



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS, ÓPTICAS Y MORFOLÓGICAS EN
PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO SUBMICRO ESTRUCTURADAS OBTENIDAS
POR *SPIN COATING* Y BAÑO QUÍMICO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:
CAÍN LÓPEZ ESMERIO

TUTORES PRINCIPALES:
DR. ENRIQUE CAMARILLO GARCÍA
INSTITUTO DE FÍSICA
DR. FRANCISCO RAMOS BRITO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. HÉCTOR OCTAVIO MURRIETA SÁNCHEZ
INSTITUTO DE FÍSICA
DRA. BEATRIZ ELIZABETH FUENTES MADARIAGA
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO DEL 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Dedicatoria

El presente trabajo lo dedico principalmente a mis padres quienes me han dado lo que está en sus manos para ayudarme y poder salir adelante, sin su apoyo no estaría donde hoy estoy. A mis hermanos y familiares que me han apoyado a lo largo de mis estudios.

Por último, este trabajo también está dedicado a los Doctores Francisco Ramos y Enrique Camarillo, quienes sin duda han sido más que mis tutores, unos grandes amigos que me han apoyado de manera incondicional y me han hecho sentir en familia.

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento para:

Mis tutores el Dr. Francisco Ramos Brito y el Dr. Enrique Camarillo García, por su apoyo incondicional en el presente trabajo y en situaciones ajenas a las académicas. Por sus consejos, enseñanzas y gran amistad.

Mis compañeros de grupo de investigación, Christian Alejandro Ruiz, Eduardo Canales, Jorge Noé Ángulo, Iván García, Axel Aquino, Lituania y Erika por su apoyo incondicional.

Los doctores, Héctor Murrieta, Beatriz Elizabeth Fuentes, Ciro Falconí y Manuel García, quienes de alguna manera me ayudaron durante la maestría.

Los doctores José García Solé y Daniel Jaque García de la Universidad Autónoma de Madrid por su apoyo durante mi estancia de investigación realizada en su grupo *Fluorescence Imagin Group* (FIG).

El Instituto de Física por formarme académicamente, por los recursos y herramientas a las que tuve acceso como estudiante del Posgrado en Ciencias Físicas.

Todo el personal administrativo del Posgrado en Ciencias Físicas por su atenta y amable atención para atender los diferentes trámites.

La Universidad Nacional Autónoma de México por su apoyo para poder realizar una estancia de investigación en el extranjero.

CONACYT por la beca de manutención otorgada.

El Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) por permitir el acceso a diferentes laboratorios para la caracterización de películas delgadas.

La Universidad Autónoma de Madrid por recibirme en una estancia de investigación.

El laboratorio de síntesis de materiales de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas (FCFM) de la Universidad Autónoma de Sinaloa por permitirme el uso de sus instalaciones para la síntesis de las películas delgadas.

Contenido

Índice de figuras.....	1
Índice de tablas.....	4
Lista de símbolos.....	5
Lista de las principales ecuaciones	8
Resumen.....	10
Introducción	11
Hipótesis.....	14
Objetivos	15
Objetivo general	15
Objetivos específicos	15
Metas	16
Capítulo 1. Generalidades del óxido de zinc (ZnO).....	17
1.1 Propiedades generales del ZnO.....	17
1.2 Propiedades eléctricas.....	19
1.3 Propiedades ópticas.....	20
1.4 Dopaje del ZnO.....	20
Capítulo 2. Fundamentos teóricos.....	26
2.1 Física de semiconductores	26
2.1.1 Planteamiento general.....	26
2.1.2 Estructura de bandas del ZnO	27
2.1.3 Absorción óptica en semiconductores.....	30
2.1.4 Transiciones ópticas en ZnO	33
2.1.5 Densidad de portadores de carga	35
2.1.6 Concentración de portadores en semiconductores intrínsecos.....	39

2.1.7 Concentración de portadores en semiconductores extrínsecos	40
2.2 Efecto Hall.....	42
2.3 Fenómenos de dispersión de electrones en ZnO y movilidad.....	45
Capítulo 3. Resultados y análisis	49
3.0 Películas delgadas de ZnO.....	49
3.1 Estructura cristalina	50
3.2 Micrografías por AFM.....	54
3.3 Micrografías por SEM.....	60
3.4 Propiedades eléctricas.....	69
3.5 Fotoluminiscencia.....	71
3.6 Transmitancia.....	75
3.7 Correlación de resultados.....	76
3.7.1 Estudio de la resistividad como función de las características morfológicas, la microestructura y defectos intrínsecos	76
Capítulo 4. Conclusiones	82
Apéndice A. Programa para obtener el porcentaje de área cubierta del sustrato	84
Apéndice B. Métodos de síntesis	89
Apéndice C. Resultados de búsqueda en la base de datos en línea de la Biblioteca Central de la UNAM.....	92

Índice de figuras

Figura 1.1. Diagrama de la coordinación tetraédrica del ZnO en la estructura hexagonal wurtzita.	17
Figura 1.2. Representación de las estructuras para cristalizar del ZnO. (a) rock-salt cúbica, (b) zinc blenda cúbica, (c) wurtzita hexagonal [36].	18
Figura 1.3. Representación esquemática de ZnO en la estructura cristalina wurtzita, con a y c los parámetros de la red, donde α y β tienen el valor de 109.47° para el caso ideal. [36].	18
Figura 2.1. Estructura de bandas del ZnO calculada con LDA y LDA-SIC-PP, izquierda y derecha, respectivamente [11].	29
Figura 2.2. Comparación de la banda de valencia calculada y medida para ZnO, la parte izquierda muestra el resultado con LDA y la derecha con LDA-SIC-PP [11].	30
Figura 2.3. Absorción intrínseca, transición a) directa, b) indirecta.	32
Figura 2.4. Energías de formación calculadas para defectos intrínsecos en ZnO como función de nivel de Fermi bajo condiciones de formación ricas en (a) zinc y (b) oxígeno. El cero de energía de Fermi corresponde al máximo de la banda de valencia [13].	33
Figura 2.5. Diagrama de niveles para los defectos intrínsecos en ZnO obtenido a partir de primeros principios usando DFT [13].	34
Figura 2.6. Diagrama de niveles de energía para defectos intrínsecos de películas delgadas de ZnO [17].	34
Figura 2.7. Funciones de densidad de estados, función de probabilidad de Fermi-Dirac y áreas que representan las concentraciones de electrones y huecos cuando el nivel de Fermi está situado (a) en la mitad de la banda prohibida (semiconductor intrínseco), es decir, es el nivel de Fermi intrínseco, (b) por encima del nivel de Fermi intrínseco y (c) debajo de este [18].	41
Figura 2.8. Representación esquemática que ilustra la configuración del efecto Hall.	43
Figura 2.9. Contribución a la movilidad total (línea continua) del electrón como función de la temperatura. Comparado con resultados experimentales para ZnO en bulto (círculos semi llenos) y película (estrellas) [20].	46
Figura 2.10. Movilidad a 300 K como función de la concentración de portadores de carga, considerando diferentes mecanismos de dispersión, en la gráfica se muestran resultados experimentales (puntos negros) obtenidos por efecto Hall [20].	46

Figura 3.1. a) Patrón de difracción de rayos x completo. b)Acercamiento en los picos principales de la estructura wurzita presente en las películas de ZnO, se añaden dos insertos, en el superior e inferior se muestra un mayor acercamiento en los picos correspondientes a los planos (002) y (101), respectivamente. _____	50
Figura 3.2. Parámetros de red de las películas de ZnO en función de la concentración relativa de HMTA:ZnAc. _____	54
Figura 3.3. Micrografías de la muestra C1. _____	55
Figura 3.4. Micrografías de la muestra C2. _____	55
Figura 3.5. Micrografías de la muestra C3. _____	56
Figura 3.6. Micrografías de la muestra C4. _____	57
Figura 3.7. Micrografías de la muestra C5. _____	57
Figura 3.8. Micrografías de la muestra C6. _____	58
Figura 3.9. Micrografías de la muestra C7. _____	59
Figura 3.10. Análisis por AFM de la superficie de la muestra C3. _____	60
Figura 3.11. Micrografías de la muestra C2. _____	61
Figura 3.12. Micrografías de la muestra C3. _____	62
Figura 3.13. Micrografías de la muestra C4. _____	63
Figura 3.14. Micrografías de la muestra C5. _____	64
Figura 3.15. Micrografías de la muestra C6. _____	65
Figura 3.16. Micrografías de la muestra C7. _____	66
Figura 3.17. Imágenes de las morfologías de las muestras con concentraciones de HMTA:ZnAc = 0.125:1, 0.1875:1, 0.3125:1, 0.375:1, 0.54:1 y 0.625:1, a-f, respectivamente. _____	68
Figura 3.18. Resistividad, concentración de portadores de carga mayoritarios y movilidad de estos. _____	69
Figura 3.19. a) Espectros de excitación de C7 para emisión en, $\lambda_{em} = 395, 420$ y 620 nm , b) espectros de emisión fotoluminiscentes de las películas de ZnO con $\lambda_{ex} = 325$ nm. _____	71
Figura 3.20. Deconvolución del espectro fotoluminiscente de C6. _____	72
Figura 3.21. Deconvolución en la región violeta-azul de los espectros fotoluminiscentes de las películas de ZnO. En cada grafica se añade como inserto una tabla con la información de los picos resultantes. _____	73
Figura 3.22. Transmitancia de las películas de ZnO. _____	75

Figura 3.23. *Propiedades de las películas de ZnO sintetizadas bajo diferentes razones de HMTA:ZnAc en la solución precursora. a) propiedades eléctricas; b) espectros fotoluminiscentes; c), d), e) y f) muestran el comportamiento de la resistividad de las distintas películas como función de: porcentaje de área cubierta de material, diámetro de las barras hexagonales, tamaño de grano y dirección de texturizado, respectivamente. Las muestras marcadas con * en la figura d no fueron tomadas en cuenta para el estudio de resistividad vs diámetro.* _____ 78

Figura B.1. *Cuatro etapas del proceso spin coating [1].* _____ 90

Figura B.2. *Configuración experimental para el depósito de películas con el método CDB [7].*
_____ 91

Figura C.1. *Datos obtenidos en rojo y en azul el ajuste obtenido en Mathematica. a) Correspondiente a la búsqueda de la palabra “semiconductor” y b) a “zinc oxide semiconductor” en la base de datos digital de la Biblioteca Central de la UNAM.* _____ 93

Índice de tablas

<i>Tabla 2.1. Gaps calculados y medidos E_g, posición de la banda d del catión E_d y ancho de la banda del anión w_p (todo en eV) de ZnO.</i>	30
<i>Tabla 3.1. Tamaño de grano promedio obtenido de las películas de ZnO para las distintas concentraciones HMTA:ZnAc.</i>	52
<i>Tabla 3.2. Distancia interplanar y parámetros de red de la estructura hexagonal tipo wurzita de las películas de ZnO.</i>	53
<i>Tabla 3.3. Diámetro promedio de las barras hexagonales.</i>	67
<i>Tabla 3.4. Se muestran las intensidades porcentuales de B1 y B2 respecto a la total del espectro fotoluminiscente de las muestras con textura preferente en la dirección (002), así como la resistividad de estas.</i>	79
<i>Tabla C.1. Resultados de la búsqueda de la palabra “semiconductor” y las palabras “zinc oxide semiconductor” en la base de datos digital de la Biblioteca Central de la UNAM.</i>	92

Lista de símbolos

- a, b, c - Parámetros de red de una estructura cristalina hexagonal.
- u - Parámetro definido como la longitud del enlace paralelo al eje c (longitud de enlace anión-cación o distancia de los primeros vecinos) dividido por c .
- (hkl) - Índices de Miller.
- d - Distancia entre planos atómicos.
- t - Tamaño de cristalito.
- q - Carga.
- p_0 - Concentración total de huecos por unidad de volumen en la banda de valencia.
- n_0 - Concentración total de electrones por unidad de volumen en la banda de conducción.
- n_i - Concentración total de portadores de carga por unidad de volumen en semiconductores intrínsecos.
- $n(r)$ - Densidad de partículas.
- $n(E)$ - Distribución de electrones en la banda de conducción.
- $g_c(E)$ - Densidad de estados cuánticos en la banda de conducción.
- $f(E)$ - Función de probabilidad de Fermi-Dirac.
- k - Constante de Boltzmann.
- h - Constante de Planck.
- \hbar - Constante de Planck dividida por 2π .
- m - Masa.
- m_n^* - Masa efectiva de la densidad de estados para el electrón.
- m_p^* - Masa efectiva de la densidad de estados para el hueco.
- E - Energía.
- E_f - Energía de Fermi.

- E_c - Energía del fondo de la banda de conducción.
- E_v - Energía más alta de la banda de valencia.
- E_g - Brecha de energía prohibida (gap).
- N_v - Densidad efectiva de estados en la banda de valencia.
- N_c - Densidad efectiva de estados en la banda de conducción.
- T - Temperatura.
- TC - Coeficiente de textura.
- B1 - Intensidad fotoluminiscente en el intervalo (370 – 475 nm).
- B2 - Intensidad fotoluminiscente en el intervalo (475 – 750 nm).
- C1 - Muestra con relación de HMTA:ZnAc = 0.0625:1 en la solución precursora.
- C2 - Muestra con relación de HMTA:ZnAc = 0.1250:1 en la solución precursora.
- C3 - Muestra con relación de HMTA:ZnAc = 0.1875:1 en la solución precursora.
- C4 - Muestra con relación de HMTA:ZnAc = 0.3125:1 en la solución precursora.
- C5 - Muestra con relación de HMTA:ZnAc = 0.3750:1 en la solución precursora.
- C6 - Muestra con relación de HMTA:ZnAc = 0.5400:1 en la solución precursora.
- C7 - Muestra con relación de HMTA:ZnAc = 0.6250:1 en la solución precursora.
- V_H - Voltaje Hall.
- R_H - Coeficiente de Hall.
- V_O - Sitios vacantes de oxígeno.
- V_{Zn} - Sitios vacantes de zinc.
- Zn_i - Zinc intersticial.
- O_i - Oxígeno intersticial.
- Zn_O - Zinc antisitio.
- O_{Zn} - Oxígeno antisitio.

- \vec{F}_m - Fuerza de Lorentz.
- \vec{F}_H - Fuerza debida al campo eléctrico de Hall.
- \vec{B} - Campo magnético.
- \vec{v}_d - Velocidad de las cargas.
- \vec{E}_H - Campo eléctrico de Hall.
- \vec{j} - Densidad de corriente eléctrica.
- \mathbf{p} - Momento.
- \mathbf{k} - Vector de onda.
- λ - Longitud de onda.
- λ_{ex} - Longitud de onda de excitación.
- λ_{em} - Longitud de onda de emisión.
- θ_B - Ángulo de Bragg.
- ω - Frecuencia angular.
- ψ - Función de onda.
- μ - Movilidad de las cargas.
- σ - Conductividad.
- ∇^2 - Operador laplaciano $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Lista de las principales ecuaciones

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \left\{ \frac{1}{N} \sum_N \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right\}^{-1}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B}$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B$$

$$\mu = R_H \sigma$$

$$\vec{F}_m = q\vec{v}_d \times \vec{B}$$

$$n(E) = g_c(E)f(E)$$

Ecuación para calcular el coeficiente de textura. Donde $TC_{(hkl)}$ es el coeficiente de textura de los planos hkl , $I_{(hkl)}$ es la intensidad medida del pico, $I_{0(hkl)}$ es la intensidad de los planos hkl en una muestra que no presenta crecimiento ni orientación preferenciales, N es el número de difracciones considerado en el análisis.

Distancia interplanar de una red cristalina hexagonal, donde h , k y l son los índices de Miller, mientras que a y c son los parámetros de la red.

Ecuación de Debye Scherrer. Donde λ corresponde a la longitud de onda de los rayos x, β es el ancho a la altura media del pico (FWHM por sus siglas en inglés), y θ_B es el ángulo de Bragg.

Ley de Bragg. Donde d es la distancia interplanar, λ corresponde a la longitud de onda de los rayos x y θ_B es el ángulo de Bragg.

Movilidad de portadores de carga. R_H es el coeficiente de Hall y σ la conductividad.

Fuerza de Lorentz en ausencia de campo eléctrico. \vec{B} es el campo magnético, \vec{v}_d la velocidad de la carga y q la carga.

Distribución de electrones en la banda de conducción. Donde $f(E)$ es función de

probabilidad de Fermi-Dirac y $g_c(E)$ es la densidad de estados cuánticos en la banda de conducción

$$n_0 = N_c e^{-\frac{E_c - E_f}{kT}}$$

$$p_0 = N_v e^{-\frac{E_f - E_c}{kT}}$$

$$n_i^2 = N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(r) \right] \psi(r) = E\psi(r)$$

Concentración total de electrones por unidad de volumen en la banda de conducción.

Concentración total de huecos por unidad de volumen en la banda de valencia.

Concentración total de portadores de carga por unidad de volumen en semiconductores intrínsecos.

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Resumen

En el presente trabajo se realizó la síntesis de películas semiconductoras de ZnO empleando sucesivamente las técnicas *spin coating* y baño químico. El depósito de las películas se hizo sobre sustratos de vidrio variando la concentración de acetato de zinc y hexametilentretamina (HMTA:ZnAc) en la solución precursora, las relaciones fueron: 0.0625:1, 0.125:1, 0.1875:1, 0.3125:1, 0.375:1, 0.54:1 y 0.625:1.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos x muestran que se depositó ZnO sobre los sustratos, en estos aparecen los picos correspondientes a los planos de la estructura cristalina hexagonal del ZnO. Los parámetros de red promedio obtenidos fueron de $a = 3.250 \text{ \AA}$ y $c = 5.195 \text{ \AA}$ y el tamaño de grano cristalino promedio fue 31.95 nm.

Los resultados por ambas Microscopías; Fuerza Atómica (AFM) y Electrónica de Barrido (SEM) mostraron dos morfologías, hojuelas y barras hexagonales que crecieron perpendicular al sustrato con diámetros que varían entre 126 y 1268 nm. Todas las películas se aprecian homogéneas. Se hizo un análisis de las imágenes de la superficie de las películas con el *software Mathematica* para determinar el porcentaje de área del sustrato cubierta por película de ZnO, resultando que todas las películas tienen un porcentaje de área cubierta mayor al 80%.

Las propiedades eléctricas de las películas de ZnO obtenidas por efecto Hall fueron: resistividad, movilidad y concentración de portadores de carga promedio igual a $21.51 \text{ \Omega}\cdot\text{cm}$, $1.11 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ y $2.82 \times 10^{18} \text{ portadores/cm}^3$.

Los espectros de fotoluminiscencia muestran dos bandas de emisión características del ZnO, una en la región ultravioleta y otra más amplia en la región visible (475-700 nm).

Se encontraron dos posibles correlaciones con la resistividad. A mayor área cubierta por material, menor resistividad. A mayor valor del cociente entre las intensidades de las bandas en el ultravioleta y el visible, menor resistividad.

Introducción

Durante la última década la investigación en semiconductores creció considerablemente. Esto debido a las aplicaciones potenciales que pueden tener, así como el que hoy en día se cuenta con mejores laboratorios y supercomputadoras. El campo de aplicación de estos es muy amplio y variado, están presentes en productos tan singulares como un bloqueador solar común hasta en el más sofisticado dispositivo electrónico, sin ser la excepción los que ahora ya son considerados imprescindibles por la mayoría de los seres humanos para llevar a cabo su vida diaria, tales como: teléfono inteligente, televisión, “tablet” y computadora y que ahora son quienes marcan la tendencia de la industria del semiconductor [1]. Así mismo, los mismos también han marcado la diferencia en la lucrativamente creciente Área de Iluminación, esto desde la introducción del LED en la década de los 60’s y su constante mejora desde ese entonces [2, 3]. Existen otras áreas en donde la introducción de los semiconductores ha jugado un papel importante en su desarrollo, tales como: Alimentación, Salud, Energía, Medio Ambiente [3-6]; como el de proveer de fuentes de energías limpias mediante celdas solares, o el tratar aguas residuales mediante fotocatalizadores basados en semiconductores, por citar un par de ejemplos.

El gran éxito antes citado de los semiconductores se debe a la gran cantidad de conocimiento generado sobre los mismos como resultado de las investigaciones realizadas sobre sus diferentes propiedades: morfológicas, ópticas, eléctricas, químicas, etc., tan solo en esta década que está por concluir se han reportado, según la base de datos en línea de la Biblioteca Central de la UNAM (BC-UNAM), 977 591 publicaciones científicas que mencionan la palabra semiconductor y se estiman alrededor de 2 076 660 para la siguiente década (ver apéndice C). El desarrollo notable que reportan las diferentes áreas cuando estas incorporan semiconductores en sus procesos ha propiciado que actualmente se trabaje arduamente en la investigación de semiconductores desde distintas áreas: experimental, cálculos numéricos con supercomputadoras y teórica, todo hacia la misma dirección, obtener mejores semiconductores con ciertas propiedades que ayuden a solventar distintas necesidades.

El óxido de zinc es uno de los semiconductores que recientemente han llamado la atención de múltiples grupos de investigación, en la primera década de este siglo, según base de datos de la BC-UNAM, se reportaron 413 publicaciones científicas para “zinc oxide semiconductor” y en esta década que está por concluir se han reportado del orden de 1420 estimándose del orden de 5500

publicaciones para la siguiente década (ver apéndice C). El ZnO es considerado un semiconductor atractivo y potencialmente prometedor para una gran variedad de aplicaciones, esto debido a que cuenta con una banda de energía prohibida es de 3.37 eV, energía del enlace excitón de 60 meV a 300 K [7], además de ser transparente en la región visible. Entre sus posibles aplicaciones están: laser ultravioleta (UV) [8], diodo emisor de luz (LED) [9], dispositivos de unión p-n [10], transistores de película delgada transparente [11], sensor de gas [12], y cementos dentales considerando que su bioseguridad ha sido probada [13]; además, hace 10 años se reveló que nanopartículas de ZnO tienen el potencial de matar selectivamente células tumorales, realizándose estudios con diferentes entidades tumorales [14, 16-22], aunque el mecanismo exacto de citotoxicidad todavía está sujeto a debates [15].

Diversas técnicas de síntesis han sido empleadas para crecer películas de ZnO [23-28] pero entre ellas destacan las que ofrecen: simplicidad, alta tasa de crecimiento, homogeneidad y producción a bajo costo. Entre estas, algunas de las más comunes son “spin coating” y “chemical bath deposition”. Existen trabajos que reportan crecimiento de micro y nano barras de ZnO sobre películas base o “buffer” depositadas por “spin coating” empleando “chemical bath deposition” [29-33], es decir, empleando un proceso que involucra estas dos técnicas. La virtud de emplear este proceso es que permite crecer micro/nano barras de ZnO alineadas y orientadas [33]. El depósito de una capa buffer provee de centros de nucleación que reducen la energía de interfaz entre el sustrato y los reactivos y permite que se formen las barras alineadas verticalmente a la superficie del sustrato debido a la nucleación heterogénea. La morfología, el grado de alineación, la densidad, la calidad cristalina y las propiedades ópticas de las micro y nano barras están directamente relacionadas con los parámetros del “buffer” [33]. Así mismo, el estudio sobre el efecto que tiene el buffer en las propiedades de las micro y nano barras ha concluido que el diámetro de éstas aumenta linealmente con el tamaño de grano del “buffer” [33], que la longitud de estas es proporcional al tiempo en el baño químico como $t^{1.5}$ y que la densidad de área disminuye con la rugosidad de la capa “buffer” [29].

Existen avances muy significativos en aplicaciones potenciales para el ZnO, específicamente, en aquellas que implican que éste cuente con una óptima propiedad semiconductor, dos ejemplos de esto son: 1) como óxido conductor transparente, existen trabajos donde se comparan las propiedades del ITO comercial y películas delgadas de ZnO dopadas con indio (I) galio (Ga) y

aluminio (Al), las cuales presentan resistividades muy similares, del orden de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$, siendo el ZnO superior en movilidad [34] y 2) en diodos emisores de luz [35], el ZnO se presenta como el semiconductor naturalmente más viable a remplazar al GaN en la fabricación de diodos emisores de luz de longitud de onda corta debido al gap del ZnO y a su energía del enlace excitón que supera en más de dos veces la del GaN; sin embargo, aún falta mucho por hacer. Las investigaciones reportadas en esa dirección dejan ver que una manera de abordar las vicisitudes que se han presentado, es a través de estudios sistemáticos sobre la síntesis del ZnO como función de los diferentes parámetros de síntesis, esto mediante procesos de síntesis que permitan: reproducir el ZnO obtenido, como lo son “spin coating” y “Chemical Bath Deposition”, así como inducirle cambios en sus propiedades eléctricas en función de sus otras propiedades tales como: morfología, estructura cristalina, textura y propiedades ópticas, entre otras. Esto con el objeto de estudiar las primeras como función de las segundas y comprender a fondo los diferentes procesos que le confieren su propiedad semiconductor y la correlación entre estos. Seguramente lo anterior permitirá, en un futuro, desarrollar un proceso de síntesis que resulte atractivo y escalable a nivel industrial para fabricar en línea ZnO con características semiconductoras específicas que permitan su incorporación en el mercado y el desplazamiento parcial o total del material a sustituir.

Este trabajo presenta una investigación que aborda la síntesis y caracterización sistemática de películas semiconductoras micro/nano estructuradas de ZnO mediante la deposición por “Chemical Bath Deposition” sobre sustratos de vidrio previamente recubiertos con una capa “Buffer” de ZnO mediante “Spin Coating”. Aquí se presentan los resultados de las caracterizaciones: ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales, realizadas a las películas como función de los diferentes parámetros de la técnica, así como el estudio hecho para elucidar una posible correlación existente entre sus propiedades eléctricas y las propiedades ópticas, morfológicas y coeficiente de textura.

Hipótesis

Mediante un proceso de síntesis que implique el empleo de las técnicas de *spin coating* y baño químico será posible sintetizar películas de ZnO estructuradas en el orden nano y submicrométrico y texturizadas en la dirección (002), cuyas propiedades estén afectadas por la textura y las características morfológicas de la misma.

Objetivos

Objetivo general

Realizar la síntesis por *spin coating* y baño químico de películas de ZnO variando la concentración (HMTA:ZnAc) en la solución precursora y estudiar sus propiedades cristalinas, morfológicas, ópticas y eléctricas.

Objetivos específicos

- Realizar la síntesis de las películas de ZnO.
- Obtener el patrón de difracción de rayos x de todas las películas.
- Calcular los parámetros de red como función de HMTA:ZnAc.
- Calcular el tamaño de grano de las películas de ZnO.
- Calcular el coeficiente de textura de las películas de ZnO.
- Obtener micrografías de la superficie de las películas de ZnO empleando AFM y SEM.
- A partir de las micrografías de AFM y SEM calcular el porcentaje de área cubierta por material.
- Obtener la resistividad, concentración de portadores mayoritarios y la movilidad de los portadores de carga de las películas de ZnO mediante efecto Hall.
- Obtener el espectro fotoluminiscente de las películas de ZnO.
- Obtener el espectro de transmitancia de las películas de ZnO.

Metas

- Obtener un proceso de síntesis de películas de ZnO estructuradas en el orden nano y submicrométrico y texturizadas en la dirección (002), cuyas propiedades estén afectadas por la textura y las características morfológicas de la misma.
- Programar un algoritmo para analizar micrografías obtenidas por SEM.
- Redactar los resultados en documento tipo tesis.
- Obtener el grado Maestro en Ciencias (Física).

Capítulo 1. Generalidades del óxido de zinc (ZnO)

1.1 Propiedades generales del ZnO

El ZnO bajo condiciones ambientales ordinarias (temperatura y presión) cristaliza en una estructura hexagonal wurtzita [36], donde cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa, como se observa en la figura 1.1. Esto es característico de la mayor parte de los semiconductores del grupo binario II-IV. Esta coordinación tetraédrica brinda simetría polar a lo largo del eje del hexágono, esto produce algunas de las propiedades del ZnO [36]. Sumado a lo anterior la coordinación tetraédrica es un indicador de la unión covalente sp^3 . Sin embargo, el enlace Zn-O también tiene un marcado carácter iónico por lo tanto el ZnO se encuentra en la frontera de semiconductores iónicos y covalentes.

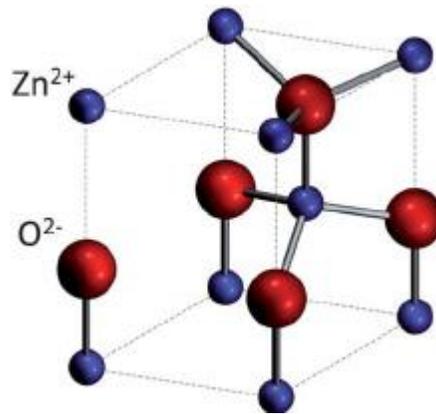


Figura 1.1. Diagrama de la coordinación tetraédrica del ZnO en la estructura hexagonal wurtzita.

Además de la estructura hexagonal wurtzita el ZnO cristaliza en las estructuras zinc blenda cúbica y *rock-salt* (o sal de roca) cúbica, ver figura 1.2, ZnO en la estructura blenda zinc puede ser sintetizado solamente empleando sustratos cúbicos [36], mientras que el sintetizado de ZnO en una estructura *rock-salt* se puede lograr a presiones relativamente altas, aproximadamente a 10 GPa [37].

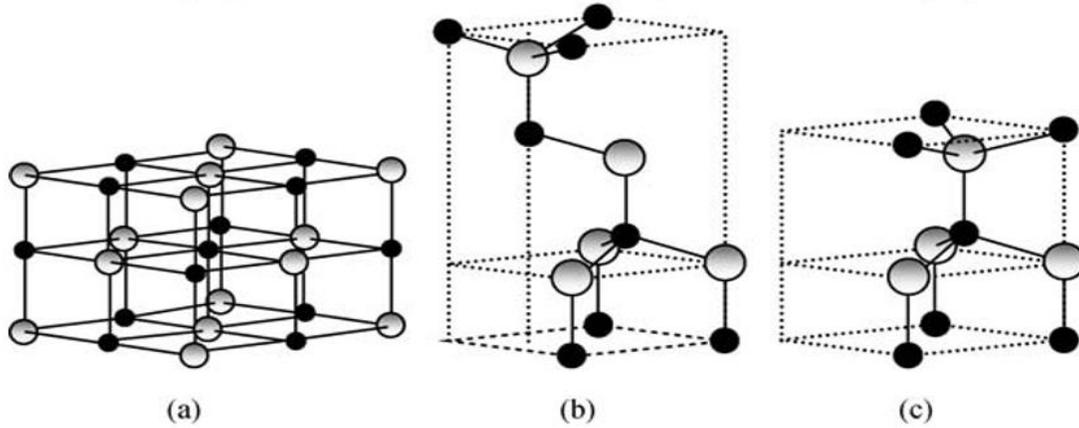


Figura 1.2. Representación de las estructuras para cristalizar del ZnO. (a) rock-salt cúbica, (b) zinc blenda cúbica, (c) wurtzita hexagonal [36].

Para una estructura hexagonal wurtzita ideal se tiene que los parámetros de red, a y c , guardan la proporción $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ [36]. Una representación esquemática se puede observar en la figura 1.3.

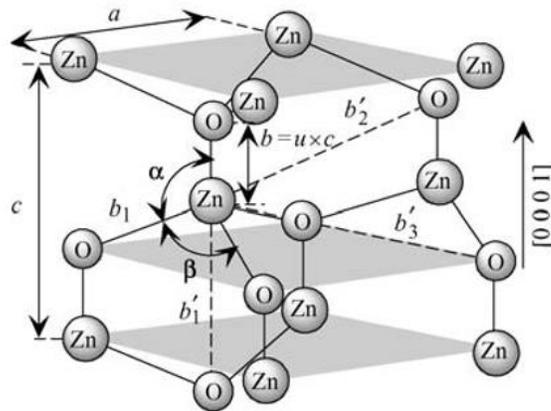


Figura 1.3. Representación esquemática de ZnO en la estructura cristalina wurtzita, con a y c los parámetros de la red, donde α y β tienen el valor de 109.47° para el caso ideal. [36].

La estructura puede ser descrita como una sucesión alternada de planos atómicos de oxígeno y zinc, como una estructura hcp, donde cada tipo de átomo está desplazado con respecto al otro por la cantidad $u = \sqrt{3}/8 = 0.375$ (en una estructura wurtzita ideal). El parámetro u es definido como la longitud del enlace paralelo al eje c (longitud de enlace anión-cation o distancia de los primeros vecinos) dividido por c , parámetro de la red. El parámetro del plano basal de la red (la distancia

límite del plano basal en el hexágono) es universalmente descrito por a ; el parámetro axial de la red (altura de la celda) es descrito por c . Los vectores cristalográficos de la estructura wurtzita son: $\vec{a} = a \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right)$, $\vec{b} = a \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right)$, y $\vec{c} = a \left(0, 0, \frac{c}{a} \right)$.

Muchas características del ZnO son determinadas debido a que el oxígeno, elemento del grupo 6, tiene la energía de ionización más alta, esto lleva a una interacción más fuerte entre los orbitales Zn3d y O2p [38] lo que da lugar a una banda de brecha prohibida (gap) amplia (3.3 eV).

1.2 Propiedades eléctricas

El ZnO es un semiconductor tipo n de manera intrínseca. Dado a que su banda de energía prohibida es de 3.37 eV el ZnO ha atraído atención para diversas aplicaciones, esto se mencionó anteriormente. Las ventajas asociadas al gap son: operación a alta temperatura y potencia, señal de menor ruido y capacidad para sostener y mantener campos eléctricos grandes.

Películas delgadas de ZnO depositadas por *spray pyrolysis* presentan alta resistividad del orden de $10^2 \Omega \text{ cm}$ y decrece hasta $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ en vacío [39], pero también sin necesidad de vacío se pueden obtener buenas resistividades en las películas de ZnO empleando dopantes como indio, L. Castañeda y A. Maldonado lo muestran en su trabajo [40], donde obtienen una resistividad del orden de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$. C.M Muiva y T.S Sathiaraj emplean aluminio (Al) y obtienen resistividad del orden de $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ [41], ambos trabajos usaron la técnica *spray pyrolysis*.

Esfuerzos desde diferentes direcciones se han hecho, desde lo experimental, así como en primeros principios basados en la teoría funcional de la densidad DFT (por sus siglas en inglés) para dar explicación al porqué de manera intrínseca el ZnO es semiconductor tipo n . Sitios vacantes de oxígeno y zincs intersticiales son a los que frecuentemente se les atribuye la naturaleza tipo n del ZnO en trabajos experimentales, sin embargo, no se cuenta con evidencia contundente que así sea. Sitios vacantes de oxígeno se han señalado como donadores superficiales y causantes del tipo n , realmente son donadores profundos con energía de ionización muy alta. Zincs intersticiales son donantes superficiales, pero tienen altas energía de formación en ZnO tipo n ; son difusores rápidos, y, por tanto, es poco probable que sean estables. Esto concluyen A. Janotti y Chris G. Van de Walle [42] a través de la teoría funcional de la densidad.

Las propiedades eléctricas del ZnO han sido investigadas [7, 36, 37]; sin embargo, en general, debido a la no reproducibilidad de muestras y a la dependencia de la calidad de estas es difícil determinarlas. La concentración de portadores mayoritarios varía de acuerdo con la calidad de las muestras, pero usualmente la concentración es del orden de 10^{16} cm^{-3} . La mayor concentración reportada para ZnO tipo *n* y *p* es de $\sim 10^{20}$ electrones cm^{-3} y 10^{19} huecos cm^{-3} , respectivamente [37].

1.3 Propiedades ópticas

La absorción y emisión de fotones son los fenómenos ópticos más importantes en semiconductores. El ZnO es un semiconductor directo que emite en la región ultravioleta (UV) y visible del espectro electromagnético. En diferentes formas el ZnO, tales como: películas delgadas, nanocristales y polvos, todas estas formas exhiben dos bandas de luminiscencia, una banda angosta de longitud de onda corta que tiene su máximo en 3.35 eV, el tiempo de decaimiento es ~ 0.7 ns [38] y está situada cerca del borde de absorción del cristal y una banda amplia de longitud de onda larga donde la de máxima intensidad para esta se encuentra en la región del verde en $\lambda = 535$ nm (2.2 eV) aproximadamente, la luminiscencia en verde se le adjudica a diferentes causas como lo son sitios vacantes de oxígeno, de zinc y zinc intersticial pero sigue existiendo controversia al respecto. A pesar de los esfuerzos realizados aún no está claro que es lo que provoca esta emisión.

1.4 Dopaje del ZnO

Hasta ahora se sabe por las múltiples investigaciones hechas sobre el ZnO que este goza de un gran potencial para aplicaciones en dispositivos electrónicos y/o optoelectrónicos [7, 36], sin embargo; también se sabe que el mayor problema para que esto se pueda realizar es el alcanzar una conductividad tipo *p* al menos del orden $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, además de poder tener control sobre la misma, es decir, que el proceso de síntesis empleado permita la reproducibilidad del material [7, 36].

Se sabe que la resistividad eléctrica del ZnO decrece empleando elementos dopantes del grupo III (Al, Ga, In) donde estos toman el lugar de los átomos de zinc, produciendo alta conductividad tipo *n* [36], por otra parte conductividad tipo *p* puede ser posible con elementos del grupo I en los sitios

del Zn o elementos del grupo V (N, P y As) en los sitios del O; sin embargo, los esfuerzos hechos para obtener una conductividad tipo p confiable no han tenido éxito. Los mismos defectos responsables de la conductividad tipo n tienden a agravar la situación debido a que compensan los huecos de los dopantes aceptores. Pero este problema no es nuevo en semiconductores con una banda de energía prohibida amplia; GaN, CdS, ZnS y ZnSe son dopados en tipo n fácilmente, mientras que lograr un dopado tipo p es difícil.

Elementos como Al, Ga e In en los lugares del Zn, y Cl e I en los del O pueden dar como resultados donantes poco profundos en ZnO [36]. Elementos tales como Li, Na, K, Cu y Ag en lugares de Zn y N, P, Sb, y As en los sitios del O tienen el potencial de formar aceptores en ZnO. Para la conductividad tipo p el N fue el dopante más prometedor para obtener ZnO tipo p debido a que su radio iónico es muy cercano al radio del O [43].

Referencias:

- [1] Geoffrey Yeap, *Smart Mobile SoCs Driving the Semiconductor Industry: Technology Trend, Challenges and Opportunities*, IEEE International Electron Devices Meeting 2013.
- [2] Bruno Gayral, *LEDs for lighting: Basic physics and prospects for energy savings*, C. R. Physique 18 (2017) 453-461.
- [3] Claude Waisbuch, *Historical perspective on the physics of artificial lighting*, C. R. Physique 19 (2018) 89-112.
- [4] Sitansu Sekhar Nanda, Min Jik Kim, Kwangmeyung Kim, Georgia C. Papaefthymiou, Subramanian Tamil Selvan, Dong Kee Yi, *Recent advances in biocompatible semiconductor nanocrystals for immunobiological applications*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 159 (2017).
- [5] C. Karthinkeyan, Prabhakarn Arunachalam, K. Ramachandran, Adbullah M. Al Mayouf, S. Karuppuchamy, *Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications*, Journal of Alloys and Compounds 828 (2020).

- [6] Dandan Zhu, Qixing Zhou, *Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review*, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 12 (2019) 100225.
- [7] Ümit Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Take, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, Hadis Morkoç, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, J. Appl. Phys. 98, 041301 (2005).
- [8] Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films*, Appl. Phys. Lett. 72, 3270 (1998).
- [9] S. H. Park, J. B. Park, P. K. Song, *Characteristics of Al-doped, Ga-doped and In-doped zinc oxide films as transparent conducting electrodes in organic light-emitting diodes*, Curr. App. Phys. 10 (2010) S488–S490.
- [10] M. Bian, X. M. Li, C. Y. Zhang, L. D. Chen, and Q. Yao, *Synthesis and Characterization of Two-Layer-Structured ZnO p–n Homojunctions by Ultrasonic Spray Pyrolysis*. Appl. Phys. Lett., 84 (19) 3783–5 (2004).
- [11] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and J. G. Nunes, *Transparent ZnO Thin-Film Transistor Fabricated by rf Magnetron Sputterin*, Appl. Phys. Lett., 82 (7) 1117–9 (2003).
- [12] Shih Min Chou, LayGaik Teoh, Wei Hao Lai, Yen Hsun Su, Min Hsiung Hon, *ZnO:Al thin film gas sensor for detection of ethanol vapor*, Sensors 6 (2006) 1420.
- [13] Thi Minh Thu Nguyen, Pei-Wen Wang, Hsiu-Ming Hsu, Fong-Yu Cheng, Dar-Bin Shieh, Tung-Yiu Wong, Hsin-Ju Chang, *Dental cement's biological and mechanical properties improved by ZnO nanospheres*, J. Material Science & Engineering C 97 (2019) 116-123.
- [14] C. Hanley, J. Layne, A. Punnoose, K.M. Reddy, I. Coombs, A. Coombs, K. Feris, D. Wingett, *Preferential killing of cancer cells and activated human T cells using ZnO nanoparticles*, Nanotechnology 19 (29) (2008) 295103.
- [15] R.J. Vandebriel, W.H. de Jong, *A review of mammalian toxicity of ZnO nanoparticles*, Nanotechnol. Sci. Appl. 5 (2012) 61–71.
- [16] M. Pandurangan, G. Enkhtaivan, D.H. Kim, *Anticancer studies of synthesized ZnO nanoparticles against human cervical carcinoma cells*, J. Photochem. Photobiol. B Biol. 158 (2016) 206–211.

- [17] R. Wahab, N. Kaushik, F. Khan, N.K. Kaushik, E.H. Choi, J. Musarrat, A.A. Al- Khedhairi, *Self-styled ZnO nanostructures promotes the Cancer cell damage and supresses the epithelial phenotype of glioblastoma*, *Sci. Rep.* 6 (2016) 19950.
- [18] M. Chandrasekaran, M. Pandurangan, *In vitro selective anti-proliferative effect of zinc oxide nanoparticles against Co-cultured C2C12 myoblastoma Cancer and 3T3- L1 normal cells*, *Biol. Trace Elem. Res.* (2015) 148–154.
- [19] J. Gupta, P. Bhargava, D. Bahadur, *Fluorescent ZnO for imaging and induction of DNA fragmentation and ROS-mediated apoptosis in cancer cells*, *J. Mater. Chem. B* 3 (9) (2015) 1968–1978.
- [20] K.C. Biplab, S.N. Paudel, S. Rayamajhi, D. Karna, S. Adhikari, B.G. Shrestha, G. Bisht, *Enhanced preferential cytotoxicity through surface modification: synthesis, characterization and comparative in vitro evaluation of TritonX-100 modified and unmodified zinc oxide nanoparticles in human breast cancer cell (MDA-MB- 231)*, *Chem. Cent. J.* 10 (1) (2016) 1063.
- [21] H.F.H. Hassan, A.M. Mansour, A.M.H. Abo-Youssef, B.E.M. Elsadek, B.A.S. Messiha, *Zinc oxide nanoparticles as a novel anticancer approach; in vitro and in vivo evidence*, *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.* 44 (2) (2017) 235–243.
- [22] *Proc. Phys. Soc. London* 47, 836 (1954).
- [23] J. G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, *Roles of hydrogen and nitrogen in p-type doping of ZnO*, *Chem. Phys. Lett.* 441 (2007) 68-71.
- [24] K. K. Kim, J. H. Song, H. J. Jung, S. J. Park, *The grain size effects on the photoluminescence of ZnO/ α -Al₂O₃ grown by radio-frequency magnetron sputtering*, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 3573.
- [25] Y. F. Lu, H. Q. Ni, Z. H. Mai, Z. M. Ren, *The effects on thermal annealing on ZnO thin films grown by pulsed laser deposition*, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 498.
- [26] D. Zhang, J. Zhang, Y. Cheng, L. Yuan, X. Miao, *Ultraviolet emission and electrical properties of Aluminum-doped zinc oxide thin films with preferential C-axis orientation*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 (10) 3291–3298 (2010).
- [27] Vaishali R. Shinde, Tanaji P. Gujar, Takeshi Noda, Daisuke Fujita, Ajayan Vinu, Mathieu Grandcolas, and Jinhua Ye, *Growth of shape and size-selective zinc oxide nanorods by a microwave-assisted chemical bath deposition method: effect on photocatalysis properties*, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 10569–10575/10570.

- [28] C. M. Muiva, T. S. Sathiaraj, K. Maabong, *Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications*, *Ceramics International* 37 (2011) 555–560.
- [29] Tzu-Ling Chen, Jyh-Ming Ting, *Correlation between seed layer characteristics and structures/properties of chemical bath synthesized nanowires*, *Surface and Coatings Technology* 303 (2016) 197-202.
- [30] Wan-Yu Wu, Tzu-Ling Chen and Jyh-Ming Ting, *Effects of Seed Layer Precursor Type on the Synthesis of ZnO Nanowires Using Chemical Bath Deposition*, *Journal of The Electrochemical Society* 157 (8) K177-K181 (2010).
- [31] Abu ul Hassan Sarwar Rana, Ji Young Lee, Areej Shahid, Hyun-Seok Kim, *Growth Method-Dependent and Defect Density-Oriented Structural, Optical, Conductive, and Physical Properties of Solution-Grown ZnO Nanostructures*, *Nanomaterials* (Basel) 2017.
- [32] L Suhaimi and A H Yuwono, *Optical properties of ZnO nanorods derived from chemical bath deposition process with different seeds solution concentration*, 2019 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **541** 012034.
- [33] Abu ul Hassan Sarwar Rana, Seung-Bo Chang, Hyun Uk Chae, Hyun-Seok Kim, *Structural, optical, electrical, and morphological properties of different concentration sol-gel ZnO seeds and consanguineous ZnO nanostructures growth dependence on seeds*, *Journal of Alloys and Compounds* 729 (2017) 571-582.
- [34] G. G., V. Grasso, P. Barquinha, L. Pereira, E. Elamurugu, M. Brignone, R. Martins, V. Lambertini, E. Fortunato, *Role of room temperature sputtered high conductive and high transparent indium zinc oxide film contacts on the performance of orange, green, and blue organic light emitting diodes*, *Plasma Process. Polym.* 2011, 8, 340–345.
- [35] Faiz Rahman, *Zinc oxide light-emitting diodes: a review*, *Optical Engineering* 58(1), 2019.
- [36] Hadis Morkoc, Umit Ozgur, *Zinc Oxide*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009. Capítulo 1.
- [37] Chennupati Jagadish, Stephen J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures Processing, Properties, and Applications*, Elsevier Science (2006).

- [38] P. A. Rodnyi, I. V. Khodyuk, *Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide*, Optics and Spectroscopy Vol. 111 No 5 2011 PP. 776-785.
- [39] K. L. Chopra, S. R. Das, *Thin film solar cells*, Springer Science New York 1983. Chap. 6 pag. 329.
- [40] L. Castañeda, A. Madonado, *Indium doped zinc oxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique: Effect of the substrate temperature on the physical properties*, Materials Science in Semiconductor Processing 14 (2011) 114–119. 25.
- [41] C.M. Muiva, T.S. Sathiaraj, K. Maabong, *Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications*, Ceramics International 37 (2011) 555–560.
- [42] Anderson Janotti, Chris G. Van de Walle, *New Insights into the Role of Native Point Defects in ZnO*, Journal of Crystal Growth 287 (2006) 58–65.
- [43] Hadis Morkoc, Umit Ozgur, *Zinc Oxide*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009. Capítulo 4.

Capítulo 2. Fundamentos teóricos

2.1 Física de semiconductores

2.1.1 Planteamiento general

De la mecánica cuántica se aprende que toda la información que es posible conocer de un sistema físico es a través de su función de onda. Para determinar los estados estacionarios y el espectro energético de un sistema de partículas se tiene que resolver la ecuación de Schrödinger, por ejemplo, para un electrón que se mueve en un potencial $v(r)$ la ecuación independiente del tiempo a resolver es:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(r) \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (2.1)$$

Todo cuerpo sólido está compuesto por una gran cantidad de átomos y a su vez estos están compuestos por núcleos y electrones. Por tanto, la ecuación de Schrödinger para tal sistema se torna mucho más compleja que la de solo un electrón, se está en el problema de muchos cuerpos. Si solo se considera a los electrones, la ecuación a resolver queda de la siguiente manera:

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(r_i) \right) + \sum_{i < j} U(r_i, r_j) \right] \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.2)$$

Donde N es el número de electrones y $U(r_i, r_j)$ es la interacción electrón-electrón. Para un sistema con solo interacción de Coulomb se tiene que

$$\sum_{i < j} U(r_i, r_j) = \sum_{i < j} \frac{q^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.3)$$

Evidentemente para un sólido hay que considerar más términos en el hamiltoniano, esto complica más el problema y hace más difícil resolver la ecuación de Schrödinger y con ello obtener las funciones de onda del sistema, consecuentemente información de importancia del sistema en cuestión. En la actualidad con el poder de cómputo que se tiene se es posible dar solución parcial al problema de muchos cuerpos, aplicando aproximaciones. Como tradicionalmente se ataca la ecuación de Schrödinger es: se especifica el potencial de interacción $v(r)$ y se introduce en la ecuación, se resuelve para la función de onda ψ y entonces se calculan observables tomando

valores esperados de operadores con esta función de onda. Uno de estos observables que se calcula empleando esta manera es la densidad de partículas.

$$n(r) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \psi(r, r_2, \dots, r_N) \quad (2.4)$$

Buenos métodos durante años se han utilizado para dar solución a la ecuación estrella de la mecánica cuántica luchando a la par con el problema de muchos cuerpos. En física un método es basado en los diagramas de Feynman y funciones de Green, perturbación diagramática. En química métodos de interacción que se basan en la expansión sistemática de los determinantes de Slater. Sin embargo, estos aplicados a grandes sistemas no son eficientes por la gran demanda de recursos computacionales que implican. Nadie ha calculado las propiedades químicas de una molécula de 100 átomos usando los métodos de los determinantes de Slater o la estructura electrónica real de un semiconductor usando solamente las funciones de Green.

Existe una alternativa tal vez menos precisa pero muy versátil, *Density Functional Theory* o DFT que lo que hace es: a partir de la densidad de partículas calcula la función de onda y el potencial, por tanto, se conocen todos los observables de un sistema. Esta alternativa constituye la base de la gran mayoría de cálculos de estructura electrónica en física y química, mucho de lo que sabemos sobre las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales de los materiales se ha calculado utilizando DFT, el reconocimiento a este método se refleja en el premio Nobel de química de 1998 otorgado a Walter Kohn el fundador de DFT y John Pople quien fue crucial para implementar DFT en química computacional.

2.1.2 Estructura de bandas del ZnO

Se tiene que estudiar la estructura de bandas de un semiconductor para poder clasificarlo como un material que está fuera o dentro de la familia de materiales que se considera para posibles aplicaciones, ya sean electrónicas u ópticas.

Compuestos binarios formados por los grupos III-V y II-VI forman principalmente semiconductores con la banda de valencia derivada en su mayoría por los orbitales de enlace covalente (s y p). Por otra parte, la banda de conducción consiste en orbitales anti enlazantes, a medida que uno se mueve más hacia afuera de la columna IV de la tabla periódica los semiconductores de compuestos binarios adquieren un cierto carácter iónico. Esos componentes

forman estructuras cristalinas cúbicas (zinc blenda) y hexagonal (wurzita), el ZnO cristaliza en la estructura wurzita en condiciones ambientales normales (temperatura y presión). La diferencia entre las estructuras zinc blenda y wurzita es: mientras que la zinc blenda es cúbica, la wurzita es una distorsión del cubo en la dirección [111] generalmente tomada como la dirección z de esta.

Se ha realizado trabajo teórico y experimental para calcular la estructura de bandas del ZnO para las distintas formas estructurales en las que cristaliza. Desde el campo experimental se utilizan técnicas de reflexión-absorción o emisión de rayos x o UV para detectar los niveles electrónicos, básicamente lo que se hace es medir la diferencia de energía de niveles electrónicos al inducir transiciones entre estos. En 1969 como consecuencia del primer trabajo teórico para calcular la estructura de bandas del ZnO usando funciones de Green por Rossler se realizaron varios trabajos desde lo experimental en ZnO en estructura wurzita [1-4], obteniéndose los primeros datos experimentales relacionados con los niveles de energía de los electrones de ZnO mediante el uso de espectroscopia de fotoemisión inducida por rayos x. Consecuentemente, se determinó la ubicación del nivel 3d de Zn en ZnO y se encontró que la discrepancia entre los valores medidos y los valores de energía determinados teóricamente depende del momento angular.

Los cálculos teóricos de estructura de bandas para ZnO frecuentemente involucran LDA (*Local Density Approximation*) [5, 6-8], la cual es muy demandante debido a los electrones catiónicos d del Zn, si estos son tratados como electrones centrales la constante de red calculada subestima los valores experimentales hasta en un 18% para ZnO en estructura wurzita, mientras que si los electrones d son incluidos en la banda de valencia los valores que se obtienen para la constante de red son muy precisos. Sin embargo, incluso si los electrones d son debidamente tomados en cuenta, los resultados de cálculos estándar de LDA muestran deficiencias, una gran subestimación del valor de la brecha de energía prohibida, gap, y sobrestimación de bandas catiónicas d ocupadas, que son aproximadamente 3 eV mayores en comparación con lo reportado en experimentos. Además, sus interacciones con los electrones de valencia de la capa p del oxígeno se amplían artificialmente, resultando una dispersión y un ancho de banda sobreestimado. Por ejemplo, LDA subestima el valor del gap arrojando $E_g^{LDA} = 0.23 \text{ eV}$, en lugar de $E_g^{Exp} = 3.37 \text{ eV}$. Sin embargo, se han usado distintos métodos computacionales con LDA, L. Franklin et al. [9] resolvieron las ecuaciones acopladas de la teoría funcional de la densidad (DFT) siguiendo el método de Bagayoko, Zhao y Williams (BZW) en particular la versión mejorada por Ekuma y Franklin

(BZW-EF), emplearon LDA y LCAO (*Linear combination of atomic orbitals*) y obtuvieron para ZnO tipo wurzita $E_g^{BZW-EF} = 3.39 \text{ eV}$.

Como un enfoque alternativo para tratar a los semiconductores II-IV se ha sugerido la incorporación de correcciones de auto interacción [10]. Se ha demostrado que las correcciones de auto interacción a LDA pueden ser muy importantes para una descripción cuantitativa de un sistema de estados fuertemente localizados como electrones 3d. Los resultados con LDA sin las correcciones se muestran en la figura 2.1 y tanto las bandas de valencia como resultados obtenidos por ARPES (*Angle Resolution PhotoElectron Spectroscopy*) en la figura 2.2.

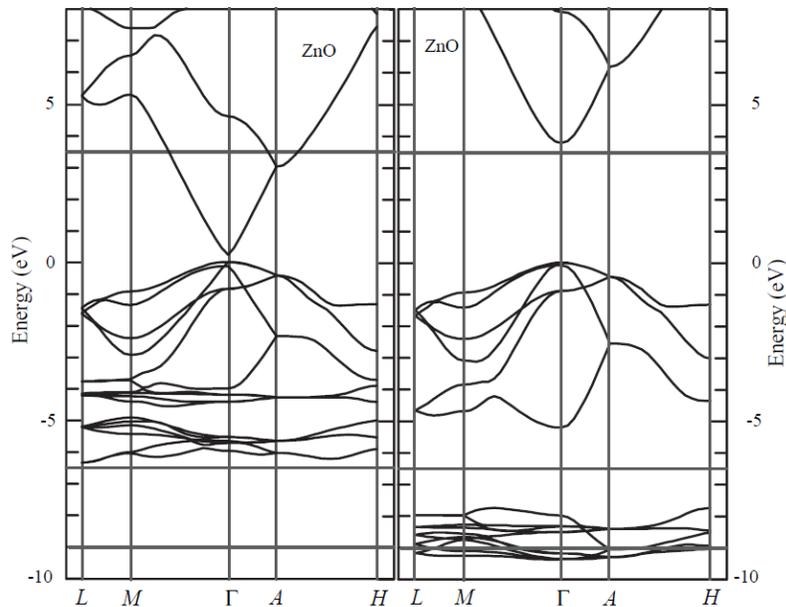


Figura 2.1. Estructura de bandas del ZnO calculada con LDA y LDA-SIC-PP, izquierda y derecha, respectivamente [11].

En la figura 2.1 parte izquierda se muestra el resultado estándar de LDA que revela las deficiencias antes mencionadas. A la derecha se muestra la estructura de banda calculada incluyendo la auto interacción en LDA, LDA-SIC-PP. Se ha observado que las bandas d se desplazan considerablemente hacia abajo en energía, el intervalo de banda se abre de manera drástica. La dispersión y el ancho de banda de O 2p cambia. Comparado con resultados experimentales, el resultado de LDA estándar está oculto por las bandas artificialmente altas que conducen a fuertes interacciones p-d con las bandas O 2p. Los resultados de LDA-SIC-PP concuerdan mejor con los experimentales

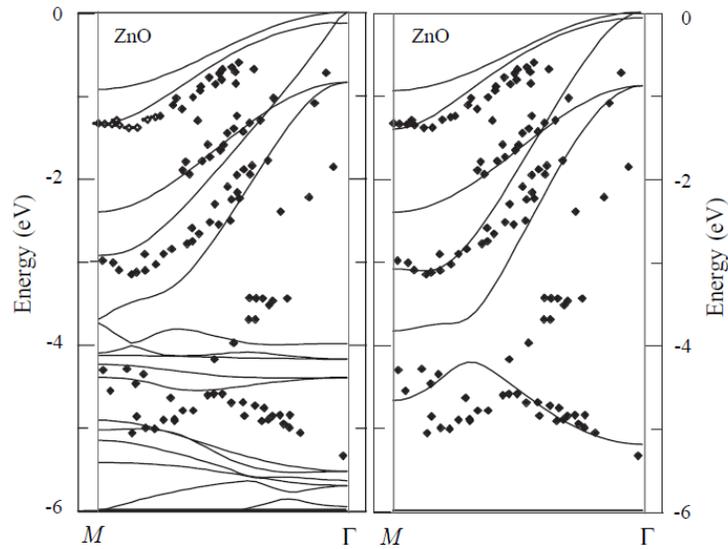


Figura 2.2. Comparación de la banda de valencia calculada y medida para ZnO, la parte izquierda muestra el resultado con LDA y la derecha con LDA-SIC-PP [11].

Los gaps de energía calculados y medidos, la posición de la banda d del catión, y el ancho de banda del anión de ZnO se muestran en la tabla 2.1 [11]. Basado en la tabla 2.1 los resultados obtenidos por LDA-SIC-PP se acercan más a los valores de experimentales del gap y ancho de banda comparados con LDA estándar.

Tabla 2.1. Gaps calculados y medidos E_g , posición de la banda d del catión E_d y ancho de la banda del anión w_p (todo en eV) de ZnO.

	LDA	LDA-SIC-PP	Experimento
E_g	0.23	3.77	3.4
E_d	-5.1	-8.9	-7.8
w_p	-3.99	-5.2	-5.3

2.1.3 Absorción óptica en semiconductores

La absorción de la radiación electromagnética en los semiconductores puede estar vinculada con la variación del estado energético de los electrones libres o enlazados con los átomos, así como la variación de la energía vibratoria de los átomos de la red. Debido a esto, en los semiconductores se distinguen cinco tipos fundamentales de absorción óptica:

Por el excitón: la absorción de un fotón puede resultar en la formación de un excitón, esta entidad es parecida a un átomo de hidrógeno en el cual el hueco toma el papel del protón. El electrón y el hueco están ligados por la interacción de Coulomb, un fotón debe ser emitido como resultado de la recombinación del electrón y hueco, es decir, la aniquilación del excitón.

Por la red cristalina: fotones de longitud de onda larga pueden transferir su energía a la red, excitando los modos de vibración, llamados fonones.

Por portadores de carga libres: un fotón absorbido puede entregar su energía a un electrón en una banda dada, causando que se mueva a un nivel de energía mayor en la misma banda, por ejemplo un electrón en la banda de conducción absorbe un fotón y se mueve a un nivel mayor, luego de esto se da el proceso de termalización donde el electrón regresa al nivel más bajo de la banda de conducción y lo hace transfiriendo su excedente de energía en fonones a la red.

Extrínseca: es la absorción óptica que da lugar a la ionización o excitación de centros de impureza en el cristal.

Intrínseca: es cuando la absorción de un cuanto de energía (fotón) promueve el tránsito de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

La absorción intrínseca cuenta con una subclasificación, hecha por la ubicación del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. Cuando el máximo y el mínimo se encuentran dispuestos en el mismo punto de la zona de Brillouin, entonces la transición de banda a banda se denomina directa. Caso contrario, cuando el valor máximo y mínimo se localizan en distintos puntos de la zona de Brillouin y se da la transición banda a banda, se le llama transición indirecta.

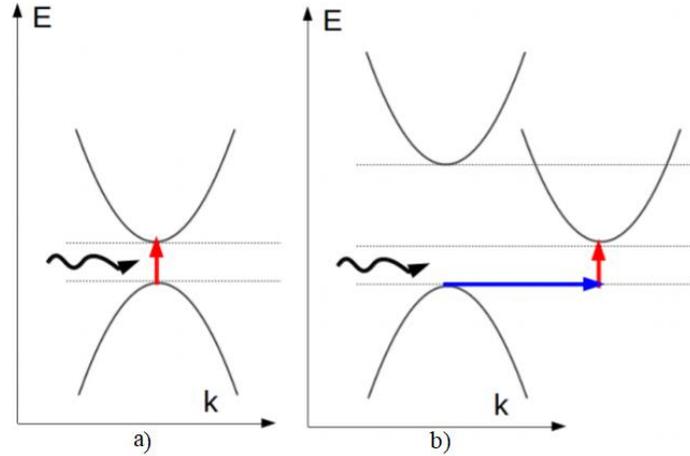


Figura 2.3. Absorción intrínseca, transición a) directa, b) indirecta.

En los procesos de absorción se debe cumplir con la conservación del momento y la energía. Para la absorción intrínseca con transición directa Si \mathbf{p} y E son el momento y la energía inicial del electrón, respectivamente, antes de interactuar con el fotón de energía $\hbar\omega$ y momento $\hbar\mathbf{k}$ entonces se sigue que:

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \hbar\mathbf{k} \quad (2.5)$$

$$E' = E + \hbar\omega \quad (2.6)$$

Donde \mathbf{p}' y E' son el momento y energía finales del electrón.

En el caso de transición indirecta para que se la conservación de energía y momento es necesario la asistencia del fonón que aporta lo restante para que se dé la transición de banda a banda.

Quedando de la siguiente manera las expresiones de conservación:

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{k}_f \quad (2.7)$$

$$E' = E + \hbar\omega + \hbar\omega_f \quad (2.8)$$

Donde $\hbar\omega_f$ y $\hbar\mathbf{k}_f$ son la energía y momento del fonón mismo que se aporta al electrón para la transición. Al ser necesaria la participación de 3 elementos para que se dé el pase del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción hace que la probabilidad de transición indirecta sea menor que la misma para la directa.

2.1.4 Transiciones ópticas en ZnO

Se ha usado una amplia variedad de técnicas experimentales para estudiar las transiciones ópticas en ZnO como transmisión, reflexión, elipsometría, fotoluminiscencia, catodoluminiscencia, absorción óptica, entre otras. Desde lo teórico también se hacen predicciones usando primeros principios, DFT. La luminiscencia de ZnO va desde valores energéticos de la vecindad del gap donde se presenta un pico agudo debido a la recombinación del excitón ligado, y una región en el espectro visible atribuible a defectos intrínsecos, sin embargo, sigue existiendo controversia en cuanto a que defectos son lo que originan esta emisión. Los defectos como sitios vacantes, intersticiales y antisitios de oxígeno o zinc afectan las propiedades eléctricas y ópticas de ZnO. La concentración de estos defectos depende de la energía de formación, Anderson Janotti y Chris G. Van de Walle [21] calcularon las energías de formación de los defectos y estructura electrónica en ZnO, otros grupos también lo han hecho [12,13-16] y están en acuerdo con los valores obtenidos, los resultados para las energías de formación se muestran en la figura 2.4.

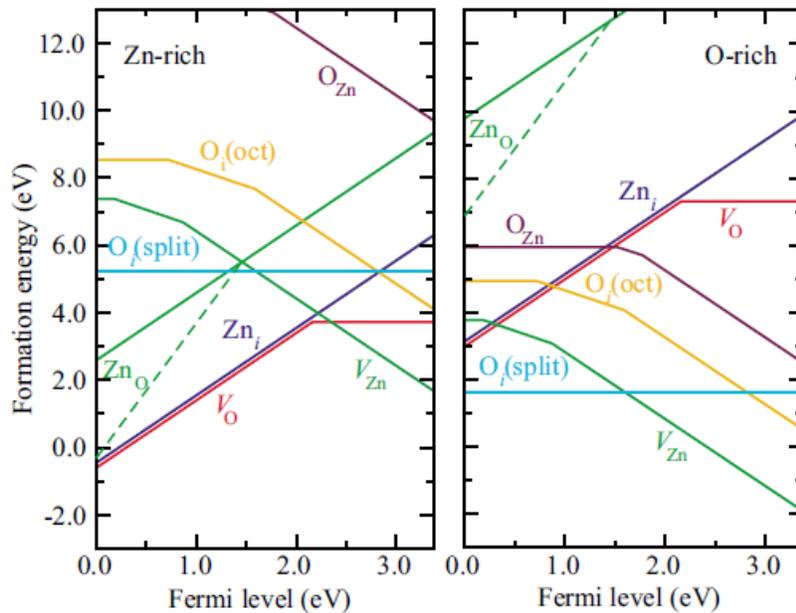


Figura 2.4. Energías de formación calculadas para defectos intrínsecos en ZnO como función de nivel de Fermi bajo condiciones de formación ricas en (a) zinc y (b) oxígeno. El cero de energía de Fermi corresponde al máximo de la banda de valencia [13].

De la figura 2.4 se puede decir que los defectos más comunes en ZnO son probablemente vacancias de oxígeno y zinc por ser los que tienen menor energía de formación. Los cálculos basados en teoría funcional de la densidad además de poder predecir la probabilidad de formación de los

defectos también predicen los niveles de energía de estos. Para ZnO los niveles de transición calculados se muestran en la figura 2.5.

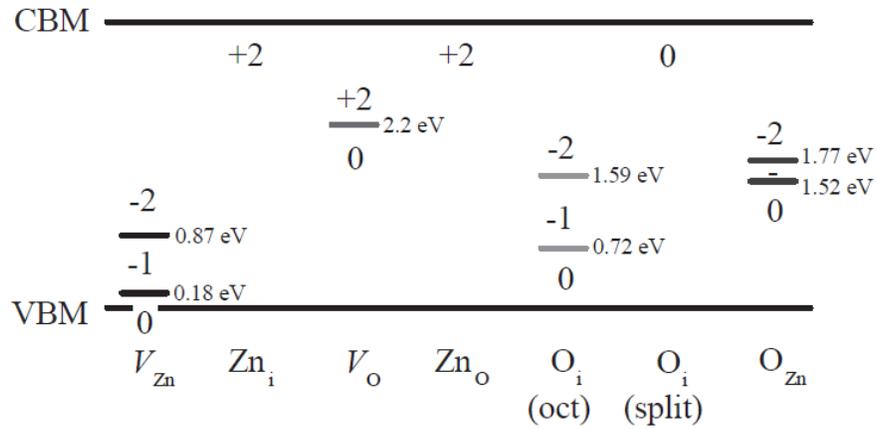


Figura 2.5. Diagrama de niveles para los defectos intrínsecos en ZnO obtenido a partir de primeros principios usando DFT [13].

Desde el área experimental también ha realizado trabajo para identificar la posición dentro de la brecha prohibida de los distintos defectos intrínsecos del ZnO, J. Angulo-Rocha et al. [17] proponen un diagrama de energías, figura 2.6, a partir de estudios de catodoluminiscencia y fotoluminiscencia para películas delgadas de óxido de zinc.

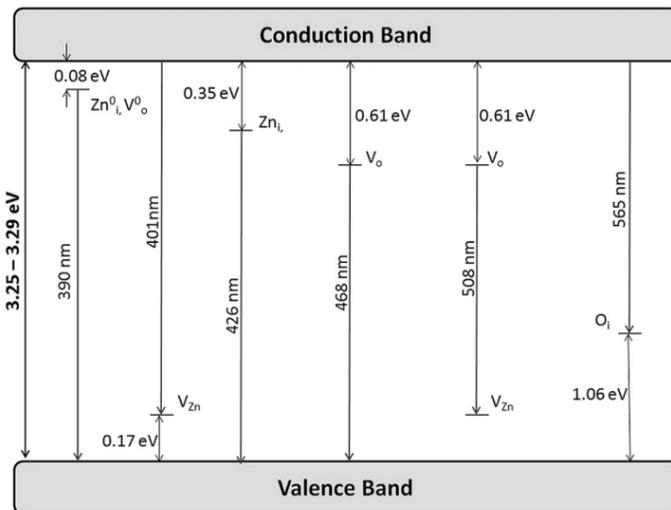


Figura 2.6. Diagrama de niveles de energía para defectos intrínsecos de películas delgadas de ZnO [17].

2.1.5 Densidad de portadores de carga

Los portadores de carga (electrones y huecos) son los responsables de la conductividad de un semiconductor, depende de la cantidad de portadores libres. La corriente en un semiconductor es determinada por la cantidad de electrones en la banda de conducción y el número de huecos en la banda de valencia. A temperatura $T = 0 K$ los estados de con mínima energía son ocupados por los electrones, es decir, todos los estados de la banda de valencia e impurezas donadoras están llenos. Consecuentemente la banda de conducción se encuentra vacía y conforme aumenta la temperatura las oscilaciones de la red pueden propiciar el desprendimiento de electrones de impurezas donadoras a la banda de conducción y electrones que van de la banda de valencia a impurezas aceptoras generando con esto electrones y huecos libre en la banda de conducción y valencia, respectivamente. Los portadores de carga libres, originados por la energía de las fluctuaciones térmicas de la red atómica y que se encuentran con ella en equilibrio termodinámico, se llaman equilibrados o en equilibrio.

La distribución de electrones en la banda de conducción está dada por la densidad de estados cuánticos permitidos por la probabilidad de que ese estado sea ocupado por un electrón, lo anterior puesto en una ecuación:

$$n(E) = g_c(E)f(E) \quad (2.9)$$

Donde $f(E)$ es función de probabilidad de Fermi-Dirac y $g_c(E)$ es la densidad de estados cuánticos en la banda de conducción, integrando la ecuación anterior sobre la banda de conducción desde el fondo E_c hasta el tope de la banda, pero dado el comportamiento con la energía de la función de Fermi que rápidamente tiende a cero se puede tomar el límite de integración superior infinito, y se obtiene la concentración total de electrones por unidad de volumen, dicho de forma distinta, la densidad electrónica en la banda de conducción.

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} g_c(E)f(E) dE = \int_{E_c}^{\infty} 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E - E_c} \frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{kT}} + 1} dE \quad (2.10)$$

Si se toma el cambio de variable $\eta = \frac{E_f - E_c}{kT}$ y $\varepsilon = \frac{E - E_c}{kT}$ entonces,

$$n_0 = 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{h^2}\right)^{3/2} (kT)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon-\eta} + 1} = N_c F_{1/2}(\eta) \quad (2.11)$$

donde:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2.12)$$

es llamada densidad efectiva de estados en la banda de conducción, donde el parámetro m_n^* es la masa efectiva de la densidad de estados para el electrón;

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon-\eta} + 1} \quad (2.13)$$

es la integral de Fermi de orden 1/2.

Para calcular la concentración hay que resolver la integral de Fermi, actualmente de manera numérica en una computadora es sencillo de hacer. Pero se puede hacer una aproximación para poder manejar de manera analítica la ecuación (2.10) y obtener una expresión para n_0 , si se supone que el nivel de Fermi está en la banda prohibida. Para electrones en la banda de conducción se tiene que $E \geq E_c$, si $(E_c - E_f) \gg kT$, entonces $(E - E_f) \gg kT$, así el término exponencial de la función de probabilidad de Fermi será mucho mayor que 1, entonces ésta se reduce a la función de probabilidad de Boltzmann, es decir:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{kT}} + 1} \approx e^{-\frac{E-E_f}{kT}} \quad (2.14)$$

Aplicando esta aproximación en la ecuación (2.10)

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) f(E) dE = \int_{E_c}^{\infty} 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E - E_c} e^{-\frac{E-E_f}{kT}} dE \quad (2.15)$$

ahora sustituyendo el valor $\chi = \frac{E-E_c}{kT}$ en la expresión anterior

$$n_0 = 4\pi \left(\frac{2m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{E_c-E_f}{kT}} \int_0^{\infty} \chi^{1/2} e^{-\chi} d\chi \quad (2.16)$$

la integral resultante es la función gamma cuyo valor es:

$$\int_0^{\infty} \chi^{1/2} e^{-\chi} d\chi = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \quad (2.17)$$

con esto la expresión final para n_0 al sustituir (2.17) en (2.16) es:

$$n_0 = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_c - E_f}{kT}} = N_c e^{-\frac{E_c - E_f}{kT}} \quad (2.18)$$

Similarmente la distribución de huecos con respecto a la energía en la banda de valencia es la densidad de estados cuánticos permitidos multiplicada por la probabilidad de que un electrón no ocupe ese estado, eso se expresa como:

$$p(E) = g_v(E)[1 - f(E)] \quad (2.19)$$

y si se toma el hecho que,

$$1 - f(E) = 1 - \frac{1}{e^{\frac{E - E_f}{kT}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{E_f - E}{kT}} + 1} \quad (2.20)$$

entonces, usando (2.20) en (2.19) e integrando se obtiene

$$p_0 = \int_{-\infty}^{E_v} 4\pi \left(\frac{2m_p^*}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_v - E} \frac{1}{e^{\frac{E_f - E}{kT}} + 1} dE \quad (2.21)$$

Haciendo lo propio y definiendo las cantidades adimensionales:

$$\varepsilon_p = \frac{E_v - E}{kT}, \varepsilon_i = \frac{E_c - E_v}{kT} \quad (2.22)$$

Se sigue que,

$$\eta + \varepsilon_p + \varepsilon_i = \frac{E_f - E}{kT} \quad (2.23)$$

Ahora usando (2.22) y (2.23) en (2.21), esta toma la siguiente forma:

$$p_0 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m_p^*}{h^2} \right)^{3/2} (kT)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_p^{1/2} d\varepsilon_p}{e^{\varepsilon_p + \eta + \varepsilon_i} + 1} = N_v F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i) \quad (2.24)$$

donde a

$$N_v = 2\left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2.25)$$

se le denomina densidad efectiva de estados en la banda de valencia, donde el parámetro m_p^* es la masa efectiva de la densidad de estados para el hueco y

$$F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_p^{1/2} d\varepsilon_p}{e^{\varepsilon_p + \eta + \varepsilon_i} + 1} \quad (2.26)$$

es la integral de fermi para la banda de valencia.

De manera análoga como se hizo para la banda de conducción, es posible hacer una aproximación y obtener una expresión exacta para p_0 . Para estados de energía en la banda de valencia, $E < E_v$, si $(E_f - E_v) \gg kT$, entonces $(E_f - E) \gg kT$, aplicando esto a lo obtenido en la (2.20) se obtiene la función de probabilidad de Boltzmann

$$1 - f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E_f - E}{kT}} + 1} \approx e^{-\frac{E_f - E}{kT}} \quad (2.27)$$

usando este resultado, sustituyéndolo en (2.21)

$$p_0 = \int_{-\infty}^{E_v} 4\pi \left(\frac{2m_p^*}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E_v - E} e^{-\frac{E_f - E}{kT}} dE \quad (2.28)$$

ahora aplicando el cambio de variable $\chi' = \frac{E_v - E}{kT}$ en (2.28)

$$p_0 = 4\pi \left(\frac{2m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{E_f - E_v}{kT}} \int_0^{\infty} \chi'^{1/2} e^{-\chi'} d\chi' \quad (2.29)$$

nuevamente se obtiene la función gamma, por tanto, la expresión para la concentración de huecos queda:

$$p_0 = 2\left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{E_f - E_v}{kT}} = N_v e^{-\frac{E_f - E_v}{kT}} \quad (2.30)$$

Si en (2.25) se ponen los valores numéricos de las constantes entonces, la expresión queda como sigue:

$$N_v = 2.5 \times 10^{19} \left(\frac{m_p^*}{m}\right)^{3/2} \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} \quad (2.31)$$

Por ejemplo, para el silicio $\left(\frac{m_p^*}{m}\right) = 0.56$ [18], sustituyendo este valor en (2.31) y tomando $T = 300 K$ da el valor $N_v = 1.60 \times 10^{19} cm^{-3}$.

También es posible calcular la concentración de electrones y iones positivos de impurezas donadoras, así como la concentración de electrones y huecos de impureza aceptora.

Si se define $\varepsilon_d = (E_c - E_d)/kT$, la concentración de electrones en el nivel de impureza donadora es el producto de la concentración de la impureza donadora N_d por la probabilidad de que el nivel de energía E_d sea ocupado, esto es:

$$n_d = f_0(E_d)N_d = \frac{N_d}{\beta^{-1}e^{-\varepsilon_d-\eta} + 1} \quad (2.32)$$

donde $f_0(E_d) = \frac{1}{\beta^{-1}e^{\frac{(E_d-E_f)}{kT}} + 1}$ [19]. La cantidad de iones positivos de la impureza donadora es:

$$p_d = f_{p0}(E_d)N_d = \frac{N_d}{\beta e^{\varepsilon_d+\eta} + 1} \quad (2.33)$$

con $f_{p0}(E_d) = \frac{1}{\beta e^{\frac{(E_f-E_d)}{kT}} + 1}$ [19].

Expresiones similares son obtenidas en [19] para la concentración de electrones n_a y huecos p_a en impureza aceptora, tales expresiones para n_a y p_a se expresan de la siguiente manera:

$$n_a = \frac{N_a}{\beta e^{-\varepsilon_a-\eta} + 1} \quad (2.34)$$

$$p_a = \frac{N_a}{\beta^{-1}e^{\varepsilon_a+\eta} + 1} \quad (2.35)$$

2.1.6 Concentración de portadores en semiconductores intrínsecos

Un semiconductor intrínseco tiene igual concentración de electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, la influencia cationes o aniones es despreciable para él. Los electrones en la banda de conducción se originan solamente por transiciones desde la banda de

valencia. Si se denota por n_i y p_i a las concentraciones de electrones y huecos, respectivamente, en un semiconductor intrínseco. Por definición de semiconductor intrínseco se tiene la igualdad $n_i = p_i$. Para esta clase de semiconductor al nivel de Fermi se le llama energía de Fermi intrínseca $E_f = E_{fi}$. Por tanto, como $n_i = n_0$ y $p_i = p_0$, usando las expresiones (2.18) y (2.30) se obtiene que

$$n_i^2 = N_c N_v e^{-\frac{E_c - E_{fi}}{kT}} e^{-\frac{E_{fi} - E_v}{kT}} \quad (2.36)$$

y se puede escribir manera más compacta de la siguiente manera:

$$n_i^2 = N_c N_v e^{-\frac{E_c - E_v}{kT}} = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}} \quad (2.37)$$

donde E_g es gap de energía.

2.1.7 Concentración de portadores en semiconductores extrínsecos

Un semiconductor extrínseco se define como un semiconductor en el cual cantidades controladas de dopantes específicos o átomos de impureza han sido añadidos. Consecuentemente las concentraciones intrínsecas de los portadores de carga (electrones y huecos) son diferentes, es decir, un tipo de portador de carga predomina. Si el portador mayoritario es el electrón, el semiconductor se nombra extrínseco tipo n y extrínseco tipo p cuando predomina el hueco. Si en 2.18 dentro de la exponencial se suma y resta la energía de Fermi intrínseca

$$n_0 = N_c e^{-\frac{E_c - E_{fi}}{kT}} e^{\frac{E_f - E_{fi}}{kT}} \quad (2.38)$$

donde de lado derecho de la igualdad se identifica el termino $n_i = N_c e^{-\frac{E_c - E_{fi}}{kT}}$, entonces reescribiendo

$$n_0 = n_i e^{\frac{E_f - E_{fi}}{kT}} \quad (2.39)$$

y de manera análoga para la concentración de huecos se obtiene

$$p_0 = p_i e^{-\frac{E_f - E_{fi}}{kT}} \quad (2.40)$$

De las expresiones (2.39) y (2.40) se aprecia que la concentración de portadores de carga en la banda de valencia y conducción depende del nivel de fermi. En la figura 2.7 se ilustra esto.

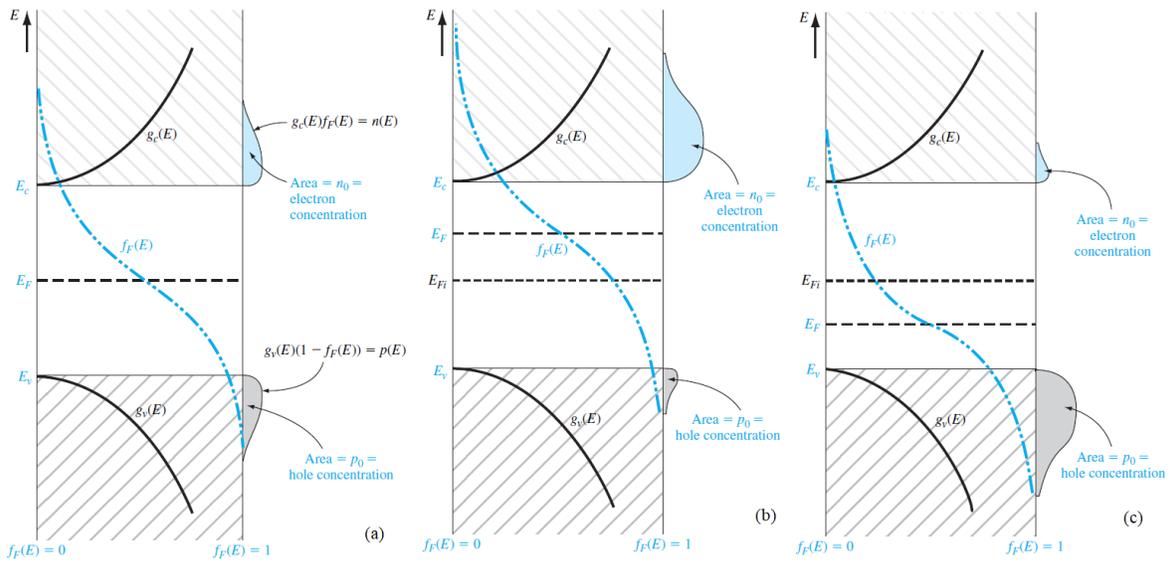


Figura 2.7. Funciones de densidad de estados, función de probabilidad de Fermi-Dirac y áreas que representan las concentraciones de electrones y huecos cuando el nivel de Fermi está situado (a) en la mitad de la banda prohibida (semiconductor intrínseco), es decir, es el nivel de Fermi intrínseco, (b) por encima del nivel de Fermi intrínseco y (c) debajo de este [18].

El nivel de Fermi puede ser calculado a partir de la ecuación (2.18) que se obtiene como resultado al asumir que la aproximación de Boltzmann es válida. Si se resuelve para $E_c - E_f$

$$E_c - E_f = kT \ln(N_c/n_0) \quad (2.41)$$

2.2 Efecto Hall

Dentro de las propiedades eléctricas que son de suma importancia conocer en materiales semiconductores, se encuentra la conductividad, la concentración de portadores de carga mayoritarios, el tipo de portador y la movilidad. Es bien conocido que la conducción en sólidos es debida al movimiento de electrones libres en la banda de conducción, en semiconductores puede haber una concentración muy pequeña de portadores (electrones y huecos) de carga esto se debe al gap del material y a defectos intrínsecos y cationes o aniones añadidos al material (dopantes) pero también puede aumentar la concentración de cargas en movimiento a través de la banda de conducción debido a los mismos, a mayor número de defectos, menor la distancia entre colisiones, menor movilidad y menor conductividad eléctrica, además de las imperfecciones en el material otro factor que afecta la conductividad es la temperatura. Para caracterizar semiconductores en particular las propiedades eléctricas, se hace uso de un fenómeno físico descubierto en 1879 en la universidad de Johns Hopkins por E. H. Hall, el fenómeno lleva el nombre “efecto Hall”. Es una simple consecuencia del movimiento de partículas cargadas en presencia de campo magnético, pero en esos días nadie entendía el mecanismo de conducción en metales. El electrón mismo era desconocido. Hall observó que cuando un conductor, una muestra en forma de paralelepípedo rectangular cuyo espesor es despreciable en comparación con las dimensiones de los lados por la que circula una corriente se le aplica un campo magnético perpendicular a la dirección de la corriente, figura 2.8, los portadores de carga se verán sometidos a una fuerza \vec{F}_m que los desviará a uno de los extremos laterales de la muestra, la dirección queda indicada como lo muestra la siguiente expresión:

$$\vec{F}_m = q\vec{v}_d \times \vec{B} \quad (2.42)$$

Que es la ley de Lorentz (en ausencia de campo eléctrico, aquí se omite este por simplicidad, pero para atacar este problema es necesario considerarlo, el modelo más sencillo de transporte de carga incluye el termino de campo eléctrico, así como un término de fricción y es llamado modelo de Drude), donde \vec{B} es el campo magnético, \vec{v}_d la velocidad de las cargas y q la carga. La ecuación (36) puede ser expresada como:

$$\vec{F}_m = q\left(\frac{\vec{J}}{nq}\right) \times \vec{B} \quad (2.43)$$

Con \vec{j} la densidad de corriente, nq la concentración de portadores de carga. Los portadores de carga se desviarán hacia arriba o hacia abajo (según el signo de q) a partir de la dirección de la velocidad en la que se mueven, dando lugar a una acumulación de cargas, con lo que aparecerá un campo eléctrico transversal llamado campo de Hall E_H .

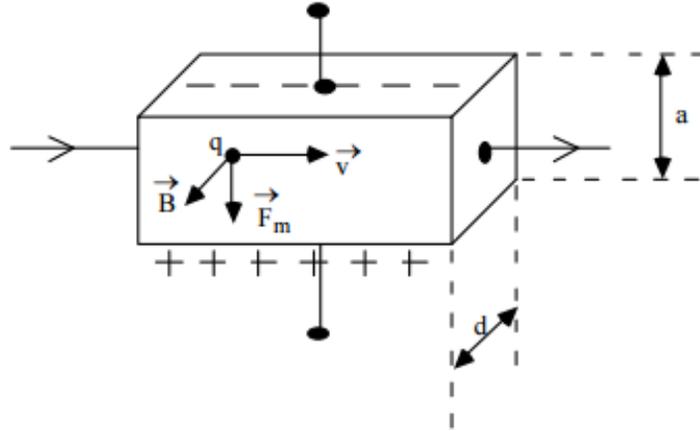


Figura 2.8. Representación esquemática que ilustra la configuración del efecto Hall.

El equilibrio se alcanzará cuando la fuerza magnética se compense con la debida al campo de Hall, es decir:

$$\vec{F}_m = -\vec{F}_H = -q\vec{E}_H \quad (2.44)$$

Donde

$$\vec{E}_H = -\left(\frac{1}{qn}\right)\vec{j} \times \vec{B} = -R_H(\vec{j} \times \vec{B}) \quad (2.45)$$

La constante de proporcionalidad R_H se llama coeficiente de Hall, y está dado por la expresión:

$$R_H = \frac{1}{qn} \quad (2.46)$$

El signo de R_H depende de la carga de q . Si se considera el mecanismo de dispersión de los portadores de carga, la expresión para el coeficiente de Hall R_H [19] se escribe como

$$R_H = r \frac{1}{qn} \quad (2.47)$$

Para dispersión de los portadores de carga por: impurezas neutrales, impurezas iónicas y por oscilaciones acústicas de la red cristalina el valor para r es 1, 1.93 y $\frac{3\pi}{8}$, respectivamente.

Ahora si estas magnitudes son relacionadas con las que se pueden obtener en laboratorio, como lo es el voltaje Hall, que será $V_H = aE_H$ y la corriente eléctrica $I = adJ$. Donde la constante a da la dimensión de la muestra en la dirección perpendicular al sentido de la corriente y del grosor. La expresión que se obtiene es:

$$V_H = R_H IB/d \quad (2.48)$$

La medida del efecto Hall (V_H), permite obtener la concentración de portadores de carga y el signo de estos.

Por otra parte, la conductividad eléctrica de un semiconductor basado en la ley de Ohm puede ser expresada como

$$\sigma = qn\mu \quad (2.49)$$

Donde μ es la movilidad de la carga q y n el número de cargas, este resultado es tomado de [19]. A partir de (2.49) se deduce que la medición de la conductividad permite calcular el producto de la concentración de portadores de carga por su movilidad. Pero con solo medir la conductividad de un semiconductor es imposible calcular por separado ambos parámetros (movilidad y concentración de portadores de carga). Para resolver este problema se utiliza el voltaje Hall, primero, a partir de (2.49) y (2.46) se obtiene:

$$\mu = R_H \sigma \quad (2.50)$$

y eliminando R_H entre (2.49) y (2.47) se llega a una expresión para la movilidad en términos de cantidades que son medibles en laboratorio.

$$\mu = V_H \sigma d / BI \quad (2.51)$$

2.3 Fenómenos de dispersión de electrones en ZnO y movilidad

La dispersión de portadores de carga en semiconductores es un proceso importante. Para ZnO la mayoría de los procesos de dispersión que gobiernan el transporte de electrones en semiconductores III-V son válidos. Estos son enlistados y descritos brevemente a continuación.

- Dispersión por impurezas ionizadas. Se debe a la desviación de los portadores de carga libres por el potencial de Coulomb de largo alcance de impurezas debidas a defectos en la red como pueden ser vacancias, átomos intersticiales, etc. También por cationes o aniones agregados intencionalmente, es decir, añadiendo átomos distintos a los que componen cierto semiconductor.
- Dispersión polar LO-fonón. Es causada por la interacción de una carga móvil con un campo eléctrico inducido por la polarización eléctrica asociada con la vibración de la red debido a la naturaleza iónica de los enlaces de un semiconductor polar.
- Dispersión piezoeléctrica. Surge de los campos eléctricos producidos por la tensión asociada con los fonones en un cristal sin simetría de inversión.
- Dispersión por fonones acústicos. Una forma de interacción entre portadores de carga y la red cristalina tiene su origen en el hecho de que la propagación de cualquier fonón a través de la red implica el desplazamiento de los átomos y, por tanto, una variación de las distancias entre ellos, lo que conduce necesariamente a una variación de energía las bandas. Este tipo de interacción se da por el potencial de deformación.

Investigación experimental detallada se ha realizado en la determinación de movilidad y concentración de portadores de carga de ZnO tipo n y con esto entender los mecanismos de dispersión comparándolos con la teoría. Makino et al. [20] hacen el cálculo teórico de las características de transporte de ZnO resolviendo la ecuación de transporte de Boltzmann usando el método variacional. Consideran la dispersión por impurezas ionizadas, dispersión por fonones acústicos, dispersión óptica polar y también consideran interacciones piezoeléctricas. La figura 2.9 muestra el comportamiento de movilidad en función de la temperatura para ZnO en bulto y película. También obtienen la movilidad en función de la concentración de portadores de carga, figura 2.10.

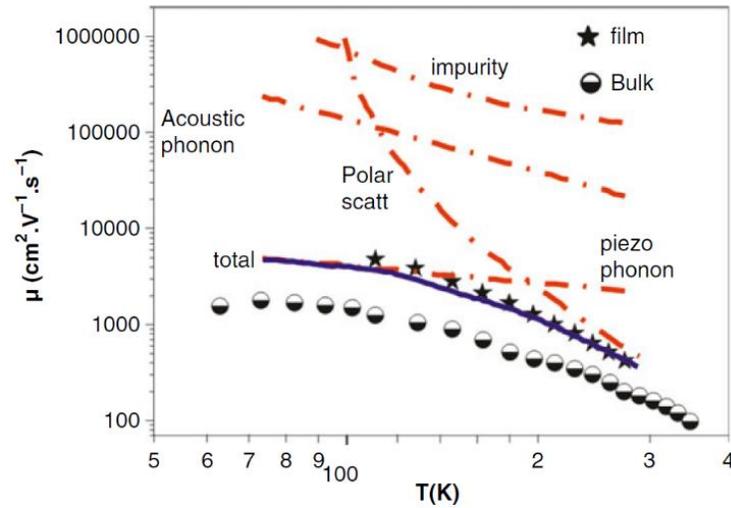


Figura 2.9. Contribución a la movilidad total (línea continua) del electrón como función de la temperatura. Comparado con resultados experimentales para ZnO en bulto (círculos semi llenos) y película (estrellas) [20].

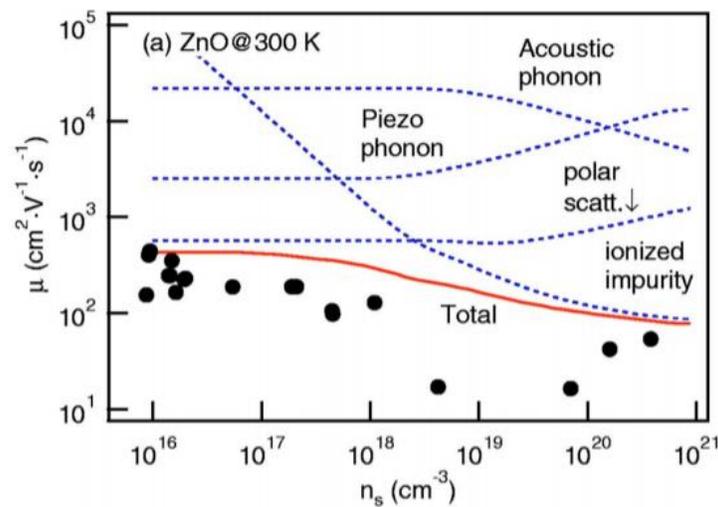


Figura 2.10. Movilidad a 300 K como función de la concentración de portadores de carga, considerando diferentes mecanismos de dispersión, en la gráfica se muestran resultados experimentales (puntos negros) obtenidos por efecto Hall [20].

Referencias:

- [1] Xiong G., Wilkinson J., Mischuck M., Tuzemen S., Ucer K.B. and Williams R.T., *Control of p- and n-type conductivity in sputter deposition of undoped ZnO*, (2002) Applied Physics Letters, 80,1195.

- [2] Koppa B.J., Davis R.F., and Nemanich R.J., *Gold Schottky contacts on oxygen plasma-treated, n-type ZnO (0001)*, (2003) Applied Physics Letters, 82, 400.
- [3] Ohashi N., Tanaka J., Ohgaki T., Haneda H., Ozawa M. and Tsurumi T., *Isothermal capacitance transient spectroscopy for deep levels in Co- and Mn-doped ZnO single crystals*, (2002) Journal of Materials Research, 17, 1529.
- [4] Auret F.D., Goodman S.A., Hayes M., Legodi M.J., van Laarhoven H.A. and Look D.C., *Electrical characterization of 1.8 MeV proton-bombarded ZnO*, (2001) Applied Physics Letters, 79, 3074.
- [5] Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Kozhukhova E.A., Vdodin V.I., Ip K., Heo Y.W., Norton D.P., and Pearton S. J., *Electrical characteristics of Au and Ag Schottky contacts on n-ZnO*, (2003) Applied Physics Letters, 83, 1575.
- [6] Hiramatsu M., Imaeda K., Horio N. and Nawata M., *Transparent conducting ZnO thin films prepared by X₂Cl excimer laser ablation*, (1998) Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films, 16, 669.
- [7] Lee J. M., Chang K.-M., Kim K.-K., Choi W.-K. and Park S.J., *Dry etching of ZnO using an inductively coupled plasma*, (2001) Journal of the Electrochemical Society, 148, G1.
- [8] Maki H., Ikoma T., Sakaguchi I., Ohashi N., Haneda H., Tanaka J. and Ichinose N., *Control of surface morphology of ZnO (0001) by hydrochloric acid etching*, (2002) Thin Solid Films, 411, 91.
- [9] L. Franklin, C.E. Ekuma, G.L. Zhao, D. Bagayoko, *Density functional theory description of electronic properties of wurzite zinc oxide*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 74 (2013) 729–736.
- [10] Slobodchikov, S.V., Salikhov, Kh.M. Russu, E.V. and Malinin, Yu.G., *Suppression of current by light in p-Si-n⁺-ZnO-n-ZnO-Pd diode structures*, (2001) Semiconductors, 35, 464.
- [11] Hadis Morkoc, Umit Ozgur, *Zinc Oxide*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [12] Kudo, A., Yanagi, H., Ueda, K., Hosono, H., Kawazoe, K. and Yano, Y., *Fabrication of transparent p-n heterojunction thin film diodes based entirely on oxide semiconductors*, (1999), Applied Physics Letters, 75, 2851.
- [13] Tsurkan, A.E., Fedotova, N.D., Kicherman, L.V. and Pasko, P.G., *Injection electroluminescence in n-ZnO-p-ZnTe heterojunctions*, (1975) Semiconductors, 6, 1183.

- [14] Drapak, I.T., *Visible luminescence of a ZnO.Cu₂O heterojunction*, (1968) *Semiconductors*, 2, 624.
- [15] Ishizuka, S., Suzuki, K., Okamoto, Y., Yanagita, M., Sakurai, T., Akimoto, K., Fujiwara, N., Kobayashi, H., Matsubara, K. and Niki, S., *Polycrystalline n-ZnO/p-Cu₂O heterojunctions grown by RF- magnetron sputtering*, (2004) *Physica Status Solidi c*, 1, 1067.
- [16] Aranovich, J.A., Golmayo, D., Fahrenbruch, A.L. and Bube, R.H., *Photovoltaic properties of ZnO/CdTe heterojunctions prepared by spray pyrolysis*, (1980) *Journal of Applied Physics*, 51, 4260.
- [17] Jorge Angulo-Rocha, Oscar Velarde-Escobar, Cristo Yee-Rendón, Gelacio Atondo-Rubio, Roberto Millán-Almaraz, Enrique Camarillo-García, Manuel García-Hipólito, Francisco Ramos-Brito, *Morphological, structural and optical properties of ZnO thin solid film formed by nanoleafs of micron/submicron cauliflowers*, *J. of Luminescence* 185 (2017) 306–315.
- [18] Neamen, Donald A., *Semiconductor physics and devices: basic principles*, 4th ed., Mc Graw Hill, 2012.
- [19] K.V. Shalíмова, *Física de los semiconductores*, Mir, Moscú, 1975.
- [20] Makino, T., Segawa, Y., Tsukazaki, A., Ohtomo, A., & Kawasaki, M. (2005). *Electron transport in ZnO thin films*. *Applied Physics Letters*, 87(2), 022101.
- [21] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle, *Native point defects in ZnO*, *Physical Review B* 76, 165202, 2007.

Capítulo 3. Resultados y análisis

3.0 Películas delgadas de ZnO

Se sintetizaron películas delgadas de ZnO sobre sustratos de vidrio, las técnicas empleadas en la síntesis fueron *spin coating* y baño químico, mediante la primera se obtuvo la película que sirvió como capa base para posteriormente hacer crecer, sobre ésta, la segunda. Para las películas base la solución precursora se hizo con acetato de zinc dihidratado ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de la marca J. T. Baker y metanol con una pureza de 99.8% como solvente, la concentración fue 0.06 M (200 ml de metanol y 2.63 g de acetato de zinc). El proceso de *spin coating* se hizo con un equipo modelo KW-4A de la marca *Chemmat Technology*, el equipo se configuró con dos etapas de giro, la primera a 800 RPM durante 9 s y la segunda a 2500 RPM por 30 s. Para cada película base se usaron 100 μl , posteriormente el vidrio con la base se colocó en una parrilla de la marca IKA modelo HS-7 por 10 minutos a 80°C.

Para la síntesis del ZnO y el crecimiento de las películas mediante la técnica baño químico se utilizó el mismo precursor de zinc antes mencionado y agua desionizada con resistividad 18.2 M Ω como solvente, además, se añadió un compuesto orgánico que actúa como agente acomplejante, hexametilentetramina ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$). Para la solución precursora se disolvió acetato de zinc dihidratado en agua desionizada a 0.024 M, esta solución se dividió en 7 vasos de precipitado a los cuales se les añadió hexametilentetramina (HMTA). Para lograr homogeneidad en la solución esta se colocó durante 5 minutos en el baño ultrasónico en un equipo marca Branson modelo 1800. Posteriormente las muestras se colocaron en el baño químico a una temperatura de 78°C durante 12 horas. El parámetro que se varió fue la tasa de concentración acetato de zinc y HMTA (HMTA:ZnAc) en la solución precursora, las relaciones fueron: 0.0625:1, 0.125:1, 0.1875:1, 0.3125:1, 0.375:1, 0.54:1 y 0.625:1 y se eligió nombrarlas C1, C2, C3 C4, C5, C6 y C7, respectivamente.

3.1 Estructura cristalina

Los patrones de difracción de todas las películas de ZnO, figura 3.1, fueron obtenidos con el difractómetro de la marca BRUKE modelo D8 ADVANCE.

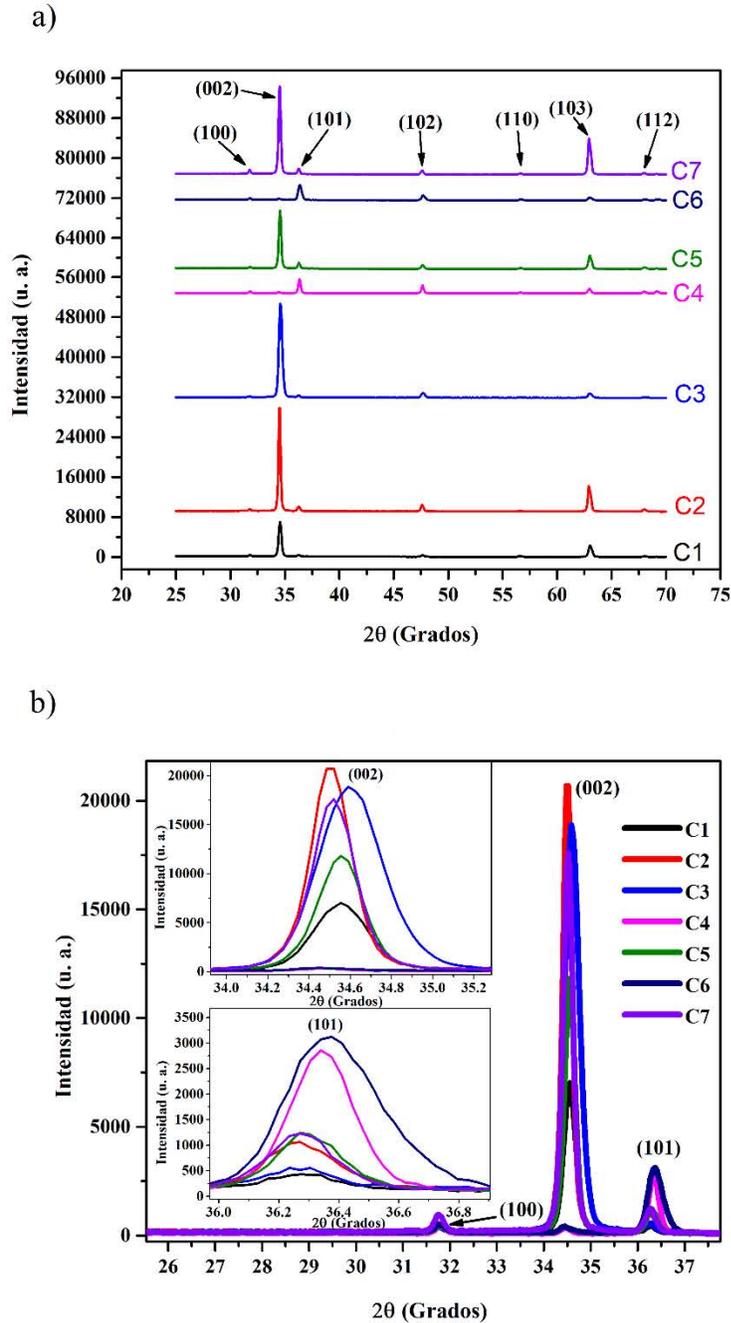


Figura 3.1. a) Patrón de difracción de rayos x completo. b)Acercamiento en los picos principales de la estructura wurzita presente en las películas de ZnO, se añaden dos insertos, en el superior e inferior se muestra un mayor acercamiento en los picos correspondientes a los planos (002) y (101), respectivamente.

En la figura 3.1 a se muestra el patrón de difracción completo de todas las muestras y se observan los picos correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112), todos comparables por su semejanza a la estructura cristalina tipo wurzita del ZnO. En la figura 3.1 b se muestra una imagen ampliada donde aparecen los picos correspondientes a los planos (100), (002) y (101), en el inserto superior de esta se muestra una imagen de mayor acercamiento al pico correspondiente a los planos (002) debido a que este es el más alto en casi todas las muestras, excepto en las muestras C4 y C6 donde el más sobresaliente es el pico asociado a los planos (101), por esto se añade el inserto inferior. En el inserto superior si se toma como referencia el pico que corresponde a C2 es evidente un corrimiento de los demás picos, el orden en que se corren corresponde a las muestras a C7, C5, C1, y C3. Esto revela contracción de la red.

A partir de los patrones de difracción y los ángulos de Bragg se calculó el tamaño de cristalito promedio con los tres picos principales (100), (002) y (101) y la ecuación de Debye-Scherrer [1]:

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (3.1)$$

Donde λ corresponde a la longitud de onda de los rayos x, cuyo valor es 1.5406 Å, β es el ancho a la altura media del pico (FWHM por sus siglas en inglés), y θ_B es el ángulo de Bragg. Los resultados se muestran a la tabla 3.1. El tamaño de cristalito promedio varía entre 27 nm y 34 nm siendo el de mayor valor para la muestra que tiene mayor cantidad de HMTA (C7) y el de menor valor para la muestra C3. No hay una tendencia o patrón de comportamiento que sea apreciable del tamaño de grano como función de la concentración de HMTA en la solución precursora.

Tabla 3.1. Tamaño de grano promedio obtenido de las películas de ZnO para las distintas concentraciones HMTA:ZnAc.

Muestra	θ_B			FWHM			Tamaño de grano (nm)			Promedio
	(100)	(002)	(101)	(100)	(002)	(101)	(100)	(002)	(101)	
0.0625:1 (C1)	15.894	17.277	18.136	0.254	0.305	0.275	32.159	26.975	30.061	29.731
0.1250:1 (C2)	15.883	17.253	18.135	0.232	0.227	0.264	35.206	36.239	31.313	34.253
0.1875:1 (C3)	15.880	17.300	18.131	0.288	0.365	0.256	28.360	22.543	32.291	27.731
0.3125:1 (C4)	15.899	17.233	18.172	0.234	0.245	0.25	34.908	33.572	33.074	33.851
0.3750:1 (C5)	15.899	17.277	18.149	0.255	0.258	0.253	32.033	31.888	32.677	32.200
0.5400:1 (C6)	15.894	17.234	18.190	0.243	0.292	0.368	33.614	28.169	22.471	28.085
0.6250:1 (C7)	15.884	17.259	18.137	0.222	0.244	0.255	36.792	33.715	32.419	34.309

Con los valores de los ángulos de Bragg de los picos principales es posible calcular las distancias interplanares de los planos (100), (002) y (101) a través de la ecuación conocida como ley de Bragg [2]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (3.2)$$

Una vez calculadas las distancias interplanares, se calcularon los parámetros de red, mediante la ecuación que relaciona la distancia interplanar d , los índices de los planos (hkl) y los parámetros de red (a y c) para una estructura hexagonal [2]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

Los resultados se muestran en la tabla 3.2. No se aprecia un comportamiento de tendencia con respecto a la concentración relativa de HMTA en la solución precursora, sin embargo, el volumen de la celda varía entre 47.4344 y 47.6035 Å³ que corresponden a C6 y C2, respectivamente.

Tabla 3.2. Distancia interplanar y parámetros de red de la estructura hexagonal tipo wurzita de las películas de ZnO.

Muestra	Distancia interplanar (Å)			Parámetros de red (Å)		
	(100)	(002)	(101)	$a=b$	c	volumen (Å ³)
C1	2.8128	2.5937	2.4747	3.2528	5.1905	47.5613
C2	2.8147	2.5972	2.4747	3.2513	5.1999	47.6035
C3	2.8151	2.5903	2.4753	3.2510	5.1886	47.4913
C4	2.8119	2.6002	2.47	3.2497	5.1999	47.5567
C5	2.8119	2.5937	2.473	3.2500	5.1943	47.5143
C6	2.8129	2.6000	2.4676	3.2468	5.1958	47.4344
C7	2.8146	2.5963	2.4746	3.2507	5.1999	47.5860

En la figura 3.2 se presenta la gráfica de los parámetros de red (a , c y el volumen de la celda) para las películas de ZnO como función de la concentración relativa de HTMA. Tres muestras, C2, C4 y C7 tienen el mismo valor del parámetro c y corresponde al mayor de todos, 5.1999 Å. De estas, C4 tiene el menor valor de a , C4 es la muestra con la celda más delgada y alargada de todas. C2 tiene el segundo valor mayor de a , y es la muestra que tiene la celda de mayor volumen. C1 es la muestra con celda más gruesa (mayor valor de a) con el segundo valor más pequeño en c . C3 tiene el valor más pequeño para c y el tercer mayor valor en a .

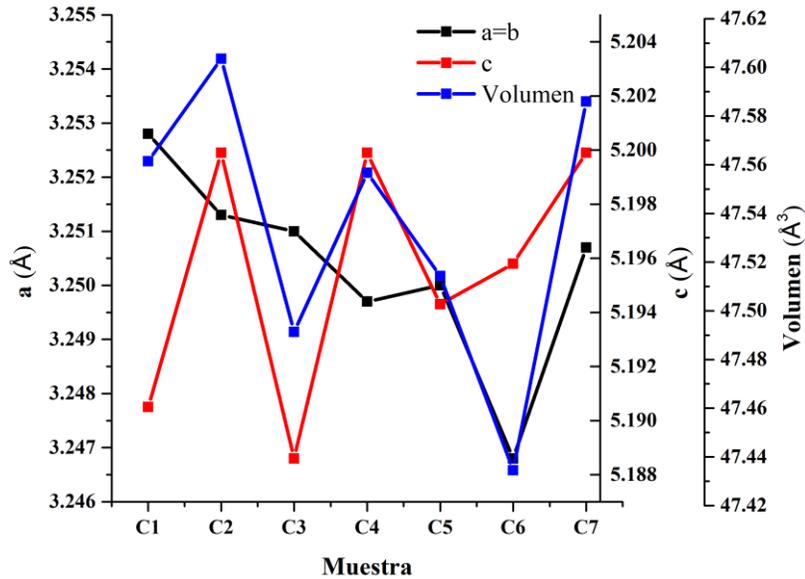


Figura 3.2. Parámetros de red de las películas de ZnO en función de la concentración relativa de HMTA:ZnAc.

3.2 Micrografías por AFM

Se obtuvieron cuatro micrografías para cada muestra con el microscopio de fuerza atómica de la marca *Thermo Microscopes Veeco* modelo *Autoprobe CP*, el área que se analiza en estas imágenes es 9×9 , 5×5 , 2×2 y $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

La figura 3.3 exhibe las micrografías obtenidas con el microscopio de fuerza atómica para la muestra C1, se aprecia una película homogénea compuesta totalmente de barras hexagonales con diámetro de alrededor media micra que crecieron perpendicular al sustrato. Se aprecian espacios, traslapes y conexiones entre barras. La imagen de mayor resolución muestra el área de $1 \mu\text{m}^2$ y devela la superficie de las caras de las barras, observándose rugosidad en estas. Estas imágenes y el sobresaliente pico de los planos (002) en el patrón de difracción de rayos x prueban que las barras que se aprecian con AFM están compuestas por barras de menor dimensión con la misma orientación.

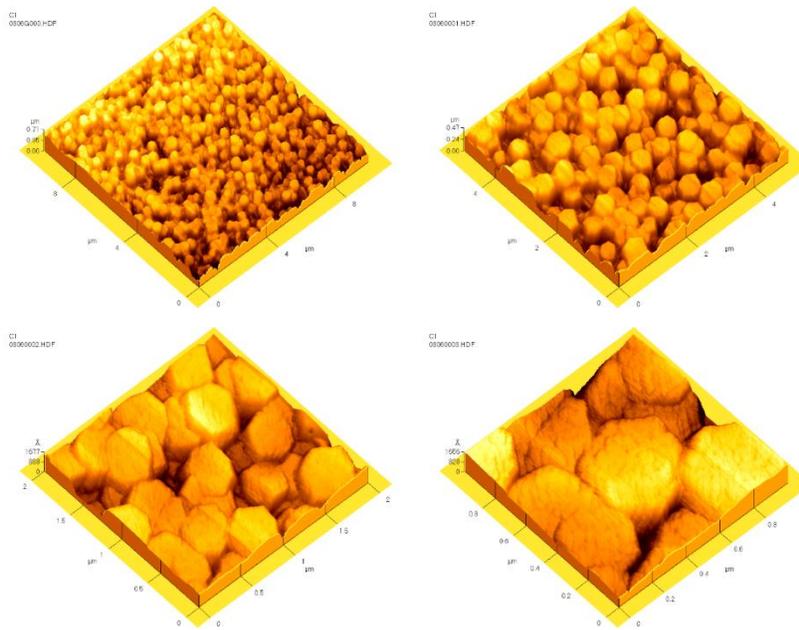


Figura 3.3. Micrografías de la muestra C1.

En la figura 3.4 aparecen las imágenes obtenidas por AFM para la muestra C2, se observa una película homogénea, diferente a C1, aquí aparecen barras más delgadas y es menos evidente que tengan una forma hexagonal, se aprecia un traslape mayor y también hay espaciado entre barras. Asimismo, presenta crecimiento preferencial de barras perpendiculares al sustrato.

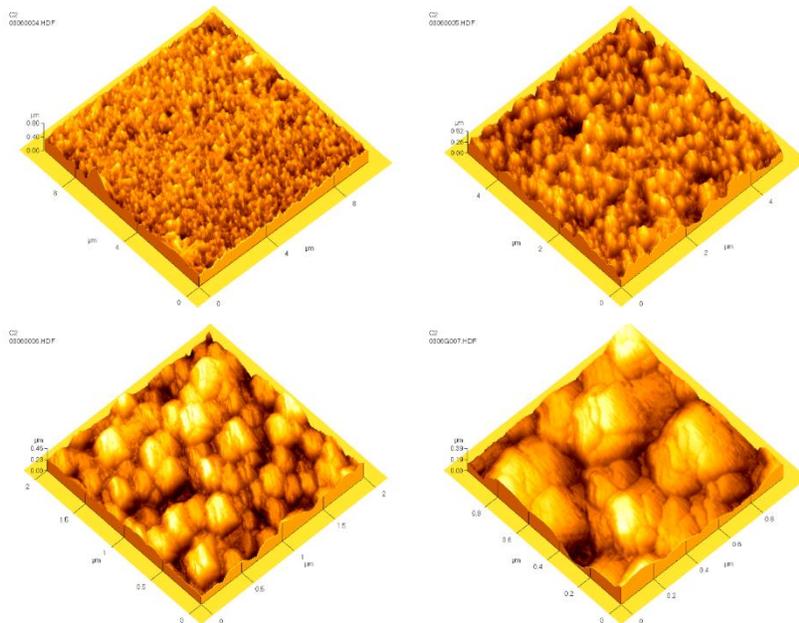


Figura 3.4. Micrografías de la muestra C2.

Las micrografías de AFM para C3 se muestran en la figura 3.5, se observan hexágonos más grandes, superpuestos y los espacios entre la mayoría de estos es casi nulo, notándose que la mayor parte del área es cubierta por el material. Se puede distinguir la rugosidad de las caras de los hexágonos en las micrografías de mayor resolución, se puede inferir que estos hexágonos están compuestos por estructuras más pequeñas, cristales de ZnO.

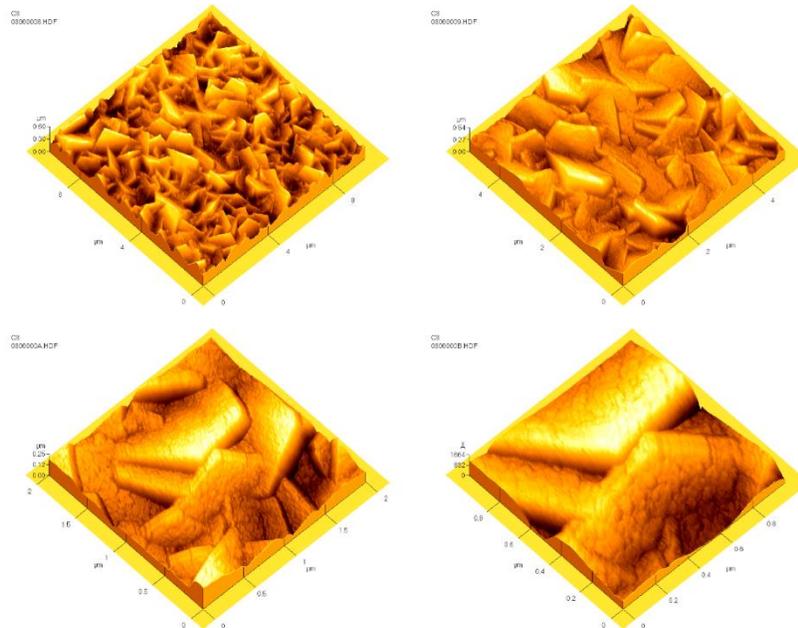


Figura 3.5. Micrografías de la muestra C3.

Se aprecia un cambio en la morfología de la película C4 con respecto a las anteriores, aquí se observan estructuras que parecieran tener forma de hojuelas. Igualmente se tiene una película homogénea, ver figura 3.6.

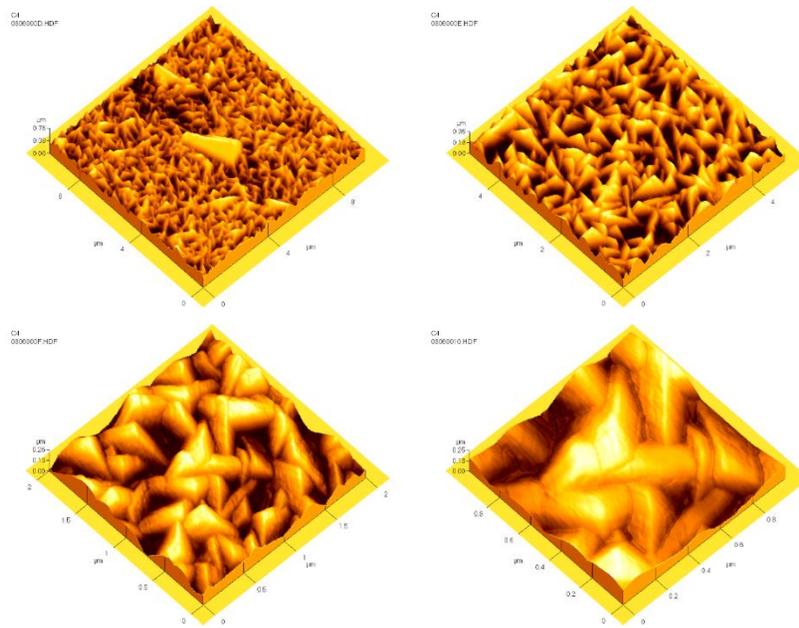


Figura 3.6. Micrografías de la muestra C4.

En la figura 3.7 se exponen las imágenes de la muestra C5 distinguiéndose nuevamente barras hexagonales delgadas crecidas de manera perpendicular al sustrato, con diámetro menor a media micra y espacios entre ellas. Imágenes similares a las de la muestra C2, aquí es más evidente la forma hexagonal de las barras.

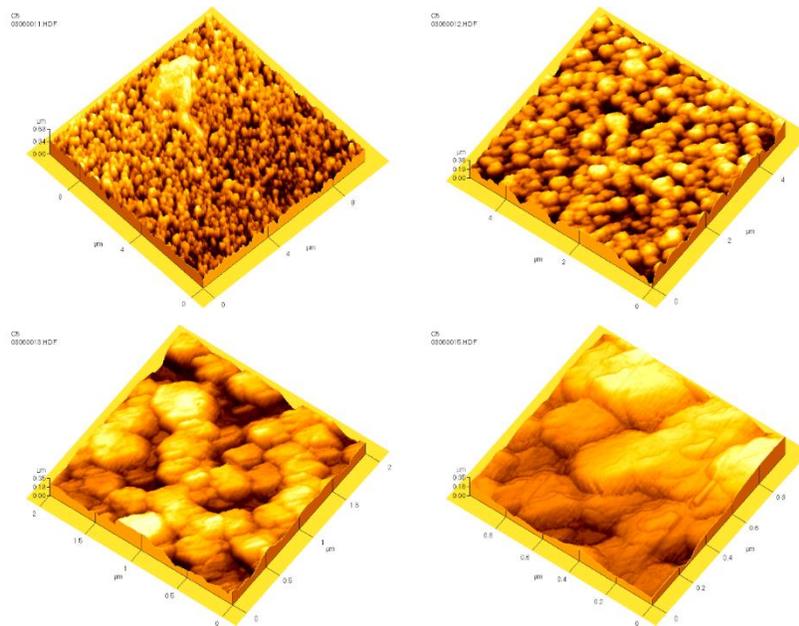


Figura 3.7. Micrografías de la muestra C5.

Las micrografías de la muestra C6 se muestran en la figura 3.8, se observan hojuelas sin un patrón de acomodamiento, pero cubren la totalidad de la superficie y generan una rugosidad distinta a la que ocasionan las barras hexagonales.

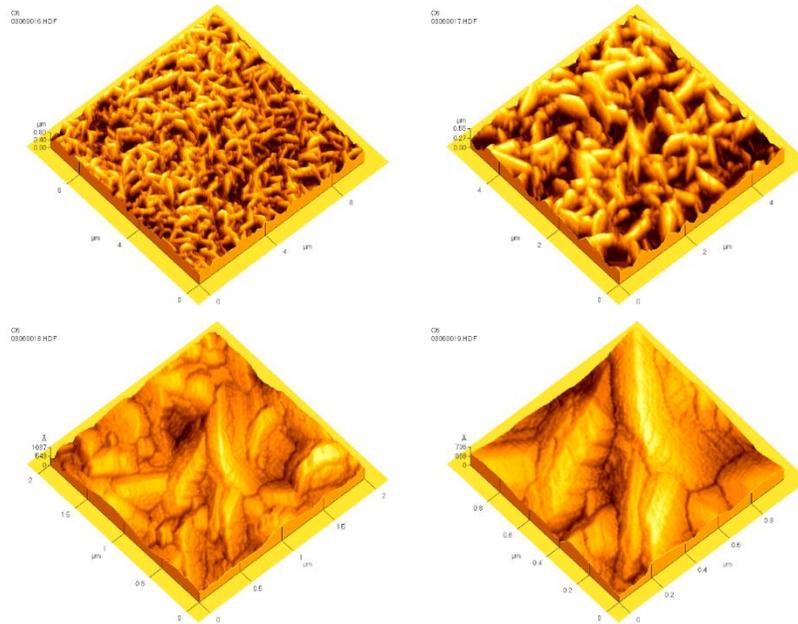


Figura 3.8. Micrografías de la muestra C6.

Por último, en la figura 3.9 se presentan las imágenes de AFM de la muestra C7, nótese la composición de hojuelas, existen valles y crestas, una película rugosa pero uniforme en toda el área que se barre con el microscopio. Se alcanza a observar la rugosidad de las hojuelas y que están compuestas por cristales de ZnO.



Figura 3.9. Micrografías de la muestra C7.

En el lote de siete muestras se tienen dos morfologías presentes observadas por microscopio de fuerza atómica AFM, barras hexagonales perpendiculares al sustrato en las muestras C1, C2, C3 y C5 y aparentes hojuelas en C4, C6 y C7. No es evidente una tendencia en la morfología de las muestras al cambiar la concentración HMTA:ZnAc, sin embargo; conforme aumenta la concentración se observan cambios en su morfología, llegando a observar 2 tipos de morfologías y cambios en las dimensiones de estas. De C1 a C2 disminuye el grosor de las barras y la forma hexagonal de las mismas deja ser evidente, de C2 a C3 las barras incrementan su grosor más del 100% y recuperan de forma indudable la forma hexagonal y mantienen la verticalidad, de C3 a C4 cambia la morfología a hojuelas que pudiera ser que se trate de hexágonos como los de C3 pero inclinados, de C4 a C5 aparecen nuevamente barras hexagonales verticales delgadas, al pasar de C5 a C6 se regresa a una morfología de hojuelas y por último de C6 a C7 se presentan cambios mínimos, se mantienen las hojuelas. Estos resultados de AFM están en armonía con cálculos resultantes de los patrones de difracción, para las siete muestras se obtuvo el tamaño de cristalito promedio que va de 27.7 a 34.2 nm. Por ejemplo, para C3 el tamaño de cristalito es el menor, y si se observa la imagen de mayor resolución en la figura 3.4 se aprecia como las barras están compuestas por estructuras pequeñas y menores a 100 nm, es decir, con AFM se está alcanzando el dominio cristalino, AFM arroja una rugosidad promedio de 31.1 nm (ver figura 3.10) para las caras de las barras hexagonales en C3 y es congruente con el tamaño de cristalito promedio

calculado a través del patrón de difracción de rayos x, 27.7 nm. Dos técnicas de mediciones arrojan resultados similares sobre el tamaño de cristalito.

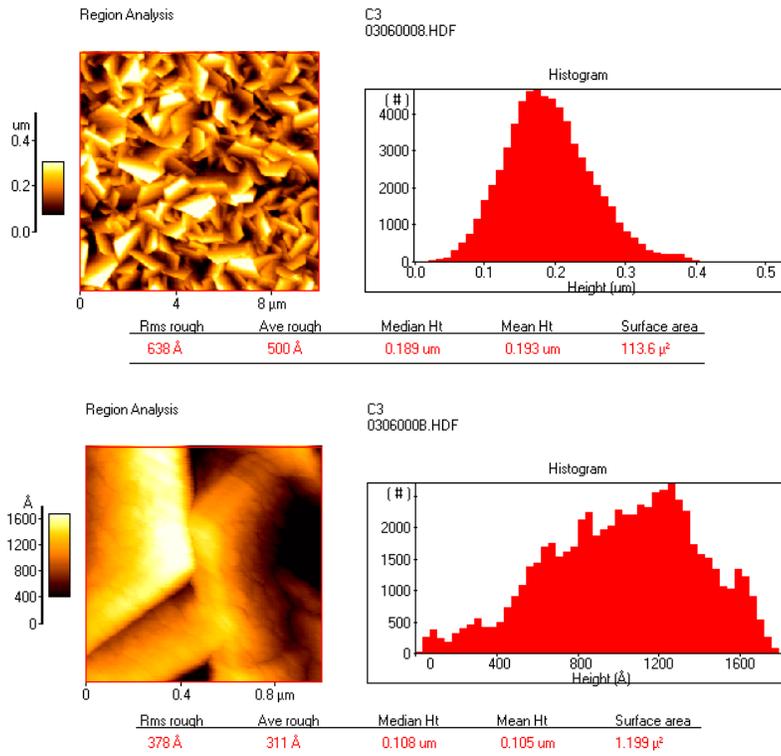


Figura 3.10. Análisis por AFM de la superficie de la muestra C3.

3.3 Micrografías por SEM

Se obtuvieron micrografías de las muestras C2-C7 usando el microscopio electrónico de barrido SEM de la marca JEOL modelo JSM-6390LV. Los resultados conseguidos por SEM en general reafirman los obtenidos en AFM, se observan las mismas morfologías encontradas por AFM, barras hexagonales verticales y hojuelas. La figura 3.11 muestra las imágenes obtenidas de la muestra C2. Se aprecia una película homogénea de barras hexagonales crecidas de manera perpendicular al sustrato congruente a las imágenes obtenidas por AFM, además, se puede decir que se tiene una película uniforme a lo largo de todo el depósito. La congruencia entre las imágenes obtenidas para cada una de las muestras por ambas técnicas, AFM y SEM, denota la buena calidad del depósito en cuanto a uniformidad.

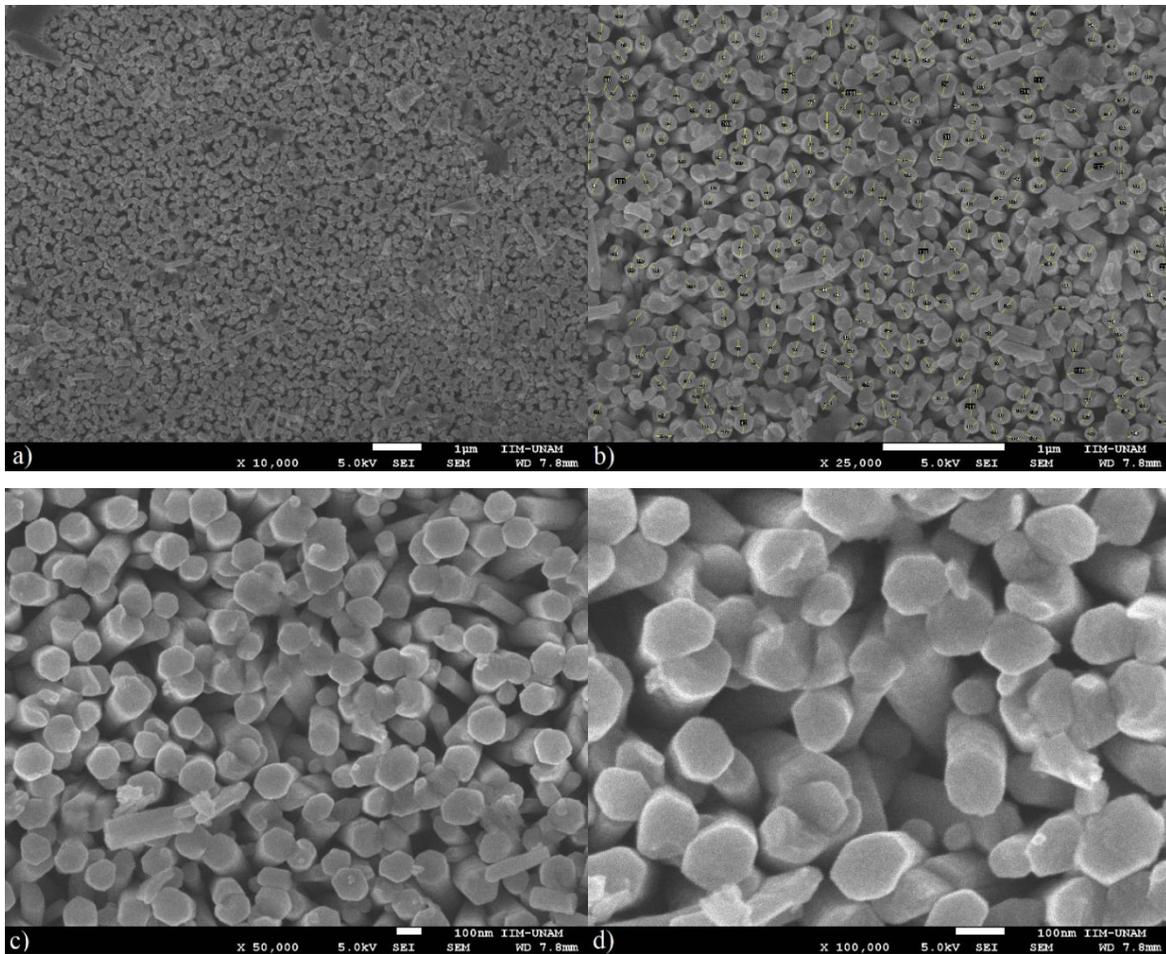


Figura 3.11. Micrografías de la muestra C2.

La figura 3.12 muestra las imágenes obtenidas de C3. La composición de la película es por barras hexagonales aproximadamente 1000 % más grandes que los de C2, traslapadas sin espacios entre ellas. Nuevamente congruente con las imágenes de AFM. En la figura 3.12 a se aprecia una zona de la película donde no hay material, se cree que se removió accidentalmente al manipular la muestra, en la frontera de esta con el material se deja al descubierto las barras hexagonales, esto confirma que la película está compuesta por barras traslapadas.

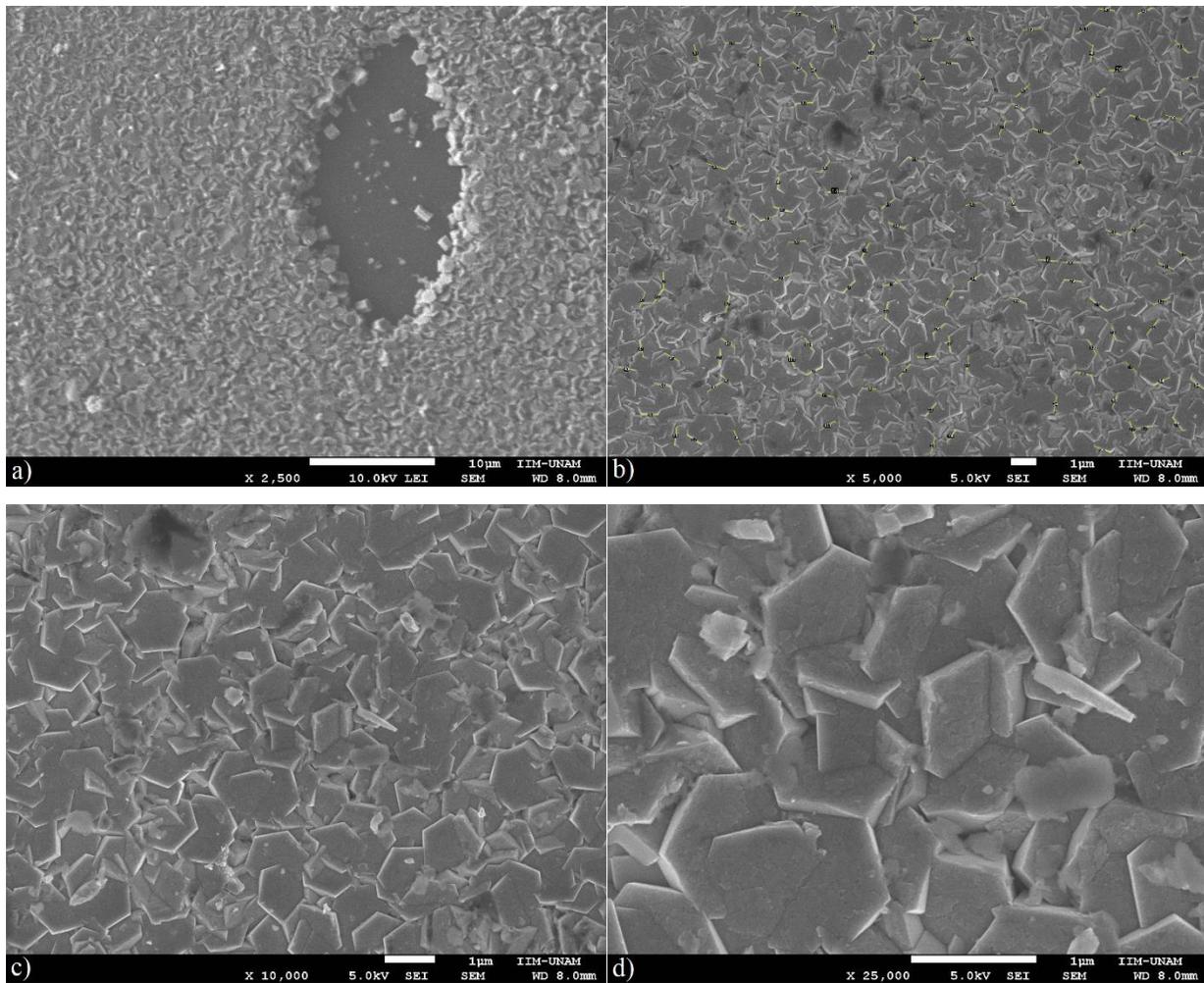


Figura 3.12. Micrografías de la muestra C3.

En la figura 3.13 se muestran las micro-fotografías de la muestra C4, tomadas por SEM a diferentes aumentos: a - 2500X, b - 5000X, c – 10000X y d – 25000X, en estas es mas evidente la morfología y composición de la película que en las obtenidas por AFM, en AFM se dejaron ver como hojuelas, es claro que se trata de hexágonos como los de C3 pero inclinados y solapados. Se observa un area cubierta totalmente por material, no hay zonas vacias.

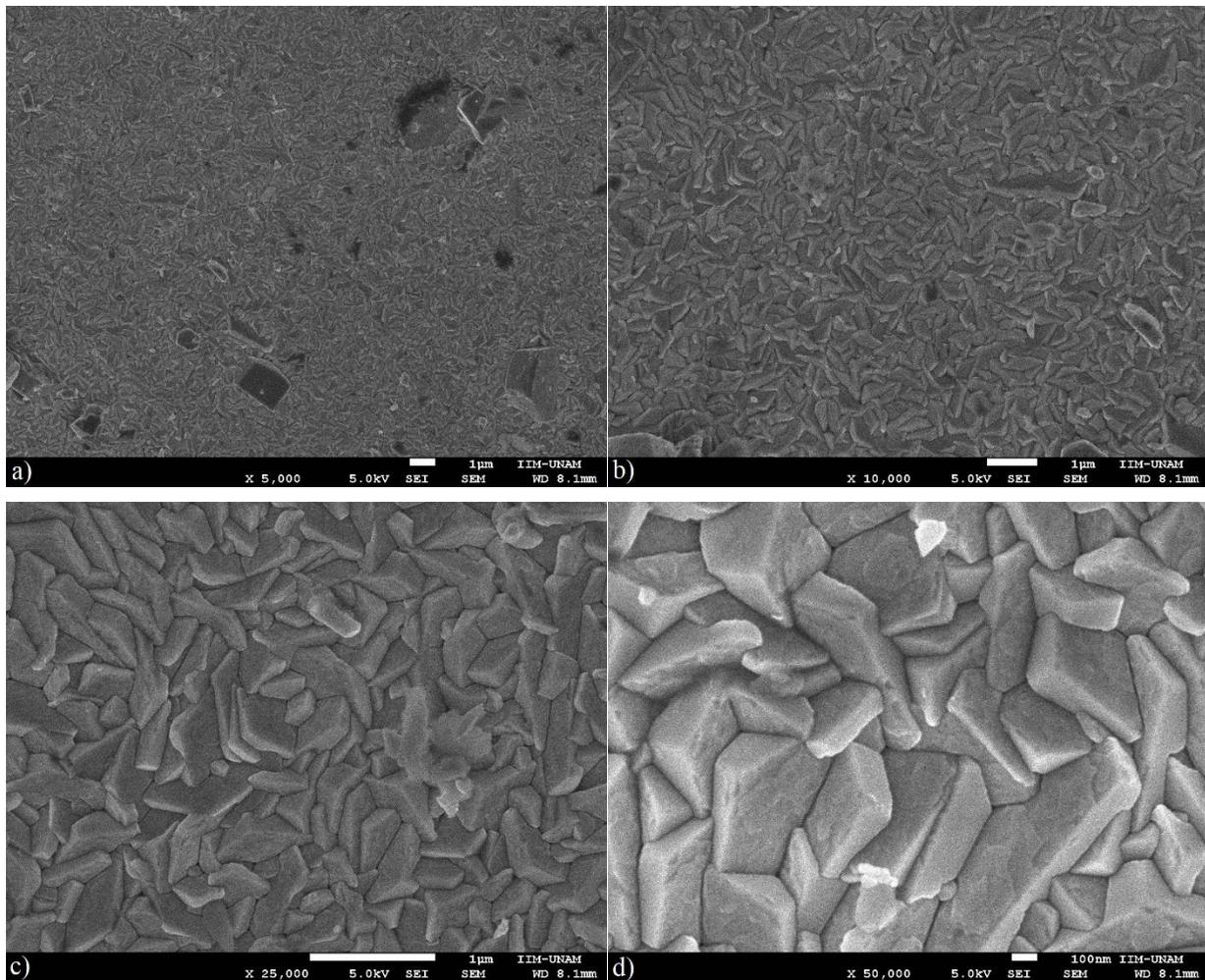


Figura 3.13. Micrografías de la muestra C4.

Las imágenes de la muestra C5 obtenidas por SEM se muestran en la figura 3.14, se observan barras hexagonales (no totalmente definida la forma hexagonal) verticales sin traslape entre ellas, sin embargo, hay uniones y puntos de contacto entre algunas de ellas esto se aprecia de manera clara en las figura 3.14 c y d. Se aprecia material encima de las barras en algunas zonas, figura 3.14 a y b.

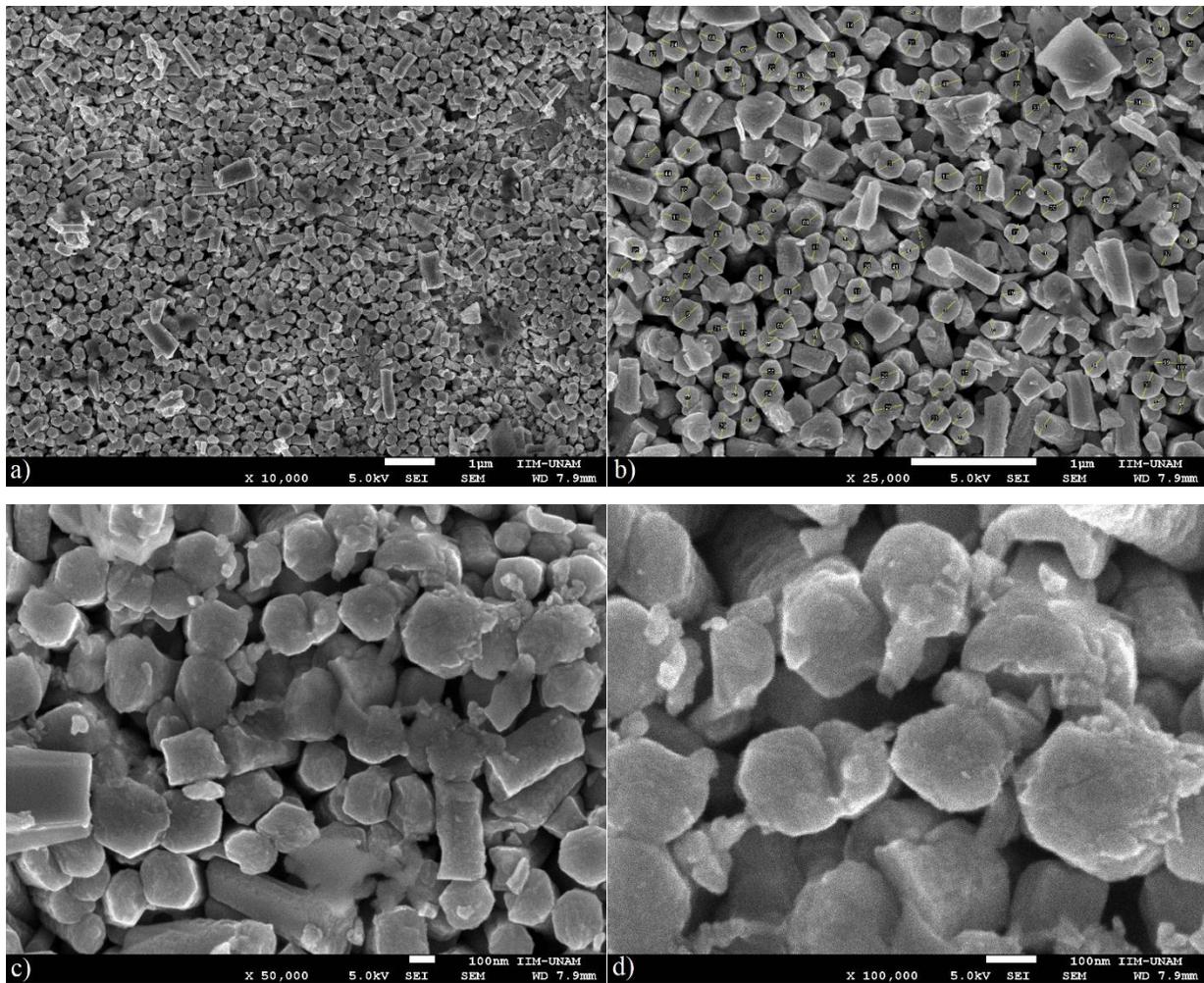


Figura 3.14. Micrografías de la muestra C5.

La figura 3.15 presenta las imágenes de la muestra C6 obtenidas por SEM develando la morfología de misma encontrando una composición evidente de hojuelas. Las hojuelas de C6 son delgadas y se aprecia que están compuestas por cristales (también observado en las imágenes de AFM para C6). Se aprecia que el área de la que se obtuvo la micro-fotografía está cubierta en su totalidad por hojuelas, figura 3.15 a.

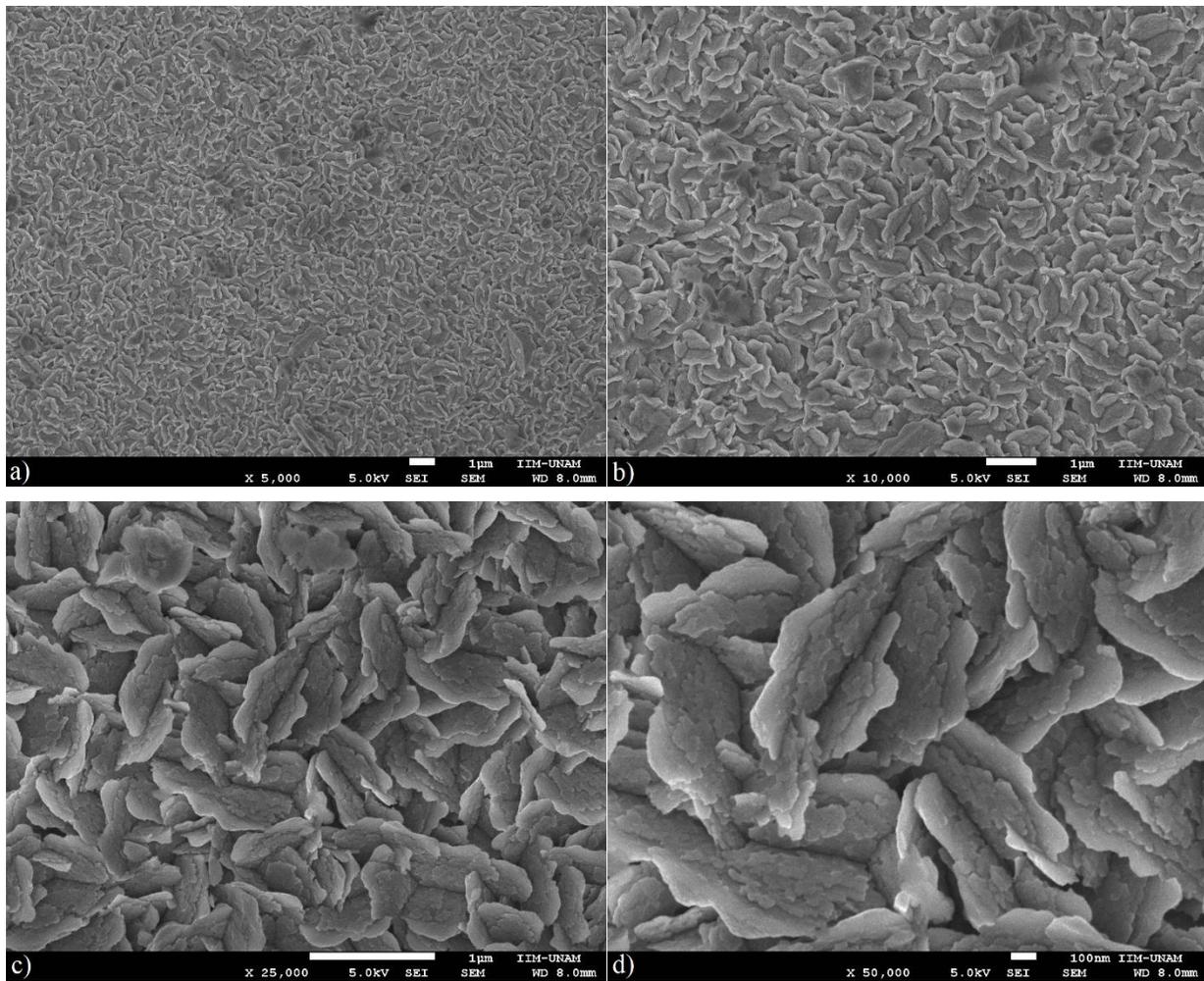


Figura 3.15. Micrografías de la muestra C6.

La figura 3.16 muestra las micrografías de C7, se aprecia una morfología similar a la presente en C6. Se tiene un película homogénea compuesta por hojuelas.

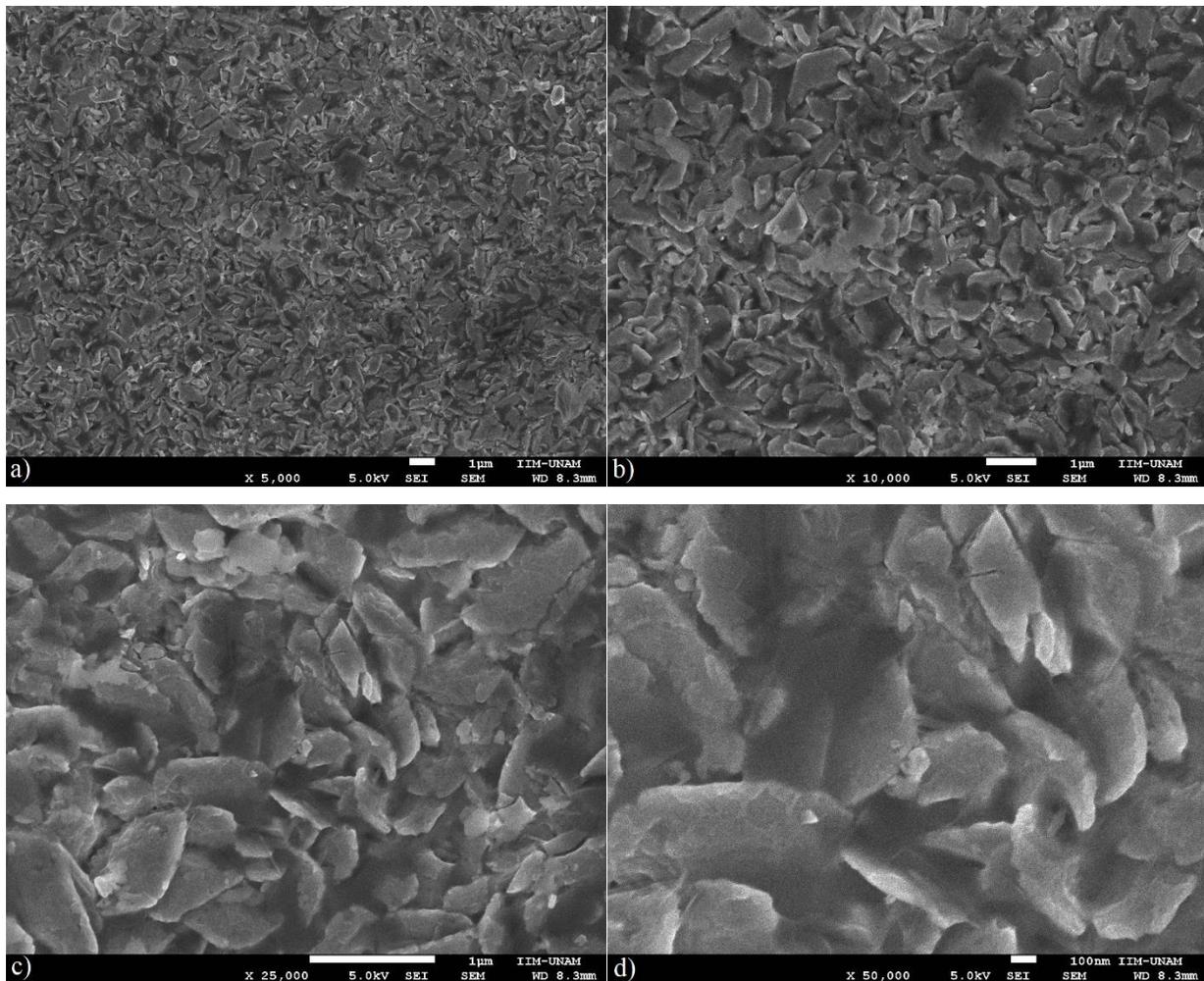


Figura 3.16. Micrografías de la muestra C7.

Con las imágenes obtenidas por SEM se logra confirmar que las morfologías de las muestras son correspondientes con las observadas en AFM, para la muestra C4 no era evidente la morfología. En las micro-fotografías de SEM es evidente que la morfología de C4 es debida a hexágonos inclinados y traslapados, mientras que en AFM no era claro y parecía tratarse de hojuelas.

La imagen b en las figuras 3.11, 3.12 y 3.14 fue procesada con el *software ImageJ* [1] para obtener los diámetros de las barras y con esto investigar una posible correlación entre el diámetro y la relación HMTA:ZnAc. Se utilizó una de las imágenes de AFM de la muestra C1 para medir el diámetro de las barras de esta muestra. La tabla 3.3 muestra los diámetros promedio de las barras hexagonales de las muestras C1, C2, C3 y C5, y la desviación estándar.

Tabla 3.2. Diámetro promedio de las barras hexagonales.

Muestra	Diámetro (nm)	Desviación estándar (nm)
C1	338	44
C2	126	22
C3	1268	57
C5	186	33

Las imágenes de AFM y SEM evidenciaron que las barras presentes en la muestra C3 son las de mayor diámetro, por inspección. Los resultados obtenidos con el *software ImageJ* plasmados en la tabla 3.3 confirman que C3 tiene barras de mayor diámetro. C2 tiene las barras hexagonales más delgadas. No se aprecia una tendencia de los diámetros de las barras como función de la relación HMTA:ZnAc. De C1 a C2 el valor decrece, de C2 a C3 el valor se dispara pasando de barras submicrométricas a micrométricas. Por último, de C3 a C5 el valor decrece en más de una micra. No se encontró una tendencia en la morfología de las muestras como función de HMTA:ZnAc, sin embargo, hay diferencias en las morfologías de estas, en las imágenes de AFM y SEM se observa que en las muestras C2-C3 la forma hexagonal de las barras es evidente (figura 3.17 a y b), mientras que para las barras que se observan en C5 no lo es (figura 3.17 d), C4 presenta hexágonos de similar tamaño que los de C3 pero inclinados (figura 3.17 c), C6 y C7 presentan hojuelas, figura 3.17 e y f, por tanto, si hay cambios en la morfología al variar la razón HMTA:ZnAc pero no es evidente algún comportamiento. Se observa que la transición de barras a hojuelas se da de C5 a C6 que corresponde a los valores 0.375:1 y 0.54:1 de HMTA:ZnAc, respectivamente. De C6 a C7 persisten hojuelas. Sería de interés investigar en el intervalo donde se da la transición.

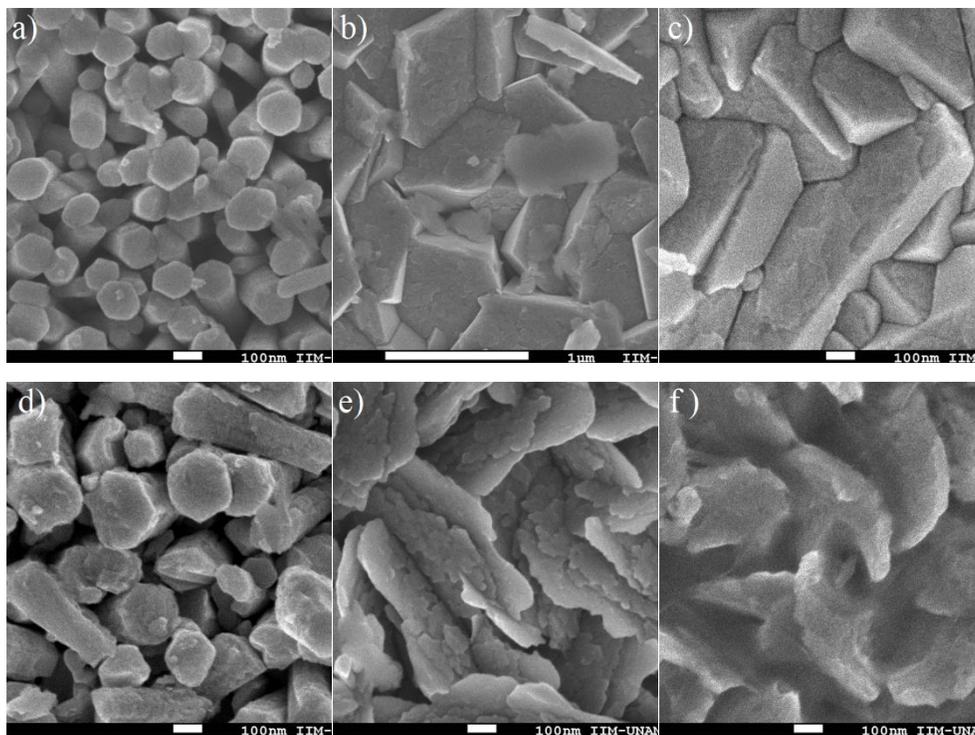


Figura 3.17. Imágenes de las morfologías de las muestras con concentraciones de HMTA:ZnAc = 0.125:1, 0.1875:1, 0.3125:1, 0.375:1, 0.54:1 y 0.625:1, a-f, respectivamente.

Si se clasifica a las muestras en grupos por su morfología, de acuerdo a la figuras 3.3 y 3.17, llámese grupo 1 a las muestras C1, C2 y C5, la morfología de estas películas está compuesta principalmente por barras hexagonales verticales con diámetros que oscilan entre 126 y 338 nm. Grupo 2 al compuesto por C3 y C4, estas se caracterizan por presentar barras hexagonales con diámetros micrométricos. Por último el grupo 3 es compuesto por películas con morfología en forma de hojuelas, C6 y C7.

De los patrones de difracción obtenidos para las muestras se observa que el grupo 1 tiene como orientación preferente la dirección (002), es decir, para una morfología compuesta de barras perpendiculares al sustrato la orientación cristalográfica preferente es (002). Para el grupo 2 no se tiene una orientación preferente que lo caracterice, está compuesto por dos películas que tienen diferente orientación cristalina preferencial, (002) y (101), lo que si se puede decir es que en una de las muestras de este grupo las barras están inclinadas, no crecieron perpendiculares al sustrato y por ende no se aprecia como pico más alto el correspondiente a los planos (002), pero si lo es el que corresponde a los planos (101). Debido a la inclinación es que se aprecia este último como el más intenso. Lo que se puede sugerir sobre las barras hexagonales tanto del grupo 1 y 2 es que

están compuestas de la estructura hexagonal wurzita y que la dirección z es la misma tanto para las barras como para las estructuras que las componen. Al igual que el grupo 2, el 3 no tiene una orientación que lo caracterice, las dos muestras que componen este grupo tienen morfología igual, mientras que la orientación cristalina prefente es distinta, en una muestra domina totalmente el pico correspondiente a los planos (002) en otra dominan los picos asociados a (100) y (101), por tanto no se puede concluir que al tener una morofología compuesta por hojuelas se tenga una orientación cristalina preferente.

3.4 Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de las películas de ZnO se obtuvieron con un equipo de la marca ECOPIA modelo HMS-3000 que mide voltaje Hall, los resultados se muestran en la figura 3.18.

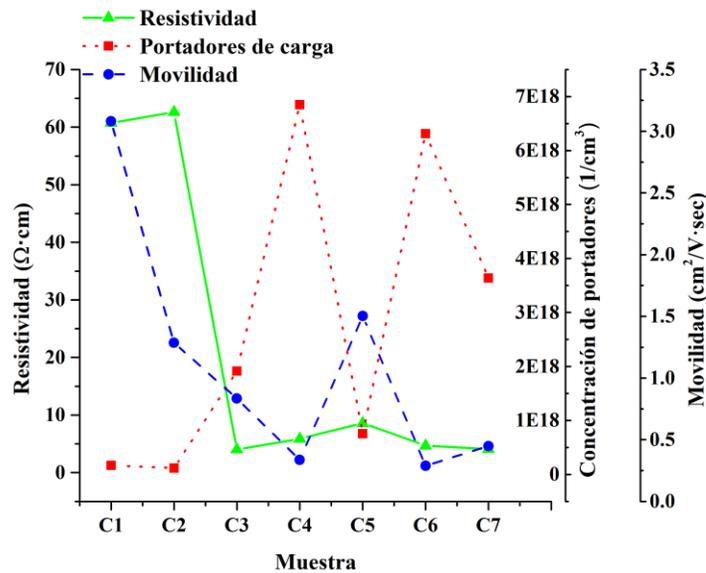


Figura 3.18. Resistividad, concentración de portadores de carga mayoritarios y movilidad de estos.

La muestra que resultó con menor resistividad es C3 con $4.02 \Omega \cdot \text{cm}$, C4, C5, C6 y C7 tienen una resistividad mayor a la de C3 y menor a $9 \Omega \cdot \text{cm}$. C2 posee la mayor resistividad con un valor de $62.61 \Omega \cdot \text{cm}$, C1 tiene un valor similar, $60.71 \Omega \cdot \text{cm}$. Estas últimas dos muestras que son las más resistivas también son las que tienen menor cantidad de portadores de carga con un valor de 1.68×10^{17} y 1.19×10^{17} por cm^3 para C1 y C2, respectivamente, caso contrario C4 y C6 se presumen por tener la mayor cantidad de portadores, disponen de 6.84×10^{18} y 6.31×10^{18} portadores/ cm^3 , respectivamente. Así mismo C4 y C6 son las muestras en las que los portadores de carga tienen la

movilidad más baja, con valores de 0.34 y 0.29 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectivamente. C1 es la muestra con mayor movilidad, 3.08 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Con los resultados de AFM y SEM se caracterizó la morfología superficial de las películas y se encontraron dos estructuras, unas muestras tienen barras hexagonales perpendiculares al sustrato en su mayoría (C1, C2, C3 y C5), mientras que otras presentan estructura que se asemeja a hojuelas (C4, C6 y C7). De las que presentan barras, en C1, C2 y C5 se aprecian espacios entre barras mientras que en C3 no los hay. Las muestras con hojuelas no tienen espacios entre estas, es decir, están conectadas entre sí. C3 tiene morfología similar a la de C1, C2 y C5, barras hexagonales perpendiculares al sustrato, pero C3 también comparte con C4, C6 y C7 la conexión, el no espaciado. Con lo anterior y observando la figura 3.16 se puede apreciar un comportamiento de las propiedades eléctricas de las muestras con respecto a la morfología de estas. Llámese grupo uno a las muestras C1, C2 y C5 y grupo dos a C4, C6 y C7. La cantidad de portadores para cada una de las muestras del grupo uno es menor a la de C3, mientras que los portadores de todas las muestras del grupo dos es mayor a la de C3. Con la movilidad ocurre un comportamiento similar, la del grupo uno es mayor a la de C3 y esta a su vez es mayor que la del grupo dos. C3 es la muestra que tiene propiedades eléctricas (concentración de portadores de carga y movilidad de estos) intermedias entre los dos grupos. La resistividad de los grupos y C3 tiene comportamiento casi igual al observado con la movilidad y la cantidad de portadores de carga, la de las muestras del grupo uno es mayor que la de las del grupo dos, la de C3 es la resistividad más baja y la de las muestras del grupo dos es muy similar con una variación pequeña respecto a la de C3, la resistividad mayor en el grupo dos es la de la muestra C4, 5.86 $\Omega\cdot\text{cm}$, valor cercano a 4.02 $\Omega\cdot\text{cm}$ de C3. Sin embargo, lo anterior es solo un comportamiento que aparece en las gráficas de los parámetros que caracterizan las propiedades eléctricas de las muestras, no se puede asegurar que los cambios en la morfología sean el principal responsable del comportamiento visto en la figura 3.17. Hace falta complementar con resultados de fotoluminiscencia para identificar los distintos defectos en la estructura cristalina y ver la concentración relativa entre ellos y con esto estudiar el peso que tiene la morfología en el transporte electrónico, o si es despreciable y los defectos son los que pesan más y definen las propiedades eléctricas del ZnO.

3.5 Fotoluminiscencia

Los espectros fotoluminiscentes de las muestras se obtuvieron con el espectrómetro FLS980 de la marca Edinburgh, la longitud de onda de excitación fue $\lambda_{ex} = 325$ nm. La elección de esta longitud de onda se hizo en base al espectro de excitación de una muestra elegida al azar (C7), figura 3.19 a. Los espectros de emisión de las muestras normalizados sobre el área se muestran en la figura 3.19 b.

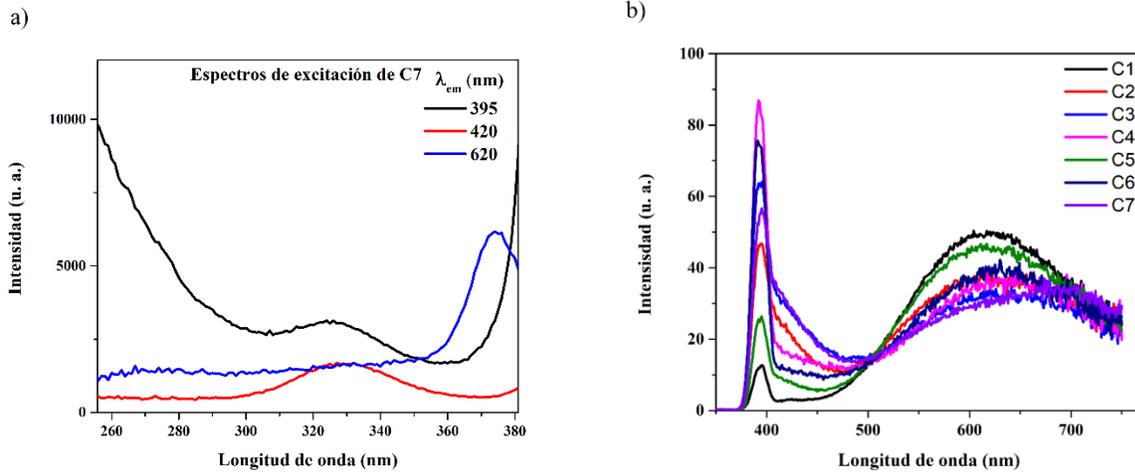


Figura 3.19. a) Espectros de excitación de C7 para emisión en, $\lambda_{em} = 395, 420$ y 620 nm, b) espectros de emisión fotoluminiscentes de las películas de ZnO con $\lambda_{ex} = 325$ nm.

El conjunto de espectros de emisión de las muestras deja ver un espectro de emisión característico de ZnO, con una banda ancha en la región visible y otra más angosta en el violeta. Existen seis tipos de defectos puntuales en la celda del ZnO, estos son: V_O , Zn_i , Zn_O , V_{Zn} , O_i , y O_{Zn} los primeros tres son donadores y los demás son aceptores. Todos influyen en el espectro fotoluminiscente resultante. Se realizó una deconvolución sistemática de los espectros, se hizo a dos bandas en la región visible y 3 en la violeta. La figura 3.20 muestra un espectro deconvolucionado.

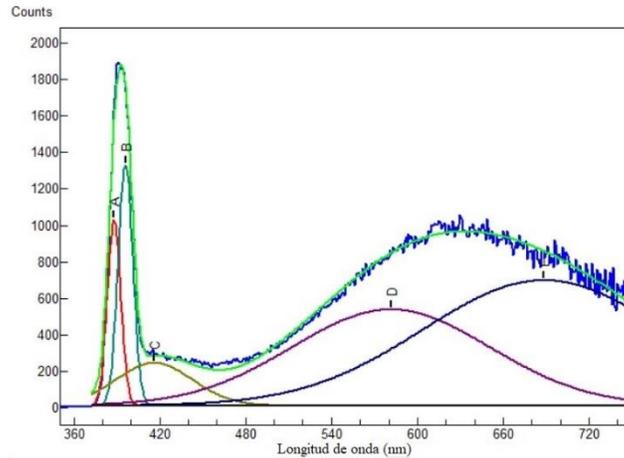


Figura 3.20. Deconvolución del espectro fotoluminiscente de C6.

Las bandas en la región visible (500-700 nm) son adjudicadas principalmente a defectos aceptores, Vantari Siva et al. (2019) [3] proponen que la banda amarilla alrededor en el rango de 574-587 nm es debida a la presencia de oxígeno intersticial O_i , y que el exceso de oxígeno o sitios vacantes de oxígeno son los responsables de la emisión en el rango de 678-729 nm. En la región violeta, la banda en 388 nm se la atribuyen a zinc intersticial (neutro), la transición va a la banda de valencia. Esto es congruente con lo que dice Magnus Willander et al. (2010) [4] para ambas bandas, la visible y la violeta, además, en la violeta consideran vacancias de oxígeno neutras. La emisión violeta en 417 nm también fue vista por Debasrita Dash et al. (2019) [5] y adjudicada a la transición electrónica que va desde la banda de conducción a V_{Zn} . La banda B que se aprecia en la figura 3.20 se debe a Zn_i , la emisión es por la transición desde este nivel a la banda de conducción [6]. Zn_i es el principal defecto donador que contribuye a la cantidad de portadores de carga, pudo identificarse la presencia de este defecto a través del espectro fotoluminiscente, además, los sitios vacantes de oxígeno neutros también aportan electrones. La banda E que no es claro si la originan sitios vacantes de oxígeno (un defecto donador) dada la profundidad a la que se encuentra no aportaría a la conducción, en el caso de que fuese el defecto causante de esta emisión. Por tanto, se hace la deconvolución en la región violeta para analizar y ver si hay alguna correlación entre las intensidades de los picos asociados a defectos donadores y las propiedades eléctricas de las películas de ZnO, en particular la concentración de portadores de carga. La figura 3.21 muestra las deconvolución en la región violeta para cada uno de los espectros fotoluminiscentes de las muestras.

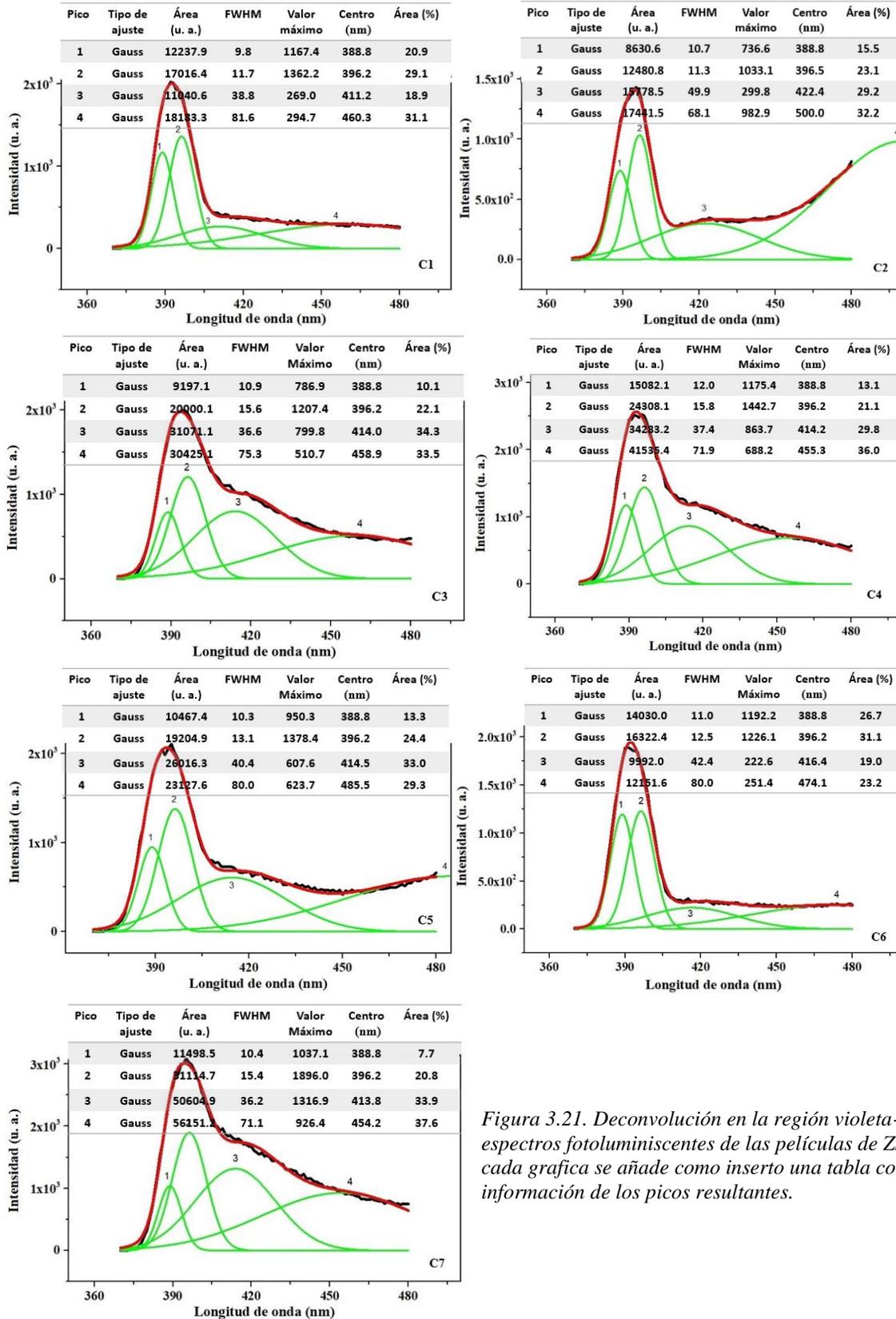


Figura 3.21. Deconvolución en la región violeta-azul de los espectros fotoluminiscentes de las películas de ZnO. En cada grafica se añade como inserto una tabla con la información de los picos resultantes.

La deconvolución se hizo en el intervalo 370-480 nm encontrándose 4 bandas, de las cuales las primeras 2 aparecen en el mismo sitio, 388 y 396 nm. Las otras 2 son más anchas y aparecen en los intervalos 411-422 nm y 454-500 nm. Anteriormente se mencionó a que se adjudican las primeras 3 bandas mientras que la más ancha en el intervalo 454-500 nm se le atribuye a la transición que va desde Zn_i a V_{Zn} [7]. Se añade en cada gráfica una tabla con la información de los picos resultantes de la deconvolución, en la tabla se muestra: el índice del pico, el área de este en unidades arbitrarias y porcentual respecto del área total, el ancho, la altura máxima y el centro.

La intensidad correspondiente a los picos 1, 2, 4 asociados a defectos donadores, representa el 81.1%, 70.8%, 65.7%, 70.2%, 67%, 81% y 66.1% del área del espectro fotoluminiscente para las muestras C1, C2, C3, C4, C5, C6 y C7, respectivamente. No se observa una correspondencia con las propiedades eléctricas obtenidas por voltaje Hall, la muestra C2 es la más resistiva y con menor concentración de portadores mayoritarios, mientras que C4 es la que tiene mayor concentración y la resistividad es mucho menor que la de C2, sin embargo, las intensidades de los picos asociados con defectos donadores son similares, 70.8% y 70.2%. El comportamiento no es claro, en efecto Hall se miden los portadores que quedan libres, hay defectos aceptores que contribuyen de manera negativa, aniquilan electrones. Es necesario y como trabajo a futuro hacer espectroscopia de sitios y con ello tratar de identificar los defectos y las transiciones electrónicas que se ven involucradas en el espectro fotoluminiscente resultante.

3.6 Transmitancia

Se obtuvo la transmitancia de las muestras empleando un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000, resultando las gráficas que se muestran en la figura 3.22.

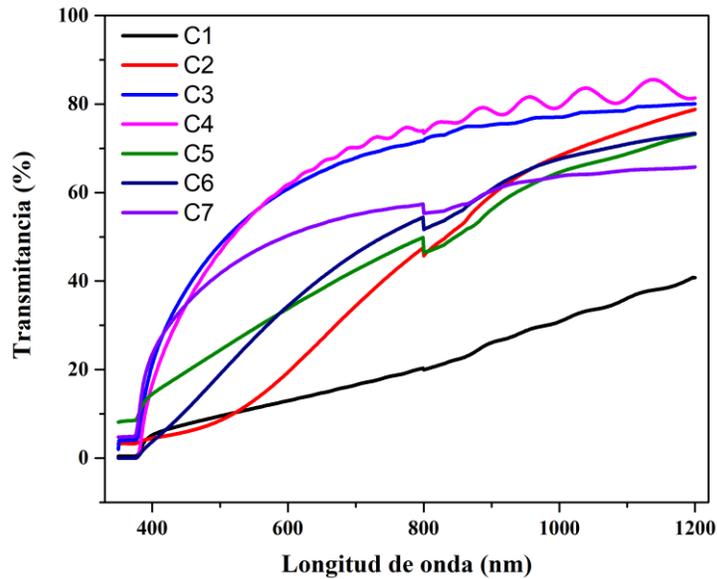


Figura 3.22. Transmitancia de las películas de ZnO.

La transmitancia de las películas no fue mayor a 85%, las muestras que resultaron más transparentes son C3 y C4 con una transmisión entre 60 y 80% en la región visible, presentan una caída abrupta cerca de 390 nm esto es característico del ZnO. C1 es la película con menor transparencia, el máximo alcanzado es apenas 40%. La transparencia de las películas es influenciada por la técnica de síntesis empleada.

3.7 Correlación de resultados

3.7.1 Estudio de la resistividad como función de las características morfológicas, la microestructura y defectos intrínsecos

En una película semiconductor existen diferentes factores que determinan su resistividad, en particular para las películas sintetizadas en el presente trabajo, en esta sección se presenta un estudio sobre la posible correlación entre su resistividad y el porcentaje de área cubierta del sustrato, el diámetro de las barras hexagonales, el tamaño de grano, la dirección de textura y la concentración relativa de defectos intrínsecos. El cálculo de estos últimos se hizo de la manera siguiente:

El cálculo del porcentaje de área cubierta del sustrato se realizó en el *software Mathematica* 11.3, para esto se desarrolló un algoritmo que usa las imágenes de SEM de las muestras, y funciones precargadas en el *software*. En el anexo A se detalla más sobre el algoritmo y las funciones utilizadas.

Para obtener el diámetro de las barras hexagonales se utilizó el *software ImageJ*, anteriormente mencionado, la morfología de las muestras C6 y C7 está compuesta de hojuelas por tanto no es posible obtener el diámetro, sin embargo, en la gráfica d los valores asignados para sus “diámetros” corresponden al grosor de las hojuelas. Para C4 el valor asignado para el “diámetro” corresponde al promedio de las aristas presentes en la figura 3.13 c (se señalan algunas en color amarillo).

El tamaño de grano se obtuvo en la sección 3.1 y, por último, el coeficiente de textura se obtuvo a partir de los patrones de difracción de rayos x y la ecuación [8]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \left\{ \frac{1}{N} \sum_N \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right\}^{-1} \quad (3.4)$$

Donde $TC_{(hkl)}$ es el coeficiente de textura de los planos hkl , $I_{(hkl)}$ es la intensidad medida del pico, $I_{0(hkl)}$ es la intensidad de los planos hkl en una muestra que no presenta crecimiento ni orientación preferenciales, N es el número de difracciones considerado en el análisis.

En la figura 3.23 se muestran seis gráficas, en a se muestra las propiedades eléctricas de las películas como función de la concentración de HMTA:ZnAc en la solución precursora, en b el espectro fotoluminiscente normalizado de las mismas y en c, d, e y f la resistividad de las siete muestras como función de: porcentaje de área cubierta por material; diámetro de las barras hexagonales; tamaño de grano; y la dirección de texturizado, respectivamente.

De las figuras 3.23 c) y d) se observa que a mayor diámetro de las barras hexagonales se tiene mayor área cubierta en la muestra. Esto para las muestras C1, C2, C3 y C5 que están conformadas por barras. Por tanto, al considerar la contribución área cubierta en la resistividad contempla de manera implícita la contribución del diámetro de las barras. En la figura 3.23 c se aprecia la tendencia de que a mayor área cubierta de material menor resistividad, esto para todas las muestras, excepto para C1. Esta excepción se puede atribuir a que esta es la muestra que tiene menos estados donadores. Del estudio fotoluminiscente se puede observar que la razón B1/B2 entre las intensidades de las emisiones adjudicadas a defectos donadores (370-475 nm, B1) y aceptores (475-750 nm, B2) es de menor valor para la muestra C1, ver tabla 3.4.

El comportamiento creciente del valor de la razón B1/B2 conforme la concentración de portadores de carga medidos por efecto Hall aumenta, ver figura 3.23 a, permite que B1/B2 pueda considerarse como un parámetro a correlacionar con la resistividad de las películas. Esto salvo para las muestras C2 y C7, sin embargo; la medición en C2 puede estar afectada por el hecho de ser la que tiene menor área cubierta, del orden de 80%. Mientras que en C7 se aprecia como es la única muestra donde la pendiente en 660 nm, del espectro de emisión, es positiva, mientras que para todas las otras muestras es negativa. Esta emisión alrededor de 700 nm presente solo en C7 pudiese estar adjudicada a defectos donadores, lo cual justificaría el incremento en la concentración de portadores de carga al pasar de C3 a C7.

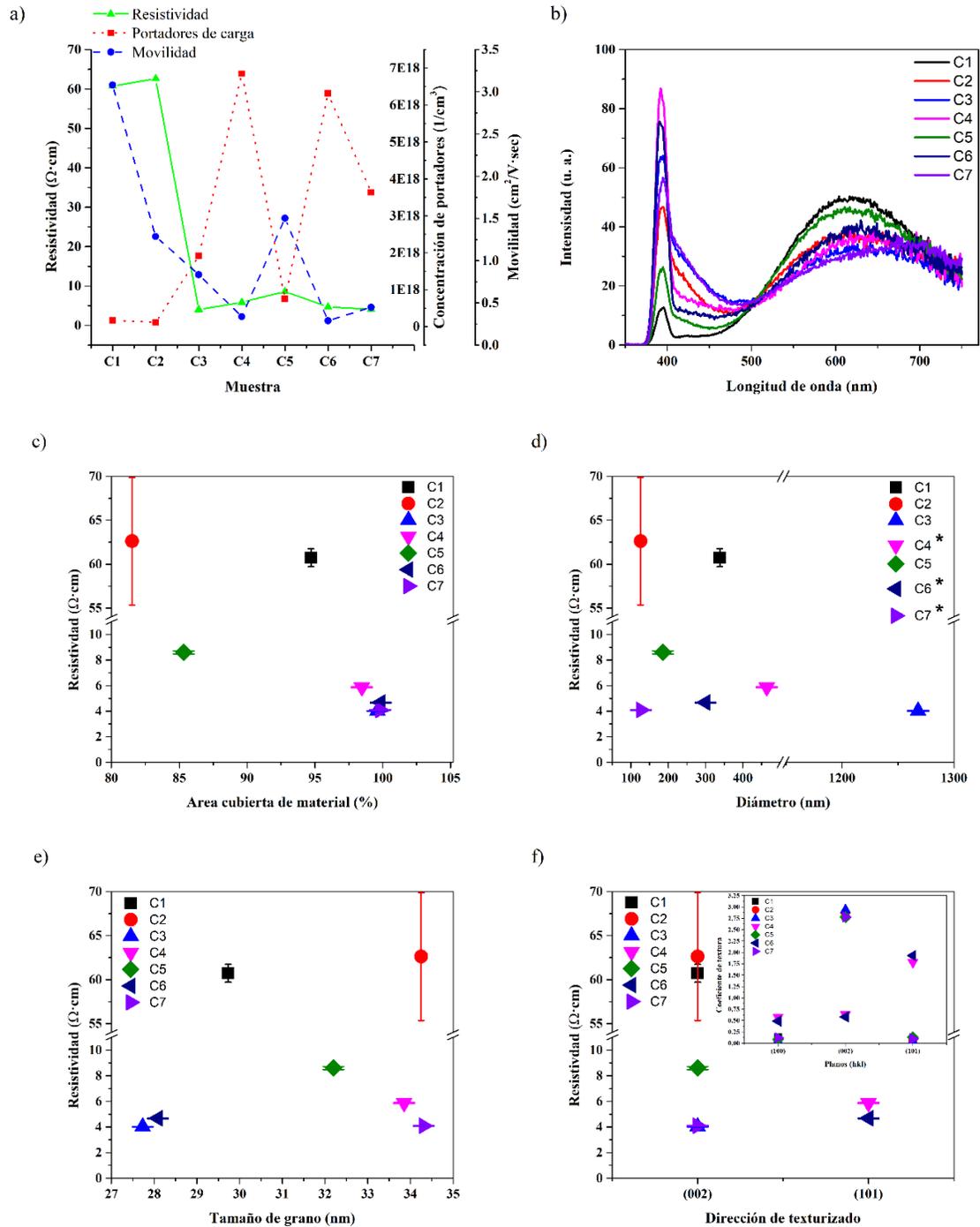


Figura 3.23. Propiedades de las películas de ZnO sintetizadas bajo diferentes razones de HMTA:ZnAc en la solución precursora. a) propiedades eléctricas; b) espectros fotoluminiscentes; c), d), e) y f) muestran el comportamiento de la resistividad de las distintas películas como función de: porcentaje de área cubierta de material, diámetro de las barras hexagonales, tamaño de grano y dirección de texturizado, respectivamente. Las muestras marcadas con * en la figura d) no fueron tomadas en cuenta para el estudio de resistividad vs diámetro.

En cuanto a la resistividad como función del texturizado, se encontró que las muestras adoptan dos direcciones preferentes de textura, (002) y (101) según figura 3.23 f, lo que implica que el entorno y camino que siguen los electrones es diferente para cada dirección, viajan mayoritariamente por los planos (002) o (101) según la textura. Por tanto, no es posible comparar directamente las propiedades eléctricas entre muestras con diferente textura sin tomar en cuenta la anisotropía del medio, lo cual está fuera de los alcances del presente trabajo. Por esto es por lo que el análisis de la resistividad las muestras texturizadas en (002) y (101) se hace por separado.

Considerando las muestras con textura en la dirección (002): C1, C2, C3, C5 y C7, se observa que el coeficiente de textura para estas fue muy similar con una diferencia relativa no mayor al 5% por tanto no hay una contribución notable en la resistividad debido a las diferencias en el coeficiente de textura.

Tabla 3.3. Se muestran las intensidades porcentuales de B1 y B2 respecto a la total del espectro fotoluminiscente de las muestras con textura preferente en la dirección (002), así como la resistividad de estas.

Muestra	Área (%)		Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Portadores de carga ($10^{18}/\text{cm}^3$)
	B1	B2		
C3	28.6	71.4	4.02	1.91
C7	26.8	73.2	4.09	3.64
C2	20.8	79.2	62.61	0.12
C5	9.5	91.5	8.60	0.75
C1	4.7	95.3	60.71	0.17

En cuanto a la movilidad de los portadores de carga, ésta se puede considerar influenciada por el tamaño de grano, área cubierta de material, la dirección de texturizado y morfología. Continuando el análisis con las muestras que están texturizadas en la dirección (002), de las figuras 3.23 a), c) y e) se observa que al pasar de C2 a C5 aumenta el área cubierta de material en alrededor de 5%, mientras que el tamaño de grano disminuye alrededor de 2 nm, resultando en un aumento en la movilidad, entonces en una primera aproximación se puede decir que el factor que dominó fue el área cubierta, esto aun y cuando se esperarí que la movilidad disminuya al disminuir el tamaño de grano. Una comparación entre C5 y C1 deja ver que el área cubierta aumenta de 85% a un valor cercano al 95% y el tamaño de grano disminuye un poco más de 2 nm y aun así la movilidad duplica su valor, nuevamente el factor predominante parece ser el área cubierta. Al pasar de C1 a

C3 el área aumenta de 95% a un valor cercano al 100%, y el tamaño de grano vuelve a decrecer alrededor de 2 nm pero esta vez la movilidad decrece, tal pareciera que el impacto que tiene cualquier aumento en el área cubierta después de 95% en la movilidad es mínimo comparado con el que tiene la disminución del tamaño de grano (en este caso una disminución de 2 nm), en otras palabras, para las películas con un área cubierta mayor al 95% el incremento de dislocaciones cristalinas determina el cambio en la movilidad. Al pasar de C3 a C7, el área se mantiene cercana al 100% pero el tamaño de grano pasa del menor valor, 27.7, a 34.3 nm, siguiendo la posible correlación entre la movilidad y el área cubierta por material junto con el tamaño de grano, se esperaría que la movilidad aumentara, pero esto no sucede, y la movilidad disminuye. Un factor extra que podría causar este decremento en la movilidad es el cambio en la morfología, todas las muestras texturizadas en la dirección (002) son barras hexagonales, excepto la muestra C7, que presenta hojuelas en vez de barras, ver imágenes b) y f) en la figura 3.17, pero haría falta realizar un estudio sistemático para elucidar esto lo cual ha sido considerado fuera de los alcances del presente trabajo.

En cuanto a las propiedades de las muestras texturizadas en la dirección (101), C4 y C6, y la posible correlación entre las mismas, el valor del coeficiente de textura y el porcentaje de área cubierta para éstas es muy similar, por tanto, las diferencias en las propiedades eléctricas pueden atribuirse en mayor peso a la concentración de defectos donadores y aceptores, la morfología y el tamaño de grano. La resistividad, concentración de portadores de carga y movilidad de ambas muestras son muy similares, sin embargo, la pequeña variación en la cantidad de portadores se puede constatar a través de la variación en la razón $B1/B2$, los valores de esta razón para C4 y C6 son 0.32 y 0.25, respectivamente.

Referencias:

[1] <https://imagej.nih.gov/ij/>

[2] B.D. Cullity, *The Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley, Reading, MA (1956).

[3] Vantari Siva1, Kwangwook Park, Min Seok Kim, Yeong Jae Kim, Gil Ju Lee, Min Jung Kim y Young Min Song, *Mapping the structural, electrical, and optical properties of hydrothermally*

grown phosphorus-doped ZnO nanorods for optoelectronic device applications, *Nanoscale Research Letters* (2019) 14:110.

[4] Magnus Willander , Omer Nur, Jamil Rana Sadaf, Muhammad Israr Qadir, Saima Zaman, AhmedZainelabdin, Nargis Bao y Ijaz Hussain, *Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices*, *J. Materials* (2010), 3, 2643-2667.

[5] Debasrita Dash, N.R. Panda y Dojalisa Sahu, *Photoluminescence and photocatalytic properties of europium doped ZnO nanoparticles*, *Applied Surface Science* 494 (2019) 666-674.

[6] Sesha Vempati1, Joy Mitra y Paul Dawson, *One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore*, *Nanoscale Research Letters* (2012), 7:470.

[7] Zebo Fang, Yinyue Wang *, Dayin Xu, Yongsheng Tan y Xueqin Liu, *Blue luminescent center in ZnO films deposited on silicon substrates*, *Optical Materials* 26 (2004) 239–242.

[8] Yaquin wang, Wu Tang, Lan Zhang, *Crystalline Size Effects on Texture Coefficient, Electrical and Optical Propertes of Sputter-deposited Ga-doped ZnO Thin Films*, *J. Meter. Sci. Technol.*, 2015, 31(2), 175-181.

Capítulo 4. Conclusiones

El depósito por *spin coating* seguido de baño químico permitió la síntesis de películas de ZnO con un tamaño de grano cristalino promedio de 31.95 nm y una superficie conformada, para la mayoría de las muestras, por barras hexagonales con diámetros que varía entre 126 y 1268 nm, una estructura cristalina hexagonal ($a = 3.250 \text{ \AA}$ y $c = 5.195 \text{ \AA}$), y resistividad, movilidad y concentración de portadores de carga promedio igual a $21.51 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, $1.11 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ y 2.82×10^{18} portadores/ cm^3 , respectivamente.

El proceso de síntesis empleado propicia dos direcciones preferentes de textura, (002) y (101) que depende de las condiciones de síntesis y sin cambios notables entre los coeficientes de textura tanto para la dirección (002) como para la (101).

La concentración de portadores de carga resultó ser mayor para las películas texturizadas en la dirección (101) que para aquellas en la dirección (002) y los alcances de este trabajo no permitieron elucidar el porqué.

Los cambios en la morfología debido a la variación de la concentración relativa entre HMTA y ZnAc se dan hasta que $\text{HMTA}:\text{ZnAc} = 0.375:1$, observándose barras hexagonales y hojuelas por debajo y arriba de ese valor, respectivamente.

La variación de la concentración relativa entre HMTA y ZnAc propicia cambios crecientes en los parámetros de red de la fase hexagonal tipo wurzita del ZnO, variando su valor entre 3.2468 y 3.2528 \AA para a mientras que para c entre 5.1886 y 5.1999 \AA . Así mismo, el tamaño de grano también varía entre 27.7 y 34.3 nm.

El incremento en el diámetro de las barras que conforman la película induce mayor porcentaje de área cubierta del sustrato.

A mayor porcentaje de área cubierta del sustrato menor resistividad, independientemente de la morfología y textura.

La razón entre las emisiones fotoluminiscentes asociadas a defectos donadores y aceptores puede considerarse como un parámetro indicativo de la resistividad. A mayor razón menor resistividad y mayor concentración de portadores de carga tipo n.

La movilidad está influenciada mayoritariamente por el porcentaje de área cubierta del sustrato cuando este tiene un valor menor al 95%, mientras que, para valores mayores, quien domina la movilidad es el tamaño de grano.

Apéndice A. Programa para obtener el porcentaje de área cubierta del sustrato

Una breve descripción de lo que se hizo para calcular los porcentajes es: convertir la imagen en una matriz, elegir un umbral y hacer cero todas las entradas que sean menor que el umbral (para elegir el umbral se utilizó el *software ImagenJ*), todas las entradas que no sean cero hacerlas uno y así tener una matriz de ceros y unos, aplicar filtros para evitar que entradas de la matriz fueran falsas positivas, invertir los ceros y unos, visualizar la matriz como imagen, hacer el conteo de las entradas con valor cero y uno, y finalmente obtener los porcentajes de área cubierta y vacía.

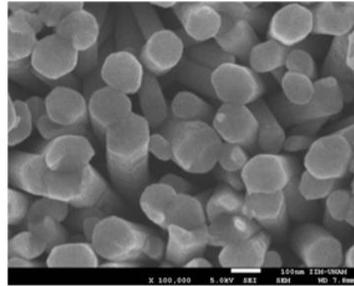
El programa se hizo en *Mathematica* 11.3 y el objetivo de este es calcular de manera indirecta el porcentaje de área cubierta por material en las muestras, para esto se usan las micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM).

El algoritmo que se sigue es:

1. Se recorta la imagen de SEM, en general tienen datos del microscopio, la escala y parámetros bajos los cuales se hizo el barrido en la parte baja de estas, esa parte tiene que eliminarse para no introducir error al cálculo, el tamaño original de la imagen es 1080×1280 pixeles y se reduce a 960×1280 pixeles, esta imagen se convierte en una matriz de datos a través de la función precargada *ImageData*, donde cada entrada corresponde a un píxel en escala de grises con valor entre 0 y 255.

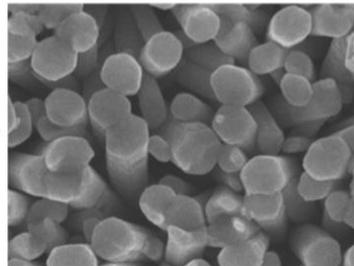
```
In[105]:= ima = Import["C:\\Users\\Usuario\\Dropbox\\Maestría\\SEM\\c2\\C2-01.Tif"]
|importa
```

Out[105]=



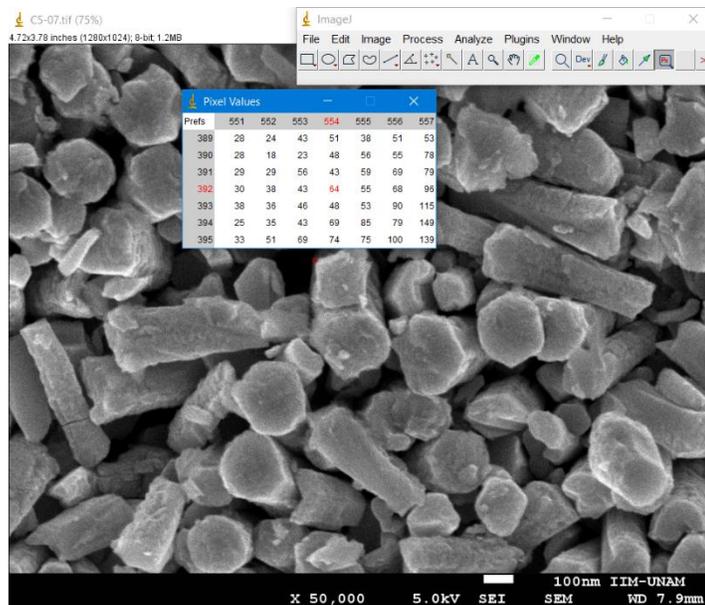
```
In[106]:= imaRecorte = Image[ImageData[ima][[1;;960,1;;1280]]]
|imagen |datos de imagen
```

Out[106]=



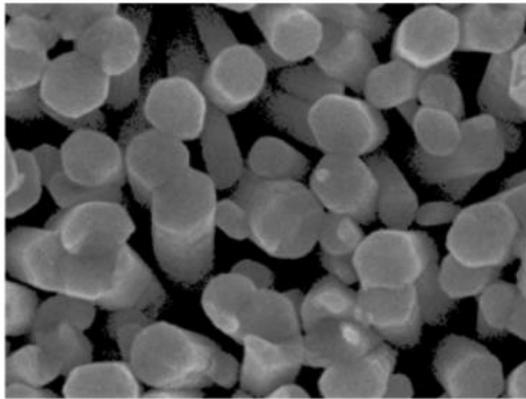
```
In[107]:= matriz = ImageData[imaRecorte, "Byte"];
|datos de imagen
```

2. Con el software *ImageJ* se elige el umbral, este se usa para elegir los pixeles que corresponden a un área vacía.



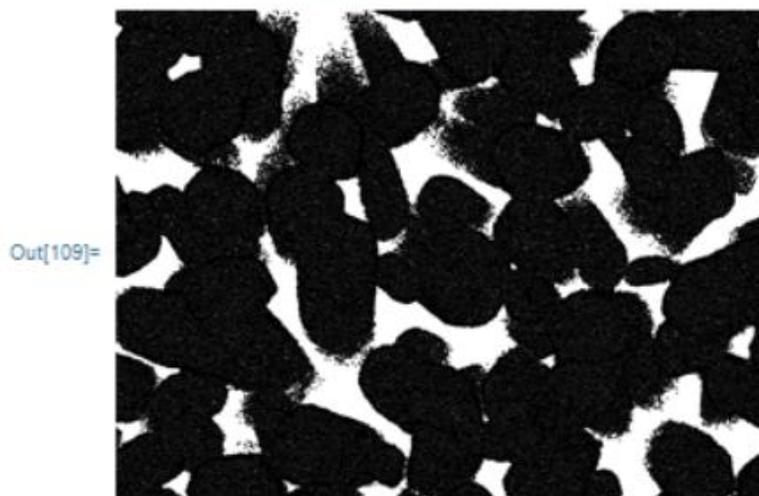
- Las entradas de la matriz que sean menor que el umbral se hacen 0, esto con el código `matriz/.x_/;x < umbral → 0`. Luego se aplica la función `ImageFilter[Min, imagen , r]`, lo que hace es aplicar la función Min (tomar el valor mínimo) en un intervalo r de vecinos a cada píxel. Esto para apagar pixeles aislados en las zonas oscuras. Luego se aplica la función `ImageFilter[Max, imagen , r]` para mejorar los contornos.

```
In[108]:= imaUmbral = ImageFilter[Max, ImageFilter[Min, Image[matriz /. x_ /; x < 65 → 0, "Byte"], 1], 1]
```



- Se aplica la función `MinDetect[imagen]`, lo que hace es, todas entradas de la matriz que tengan el valor mínimo se hacen uno y las demás cero. Con esto se tiene una matriz de ceros y unos, el tamaño de ésta es: 960×1280.

```
In[109]:= imaMin = MinDetect[imaUmbral]
```



5. Se aplica la función *CommonestFilter*[imagen, 1], lo que hace es, en cada entrada de la matriz revisar el valor de los primeros vecinos y si la mayoría tiene un valor diferente a este entonces la entrada toma el valor de la mayoría, caso contrario no pasa nada. Esto para eliminar los falsos positivos que se observan en el paso anterior.

```
In[110]:= imaCFilter = CommonestFilter[imaMin, 1]  
[filtro vecino más común]
```



6. Por último, se cuentan los pixeles con valor cero y uno. Para esto se hace uso de las funciones *Position* y *Length*, la primera genera un vector con todos los ceros (o unos) presentes en la matriz, mientras que la segunda devuelve la longitud del vector, con esto se obtiene la cantidad de ceros y unos. La relación entre la cantidad de pixeles apagados (valor cero) y el total debe ser igual a la relación entre el área cubierta por material respecto a la total.

```
In[119]:= A1 = Length[Position[ImageData[imaCFilter], 0]]  
[longitud [posición [datos de imagen]
```

```
Out[119]= 1020575
```

```
In[120]:= A2 = Length[Position[ImageData[imaCFilter], 1]]  
[longitud [posición [datos de imagen]
```

```
Out[120]= 208225
```

Lo anterior corresponde a las componentes de programa, todas en conjunto lucen en un código de unas cuantas líneas como se aprecia a continuación.

```
Archivo Edición Insertar Formato Celda Gráficos Evaluación Paletas Ventana Ayuda
WOLFRAM MATHEMATICA | EDICIÓN PARA ESTUDIANTES Demostraciones | MathWorld | Comunidad Wolfram | Help

AreaCubierta[imagen_] :=
Module[{ima, imaRecorte, matriz, imaUmbral, imaMin, imaCFilter, AT, A1, A2},
  [módulo
  ima = imagen;
  imaRecorte = Image[ImageData[ima][[1 ;; 960, 1 ;; 1280]]];
  [imagen [datos de imagen
  matriz = ImageData[imaRecorte, "Byte"];
  [datos de imagen
  imaUmbral = ImageFilter[Max, ImageFilter[Min, Image[matriz /. x_ /; x < 60 -> 0, "Byte"], 1],
  [filtro imagen [má... [filtro imagen [min... [imagen
  1];
  imaMin = MinDetect[imaUmbral];
  [detecta mínimo
  imaCFilter = CommonestFilter[imaMin, 1];
  [filtro vecino más común
  A1 = Length[Position[ImageData[imaCFilter], 0]];
  [longitud [posición [datos de imagen
  A2 = Length[Position[ImageData[imaCFilter], 1]];
  [longitud [posición [datos de imagen
  AT = A1 + A2;
  Print["El porcentaje de área cubierta por material es:", 100 * A1 / AT // N]
  [escribe [valor numérico
  ]];
In[80]=
x = Import["C:\\Users\\Usuario\\Dropbox\\Maestría\\SEM\\c6\\C6-02.Tif"];
[importa
In[81]= AreaCubierta[x]
El porcentaje de área cubierta por material es:99.5266
```

Apéndice B. Métodos de síntesis

Descripción del método *spin coating*

El método o técnica llamada *spin coating* se utiliza para hacer depósitos de películas delgadas uniformes en sustratos planos, a grandes rasgos lo que se hace es depositar una gota de una solución en el centro del sustrato y después hacerlo girar a velocidad angular constante, esto hace que el fluido se dirija radialmente hacia afuera debido a la fuerza centrífuga que aparece. Se puede dividir en cuatro etapas el proceso *spin coating*: depósito, aceleración del sustrato, giro del sustrato a velocidad constante donde las fuerzas viscosas dominan el adelgazamiento y giro del sustrato a velocidad constante con evaporación del solvente domina el comportamiento de adelgazamiento [1].

Etapas de depósito

El depósito (ver figura B.1 a) se puede hacer cuando el sustrato está estático, simplemente se coloca una gota de la solución precursora que puede variar de 1 a 10 cc [2] dependiendo de la viscosidad del fluido y el tamaño del sustrato a recubrir o cuando el sustrato está en rotación a baja velocidad, comúnmente a 500 RPM [2]. El depósito bajo rotación sirve para esparcir el fluido sobre el sustrato y puede resultar en menos desperdicio de material ya que generalmente no es necesario tanto para humedecer toda la superficie del sustrato.

Aceleración del sustrato

En esta etapa (ver figura B.1 b) se produce una distribución progresiva de líquido de la superficie del sustrato por el movimiento acelerado de rotación, finalmente el fluido se esparce por la superficie del sustrato quedando una capa suficientemente delgada que no hay evidencia de alguna diferencia de grosor del fluido y se alcanza la velocidad deseada, las velocidades de centrifugado típicas para esta etapa varían de 1500 a 6000 RPM [1] nuevamente dependiendo de las propiedades del fluido y del sustrato. La combinación de velocidad de centrifugado y tiempo seleccionados para esta etapa definirá el espesor final de la película [3]. En general las velocidades de centrifugado más altas combinado con tiempos largos crean películas más delgadas.

Velocidad constante donde las fuerzas viscosas dominan el adelgazamiento

Esta etapa es caracterizada por el adelgazamiento gradual del fluido (figura B.1 c), generalmente bastante uniforme, sin embargo, se pueden apreciar efectos de borde dependiendo de la tensión superficial, la viscosidad y la velocidad de rotación. El fluido fluye uniformemente hacia afuera, pero debe formar gotas en el borde para ser arrojado, por tanto, es posible que exista una pequeña diferencia de grosor alrededor del borde. Modelación matemática del comportamiento del flujo muestran que, si el líquido exhibe una viscosidad newtoniana y si el grosor del fluido es inicialmente uniforme sobre el sustrato, el perfil de grosor del fluido en cualquier momento siguiente también será uniforme conduciendo a un recubrimiento final uniforme [4].

Velocidad constante con evaporación del solvente

Al final de la etapa anterior el fluido alcanza un punto donde los efectos de la viscosidad producen un flujo neto de fluido bastante pequeño. En este punto, la evaporación de cualquier especie solvente volátil se convertirá en el proceso dominante que determine el grosor final (figura B.1 d). A medida que los solventes salen, la viscosidad de la solución restante aumenta y hace que el recubrimiento se mantenga en su lugar [5]. Después de finalizar el giro del sustrato muchas aplicaciones requieren un tratamiento térmico que brinda la energía necesaria al sistema para producir reacciones químicas que desencadenen en la formación de un material o solo para eliminar por completo el solvente.

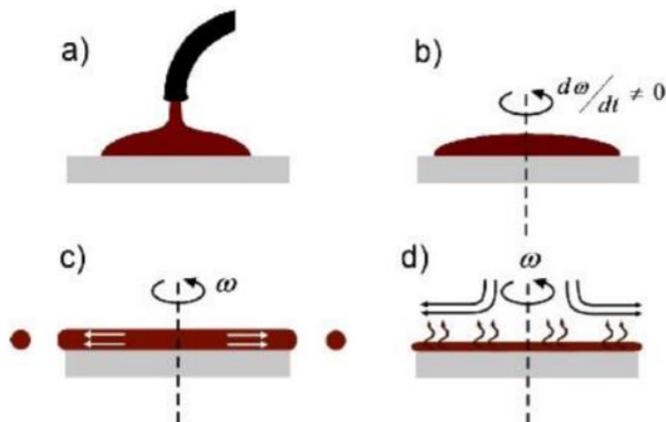


Figura B.1. Cuatro etapas del proceso spin coating [1].

Descripción del método baño químico

Entre los métodos químicos para el depósito de películas delgadas, el depósito por baño químico o “CBD” por su nombre en inglés *chemical bath deposition* es probablemente el más sencillo experimentalmente hablando, en esencia todo lo que se necesita es un recipiente donde se coloque la solución precursora y el sustrato sobre el cual se va a depositar la película, una serie de reacciones químicas se llevan a cabo en el sustrato lo que resulta en una película de material que se adhiere a la superficie del sustrato. Además de esto, algunas opciones que se usan son mecanismos de agitación y baño con temperatura específica constante. Algunas consideraciones importantes para el depósito por baño químico son: pH, agente acomplejante, temperatura, precursor químico para el material a sintetizar y el solvente.

La solución precursora típicamente contiene: una fuente de iones metálicos (sales en su mayoría), un agente acomplejante y una fuente de iones calcogenuro. La función del agente acomplejante es atrapar los iones metálicos libres y liberarlos lentamente para prevenir la precipitación de los hidróxidos metálicos que se forman durante la reacción debido a que generalmente la mayoría de las reacciones que se utilizan en CBD se hacen en un ambiente alcalino [6]. Por otra parte, el anión calcogenuro se genera mediante la hidrólisis del compuesto que lo contiene. Los iones metálicos y calcogenuros producidos de esta manera reaccionan ya sea en el volumen de la solución obteniendo un precipitado del producto, o bien en la superficie del sustrato.

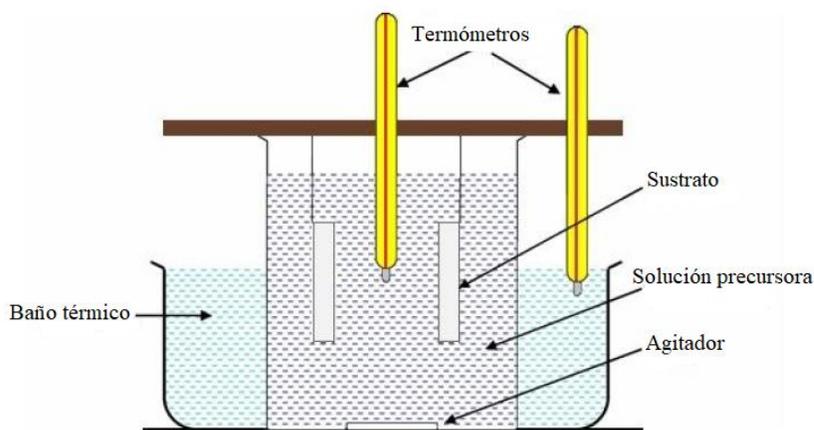


Figura B.2. Configuración experimental para el depósito de películas con el método CBD [7].

Apéndice C. Resultados de búsqueda en la base de datos en línea de la Biblioteca Central de la UNAM

Se realizó una búsqueda en la base de datos digital de la biblioteca central de la UNAM, para tener estadísticas sobre la palabra “semiconductor” y las palabras “zinc oxide semiconductor”, ver desde cuando se tiene registro de documentos científicos que contengan las palabras mencionadas, y el crecimiento a través de los años en la cantidad de documentos que las contienen. Para el término “semiconductor”, los documentos más antiguos datan de 1870, mientras que para “zinc oxide semiconductor” de 1951. La tabla C.1 muestra los resultados de la búsqueda, se hizo por intervalos.

Tabla C.1. Resultados de la búsqueda de la palabra “semiconductor” y las palabras “zinc oxide semiconductor” en la base de datos digital de la Biblioteca Central de la UNAM.

Año o intervalo de años	Número de documentos para “semiconductor”	Número de documentos para “zinc oxide semiconductor”
1870	6	-
1871-1900	1	-
1901-1930	4	-
1931-1950	97	-
1951-1960	1254	5
1961-1970	7108	10
1971-1980	11396	8
1981-1990	49188	7
1991-2000	206739	20
2001-2010	665624	413
2011-2020	977591	1420

Los datos obtenidos se trataron con el *software Mathematica* y se ajustaron a una función exponencial $a \cdot \text{Exp}[b \cdot x]$ con dos parámetros a identificar, a y b, para ello se usó la función precargada *NonLinearModelFit*. Esto con el fin de estimar la cantidad de documentos que se tendrán para la próxima década, 2021-2030. En la figura C.1 se muestran los datos reales y los ajustes obtenidos, para “semiconductor” y “zinc oxide semiconductor” los parámetros son $a = 3238.91$, $b = 0.718142$ y $a = 6.46298$ y $b = 1.34909$, respectivamente.

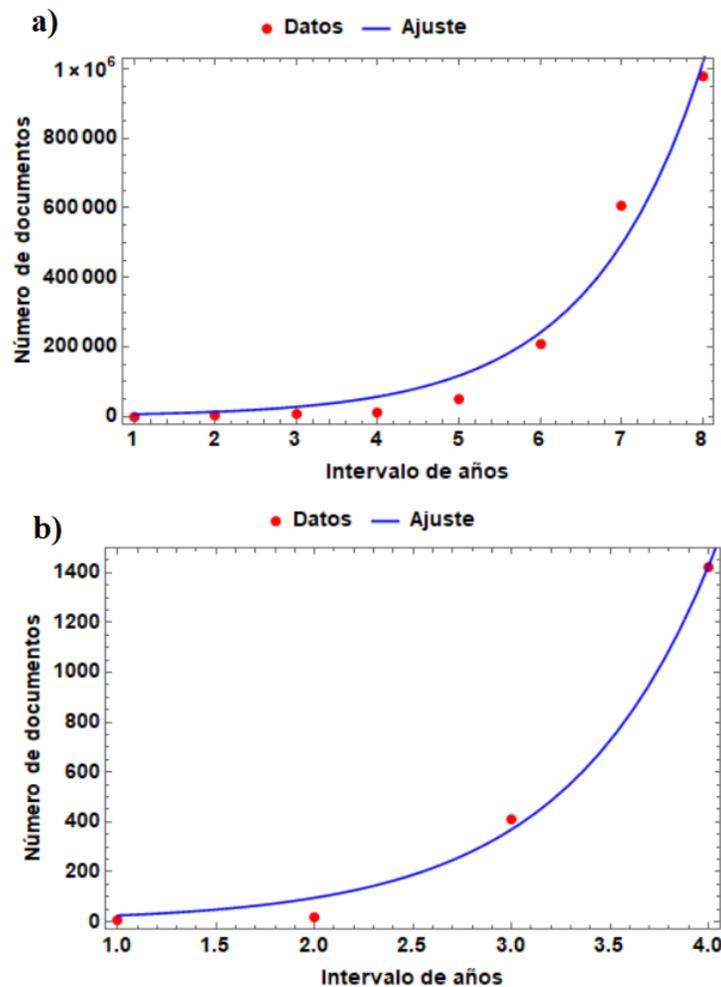


Figura C.1. Datos obtenidos en rojo y en azul el ajuste obtenido en Mathematica. a) Correspondiente a la búsqueda de la palabra “semiconductor” y b) a “zinc oxide semiconductor” en la base de datos digital de la Biblioteca Central de la UNAM.

La predicción para la próxima década, 2021-2030 es que se tengan en la base de datos 2,076,660 y 5494 documentos científicos que contengan “semiconductor” y “zinc oxide semiconductor”, respectivamente.

Referencias:

- [1] M.D. Tyona, *A theoretical study on spin coating technique*, Advances in Materials Research, Vol. 2, No. 4 (2013) 195-208.
- [2] Hellstrom, S.L. (2007), *A theoretical study on spin coating technique*, Published course work for physics 210, Stanford University, Autumn 2007.
- [3] Mitzi, D.B., Kosbar, L.L., Murray, C.E., Copel, M. and Atzali, A. (2004), *High mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin coating*, Nature, 428, 299-303.
- [4] Emslie, D., Bonner, P. and Peck, C. (1958), *Fluid flow basics (ideal Case)*, J. Appl. Phys. 29, 858-862.
- [5] Meyerhofer, D. (1978), *Key stages in spin coating process*, J. Appl. Phys., 49, 3993.
- [6] Dhananjay Mugle and Ghanshyam Jadhav, *short review on chemical bath deposition of thin film and characterization*, AIP Conference Proceedings 1728, 020597 (2016).
- [7] Raghad Zein, Ibrahim Alghoraibi, *Effect of Deposition Time on Structural and Optical Properties of ZnS Nanoparticles Thin Films Prepared by CDB Method*, Int. J. ChemTech Res.2014, 6(5), pp 3220-3227.