



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

**“SÍNTESIS POR EL MÉTODO HIDROTHERMAL Y CATODOLUMINISCENCIA DE
NANOVARILLAS DE ZnO DOPADO CON Mn”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

ALDO ALAN GUERRERO SALMERÓN

Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Tutor Principal

Dr. José Valenzuela Benavides
Tutor

Dr. Jorge Alberto Villavicencio Aguilar
Tutor



Ensenada B.C, México 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

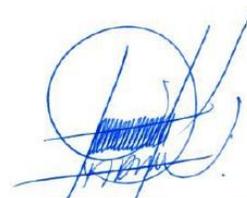
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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.

RESUMEN de la tesis de **Aldo Alan Guerrero Salmerón** presentada como requisito parcial para la obtención del título de Maestro en ciencias e Ingeniería de Materiales. Ensenada Baja California, México. 2012.

**“SÍNTESIS POR EL MÉTODO HIDROTERMAL Y CATODOLUMINISCENCIA
DE NANOVARILLAS DE ZnO DOPADO CON Mn”**

Resumen aprobado por:



DR. MANUEL HERRERA ZALDÍVAR
Director de tesis

Se presentan los resultados de la síntesis de nanovarillas de ZnO dopadas con Mn a diferentes concentraciones, usando el método hidrotérmal. El dopaje de Mn generó un aumento en la rugosidad superficial de las nanovarillas de ZnO, con un crecimiento lateral y la formación de protrusiones en su superficie. Los espectros de CL de las muestras revelaron la presencia de una banda verde centrada en 2.3 eV, asignada a la formación de compuestos complejos de ZnO y Mn tipo espinela $ZnMn_2O_4$. Una emisión ancha fue registrada, entre 2.6 y 3.1 eV, en los espectros de CL adquiridos a 100 K, generada por transiciones d-d en iones de Mn. La bien conocida emisión amarilla-naranja del ZnO (2.0 eV) fue registrada también en estas muestras, con una relación de intensidades $I_{2.0}/I_{2.33}$ que aumentó al enfriar las nanoestructuras hasta 100 K. Un recocido de las muestras a 400 °C en atmósfera de Ar produjo una reducción en las emisiones amarillo-naranja (2.0 eV), verde (2.0 eV) y azul (2.6 a 3.1 eV). La disociación térmica del compuesto $ZnMn_2O_4$ con fase

espinela inducida por la difusión del Mn de la superficie al interior de las nanovarillas se ha propuesto para explicar la extinción de las emisiones verde y azul.

Índice General

CAPÍTULO I.....	1
I.1 Introducción.....	1
I.2 Organización de esta tesis.....	4
I.3 Hipótesis.....	5
I.4 Objetivo General.....	5
I.5 Objetivos Particulares.....	5
Referencias.....	6
CAPÍTULO II.....	8
Síntesis y técnicas experimentales.....	8
II.1 Método hidrotermal.....	8
II.2 Síntesis de nanoagujas y nanovarillas de ZnO:Mn.....	8
II.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	11
II.4 Catodoluminiscencia (CL)	15
II.4.1 Fundamentos físicos.....	15
II.4.2 Sistema experimental.....	21
II.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	23
II.6 Difracción de rayos X (DRX).....	26
II.7 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X.....	29
Referencias.....	31
CAPÍTULO III.....	32
Micro-agujas de ZnO y ZnO:Mn.....	32
III.1 Difracción de rayos X (XRD)	33

III.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	34
III.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	38
III.4 Catodoluminiscencia (CL)	39
Referencias.....	45
CAPÍTULO IV.....	46
Nano-varillas de ZnO:Mn.....	46
IV.1 Difracción de rayos X (XRD)	46
IV.2 Espectroscopia de emisión de rayos X (EDS)	48
IV.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	49
IV.4 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)	51
IV.5 Catodoluminiscencia (CL)	54
Referencias.....	61
CAPITULO V.....	63
Tratamientos térmicos en nano-varillas de ZnO:Mn.....	63
V.1 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	63
V.2 Catodoluminiscencia (CL).....	64
Referencias.....	68
CAPÍTULO VI.....	70
Conclusiones.....	70

Índice de Figuras

Figura 1.1 Energía de formación de defectos puntuales nativos en ZnO como función del nivel de Fermi. El cero del nivel de Fermi se establece en la parte superior de la banda de valencia. Crecimiento en un ambiente rico en (a) zinc y (b) oxígeno.....	3
Figura 2.1 Sistema para la síntesis hidrotermal de ZnO y ZnO:Mn.....	9
Figura 2.2 Señales generadas por el haz de electrones incidiendo en un sólido.....	11
Figura 2.3 Esquema general de la columna del SEM.....	12
Figura 2.4 Figura de la pera de señales.....	15
Figura 2.5. Arreglo experimental para la obtención de señales de CL.....	22
Figura 2.6. Arreglo experimental para la obtención de espectros de CL..	23
Figura 2.7 (a) Patrón de difracción de electrones de una muestra de ZnO referida al eje de zona [100], (b) imagen de campo brillante de la misma muestra de ZnO.....	24
Figura 2.8 Esquema de una columna de Microscopio Electrónico de Transmisión.....	25
Figura 2.9. Patrón de difracción de ZnO experimental (Alfa Aesar, 99.99%).....	28
Figura 3.1 Difractogramas de rayos X de las muestras 1-5 con una estructura tipo <i>wurtzita</i>	33
Figura 3.2 (a y b) Imágenes de SEM de la muestra 1 de ZnO puro.....	34
Figura 3.3 (a y b) Imágenes de SEM de la muestra 2 de ZnO puro. Las flechas indican la presencia de pinholes en las microagujas.....	35
Figura 3.4 (a y b) Imágenes de SEM de la muestra 3 de ZnO puro. Las	

flechas indican la presencia de algunas agujas huecas.....	36
Figura 3.5 (a y b) Imágenes de SEM de la muestra 4 de ZnO dopado con Mn.....	37
Figura 3.6 (a y b) Imágenes de SEM de la muestra 5 de ZnO dopado con Mn.....	37
Figura 3.7 Imágenes de TEM de la muestra 1 con microagujas de ZnO puro.....	38
Figura 3.8 (a y b) Imágenes de TEM de la muestra 5 con microagujas de ZnO dopado con Mn. (c) Esquema de formación de defectos puntuales por fallas en el apilamiento atómico en un perfil curvo de ZnO.....	39
Figura 3.9 Imágenes de SEM y CL de la muestra 5 con las microagujas de ZnO:Mn 0.1%.....	41
Figura 3.10 Espectros de CL adquiridos a 300 K (a) de las 5 muestras y (b) de las muestras 2 y 3 de ZnO puro después de un tratamiento térmico a 400 °C en Ar.....	42
Figura 4.1 Patrones de XRD de las muestras de ZnO y ZnO:Mn con una estructura tipo wurtzita.....	47
Figura 4.2 Espectros de EDS revelando la un incremento en el contenido de Mn en las muestras 2-4.....	48
Figura 4.3 (a-d) Imágenes de SEM de nanovarillas de ZnO correspondientes a las muestras 1-4 respectivamente.....	50
Figura 4.4 (a) y (b) Imágenes de TEM de las muestras 2 y 4 que muestran formación de cristalitas adheridos a las nanovarillas de ZnO...	51
Figura 4.5 (a-d) Imágenes panorámicas de TEM que revelan una gran cantidad de fracturas en las nanovarillas de ZnO correspondientes a las	

muestras 2-4.....	52
Figura 4.6 Imágenes de TEM de alta resolución de las nanovarillas de ZnO:Mn correspondientes a las (a-d) muestras 1-4.....	53
Figura 4.7 Imágenes de SEM y CL de nanovarillas de ZnO:Mn dopadas a (a-b) 0.1% y (c-d) 0.4%.....	54
Figura 4.8 (a) Espectro de CL normalizado adquirido a 300 K. (b) Deconvolución de la emisión de defectos de la muestra 3.....	55
Figura 4.9 (a) Espectro de CL normalizado adquirido a 100 K. (b) Componentes de la emisión de defectos de la muestra 1.....	60
Figura 5.1 (a-b) Imágenes de TEM de las muestras 3 y 4 tratadas térmicamente en Ar a 400 °C.....	64
Figura 5.2 Espectros normalizados de CL de las muestras tratadas térmicamente adquiridos a (a) 300 K y (b) 100 K.....	67

Índice de Tablas

Tabla II.1 Técnicas usadas para la caracterización de las muestras de ZnO y ZnO:Mn.....	10
Tabla II.2 Penetración del haz de electrones calculado con la ecuación de Kanaya-Okayama para ZnO.....	14
Tabla III.1 Tiempos de síntesis y cantidades de NaOH adicionadas en la síntesis de micro- agujas de ZnO:Mn.....	32
Tabla III.2 Parámetros de red de la celda unitaria del ZnO calculados para las muestras 1-5 desde sus patrones de difracción de rayos X.....	34
Tabla III.3 Relaciones de intensidades entre las emisiones de ultravioleta y amarilla ($I_{UV} / I_{2.2}$) medida de los espectros de la figura 3.10 (a).....	43
Tabla IV.1 Cuantificación elemental de las nanovarillas de ZnO y ZnO:Mn por EDS y comparación nominal en el contenido de manganeso.....	49
Tabla IV.2 Valores relativos de las emisiones del borde de banda (UV) y de defectos (2.2) correspondiente a los espectros de la figura 4.6 (a).....	56

CAPÍTULO I

I.1 Introducción

El ZnO es uno de los semiconductores más importantes en el campo de la nanotecnología. Posee una amplia brecha de energía (*band gap*), de 3.37 eV a temperatura ambiente, y un alto valor en su energía de enlace de excitón (60 meV). Estas propiedades le convierten en uno de los principales materiales para actuar como elemento activo en el desarrollo de dispositivos opto-electrónicos,¹ sensores de gas,^{2, 3} transductores acústicos,^{4, 5} varistores,⁶ electrodos transparentes,^{7, 8} catálisis, celdas solares,^{9, 10} por mencionar algunos.

Recientemente el ZnO es considerado uno de los semiconductores más prometedores para ser usado como un semiconductor magnético diluido (DMS) en el campo de la espintrónica. A partir de la publicación de Dietl *et al.*¹¹ en la que predijo que este semiconductor puede presentar ferromagnetismo a temperaturas de Curie (T_C) mayores a la temperatura ambiente, al ser dopado con Mn u otras impurezas, una gran cantidad de esfuerzos por comprobar tal propiedad se han venido dando en los últimos años. El origen del ferromagnetismo en tales DMS, sin embargo es un tema que ha causado una gran controversia por la imposibilidad de explicar el origen del ordenamiento magnético entre las impurezas en bajas concentraciones, y por tanto separadas entre sí distancias muy grandes, únicamente mediante interacciones de intercambio magnético (*magnetic exchange*). Han surgido varios modelos para explicar tal fenómeno, entre los que destacan los modelos que involucran doble o múltiple – interacción de intercambio magnético.

Como una explicación a esta paradoja recientemente se ha reportado ferromagnetismo en ZnO dopado con impurezas no-magnéticas como Cu,¹² y muy particularmente ferromagnetismo mediado por la presencia de defectos puntuales en ZnO:Mn.^{13, 14} En estos y muchos otros reportes se subraya como tema actual y de suma importancia el determinar el papel que juegan los defectos puntuales en el origen del ferromagnetismo a temperatura ambiente.

El tipo de defectos puntuales en el ZnO es un tema de estudio que controvertido que ha mantenido importancia a través de los años. Estos estudios principalmente se han venido realizando por técnicas que determinan la presencia de tales estados de forma indirecta. Entre estas técnicas destacan las técnicas ópticas, ya que son muy sensibles en registrar cambios en la absorción o radiación electromagnética del ZnO por la presencia de impurezas o defectos puntuales. Esto se debe a que tales defectos o impurezas introducen estados o niveles de energía dentro de la región prohibida del semiconductor, y establecen las reglas de selección para las transiciones electrónicas responsables de la absorción o radiación de luz.

Se han reportado diferentes emisiones radiativas del ZnO relacionadas con defectos e impurezas, entre las que destacan las bandas amarilla y verde,¹⁵ en las cuales su mecanismo de generación ha sido tema de controversia durante muchos años. Recientemente se han realizado esfuerzos para elucidar este problema, entre los que destacan los cálculos de energía de formación de los defectos puntuales de este semiconductor, esto es, en vacancias de oxígeno (V_O), vacancias de zinc (V_{Zn}), zinc intersticial (Zn_i), oxígeno intersticial (O_i), antisitios de zinc (Zn_O), antisitios de oxígeno (O_{Zn}). La figura 1.1 muestra las energías de formación para tales defectos para diferentes estados de ionización.

El origen complejo de la banda amarilla del ZnO ha sido reportado por muchos autores, entre los que destaca un reporte que nuestro grupo de investigación realizó recientemente, proponiendo que esta banda se componen de dos emisiones centradas en 1.77 y 2.24 eV, asignando el origen de la emisión de 2.24 eV a la presencia de zinc intersticial (Zn_i), debido a que dado que este defecto presenta la mayor movilidad térmica en el ZnO,¹⁶ pudo eliminarse después de un tratamiento térmico a tan solo 400 °C en una atmósfera inerte. La banda roja del ZnO centrada entre 1.7 y 2 eV tiene un origen aún desconocido, aunque se encuentran reportes que indican que está relacionada con vacantes de zinc (V_{Zn}) o bien con oxígeno intersticial (O_i).^{17, 18} De la figura 1.1 se desprende que la formación de Zn_i muy posiblemente es acompañada de la presencia de vacantes de oxígeno.

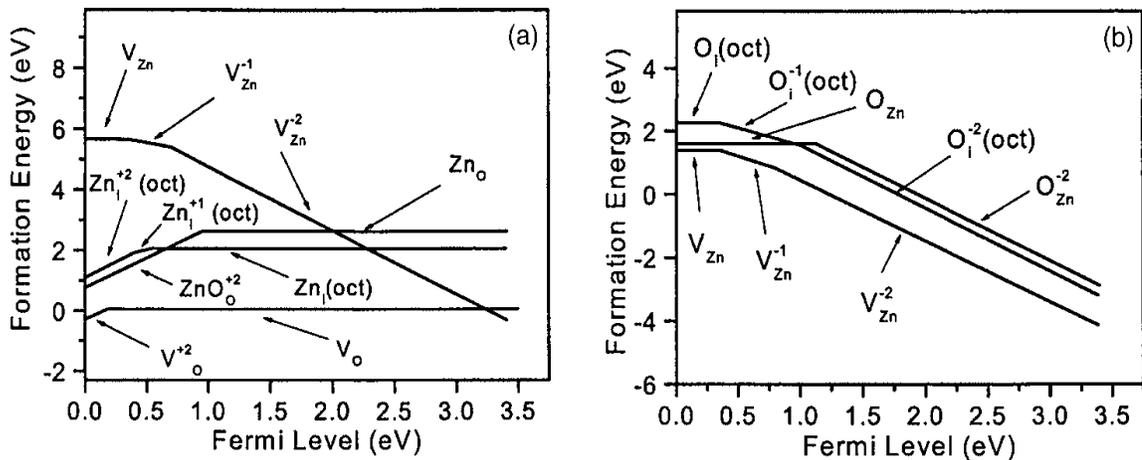


Figura 1.1 Energía de formación de defectos puntuales nativos en ZnO como función del nivel de Fermi. El cero del nivel de Fermi se establece en la parte superior de la banda de valencia. Crecimiento en un ambiente rico en (a) zinc y (b) oxígeno.¹⁹

I.2 Organización de esta tesis

En este trabajo se estudió la síntesis de micro y nanoestructuras de ZnO dopado con Mn, así como sus propiedades luminiscentes producidas por la presencia de defectos puntuales. Para la síntesis se usó el método hidrotermal, y para el estudio de la luminiscencia la técnica de catodoluminiscencia adaptada al microscopio electrónico de barrido. Se modificó la distribución de defectos presentes en las nanoestructuras de ZnO:Mn para determinar los defectos puntuales más probables que se puedan asociar a las emisiones de defectos registradas. Esta tesis se ha estructurado de la siguiente forma:

El capítulo I contiene una breve introducción al tema de estudio de esta tesis, indicando la importancia de estudiar el ZnO impurificado con Mn, así como la justificación de estudiar sus defectos puntuales debido a que son responsables de inducir ferromagnetismo a temperatura ambiente en este material. El capítulo II presenta los antecedentes a este estudio, describiendo en detalle el método hidrotermal así como las técnicas de caracterización usadas. Los capítulos III y IV contienen los resultados del estudio de la morfología, estructura cristalina, composición y propiedades luminiscentes de micro-agujas y nanoestructuras de ZnO y ZnO:Mn. En estos capítulos se hace un análisis de los resultados obtenidos y particularmente de los defectos puntuales asociados a las emisiones luminiscentes registradas. El capítulo V contiene los resultados de la eliminación parcial de defectos puntuales en las nanovarillas de ZnO:Mn por un tratamiento térmico en atmósfera inerte. Finalmente el capítulo VI contiene las conclusiones más importantes de este trabajo de tesis.

I.3. Hipótesis

Mediante el método hidrotermal es posible sintetizar nanovarillas de ZnO:Mn con propiedades luminiscentes que pueden atribuirse a la presencia de Mn y a la formación de defectos puntuales.

I.4. Objetivo General

Sintetizar nanovarillas de ZnO:Mn de alta calidad cristalina usando el método hidrotermal, y caracterizar sus propiedades luminiscentes para identificar sus defectos puntuales y la presencia del Mn como impureza.

I.5. Objetivos Particulares

- 1.- Sintetizar nanovarillas de ZnO:Mn de alta calidad cristalina mediante el método hidrotermal a baja temperatura.
- 2.- Estudiar la catodoluminiscencia de las nanovarillas de ZnO:Mn para que de manera indirecta se determine tanto la presencia del Mn como los defectos puntuales generados en la síntesis de estas nanoestructuras.
- 3.- Mediante un tratamiento térmico a baja temperatura (400 C) modificar la estructura de defectos del ZnO:Mn para determinar el tipo de defectos puntuales que se generan en las nanovarillas durante su síntesis hidrotermal.

Referencias

- ¹ Zamfirescu M, Kavokin A, Gil B, Malpuech G, y Kaliteevsi M, Phys. Rev. B 65 (2002) 161.
- ² K.L. Chopra, S. Major, D.K. y Pandya, Thin Solid Films 102 (1983) 1.
- ³ K.S. Weissenrieder y J. Muller, Thin Solid Films 300 (1997) 30.
- ⁴ G.S. Kino y R.S. Wagner, J. Appl. Phys. 44 (1973) 1480.
- ⁵ C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback y H. Shen, J. Appl. Phys. 85 (1999) 2595.
- ⁶ M.S. Ramachalam, A. Rohatgi, W.B. Carter, J.P. Shaffer y T.K. Gupta, J. Electron. Mater. 24 (1995) 413.
- ⁷ J.B. Webb, D.F. Williams y M. Buchanan, Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 640.
- ⁸ H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Mori y N. Ogawa, Thin Solid Films 246 (1994) 86.
- ⁹ J.A. Aranovich, D. Golmayo, A.L. Fahrenbruch y R.H. Bube, J. Appl. Phys. 51 (1980) 4260.
- ¹⁰ L. Stolt, J. Hedström, M. Ruc, J. Kessler, K.O. Velthaus y H.W. Schock, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 597.
- ¹¹ T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, et al., Science 287 (2000) 1019.
- ¹² Z. Shi-Yi, L. Xue-Chao, X. Ze, Y. Jian-Hua y S. Er-Wei, *Solid State Communications*, 152 (2012) 257.

- ¹³ Q. Xu , H. Schmidt, L. Hartmann, H. Hochmuth, M. Lorenz, A. Setzer, P. Esquinazi y M. Grundmann , *Applied Physics Letters* 91 (2007) 92503.
- ¹⁴ Zhang, X., Cheng, Y. H. , Li, L. Y., Liu, Hui, Zuo, X., Wen, G. H. , Li, L., Zheng R K, Ringer y S. P., *Physical Review B*, 80 (2009) 174427.
- ¹⁵ Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, y H. Morkoç *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005).
- ¹⁶ P. Erhart y K. Albe, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 201918.
- ¹⁷ A B Djurišić, Y H Leung, K H Tam, Y F Hsu, L Ding, W K Ge, Y C Zhong, K S Wong, W K Chan, H L Tam, K W Cheah, W M Kwok y D L Phillips *Nanotechnology* 18 (2007) 95702.
- ¹⁸ A. B. Djurišić, Y. H. Leung, K. H. Tam, L. Ding, W. K. Ge, H. Y. Chen, y S. Gwo. *Appl. Phys. Letts.* 88 (2006) 103107.
- ¹⁹ A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, y C. G. Van deWalle, *Phys. Rev. B* 61, 15019 (2000).

CAPÍTULO II

Síntesis y técnicas experimentales

II.1 Método hidrotermal

La síntesis hidrotermal incluye las diferentes técnicas de cristalización de las sustancias en soluciones acuosas a alta temperatura y alta presión de vapor. Esta síntesis también llamada "método hidrotérmico" es de origen geológico, y se puede definir como un método en el que se controla la solubilidad de los minerales en agua caliente para sintetizar monocristales. Particularmente este método es adecuado para el crecimiento de cristales grandes de buena calidad.

Una de las ventajas del método hidrotermal sobre otros tipos de síntesis es la capacidad de producir fases cristalinas inestables, mientras que una de sus desventajas es la imposibilidad de observar el cristal a medida que este crece. Se ha demostrado que este método es muy eficiente para la síntesis de nuevos compuestos, con propiedades físicas muy específicas.

II.2 Síntesis de nanoagujas y nanovarillas de ZnO:Mn

Mediante el método hidrotermal fueron sintetizadas nanoagujas de ZnO y ZnO dopado con manganeso (Mn). La síntesis de ZnO se llevó a cabo en una solución alcalina compuesta por 10.25 g de acetato de zinc $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}]$, 1 g de hidróxido de sodio (NaOH; Aldrich, 99.99%) y 100 ml de agua desionizada ($18.0 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Para generar un crecimiento nanoestructurado del ZnO se adicionaron 12 ml

de etilendiamina [$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, EDA; Baker, 99.9%], que actuó como kelante. La síntesis se hizo dentro de un matraz de tres bocas (figura 2.1), al que se le adaptó un refrigerante para mantener el sistema a presión atmosférica, un termómetro y un embudo de adición. La síntesis de nanoagujas de ZnO y ZnO:Mn se realizaron en dos etapas, la primera, que denominamos etapa de nucleación, se efectuó a una temperatura de 70 °C con agitación constante durante 24 horas. La segunda etapa de la síntesis, o etapa de crecimiento, se realizó a una temperatura de 98 °C y a un pH aproximado de 13, para lo cual se adicionaron 0.6 g de NaOH a razón de 0.2 g/hr. El resultado de la reacción generó un precipitado blanco, que se filtró y lavó repetidamente con agua desionizada para después secarlo a temperatura ambiente.¹



Figura 2.1 Sistema para la síntesis hidrotérmica de ZnO y ZnO:Mn.

La síntesis de nanovarillas de ZnO se llevó a cabo por un proceso similar al de las nanoagujas, solo que se adicionaron 0.001 g de nanovarillas de ZnO para que actuaran como semilla. La síntesis se llevó a cabo en las mismas condiciones

indicadas previamente, pero con una etapa de crecimiento, a 98 °C, que se extendió a 4 horas. Fueron preparadas 4 muestras con nanovarillas de ZnO:Mn, para lo cual fueron adicionados 0.00625, 0.0125, 0.01875 y 0.025 g de carbonato de manganeso (II) (Mn_2CO_3 , Alfa Aesar 99.9%), para obtener concentraciones nominales de 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 % atómico, respectivamente.

Las muestras de ZnO y ZnO:Mn, nanoagujas y nanovarillas, se caracterizaron por las técnicas típicas que se presentan en la tabla II.1.

Equipo	Acrónimo	Modelo
Microscopio Electrónico de Barrido	SEM	Jeol JSM 5300
Catodoluminiscencia	CL	
Espectroscopia de energía dispersa de Rayos-X	EDS	
Difracción de Rayos-X	XRD	Difractómetro Philips X'Pert con radiación $Cu K\alpha$
Microscopio Electrónico de Transmisión	TEM	Jeol JEM-2010

Tabla II.1 Técnicas usadas para la caracterización de las muestras de ZnO y ZnO:Mn

II.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM, de las siglas en inglés Scanning Electron Microscopy) es una de las técnicas más usadas y versátiles para la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos. A diferencia de la microscopia óptica convencional, que utiliza luz visible y tiene una resolución micrométrica, las imágenes de SEM se obtienen como producto de la interacción de un haz de electrones con un sólido (figura 2.2).

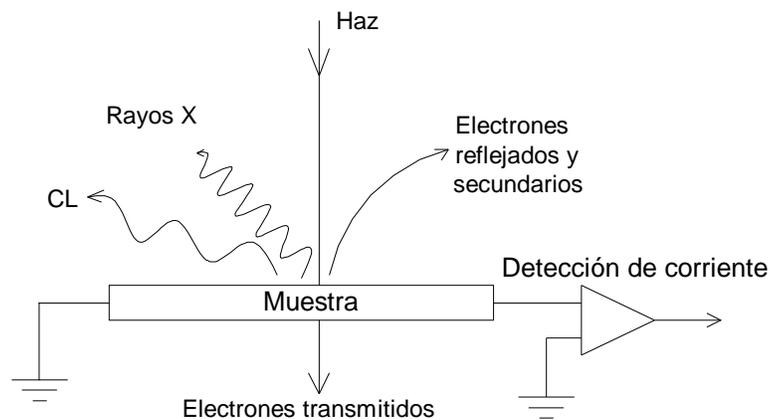


Figura 2.2 Señales generadas por el haz de electrones incidiendo en un sólido.²

Como muestra la figura 2.3 un SEM está compuesto por los siguientes elementos: (a) Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor de electrones. (b) Un sistema de lentes electromagnéticas condensadoras y lentes objetivas que controlan el diámetro y enfoque del haz de electrones. (c) Bobinas deflectoras que controlan el barrido del haz de electrones enfocado sobre la

muestra. (d) Uno o varios sistemas de detección que permiten captar alguna de las señales producidas y transformarla en una señal eléctrica. (e) Un sistema de bombeo que produce un vacío típicamente entre 10^{-4} - 10^{-6} Torr.

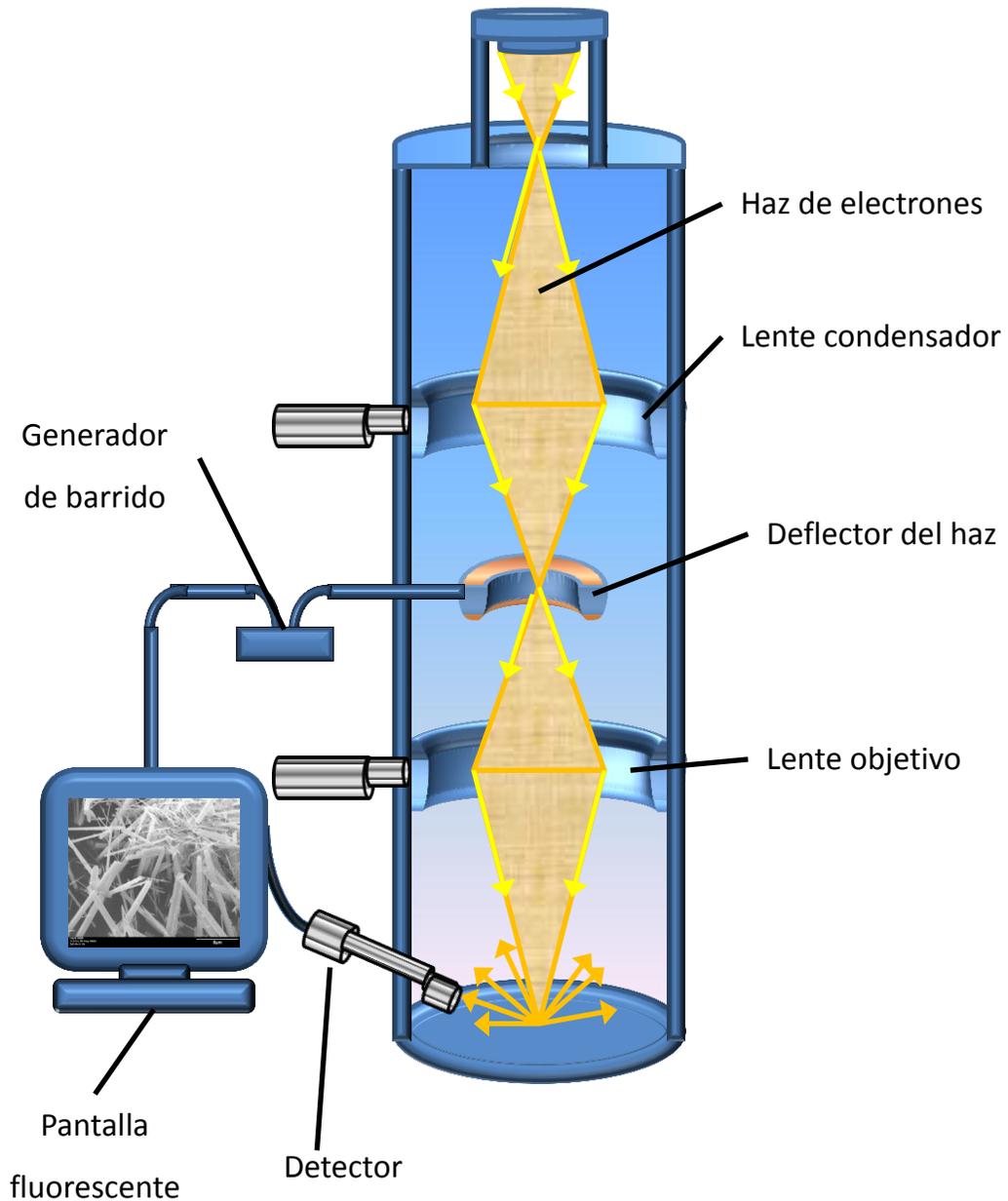


Figura 2.3 Esquema general de la columna del SEM.

El haz de electrones generado por el cañón típicamente posee energías entre los 5 y 30 keV, y al ser enfocado sobre la superficie de la muestra se produce una dispersión de los electrones por colisiones elásticas e inelásticas. La interacción de los electrones incidentes genera la aparición de diferentes señales en la muestra, indicadas en la figura 2.2, tales como de electrones secundarios, electrones retrodispersos, electrones Auger, catodoluminiscencia, rayos-X y Bramsstrahlung (free-free radiation). Todas las señales son generadas simultáneamente, y siendo medidas con los detectores adecuados proporcionan información de topografía, composición elemental, transiciones electrónicas entre bandas y niveles atómicos de energía, y recombinación de los portadores de carga eléctrica. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra, mientras que la señal de electrones retrodispersados permite obtener una imagen de las zonas con distinto número atómico. La señal de Rayos-X permite adquirir espectros e imágenes de la composición elemental de la muestra. La señal de catodoluminiscencia permite estudiar las transiciones electrónicas entre bandas y niveles de energía de la muestra.

Se puede estimar empíricamente el volumen de generación de las señales (también conocido como volumen de excitación) de un sólido. Una forma de hacerlo es usando la ecuación de Everhart y Hoff (1971)

$$R_e(\mu\text{m}) = \left(0.0398/\rho\right) E_b^{1.75}, \quad (2.1)$$

donde ρ es la densidad en unidades de g/cm^3 y E_b la energía del haz de electrones en keV. Esta ecuación fue derivada para el rango de energía de 5 a 25 keV y números atómicos $10 < Z < 15$. Una expresión empírica más general fue derivada por Kanaya y Okoyama (1972),

$$R_e(\mu\text{m}) = (0.0276A/\rho Z^{0.889})E_b^{1.67}, \quad (2.2)$$

donde E_b está en keV, A es el peso atómico en g/mol, ρ está en g/cm^3 , y Z es el número atómico. Los cálculos de penetración con esta ecuación corresponden de forma muy precisa con los resultados experimentales para un amplio rango de números atómicos. En la tabla II.2 se muestran los valores de penetración, R_e , calculados mediante dicha ecuación para el semiconductor estudiado en este trabajo, para las energías típicas de electrones usadas en un SEM.

E_b (keV)	R_e (μm)
10	0.896
15	1.794
20	2.852
25	4.140
30	5.613

Tabla II.2 Penetración del haz de electrones calculado con la ecuación de Kanaya-Okayama para ZnO.

La geometría del volumen de generación depende del número atómico (figura 2.4) y presenta forma de pera en sólidos con bajo número atómico, una forma esférica para números atómicos comprendidos entre $15 < Z < 40$, y una forma hemisférica para números atómicos mayores.

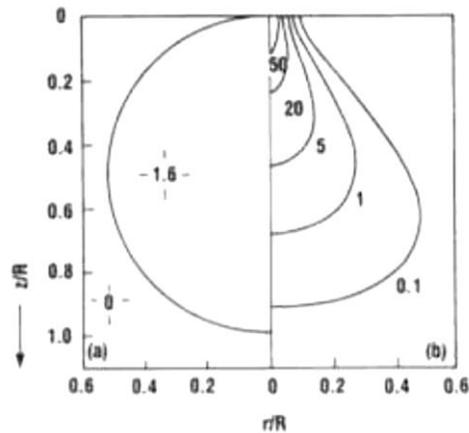


Figura 2.4 Figura de la pera de señales.²

II.4 Catodoluminiscencia (CL)

II.4.1 Fundamentos físicos

Cuando el haz de electrones incide en un semiconductor, los electrones de la banda de valencia son excitados a estados en la banda de conducción de mayor energía, generándose *pares electrón-hueco* (e-h). Estos portadores se difunden y se recombinan entre sí mediante procesos radiativos y no-radiativos. Las recombinaciones radiativas son aquellas que forman la catodoluminiscencia, es

decir, el exceso de energía que poseen los pares electrón-hueco se emite en forma de radiación electromagnética dando lugar a la luminiscencia. En las recombinaciones no-radiativas esta energía es absorbida por el sólido y transferida a la red (fonones) o a sus electrones de conducción (plasmones).

Durante las recombinaciones radiativas de los pares electrón-hueco ocurren transiciones electrónicas entre los distintos niveles de energía del semiconductor. La luminiscencia generada por tales recombinaciones no es más que la diferencia de energías entre estos niveles, la cual es emitida en forma de radiación electromagnética en el rango infrarrojo - ultravioleta (IR-UV).

Las recombinaciones entre pares e-h (radiativas y no-radiativas) se cuantifican mediante una *tasa de recombinación*, que es una medida con unidades de frecuencia hecha desde que el par electrón-hueco se genera hasta que ocurre su recombinación. Una recombinación no se lleva a cabo de manera instantánea, y se le asigna un tiempo de vida medio τ . La tasa de recombinación $1/\tau$ representa la probabilidad de que ocurra una recombinación, ya sea radiativa o no-radiativa, y se calcula como la suma de las probabilidades de cada uno de los eventos independientes:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rr}} + \frac{1}{\tau_{nr}}, \quad (2.3)$$

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

Para determinar teóricamente la luminiscencia en un sólido usualmente se calcula la *eficiencia de recombinación radiativa*, conocida también como *eficiencia*

cuántica interna η , la cual se define como la razón entre el tiempo de vida medio de todos los pares electrón-hueco, y el tiempo de vida medio de los pares que recombinan radiativamente:

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_{rr}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{rr}}{\tau_{nr}}} . \quad (2.4)$$

Cuando en un semiconductor los centros de recombinación no-radiativos son más numerosos que los radiativos, los portadores de carga minoritarios (huecos en un semiconductor tipo n , o electrones en un semiconductor tipo p) se difunden en el sólido describiendo una *trayectoria libre media* λ muy corta, y terminan recombinándose muy rápidamente, registrando así un tiempo de vida τ_{nr} muy pequeño. En el caso más extremo, cuando un sólido presenta una tasa para las recombinaciones no-radiativas muy baja ($\tau_{nr} \gg \tau_{rr}$), lo cual correspondería a un semiconductor con muy baja densidad de dislocaciones, la eficiencia cuántica mostrada en la ecuación (2.4) se aproxima a $\eta \cong 1$. En el caso contrario, cuando la tasa de recombinaciones no-radiativas es muy alta ($\tau_{nr} \ll \tau_{rr}$) la eficiencia cuántica tiende a cero.

Los tiempos de vida media de los pares electrón-hueco se pueden calcular también en términos de la sección eficaz de captura σ de los centros de recombinación radiativos y no-radiativos (rr y nr , respectivamente):

$$\tau_i = \frac{1}{N_i \sigma_i v_{th}} , \quad (2.5)$$

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

Puede notarse que al sustituir la ecuación (2.5) en (2.4) se obtiene otra expresión para la eficiencia cuántica interna:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{N_{nr}\sigma_{nr}}{N_{rr}\sigma_{rr}}}, \quad (2.5)$$

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

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

$$\eta = \frac{1}{1 + Ce^{-\frac{E^*}{kT}}}, \quad (2.6)$$

donde la energía de activación está representada como E^* y k es la constante de Boltzmann.

En un SEM, el haz de electrones al incidir en un semiconductor, en un punto r_0 , genera una densidad de portadores de carga minoritarios $\Delta n(r)$, con una función de generación g_0 (número de portadores generados por segundo), cuya difusión y recombinaciones pueden modelarse usando la ecuación de continuidad²

$$D\nabla^2 \Delta n(r) - \frac{\Delta n(r)}{\tau(r)} = g_0 \delta(r - r_0) , \quad (2.7)$$

donde $\delta(r-r_0)$ es la función delta de Dirac, D la constante de difusión, y τ el tiempo de vida de los pares. Considerando una función de generación puntual, una solución aproximada de esta ecuación para la densidad de portadores minoritarios es la siguiente:

$$\Delta n(r) = \frac{g_0}{4\pi D} \frac{e^{-\frac{r}{L}}}{r} , \quad (2.8)$$

donde L es la longitud de difusión.

La intensidad CL, es decir, el número de fotones que son emitidos por unidad de tiempo se calcula a partir de la tasa de recombinación radiativa de los pares electrón-hueco, $\frac{\Delta n(r)}{\tau_{rr}}$, de la forma

$$I_{CL}(r) = \int_V f \frac{\Delta n(r)}{\tau_{rr}} d^3r , \quad (2.9)$$

donde $I_{CL}(r)$ es la intensidad de CL, r es el radio medido desde la fuente de generación de los pares electrón-hueco y f es una función la cual contiene tanto los parámetros de sensibilidad del sistema de detección de CL, como las pérdidas ópticas por reflexión y absorción en el sistema. Al sustituir la ecuación (2.8) para la

densidad de portadores minoritarios $\Delta n(r)$, y escribiendo r en coordenadas esféricas se obtiene:

$$I_{CL}(z) \propto \frac{\Delta n}{\tau_{rr}} \propto \frac{GI_b \exp(-z/L)}{e\tau_{rr}D} dz, \quad (2.10)$$

donde G es número de los pares electrón-hueco generados por el haz de electrones, con corriente I_b , y e es la carga del electrón.

La ecuación (2.10) indica que la intensidad I_{CL} decae aproximadamente de forma exponencial con la profundidad de penetración del haz de electrones z , por lo que la señal CL se forma principalmente en las regiones próximas a la superficie de los semiconductores, y no en toda la región de penetración del haz de electrones R_e . Este resultado muestra además que la CL en un SEM, o incluso en un TEM, proporciona la posibilidad de observar en una imagen de alta resolución (decenas de nanómetros) la distribución espacial de los centros luminiscentes de los semiconductores.

En un semiconductor los mecanismos electrónicos que generan la emisión de luz son muy similares para las distintas formas de excitación usadas. La CL, la fotoluminiscencia (PL), la electroluminiscencia (EL), y la termoluminiscencia, proporcionan información similar sobre las propiedades ópticas de un semiconductor, aunque difiera la forma de excitación y la razón de generación de los pares electrón-hueco. Aunque en la emisión CL se use un haz de electrones con decenas de miles de eV como fuente de excitación, esta técnica posee una

resolución espacial prácticamente de superficie, y ofrece la ventaja de poder estudiar la luminiscencia a distintas profundidades al variar precisamente la energía del haz de electrones. Por otro lado, la espectroscopia CL y las imágenes CL monocromáticas permiten determinar espacialmente los centros de recombinación radiativos, así como su comportamiento ante variaciones en la densidad de corriente y energía del haz de electrones, la temperatura, campos eléctricos externos, por mencionar algunas cantidades físicas de interés.

II.4.2 Sistema experimental

Para la detección de la CL es necesaria la utilización de foto-diodos o fotomultiplicadores, según la sensibilidad que sea requerida. Estos dispositivos transducen la señal luminosa a una señal eléctrica, que una vez siendo amplificada se representa en un mapa de intensidades utilizando un monitor. Las imágenes de CL se forman punto a punto, conforme el haz de electrones barre la superficie del semiconductor generando la luminiscencia que es medida por el detector. La obtención de imágenes de CL a una longitud de onda determinada se denomina imágenes CL monocromáticas, y se obtienen colocando un filtro óptico entre la señal de salida del microscopio y el detector. Las imágenes de CL permiten analizar la distribución espacial de los centros radiativos en los semiconductores. En la siguiente figura se muestra el arreglo típico para la obtención de imágenes de CL.

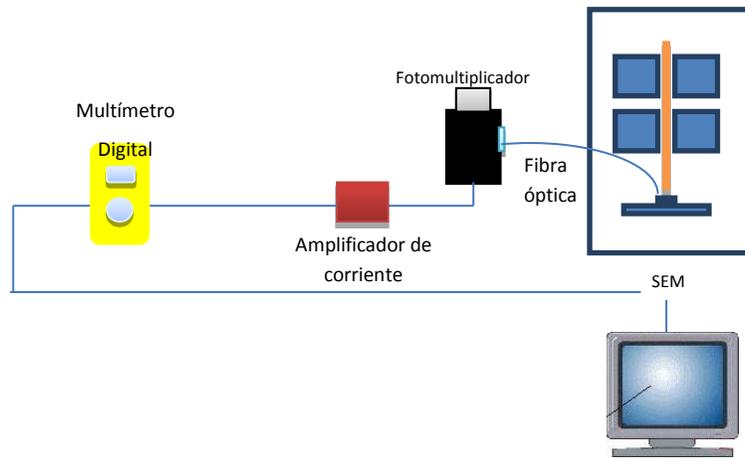


Figura 2.5. Arreglo experimental para la obtención de señales de CL.

Los espectros de CL se obtienen mediante el arreglo mostrado en la figura 2.6. Frente a la ventana del microscopio y el detector se coloca un monocromador, controlado por una computadora típicamente mediante un puerto serial. La señal analógica generada por el detector se amplifica, mediante un amplificador de corriente, y se colecta por una tarjeta de adquisición de datos, que la envía a una computadora a través de un puerto de comunicación. El monocromador utilizado en este trabajo está provisto de una red de difracción de 1200 líneas/mm, y el fotomultiplicador usado es sensible a la región del espectro de 250 a 800 nm.

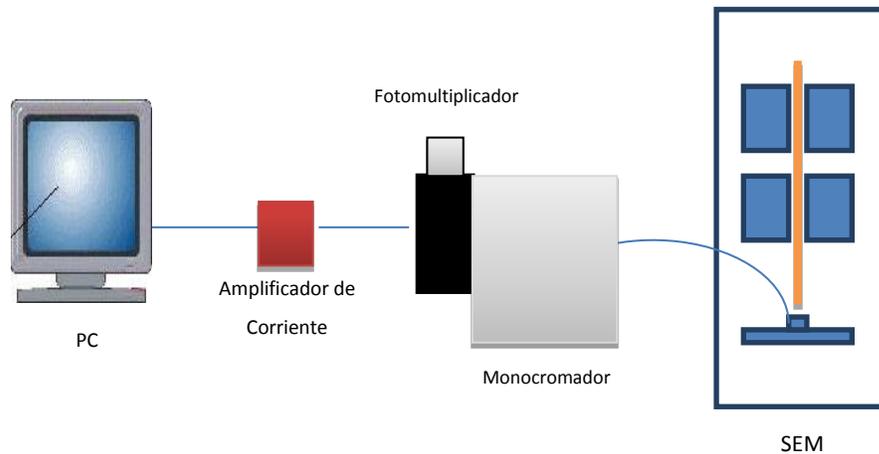


Figura 2.6. Arreglo experimental para la obtención de espectros de CL.

II.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés, *Transmission Electron Microscopy*) genera un haz de electrones con energías de algunos cientos de keV, que al ser enfocado en un sólido de espesor micrométrico se difracta al atravesar su estructura cristalina. Tal difracción del haz de electrones da lugar a la formación de patrones de difracción como el mostrado en la figura 2.7 (a). El haz central de estos patrones de difracción al proyectarse en un plano forma una imagen del sólido, típicamente con resolución atómica, por oclusión o absorción de los electrones del haz. Estas imágenes son conocidas como imágenes de campo brillante [figura 2.7 (b)].

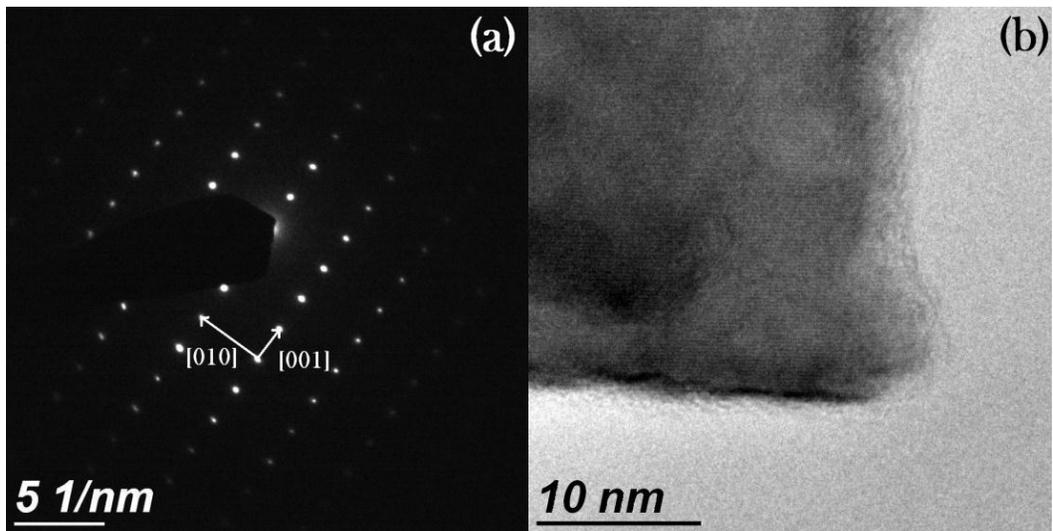


Figura 2.7 (a) Patrón de difracción de electrones de una muestra de ZnO referida al eje de zona [100], (b) imagen de campo brillante de la misma muestra de ZnO.

Un microscopio electrónico de transmisión básicamente está constituido por los elementos mostrados en la figura 2.8. El cañón de electrones colocado en la parte superior de una columna típicamente está formado por un filamento de tungsteno (W), o de hexaboruro de lantano (LaB_6), y una fuente de alto voltaje que genera el haz de electrones. Este haz se hace pasar por las lentes magnéticas, también conocidas como lentes condensadoras, que enfocan el haz de electrones sobre la muestra. Una lente objetivo es utilizada para formar la difracción en un plano focal posterior, y la imagen de la muestra en el plano imagen. Algunas lentes intermedias son usadas para amplificar la imagen o el patrón de difracción mismo en la pantalla en una placa fotográfica o pantalla fluorescente. Actualmente se utilizan sistemas de cámaras CCD para digitalizar las imágenes y patrones de difracción.

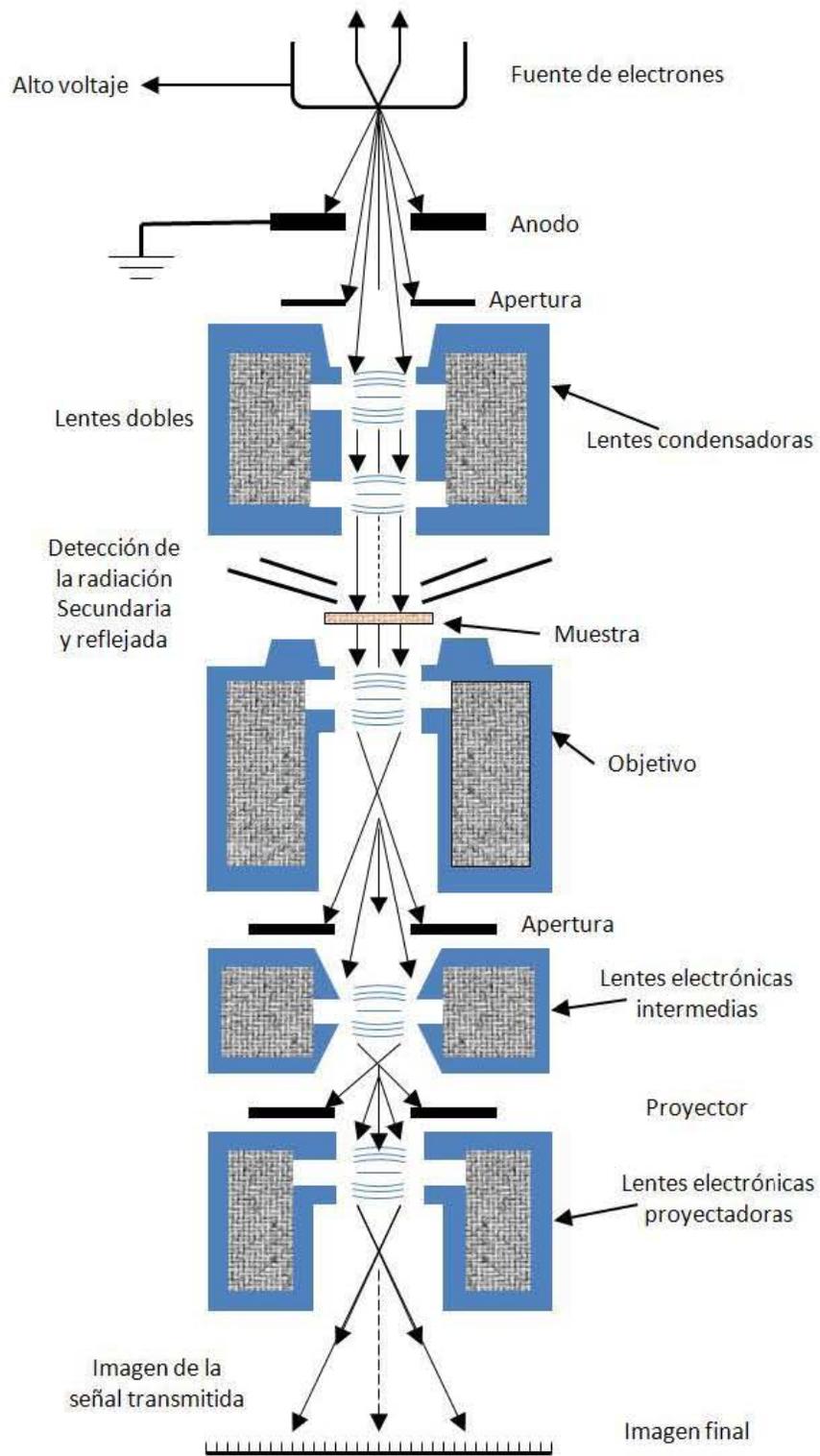


Figura 2.8 Esquema de una columna de Microscopio Electrónico de Transmisión.

II.6 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con longitudes de onda menores a los 10 nm o energías del orden de 0.1 keV. El fenómeno de difracción cristalina tiene su origen en la dispersión elástica del haz de rayos-X por los átomos del cristal. Cuando este tipo de interacción tiene lugar, el electrón desvía la trayectoria de los rayos-X, conservando tanto estos como el electrón su energía inicial. El fenómeno de difracción es debido esencialmente a la relación de fases entre dos o más ondas. Las diferencias de camino óptico conducen a diferencias de fase que a su vez producen un cambio en la amplitud. Cuando dos ondas están completamente desfasadas se anulan entre sí, ya sea porque sus vectores sean cero o porque estos sean igual en magnitud pero en dirección contraria. Por el contrario, cuando dos ondas están en fase, la diferencia de sus caminos ópticos es cero o un número entero de la longitud de onda.

Las fuentes que generan los rayos-X están constituidas principalmente por un ánodo, un cátodo y una ventana de salida. La fuente es polarizada con un potencial de algunas decenas de kilovoltios (kV) la cual produce un haz de electrones de gran energía que sale del cátodo e impacta en el ánodo. Cuando los electrones golpean el ánodo se genera radiación de rayos-X: (1) radiación blanca y (2) radiación característica del ánodo (líneas monocromáticas). La radiación blanca solo depende del voltaje que pasa por el cátodo, mientras que la radiación característica del ánodo depende de la composición de este, ya que pueden ser de cobre (Cu), molibdeno (Mo), o de algún otro material. La radiación del ánodo también es conocida como radiación monocromática y se debe a las transiciones electrónicas de los átomos del material del ánodo, es decir, como se ha explicado

arriba, los rayos-X se generan por transiciones electrónicas entre los niveles atómicos K, L, M y N.

Los perfiles de línea de difracción observados son distribuciones de intensidades $I(2\theta)$, definidas por una serie de parámetros que a continuación se explican. El parámetro normalmente utilizado para la dirección de difracción es el ángulo 2θ . Para los valores de 2θ se detectan variaciones de la intensidad I de la radiación difractada, registrándose siempre una intensidad máxima I_0 en un espectro de difracción típico. La intensidad está relacionada con la red cristalina, es decir, con la separación d de los planos cristalinos que la conforman. A estos planos se les asignan los valores enteros h , k y l , conocidos como índices de Miller.

La condición para la difracción de la radiación X, con la longitud de onda λ , obedece la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad . \quad (2.10)$$

Esta ley nos indica que al hacer incidir los rayos-X sobre un cristal, en una dirección determinada por el ángulo θ , ocurre la difracción sobre la familia de los planos atómicos (hkl) cuando las reflexiones del haz, paralelos entre sí, interfieren de manera constructiva. Esto es cuando la diferencia longitudinal de las trayectorias de los rayos reflejados es un múltiplo entero de la longitud de onda del haz, esto: $n\lambda$, para $n = 1, 2, 3, \dots$

De esta manera al variar el ángulo θ incidente, i.e., el ángulo de Bragg, los haces reflejados entre los planos cristalinos pueden interferir, o no, constructivamente.

A continuación se muestra un patrón de difracción para un espécimen de polvo de ZnO, compuesto por cristalitas nanométricas orientados aleatoriamente (figura 2.9). Cada uno de los picos mostrados en este patrón de difracción representa una solución a la ley de Bragg.

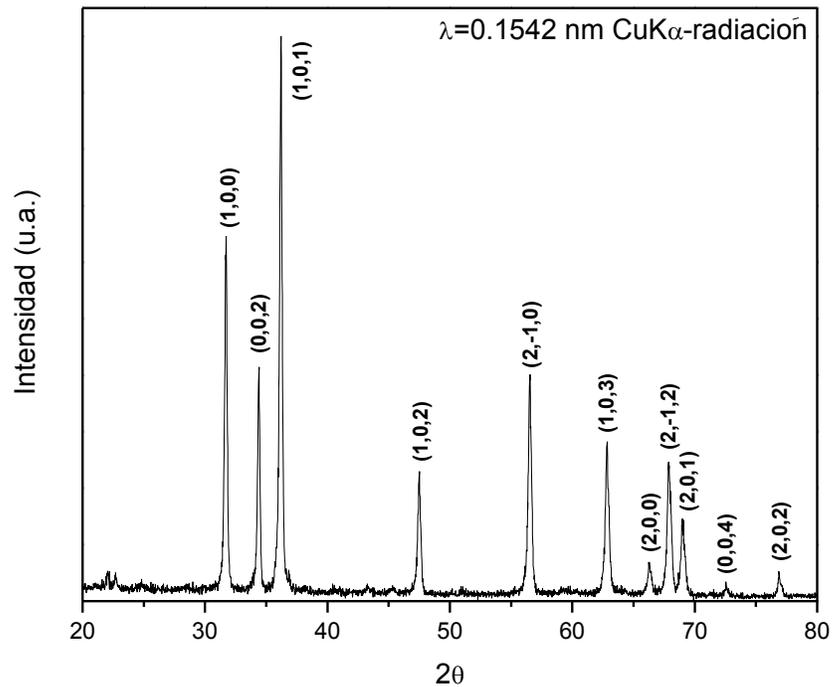


Figura 2.9 Patrón de difracción de ZnO experimental (Alfa Aesar, 99.99%).

II.7 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X

Cuando es necesario identificar la composición elemental de una muestra, y frecuentemente se recurre a la espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS o EDX por sus siglas en ingles, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Esta técnica permite realizar análisis cualitativo y semi-cuantitativo de una muestra, a relativamente pocos aumentos.

El EDS es una técnica analítica que detecta la energía de los rayos-X emitidos por una muestra irradiada por el haz de electrones de un SEM. Durante la irradiación, los electrones del haz colisionan con los átomos que forman el sólido, y expulsan a algunos electrones de sus órbitas atómicas. Cuando tales electrones provienen de niveles de baja energía, se producen transiciones electrónicas entre electrones de órbitas atómicas de alta energía y los estados vacíos, generando así una pérdida de energía en forma de rayos-X. En los equipos convencionales la resolución máxima en energía para la detección de los rayos-X es de aproximadamente de 0.1 keV, lo que excluye la detección los elementos con un número atómico menor al del berilio (Be), que genera rayos-X con una energía de 0.108 keV.

La obtención de un espectro de rayos-X consiste en coleccionar durante un determinado tiempo (regularmente de un lapso de minutos), los fotones de rayos-X que son producidos en la muestra, siendo catalogados según su energía. Un espectro de dispersión de energías es usualmente mostrado como un histograma, donde su eje horizontal son unidades de energía (keV) y su eje vertical corresponde al número de cuentas correspondientes a la detección individual de fotones que se va autoajustando a medida que se crece el número de cuentas de la energía del

pico más alto. Así, un espectro de la energía en función de los recuentos relativos de los rayos-X detectados es obtenido y evaluado para la determinación cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes.

Referencias

¹ A. Escobedo Morales, M. Herrera Zaldivar y U. Pal, *Optical Materials* 29 (2006) 100-104.

² *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*, B. G. Yacobi y D. B. Holt, 1990 Plenum Press, New York.

³ *Ampliación de Química Inorgánica. Parte II: Técnicas estructurales*, 5º curso, 2004/2005.

CAPÍTULO III

Micro-agujas de ZnO y ZnO:Mn

En este capítulo se presentan los resultados más significativos de la síntesis de nanoestructuras de ZnO y ZnO:Mn obtenidos durante el proceso de optimización del método hidrotermal. En estos primeros crecimientos se obtuvieron estructuras cortas de ZnO, con terminaciones en punta a las que hemos llamado micro-agujas. El tiempo de síntesis y las cantidades de NaOH adicionadas en cada una de las dos etapas seguidas para obtener las cinco muestras descritas en este capítulo se indican en la tabla III.1. Estas cinco muestras fueron escogidas como las más significativas de un total de once, obtenidas todas ellas con diferentes tiempos y concentraciones de los reactivos usados. Se presentan los resultados de su caracterización morfológica, composición elemental, cristalinidad y catodoluminiscencia. Estos resultados serán comparados con los resultados obtenidos para las nanovarillas de ZnO:Mn, que se describirán en los capítulos IV y V de este trabajo de tesis.

Muestra No.	Etapa 1. Nucleación		Etapa 2. Crecimiento			Composición por EDS (at %)		
	NaOH (mg)	Tiempo (hrs)	NaOH (mg)	Mn ₂ CO ₃ (mg)	Tiempo (hrs)	Zn	O	Mn
1	600	20	850	0	1.5	50	50	0
2	600	24	750	0	1.35	50	50	0
3	600	24	650	0	1.08	50	50	0
4	600	20	790	6.25	1.4	49.59	50.23	0.18
5	600	24	500	6.25	0.83	49.78	50.12	0.1

Tabla III.1 Tiempos de síntesis y cantidades de NaOH adicionadas en la síntesis de micro-agujas de ZnO:Mn

III.1 Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas de rayos-X de las muestras 1-5 mostraron picos correspondientes a los planos de difracción de una estructura cristalina tipo *wurtzita* (figura 3.1). El análisis de la posición angular, 2θ , para determinar los parámetros de red de la celda unitaria de ZnO de cada muestra se realizó usando el programa *CaRine-Crystallography 3.1*. Los valores calculados en estas muestras se presentan en la tabla III.2, y registraron variaciones de tan sólo 0.01 Å entre las muestras sin dopar y las dopadas con Mn, lo cual aparentemente indica que la incorporación del Mn no produjo una deformación considerable en la red cristalina del ZnO.

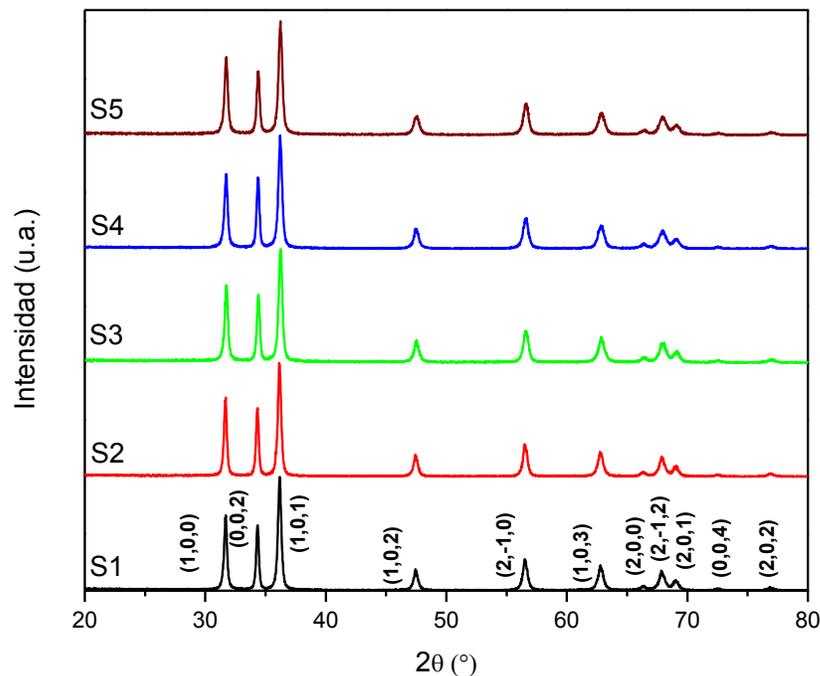


Figura 3.1 Difractogramas de rayos X de las muestras 1-5 con una estructura tipo *wurtzita*.

Muestra	Parámetros de red		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
1	3.255	3.255	5.221
2	3.254	3.254	5.217
3	3.253	3.253	5.214
4	3.25	3.25	5.223
5	3.252	3.252	5.209

Tabla III.2 Parámetros de red de la celda unitaria del ZnO calculados para las muestras 1-5 desde sus patrones de difracción de rayos X.

III.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las primeras síntesis de nanoestructuras de ZnO puro mostraron la formación de micro-estructuras en forma de agujas, crecidas radialmente desde un centro de nucleación común como se muestra en las figuras 3.2 (a) y (b) para la muestra 1, dando lugar a un arreglo conocido en la literatura como tipo flor. Las microagujas de esta muestra presentaron un grosor de 900 nm y una longitud muy corta, de tan solo 2 μm .

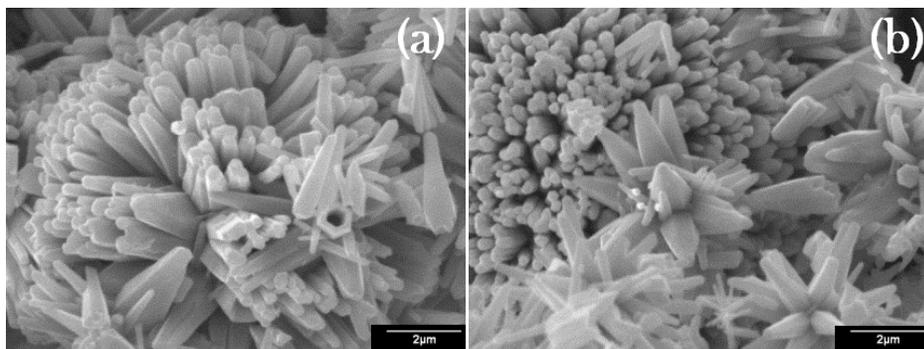


Figura 3.2 (a y b) Imágenes de SEM de la muestra 1 de ZnO puro.

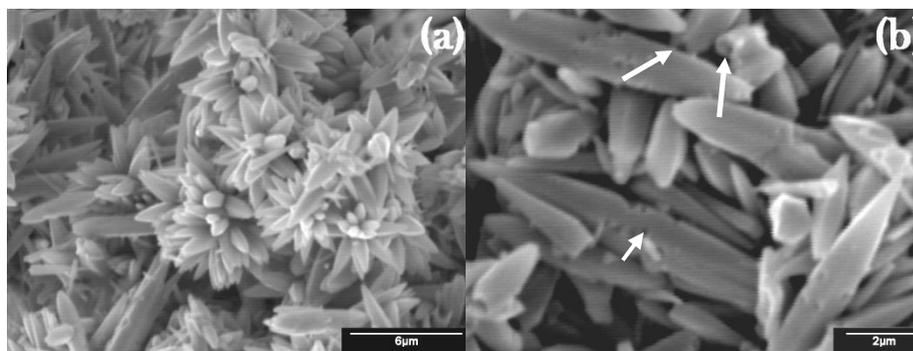


Figura 3.3 (a y b) Imágenes de SEM de la muestra 2 de ZnO puro. Las flechas indican la presencia de pinholes en las microagujas.

La muestra 2, también de ZnO puro, obtenida con una menor cantidad de NaOH y menor tiempo en la etapa de crecimiento que los usados para la muestra 1 [tabla III.1], mostró la formación de arreglos de microagujas menos densos y más regulares (Figura 3.3). Algunos defectos tipo *pinholes* pudieron encontrarse en estas microagujas [flechas en figura 3.3 (b)], los cuales típicamente son formados debido a la presencia de dislocaciones en estructuras tipo wurtzita.¹ Las microagujas de esta muestra mostraron grosores similares a los observados para la muestra 1, entre los 700 nm y 1.5 μm, y una mayor longitud, de aproximadamente 5 μm.

La muestra 3 obtenida con menor tiempo de síntesis y menor cantidad de NaOH que los usados para las dos primeras muestras [tabla III.1], reveló mayor homogeneidad en los arreglos tipo flor, pero menor longitud en sus microagujas, de aproximadamente 2 μm (figura 3.4). Esta reducción en la longitud respecto a la registrada para la muestra 2 la hemos asignado a la reducción en el tiempo de crecimiento, de aproximadamente 20 minutos (tabla III.1).

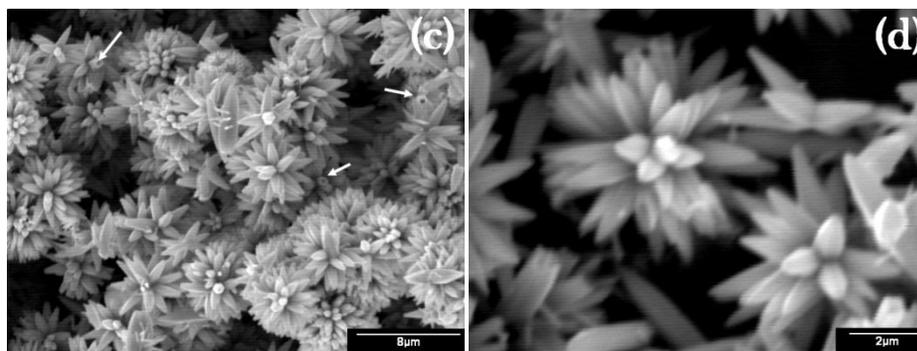


Figura 3.4 (a y b) Imágenes de SEM de la muestra 3 de ZnO puro. Las flechas indican la presencia de algunas agujas huecas.

La incorporación del Mn_2CO_3 en la síntesis modificó sensiblemente el crecimiento de estructuras alargadas de ZnO. En los primeros intentos de sintetizar ZnO:Mn se obtuvieron placas del cristal en bulto (*bulk*). La figura 3.5 (a) correspondiente a la muestra 4 revela este evento, en donde también se pueden apreciar la formación de algunas agujas que pareciesen estar adheridas a lo largo de las placas de ZnO. Este evento nos permitió interpretar que el crecimiento lateral de las microagujas pudo haberse debido a un exceso en la cantidad de NaOH adicionado. Previamente hemos observado que el espesor de las estructuras de ZnO se incrementa al elevar la concentración de NaOH en la síntesis.² En algunas regiones de esta muestra también se pudo observar el crecimiento radial de estructuras irregulares de ZnO:Mn [figura 3.5 (b)].

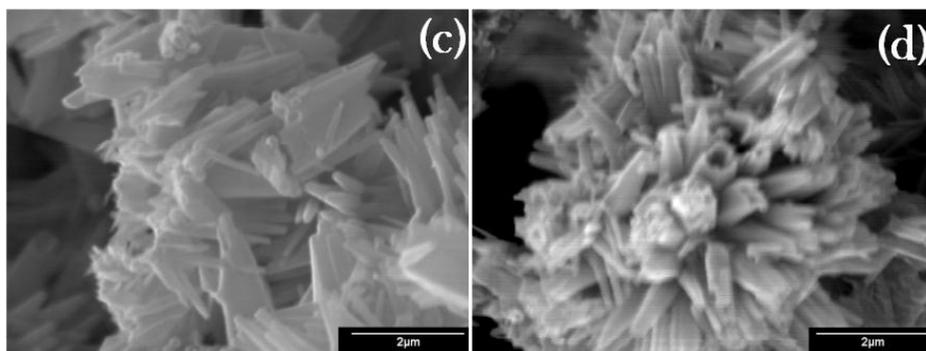


Figura 3.5 (a y b) Imágenes de SEM de la muestra 4 de ZnO dopado con Mn.

La muestra 5 fue obtenida adicionando la menor cantidad de NaOH a la reacción de entre todas las muestras descritas en este capítulo. Las agujas obtenidas para esta muestra mostraron una sustancial mejora en su aspecto cristalino, formando arreglos tipo flor como los observados en las muestras de ZnO puro (figura 3.6). Las imágenes de SEM mostraron además efectos de acumulación de carga que son visibles en las franjas brillantes de las microagujas [flechas en figura 3.6 (b)], lo cual podría atribuirse a un aumento en la resistencia eléctrica del ZnO por la incorporación del Mn. Los espesores para las agujas de esta muestra comprendieron valores entre los 700 nm y 1 μm, y longitudes entre 1.7 y 6 μm.

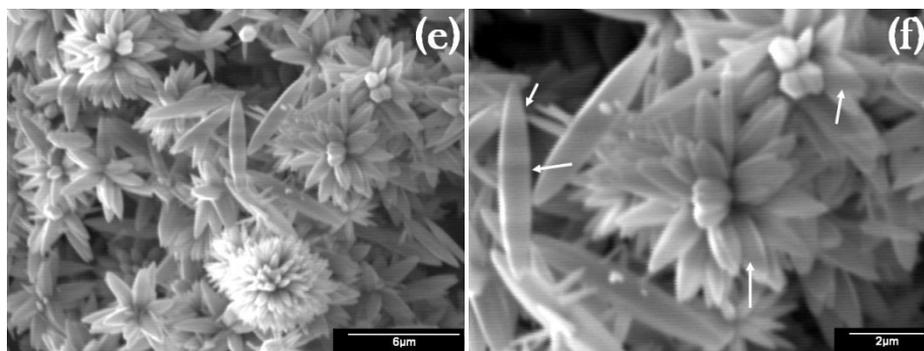


Figura 3.6 (a y b) Imágenes de SEM de la muestra 5 de ZnO dopado con Mn.

III.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las mediciones de microscopía electrónica de transmisión sólo fueron realizadas en las muestras 1 y 5, compuestas de ZnO puro y ZnO dopado con Mn, respectivamente. Estas mediciones permitieron estudiar el perfil cristalino en las aristas de las microagujas. La figura 3.7 (a) muestra una imagen panorámica de un arreglo típico tipo flor de microagujas de ZnO. Las figuras 3.7 (b) y (c) revelan la terminación en punta de tales microagujas, además de un perfil recto a lo largo de ellas, que son características propias de estructuras con una alta calidad cristalina con un crecimiento a lo largo de la dirección $[0001]$.³

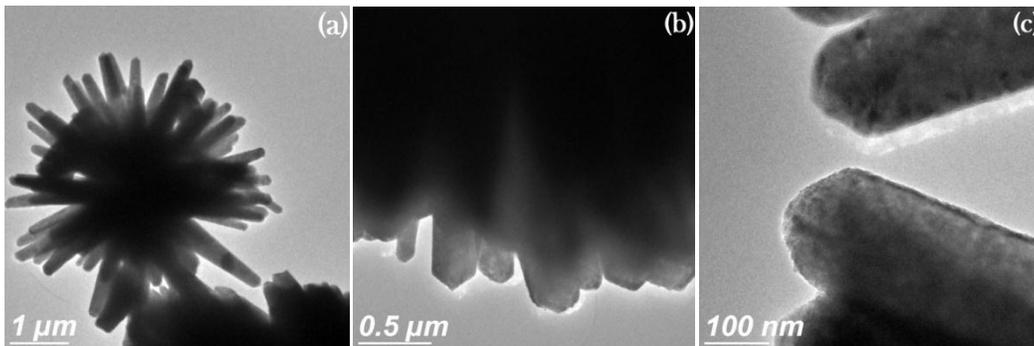


Figura 3.7 Imágenes de TEM de la muestra 1 con microagujas de ZnO puro.

Las micrografías de la muestra 5 revelaron también el arreglo radial de microagujas aunque de mayor diámetro (figura 3.8). Un perfil curvo en las aristas longitudinales fue claramente visible, lo cual manifiesta una alta velocidad de crecimiento del ZnO en las direcciones $[10-10]$ y $[01-10]$, transversales a la dirección longitudinal $[0001]$. El aspecto curvo del perfil genera necesariamente terrazas entre los planos basales (0001) , en cuyas orillas es muy probable la

formación de defectos puntuales por fallas en el apilamiento atómico, como describe el esquema de la figura 3.8 (c).

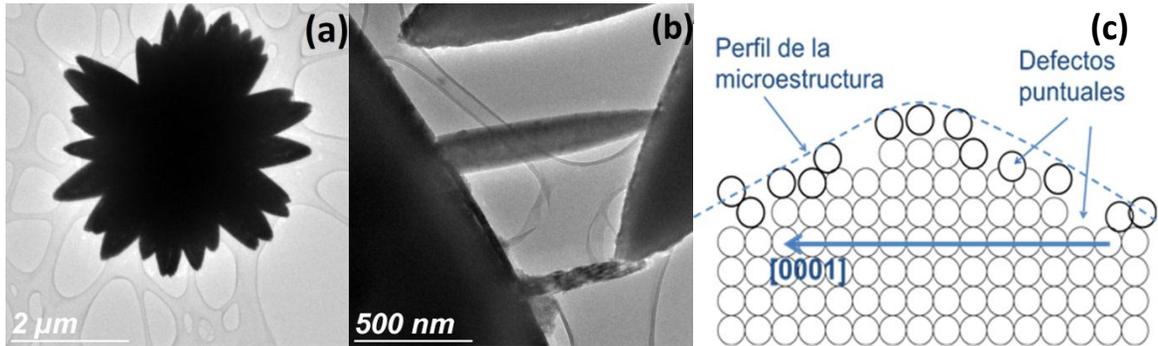


Figura 3.8 (a y b) Imágenes de TEM de la muestra 5 con microagujas de ZnO dopado con Mn. (c) Esquema de formación de defectos puntuales por fallas en el apilamiento atómico en un perfil curvo de ZnO.

III.4 Catodoluminiscencia (CL)

La figura 3.9 muestra las imágenes de SEM y CL adquiridas para la muestra 5, y revela la formación de una emisión intensa sólo en algunos arreglos de microagujas [flechas en figura 3.9 (b)]. La figura 3.9 (d) muestra claramente que no todas las agujas de ZnO:Mn emiten eficientemente (ver flechas). Aunque este apagamiento de la luminiscencia (quenching) posiblemente se deba a la presencia del Mn como impureza, ya que un efecto similar ha sido observado al incorporar otras impurezas como Yb o Sb,^{4,5} su origen no pudo determinarse en este trabajo.

Los espectros de CL adquiridos a 300 °K de las muestras descritas en este capítulo revelaron la formación de dos emisiones centradas aproximadamente en 3.0 y 2.2 eV [figura 3.10 (a)]. La primera corresponde a la emisión de borde de banda del ZnO, y la segunda a la bien conocida emisión amarilla del ZnO asociada a defectos. En los espectros de las muestras 4 y 5 no pudieron identificarse emisiones asociadas a la presencia de Mn en el ZnO, las cuales se detallarán en el capítulo IV. La razón de intensidades $I_{UV} / I_{2.2}$ de estas dos emisiones fueron medidas para cada muestra y se indican en la tabla III.3.

La emisión de borde de banda es generada por las transiciones electrónicas entre las bandas de conducción y valencia, así como entre los estados de excitón y poco profundos que no se pueden resolver espectralmente a temperatura ambiente. El origen de la emisión amarilla es un tema que ha generado controversia desde hace más de dos décadas. Una de las teorías mas aceptadas ha sido atribuir esta emisión a transiciones electrónicas entre centros profundos formados por oxígeno intersticial, O_i ,⁶ o más precisamente a transiciones electrónicas entre estados próximos a la banda de conducción y estados ionizados O_i^- .⁷ Sin embargo, recientemente ha sido reportado que esta emisión ancha está formada por dos componentes centradas en 1.77 y 2.24 eV, asignando la emisión de 2.24 eV a presencia de zinc intersticial, Zn_i .⁸

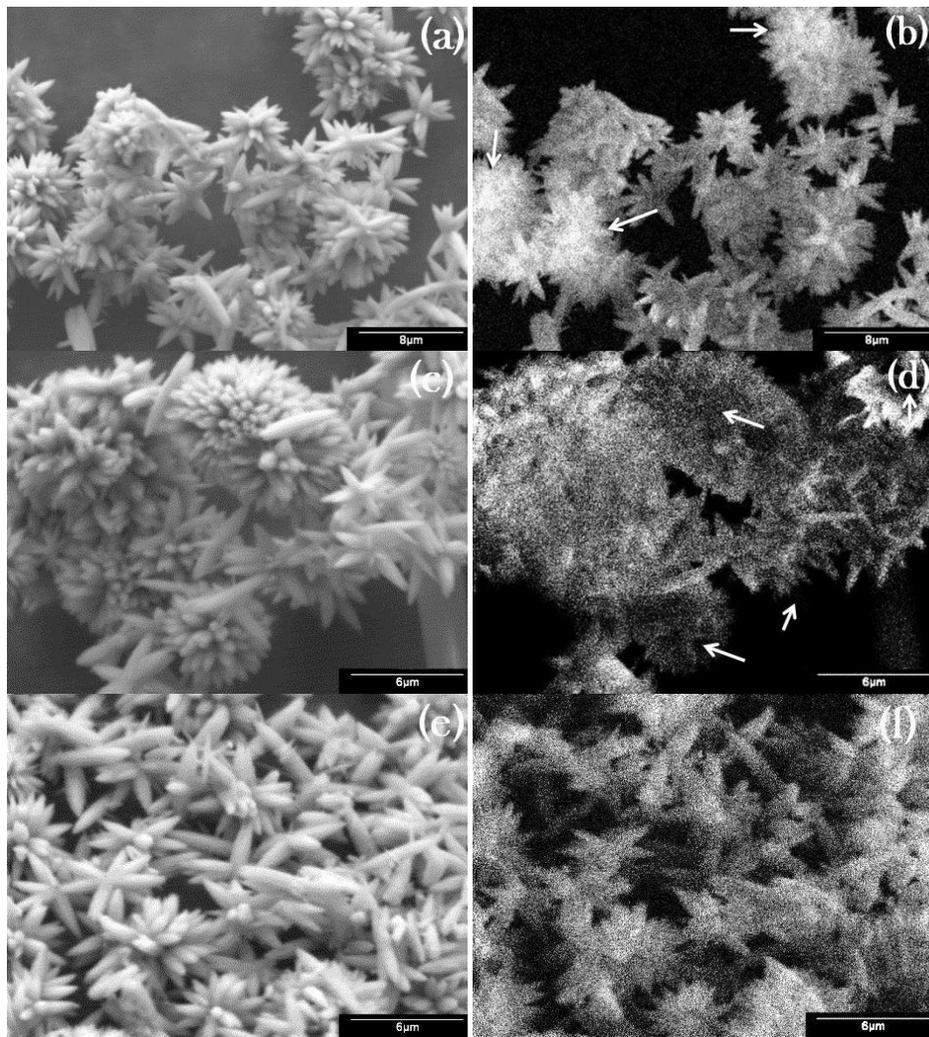


Figura 3.9 Imágenes de SEM y CL de la muestra 5 con las microagujas de ZnO:Mn 0.1%.

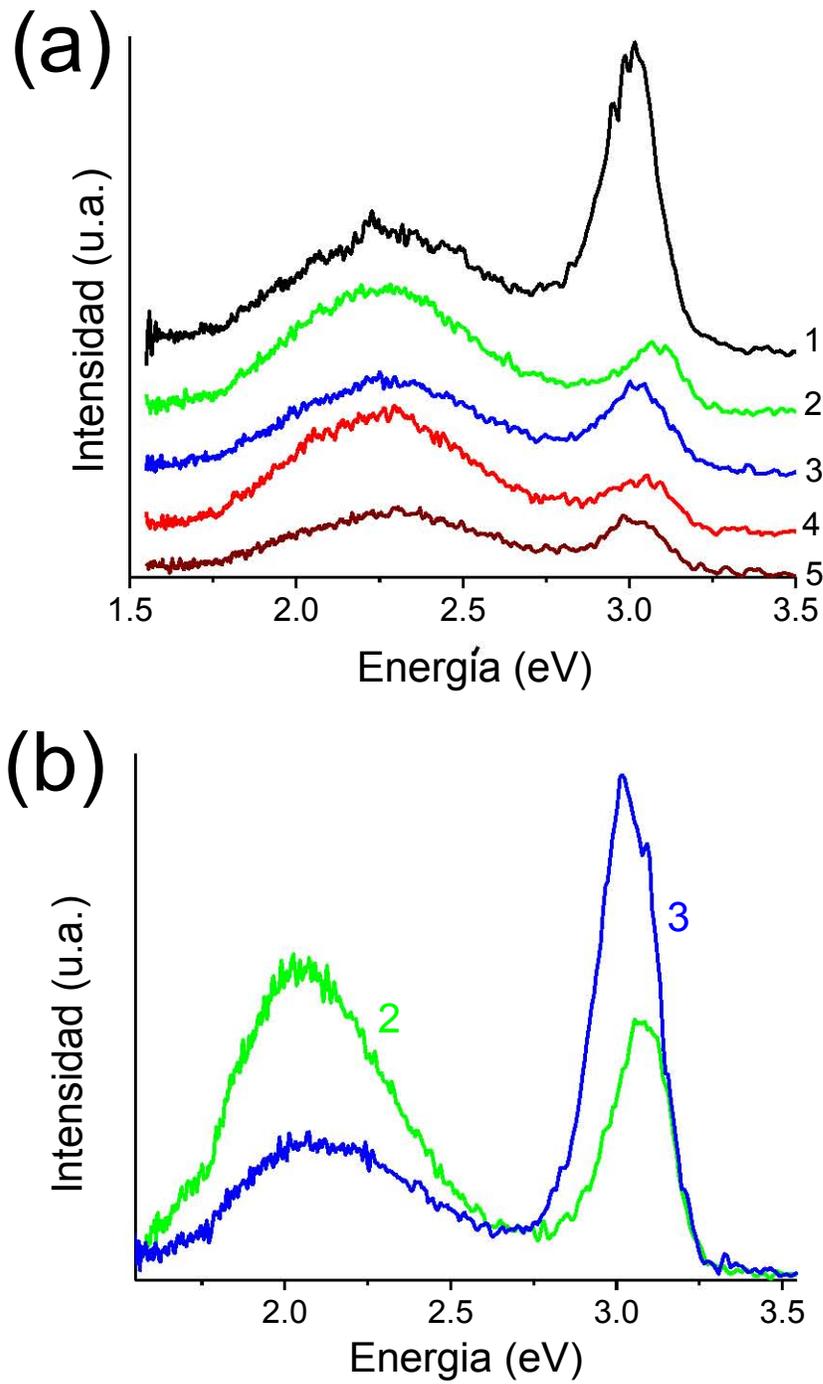


Figura 3.10 Espectros de CL adquiridos a 300 K (a) de las 5 muestras y (b) de las muestras 2 y 3 de ZnO puro después de un tratamiento térmico a 400 °C en Ar.

Intensidades relativas a 300 K	
	$I_{UV} / I_{2.2}$
Muestra 1. <i>ZnO puro</i>	2.36
Muestra 2. <i>ZnO puro</i>	0.56
Muestra 3. <i>ZnO puro</i>	0.94
Muestra 4. <i>ZnO:Mn</i>	0.43
Muestra 5. <i>ZnO:Mn</i>	0.89

Tabla III.3 Relaciones de intensidades entre las emisiones de ultravioleta y amarilla ($I_{UV} / I_{2.2}$) medida de los espectros de la figura 3.10 (a).

Una alta intensidad relativa en la emisión de borde de banda en general corresponde con una alta calidad cristalina en un semiconductor.⁹ En este contexto, la tabla III.3 indica que la muestra 1 claramente posee una mayor cristalinidad que las otras cuatro muestras. La figura 3.10 (a) revela para la muestra 2 un considerable incremento en la intensidad relativa de la banda amarilla. La presencia de pinholes en las microvarillas de esta muestra [figura 3.3 (b)] corresponde con la presencia de una alta concentración de defectos puntuales, ya que típicamente las dislocaciones son decoradas por una alta densidad de defectos puntuales.¹ La muestra 3, también de ZnO puro, reveló un ligero incremento en la intensidad relativa de la emisión de borde de banda respecto al registrado para la muestra 2, lo que se interpreta como una ligera reducción en su densidad de defectos. Este efecto no pudo correlacionarse con las condiciones de crecimiento usadas para estas dos muestras.

La muestra 4 reveló la menor intensidad relativa en la emisión del borde de banda (tabla III.3), lo cual corresponde con la alta densidad de defectos esperados

para esta muestra desde el análisis de las imágenes de SEM (figura 3.5). También correspondientemente con sus imágenes de SEM, la muestra 5 presentó una menor intensidad en la emisión de defectos que la muestra 4. Este decremento en la densidad de defectos tampoco pudo ser correlacionado con las condiciones de crecimiento usadas para estas dos muestras dopadas, con lo que salta a la luz la necesidad de haber medido un parámetro químico que pudiera describir la cinética química de la reacción, tal como el pH. Como se indicó previamente, los perfiles curvos a lo largo de las varillas de esta muestra nos permitió sugerir la presencia de defectos puntuales [esquema en figura 3.8 (c)], lo cual podrían explicar el origen de su banda amarilla [figura 3.10 (a)].

La figura 3.10 (b) muestra los espectros de CL de las muestras 2 y 3 tratadas térmicamente a 400 °C durante 4 horas en una atmósfera de Ar. Estos espectros mostraron un corrimiento en la emisión de defectos, hacia menores energías, de aproximadamente 150 meV. La razón de intensidades $I_{UV} / I_{2.2}$ registró además valores de 0.80 y 4.73 para las muestras 2 y 3, respectivamente.

El origen complejo de la banda amarilla del ZnO ha sido reportado por muchos autores, y recientemente A. González *et al.* han propuesto que está formada por dos bandas centradas en 1.77 y 2.24 eV. Estos autores asignaron la emisión de 2.24 eV a la presencia de Zn_i , debido a que dado que este defecto presenta la mayor movilidad térmica en el ZnO,¹⁰ pudo reducirse después de un tratamiento térmico a tan solo 400 °C en una atmósfera inerte.⁸ Por consiguiente, el corrimiento de 150 meV en la emisión de defectos de las muestras 2 y 3 después del tratamiento térmico a 400 °C, podría interpretarse como un efecto generado por el decremento en la intensidad relativa de la componente de 2.24 eV debido al recocido de Zn_i .

Referencias

- ¹ M. Herrera, A. Cremades, M. Stutzmann y J. Piqueras. *Superlattices and Microstructures* 45 (2009) 435.
- ² A. A. Guerrero Salmerón. "Estudio de los defectos cristalinos en nanovarillas de ZnO dopadas con Boro y Europio mediante Catodoluminiscencia". Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Baja California. Marzo 2011.
- ³ A. Escobedo Morales, U. Pal, y M. Herrera-Zaldivar. *J. Nanoscience and Nanotech.* 8 (2008) 6551.
- ⁴ A. González, M. Herrera, J. Valenzuela, A. Escobedo y U. Pal. *J. Nanosc. Nanotechnol.* 11 (2011) 5526
- ⁵ A. Susarrey-Arce, M. Herrera-Zaldívar, W. de la Cruz, G. Muñoz y U. Pal *Journal of Nano Research* 5 (2009) 117.
- ⁶ S. Yamauchi, Y. Goto y T. Hariu, *J. Cryst. Growth* 260 (2004) 1.
- ⁷ K.L. Wu, G.G. Siu, C.L. Fu y H.C. Ong, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2285.
- ⁸ A. González, M. Herrera-Zaldívar, J. Valenzuela, A. Escobedo-Morales y U. Pal. *Superlattices and Microstructures* 45 (2009) 421.
- ⁹ B. G. Yacobi, y D. B. Holt, *Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids*, Academic Press, 55 (1994).
- ¹⁰ P. Erhart y K. Albe, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 201918.

CAPÍTULO IV

Nano-varillas de ZnO:Mn

En este capítulo se describen los resultados de la caracterización de las nanovarillas de ZnO y ZnO:Mn por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersa (EDS), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y catodoluminiscencia (CL). Estos resultados nos permitieron identificar la estructura cristalina, la razón de aspecto (longitud/diámetro) de las nanovarillas, además de la concentración de Mn en ellas. Los resultados de CL revelaron la presencia de una emisión de 2.3 eV que se ha asignado a la formación de compuestos complejos de ZnMn_2O_4 con fase espinela, además de la emisión amarilla del ZnO centrada en 2.0 eV. Los espectros de CL adquiridos a 100 K revelaron además la formación de una emisión ancha entre 2.6 y 3.1 eV, asignada a transiciones electrónicas entre el estado base ${}^6\text{A}_{1g}$ y los estados excitados ${}^4\text{T}$, ${}^4\text{E}$, and ${}^4\text{A}_1$ de los iones de Mn.

IV.1 Difracción de rayos X (XRD)

Las mediciones de difracción de Rayos X de las nanovarillas de ZnO y ZnO:Mn mostraron unos picos de difracción bien definidos correspondientes a una estructura cristalina tipo *wurtzita*. La figura 1 muestra los patrones normalizados de XRD, y revelan una ligera diferencia en la razón de intensidades $I_{(100)} / I_{(002)}$ para las muestras estudiadas. Estos valores fueron 1.4, 2.6, 1.2 y 2.0 para las muestras 1–4, respectivamente. Esta razón de intensidades permite calcular de forma aproximada la razón de aspecto (longitud/diámetro) de las nanovarillas de ZnO,

asumiendo que son homogéneas y que crecen a lo largo de la dirección [0001]. Dado que la muestra 3 mostró el menor valor en esta razón de intensidades, se espera que bajo esta aproximación contenga nanovarillas más delgadas y largas que las de las otras muestras.

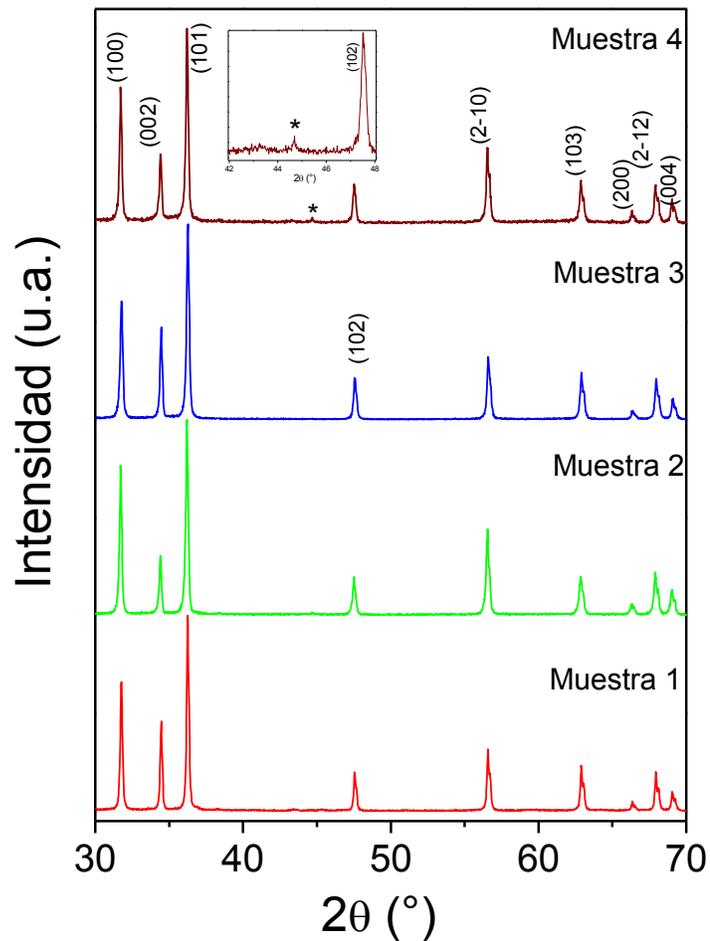


Figura 4.1 Patrones de XRD de las muestras de ZnO y ZnO:Mn con una estructura tipo wurtzita.

IV.2 Espectroscopia de emisión de rayos X (EDS)

Las mediciones de EDS revelaron la presencia de Mn en las muestras 2, 3 y 4 como muestra la figura 4.2. Las concentraciones de los elementos presentes en las cuatro muestras en estudio se muestran en la tabla IV.1.

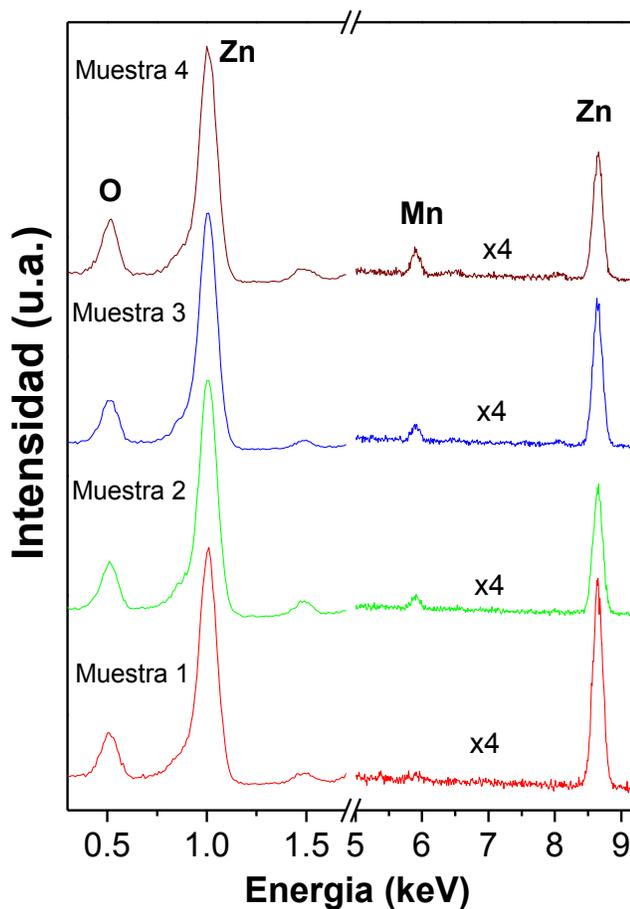


Figura 4.2. Espectros de EDS revelando la un incremento en el contenido de Mn en las muestras 2-4.

En estos resultados se puede apreciar que al incrementar paulatinamente el contenido de Mn la concentración de Zn decreció, lo cual sugiere una incorporación de Mn en el ZnO en forma sustitucional, o intersticial. El incremento de oxígeno mostrado en la tabla IV.1 sugiere por otro lado la formación de algún óxido de manganeso, que hemos atribuido a la formación de $ZnMn_2O_4$, tal como reporta Urbietta *et al.* en nanohilos de ZnO:Mn fuertemente dopados.¹ Estos autores reportan la presencia de este compuesto con fase espinela mediante XRD, revelando como pico principal el asociado al plano (400), en aproximadamente 44 grados. Aunque solo este pico pudo resolverse en el patrón de difracción de la muestra 4, marcado un (*) en el recuadro de la figura 4.1, la presencia de este compuesto sí pudo ser identificado por CL.

Muestra	O (at %)	Zn (at %)	Mn (at %)	Mn nominal (at %)
1	50	50	0	0.1
2	51.6	47	1.3	0.2
3	51.8	46.7	1.4	0.3
4	53.7	44.4	2.4	0.4

Tabla IV.1 Cuantificación elemental de las nanovarillas de ZnO y ZnO:Mn por EDS y comparación nominal en el contenido de manganeso.

IV.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes de SEM de la muestra 1 mostraron la formación de nanovarillas inhomogéneas con un amplio rango en sus diámetros, entre 300 nm y

1 μm , como muestra la figura 4.2 (a). La formación de nanovarillas en esta muestra posiblemente se haya debido a una mala homogeneización del NaOH adicionado durante la etapa de crecimiento, ya que al ser dosificado por goteo en una región del volumen de la síntesis, se requiere de una agitación vigorosa. Las nanovarillas de ZnO:Mn de las muestras 2 y 3 registraron valores más regulares en sus diámetros, comprendidos entre 100 y 500 nm en la muestra 2, y entre 100 y 300 nm en la muestra 3 [figuras 4.3(b) y (c)]. Particularmente la muestra 3 mostró nanovarillas regulares con mejor razón de aspecto, correspondientemente con los resultados obtenidos por XRD. La muestra 4 mostró la formación de nanovarillas de ZnO:Mn más gruesas, con diámetros entre los 500 y 800 nm como muestra la figura 4.3 (d).

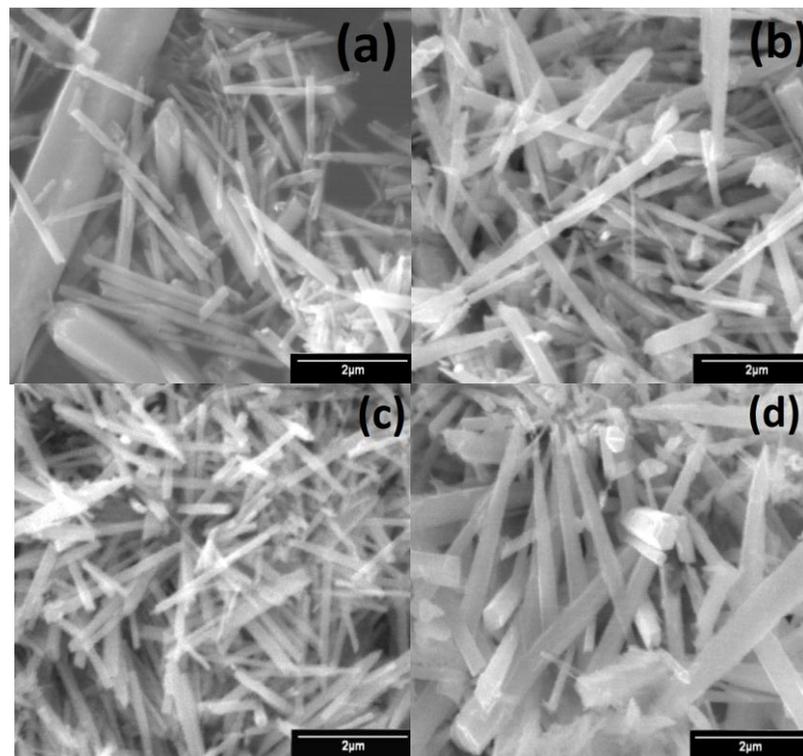


Figura 4.3 (a-d) Imágenes de SEM de nanovarillas de ZnO correspondientes a las muestras 1-4 respectivamente.

IV.4 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

Las imágenes de TEM de todas las muestras revelaron la formación de cristalitas independientes a las nanovarillas de ZnO, como muestra la figura 4.4 para las muestras 2 y 4. Aunque los resultados de XRD revelaron primordialmente la presencia de la fase cristalina correspondiente al ZnO, estos cristalitas podrían ser residuos de la reacción química o bien partículas de óxido de manganeso (ZnMn_2O_4).

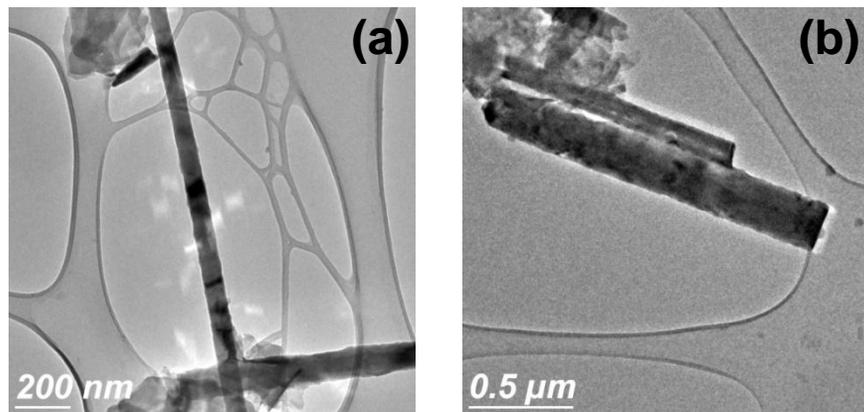


Figura 4.4 (a) y (b) Imágenes de TEM de las muestras 2 y 4 que muestran formación de cristalitas adheridos a las nanovarillas de ZnO.

Las imágenes panorámicas de TEM revelaron además la formación de una gran densidad de fracturas e imperfecciones cristalinas en las nanovarillas de las muestras más fuertemente dopadas con Mn. Aunque no se descarta que tales daños pudieran haberse generado durante la agitación de la suspensión en el proceso de síntesis, la figura 4.5 (d) muestra claramente que las varillas de la

muestra 4 presentan mayores daños que las otras muestras. El origen de tales daños posiblemente se deba a la formación de nanopartículas de algún óxido de manganeso, inicialmente adheridas a las nanovarillas, y de mayor tamaño en las muestras 3 y 4, que terminaron por desprenderse de estas durante la etapa final de la síntesis.

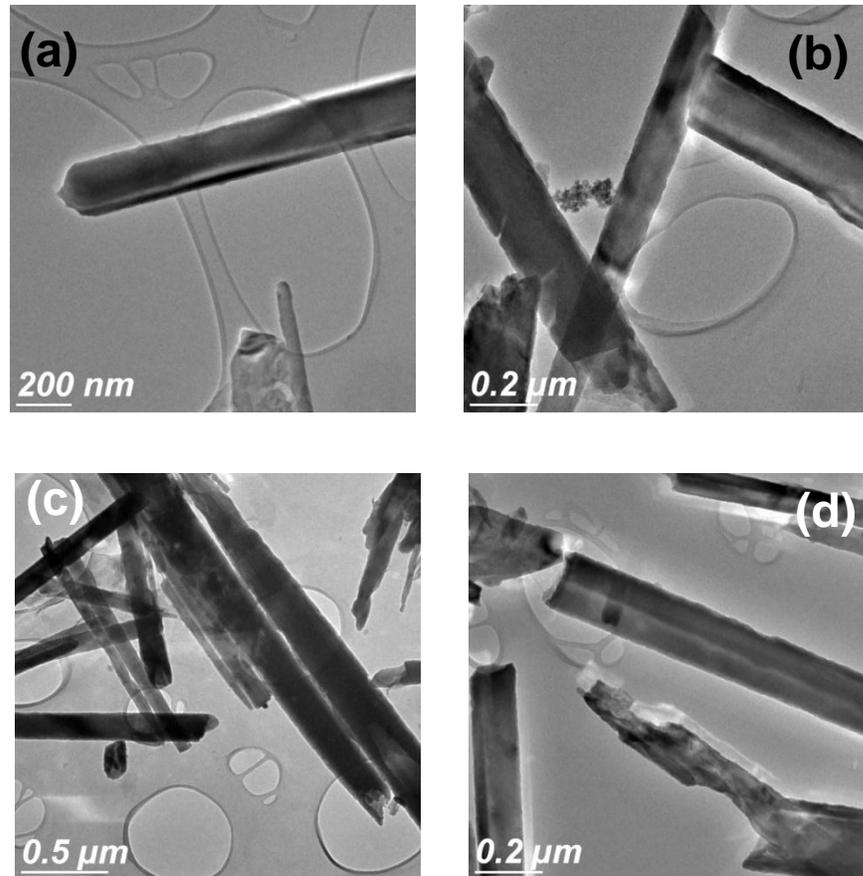


Figura 4.5 (a-d) Imágenes panorámicas de TEM que revelan una gran cantidad de fracturas en las nanovarillas de ZnO correspondientes a las muestras 2-4.

La formación de una aparente superficie rugosa en las nanovarillas de las muestras 2, 3 y 4 pudo ser confirmado en las imágenes de TEM de alta resolución

[figura 4.6 (b-d)]. Estas imágenes revelan la naturaleza monocristalina en las nanovarillas de ZnO, ya que como muestran más claramente las figuras 4.6 (c) y (d) tales granos revelaron también los planos basales (0001) del ZnO. Este hecho corresponde con los resultados reportados por Urbietta *et al.* que muestran que las nanovarillas de ZnO fuertemente dopadas con Mn presentan un crecimiento lateral, con la formación de protusiones, aparentemente generadas por una segregación superficial de Mn. La figura 4.6 (d) muestra claramente la presencia de tales protusiones en la muestra con mayor contenido de Mn. Las imágenes de TEM adquiridas para las nanovarillas tratadas térmicamente no mostraron una variación apreciable en su morfología, como se indicará en el capítulo V.

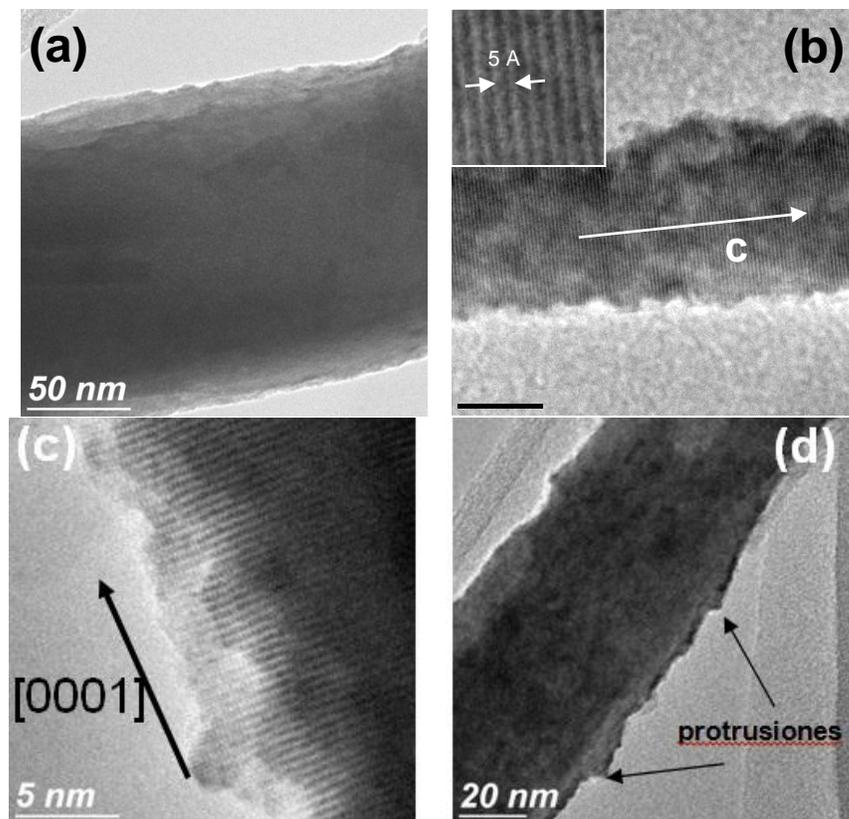


Figura 4.6 Imágenes de TEM de alta resolución de las nanovarillas de ZnO:Mn correspondientes a las (a-d) muestras 1-4.

IV.5 Catodoluminiscencia (CL)

Las imágenes de CL de las nanovarillas de ZnO:Mn mostraron una intensidad CL homogénea a lo largo de ellas (figura 4.7). Estas imágenes fueron obtenidas a temperatura ambiente, y en el rango de longitudes de onda: 300-800 nm. La baja resolución espacial en estas imágenes, en comparación con la obtenida en las imágenes de SEM de la fig. 4.3, se debió a que fue necesario adquirirlas con una densidad de corriente del haz de electrones alta (~ 10 nA).

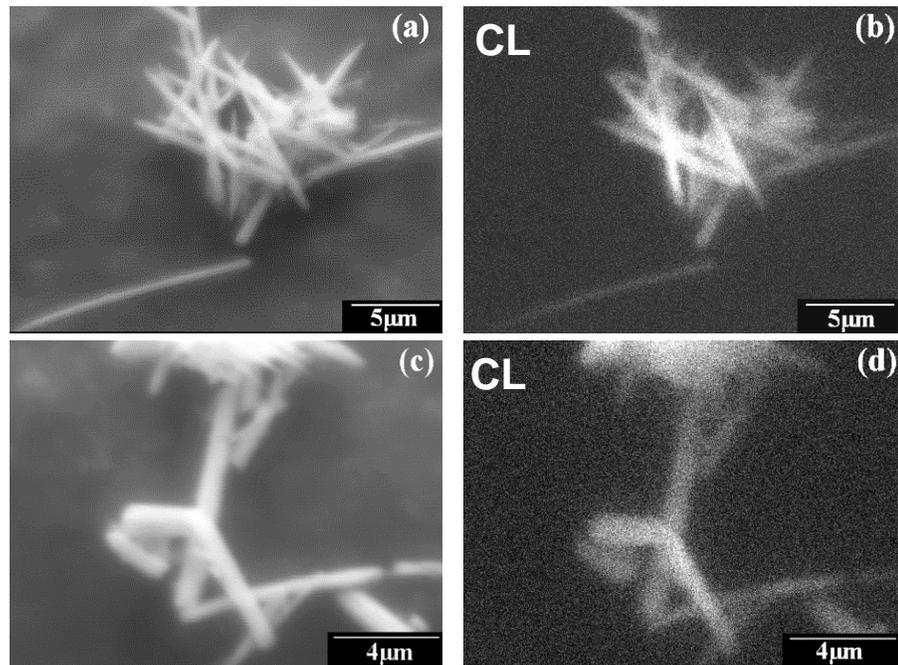


Figura 4.7 Imágenes de SEM y CL de nanovarillas de ZnO:Mn dopadas a (a-b) 0.1% y

(c-d) 0.4%.

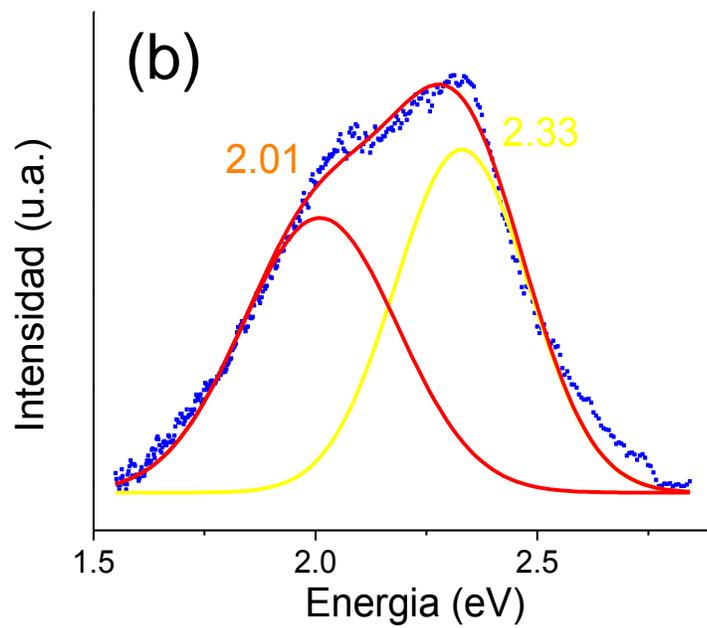
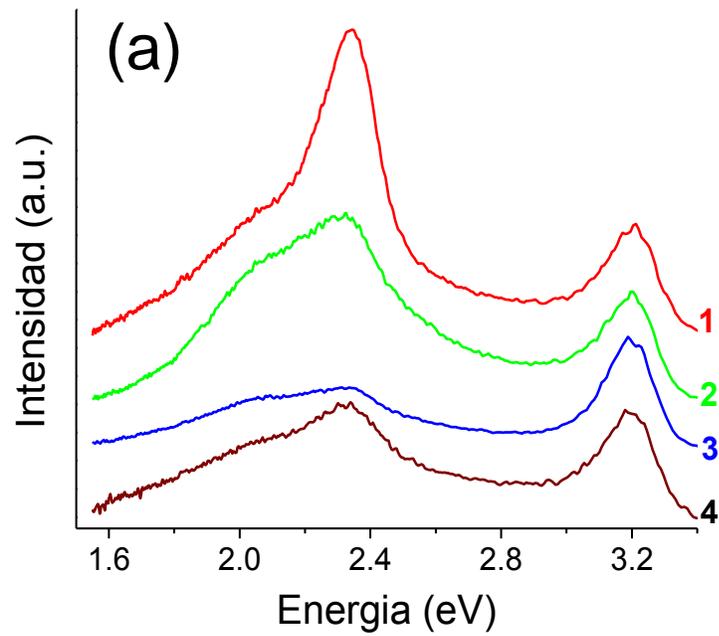


Figura 4.8 (a) Espectro de CL normalizado adquirido a 300 K. (b) Deconvolución de la emisión de defectos de la muestra 3.

Los espectros de CL adquiridos a temperatura ambiente revelaron la formación de dos bandas de emisión en todas las muestras, centradas en 3.2 y 2.33 eV [figura 4.8 (a)]. La primera emisión corresponde a la emisión del borde de banda del ZnO, y la segunda corresponde a la presencia de Mn en el ZnO. La emisión de 2.3 eV ha sido asignada previamente por otros autores a la formación de compuestos conteniendo Zn y Mn con una fase cristalina tipo espinela (ZnMn_2O_4).¹

² La razón de intensidades $I_{UV}/I_{2.3}$ de estas dos emisiones fueron medidas para cada muestra, y sus valores se indican en la tabla IV.2.

Intensidades relativas a 300 K	
	$I_{UV} / I_{2.3}$
Muestra 1	0.35
Muestra 2	0.6
Muestra 3	1.84
Muestra 4	0.96

Tabla IV.2 Valores relativos de las emisiones del borde de banda (UV) y de la fase espinela (2.3 eV) correspondiente a los espectros de la fig. 4.6 (a).

La figura 4.8 (a) además revela un hombro bien definido en aproximadamente 2.0 eV. La figura 4.8 (b) muestra el espectro deconvolucionado de la muestra 3, usando dos componentes Gaussianas centradas en 2.01 y 2.33 eV, con un parámetro de ajuste R^2 de 0.988. La emisión de 2 eV corresponde a la bien conocida emisión amarilla del ZnO, previamente observada en similares

nanovarillas de ZnO crecidas también por el método hidrotermal.^{3, 4} Así mismo, la figura 4.8 (a) muestra un apagamiento de las emisiones en el espectro visible conforme incrementó en contenido de Mn en las muestras, respecto a la intensidad de la emisión del borde de banda. El apagamiento de la luminiscencia del ZnO por la incorporación de Mn ha sido observado por diversos autores y se ha atribuido a la formación de defectos no-radiativos, tales como dislocaciones o fracturas.^{5, 6, 7}

Por otro lado, la baja intensidad relativa de la emisión de defectos (2.0 eV) del ZnO registrada para las muestras 3 y 4, que revela una menor densidad de defectos, al parecer no corresponde con los resultados de TEM de la fig. 4.5. Estas imágenes muestran una superficie muy irregular, con la formación de protrusiones que sugiere la presencia de una alta densidad de defectos cristalinos. Mientras la figura 4.5 (a) revela que las nanovarillas de la muestra 1 presentan mejor aspecto geométrico, o hábito cristalino, su espectro de CL [figura 4.8 (a)] indica que poseen la mayor densidad de defectos puntuales. Así, dado que el máximo valor en la razón de intensidades $I_{UV}/I_{2.0}$ lo registró la muestra 3 [figura 4.8 (a)], es a esta muestra a la que le hemos asignado una mejor calidad cristalina. Esto se puede justificar porque el espectro normalizado de esta muestra [figura 4.8 (a)] claramente revela un decremento en la emisión de defectos, y porque a pesar de que sus nanovarillas presentan una superficie muy irregular, sus planos basales (0001) están bien definidos. Un hábito cristalino alto, observado a escala micrométrica, no siempre corresponde con la cristalinidad de un sólido valorada a escala atómica. Por ejemplo, a escala micrométrica un aglomerado de nanopartículas de diferentes tamaños se visualizaría como un arreglo con bajo hábito cristalino. En este trabajo de tesis hacemos referencia a una alta calidad cristalina en base a su definición de correspondencia con periodicidad atómica, y

que implica por tanto una baja densidad de defectos atómicos (defectos puntuales).

La figura 4.9 (a) muestra los espectros de CL adquirido a 100 K, normalizados para la intensidad de la emisión de borde de banda (3.2 eV), revelando un ensanchamiento espectral en la región visible. El espectro de la muestra 1 muestra una intensidad máxima constante entre 2 y 2.3 eV, y los espectros de las muestras 2-4 muestran una banda ancha centrada aproximadamente en 2.1 eV. La figura 4.9 (b) muestra la deconvolución del espectro de la muestra 1 ($R^2 = 0.98$), mostrando dos componentes centradas en 2.0 y 2.39 eV, las cuales corresponden con las registradas en las mediciones a 300 K. Este resultado revela de que el ensanchamiento espectral se debe a un incremento en la razón de intensidades $I_{2.0}/I_{2.33}$ generado al enfriar la muestra a 100 K. La independencia en la intensidad relativa de estas dos componentes al variar la temperatura sugiere además que son originadas por diferentes causas. Tal como se ha indicado, la emisión de 2.3 eV ha sido asociada a la formación de complejos de Zn y Mn con fase espinela ($ZnMn_2O_4$), mientras que la emisión de 2.0 eV a la presencia de defectos puntuales en el ZnO tales como vacancias de Zn (V_{Zn}) o a oxígeno intersticial (O_i).^{8, 9, 10} El origen de la banda amarilla como se ha dicho en capítulo anterior ha sido tema de controversia, y también ha sido atribuida a transiciones electrónicas entre centros profundos formados por oxígeno intersticial, O_i ,¹¹ o más precisamente a transiciones electrónicas entre estados próximos a la banda de conducción y estados ionizados O_i^- .¹²

El espectro de CL de la figura 4.9 (a) revela además una emisión ancha entre 2.6 y 3.1 eV, la cual corresponde a transiciones entre niveles generados por la interacción spin-órbita entre orbitales d de los iones de Mn vecinos. Estas

transiciones electrónicas ocurren entre el estado base ${}^6A_{1g}$ y los estados excitados 4T , 4E , y 4A_1 .¹³

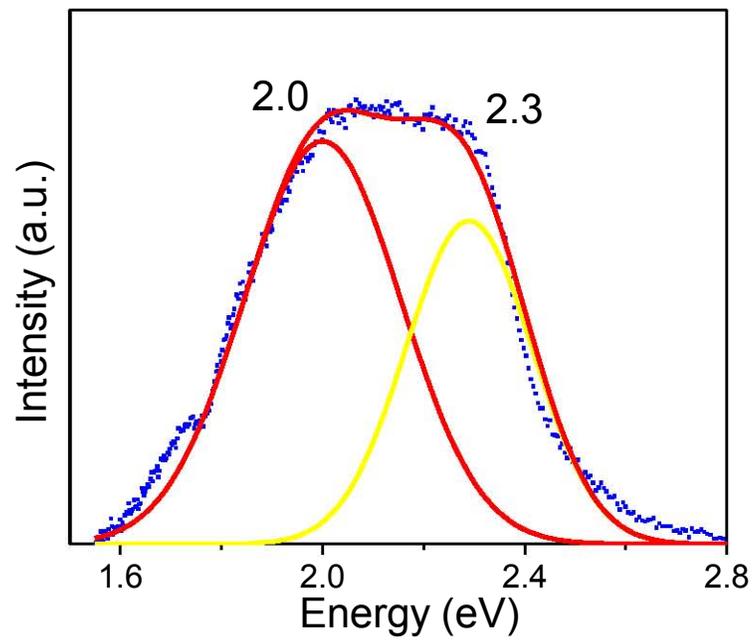
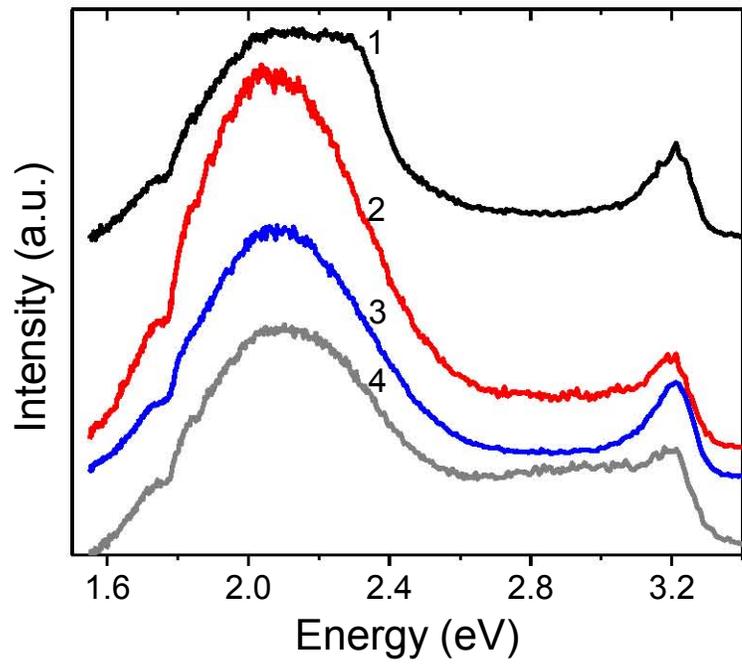


Figura 4.9 (a) Espectro de CL normalizado adquirido a 100 K. (b) Componentes de la emisión de defectos de la muestra 1.

Referencias

- ¹ A. Urbieto, P. Fernández y J. Piqueras, *Materials Chemistry and Physics*, 132 (2012) 1119.
- ² P. Fernandez, A. Remon, J.A. Garcia, J. Llopis, J. Piqueras, *Appl. Phys. A* **46**, 1 (1988)
- ³ A. González, M. Herrera-Zaldívar, J. Valenzuela, A. Escobedo-Morales, and U. Pal, *Superlatt. and Microstructures* **45** (2009) 421.
- ⁴ A. González, M. Herrera-Zaldívar, J. Valenzuela, A. Escobedo-Morales, U. Pal, *J. Nanosc. Nanotechnol.* **11**, 5526 (2011)
- ⁵ X. T. Zhang, Y. C. Liu, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, X. G. Kong, *J. Cryst. Growth* **254**, 80 (2003).
- ⁶ M. Liu M., A.H. Kitai, P. Mascher, *J. Lumin.* **54** 35 (1992).
- ⁷ Roy, V. A. L., Djurišić, A. B.; Liu, H.; Zhang, X. X.; Leung, Y. H.; Xie, M. H.; Gao, J.; Lui, H. F.; Surya, C. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 756.
- ⁸ A B Djurišić, Y H Leung, K H Tam, Y F Hsu, L Ding, W K Ge, Y C Zhong, K S Wong, W K Chan, H L Tam, K W Cheah, W M Kwok y D L Phillips *Nanotechnology* **18** (2007) 95702.
- ⁹ A. B. Djurišić, Y. H. Leung, K. H. Tam, L. Ding, W. K. Ge, H. Y. Chen, y S. Gwo. *Appl. Phys. Letts.* **88** (2006) 103107.
- ¹⁰ P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, y G. Nunes. *Appl. Phys. Letts.* **82** (2003) 1117.

¹¹ S. Yamauchi, Y. Goto, T. Hariu, *J. Cryst. Growth* 260 (2004) 1.

¹² K.L. Wu, G.G. Siu, C.L. Fu, H.C. Ong, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2285.

¹³ Y. S. Wang, P. Jhon Tomas and P. O'Brien, *J. Phys Chem B Lett.* **110**, 21412 (2006).
(2006).

CAPITULO V

Tratamientos térmicos en nano-varillas de ZnO:Mn

En este breve capítulo se describe finalmente el efecto que generó en sus propiedades luminiscentes el haber tratado térmicamente a las nanovarillas de ZnO:Mn a 400 °C, en una atmosfera de Ar. Este tratamiento térmico produjo un recocido de los defectos puntuales generados durante el crecimiento de las nanovarillas de ZnO:Mn, lo que permitió obtener nanovarillas de muy alta calidad cristalina, registrando una razón de intensidades $I_{UV}/I_{defectos}$ mayor a 15. Las emisiones CL asociadas a la presencia de Mn mostraron un fuerte apagamiento, aparentemente por la disociación del compuesto $ZnMn_2O_4$ con fase espinela, inducido por la difusión del Mn de la superficie al interior de las nanovarillas.

V.1 Microscopía Electrónica de Transmisión

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión tomadas con alta resolución no revelaron cambios morfológicos apreciables en las nanovarillas de ZnO:Mn generados por el tratamiento térmico en Ar. La figura 5.1 revela la superficie irregular de las nanovarillas de las muestras 3 y 4, observada antes del tratamiento térmico [fig. 4.6 (c) y (d)], resolviendo claramente los planos (0001) del ZnO. El haber hecho un tratamiento térmico a baja temperatura (400 °C) en las nanovarillas tuvo como objetivo eliminar únicamente los defectos puntuales con mayor difusión térmica, sin producir un efecto de recristalización que involucra movilidad atómica. Una recristalización de superficie en nanovarillas de ZnO se

espera que ocurra a temperaturas próximas a los 600 °C, como previamente se ha reportado para ZnO:In y en ZnO:Sb.^{1,2}

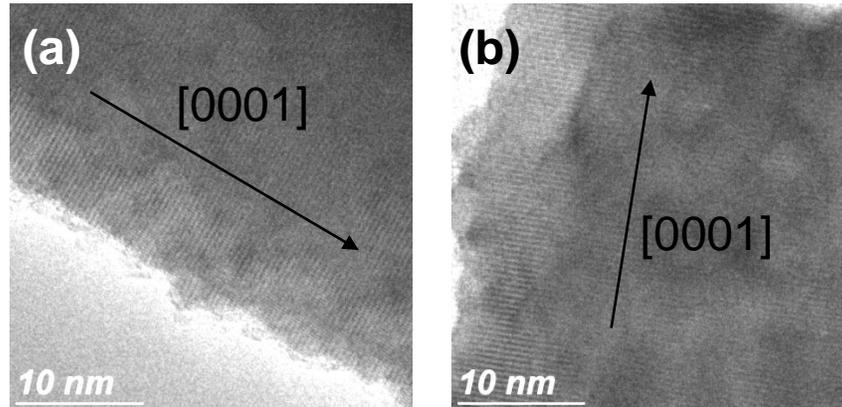


Figura 5.1 (a-b) Imágenes de TEM de las muestras 3 y 4 tratadas térmicamente en Ar a 400 °C.

V.2 Catodoluminiscencia (CL)

La figura 5.2 (a) muestra los espectros de CL de las muestras tratadas térmicamente, adquiridas a temperatura ambiente. Todas las muestras revelaron una muy intensa emisión del borde de banda del ZnO, en 3.2 eV, y una muy débil emisión de defectos centrada en 2.1 eV.

El apagamiento CL de la componente de 2.3 eV posiblemente se deba a una descomposición del compuesto ZnMn_2O_4 con fase espinela. Esta descomposición aparentemente se debe a la preferencial incorporación del Mn en la red volumétrica del ZnO, en comparación con que ocurre en la superficie, lo cual ha

sido reportado por varios autores.^{1, 2} Tal difusión preferencial ha sido calculada recientemente por N. Tsogbadrakh *et al.* revelando que la energía del Mn sustitucional incrementa por 0.12 eV por ion de Mn si este se incorpora en la superficie del ZnO.³ Similares resultados han sido reportados por otros autores.^{4, 5}

Debido a que la segregación superficial del Mn genera la formación de protrusiones (figura 4.6), se espera que la formación de ZnMn_2O_4 ocurra principalmente en la superficie de las nanovarillas. Este compuesto aparentemente disocia térmicamente, inducido por la difusión del Mn al interior de las nanovarillas, generando el apagamiento de la emisión de 2.3 eV. El apagamiento de la emisión azul entre 2.6 y 3.1 eV similarmente podría explicarse en términos de un decremento en la densidad de iones de Mn en la superficie de las nanovarillas.

Respecto a la componente de 2.0 eV [figura 4.8 (b)], este efecto confirmó que el tratamiento térmico redujo los defectos puntuales de las nanovarillas, mejorando claramente su calidad cristalina. Estos espectros además registraron prácticamente la misma intensidad en la emisión de defectos (2.0 eV) para todas las muestras. Este efecto confirma la validez de relacionar de forma aproximada y práctica la densidad de defectos puntuales con la intensidad relativa (respecto a la del borde de banda) de esta emisión a 300 K, como se hizo en el capítulo IV.

Los espectros de CL adquiridos a 100 K se muestran en la figura 5.2 (b), y revelan un considerable incremento en la razón $I_{UV} / I_{2.0}$, principalmente en las muestras 1 y 4. Claramente la emisión de 2.0 eV del ZnO persistió en estas dos últimas muestras después del tratamiento térmico, lo cual sugiere que los efectos responsables de esta banda no pudieron ser eliminados completamente de estas muestras, o bien, que esta banda también es generada por otro tipo de defectos. Como se ha indicado en el capítulo anterior, la emisión amarilla del ZnO es

compleja y está compuesta por varias bandas. Una de estas bandas presenta una energía de aproximadamente 2.2 eV, la cual previamente ha sido asignada a la presencia de Zn_i .¹ El zinc intersticial, según reportan Erhart y Albe,⁶ son los defectos con mayor movilidad en el ZnO y pueden eliminarse incluso a temperaturas entre los 90 y 130 K. Se ha reportado por otro lado que los defectos puntuales responsables de la emisión de 2.0 eV pudieran ser V_{Zn} O_i ,^{7, 8} además de la presencia de Zn_i .^{9, 10} Dado que en la síntesis hidrotérmal el acetato de zinc actuó como reactivo limitante, hemos considerado que la síntesis ocurrió en un ambiente rico en Zn, por lo que la formación vacantes de zinc y de oxígeno intersticial presentan bajas probabilidad ocurrir en nuestras nanovarillas, según muestra la figura 1.1 (a). De esta figura también se observa que los defectos tipo Zn_i presentan una baja energía de formación (aproximadamente 1 eV), los cuales proponemos que fueron recocidos durante el tratamiento térmico en nuestras muestras. Esta misma figura además muestra que la formación de vacantes de oxígeno presentan muy baja energía de formación, por lo que posiblemente la banda de 2.0 eV posee también una componente relacionada con este tipo de defectos.

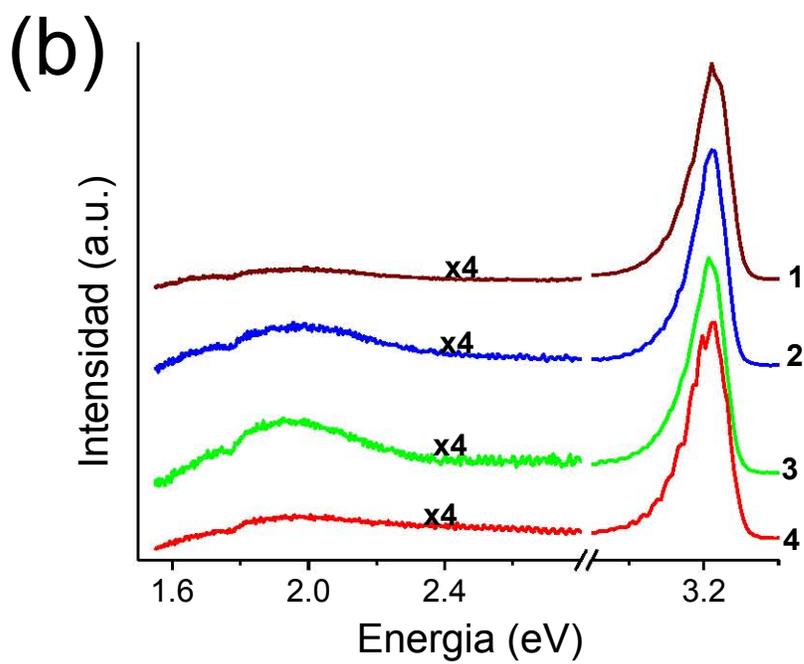
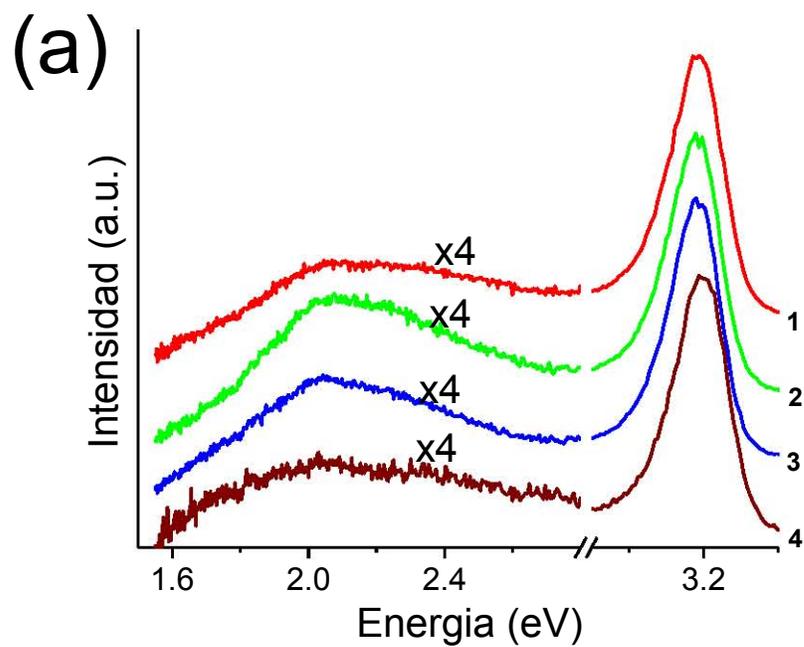


Figura 5.2 Espectros normalizados de CL de las muestras tratadas térmicamente adquiridos a (a) 300 K y (b) 100 K.

Referencias

- ¹ A. González, M. Herrera-Zaldívar, J. Valenzuela, A. Escobedo-Morales y U. Pal. *Superlattices and Microstructures* 45 (2009) 421.
- ² A. González, M. Herrera-Zaldívar, J. Valenzuela, A. Escobedo-Morales y U. Pal. *J. Nanoscience and Nanotech.* 11 (2011) 5526.
- ³ B. D. Yuhas, S. Fakra, M.A. Marcus, P. Yang, *Nano Lett.* 7 905 (2007).
- ⁴ X. Zhang, Y. Zhang, Z.L. Wang, W. Mai, Y. Gu, W. Chu, Z. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 92 162102 (2008).
- ⁵ N. Tsogbadrakh, Eun-Ae Choi, Woo-Jin Lee, K.J. Chang *Current Applied Physics* 11 (2011) 236
- ⁶ H. Shi, Y. Duan, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 073903
- ⁷ X. Zhang, Y. Zhang, Z.L. Wang, W. Mai, Y. Gu, W. Chu, Z. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 162102
- ⁸ P. Erhart, K. Albe, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 201918.
- ⁹ A. B. Djurišić, Y H Leung, K H Tam, Y F Hsu, L Ding, W K Ge, Y C Zhong, K S Wong, W K Chan, H L Tam, K W Cheah, W M Kwok y D L Phillips *Nanotechnology* 18 (2007) 95702.
- ¹⁰ A. B. Djurišić, Y. H. Leung, K. H. Tam, L. Ding, W. K. Ge, H. Y. Chen, y S. Gwo. *Appl. Phys. Letts.* 88 (2006) 103107.
- ¹¹ M. Gomi, N. Oorika, K. Ozaki y M. Koyano, *Japan. J. Appl. Phys.* 42 (2003) 481.

¹² R.B. Cross, M.M. De Souza y E.M. Sankara-Narayanan, *Nanotechnol.* 16 (2005) 2188.

CAPÍTULO VI

Conclusiones

En este trabajo de tesis se presenta un estudio de las propiedades cristalinas y luminiscentes de micro-agujas y nano-varillas de ZnO:Mn, sintetizadas por el método hidrotermal. Estas estructuras fueron sintetizadas siguiendo un proceso de optimización de los parámetros involucrados en este método hidrotermal, hasta finalmente obtener nanovarillas de ZnO:Mn de muy alta calidad cristalina, mostrando una razón de intensidades $I_{UV}/I_{defectos}$ mayor a 15.

La relevancia de este trabajo de tesis radica en dos aspectos. El primero, en que ha sido posible determinar las condiciones físico-químicas para lograr sintetizar nanovarillas de ZnO:Mn de muy alta calidad cristalina, usando un método químico que por ser muy barato resulta altamente costeable en la industria semiconductora. El segundo, en que ha sido posible estudiar las emisiones luminiscentes de las nanovarillas para determinar sus defectos cristalinos más probables, así como la presencia del Mn como impureza.

Para la caracterización de las propiedades ópticas se usó la técnica de catodoluminiscencia (CL), adaptándola al microscopio electrónico de barrido para hacer estudios locales en las nanovarillas de ZnO:Mn, en rango espectral de 250 – 900 nm y en el rango de temperaturas 100 - 300 K.

Este trabajo se enfocó principalmente en relacionar las emisiones luminiscentes de las microagujas y nanovarillas de ZnO y ZnO:Mn con la formación de defectos puntuales y con la presencia del Mn como impureza. Mediante la deconvolución de los espectros de CL fue posible identificar las componentes o

bandas de emisión asociadas a defectos puntuales en el ZnO, a la formación de una fase espinela de ZnMn_2O_4 en la superficie de las nanovarillas, y transiciones electrónicas entre el estado base ${}^6\text{A}_{1g}$ y los estados excitados ${}^4\text{T}$, ${}^4\text{E}$, and ${}^4\text{A}_1$ del Mn.

Las características cristalinas de las microagujas y nanoestructuras de ZnO:Mn fueron estudiadas por difracción de rayos X (XRD), y revelaron que poseen una estructura cristalina tipo *wurtzita*. Esta técnica también permitió determinar la razón de aspecto (longitud/diámetro) de las nanovarillas en las diferentes muestras estudiadas.

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las micro-agujas de ZnO y ZnO:Mn mostraron los cambios en su morfología generadas por la variación tanto del tiempo de crecimiento y como de la concentración de NaOH usados en las diferentes síntesis. Se encontró que al reducir estos dos parámetros las microagujas mostraron mayor homogeneidad y aspecto cristalino. Las mediciones de EDS en las microagujas de ZnO revelaron una relación atómica 1:1, mientras que en las microagujas de ZnO:Mn mostraron un contenido de Mn de aproximadamente 0.1 % atómico.

Los espectros de CL de las microagujas de ZnO y ZnO:Mn, adquiridos a 300 K, mostraron la emisión de borde de banda del ZnO en 3.2 eV y la formación de la bien conocida emisión amarilla del ZnO, centrada en 2.2 eV, asociada a defectos. El análisis de la razón de intensidades $I_{UV} / I_{2.2}$ nos permitió encontrar que el ZnO dopado con Mn mejora su calidad cristalina si se reduce en lo posible el tiempo de crecimiento y cantidad de NaOH adicionado a la reacción. Partiendo de estos resultados fue posible sintetizar nanovarillas de ZnO impurificadas con Mn en las proporciones nominales 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 % atómico.

Las mediciones de SEM en las nanovarillas ZnO:Mn nos permitieron identificar que la muestra 3 (con un contenido nominal de Mn de 0.3 %) presentó la menor dispersión estadística en su diámetro, así como la mayor razón de aspecto (longitud/diámetro). Las mediciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM) con baja resolución revelaron por otro lado un hábito cristalino bajo en las nanovarillas de ZnO con mayor contenido de Mn. Las imágenes de TEM de alta resolución, sin embargo, mostraron que estas nanovarillas aunque presentan superficies irregulares con alta rugosidad, definen claramente los planos basales (0001) del ZnO, revelando una alta calidad cristalina. Se identificó la formación de protrusiones de ZnO en las muestras con mayor contenido de Mn, aparentemente generado por la segregación de Mn en la superficie de las nanovarillas. Se propone que tal segregación genera la formación de $ZnMn_2O_4$ con fase espinela en la superficie de las nanovarillas.

Los espectros de CL adquiridos a 300 K en las nanovarillas de ZnO:Mn mostraron bandas centradas en 3.2, 2.3 y 2.0 eV. La primera fue asignada al borde de banda del ZnO, la segunda a la presencia de $ZnMn_2O_4$ con fase espinela en las nanovarillas y la tercera a la emisión amarilla del ZnO asociada a defectos. Aunque esta última emisión fue registrada en las microagujas de ZnO:Mn con una energía de 2.2 eV, debido a que es formada por varias componentes nos permitió asumir que también puede estar centrada en 2.0 eV, como ha sido reportado por otros autores. Estos espectros de CL mostraron que las nanovarillas de ZnO con mayor contenido de Mn (muestras 3 y 4) poseen la menor densidad de defectos puntuales, y por tanto la mayor calidad cristalina. Esta valoración se hizo al comparar los valores relativos de intensidades $I_{UV} / I_{2.0}$ de todas las muestras estudiadas, con la consideración de que la emisión de defectos de cada muestra es originada por los mismos tipos de defectos puntuales presentes en cada muestra.

Estos resultados mostraron además que las nanovarillas de la muestra 3 poseen la menor densidad de defectos, lo cual fue correlacionado con los resultados de SEM y XRD.

Los espectros de CL adquiridos a 100 K mostraron variaciones independientes en las intensidades relativas de las emisiones de 2.3 y 2.0 eV, confirmando un origen diferente. Un claro apagamiento CL fue observado para estas dos emisiones, que se atribuyó a la formación de defectos no-radiativos generados por la incorporación del Mn. Este efecto fue mayor en las muestras con mayor contenido de Mn. Estos espectros además mostraron la formación de una emisión azul ancha entre 2.6 y 3.1 eV, que se atribuyó a transiciones electrónicas entre el estado base ${}^6A_{1g}$ y los estados excitados 4T , 4E , y 4A_1 del Mn.

El tratamiento térmico a 400 °C en una atmósfera de Ar realizado en las nanovarillas de ZnO:Mn produjo un recocido de los defectos puntuales generados durante el crecimiento de las nanovarillas de ZnO:Mn, lo que permitió obtener nanovarillas de muy alta calidad cristalina, registrando una razón de intensidades $I_{UV}/I_{\text{defectos}}$ mayor a 15. Las emisiones CL asociadas a la presencia de Mn mostraron un fuerte apagamiento, aparentemente por la disociación del compuesto $ZnMn_2O_4$ con fase espinela, inducido por la difusión del Mn de la superficie al interior de las nanovarillas. Las muestras 2 y 3, sin embargo mostraron remanencia en la emisión de 2.0 eV, revelando su naturaleza compleja y sugiriendo que es formada por varias componentes. Hemos propuesto que los defectos tipo vacantes de oxígeno podrían también participar en la generación de la esta emisión de defectos.