuras. La gota líquida funciona como un sitio preferencial para la absorción del reactante en la fase gaseosa y, cuando alcanza la supersaturación, como un sitio de nucleación, cristalización y crecimiento del nanoalambre con una única estructura cristalina. El proceso queda ilustrado en la Figura 10.



Figura 10. Crecimiento de nancestructuras 1D por el mecanismo VLS[24].

El crecimiento de los nanoalambres es directamente producido y determinado por las características de las gotas del catalizador metálico, cuyo tamaño permanece inalterado durante el proceso de crecimiento. En este sentido, cada gota funciona como una semilla para el crecimiento para de un nanoalambre.

Finalmente, el crecimiento termina cuando la temperatura se encuentra por debajo de la temperatura del punto eutéctico de la aleación catalizador reactante, o bien cuando el reactante se termina. Es necesario que exista una buena difusión del precursor a través de la gota de catalizador metálico (Figura 11), de tal forma que la composición química del nanoalambre sea únicamente la de los precursores. Idealmente se busca que la aleación catalizador-precursor sea un compuesto entéctico 21].

En principio, es posible procesar cualquier material sólido a una nancestructura 1D mediante el control de la supersaturación. De hecho en la actualidad es generalmente aceptado que el control sobre la supersaturación es la principal variable que determina la morfología del erecimiento[8].

Los nanoalambres sintetizados por la técnica VLS destacan por la uniformidad en sus diámetros que normalmente se encuentra en los 10 nm y una longitud mayor a 1 μ m[8]. Una vez que el crecimiento se ha detenido, la presencia de la nanopartícula del catalizador metálico en la punta del nanoalambre es una clara evidencia que soporta el mecanismo VLS.



Figura 11. Modelos de difusión de los átomos en la gota de catalizador hacia la estructura del nanoalambre: (a) modelo clásico VLS con difusión a través de la gota líquida, (b) partícula de catalizador parcialmente fundida formando una estructura con núcleo sólido y (c) una semilla sólida con una interfaz líquida de difusión entre la partícula de catalizador y el NW[21].

Capitulo II. Óxido de zinc

2.1. Propiedades

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor que presenta un gap directo de entre 3.1 y 3.3 eV[2] que ha atraído la atención de la comunidad científica como uno de los llamados "materiales del futuro". Sin embargo, este material ha sido empleado comúnmente en su forma policristalina durante cientos de años en una amplia gama de aplicaciones: maquillajes faciales, aceites, bloqueadores solares catalizadores, aditivos lubricantes, pigmentos, transductores piezoeléctricos y electrodos conductores transparentes[1].

El renovado interés en este material se debe al desarrollo de numerosas técnicas de crecimiento que permiten la fabricación de estructuras cristalinas, capas epitaxiales de alta pureza y la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos basados en ZnO.

2.1.1. Estructura cristalina y parámetros de red

A condiciones de presión y temperatura específicas, el ZnO puede cristalizar en la estructura cristalina wurzita (Figura 12). Ésta es una red hexagonal que se caracteriza por la interconexión de dos subredes de Zn²⁺ y O²⁻, de tal forma que cada ión de Zn²⁺ se encuentra rodeado por un tetraedro de iones O²⁻ y viceversa. Esta coordinación tetraedral es la que da origen a una simetría polar a lo largo del eje de la estructura hexagonal. Esta polaridad es responsable de algunas de las propiedades del ZnO, incluyendo su piezoelectricidad y polarización espontánea. Los cuatro planos cristalográficos principales de la wurzita son las caras polares Zn (001), O (001) y las caras no polares (110) y (100), que contienen el mismo número de átomos de Zn y O[1].

Además de causar la polaridad intrínseca en el cristal de ZnO, la coordinación tetraedral de este compuesto es el indicador de la presencia de una enlace covalente sp³. Además, el enlace Zn-O posee un fuerte carácter iónico, por lo que el óxido de zinc recae en la línea divisora entre compuestos iónicos y covalentes. Los parámetros de la red de la celda unitaria hexagonal son a=3.2495Å y c=5.2069Å.



Figura 12. Estructuras cristalinas ZnO, a) wurzita b) blenda de zinc.

Adicionalmente a la fase wurzita, se sabe que el óxido de zinc puede presentarse en las estructura blenda de zinc, que corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras (faced cubic center, FCC) característica del NaCl. Para que ésta fase presente estabilidad epitaxial, se debe crecer sobre otra estructura cúbica, así como también presiones del orden de 10GPa[1].

2.1.2. Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas del ZnO son difíciles de cuantificar debido a la gran diferencia que existe entre muestra y muestra. La concentración de portadores de carga depende mucho de la calidad del material pero es de aproximadamente 10¹⁶ cm⁻³. La energía de unión del excitón es de 60 meV a 300K, razón por la cual el ZnO es atractivo para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos. La masa efectiva del electrón es de 0.25m₀ mientras que la masa efectiva del hueco es de 0.59m₀. La movilidad de los electrones producido por efecto Hall cuando se tiene una bajo dopaje tipo-n es de $\mu=200 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ y para un bajo dopaje tipo-p se encuentra entre 5-50 cm² V⁻¹ s⁻¹ [25].

2.1.3. Propiedades ópticas

Puesto que la síntesis de cristales de ZnO puede llevarse a cabo por diferentes metodologías, se tiene que los tamaños de éstos pueden ir desde las decenas de nm hasta unos pocos cm, por lo que las propiedades ópticas varían enormemente. Como regla, se tiene que todas las formas de ZnO: monocristales, películas delgadas, nanocristales, etc, exhiben dos tipos de bandas de luminiscencia. Una banda en la región UV del espectro electromagnético. Ésta se localiza cerca del borde de absorción del material (el cual presenta un máximo en los 3.35 eV, un tiempo de decaimiento de ~0.7 ns y tiene una naturaleza excitónica [26]). La otra banda corresponde a longitudes de onda en el espectro visible, generalmente localizada en la zona del color verde. Aun no se comprende completamente el mecanismo que da origen a esta banda[27].



Figura 13. Espectro de fotoluminiscencia de un cristal de ZnO [3].

No obstante, de acuerdo a lo reportado en la literatura, la luminiscencia verde se asocia a la emisión simultanea de diversos centros de luminiscencia, entre los cuales se encuentran: vacancias de zinc (V_{Zu}), vacancias de oxígeno (V_0), iones de Zn intersticiales (Z_{ni}), antisitios de oxígeno (Z_{no}) y transiciones ($Z_{ni} \rightarrow V_{Zn}$) [3].

2.1.4. Dopaje de las estructuras de ZnO

Muchas de las aplicaciones que se han mencionado para el ZnO dependen o se ven afectadas por la presencia de impurezas y defectos. Se pueden considerar impurezas donadoras H, Al, Ga, In, e impurezas aceptores N, P, As y Sb.

El ZnO, presenta casi siempre una conductividad tipo n debido a su desviación de la estequiometría. Esta desviación se atribuye normalmente a vacancias de oxígeno e intersticios de zinc, que generan estados donadores dentro de la banda prohibida del material. Para incrementar aún más la conductividad del material sin sacrificar su propiedad de trasparencia óptica, se hace un dopaje con elementos del grupo III. Las impurificaciones donadoras con elementos del grupo III (Al, Ga, In) se encuentran bien estudiadas y son capaces de producir concentraciones de portadores de carga del orden de 10²⁰ cm⁻³. Este tipo de impurificaciones en el ZnO producen óxidos conductores transparentes (transparent conductive oxides, TCOs) de gran calidad. En este trabajo se depositaron películas delgadas de óxido de zinc dopadas con aluminio (ZnO:Al o AZO).

2.2. Películas delgadas de ZnO:Al

Los TCOs son materiales que exhiben transparencia óptica combinada con la conductividad eléctrica de los metales, por lo que son parte importantes para el campo de la electrónica transparente y la generación de energía sustentable por medio de celdas solares. Para la mayoría de las aplicaciones el compuesto ITO (óxido de indio estaño) exhibe las mejores propiedades optoelectrónicas comparado con los TCOs de otros materiales. Pero debido a la escasez del In, es necesario buscar TCOs de materiales que sean baratos y más abundantes. Tal es el caso de las películas delgadas de óxido de zinc dopadas con aluminio (AZO), las cuales además son más estables a altas presiones y temperaturas.

Dentro de los elementos con los que puede ser dopado el óxido de zinc, el aluminio es un elemento abundante, no tóxico y barato, capaz de mejorar las propiedades optoelectrónicas de las películas delgadas de ZnO. Su bajo costo en comparación con el ITO y sus atractivas propiedades, hacen de las películas AZO el candidato ideal en la fabricación de electrodos conductores transparentes para la fabricación de celdas solares y en capas antirreflejantes en la región IR[28].

Numerosas técnicas de depósito se han utilizado para la síntesis de películas delgadas de ZnO, dopadas y no dopadas, tales como: evaporación por haz de electrones[29], sol-gel[30], ablación laser[31], CVD[32], magnetrón sputtering[33], rocío pirolítico[34], etc. Utilizando distintas técnicas de depósito, se pueden obtener películas con distintas propiedades como: porosidad, adherencia, homogeneidad, conductividad, transparencia, etc. Dentro de estas técnicas, la técnica química de rocío pirolítico ofrece una opción simple, de bajo costo y con una gran área de depósito, capaz de producir películas delgadas de AZO con la calidad necesaria para diversas aplicaciones.

Los parámetros del proceso de depósito, tales como el flujo, la temperatura del sustrato, la concentración de la solución etc, determinan las características de la película resultante. En la literatura se encuentra reportado que la variación de estos parámetros produce un cambio en las propiedades de las películas[34].

Por otra parte, las películas de AZO depositadas por la técnica de sputtering presentan una orientación preferencial cristalina de la estructura wurzita en la dirección perpendicular a la superficie del sustrato (eje-c de la celda hexagonal). Una resistividad de $10^{-4}\Omega \ cm$ así como una transmitancia óptica del 90% en la región visible. Esta técnica de depósito implica un menor uso de material respecto a otras técnicas, obteniendo muestras con buena estabilidad térmica[35].

2.3. Nanoalambres de ZnO

El crecimiento de nancestructuras 1D en materiales semiconductores normalmente se hace por la técnica VLS (vapor-líquido-sólido), obteniendo nancealambres con una punta metálica del elemento catalizador. El catalizador metálico puede elegirse a partir de los diagramas de fases de las mezclas que se forman. Es necesario identificar los metales con los cuales los elementos precursores del nancealambre sean solubles en la fase líquida, con la condición de que no se formen compuestos sólidos más estables que la fase sólida del nancealambre deseado. En la literatura se encuentra reportado que, para llevar a cabo el crecimiento de nancealambres de ZnO mediante este proceso, el catalizador más empleado es el Au[36].



Figura 14. (a) Nanoalambres de ZnO utilizando oro como catalizador. (b) Imagen ampliada de los nanoalambres ZnO donde se muestran las partículas de oro en las puntas de los nanoalambres[23].

En la Figura 14, se muestra una imagen de SEM de nanoalambres obtenidos utilizando Au como catalizador sobre un sustrato de alúmina policristalina. Los nanoalambres no muestran una alineación ni dirección preferencial de crecimiento, pero sus diámetros y sus longitudes son uniformes, pues estos parámetros están determinados por el tamaño de las gotas de catalizadoras de Au. Las partículas de Au se encuentran en las puntas de los nanoalambres, como se muestra en la Figura 14b. Estos NWs crecieron en la dirección [001] y sus superficies laterales se encuentran contenidas por la familia de planos $\{2\overline{10}\}$ [23].

Se ha encontrado que el Sn puede también funcionar como un catalizador eficiente en el crecimiento de nanoalambres de ZnO. Aprovechando el crecimiento epitaxial de los nanoalambres sobre un sustrato cristalino con determinada orientación, se han obtenido nanoalambres alineados en distintas direcciones[37]. Los nanoalambres se alinean debido a que tienden a tomar la menor desalineación con respecto al sustrato, reduciendo así la energía de interacción en la interfase.

Para llevar a cabo el crecimiento epitaxial del material deseado, es necesario considerar la estructura cristalográfica, así como la naturaleza de la superficie del sustrato a emplear. Por ejemplo, los nanoalambres crecidos sobre sustratos cristalinos de ZnO con cara terminal Zn (001) son distintos de los que se crecen sobre sustratos de ZnO con cara terminal O ($00\overline{1}$), utilizando en ambos casos el mismo catalizador [23]. Otro de los aspectos que afecta la morfología de crecimiento de los nanoalambres de ZnO es la forma geométrica del sustrato.

2.4. Aplicaciones

Debido a las altas relaciones de aspecto, grandes áreas superficiales y el confinamiento estructural en las dimensiones radiales, las estructuras 1D han demostrado tener propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y químicas novedosas. Tales propiedades sugieren una aplicación directa en nanodispositivos.

2.4.1. Nanosensores

El principio fundamental detrás de la tecnología de sensores, se basa en detectar los cambios ocurridos en la proximidad de un material activo. Dichos cambios producen variaciones en las propiedades ópticas y/o eléctricas del medio material activo. En la mayoría de los casos la interacción entre las especies adsorbidas (físicas o químicas) es responsable de estos efectos.
La necesidad de utilizar nanoestructuras 1D como elementos activos en sensores deriva de la necesidad de alcanzar umbrales cada vez más bajos en los niveles de detección. La mayor ventaja de utilizar estas estructuras, se debe al aumento en la sensibilidad de los dispositivos debido a la alta razón superficie-volumen.

Existen dos métodos de detección en sistemas basados en 1D-NS (nanoestructuras unidimensionales) ópticos y eléctricos. Los métodos ópticos utilizan las 1D-NS como marcadores, en esta clase de dispositivos, se utiliza la fluorescencia o la emisión Raman como la señal de detección. Los métodos eléctricos utilizan la respuesta eléctrica de los NWs como señal de detección, el cambio efectivo en la densidad local de carga puede ser determinada por variaciones en la conductividad de los dispositivos utilizados para detectar las especies de interés[38].



Figura 15. Biosensor basado en la respuesta eléctrica de NWs de ZnO funcionalizados con dióxido de silicio [39].

En la Figura 15 se muestra un sistema de nanoalambres de ZnO recubiertos con dióxido de silicio cuya respuesta piezoeléctrica permite detectar inmunoglobulina G con un límite de detección de 5.7 ng/mL.

2.4.2. Implementación en celdas DSSC

Las celdas solares Gractzel también conocidas como celdas solares sensibilizadas por colorante (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC), son celdas que ofrecen simultáneamente flexibilidad y transparencia. Su eficiencia (12,3%[40])es menor a la de las celdas solares de silicio amorfo. No obstante, su costo de producción es mucho menor.

Las celdas DSSC differen de los dispositivos semiconductores convencionales en que el proceso de absorción de la lux y el de transporte de portadores de carga ocurren por separado. Los colorantes sensibilizadores absorben la luz solar y provocan que la energía en la luz induzea una reacción de transferencia de electrones. Es por esto que las celdas DSSC presentan las siguientes ventajas respecto a los dispositivos fotoroltaicos basados en Si:

- Los defectos presentes en los semiconductores no representan un factor de tauta importancia como lo son los defectos presentes en el Si.
- i) La interfaz semiconductor-electrolito es fícil de formar por lo que tienen un bajo costo de producción.
- usinity signors a solution of a chergia de los totones a chergia quintum (iii)

Los primeros estudios que se reportan aobre la sensibilización de semiconductores utilizando colorantes, fueron realizados partiendo de electrodos planos[AU, El problema que presentó esta clase de electrones en el semiconductor adlo sucede en la primera monocapa del material de tal forma, que el aprovechamiento electrónico que se puede tener de esta maneta es aumentar el aprovechamiento electrónico es el compleo de TiO, nanoporese para aumentar el aprovechamiento electrónico es el compleo de TiO, nanoporese de atmentar el aprovechamiento electrónico es el compleo de TiO, nanoporese de aumentar el aprovechamiento electrónico es el compleo de TiO, nanoporese de aumentar el aprovechamiento electrónico es el compleo de TiO, nanoporese de atmentar el aprovechamiento electrónico es el compleo de TiO, nanoporese debido aumentar el aprovechamiento electrónico es el compleo de TiO, nanoporese debido atmentar el aprovechamiento electrónico es el compleo de TiO, nanoporese debido atmentar el aprovechamiento electrónico es el compleo de TiO, nanoporese debido atmentar el aprovechamiento electrónico es el compleo de TiO, nanoporese debido atmentar el aprovechamiento electrónico es el compleo de TiO, nanoporese debido atmentar el aprovechamiento electrónico es el compleo de TiO, nanoporese debido para da e a un fotoanedo nanoporese de TiO, sensibilizados por colorante fue reportada por Gräctival en el año 2003[42].



Figura 16. Diagrama del proceso focoelectrocrúmico de una cerda DSSC.

En la Figura 16, se muestra el proceso fotoelectroquímico en una celda tipo DSSC. Primeramente, se lleva a cabo el proceso de fotoexcitación cuando el

colorante absorbe la luz incidente. Se debe tener en cuenta que las nanoestructuras semiconductores no actúan únicamente como un soporte para el tinte sensibilizador, sino que también tienen la función de actuar como aceptores de electrones y conductores eléctricos.

Después, se produce la inyección de electrones desde el colorante fotoexcitado hacia la banda de conducción de los semiconductores, resultando en un flujo de una corriente a través de la estructura nanocristalina semiconductora hacia el electrodo colector de carga y finalmente hacia el circuito externo. La sustentabilidad de la conversión de la energía luminosa se sostiene en la regeneración del colorante fotoexcitado vía una pareja redox (O/R), que normalmente es I_3 /I⁻ o a través de una donación de electrones desde un semiconductor tipo-p.

En una celda DSSC, el fotoánodo está hecho de un material semiconductor nanoporoso tipo-n sensibilizado por colorante, el cual recibe electrones del colorante foto excitado el cual es oxidado a S+. El colorante neutro (S) puede ser regenerado por una reacción de oxidación (R->O) de las especies redox disueltas en el electrolito. El mediador R será entonces regenerando por la reducción en el cátodo (O->R) por los electrones que circulan a través del circuito externo[10].



Figura 17. Diagrama esquemático de una celda DSSC. (a) Celda tradicional con electrodos mesoroporosos, (b) Celda DSSC con nanoalambres[22].

Además del TiO₂, se han probado otros materiales como electrodos semiconductores tipo n para celdas DSSC, entre los cuales destaca el ZnO[43]. El ZnO presenta un gap y borde de absorción muy parecido al del TiO₂. Además, el tamaño de los cristales es muy similar y en otros casos menores que los de TiO₂ lo que facilita el transporte electrónico en el material.

En el año 2007[44], se reportó la fabricación de una celda tipo DSSC con una estructura ramificada de ZnO NWs, la cual funge como contraelectrodo en el dispositivo.

2.4.3. Aplicaciones láser.

Los nanoalambres con puntas planas (cara (001)) pueden ser aprovechados como cavidades ópticas resonantes para la generación de luz coherente en la nanoescala. Se ha observado una emisión láser en la región UV de nanoalambres de ZnO crecidos sobre sustratos de zafiro por la técnica VLS. Ya que la energía de amarre del excitón es de 60 meV, se sabe que los excitones de ZnO son térmicamente estables a temperatura ambiente[23].

En esta clase de arreglos, uno de los extremos del nanoalambre se encuentra en la interfase epitaxial entre el zafiro y el ZnO, mientras que el otro extremo se **expone al aire. Considerando los índices de refracción del zafiro (1.8), ZnO (2.5)** y aire (1.0), ambos extremos del nanoalambre funcionan como buenos espejos para construir una cavidad óptica. Esta configuración natural de una guía de onda, sugiere una manera simple de fabricar cavidades resonantes a la escala **nan**ométrico, sin la necesidad de un clivado o un ataque químico.



Figura 18. a) Imagen de SEM de nanoalambres alineados sobre sustrato de zafiro, b) diagrama de emisión de los NWs, c) espectro de emisión de los NWs[45].

Los nanoalambres son excitados con alguna fuente de luz coherente, obteniendo de éstos un pico de emisión en su fotoluminiscencia. En un experimento, Huang y colaboradores[45], la excitación se hizo utilizando el cuarto armónico de un láser Nd:YAG (YAG, itrio-aluminio-granate) a varias intensidades. La emisión de los NWs fue a lo largo del eje longitudinal de las nanoestructuras. La Figura 18 c) muestra el espectro de emisión para distintas intensidades. Cuando la potencia de excitación se encontraba por debajo del umbral, se observó un pico de emisión espontanea con un semiancho de ~17nm. Se atribuye esta emisión espontanea, a la recombinación de excitones a través de un proceso de colisión excitón-excitón, en el cual uno de los dos excitones se recombina radiativamente para emitir un fotón.

Cuando la potencia supera el umbral (~ 40 kWcm⁻²), se muestra un pico estrecho en el espectro de emisión, con un semiacho 50 veces menor al del pico de emisión espontanea. Este pico estrecho sugiere una emisión estimulada.

La intensa señal detectada los extremos de los nanoalambres, demuestra el comportamiento de éstos como guías de onda, así como el confinamiento de los fotones emitidos en una región cónica en la región cercana al extremo de los NWs.

Capitulo III. Técnicas de caracterización

Para hacer la caracterización de las propiedades optoelectrónicas de las películas delgadas y de los nanoalambres de ZnO sintetizados, se utilizaron distintas técnicas. A continuación, se describen brevemente los fundamentos de las técnicas utilizadas, **así** como la información que nos permiten obtener de las muestras.

3.1. Técnicas de caracterización ópticas

3.1.1 Elipsometría de nulidad

La elipsometría es una técnica óptica no invasiva, no destructiva y muy sensible, que permite determinar propiedades ópticas de una superficie en términos de la luz que es reflejada por ésta. El fundamento físico de esta técnica, consiste en medir el cambio relativo en el estado de polarización de la luz (Figura 19), por lo que no depende de la intensidad absoluta, siempre y cuando ésta sea suficiente para realizar la medición.

Cuando una onda plana y monocromática de luz incide de manera oblicua a una superficie, se define el *plano de incidencia* como el plano perpendicular a la superficie que contiene al vector de propagación de la onda \bar{k}_{in} . Perpendicular a este vector, se encuentran los vectores de campo eléctrico (\bar{E}) y magnético (\bar{B}).



Figura 19. Principio general de la elipsometría[46].

Se utiliza el vector de campo eléctrico \overline{E} como aquel que define el estado de polarización de la luz, tal como se muestra en la Figura 19. Es posible

descomponer el vector \overline{E} en dos componentes que sean mutuamente perpendiculares entre sí y simultáneamente perpendiculares al vector \overline{k}_{in} . Una de estas componentes es paralela (π) al plano de incidencia, mientras que la segunda es perpendicular (σ) al plano de incidencia [46].

Que la luz incidente se encuentre linealmente polarizada, implica que las componentes (π, σ) del campo eléctrico se encuentran oscilando con una amplitud y fase mutua, de tal manera que el vector \overline{E} describe una trayectoria en línea recta. Cuando la luz es reflejada, cambia a un estado elípticamente polarizado, es decir, que la amplitud y la fase mutua entre las componentes (π, σ) cambian provocando que el vector \overline{E} describa una trayectoria elíptica.

La forma de la elipse puede ser medida por un detector para su posterior procesamiento por un software. A partir de estos datos se pueden determinar los parámetros de elipsometría Ψ y Δ . Estos parámetros se pueden relacionar con los coeficientes de reflexión de la luz polarizada paralela y perpendicular al plano de incidencia ρ_{π} y ρ_{σ} respectivamente. La razón entre estos dos coeficientes es la ecuación básica de elipsometría.

$$\rho = \frac{\rho_{\pi}}{\rho_{\sigma}} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \tag{2}$$

Es posible encontrar el índice de refracción del material en función de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ .

$$n_{1} = \frac{\left[\sqrt{1 - 4\sin^{2}(\theta_{0})\tan(\Psi)e^{j\Delta} + 2\tan(\Psi)e^{j\Delta} + \tan^{2}(\Psi)e^{j\Delta}}\right]n_{0}\sin(\theta_{0})}{\cos(\theta_{0})[1 + \tan(\Psi)e^{j\Delta}]}$$
(3)

Donde n_1 es el índice de refracción de la película, n_0 el del medio (en este caso aire) y θ_0 el ángulo de incidencia de la luz.

Si la superficie se encuentra cubierta por una película delgada o bien, un conjunto de películas, el sistema óptico completo (las películas y el substrato) es el que produce el cambio en el estado de polarización[47]. Esto hace que sea posible determinar propiedades de la película, en particular su índice de refracción y su espesor.

Para poder determinar el espesor de una película delgada utilizando la técnica de elipsometría, es necesario considerar la parte de la onda que se transmite a través de la película y que posteriormente es reflejada por el sustrato. Si se conocen los índices de refracción tanto de la película como del sustrato, es posible determinar el grosor de la película por esta técnica. Un modelo simplificado se muestra en la Figura 20.



Figura 20. Determinación del espesor de una película delgada por la técnica de elipsometría.[46]

3.1.2 Espectrofotometría UV-visible

La espectrofotometría UV-Visible es una técnica basada en la absorción de la radiación ultravioleta y visible por parte de las moléculas de un material. Esta absorción provoca transiciones electrónicas desde orbitales moleculares de menor energía a los de mayor energía. En el caso de materiales semiconductores, estos niveles corresponden a estados en la banda de valencia (BV) y estados en la banda de conducción (BC). La variación de la longitud de onda (y por tanto de la energía) incidente provoca transiciones entre diferentes estados.

Esta técnica es muy utilizada para determinar el "gap óptico" de materiales semiconductores, que en el caso de los materiales de "gap" directo (Figura 21) corresponde a la diferencia entre el mínimo de la BC y el máximo de la BV[48]. En el caso de los materiales amorfos, existen estados localizados (producidos por el desorden que presenta la red atómica) entre la banda de conducción y la banda de valencia, por lo que es complicado llevar a cabo la determinación exacta del gap óptico. No obstante, existen diferentes modelos que se emplean para determinar esta brecha, uno de los más utilizados (debido a que presenta una muy buena aproximación en la determinación del gap) es el modelo de Tauc [49].

Modelo de Tauc

El modelo de Tauc asume que las reglas de selección se relajan en un semiconductor amorfo, de tal manera que las densidades de estados en las bandas se aproximan como funciones parabólicas de la energía [49].



Figura 21. Diagrama de bandas para un material de gap directo y de gap indirecto.

La teoría sobre la absorción óptica proporciona la relación entre los coeficientes de absorción (α), y la energía del fotón, ($E = h\nu$), para transiciones directas o indirectas, permitidas o prohibidas.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_a) \tag{4}$$

En la expresión (4) h es la constante de Planck, v la frecuencia del fotón, α el coeficiente de absorción, E_g la energía del gap óptico y A una constante de proporcionalidad. El número n en el exponente, se toma considerando la naturaleza de la transición. Para el caso del ZnO tenemos una transición directa permitida por lo que n=1/2.

Es posible determinar el gap de un semiconductor utilizando la relación (4) cuando la parte lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs $h\nu$ es extrapolada para interceptar el eje de la energía en $\alpha = 0$. El coeficiente de absorción se obtiene a partir de la ecuación de Beer-Lambert;

$$I = I_0 e^{\alpha d} \tag{5}$$

Donde I_0 es la transmitancia incidente, I es la transmitancia a cierta longitud de onda, α el coeficiente de absorción y d es el espesor de la película. Despejando α de la ecuación anterior y dejándola en función de los otros parámetros cuantificables, se obtiene la siguiente expresión.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \tag{6}$$

Las unidades de α son expresadas en cm⁻¹, este valor de α es empleado para la realización de una gráfica $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs $h\nu$. En la región de máxima absorción de esta gráfica, es posible hacer un ajuste lineal obteniendo una ecuación de la forma y = mx + b, de donde se obtiene que la energía del band gap está dada por;

$$E_g = -\frac{b}{m} \tag{7}$$

3.1.3. Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

Los fenómenos en los cuales se involucra la absorción de energía y su posterior emisión en forma de luz se catalogan bajo el término general de luminiscencia. Cuando la excitación es generada por la absorción de fotones el proceso se conoce como fotoluminiscencia. El fenómeno de fotoluminiscencia puede presentarse en materiales en distintas escalas, en el caso de materiales inorgánicos en bulto presentan principalmente fenómenos de fosforescencia, mientras que las moléculas de colorantes y materiales nanoestructurados pueden presentar tanto fosforescencia como fluorescencia [50].

La generación de los fotones que se me emiten está fuertemente ligada con los mecanismos de relajación electrónica del material de estudio. Teniendo en cuenta que el ZnO es un semiconductor de gap directo, la explicación más simple de su luminiscencia puede darse en términos de su estructura de bandas por el mecanismo que se muestra en la Figura 22.



Figura 22. Proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de brecha directa [51].

Los fotones de excitación provienen de una fuente luminosa, normalmente un láser. Esto produce que se inyecten electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Para que este proceso pueda ocurrir, la energía de los fotones que inciden debe ser mayor al gap (E_g) del semiconductor. Los electrones son excitados y trasladados a un estado de mayor energía en la banda de conducción para después perder esa energía en un proceso de emisión de fotones de determinada energía y momento. El proceso se interrumpe hasta que los electrones alcanzan el mínimo en de la banda de conducción (BC). En el caso de los huecos, se lleva a cabo el proceso inverso en la banda de valencia (BV).

Los electrones solo pueden pasar de la BC a la BV emitiendo fotones cuando existen estados desocupados en la banda de valencia. Sin embargo el proceso de recombinación de electrones y huecos puede involucrar también estados discretos en medio de la brecha prohibida inducidos por defectos y/o la emisión de fotones o electrones Auger[52].

El dispositivo que se utilizó para medir la fotoluminiscencia de las muestras obtenidas, está esquematizado en la Figura 23. Se hace incidir luz procedente de un láser a la muestra como fuente de excitación a través de un sistema óptico. Como se mencionó anteriormente, la energía del láser es tal que permite la emisión de fotones por fotoluminiscencia. Los fotones emitidos por la muestra son de menor energía y poco coherentes, una parte de esta luz emitida se enfoca con un sistema de lentes a la entrada de un monocromador y, posteriormente, a un fotomultiplicador. El espectro de emisión se registra midiendo la intensidad de la luz emitida para cada longitud de onda incidente.



Figura 23. Equipo de medición de fotoluminiscencia.

3.2. Técnicas de caracterización morfológica

3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización no destructiva que permite determinar los compuestos que conforman a una muestra, **así** como la estructura cristalina de los mismos. El fenómeno de difracción de rayos X en una muestra monocristalina (método de difracción de Laue) se ilustra en la Figura 24.



Figura 24. Principio de difracción de rayos X [53].

Los rayos X se producen cuando electrones de gran energía cinética impactan contra un blanco metálico, normalmente Cu. Cuando los electrones impactan con los átomos del blanco metálico, se producen dos fenómenos; (1) Un efecto de radiación de fondo conocido como efecto Bremsstrahlung, en el cual los electrones pierden su energía cinética en forma de fotones de manera gradual (debido a colisiones con la red de átomos metálicos). (2) Electrones con la energía precisa detonan transiciones electrónicas en los orbitales de los átomos de Cu, produciendo dos picos de radiación característicos $K_{\alpha} \ge K_{\beta}$.

Posteriormente se coloca una pantalla de plomo con una pequeña abertura, de tal manera que los rayos X estén colimados. Al incidir sobre la muestra este rayo incidente es difractado por los distintos planos cristalográficos presentes en la muestra.

El difractómetro de rayos X (Figura 25) es un aparato que se utiliza para determinar los ángulos en los cuales se produce la difracción para muestras que se encuentren pulverizadas o para películas delgadas (modo haz rasante). La muestra S se coloca en un plato capaz de rotar sobre el eje O. El rayo X es producido en el punto T y las intensidades de los rayos difractados son medidas por un contador C (Figura 25).



Figura 25. Difractómetro de rayos X [53].

La ecuación que relaciona los ángulos en los cuales se produce la difracción, la distancia entre una familia de planos cristalográficos y la longitud de onda de los rayos X incidentes se conoce como ecuación de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \tag{8}$$

Donde los subíndices h, k, l son los índices cristalográficos de la familia de planos que genera la difracción en el ángulo θ .

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y la caracterización de superficies heterogéneas de materiales orgánicos e inorgánicos a una escala local. En este instrumento el área a ser analizada es irradiada con un rayo de electrones finamente enfocado. El tipo de señales que se producen cuando los electrones impactan con la superficie de la muestra incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos X característicos y fotones de distintas energías. Estas señales pueden utilizarse para determinar varias características de la muestra (composición, topografía superficial, cristalografía, etc).

Un microscopio electrónico de barrido puede ser separado funcionalmente en tres subsistemas (Figura 26):



Figura 26. Diagrama microscopio electrónico de barrido (SEM)[54].

• Generación y enfoque del haz de electrones:

La columna del microscopio consiste de un cañón de electrones y dos o más lentes electrónicas, operando en vacío. La pistola de electrones produce electrones libres que son acelerados con una diferencia de potencial de 1-40KeV. El diámetro de este rayo de electrones es muy grande para producir imágenes nítidas con grandes amplificaciones. Las lentes electrónicas son utilizadas para reducir el diámetro del haz y enfocarlo en la muestra en la muestra. Una vez enfocado, el diámetro del haz una vez que se encuentra enfocado es de menos de 10nm.

Barrido de la superficie con el sistema de deflexión:

Para producir el contraste de la imagen, debe medirse la intensidad de la interacción rayo-muestra en todos los puntos de la superficie. El sistema de deflexión consta de dos pares de bobinas deflectoras electromagnéticas. La función del sistema de deflexión es hacer que el haz haga un barrido a lo largo de una serie de líneas para tener una mapeo de la superficie.

• Detectores de electrones que colectan la señal:

Dependiendo de la información que se desee recolectar se emplean diferentes tipos de detectores. En el microscopio electrónico de barrido (SEM), la señal de mayor interés son los electrones secundarios y los retrodispersados, ya que estos dependen en gran medida de la topografía de la superficie cuando el rayo de electrones hace un barrido sobre la muestra. La emisión de electrones secundarios se encuentra confinada a un volumen cerca del punto donde impacta el haz, permitiendo la obtención de imágenes de alta resolución, pudiendo obtener imágenes de hasta 2 hasta 5nm en equipos comerciales[54].

Otra característica importante del SEM es la apariencia tridimensional de la imagen que se obtiene, que es resultado directo de la profundidad del campo, así como del efecto de sombra que provoca el contraste de los electrones secundarios (SEI, second electron imaging) y retrodispersados (LABe, low angle backscatter).

3.2.3. Espectroscopía de energía dispersa (EDS)

El espectrómetro de energía dispersa es un instrumento (usualmente es uno de los detectores con los que cuentan los equipos de microscopia electrónica) que detecta la emisión de rayos X característicos producidos en la muestra, al incidir sobre ella un haz de electrones. Este equipo se forma parte de los detectores con los que cuentan los sistemas de microscopia electrónica. Este proceso ocurre cuando los electrones que inciden portan la energía necesaria para detonar transiciones electrónicas en las órbitas de los átomos con los que impacta. Los electrones de las órbitas más bajas son excitados a órbitas de mayor energía. El decaimiento posterior del electrón excitado al orbital de menor energía provoca que se produzca una liberación de energía en forma de fotones de longitud de onda de rayos X. Ya que esta radiación es característica del material que es excitado, los sistemas de EDS ofrecen una manera rápida de evaluar los constituyentes químicos de una muestra.

Comúnmente, estos instrumentos se encuentran incorporados en los sistemas de microscopía electrónica (SEM, TEM). Concentraciones en masa superiores al 10% pueden ser identificadas en tan solo 10s, mientras que un tiempo de 100 s es suficiente para la detección de concentraciones en masa del orden del 1%[54].

La principal ventaja de esta técnica es que no es destructiva y que la preparación de la muestra es mínima. Existen dos posibles tipos de análisis por EDS:

 Por dispersión de longitudes de onda: la discriminación de los rayos X emitidos se hace por la difracción en una serie de cristales analizadores. La ventaja es que se consiguen límites de detección más bajos con la condición de que el análisis elemental es de un solo elemento a la vez.

 Por dispersión de energía: la discriminación de los rayos X emitidos se hace de manera electrónica. La principal ventaja es que se obtiene de manera simultánea todo el espectro de los elementos que conforman la muestra con la desventaja de que los límites de detección disminuyen.

3.3. Técnicas de caracterización eléctrica

3.3.1. Cuatro puntas

Un equipo de cuatro puntas es un aparato simple para medir la resistividad de materiales semiconductores tanto en bulto como en película delgada. Haciendo pasar una corriente a través de las dos puntas externas y midiendo el voltaje inducido entre las dos puntas internas, se puede calcular la resistividad de la muestra.



Figura 27. Equipo de medición por cuatro puntas [55].

Para el caso en el que la simetría del dispositivo de cuatro puntas sea la que se muestra en la Figura 27, la resistividad de la muestra $[\Omega/\Box]$ (Ohms por cuadro) estará dada en términos de la corriente suministrada, el voltaje y el espesor de la película t por[56]:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} t = 4.523 t \left(\frac{V}{I}\right) \tag{9}$$

En la expresión (9) el espesor t de la película debe estar expresado en cm. Como se muestra en la Figura 27 las puntas se encuentran equidistantes entre sí a una distancia s.

Capitulo IV. Metodología experimental

4.1. Depósito de la capa semilla

Como ya se mencionó anteriormente, uno de los objetivos de este trabajo fue hacer la comparación entre las características ópticas, eléctricas y morfológicas de los nanoalambres crecidos sobre dos tipos distintos de capas semilla. Las capas semillas sobre las cuales se crecieron los NWs de ZnO fueron películas delgadas de óxido de zinc dopadas con aluminio (ZnO:Al). Las capas semillas fueron depositadas empleando dos técnicas distintas. Las primeras fueron depositadas por la técnica de depósito químico en fase vapor (CVD) de rocío pirolítico ultrasónico (RPU) y las segundas por la técnica física en fase vapor (PVD) de sputtering (Espurreo). Se buscó que estas películas cumpliesen con las características de un TCO, por lo que debían de ser altamente transparentes al espectro visible y presentar baja resistividad eléctrica.

Se depositaron las películas sobre sustratos de silicio de baja resistividad (con orientación [100]) y de cuarzo, de aproximadamente 1cm^2 de área. La limpieza de los sustratos consistía en una serie de baños en un sonicador utilizando distintos reactivos. La secuencia de limpieza se muestra en la Tabla 1 para cada uno de los sustratos utilizados.

Entre cada uno de estos baños, los sustratos eran secados utilizando aire comprimido en el caso de los sustratos de cuarzo y nitrógeno presurizado en el caso de los sustratos de silicio. Como se muestra en la Tabla 1, el proceso de limpieza para los sustratos de silicio es más largo que el empleado para los sustratos de cuarzo. Esto se hace debido a que es necesario quitar las capas cristalinas más superficiales en el caso de las obleas de silicio con el fin de poder obtener un acabado de espejo y con ello la orientación cristalina señalada por el fabricante de la oblea. La limpieza de los sustratos fue la misma para las dos técnicas de depósito utilizadas.

Es necesario hacer el depósito de las películas sobre dos tipos distintos de sustratos ya que algunas de las pruebas de caracterización requieren que la muestra sea transparente a la luz visible (en este caso las películas depositadas sobre cuarzo) mientras que en otros casos es conveniente que los depósitos se hagan sobre la oblea semiconductora de silicio.

Procedimiento	Silicio	Sonicador	Cuarzo	Sonicador
1º baño	Agua y	*	Solución de ácido	5min
	Jabón		nítrico al 1%	
2º baño	Agua	*	Acetona	5min
	desionizada			
3° baño	Tricloro	5min	Alcohol	5min
	etileno		isopropílico	
4º baño	Agua	5min	Agua desionizada	5min
	desionizada			
5° baño	Acetona	5min	Agua desionizada	*
6° baño	Alcohol	5min	*	*
	isopropílico			
7° baño	Solución	30 s	*	*
	Р			
8° baño	Agua	*	*	*
	desionizada			
9° baño	Alcohol	*	*	*
	isopropílico			

Tabla 1. Limpieza de los sustratos (* señala que no se hacia baño ultrasónico en ese paso).

4.1.1. Rocío pirolítico ultrasónico (RPU)

Se utilizó una solución precursora con una concentración 0.1M de sales de acetato de zinc di-hidratado (C₄H₁₀O₆Zn*2H₂O) como precursor del Zn y 4.45% de contenido atómico de acetilacetonato de aluminio (Al(C₅H₇O₂)₃) como fuente de material dopante (en este caso el Al). Se preparaban 100 ml de solución utilizando 84.6% de metanol y 15.4% de agua destilada, se agregaban además 0.5ml de ácido acético para ayudar en la solubilidad de las especies y con ello mejorar la transparencia de la misma. La solución precursora era agitada durante una hora a temperatura ambiente usando un agitador magnético. Estas condiciones de preparación de la solución precursora fueron determinadas por el Ing. Amauri Serrano en su tesis de licenciatura[57], y aseguran la obtención de una película que cumpla con las características de un TCO con una conductividad del orden de $4x10^{2}\Omega$ cm.

Un diagrama esquemático del dispositivo experimental se muestra en la Figura 28. Los depósitos se hicieron a una temperatura de (475±3) °C con una duración de 17 min. Se empleó aire comprimido tanto como gas de empuje y como director, los flujos fueron de (2.563±0.0257) l/min y (0.642±0.0257) l/min respectivamente.

Se colocaban los sustratos sobre una tina de hierro con estaño fundido cuya temperatura era regulada utilizando una serie de resistencias, un termopar y un controlador. Para evitar que restos de estaño se pegaran a los substratos, la cara que entraba en contacto con el estaño se recubría con una capa de grafito.



Figura 28. Esquema del dispositivo experimental. 1- Embudo de extracción. 2- Campana nebulizadora. 3- Nebulizador. 4- Gas de empuje. 5- Gas director. 6- Campana de síntesis. 7- Soporte de substrato. 8-Horno.

Durante cada depósito se colocaba un sustrato de cuarzo y uno de silicio de tal manera que la película depositada sobre ambos sustratos fuese la misma y así poder caracterizar esta última por todas las técnicas disponibles. El resumen de las condiciones de depósito se muestra en la Tabla 2.

Temperatura	Tiempo de	Solvente	Masas pesadas	Flujos
de depósito	depósito		de precursores	
$(475\pm3)^{a}C$	$17 \ \mathrm{minutos}$	Agua	Acetato de Zn	Empuje
		(15.4±0.02)ml	dihidratado	(2.563 ± 0.0257)
		Metanol	(2.192 ± 0.002) g	l/min
		(84.6±0.02) ml		
		Ácido acético	Acetilacetonato	Director
		(0.5±0.02)ml	de Al	(0.642 ± 0.0257)
			(0.148 ± 0.002) g	l/min

Tabla 2. Condiciones de depósito rocío pirolítico ultrasónico.

4.1.2. Sputtering

El equipo que se empleó para depositar las películas delgadas AZO por la técnica de sputtering fue un RF magnetrón sputtering (Figura 29), el equipo es

de manufactura nacional por la compañía Intercovamex y puede operar tanto como equipo de evaporación como de sputtering. Antes de comenzar el depósito es necesario limpiar la cámara utilizando gasa y acetona, para remover así los residuos de depósitos anteriores.



Figura 29. Equipo de Sputtering IIM.

Para obtener la presión de vacío necesaria para el depósito se utilizaban dos bombas de vacío, una mecánica y otra turbo. La bomba mecánica nos permitía alcanzar un vacío del orden de 10^{-2} Torr. Después de esto, la bomba turbomolecular entraba en funcionamiento, permitiendo alcanzar un vacío del orden de 10^{-5} Torr. La presión base que se manejó en todos los depósitos fue de $(7.5\pm0.38)\times10^{-5}$ Torr.

Todos los depósitos se hicieron utilizando como gas de trabajo Ar de alta pureza. Al introducir el gas a la cámara la presión aumentaba a $(9.0\pm0.45)\times10^{-3}$ Torr (presión de trabajo), generando una atmosfera de Ar. Con estas condiciones estables, se encendía la fuente de alimentación del magnetrón aumentando la potencia gradualmente hasta alcanzar los (40 ± 0.8) W. Haciendo esto, se formaba el plasma y empezaba el proceso de espurreo en el blanco de AZO utilizado.

Gas de trabajo	Ar	Tiempo deposito	1 hora
Potencia	(40±0.8)W	Temperatura	Ambiente
Presión de trabajo	(9.0±0.45)x10 ⁻³ Torr	Presión base	(7.5 ± 0.38) x10 ⁻⁵ Torr
Blanco	AZO	Espurreo de	$5 \min$
		limpieza	

Tabla 3. Condiciones de depósito sputtering película de AZO.

Era necesario hacer un espurreo de limpieza de 5 min sobre el blanco, con el fin de limpiar de impurezas su superficie. Una vez pasado este tiempo, se abría el shutter del sistema y se comenzaba a tomar el tiempo de depósito de la muestra. El resumen de las condiciones de depósito se muestra en la Tabla 3.

4.2. Depósito del catalizador

Ya que la técnica VLS requiere que se deposite una película delgada de un metal que desempeñe el papel de catalizador en el proceso de crecimiento, fue necesario depositar una película delgada metálica sobre las capas semillas de AZO.

Posterior a la síntesis y caracterización de las capas semilla, se depositaron películas delgadas de Au sobre las películas de AZO obtenidas por las técnicas de RPU y sputtering.

Para depositar el Au, se empleó un equipo de DC sputtering Cressington 108 (Figura 30). Con este equipo se alcanzaba una presión de $(3.75\pm0.11) \times 10^{-2}$ Torr como presión base para posteriormente introducir Ar como gas de trabajo hasta tener una presión de $(7.50\pm0.22)\times10^{-2}$ Torr. El plasma se generaba utilizando (20 ± 0.4) mA de corriente directa.



Figura 30. Equipo DC sputtering del laboratorio MAVER (materiales avanzados para energías renovables) utilizado para depositar el catalizador de Au en las películas AZO.

El sistema tiene implementado un sensor capaz de determinar el grosor de la película depositada. En este caso el depósito tenía una duración de 20 s obtenido una película de Au de (4 ± 0.1) nm.

Tabla 4. Condiciones de depósito sputtering catalizador Au.

Gas de trabajo	Ar	Tiempo deposito	20 s
Corriente	(20±0.4) mA	Temperatura	Ambiente
Presión de trabajo	(7.50 ± 0.22) x10 ⁻² Torr	Presión base	$(3.75\pm0.11) \text{ x}10^{-2} \text{ Torr}$
Blanco		Au	

4.3. Crecimiento VLS de los NWs

Para llevar a cabo el crecimiento VLS de los NWs de ZnO es necesario que tener una temperatura necesaria para que el compuesto pase a una fase gaseosa para su posterior incorporación en las nanogotas de Au que se forman en la superficie de las capas semilla. La temperatura a la el ZnO pasa a la fase gaseosa es 1975°C[3]. Ya que no es posible alcanzar estas temperaturas con el horno de alta temperatura del laboratorio, se hacía una mezcla de polvos ZnO+grafito en una relación 1:1 para producir una reducción carbotérmica y así alcanzar el punto de evaporación de la mezcla a tan solo 900°C.

En la mezcla precursora ZnO+grafito, se pesaban (100 ± 0.002) mg de ZnO y (100 ± 0.002) mg de grafito. La incorporación de estos componentes se hacía en un mortero de ágata agregando (0.1 ± 0.02) ml de isopropanol como solvente. Cuando el alcohol se evapora se obtenía una mezcla homogénea ZnO+grafito. Posteriormente, se realizaba el tratamiento térmico en un horno de alta temperatura. El horno constaba de un tubo de cuarzo dentro del cual se introducían dos naves de cuarzo. Una de estas llevaba las muestras capas semilla AZO sobre las que crecerían los NWs, mientras que la otra que llevaba la mezcla de los precursores.



Figura 31. Diagrama del horno de alta temperatura utilizado en el crecimiento VLS.

Uno de los extremos del tubo de cuarzo es conectado a una entrada de gas Ar y el otro extremo a una trampa de agua que permite recolectar los residuos gaseosos del crecimiento. Se colocaban las naves de cuarzo de tal manera que el vapor de la mezcla sea llevado hacia las muestras por el flujo del gas tal como se muestra en la Figura 31.

Antes de encender el horno, se requiere purgar el sistema para obtener una **atmósfera** inerte de Ar. Una vez con la atmósfera de Ar se enciende el horno hasta alcanzar los 900°C, llegado este punto se introduce un flujo de Ar de (3.33±0.83) l/min en el tubo para que se inicie el mecanismo VLS. El tiempo de crecimiento fue el parámetro que se **varió** en el crecimiento de los nanoalambres.

4.3. Especificaciones de caracterización de las muestras

i) XRD

Se utilizó un difractómetro Rigaku Ultima IV con un módulo de haz rasante para obtener los espectros de difracción de rayos X de las muestras depositadas sobre Si. El equipo utiliza un ánodo de Cu para la producción de rayos X, por lo que la longitud de onda con la que se trabajaba era $\lambda = 1.5418 \,\dot{A}$. Se hicieron barridos desde un ángulo $2\theta = 25^{\circ}$ hasta $2\theta = 65^{\circ}$ a una velocidad de 1º/min.

ii) SEM

Para obtener imágenes de SEM de las muestras se utilizó el microscopio electrónico JEOL 7600 con los detectores SEI y LABe. Las imágenes se tomaron con electrones con 10.0KeV de energía, permitiendo obtener ampliaciones desde los 100 000x, hasta los 10 000x.

iii) EDS

Durante las mismas sesiones en las que tomaban las imágenes de SEM, se hacían los análisis de composición química (EDS) de las muestras depositadas.

iv) Elipsometría de nulidad

Se utilizó el elipsómetro Gaertner L117F, para determinaron los índices de refracción y el grosor aproximado de las películas AZO depositas por ambas técnicas sobre sustratos de Si. El equipo emplea un láser He-Ne (632.8 nm, 1mW) como fuente de luz linealmente polarizada y dos polarizadores para medir el cambio en el estado de polarización de la luz al reflejarse.

v) UV-Vis

Para obtener los espectros de transmitancia de las películas de AZO depositadas sobre sustratos de cuarzo, se utilizó un equipo UV-Vis Filmetrics F10-RT-UV. El equipo utiliza una lámpara espectral de halógeno y otra de deuterio como fuentes de excitación luminosa en todas las longitudes de onda del espectro visible y de una serie de detectores para medir la respuesta óptica del material.

vi) Fotoluminiscencia

Se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia excitando las muestras con un láser de He-Cd Kimmon KR1801C (325.0 nm, 20 mW) a temperatura ambiente. Para poder hacer la discriminación del espectro de emisión en función de la longitud de onda se utilizó un monocromador de doble camino óptico Spectra Pro 2500i, el cual se operaba con voltajes entre 600 y 900V.

vii) Cuatro puntas

El equipo de cuatro puntas empleado para determinar la resistividad laminar de las muestras depositadas opera con una fuente de corriente KEITHLEY 228 y un electrómetro KEITHLEY 617.

Capítulo V. Análisis y discusión de resultados

Una vez que se pudo asegurar la reproducibilidad de las películas obtenidas por las dos técnicas de depósito, se depositaron un total de 18 películas delgadas tanto en sustratos de cuarzo como en silicio por cada técnica empleada. Posteriormente a su caracterización, a todas estas películas se les depositó una capa de oro para ser utilizadas como capas semilla en el proceso VLS para el crecimiento de NWs.

Ya que el tiempo de crecimiento de los NWs fue el parámetro que se varió en este trabajo, la caracterización se agrupa en términos de este parámetro. Las muestras (A1, B1) se refieren a las que posteriormente tuvieron crecimientos VLS de 60 minutos (A; películas depositadas por sputtering, B; películas depositadas por RPU) mientras que las muestras (A2, B2) y (A3, B3) se refieren a las 45 y 30 minutos respectivamente (Tabla 5). Los resultados que se muestran a continuación son en algunos casos los valores promedios correspondientes a las seis muestras respectivas.

Tabla 5. Clasificación de las muestras en términos del tiempo de crecimiento y la técnica de depósito de la capa semilla.

Tiempo (min)	60	45	30
RPU	B1	B2	B3
Sputtering	A1	A2	A3

Recordando que las condiciones de depósito de las capas semilla tanto por RPU como por sputtering fueron las mismas.

5.1. Capas semilla depositadas por rocío pirolítico

Caracterización estructural

i) XRD

En la Figura 32 se muestran los difractogramas obtenidos para las películas de AZO depositadas por la técnica rocío pirolítico ultrasónico. Se puede ver que los picos de difracción de las muestras obtenidas por esta técnica son definidos y estrechos, cosa que se asocia con que el material depositado se encuentra en un estado cristalino.

Comparando los ángulos 2θ donde se encuentran los picos del difractograma con la base de compuestos cristalinos inorgánicos (COD) utilizando el programa Match, es posible determinar las fases cristalinas presentes en la muestra. Se hizo también la indexación de Miller de los planos cristalográficos que producen la difracción en los ángulos 2θ .



Figura 32. Difractogramas de rayos X de las muestras depositadas por RPU.

Con el análisis hecho con Match, tenemos que el compuesto presente en las muestras es el ZnO en su fase cristalina wurzita (96-230-0115), sin embargo los planos de crecimiento dominantes varían en las muestras depositadas como se observa en la Figura 32 al ver que el pico de mayor intensidad no corresponde siempre a la misma familia de planos.

Con esta información también se pudo calcular el tamaño **de** cristalita utilizando un análisis de Scherrer a través de la siguiente ecuación.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta\cos(\theta)} \tag{9}$$

Donde τ es el tamaño promedio de cristalita, λ la longitud de onda de los rayos X empleados, K=0.9 el factor de forma, β el semiancho del pico de difracción a analizar y θ el ángulo de Bragg.

En este caso los difractogramas se obtuvieron utilizando una lámpara de Cu por lo que $\lambda = 1.5418 \,\dot{A}$, los semianchos de los picos principales fueron proporcionados también por el programa Match!. Los resultados de los tamaños de cristalita calculados usando el semiancho del pico principal se muestran en la Tabla 6.

Muestra	Tamaño de cristalita (nm)	$\mathrm{FWHM}(^{\circ})$
B1	21	0.36
B2	17	0.44
B3	19	0.40

Tabla 6. Tamaño de cristalita calculado para las muestras depositadas por RPU.

ii) SEM

Se tomaron imágenes de SEM en vista superior con el fin de poder observar la morfología de las muestras depositadas. En la Figura 33 se muestran imágenes representativas de las películas depositadas por la técnica de RPU con una magnificación de 100 000x. Ya que las muestras caracterizadas se utilizarían posteriormente para el crecimiento de NWs, no se les hizo el clivado necesario para obtener imágenes de microscopia en corte transversal.



Figura 33. Imágenes de SEM (SEI) de películas depositadas por RPU.

Las imágenes de las tres películas que se muestran en la Figura 33 corresponden a imágenes tomadas utilizando el detector de electrones secundario (SEI), con las que nos es posible observar la morfología de la superficie obtenida. Podemos ver que las imágenes son similares entre sí, donde podemos ver que la superficie se conforma de granos bien definidos de tamaños similares entre sí (100 nm aproximadamente). Ya que las imágenes presentan en mismo contraste a lo largo de toda la muestra, se esperaría que la superficie de la muestra, aunque a simple vista irregular, no presentase una variación abrupta en su rugosidad. Para poder corroborar esta afirmación, **sería** necesario hacer los estudios de AFM correspondientes, cosa que en este trabajo no se hizo.

Las muestras presentan estructuras con formas de plaqueta característicos de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Dichas plaquetas presentan bordes y aristas rectas características de estructuras cristalinas, hecho que es congruente con los resultados obtenidos de XRD.

iii) EDS

Utilizando los detectores del sistema de microscopía electrónica de barrido se hizo un examen de composición química (EDS) de las muestras depositadas, los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Composición química de las muestras depositadas por RPU determinadas por la técnica EDS.

% Atómico				
Muestra	Zn	0	Al	
B1	50.3 ± 0.9	48.8 ± 0.3	0.9 ± 0.3	
B2	48.6 ± 1.1	50.6±0.6	0.8 ± 0.2	
B3	49.7 ± 0.7	49.6 ± 0.8	0.7 ± 0.2	

En esta tabla se puede observar que el dopaje de Al de las muestras varia ligeramente. Haciendo la correlación de estos resultados con los difractogramas obtenidos por XRD, tenemos que las mayores concentraciones de Al en las muestras favorecen el crecimiento de las películas con una orientación cristalina (101), mientras que en las películas con menos Al el pico dominante corresponde al (002).

Al tener los iones de Al³⁺ (0.54Å) un radio iónico menor que los iones de Zn²⁺ (0.74Å), se tiene que cuanto más aluminio se incorpore en la película, mayor será la distorsión estructural. Por lo cual, el crecimiento preferencial en la dirección (002) para bajas concentraciones de Al puede atribuirse a la incorporación sustitucional de los iones Al³⁺ en los sitios de la red de los iones Zn²⁺. A altas concentraciones de Al, los iones de Al³⁺ empiezan a ocupar sitios intersticiales en adición a los sitios sustitucionales afectando la estructura de la película. Se espera que la distinta orientación cristalográfica de los sustratos tenga un efecto epitaxial al momento de hacer el crecimiento VLS de los nanoalambres.

Caracterización óptica

iv) Elipsometría de nulidad

Se determinaron los índices de refracción de las películas depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico utilizando la técnica de elipsometría de nulidad. Los resultados obtenidos junto con sus incertidumbres se muestran en la Tabla 8.

Muestra	n	δn	Promedio
B1	1.90	0.08	
B2	1.91	0.07	1.91
B3	1.93	0.08	

Tabla 8. Índices de refracción de las películas de AZO depositadas por RPU.

Podemos ver que las películas presentan una incertidumbre considerable, esto se debe a que las películas depositadas por esta técnica son poco homogéneas presentando zonas de distintas coloraciones, como se muestra en la Figura 34. Las distintas coloraciones de la película se atribuyen a diferencias en el espesor de ésta (Tabla 9). Se tenía entonces que el índice de refracción presentaba ciertas variaciones de pendiendo de la zona de la película sobre la cual se hiciera incidir el láser.



Figura 34. Películas delgadas de AZO depositadas sobre sustratos de silicio utilizando la técnica RPU.

Podemos ver que los resultados que se obtienen para el índice de refracción se encuentran cerca del rango 1.8 y 1.9 que se reporta en la literatura[58]. Sin embargo, debido a que la aplicación inmediata de nuestras películas delgadas de AZO es su implementación como un material ventana en celdas solares, lo más conveniente sería que el valor del índice de refracción se encontrase más cerca del valor calculado de manera teórica para el AZO (2.29). El acercarse más al valor no solo implicaría tener una película más densa y compacta, sino que también se minimizaría la interferencia reflejada en las interfaces vidrio $(n\sim1.5)/AZO/Si(n\sim3.5)$.

Con esta técnica también se determinaron los espesores aproximados de las películas depositadas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.

Muestra	t[nm]	$\delta t [nm]$	Promedio[nm]
B1	1014	47	
B2	927	131	969
B3	965	184	

Tabla 9. Espesores obtenidos por elipsometría de nulidad para las muestras depositadas por RPU.

v) UV-Vis

Los espectros de transmitancia obtenidos para las muestras depositadas por RPU se muestran en la Figura 35.



Figura 35. Espectros de transmitancia de películas depositadas por RPU.

En estas gráficas se puede observar que las muestras depositadas presentan una alta transmitancia en la región visible del espectro, estando éstas en un rango del 70 al 90 %. Todas ellas presentan también un borde de absorción bien definido aproximadamente en los 380 nm y por consecuencia, se debe tener una brecha prohibida similar en todas las muestras.

Sin embargo, podemos ver que una de las muestras de la serie B3 tiene su borde de absorción desplazado hacia energías más altas. Este desplazamiento es explicado por el efecto Moss-Burstein que señala que el borde se desplaza como resultado de que los estados cercanos a la banda de conducción se encuentran ocupados[59]. Se tiene entonces que la película cuyo borde se encontraba considerablemente desplazado, correspondía a una película con un nivel de dopaje en Al superior a las del resto de la serie.



Figura 36. Desplazamiento en el borde de absorción en una de las muestras depositadas por RPU. Los espectros con una mayor desplazamiento a la región UV presentan un mayor contenido de Al en su estructura.

Finalmente en las gráficas de UV-Vis podemos ver que algunas presentan una mayor cantidad de valles y crestas (en la región visible) respecto a otras. Estos valles y crestas son producto de la luz que sufre reflexiones internas en el material produciendo un fenómeno de interferencia (constructiva y destructiva). Los espectros que presentan más valles y crestas son asociados con películas de mayor grosor, mientras aquellas que presentan menos valles y crestas se asocian a películas más delgadas.

vi) Determinación del gap óptico

La aplicación inmediata de los espectros de transmitancia de las muestras es la determinación del gap óptico del material utilizando el modelo de Tauc. Es necesario calcular el coeficiente de absorción en función de la longitud de onda empleada utilizando la ecuación (6).

Haciendo posteriormente las graficas $(\alpha h\nu)^2 vs h\nu$ y haciendo el ajuste lineal de la forma y = mx + b se obtiene la energía del band gap utilizando la ecuación (7). Un ejemplo del ajuste lineal hecho para determinar el gap en una de las muestras depositadas se muestra en la Figura 37. El tratamiento de datos se hizo utilizando el software Origin 8.



Figura 37. Ajuste lineal en el modelo de Tauc Plot para una de las películas de la serie B1.

El software nos permite tener el error asociado al ajuste lineal hecho por el método de mínimos cuadrados, es por esto que las incertidumbres δ que se muestran en la Tabla 10 están dadas por: $\delta = \sqrt{\Delta^2 + \sigma^2}$ donde Δ es el error asociado al ajuste lineal y σ el error estadístico. Los resultados del band gap se muestran en la Tabla 10. Podemos ver que este gap es cercano al reportado en la literatura para las películas AZO (3.3-3.6 eV) [60].

Muestra	Eg(eV)	$\delta \mathrm{Eg}(\mathrm{eV})$	Promedio(eV)
B1	3.30	0.06	
B2	3.31	0.09	3.30
B3	3.29	0.11	

Tabla 10. Band gap óptico de las películas de AZO depositadas por RPU.

vii) Fotoluminiscencia

En la Figura 38 se muestran los espectros de fotoluminiscencia correspondientes a tres muestras representativas entre las películas depositadas por la técnica de RPU. Ya que la fotoluminiscencia de las muestras es muy pequeña (no se pude percibir a simple vista), fue necesario utilizar un voltaje de 900V en los dinodos del tubo fotomultiplicador que detecta la señal.



Figura 38. Espectros de fotoluminiscencia muestras depositadas por RPU.

En los espectros que se muestran en la Figura 38 se puede ver una intensa emisión en el ultravioleta, en la literatura se asocia este pico a la emisión excitónica del material. Dicha transición queda esquematizada en la Figura 39 . Haciendo el ajuste de este pico principal de emisión usando Fityk se obtuvo la información que se muestra en Tabla 11.



Figura 39. Transición electrónica asociada a la emisión exitónica característica del ZnO.

Se sabe que la emisión excitónica está fuertemente influenciada por el tamaño de grano[61], ya que en general se tiene que la densidad de los estados superficiales disminuye conforme el tamaño de grano aumenta. Podemos ver que la relación entre los tamaños de cristalita calculados por Scherrer que se muestran en la Tabla 6, corresponden con las curvas que se muestran en la Figura 38, teniendo que aquellas muestras con menor tamaño de cristalita presentan una mayor emisión excitónica.

depositada	s por RPU.			
		Centro de la	Intensidad	
	3.6	••••	/ · / \	

Tabla 11. Gaussianas ajustadas al pico de emisión excitónica de los espectros PL de las muestras

	Centro de la	Intensidad
Muestra	emisión(nm)	máxima(u.a.)
B1	380.8	338300
B2	382.9	238000
B3	382.4	174500

La justificación que se da en la literatura para explicar la relación entre el tamaño de cristalita y la intensidad de la fotoluminiscencia, es que, la fotoluminiscencia disminuye con la disminución de la densidad de estados superficiales cebido a la menor razón entre la superficie y el volumen que se tiene para cristales más grandes.

Caracterización eléctrica

viii) Cuatro puntas

Se determinó la resistividad laminar (\mathbf{R}) de las muestras depositadas utilizando un equipo de 4 puntas. Las muestras presentan una alta resistividad comparada con los TCO's comerciales y una gran dispersión debido a la inhomegeneidad de las muestras. Sin embargo, los resultados de resistividad son similares a los obtenidos por el Ing. Amauri Serrano en su tesis de licenciatura[57]. Esto nos asegura que las condiciones de depósito y las muestras son reproducibles.

Muestra	$R[\Omega/_{\Box}]$	$\delta R[\Omega/_{\Box}]$	$\operatorname{Promedio}[\Omega/_{\Box}]$
B1	4.68E-02	1.16E-02	
B2	4.89E-02	1.17E-02	4.87E-02
B3	5.04E-02	1.35E-02	

Tabla 12. Resistividad laminar de las películas depositadas por RPU.

5.2. Capas semilla depositadas por sputtering

La caracterización de las películas delgadas depositadas por sputtering se hizo siguiendo la misma metodología y utilizando los mismos equipos que en el caso de las películas obtenidas por la técnica de RPU.

Caracterización morfológica

i) XRD

Se obtuvieron los difractogramas de rayos X de las muestras depositadas por Sputtering usando igualmente el módulo de haz rasante del equipo Rigaku. Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 40. En estos difractogramas observamos dos picos anchos y bien definidos, picos de esta anchura son asociados con un estado menos cristalino. Esto implica que la temperatura del depósito no es suficiente para producir una cristalización del material depositado.



Figura 40. Difractogramas de rayos X obtenidos para muestras AZO depositadas por sputtering.

Utilizando el programa Match! para determinar los planos cristalinos que producen la difracción en estos ángulos, tenemos que el pico más ancho se debe a la convolución de los picos (002) y (101), siendo el de mayor intensidad el (002) que corresponde a la dirección perpendicular al sustrato.
Haciendo un análisis de Scherrer para calcular el tamaño de cristalita obtenemos los resultados que se muestran en la Tabla 13. Se puede ver que los tamaños de cristalita son más pequeños que en el caso de las películas sintetizadas por RPU. Esto corrobora la idea de que es necesario suministrar más energía al sistema para la formación de una estructura cristalina con tamaños de cristalita más grandes.

Muestra	Tamaño de cristalita (nm)	$\mathrm{FWHM}(^{e})$
A1	7	1.08
A2	8	0.92
A3	6	1.32

Tabla 13. Tamaño de cristalita calculado para las muestras depositadas por sputtering.

ii) SEM

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la superficie de las películas depositadas por sputtering se muestran en la Figura 41. Las imágenes presentan la misma magnificación de 100 000x que las imágenes que se muestran en la Figura 33 de las películas sintetizadas por RPU para su comparación.



Figura 41. Imágenes de SEM (SEI) de películas depositadas por sputtering.

Podemos ver que los granos obtenidos en estas películas son mucho más pequeños que en las muestras de RPU. Sin embargo, en estas imágenes no observamos las estructuras con forma de plaquetas presentes en las muestras sintetizadas por RPU, sino que se observan granos con bordes redondeados como se esperaría de un estado menos cristalino. Se puede ver también, que el contraste de la imagen es el mismo a lo largo de toda la muestra por lo que se espera que la composición química de la misma sea homogénea.

iii) EDS

Haciendo el análisis de energía dispersa de rayos X, se determinó la composición elemental de las muestras obtenidas por sputtering, los resultados se muestran en la Tabla 14.

% Atómico			
Muestra	Zn	0	Al
A1	47.9 ± 1.3	50.3 ± 1.4	1.8 ± 0.3
A2	48.9 ± 0.8	49.7±1.1	1.4 ± 0.2
A3	47.6±1.2	50.6 ± 1.5	1.7 ± 0.3

 Tabla 14. Composición química de las muestras depositadas por sputtering determinadas por la técnica EDS.

Podemos ver que el dopaje de aluminio en las muestras presenta nuevamente una ligera variación entre muestras. El dopaje de Al nuevamente genera una alteración en la estructura cristalina de la película, teniendo que para mayores concentraciones de Al el crecimiento preferencial (002) de la wurzita se desvía produciendo el pico (013) (Figura 40). La muestra A2 que es la que presenta la menor cantidad de Al solo presenta el pico (002).

Caracterización óptica

iv) Elipsometría de nulidad

Los resultados de los índices de refracción para las películas depositadas por sputtering se muestran en la Tabla 15.

Muestra	n	δn	Promedio
A1	1.91	0.09	
A2	1.87	0.04	1.91
A3	1.94	0.04	

Tabla 15. Índices de refracción películas de AZO depositadas por sputtering.

Estos resultados se encuentran dentro del rango que se reporta para las películas AZO en la literatura, por lo que su implementación como material ventana en celdas solares es viable. Sin embargo, en comparación con las películas depositadas por RPU, tenemos que su índice de refracción se encuentra ligeramente más alejado del valor teórico del índice de refracción, por lo que es de esperarse es que las películas sean menos densas y compactas.



Figura 42. Películas delgadas de AZO depositadas por la técnica de sputtering.

En la parte inferior de la Figura 42 se muestran dos muestras depositadas por la técnica de sputtering sobre sustratos de silicio. Como se puede observar las películas son mucho más homogéneas que las obtenidas por RPU ya que presentan únicamente dos regiones de distinta coloración. En la parte superior de la misma figura, se muestra un depósito realizado sobre una tira de silicio, se puede observar que el equipo de sputtering depositaba con un determinado ángulo sólido regiones con una coloración definida. Si se deseara tener muestras con una superficie más homogénea, **sería** necesario implementar un calentador de sustratos al sistema de sputtering. Esto aumentaría la movilidad de las especies y por tanto reduciría el carácter aleatorio en el proceso de depósito de las películas. Debido a que la temperatura a la cual se efectuaba el depósito era la proporcionada por el plasma, no se tenía la temperatura suficientemente alta para tener una película con una superficie más homogénea.

Muestra	t[nm]	$\delta t[nm]$	Promedio[nm]
A1	1010	40	
A2	1081	19	1046
A3	1046	27	

Tabla 16. Espesores obtenidos por elipsometría de nulidad para las muestras depositadas por sputtering.

Con esta técnica se calcularon también los espesores de las muestras depositadas, los resultados se muestran en la Tabla 16. En esta tabla podemos ver que el grosor de las películas es mucho más homogéneo al presentar éstas una dispersión menor que en el caso de las sintetizadas por RPU.

v) UV-Vis

Los espectros de transmitancia obtenidos para las películas depositadas por sputtering se muestran en la Figura 43.

Podemos ver que todas las películas que conforman las series A1 y A3 tienen espectros de trasmitancia muy similares. Todas presentan una alta transmitancia en el espectro visible y un borde de absorción en aproximadamente 380 nm. En las muestras A2 se obtuvieron dos películas que son considerablemente distintas de las demás, presentando una transmitancia menor tanto en la región visible como en la UV así como un corrimiento del borde de absorción hacia regiones de mayor energía. Esta diferencia en las propiedades ópticas de las muestras que conforman la serie A2 repercute a la hora de calcular el gap óptico de esta serie.



Figura 43. Espectros de transmitancia de las películas AZO obtenidas por la técnica de sputtering.

En este caso no podemos atribuir la diferencia en el borde de absorción en estas dos películas a una variación en el dopaje de Al en la estructura, puesto que el blanco de AZO tiene un dopaje de Al fijo. La variación de las propiedades ópticas de estas películas debe deberse a condiciones no controladas correctamente durante el depósito. Para determinar concretamente cuales fueron se requeriría hacer un estudio más meticuloso al respecto. Sin embargo, para fines prácticos estas películas fueron descartadas para el crecimiento de nanoalambres.

vi) Determinación del gap óptico

A partir de los espectros de transmitancia que se muestran en la Figura 43, fue posible determinar el gap óptico de las películas AZO utilizando el modelo de Tauc plot. Los resultados obtenidos del material se muestran en la Tabla 17.

Muestra	Eg(eV)	$\delta \mathrm{Eg}(\mathrm{eV})$	Promedio (eV)
A1	3.21	0.07	
A2	3.40	0.29	3.30
A3	3.28	0.07	

Tabla 17. Band gap óptico de las películas de AZO depositadas por sputtering.

Aunque el valor calculado para el gap es cercano al valor teórico y al encontrado en las películas de RPU, se tiene una incertidumbre considerablemente más grande, producto de las diferencias en la transmitancia de las muestras A2.

vii) Fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia obtenidos se muestran en la Figura 44. Como se puede ver en esta figura, las muestras presentan el pico característico de la emisión excitónica del ZnO en la región UV.



Figura 44. Espectros de fotoluminiscencia películas AZO depositadas por sputtering.

Sin embargo, en este caso podemos ver que la emisión en la región visible asociada en la literatura a defectos en el material, principalmente vacancias de oxígeno (Figura 45), es mucho más grande que en las muestras depositadas por RPU. Haciendo el ajuste del pico principal de emisión usando Fityk se obtuvo la información que se muestra en la Tabla 18.



Figura 45. Transición electrónica asociada a la emisión en la región visible (color verde) característica del ZnO.

Tabla 18. Gaussianas ajustadas al pico de emisión excitónica de los espectros PL de las muestras depositadas por sputtering.

Muestra	Centro de la emisión(nm)	Intensidad máxima(u.a.)
A1	383.3	96200
A2	384.5	12510
A3	380.3	181400

5.3. NWs crecidos sobre capas semilla depositadas por RPU

Una vez que se hicieron los crecimientos de nanoalambres se hizo la caracterización de sus propiedades ópticas y morfológicas por las técnicas de PL, XRD, SEM y EDS.

La caracterización de elipsometría de nulidad no se consideró ya que las noestructuras presentes en el sustrato producían un efecto de dispersión en el láser empleado lo que restaba fiabilidad a las medidas obtenidas.

Los datos adquiridos al medir la transmitancia UV- Visible mostraban como la misma caía drásticamente, la razón de este comportamiento tiene que ver con la incorporación de las nanoestructuras a la muestra aumentando considerablemente su área superficial. Por otro parte, al no observarse un borde de absorción en los espectros, determinar el gap óptico a partir del modelo de Tauc no fue posible. Lo cual nos hizo descartar esta caracterización.

No se efectuó la medición eléctrica de la conductividad de las nanoestructuras, pues una medición adecuada de esta magnitud requiere que se aísle un único nanoalambre del sistema y se mida de manera individual. Este proceso está de momento fuera de las posibilidades del laboratorio.

Sin embargo, las dificultades en estas pruebas de caracterización son reflejo del cambio en la morfología del material, pasando esté a una forma nanoestructurada. Caracterizar las propiedades del ZnO cuando este se encuentra en forma de nanoalambres es el objetivo principal del trabajo de esta tesis.

Caracterización estructural

i) XRD

Los difractogramas de los NWs crecidos sobre capas semilla de RPU se muestran en la Figura 46. Los difractogramas se midieron con el módulo de haz rasante del difractómetro de tal manera que el haz incidiese principalmente en las nanoestructuras sintetizadas y no sobre la capa semilla.

En estos difractogramas se observan picos altos y estrechos característicos de una estructura cristalina. Haciendo el análisis de composición de fases cristalinas con estos difractogramas, se determinó que la estructura cristalina predominante es la de la wurzita (96-900-8878) en su orientación (101). Se identifica también la presencia de los picos (111) y (200) producidos por el Au.



Figura 46. Difractogramas de los NWs crecidos sobre capas semilla de RPU.

Podemos ver que independientemente del tiempo de crecimiento el pico de mayor intensidad es siempre el (101). Esto implica que existe un crecimiento epitaxial de las nanoestructuras respecto a la orientación cristalina de la capa semilla sobre la que se crecen. Podemos ver que el pico que sigue en intensidad es el (002), el cual para menores tiempos de crecimiento tienen una mayor intensidad relativa al pico (101).

En este caso no se utilizó la fórmula de Scherrer ya que no se es muy claro cuál debe ser el factor de forma K que debe emplearse en el caso de la difracción producida por las nanoestructuras.

ii) SEM

Para poder observar la morfología de los nanoalambres obtenidos, se tomaron imágenes de microscopía electrónica de barrido en vista superior y en vista transversal. En la Figura 47 se muestran la vista superior de los NWs crecidos sobre las capas semillas depositadas por la técnica de RPU. En esta imagen se puede ver que los nanoalambres obtenidos no tienen una orientación preferencial definida. En la vista superior se observa que las nanoestructuras forman una especie de madeja. Todas las imágenes mostradas tienen una magnificación de 25000x.

Las imágenes que se muestran en la parte superior de la Figura 47, son imágenes SEI (imagen de electrones secundarios) que nos permiten observar la morfología de las nanoestructuras obtenidas, mientras que las imágenes que se muestran en la parte inferior de son imágenes LABe (electrones retrodispersados) que nos permiten observar un contraste en la imagen dependiendo de la composición de la misma.



Figura 47. Imágenes de SEM de los NWs-RPU en vista superior, las fotografías en la parte superior de la figura corresponden a imágenes SEI mientas que las de la parte inferior corresponden a imágenes LABe.

En estas imágenes, podemos observar el contraste que se ve en las puntas de los NWs, que corresponden con las partículas de Au responsables del crecimiento VLS. La presencia de partículas de Au en la punta de los NWs sintetizados es una fuerte evidencia de que el proceso de crecimiento por el cual se obtuvieron estas nanoestructuras, fue en efecto el proceso VLS. En la Figura 48, se muestran las imágenes de SEM en vista transversal de los NWs-RPU. En el lado derecho de esta figura, se muestran imágenes SEI para apreciar morfología y del lado derecho, imágenes LABE para ver el contraste de las partículas de Au en las puntas de las nanoestructuras.



Figura 48. Imágenes de SEM de los NWs-RPU en vista transversal. Las fotografías que se muestran en el lado izquierdo de la figura corresponden a imágenes de SEI y las del lado izquierdo a las LABe.

En estas imágenes podemos observar claramente como las nanoestructuras obtenidas no tienen una dirección de crecimiento preferencial, observando la estructura de madeja de la que hablamos anteriormente.



Figura 49. Distribuciones de diámetro y longitud de los NWs-RPU.

Cabe mencionar que la escala a la que se muestra la imagen de la muestra B1 no es la misma a la que se muestran las imágenes de la muestra B2 y B3. Para la muestra B1 la magnificación que se tiene en la imagen corresponde a 2500x, mientras que para las muestras B2 y B3 la magnificación es de 10000x. Esto se debe a que los nanoalambres de la muestra B1 son significativamente más grandes (2x) que los obtenidos en las muestras B2 y B3 ya que tuvieron el tiempo de crecimiento más largo.

Se puede apreciar también, que los NWs de la muestra B1 son tan largos que su forma no es completamente recta, sino que la estructura se curva por el peso durante el crecimiento formando arcos.



Figura 50. Distribuciones de relación de aspecto y ángulos de inclinación de los NWs-RPU.

Con las imágenes de SEM y utilizando el software de análisis de imágenes ImageJ, se elaboraron histogramas que muestran las distribuciones de longitud, diámetro y la relación de aspecto (razón entre la longitud y el diámetro) de los NWs para las muestras B1, B2 y B3.

En la Figura 49 se muestran los histogramas de longitud y diámetro de los NWs-RPU. Podemos que la longitud de las nanoestrucutras queda determinada por la duración del crecimiento VLS, teniendo que los NWs más largos se obtienen con un tiempo de crecimiento de 60 min, mientras que los más cortos se tienen para un tiempo de 30 min. Además, se obtuvo que conforme se aumenta el tiempo de crecimiento, aumenta también el diámetro de los NWs.

En la Figura 50 se muestran los histogramas de las relaciones de aspecto y el ángulo de inclinación de los NWs crecidos sobre capas semillas depositadas por RPU.

Tanto con la relación de aspecto y el ángulo de inclinación, podemos observar que con el tiempo de crecimiento aumenta el ancho de la distribución, teniendo NWs cada vez menos homogéneos entre sí. Se muestra un aumento de la relación de aspecto respecto al tiempo de crecimiento, así como también ángulos cada vez menores.

iii) EDS

Se hizo el análisis de energía dispersa de rayos X con el equipo de SEM, los resultados se muestran en la Tabla 19. En esta tabla se muestra que nuestras estructuras presentan un contenido de Al en su estructura, aun cuando los precursores empleados en la técnica VLS no contenían Al. Esto implica que se presentó un efecto de difusión del Al presente en la capa semilla hacia la estructura del NW.

% Atómico				
Muestra	Zn	0	Al	Au
B1	53.1 ± 0.7	45.9 ± 1.2	0.7±0.3	0.3±0.3
B2	49.7 ± 1.2	47.2 ± 1.1	1.2 ± 0.4	1.9 ± 0.4
B3	50.3±0.8	47.7±0.7	1.3 ± 0.3	0.7 ± 0.2

Tabla 19. Composición química de los NWs-RPU determinadas por la técnica EDS.

Caracterización óptica

iv) Fotoluminiscencia

La prueba de caracterización óptica que se hizo una vez terminado el crecimiento VLS fue la de fotoluminiscencia (PL). Los espectros obtenidos para las muestras crecidas sobre capas semilla depositadas por RPU se muestran en la Figura 51. En el lado izquierdo de esta figura se muestran las intensidades en cuentas crudas detectadas por el monocromador. Ya que estas mediciones fueron hechas el mismo día y con la misma calibración del equipo, se puede hacer una comparación entre la intensidad de la fotoluminiscencia entre las muestras de NWs B1, B2 y B3.

En estos espectros podemos observar que las cuentas son mucho mayores que cuando únicamente se tenía depositada la capa semilla de RPU. En efecto, la emisión de las muestras es tal que puede ser observada a simple vista. La fotoluminiscencia de las muestras es completamente distinta una vez que se ha hecho el crecimiento VLS, ya que posterior al crecimiento la emisión principal no es el pico excitónico del material en el UV (Figura 38), sino la emisión en forma de una panza a lo largo de gran parte del espectro visible.



Figura 51. Espectros de PL para los NWs crecidos sobre capas sintetizadas por RPU.

Para poder explicar el origen de esta panza de defectos en nuestras nanoestructuras, se hizo una deconvolución de la curvas utilizando el programa Fityk (Figura 52) obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 20.



Figura 52. Ejemplo de la deconvolución del espectro de emisión de los NWs-RPU de la muestra B3 con el programa Fityk.

Podemos ver que para las muestras, tenemos picos de emisión en el amarillonaranja (570-620 nm), verde (495-570 nm), azul (450-495 nm) y rojo (620-750 nm). La fotoluminiscencia característica en las estructuras de ZnO sin dopar se atribuyen a transiciones de electrones de vacancias de oxígeno ionizadas (Vo⁺) hacia el borde de la banda de valencia. Este tipo de recombinación radiactiva de los huecos y electrones fotogenerados, produce el pico en color verde[62]. Para los picos azul y amarillo, se tienen además que las vacancias de oxígeno neutras (Vo^X) y doblemente ionizadas (Vo⁺⁺) respectivamente, fungen como centros de luminiscentes[27]. El pico rojo se asigna a intersticios de Zinc (Z_{ni}) en la estructura[63].

Muestra	Intensidad(u.a.)	Centro (nm)
	302000	603.2
	156100	537.0
B1	88300	652.1
	187900	597.1
	126700	544.6
	105300	644.3
B2	65300	500.8
	43190	584.8
	31420	532.9
	18780	649.6
B3	12970	491.2

Tabla 20. Deconvolución de los espectros de PL para las muestras de NWs-RPU.

En la Figura 51, observamos que la muestra con mayor tiempo de crecimiento (muestra B1) es la que tiene la mayor intensidad en la respuesta fotoluminiscente, mientras que para la muestra con menor tiempo de crecimiento se tiene la menor intensidad en la respuesta fotoluminiscente. Esto implicaría que la cantidad de vacancias de oxígeno tiene una relación con el tiempo de crecimiento VLS.

Esto puede ser explicado por el mecanismo de crecimiento de la técnica VLS que involucra el gas Ar. De acuerdo con Peidong [37], el proceso de crecimiento puede expresarse como:

$$ZnO_{(s)} + C_{(s)} \rightarrow Zn_{(g)} + CO_{(g)}$$
(i)

$$CO_{(g)} + ZnO_{(s)} \to CO_{2(g)} + Zn_{(g)}$$
 (ii)

$$Zn_{(g)} + CO_{(g)} \to ZnO_{(s)} + C_{(s)}$$
(iii)

$$2Zn_{(g)} + O_{2(g)} \to 2ZnO_{(s)}$$
 (iv)

$$\mathcal{C}_{(g)} + \mathcal{C}\mathcal{O}_{2(g)} \to \mathcal{2}\mathcal{C}\mathcal{O}_{(g)} \tag{v}$$

De acuerdo con las ecuaciones (iii) y (iv), O_2 y CO aportan el oxígeno a la estructura de ZnO del nanoalambre. En nuestro crecimiento VLS, el Ar no funciona únicamente como gas portador sino también como regulador de la atmósfera dentro del horno, especialmente de la concentración de O. Cuando se iniciaba el flujo de Ar en el horno, la concentración de O_2 disminuía, y por tanto se producían más vacancias de oxígeno en los NWs. Conforme se aumenta el tiempo de crecimiento, se tiene cada vez menos oxígeno en el horno por lo que se aumenta aún más la cantidad de vacancias de Zn.

En el lado derecho de la Figura 51, se muestran los espectros de fotoluminiscencia normalizados a la intensidad máxima. Con esta gráfica y con los datos que se muestran en la Tabla 20, podemos ver que la fotoluminiscencia de las muestras presenta un corrimiento hacia el rojo conforme se incrementa el tiempo de crecimiento.

5.4. NWs crecidos sobre capas semilla depositadas por sputtering

Caracterización estructural

i) XRD

En la Figura 53 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para los NWs crecidos sobre capas semilla depositadas por sputtering. Podemos ver que los espectros presentan la misma relación que se muestra en los difractogramas de la Figura 40. Podemos ver que posteriormente al tratamiento térmico que involucra el proceso VLS, el estado amorfo de las estructuras pasa a ser completamente cristalino siguiendo la orientación cristalina que presentaba la capa semilla. Por tanto, observamos que existe un crecimiento epitaxial de las nanoestructuras y por tanto una influencia de la estructura cristalina del sustrato sobre el cual se crecen los NWs.



Figura 53. Difractogramas de rayos X para NW crecidos sobre capas semillas depositadas por sputteting.

Utilizando los picos de difracción para hacer el análisis de composición cristalina se identificó el ZnO en la fase wurzita (96-900-4180), así como el pico (111) correspondiente al Au (96-901-1614).

ii) SEM

Finalmente, para poder observar la morfología de los nanoalambres obtenidos, se tomaron imágenes de microscopía electrónica de barrido en vista superior y transversal. En la Figura 54 se muestra la vista superior de los NWs crecidos sobre capas semillas depositadas por la técnica de sputtering. Podemos ver que en las películas A2 y A3 donde el plano cristalino dominante era el (002), se tiene un crecimiento perpendicular a la superficie del sustrato, ya que en las toma superiores se pueden ver únicamente las puntas de los NWs.

Nuevamente las imágenes en la parte superior de la Figura 54 se muestran imágenes SEI para observar la morfología de las nancestructuras obtenidas, mientras que las imágenes que se muestran en la parte inferior son imágenes LABE para ver un contraste en la imagen dependiendo de la composición de la misma.



Figura 54. Imágenes de SEM de los NWs-sputtering en vista superior, las fotografías en la parte superior de la figura corresponden a imágenes SEI mientas que las de la parte inferior corresponden a imágenes LABe.

En estas imágenes, podemos observar el contraste que se ve en las puntas de los NWs, que corresponden con las partículas de Au responsables del crecimiento VLS. Observar la presencia de partículas de Au en la punta de los NWs sintetizados, es una fuerte evidencia de que el proceso de crecimiento por el cual se obtuvieron estas nanoestructuras, fue en efecto el proceso VLS.

Haciendo una ampliación a la imagen de la muestra A2 (Figura 55), podemos observar el patrón hexagonal de los NWs, que corresponde a la estructura cristalina hexagonal de la wurzita en la dirección (002).



Figura 55. Ampliación de la muestra A2 mostrando la forma hexagonal de los NWs.

En la Figura 56, se muestran las imágenes de SEM en vista transversal de los NWs-sputtering. En el lado derecho de esta figura, se muestran imágenes SEI para apreciar morfología y del lado derecho, imágenes LABE para ver el contraste de las partículas de Au en las puntas de las nanoestructuras.

Nuevamente podemos ver que los NWs de las muestras A2 y A3, presentan una dirección de crecimiento perpendicular a la superficie del sustrato, mientras que en la muestra A1, donde se tenía el pico (013), algunos de los nanoalambres presentan cierta inclinación.



Figura 56. Imágenes de SEM de los NWs-sputtering en vista transversal. Las fotografías que se muestran en el lado izquierdo de la figura corresponden a imágenes de SEI y las del lado izquierdo a las LABe.

Se hizo también el análisis de estas imágenes de SEM utilizando ImageJ. Se elaboraron histogramas que muestran las distribuciones de longitud, diámetro y la relación de aspecto (razón entre la longitud y el diámetro) de los NWs para las muestras A1, A2 y A3.



Figura 57. Distribuciones de diámetro y longitud de los NWs-sputtering.

En esta figura podemos ver que la longitud de los nanoalambres aumenta conforme se aumenta el tiempo de crecimiento, teniendo una longitud de $1 \,\mu m$, para un tiempo de crecimiento de 30 min hasta una longitud de $1.5 \,\mu m$ para un tiempo de crecimiento de 60 min. El diámetro de los NWs también presenta un ligero aumento conforme al tiempo de crecimiento pasando de 50 nm para el menor tiempo de crecimiento, hasta 60 nm para el máximo tiempo de crecimiento.



Figura 58. Distribuciones de relación de aspecto y ángulos de inclinación de los NWs-sputtering.

En la Figura 58, se muestran los histogramas obtenidos para las relaciones de aspecto y ángulos de inclinación de los NWs-sputtering para los tres tiempos de crecimiento manejados. Se puede observar que la relación de aspecto de los NWs-sputtering, es independiente del tiempo de crecimiento, así como lo es también el ángulo al cual crecen las nanoestructuras, teniendo que en todos los casos, el máximo de las distribuciones de los ángulos de inclinación de los NWs siempre está en 90°.

En la Figura 57 y la Figura 58, se muestran también las distribuciones ajustadas a los histogramas. En la mayoría de los casos tenemos que los histogramas presentan una distribución normal y en los casos en los que las muestras tienen NWs homogéneos (longitudes, diámetros, inclinaciones y factores de forma muy similares entre sí), se ajustan distribuciones lorentzianas. De aquí podemos ver que las muestras más homogéneas, son aquellas que tienen tiempos de crecimiento de menores, siendo que la muestra A3, es la que presenta los NWs más homogéneos.

Para poder comparar las distintas morfologías de los NWs sintetizados sobre los dos tipos de capa semilla, se elaboraran graficas comparativas de longitud, diámetro y relación de aspecto en función del tiempo. Los graficas se muestran en las figuras Figura 59, Figura 60 y Figura 61.



Figura 59. Comparación de las longitudes de los NWs sintetizados sobre los dos tipos de capa semilla.

En la Figura 59 podemos ver como la longitud de los NWs-RPU es considerablemente más grande que la de los NWs-sputtering, alcanzando los primeros una longitud máxima de 6μ m, mientras que los segundos tienen una longitud máxima de 1.3μ m. Aun así, ambas graficas presentan un crecimiento estrictamente creciente teniendo que siempre se tienen longitudes más grandes para mayores tiempos de crecimiento.

En la Figura 60 se observa como de los NWs-RPU son siempre mayores a los de los NWs-sputtering independientemente del tiempo de crecimiento, teniendo que la diferencia entre los dos casos aumenta con respecto al tiempo de crecimiento.



Figura 60. Comparación de los diámetros de los NWs sintetizados sobre los dos tipos de capa semilla.

Finalmente en la Figura 61 se puede observar un comportamiento creciente de la relación de aspecto en términos del tiempo para los NWs-RPU, mientras que para los NWs-sputtering, la relación de aspecto se mantiene constante con el tiempo.



Figura 61. Comparación de las relaciones de aspecto de los NWs sintetizados sobre los dos tipos de capa semilla.

Las barras de error que se muestran en las tres graficas anteriores se calculan como el error estadístico asociado a la curva que se ajusta a los histogramas. Resulta sencillo ver entonces que son siempre los NWs-RPU los que presentan una mayor varianza respecto al valor promedio de las tres magnitudes graficadas.

iii) EDS

Se hizo el análisis de energía dispersa de rayos X con el equipo de SEM, los resultados se muestran en la Tabla 21. En esta tabla se muestra que en las estructuras no se observó la presencia de Al. Es importante considerar que el contenido de Al en los NWs se debe a la presencia de este elemento en las capas semilla, por lo que a altas temperaturas se produce una difusión del Al hacia las nanoestructuras, tal como se observó en las NWs-RPU. Sin embargo, en este caso el estado menos cristalino de la capa semilla, por lo detectores de EDS.

% Atómico			
Muestra	Zn	0	Au
A1	52.4 ± 0.9	46.4 ± 0.3	1.2 ± 1.2
A2	51.2 ± 1.2	45.6 ± 0.6	3.2 ± 0.9
A3	50.0 ± 1.4	48.7±0.8	1.3 ± 0.8

Tabla 21. Composición química de los NWs-sputtering determinadas por la técnica EDS.

Podemos observar que hay ligeras variaciones en % atómico de Au en las muestras, sin embargo la cantidad de oro no mantiene una relación con el tiempo de crecimiento. Este mismo resultado puede se corrobora con los difractogramas que se muestran en la Figura 53, donde se puede ver que la muestra A2 es la que presenta el pico (111) de Au más intenso.

Caracterización óptica

iv) Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia de los nanoalambres crecidos sobre las capas semilla AZO depositadas por la técnica de sputtering se muestran en la Figura 62. En el lado izquierdo de esta figura se muestran las intensidades de fotoluminiscencia organizadas por el número de cuentas que marca el monocromador.

Se puede observar que las muestras con mayor tiempo de crecimiento presentan una mayor fotoluminiscencia, teniendo el mismo comportamiento que con los NWs-RPU. Esto implicaría que la muestra A1 debe presentar una mayor cantidad de vacancias de oxígeno, mientras que la muestra A3 la menor cantidad de vacancias. Comparando esta idea con los resultados de EDS mostrados en la Tabla 21, podemos ver que en efecto la muestra A3 es la que presenta un mayor contenido de O por lo que es la muestra con una menor cantidad de vacancias del mismo.

Se esperaría entonces, que la muestra A1 fuese la muestra que menos cantidad de oxígeno mostrase de las tres. Sin embargo en la Tabla 21, podemos observar que la muestra A1 no es la que contiene una menor cantidad de O por lo que no se puede asegurar que sea la que contenga una mayor cantidad de vacancias de oxígeno y por tanto la respuesta fotoluminiscente más alta.



Figura 62. Fotoluminiscencia de los NWs crecidos sobre capas semilla depositadas por sputtering.

En estas gráficas es posible observar el pico producido por el excitón del material, cosa que no sucedía en los espectros de PL de los NWs por RPU. Esto implicaría, que la cantidad de defectos en las muestras de NWs-RPU es más grande que en el caso de las muestras NWs-sputtering.

Muestra	Intensidad(u.a.)	Centro (nm)
	578000	548.9
	242000	493.3
A1	303000	618.4
	456200	528.2
	262100	582.6
A2	174700	488.1
	293500	502.5
	218600	547.1
A3	173800	470.1

Tabla 22. Deconvolución de los espectros de PL para las muestras de NWs-sputtering.

Haciendo la deconvolución de los picos usando Fityk (Tabla 22) podemos ver que la panza de defectos es la suma de tres emisiones verde, amarillo y azul, siendo siempre la de mayor intensidad la emisión en color verde. Estas emisiones, igual que en el caso de los NWs-RPU, se deben a procesos de recombinación radiativas de electrones de vacancias de oxígeno hacia el borde de la banda de valencia.

Finalmente, del lado derecho de la Figura 62 se muestran los espectros de PL normalizados. Esta grafica nos permite observar un corrimiento de la panza de defectos hacia el rojo conforme se aumenta el tiempo del crecimiento VLS.

Capítulo VI. Conclusiones

La síntesis de la capa semilla AZO por dos técnicas de depósito distintas nos permitió obtener sustratos con dos tipos distintos de microestructura. Se observó la diferencia morfológica entre las capas semilla depositadas por RPU y las depositadas por sputtering, presentando las primeras un conjunto de planos cristalográficos, siendo el dominante el (101), mientras que las segundas presentaron un estado menos cristalino con una orientación preferencial (002).

Las propiedades optoelectrónicas de las capas semilla corresponden con las de un TCO, mostrando un amplia transmitancia en el espectro visible, un borde de absorción característico de un semiconductor y una conductividad eléctrica aceptable. La respuesta fotoluminiscente de las películas, mostró el pico excitónico característico del ZnO y en el caso de las depositadas por sputtering, se observó además la emisión en el color verde asociada a vacancias de oxígeno.

Una vez hecho el crecimiento VLS sobre estos dos tipos de capas semilla, se presentó un crecimiento epitaxial de los NWs con respecto a la orientación cristalográfica de la capa semilla sobre el cual se sintetizan, observando que cuando estos se crecen sobre capas semilla con múltiples orientaciones cristalográficas, los NWs obtenidos no presentan una orientación cristalográfica preferencial (RPU). Sin embargo, cuando se crecen sobre sustratos con una única orientación cristalográfica, se obtienen nanoestructuras alineadas entre si.

El tiempo de crecimiento juega un papel determinante en las dimensiones de las estructuras obtenidas, teniendo mayores diámetros y longitudes para los mayores tiempos de crecimiento. Sin embargo, se obtienen nanoestructuras mucho más largas y con una mayor relación de aspecto cuando se crecen sobre capas semilla depositadas por RPU. Las grandes relaciones de aspecto obtenidas, sugieren una aplicación donde la proporción área superficial/volumen sea un parámetro determinante (fotocatálisis, sensores, celdas DSSC, etc).

Midiendo la respuesta PL de las nanoestructuras, se encontró que la emisión dominante se debe a la presencia de defectos en la estructura. Haciendo una deconvolución de esta emisión se encuentran picos en el color verde, azul, amarillo y rojo. La emisión en estos colores se asocia a V_0^+ , V_0^X , V_0^{++} , Zn_i respectivamente.

Se encontró que la intensidad de la emisión aumentaba conforme el tiempo de crecimiento incrementaba. Ya que la emisión se encuentra asociada directamente con la cantidad de vacancias en la estructura, hay entonces una relación entre la cantidad de vacancias y el tiempo de crecimiento; mayores tiempos de horneado presenta presentan una mayor cantidad de vacancias de oxígeno.

Los NWs crecidos sobre capas semilla de sputtering presentan una emisión dominante en el color verde, mientras que los crecidos sobre capas semilla RPU la presentan en el amarillo.

Referencias

- [1] J. Chennupati, Zinc Oxide Bulk, Thin films and Nanoestructures, Processing, Properties and Aplications. Elsevier, 2006.
- [2] V. Srikant and D. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide," J. Appl. Phys., vol. 83, no. 1998, p. 5447, 1998.
- P.A.Rodnyi and I.Khodyuk, "Optical and luminescence properties of zinc Oxide (Review)," Condens. Matter Spectrosc., vol. 111, no. 5, pp. 776–785, 2011.
- [4] A. El Manouni *et al.*, "Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis," *Superlattices Microstruct.*, vol. 39, no. 1–4, pp. 185–192, 2006.
- [5] Z. L. Wang, "Nanostructures of zinc oxide," *Mater. Today*, vol. 7, no. 6, pp. 26–33, 2004.
- [6] C. M. Lieber and Z. L. Wang, "Functional nanowires," MRS Bull., vol. 32, pp. 99–108, 2007.
- [7] H. Gleiter, "Nanostructured materials: Basic concepts and microestructure," *Changes*, vol. 48, no. 1, pp. 1–29, 2000.
- [8] Y. N. Xia *et al.*, "One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 5, pp. 353– 389, 2003.
- K. Seshan, Handbook of thin-film deposition processes and techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Edi. New Yok: Noyes Publications, 2002.
- [10] D. Wei, "Dye sensitized solar cells," Int. J. Mol. Sci., vol. 11, no. 3, pp. 1103–1113, 2010.
- [11] J.-G. Zhang, "Thin film battery," US 6835493 B", 2004.
- [12] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis," pp. 103–111, 2005.
- [13] S. Shivaji B and K. George, *Maerial growth and fundamental material charecterization techniques*. Springer, 2009.
- [14] J. A. Arana Trenado, "Obtención y caracterización de las propiedades ópticas y estructurales de nanoalambres de óxido de zinc," Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.

- [15] M. Henini, Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques, Second Edi., vol. 31, no. 3. New Yok, 2000.
- [16] R. Feynman, "There's plenty of room at the bottom," *Eng. Sci.*, vol. 61, no. 2, pp. 884–888, 1960.
- [17] Z. Yanwu, "One-dimensional nanostructures: An introduction," *Growth* (*Lakeland*), 2007.
- [18] F. Cerrina and C. Marrian, "A path to nanolithography," MRS Bull., no. December, pp. 1–12, 1996.
- [19] J. M. Gibson, "Reading and writing with electron beams," Theory Soc., vol. 19, no. 6, pp. 651–679, 1990.
- [20] X.-M. Zhao, Y. Xia, and G. M. Whitesides, "Soft lithographic methods for nano-fabrication," J. Mater. Chem., vol. 7, no. 7, pp. 1069–1074, 1997.
- [21] S. Barth, F. Hernandez-Ramírez, J. D. Holmes, and A. Romano-Rodríguez, "Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 6, pp. 563–627, 2010.
- [22] P. Y. P. Yang, "Semiconductor nanowires for energy conversion," Nanoelectron. Conf. (INEC), 2010 3rd Int., pp. 527–546, 2010.
- [23] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," J. Phys. Condenced Matter, vol. 16, pp. R829–R858, 2004.
- [24] H. Choi, *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices*, First Edit. Berlin: Springer, 2012.
- [25] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of ZnO," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 3, pp. 293–340, 2005.
- [26] B. K. Meyer *et al.*, "Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO," *Phys. Status Solidid Basic Res.*, vol. 241, no. 2, pp. 231–260, 2004.
- [27] Z. M. Liao, H. Z. Zhang, Y. B. Zhou, J. Xu, J. M. Zhang, and D. P. Yu, "Surface effects on photoluminescence of single ZnO nanowires," *Phys. Lett.* Sect. A Gen. At. Solid State Phys., vol. 372, no. 24, pp. 4505–4509, 2008.
- [28] N. Jabena Begum and K. Ravichandran, "Effect of source material on the transparent conducting properties of sprayed ZnO:Al thin films for solar cell applications," J. Phys. Chem. Solids, vol. 74, no. 6, pp. 841–848, 2013.
- [29] A. Kuroyanagi, "Properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by electron beam evaporation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 2 R, pp. 219–

222, 1989.

- [30] H. Hagendorfer *et al.*, "Highly transparent and conductive ZnO: Al thin films from a low temperature aqueous solution approach," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 4, pp. 632–636, 2014.
- [31] B. Thestrup and J. Schou, "Transparent conducting AZO and ITO films produced by pulsed laser ablation at 355 nm," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 69, no. 7, pp. S807–S810, 1999.
- [32] W.-H. Kim, W. J. Maeng, M.-K. Kim, and H. Kim, "Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Aluminum-Doped Zinc Oxide for Transparent Conducting Electrodes," J. Electrochem. Soc., vol. 158, no. 8, pp. D495– D499, 2011.
- [33] K. Ellmer, "Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties," J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 33, no. 4, pp. R17–R32, 2000.
- [34] A. F. Aktaruzzaman, G. L. Sharma, and L. K. Malhotra, "Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO:Al films prepared by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 198, no. 1–2, pp. 67–74, 1991.
- [35] K. C. Park, D. Y. Ma, and K. H. Kim, "The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 305, no. 1–2, pp. 201–209, 1997.
- [36] M. H. Huang and Y. Y. Wu, "Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires," Adv. Mater., vol. 13, no. 2, pp. 113–116, 2001.
- [37] B. P. Yang *et al.*, "Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 12, no. 5, pp. 323–331, 2002.
- [38] K. Balasubramanian, "Challenges in the use of 1D nanostructures for onchip biosensing and diagnostics: A review," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, no. 4, pp. 1195–1204, 2010.
- [39] Y. Zhao, Y. Fu, P. Wang, L. Xing, and X. Xue, "Highly stable piezoimmunoglobulin-biosensing of a SiO2/ZnO nanogenerator as a selfpowered/active biosensor arising from the field effect influenced piezoelectric screening effect.," *Nanoscale*, vol. 7, no. 5, pp. 1904–11, 2015.
- [40] H.-W. L. Aswani Yella, "Porphyrun-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency," *Science*, vol. 334, no. November, pp. 629–633, 2011.
- [41] A. Hagfeldt and M. Graetzel, "Light-Induced Redox Reactions in

Nanocrystalline Systems," Chem. Rev., vol. 95, no. 1, pp. 49–68, 1995.

- [42] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., vol. 4, no. 2, pp. 145–153, 2003.
- [43] J. B. Baxter and E. S. Aydil, "Nanowire-based dye-sensitized solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 5, pp. 1–3, 2005.
- [44] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, and G. Cao, "ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells," Adv. Mater. (Weinheim, Ger.), vol. 21, no. 41, pp. 4087–4108, 2009.
- [45] M. H. Huang *et al.*, "Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers.," *Science*, vol. 292, no. 5523, pp. 1897–9, 2001.
- [46] J. Jung, J. Bork, T. Holmgaard, and N. A. Kortbek, "Ellipsometry," Aalborg, 2004.
- [47] A. Vandenhoeck, "Principles of nulling and imaging ellipsometry," 2002.
- [48] J. P. McKelvey, Solid State and Semiconductor Physics. 1984.
- [49] N. Kanda and K. Chiyoda, "Measurements of band gap in compound Semiconductors - band gap determination from diffuse reflectance spectra -," Tokyo, 2012.
- [50] P. Bamfield and M. G. Hutchings, Chromic Phenomena: technological applications of colour chemistry, Second Edi. Cambridge: RSC Publishing, 2010.
- [51] H. W. Leverenz, An introduction to luminescence of solids. New Yok: John Wiley and Sons, 1950.
- [52] R. Reynoso, "Estudio de las propiedades estructurales y ópticas de sistemas multicapas de HfO2 impurificadas con iones trivalentes de tierras raras," Instituto Politécnico Nacional, 2007.
- [53] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, "Materials science nad engineering: An introduction," *Mach. Sci. Technol.*, 2009.
- [54] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, C. E. Lyman, and D. C. Joy, *Electron Optics*, Second Edi. New Yok: Plenum Press, 1992.
- [55] F. M. Smiths, "Measurement of Sheet Resistivity," 1957.
- [56] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, Third Edit. New Jersey: John Wiley and Sons, 2006.
- [57] A. Serrano, "Optimización de películas delgadas de ZnO dopadas con

aluminio para su aplicación como TCO en una celda solar," Universidad Politécnica de Chiapas, 2014.

- [58] T. Wei *et al.*, "Tailoring the refractive index of aluminum doped zinc oxide thin films by co-doping with titanium," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 263, pp. 210– 214, 2012.
- [59] M. Grundmann, The Physics of Semiconductors: An introduction including devices and nanophysics, vol. 13, no. 5. Springer, 2006.
- [60] Q. Hou, F. Meng, and J. Sun, "Electrical and optical properties of Al-doped ZnO and ZnAl2O4 films prepared by atomic layer deposition," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 144, 2013.
- [61] N. Akin, Y. Ozen, H. I. Efkere, M. Cakmak, and S. Ozcelik, "Surface structure and photoluminescence properties of AZO thin films on polymer substrates," *Surf. Interface Anal.*, vol. 47, no. 1, pp. 93–98, 2015.
- [62] L. li Yang et al., "Photoluminescence and Raman analysis of ZnO nanowires deposited on Si(1 0 0) via vapor-liquid-solid process," Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures, vol. 40, no. 4, pp. 920–923, 2008.
- [63] S. D. Kshirsagar, U. Pasha Shaik, M. G. Krishna, and S. P. Tewari, "Photoluminescence study of ZnO nanowires with Zn residue," J. Lumin., vol. 136, pp. 26–31, 2013.