

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE
MANIZALES
FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
DOCTORADO EN INGENIERIA



*TESIS DOCTORAL PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERIA*

MSc. FRANCY NELLY JIMENEZ GARCIA

Octubre 2009



“Crecimiento por baño químico y caracterización de películas semiconductoras semimagnéticas de ZnMnO con potenciales aplicaciones en la implementación de sensores de humedad”

Tesis

Entregada a la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Facultad de Ingeniería, Doctorado en ingeniería, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al grado de: Doctor en Ingeniería.

Por

MSc. Francy Nelly Jiménez Garcia

TUTOR:

- Dr. Carlos Vargas Hernández.

COMITÉ DOCTORAL EVALUADOR:

- Dr. Mario Enrique Rodríguez García
- Dr. Carlos Alberto Rincón
- Dr. Ovidio Amado Almanza Montero

*A ti majestuoso Señor
... por ser mi todo y no dejarme jamás.*

*A mi amado esposo Hugo Hernán
... por su apoyo permanente e incondicional*

*A mis adorados hijos
Juliana y Juan Manuel
... por su paciencia en todo este proceso.*

Agradecimientos

Deseo expresar en primer lugar, mis agradecimientos al profesor Carlos Vargas Hernández director de esta tesis por permitirme trabajar en su grupo y por su permanente apoyo. Al Dr. J. Fabian Jurado muchas gracias por las permanentes discusiones académicas que sostuvimos, las cuales me permitieron avanzar en el desarrollo de esta tesis.

Como no agradecer a todas las personas del laboratorio de propiedades ópticas de la Universidad Nacional Sede Manizales y en especial a los ingenieros Jhon Eder Sánchez, Cesar Leandro Londoño, Jhon Jativa y José Israel Cárdenas por el continuo apoyo, la amistad y las discusiones de carácter científico que me permitieron llevar a cabo este proyecto, espero que nuestra amistad perdure.

Especialmente deseo agradecer al Dr. Mario Enrique Rodríguez, por la oportunidad que me brindo de trabajar en su grupo de investigación y por los valiosos aportes que hizo a mi trabajo y a mi formación científica. A todo el grupo de personas del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la ciudad de Querétaro en México por su calurosa acogida en esos meses de estancia los cuales no olvidaré jamás, en especial a mis amigos los ingenieros Diego Germán, Jhon Alexander V, Luz Adriana, Jhon Alexander P. y Andrés por su amistad y permanente colaboración y por tratarme como a uno más de su familia, de verdad me sentí en casa.

Mis más sinceros agradecimientos a los Ingenieros Adamo Alexander, Jhon Alzate y Jhon Mauricio de la Universidad Nacional Sede Manizales por su prestancia para realizar las distintas medidas de caracterización. A la MSc. Alicia del Real por sus enseñanzas en las medidas SEM, al Dr.J Jesús Pérez Bueno de CIDETEQ y la Dra. Leticia Baños de IIM por su colaboración y enseñanzas en las medidas de DRX.

Finalmente, agradezco a COLCIENCIAS por otorgarme la beca de doctorado que me permitió llevar a cabo esta formación, y a la Universidad Autónoma de Manizales por su concesión de comisión de estudios lo cual me genero el tiempo y el bienestar para terminar esta etapa tan importante de mi formación. Agradezco también a mi familia por su apoyo en todo momento y en especial a mi madre por darme siempre todo sin pedir nada a cambio.

Resumen

En el presente trabajo de tesis se llevó a cabo un estudio sistemático orientado a encontrar las condiciones experimentales para preparar películas semiconductoras semimagnéticas de $ZnMnO$ sobre sustratos de vidrio por la técnica depósito por baño químico (*CBD*) y mediante su variante *SILAR*. Para la obtención de este material fue indispensable estudiar el material semiconductor ZnO desde su obtención por *CBD* y *SILAR* hasta su posterior caracterización. Los precursores utilizados para el crecimiento de estos materiales fueron sales de zinc como $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$ y $ZnSO_4$, sales de manganeso como $MnCl_2$, así como los agentes complejantes hidróxido de amonio y trietanolamina. Previo al crecimiento sistemático de las películas de ZnO se realizó un estudio preliminar con el fin de encontrar el procedimiento más adecuado para la obtención de las mismas. Posteriormente se realizó un estudio sobre los cambios en las propiedades de estas películas al variar parámetros como: el tipo de sustrato, la atmósfera y la temperatura de tratamiento térmico. Las películas fueron analizadas y caracterizadas por *DRX*, *SEM*, *AFM*, *EDS*, μ -Raman y Espectrofotometría *UV-VIS*.

Los resultados de la caracterización mostraron que en general las propiedades de las películas no varían significativamente en relación al sustrato empleado y que si hay cambios en la calidad cristalina y las propiedades ópticas frente a los tratamientos térmicos. Por μ -Raman se encontró que las películas presentan vacancias de oxígenos y que cuando son obtenidas usando como agente complejante hidróxido de amonio presentan además la incorporación de N_2 lo cual no sucede cuando se emplea trietanolamina.

Posterior al crecimiento y estudio de las películas de ZnO se procedió a la obtención de las películas de $ZnMnO$. Se realizó un estudio sistemático en busca del procedimiento más adecuado que permitiera la incorporación de Mn en la estructura del ZnO . Se encontró que empleando el procedimiento *SILAR* con una solución precursora no acomplejada que involucrara los dos precursores de los iones metálicos (Zn y Mn), se logró la incorporación de Mn

en el ZnO . Esta incorporación fue verificada mediante *DRX* ya que se encontró un corrimiento de los picos de difracción y un aumento en los parámetros de red. También se encontró por μ -Raman que el modo asociado a la incorporación de manganeso aumentaba en intensidad a medida que aumentaba la concentración de Mn en la solución precursora. Se verificó que el manganeso estaba presente en las películas mediante absorción atómica y *EDS*. La morfología de las películas de $ZnMnO$ mostró ser diferente a las de ZnO ya que la formación para este material fue tipo nanohojas mientras que para el ZnO fueron granos en forma de arroz con distribución aleatoria de flores.

Finalmente se estudió el comportamiento eléctrico de las películas midiendo su resistencia en función de la temperatura y de los cambios de humedad del ambiente. Se encontró que los procesos que favorecen la conducción en ambos tipos de películas son las vacancias de oxígenos, el zinc intersticial y las especies de oxígenos quimisorbidos. Las películas de $ZnMnO$ presentan mayor resistencia eléctrica que las de ZnO debido a una mayor cantidad de oxígenos adsorbidos durante el proceso de incorporación de manganeso. Esto se debe a que el depósito de estas películas involucra la precipitación de hidróxidos en mayor proporción que para ZnO (incluye tanto hidróxidos de zinc como de manganeso), así como la formación de la fase simonkolleite ($ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$), todos estos compuestos refuerzan la adsorción de oxígeno en el material. Se determinó que las películas son potencialmente aplicables en la implementación de sensores de humedad ya que se presenta una variación de la resistencia en función de la cantidad de humedad presente en el ambiente.

Abstract

In this doctoral thesis it was carried out a systematic study to find the experimental conditions needed to prepare semi magnetic semiconducting $ZnMnO$ films on glass substrates by chemical bath deposition (*CBD*) and its variant *SILAR* method. It was necessary to study the semiconducting ZnO material, from its obtention by *CBD* and *SILAR* to its characterization. The precursors used to grow these materials were zinc salts like $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$ y $ZnSO_4$, manganese's salts like $MnCl_2$ and complexing agents like ammonium hydroxide and trietanolamine. Before the systematic growth of the ZnO films, a preliminary study was made to find the most convenient process to obtain such films. Later, a study was made on the change of the films properties caused by the variation on parameters like: kind of substrate, atmosphere and temperatures of the thermal treatment. The films were analyzed and characterized by *XRD*, *SEM*, *AFM*, *EDS*, μ -Raman and *UV-VIS* spectrophotometry.

Characterization showed that in general, the films properties do not have significant changes on relation to the substrate employed but there are changes on cristallinity quality and optical properties due to the thermal treatments. Films present oxygen vacancies that favor the conductivity and when obtained by using ammonia hydroxide also exhibit the presence of N_2 which is not the case when trietanolamine is used.

After the growth of ZnO films and the corresponding study, it follows the obtaining of $ZnMnO$ films. A systematic study was carried to find the most adequate procedure that favored the incorporation of manganese in the ZnO structure. It was found that using a non-complexing solution containing the two precursors of the metallic ions (Zn y Mn) it was possible to incorporate manganese in the ZnO structure.

This incorporation was verified by *XRD* since it was found a shift on the diffraction peaks and an increment in the lattice parameters. It was also found by μ -Raman that the intensity of the associated mode for manganese incorporation increased as the Mn concentration in the precursor solution

increased. The presence of manganese was verified by atomic absorption and EDS techniques. The morphology of the $ZnMnO$ films resulted to be different from the ZnO one, since the formation was nanosheets while for the ZnO was rice like structure with a random distribution of flowers like structure.

Finally, the electrical behavior of films was study by measuring resistance as a function of temperature and humidity changes. It was found that the processes favoring conduction in both kinds of films were the oxygen vacancy, zinc interstitial and the chemisorbed oxygen species. The $ZnMnO$ films have higher resistance than the ZnO films because of the higher quantity of adsorbed oxygen during the incorporation process of Mn. This is due to higher hydroxide precipitation during the films deposition process (including manganese and zinc hydroxides) compared with the observed one for ZnO films and to the formation of the simonkolleite ($ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$) phase. All those compounds enhance the oxygen adsorption in the material. The films are potentially useful in the humidity sensors implementation due to variation in the resistance as a function of humidity was observed.

Índice General

| | |
|---------------------------|-----------|
| Resumen | 1 |
| Abstract | 3 |
| Introducción | 17 |

Capítulo I

| | |
|--|-----------|
| 1. Conceptos Teóricos Generales | 20 |
| 1.1. Conceptos teóricos sobre el crecimiento | 20 |
| 1.1.1. Fundamentos del depósito por baño químico..... | 20 |
| 1.1.2. Procesos de crecimiento de películas delgadas | 24 |
| 1.1.3. Fundamentos del depósito por SILAR..... | 26 |
| 1.2. Conceptos relacionados con sensores de humedad | 29 |
| 1.2.1. Humedad..... | 29 |
| 1.2.2. Sensores de Humedad | 30 |
| 1.2.3. Mecanismo de Adsorción de agua..... | 31 |
| 1.3. Conceptos relacionados con la caracterización | 33 |
| 1.3.1. Difracción de Rayos X..... | 33 |
| 1.3.2. Microscopía electrónica de Barrido SEM..... | 34 |
| 1.3.3. Microscopía Raman..... | 35 |
| 1.3.4. Espectroscopía de Absorción..... | 38 |
| 1.3.5. Resistencia Eléctrica | 40 |
| 1.4. Bibliografía | 42 |

Capítulo II

| | |
|---|-----------|
| 2. Antecedentes de las películas de ZnO y ZnMnO | 45 |
| 2.1. Generalidades y aplicaciones del ZnO y del ZnMnO | 45 |
| 2.2. Antecedentes de las películas de ZnO obtenidas por CBD | 48 |
| 2.3. Antecedentes de los ternarios obtenidos por CBD | 50 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4. Antecedentes de las películas de $Zn_{1-x}Mn_xO$ obtenidas por otras técnicas | 52 |
| 2.5. Películas de ZnO como Sensores de Humedad..... | 54 |
| 2.6. Bibliografía | 56 |

Capítulo III

| | |
|---|------------|
| 3. Crecimiento y Caracterización de las películas de ZnO | 64 |
| 3.1. Estudio Preliminar | 64 |
| 3.1.1. Descripción de los procedimientos | 64 |
| 3.1.2. Soluciones precursoras empleadas..... | 65 |
| 3.1.3. Limpieza de los sustratos..... | 65 |
| 3.1.4. Resultados caracterización antes del tratamiento térmico ... | 65 |
| 3.1.4.1 Caracterización por Difracción de Rayos X..... | 65 |
| 3.1.4.2 Caracterización por Micro-Raman | 68 |
| 3.1.4.3 Caracterización por Espectrofotometría UV-Vis | 69 |
| 3.1.5. Resultados de la caracterización después del tratamiento térmico | 71 |
| 3.1.5.1 Caracterización por Difracción de Rayos X..... | 71 |
| 3.1.5.2 Caracterización por Micro-Raman | 73 |
| 3.1.5.3 Caracterización por Espectrofotometría UV-Vis | 75 |
| 3.2. Estudio de películas de ZnO..... | 77 |
| 3.2.1. Tratamiento y análisis de los sustratos..... | 77 |
| 3.2.2. Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)..... | 79 |
| 3.2.3. Proceso de Crecimiento..... | 80 |
| 3.2.4. Resultados de la Caracterización Estructural | 82 |
| 3.2.5. Resultados de la Caracterización Morfológica..... | 87 |
| 3.2.6. Resultados de la Caracterización Vibracional..... | 96 |
| 3.2.7. Resultados de la Caracterización Óptica..... | 100 |
| 3.3. Conclusiones Resultados Películas de ZnO | 104 |
| 3.4. Bibliografía | 105 |

Capítulo IV

| | |
|--|------------|
| 4. Crecimiento y Caracterización de las Películas de ZnMnO..... | 106 |
|--|------------|

| | |
|--|------------|
| 4.1. Estudio Preliminar | 106 |
| 4.1.1. Procedimiento Combinando CBD y SILAR..... | 107 |
| 4.1.2. Procedimiento SILAR empleando una solución precursora | 112 |
| 4.1.2.1 Descripción del procedimiento..... | 112 |
| 4.1.2.2 Caracterización por DRX..... | 113 |
| 4.1.2.3 Caracterización por Micro-Raman | 115 |
| 4.1.2.4 Caracterización por Espectrofotometría UV-Vis..... | 117 |
| 4.1.2.5 Resultados usando TEA como agente complejante | 119 |
| 4.1.3. Procedimiento SILAR empleando dos soluciones precursoras .. | |
| | 121 |
| 4.2. Estudio de Películas de ZnMnO | 127 |
| 4.2.1. Proceso de Crecimiento..... | 127 |
| 4.2.2. Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido | 128 |
| 4.2.3. Resultado de la Caracterización Estructural | 129 |
| 4.2.4. Resultados Caracterización Morfológica..... | 131 |
| 4.2.5. Resultados de la Caracterización Vibracional..... | 138 |
| 4.2.6. Resultados de la Caracterización Óptica..... | 140 |
| 4.3. Conclusiones Resultados Películas de ZnMnO..... | 143 |
| 4.4. Bibliografía | 145 |

Capítulo V

| | |
|---|------------|
| 5. Comportamiento de las películas de ZnO y ZnMnO como sensores de humedad..... | 147 |
| 5.1. Caracterización Eléctrica de las películas de ZnO y ZnMnO | 147 |
| 5.1.1. Técnica Resistividad DC | 147 |
| 5.1.2. Resistencia vs temperatura para las películas de ZnO..... | 149 |
| 5.1.3. Resistencia vs temperatura para las películas de ZnMnO.. | 152 |
| 5.1.4. Sensores de Humedad | 156 |
| 5.1.4.1 Descripción del montaje para las medidas de humedad... | 156 |
| 5.1.5. Resultados Obtenidos..... | 157 |
| 5.2. Conclusiones Comportamiento de las películas de ZnO y ZnMnO como sensores de humedad..... | 160 |
| 5.3. Bibliografía | 161 |

| | |
|------------------------------|-------------------------------|
| 6. Proyecciones | ¡Error! Marcador no definido. |
| 7. Apéndices..... | ¡Error! Marcador no definido. |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. Geometría Tetraédrica para el ión complejo $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ | 22 |
| Figura 1.2. Nucleación homogénea | 25 |
| Figura 1.3. Nucleación Heterogénea..... | 25 |
| Figura 1.4. Esquema del procedimiento SILAR para el depósito de películas delgadas..... | 28 |
| Figura 1.5. (a) Superficie asociada con el óxido seco. (b) Coordinación de moléculas de agua con iones metálicos no saturados. (c) Quimisorción disociativa la cual resulta en una superficie hidroxilada. | 32 |
| Figura 1.6. Comportamiento eléctrico generalizado de materiales semiconductores en función de la temperatura | 42 |
| Figura 1.7. Geometría sugerida por van der Pauw, para hallar el valor de la resistividad eléctrica. | 42 |
| Figura 1.8. Geometrías de los contactos eléctricos sugeridas por van der Pauw, para realizar medidas de la resistividad. | 42 |
| Figura 2.1. Estructura cristalina del ZnO a) Estructura hexagonal b) Coordinación tetraédrica c) Celda unitaria. | 46 |
| Figura 3.1. Difractograma de DRX para las películas obtenidas por los procedimientos I y II sobre sustratos de vidrio portaobjetos, líneas para la carta JCPDF No. 00 036 1451. | 66 |
| Figura 3.2. Espectros Raman para las películas obtenidas por los procedimientos I y II. | 68 |
| Figura 3.3. Cálculo del valor de E_g para una muestra de ZnO crecida sobre vidrio portaobjetos. | 70 |
| Figura 3.4. Cálculo del valor de E_0 para una muestra de ZnO crecida sobre vidrio portaobjetos. | 70 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.5. $(Ah\omega)^2$ vs $h\omega$ obtenidos de los espectros de transmitancia (graficados dentro de la figura) para las películas crecidas por los procedimientos I y II sobre sustrato de vidrio portaobjetos. | 71 |
| Figura 3.6. Difractogramas de Rayos X para las películas crecidas por el procedimiento II sobre sustrato de vidrio portaobjetos tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. Usando como agente precursor a) $ZnSO_4$ b) $Zn(NO_3)_2$ | 72 |
| Figura 3.7. Espectro Raman para las películas de ZnO obtenidas en el Procedimiento II sobre sustratos de vidrio portaobjetos a diferentes temperaturas de tratamiento térmico empleando como solución precursora a) $ZnSO_4$ b) $Zn(NO_3)_2$ | 74 |
| Figura 3.8. $(Ah\omega)^2$ vs $h\omega$ obtenidos de los espectros de transmitancia (graficados dentro de la figura) para las películas crecidas por el procedimiento II con precursor $Zn(NO_3)_2$ y tratadas térmicamente en aire a diferentes temperaturas. | 75 |
| Figura 3.9. $(Ah\omega)^2$ vs $h\omega$ obtenidos de los espectros de transmitancia (graficados dentro de la figura) para las películas crecidas por el procedimiento II con precursor $ZnSO_4$ y tratadas térmicamente en aire a diferentes temperaturas. | 75 |
| Figura 3.10. $(Ah\omega)^2$ vs $h\omega$ para una película de ZnO tratada térmicamente a 200°C en aire para indicar la presencia de dos valores de energía. | 76 |
| Figura 3.11. Esquema de limpieza de los sustratos previo al crecimiento. | 78 |
| Figura 3.12. Fotografías para determinar el ángulo de contacto mediante medidas manuales en los diferentes sustratos a) Vidrio corning b) cuarzo c) Silicio sin capa de oxido d) Silicio con capa de oxido e) Vidrio portaobjetos. . | 79 |
| Figura 3.13. Curva DSC del polvo de ZnO obtenido al raspar la película de ZnO crecida por SILAR sobre sustrato de vidrio portaobjetos y sin tratamiento térmico previo. | 80 |
| Figura 3.14. Sistema para introducir y sacar los sustratos de las soluciones. | 82 |
| Figura 3.15. Espectro de DRX de las películas de ZnO depositadas en diferentes sustratos y sin tratamiento térmico. a) Vidrio portaobjetos b) SiO ₂ c) Cuarzo d) Vidrio Corning. Líneas de la carta JCPDF No. 00 036 1451. | 84 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.16. Espectro de DRX de las películas de ZnO crecidas en sustrato SiO ₂ a) Sin tratamiento y tratadas en Argón a b) 150°C c) 200°C d) 250°C..... | 85 |
| Figura 3.17. Espectro de DRX de las películas de ZnO crecidas en sustrato Vidrio portaobjetos a) Sin tratamiento y tratadas en Argón b) 150°C c) 200°C d) 250°C..... | 85 |
| Figura 3.18. Espectro de DRX de las películas de ZnO crecidas en sustrato de cuarzo a) Sin tratamiento y tratadas a 200°C en b) aire c) argón d) oxígeno. | 86 |
| Figura 3.19. Espectro de DRX para las películas de ZnO crecidas sobre vidrio corning a) Sin tratamiento y tratadas a 200°C en b) aire c) Argón d) Oxígeno..... | 86 |
| Figura 3.20. Espectro de DRX para las películas de ZnO crecidas sobre vidrio portaobjetos a) Sin tratamiento y tratadas a 200°C en b) aire c) Argón d) Oxígeno..... | 87 |
| Figura 3.21. Estructura tipo granos de arroz para las películas de ZnO crecidas sobre los diferentes sustratos a) Vidrio portaobjetos b) Oxido de Silicio c) Cuarzo d) Vidrio Corning. | 89 |
| Figura 3.22. Estructura tipo flores para las películas de ZnO crecidas sobre los diferentes sustratos a) Vidrio porta objetos b) Oxido de silicio c) Cuarzo d) Vidrio Corning. | 90 |
| Figura 3.23. Morfología para las películas de ZnO crecidas sobre a) Vidrio portaobjetos b) Silicio sin capa de oxido c) Vidrio corning | 91 |
| Figura 3.24. Morfología para las películas de ZnO crecidas sobre sustrato de SiO ₂ tratadas a diferentes temperaturas a) Sin tratamiento b) 150°C argón c) 200°C argón d) 250°C argón e) 200°C aire f) 200°C oxígeno..... | 92 |
| Figura 3.25. Morfología de las películas de ZnO crecidas sobre sustrato de Cuarzo tratadas a 200 °C en diferentes atmósferas a) Sin tratamiento b) aire c) argón d) oxígeno..... | 93 |
| Figura 3.26. Morfología de las películas de ZnO crecidas sobre vidrio corning y tratadas a 200°C en diferentes atmósferas a) Sin tratamiento b) aire c) argón d) oxígeno. | 93 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3.27. Morfología de las películas de ZnO crecidas sobre vidrio portaobjetos y tratadas a 200°C en diferentes atmósferas a) Sin tratamiento b) aire c) argón d) oxígeno..... | 94 |
| Figura 3.28. Imagen obtenida por AFM en modo contacto para la muestra crecida sobre sustrato de vidrio portaobjetos y tratada a 200°C en aire. a) 3D b) 2D..... | 95 |
| Figura 3.29. Espectros Raman para las muestras crecidas sobre vidrio portaobjetos y tratadas a 150, 200 y 250°C en a) argón y b) oxígeno. | 96 |
| Figura 3.30. Espectros Raman para la muestra de ZnO obtenida con agente complejante de TEA sobre sustrato de vidrio portaobjetos..... | 97 |
| Figura 3.31. Espectro Raman de las películas de ZnO crecidas en sustrato SiO ₂ a) Sin tratamiento y tratadas en Argón a b) 150°C c) 200°C d) 250°C. 98 | 98 |
| Figura 3.32. Espectros Raman para las películas de ZnO crecidas sobre SiO ₂ a) sin tratamiento y tratadas a 200°C en b) aire c) argón d) oxígeno. | 98 |
| Figura 3.33. Espectros Raman para las películas de ZnO crecidas sobre cuarzo a) sin tratamiento y tratadas en aire a b) 150°C c) 200°C d) 250°C..... | 99 |
| Figura 3.34. Espectros Raman para las películas de ZnO crecidas sobre Vidrio corning a) sin tratamiento y tratadas en oxígeno a b) 150°C c) 200°C d) 250°C..... | 100 |
| Figura 3.35. (Ah ω) ² vs h ω obtenidos de los espectros de transmitancia para las películas crecidas sobre cuarzo y tratadas en argón a diferentes temperaturas. | 101 |
| Figura 3.36. (Ah ω) ² vs h ω obtenidos de los espectros de transmitancia para las películas crecidas sobre vidrio corning y tratadas en oxígeno a diferentes temperaturas..... | 101 |
| Figura 3.37. (Ah ω) ² vs h ω obtenidos de los espectros de transmitancia para las películas crecidas sobre vidrio portaobjetos y tratadas en argón a diferentes temperaturas..... | 102 |
| Figura 3.38. (Ah ω) ² vs h ω obtenidos de los espectros de transmitancia para las películas crecidas sobre vidrio portaobjetos y tratadas en oxígeno a diferentes temperaturas..... | 102 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.1. Espectros de DRX para la muestra M1 antes y después del tratamiento térmico y una muestra de ZnO crecidas sobre vidrio portaobjetos. | 108 |
| Figura 4.2. Espectros de DRX para las muestras M1, M2, M3 y M4 obtenidas por un procedimiento combinando las técnicas CBD y SILAR sobre sustrato de vidrio portaobjetos. | 109 |
| Figura 4.3. Espectros Raman para la muestra M1 y una película de ZnO crecidas sobre vidrio portaobjetos. | 110 |
| Figura 4.4. Espectros Raman para la muestra M2, M3, y M4. | 111 |
| Figura 4.5. $(Ah\omega)^2$ vs $h\omega$ obtenidos de los espectros de transmitancia para las muestras M2, M3, M4. | 112 |
| Figura 4.6. DRX para la muestra de ZnMnO antes y después del tratamiento térmico crecidas sobre vidrio portaobjetos. | 114 |
| Figura 4.7. Corrimiento de los picos DRX cuando se incorpora Mn en la estructura del ZnO. | 115 |
| Figura 4.8. Espectros Raman para la muestra de ZnMnO crecida sobre vidrio portaobjetos antes del tratamiento térmico. | 116 |
| Figura 4.9. Espectros Raman para ZnO y ZnMnO crecidas sobre vidrio portaobjetos antes y después del tratamiento térmico. | 116 |
| Figura 4.10. $(Ah\omega)^2$ vs $h\omega$ obtenidos de los espectros de transmitancia para las películas de ZnO y ZnMnO crecidas sobre vidrio portaobjetos antes y después del tratamiento térmico. | 118 |
| Figura 4.11. Espectro DRX para la muestra de ZnMnO usando TEA antes y después del tratamiento térmico. | 119 |
| Figura 4.12. Espectros Raman para la muestra de ZnMnO usando TEA antes y después del tratamiento térmico. | 120 |
| Figura 4.13. Espectros de Transmitancia para las muestra de ZnMnO usando TEA antes y después del tratamiento térmico. | 120 |
| Figura 4.14. Espectro DRX para las muestras M6-M12 y la muestra de ZnO sin impurificar. | 123 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.15. Espectros Raman para las muestras M6 a M12 y ZnO sin impurificar. | 124 |
| Figura 4.16. Espectros de Transmitancia para las muestras M6-M12. | 125 |
| Figura 4.17. Espectros de DRX para las muestras M13-M15. | 126 |
| Figura 4.18. Espectros Raman para las muestras M13-M15. | 126 |
| Figura 4.19. Espectros de Transmitancia para las muestra M13-M15. | 127 |
| Figura 4.20. DSC del polvo de ZnMnO obtenido al raspar la película de ZnMnO para una muestra obtenida con 16,7% de Mn en la solución precursora. | 129 |
| Figura 4.21. Espectros de DRX para las muestras M16-M20 y para una muestra de ZnO crecida sobre vidrio. | 130 |
| Figura 4.22. Variación de las constantes de red con la concentración de Mn en la solución precursor. | 131 |
| Figura 4.23. Variación del tamaño del cristalito con la concentración de Mn en la solución precursora. | 131 |
| Figura 4.24. Imágenes SEM para las muestras a) M17, b) M18 y c) M19 d) estructura tipo flores para M19. | 132 |
| Figura 4.25. Imágenes SEM para la muestra M19 a diferentes ampliificaciones y en diferentes regiones. | 133 |
| Figura 4.26. Imagen y datos obtenidos en EDS para la muestra M19. | 134 |
| Figura 4.27. Porcentaje en peso de Mn en las películas obtenido por absorción atómica vs porcentaje en volumen de Mn en la soluciones precursoras. | 134 |
| Figura 4.28. Imágenes AFM (3D y 2D)) para la muestra M17. | 136 |
| Figura 4.29. Imágenes AFM (3D y 2D)) para la muestra M18. | 137 |
| Figura 4.30. Imágenes AFM (3D y 2D)) para la muestra M19. | 138 |
| Figura 4.31. Espectros Raman para las películas M16-M21 obtenidas con diferentes concentraciones de Mn y para una muestra de ZnO crecida sobre vidrio portaobjetos. | 139 |
| Figura 4.32. Variación de la relación de intensidades $I_{E2(\text{high})}/I_{Mn}$ con la concentración de Mn en la solución precursora. | 140 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.33. Espectros de Transmitancia para las muestras crecidas a diferentes concentraciones de Mn en la solución precursora..... | 141 |
| Figura 4.34. Variación del E_g y de E_0 con la concentración de Mn en la solución precursora. | 142 |
| Figura 5.1. Montaje para las medidas de Resistencia en función de la temperatura. | 148 |
| Figura 5.2. Diagrama de bloques del montaje experimental utilizado para realizar medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura..... | 148 |
| Figura 5.3. Curvas LnR vs $1000/T$ para una muestra ZnO crecida sobre vidrio portaobjetos tratada en aire a 150°C (V150). Medidas el mismo día en tres ciclos de calentamiento enfriamiento consecutivos. | 149 |
| Figura 5.4. Curvas LnR vs $1000/T$ para la muestra ZnO crecida sobre vidrio portaobjetos tratada en aire a 200°C (V200). Cuatro medidas día de por medio. | 151 |
| Figura 5.5. Curvas LnR vs $1000/T$ para la muestra M19, medidas el primer día en tres ciclos de calentamiento enfriamiento consecutivos. | 153 |
| Figura 5.6. Curvas LnR vs $1000/T$ para la muestra M19, medidas el segundo y tercer día en tres ciclos de calentamiento enfriamiento consecutivos..... | 155 |
| Figura 5.7. Resistencia vs Tiempo para cambio en la humedad de 65% a 23% y de 23% a 65% para una película de ZnO (V200). | 157 |
| Figura 5.8. Resistencia vs Tiempo para cambio en la humedad de 65% a 23% y de 23% a 65% para una película de ZnMnO (M19). | 159 |

Índice de Tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 1.1. Valores de $\log (1/K_d)$ para los iones Zn^{2+} y Mn^{2+} con diferentes agentes complejantes. | 22 |
| Tabla 1.2. Asignación de los diferentes modos vibracionales para el ZnO | 37 |
| Tabla 3.1. Discriminación de los precursores empleados en cada procedimiento..... | 65 |
| Tabla 3.2. Valores de Intensidades relativas, E_g , Tc y FWHM hallados para las muestras obtenidas por los procedimientos I y II..... | 67 |
| Tabla 3.3. Valores del tamaño de cristalito y de E_g para las muestras tratadas térmicamente empleando ambos precursores de Zinc..... | 73 |
| Tabla 3.4. Tamaños de cristalito (t nm) a diferentes temperaturas calculados a partir de la ecuación 1.12, para el pico (002) que es el de mayor intensidad. | 83 |
| Tabla 3.5. Tamaños de cristalito (t nm) en diferentes atmósferas calculados a partir de la ecuación 1.12, para el pico (002) que es el de mayor intensidad. | 83 |
| Tabla 3.6. Tamaños de grano (nm) obtenidos de las imágenes SEM para las distintas películas..... | 94 |
| Tabla 3.7. Valores de E_g para las películas crecidas sobre vidrio, cuarzo y Corning y tratadas a diferentes temperaturas en aire, argón y oxígeno..... | 103 |
| Tabla 4.1. Temperaturas y tiempos de permanencia de las películas en la solución de $MnCl_2$ | 107 |
| Tabla 4.2. Posición de los picos después de los ajustes lorentzianos en los espectros DRX, tamaño del cristalito y parámetros de red. | 114 |
| Tabla 4.3. Valores de E_g obtenidos para las películas de ZnO y ZnMnO..... | 118 |
| Tabla 4.4. Concentración, número de ciclos y tiempos en solución de $MnCl_2$ para las muestras obtenidas por este procedimiento. | 122 |
| Tabla 4.5. Intensidad de los picos de DRX para las muestras M13, M14 y M15. | 125 |
| Tabla 4.6. Porcentaje en volumen de Mn usado en las soluciones precursoras. | 128 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 4.7. Parámetros para las películas obtenidas a diferentes concentraciones de Mn en la solución precursora..... | 130 |
| Tabla 4.8. Efecto de la incorporación de Mn en la rugosidad superficial. | 135 |
| Tabla 4.9. Valores de la energía de la brecha prohibida (E_g) y el parámetro de desorden (E_0) para las películas obtenidas a las diferentes concentraciones de manganeso en la solución precursora. | 141 |
| Tabla 5.1. Valores de las energías de activación halladas para las películas de ZnO de este trabajo y algunos reportes. | 152 |
| Tabla 5.2. Valores hallados de energías de activación para la M19. | 154 |

Introducción

Las películas tanto delgadas como gruesas formadas por compuestos semiconductores inorgánicos juegan un papel central en el desarrollo de la tecnología actual, especialmente en el campo de los dispositivos ópticos y electrónicos. Para el crecimiento de estas películas se emplean diversas técnicas como Depósito Químico en Fase Vapor (Chemical Vapour Deposition (CVD)) con sus variantes, todas de alta sofisticación y costo y que permiten excelentes calidades cristalinas. Lo anterior pone de manifiesto que también la investigación en esta área está supeditada en gran parte al factor económico y que países en vía de desarrollo como el nuestro no tengan acceso a dichas técnicas. Es por ello relevante contar con técnicas de crecimiento de películas delgadas semiconductoras de bajo costo que permitan producir dispositivos optoelectrónicos de buen desempeño y comercialmente accesibles. Para este tipo de crecimiento pueden emplearse técnicas económicas como electrodeposición y depósito por baño químico entre otras. Una de las técnicas empleadas a nivel mundial para el crecimiento de películas semiconductoras delgadas, es el por Baño Químico (CBD) (Chemical Bath Deposition) y su variante Capa Sucesivas de Adsorción de iones y de Reacción (SILAR) (Successive ion layer adsorption and reaction) por su fácil y económica implementación, por trabajar a temperaturas bajas, por no requerir instrumentación sofisticada y por la posibilidad de controlar el espesor, la morfología y la composición ajustando los parámetros de composición, temperatura y *pH* del baño. Las películas semiconductoras utilizadas en dispositivos optoelectrónicos de alto desempeño deben crearse por técnicas sofisticadas como Bridgman que garanticen una elevada calidad cristalina ó técnicas de alto costo como MBE (Molecular Beam Epitaxy), pero si se quieren utilizar para elaborar dispositivos como sensores de gas o de humedad en los que el rango de tolerancia es más amplio, pueden buscarse alternativas más económicas para su crecimiento, que si bien no generan películas de alta calidad cristalina si presentan factores de desempeño adecuados a costos muy bajos.

En la actualidad está en estudio la obtención de materiales ternarios ya que al introducir en el semiconductor binario un elemento con propiedades magnéticas se abren posibilidades en la aplicación, ya sea como sensores de

gas o de humedad, en celdas foto electroquímicas, en celdas solares etc. Una aplicación importante es en sensores de humedad ya que son utilizados en una gran variedad de aplicaciones como control de refrigeración, en secadores, deshumidificadores, líneas de suministro de aire, equipos envasadores de píldoras, equipos electrónicos refrigerados con líquidos, hornos de tratamiento térmico, control ambiental de recintos entre otras.

A partir de 1961 cuando Mokrushin y Tkachev presentan reportes sobre las películas de semiconductores como el *CdS* surgen nuevas investigaciones en el campo del *CBD* como herramienta para la obtención de películas semiconductoras, especialmente en la década de los años 80 para depositar películas de *CdS* y *CdSe* como fotoelectródos para celdas fotoelectroquímicas. Para 1991 se tenían reportes de más de 35 compuestos preparados por esta técnica. El número de materiales que pueden producirse por *CBD* va en aumento debido a la posibilidad de generar multicapas ya que el proceso de tratamiento térmico promueve la difusión interfacial del ión metálico y la producción de nuevos materiales con estabilidad térmica

Gracias a las ventajas que presenta el *CBD* y su variante *SILAR* en el depósito de semiconductores, se destaca una gran cantidad de estudios dedicados a la formación de semiconductores binarios de la familia II – VI, especialmente *CdS*, *CdSe*, así como algunos ternarios, por ejemplo $Pb_x Cu_y S_z$, $Zn_x Cu_y S_z$ y $Cu_3 BiS_3$, *CdHgSe*, *CdHgTe*, *CdMnSe*, *CdZnSe* y *CdZnS* entre otros. Actualmente el estudio se ha volcado a los semiconductores del *Zn* por ser más amable con el ambiente que el *Cd*, pero aun no se observa un gran desarrollo en la obtención de calcogenuros a base de zinc aunque existen reportes sobre todo de binarios como el *ZnS*, *ZnO* y *ZnSe* y poco en ternarios, especialmente *ZnMnS* y *ZnHgS*. Los compuestos ternarios son empleados en la elaboración de sensores de humedad y de gases entre otras aplicaciones por las propiedades magnéticas que genera la introducción del metal paramagnético (*Hg, Cd, Mn* etc.). No se han desarrollado muchos estudios aun sobre su crecimiento por *CBD* y/o *SILAR* debido a la gran cantidad de variables que se deben manejar con el fin de mejorar la adherencia de la película al sustrato, la eficiencia del proceso y la calidad de las películas obtenidas. Entre las variables que se deben controlar se tiene: tipo de precursores y los rangos de concentraciones de los mismos, temperatura del

baño, proceso de agitación de la solución, *pH* del baño y procesos de postratamiento de las películas.

Para mejorar la adherencia al sustrato se ha encontrado que la variante *SILAR* puede resultar muy exitosa en algunos casos (para *ZnO* por ejemplo) ya que permite el crecimiento capa por capa, el inconveniente radica en que es necesario buscar las condiciones adecuadas (número de ciclos y tiempo en cada solución) para generar las películas, lo cual puede ser una tarea no tan sencilla como sucede por ejemplo para las películas de *ZnSe*. En cuanto a la obtención del ternario *ZnMnO* no se han reportado aun avances, esto debido a las dificultades que existen para diluir magnéticamente *ZnO* con *Mn* por baño químico debido a que los precursores de manganeso en presencia de pequeñas cantidades de agente complejante precipitan inmediatamente.

De acuerdo a lo anterior el problema a abordar es la determinación de las condiciones de crecimiento adecuadas para la obtención de películas de *ZnMnO* por *CBD* y/o *SILAR* y el objetivo de este trabajo es por tanto:

Obtener por la técnica de baño químico películas semiconductoras semimagnéticas de *ZnMnO* con potenciales aplicaciones en la implementación de sensores de humedad.

Para la consecución del objetivo general, el plan de trabajo diseñado contempla el depósito de las películas de *ZnO* por la técnica *SILAR* y su caracterización mediante *DRX*, *SEM*, μ -Raman y Espectrofotometría *UV-Vis*. Seguidamente se procede a la realización de un estudio sistemático para encontrar las condiciones óptimas para el depósito de las películas de *ZnMnO*. Una vez encontradas las condiciones óptimas para crecer estas películas, se proseguirá con la obtención y caracterización de las películas con diferentes concentraciones de manganeso. El paso siguiente consistirá en estudiar las propiedades eléctricas de las películas de *ZnO* y *ZnMnO* mediante resistividad *DC* y su comportamiento como sensores de humedad.

Capítulo 1

1. Conceptos Teóricos Generales

1.1. Conceptos teóricos sobre el crecimiento

1.1.1. Fundamentos del depósito por baño químico

El depósito por baño químico o *CBD* por sus siglas en inglés (Chemical Bath Deposition), se refiere al depósito de películas sobre sustratos sólidos a partir de una reacción que ocurre generalmente en solución acuosa. Se emplea para depositar casi sobre cualquier tipo de sustrato películas que pueden ser conductoras, semiconductoras o aislantes. Cuando se mezclan un ion metálico M^{a+} en solución con un ion X^{b-} se forma el compuesto M_bX_a , pero este precipita casi inmediatamente a no ser que la solución sea muy diluida (unas pocas mili moles o menos dependiendo del compuesto), en cuyo caso se forma un coloide. Es por ello que en *CBD* es primordial controlar la velocidad de las reacciones de manera que ocurran lo suficientemente lento para permitir ya sea la formación gradual en el sustrato, la difusión y adherencia en los primeros estados del depósito, ó el crecimiento de la película más que la formación de agregados y partículas grandes en la solución y su precipitación. Este control puede acompañarse con la generación lenta de los iones X^{b-} en la solución lo cual puede hacerse a través de parámetros como la concentración del precursor que forma a X , la temperatura y el *pH* de la solución. La formación del compuesto M_bX_a puede darse por diferentes caminos como la reacción simple entre el ión M^{a+} y X^{b-} , la conversión del hidróxido del ión metálico que puede estar presente en la solución y la descomposición de un complejo que contiene tanto a M como a X . Si la reacción es vía iones libres su liberación debe ser lenta para prevenir una precipitación repentina, además es necesario prevenir la precipitación en bloque de hidróxidos metálicos

cuando se trabaja en medios alcalinos, por lo anterior el ión metálico debe ser acomplejado. Para tal fin se adiciona un agente complejante al baño de reacción, el cual controla la concentración de iones metálicos libres, incrementando la solubilidad, por medio del equilibrio mostrado en la ecuación 1.1



donde L es el ligando, M el catión metálico y n el número de coordinación del complejo más estable con el ligando L.

Los ligandos son moléculas o aniones que donan pares de electrones (bases de Lewis) a los iones metálicos de transición que tienen orbitales d vacíos (ácidos de Lewis), formando enlaces covalentes coordinados. Los compuestos resultantes se denominan Compuestos de Coordinación, Complejos de Coordinación ó Iones Complejos. El número de coordinación de un átomo o ión metálico es el número de átomos donadores con los cuales está coordinado. En soluciones acuosas los iones H^+ (hidronio, H_3O^+) son los ligandos para los iones calcógenos y los iones hidroxilo OH^- son los ligandos para los cationes metálicos. Los iones metálicos de transición como el Zn^{2+} , Mn^{2+} en solución acuosa son en realidad iones hidratados de la forma $[M(OH_2)_4]^{2+}$, los ligandos reemplazan las moléculas de agua como se observa en la Figura 1.1, disminuyendo la concentración de los iones hidratados y desplazando el equilibrio de solubilidad hacia la derecha en la ecuación 1.1. Estos complejos permiten la lenta liberación del ion Zn^{2+} ó Mn^{2+} y evitan la precipitación de hidróxidos en la solución que consumen el precursor. La estabilidad de los iones complejos está dada por la constante de equilibrio para su disociación en ión metálico y ligando y se representa como K_d de acuerdo a la ecuación 1.2:

$$K_d = \frac{[M^{m+}][L]^n}{[ML_n^{m+}]}. \quad 1.2$$

Mientras más eficazmente compita un ligando con el agua por el sitio de coordinación sobre los iones metálicos menor será el valor de K_d . Esto indica que al comparar complejos con el mismo número de ligandos, mientras menor sea el valor de K_d más estable será el ión complejo [1]. Los agentes complejantes mas empleados son el amoniaco (NH_3) y el hidróxido de amonio

(NH_4OH) los cuales forman los llamados complejos aminados, los iones Zn^{2+} , forman el complejo soluble Tetraaminozinc (II) en presencia de NH_3 acuoso en exceso, según el equilibrio mostrado en la ecuación 1.3:



Cuya constante de estabilidad K_d esta dada por la ecuación 1.4:

$$K_d = \frac{[Zn^{2+}][NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4]^{2+}} = 3.4 \times 10^{-10} \quad 1.4$$

Estos complejos tienen número de coordinación 4, con geometría tetraédrica por hibridación sp^3 . Ambos tienen configuración d_{10} (es decir, tienen la subcapa d completa) de manera que los orbitales internos d no pueden participar en la hibridación. La geometría para el complejo Tetraaminozinc (II) se muestra en la Figura 1.1.

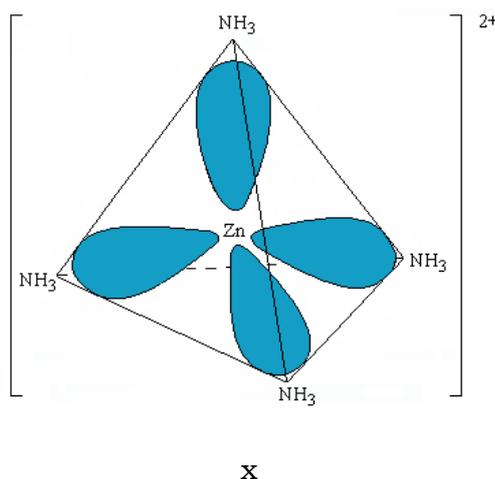


Figura 1.1. Geometría Tetraédrica para el ión complejo $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

Estas constantes de estabilidad toman diferentes valores dependiendo del valor del exponente n , en la Tabla 1.1 se dan algunos valores de $\log(1/K_d)$ para los iones Zn^{2+} y Mn^{2+} en presencia de diferentes agentes complejantes.

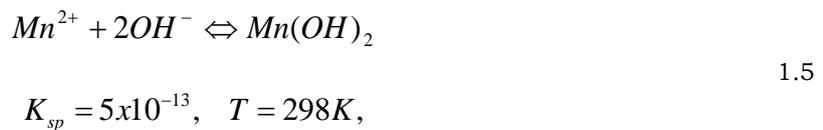
Tabla 1.1. Valores de $\log(1/K_d)$ para los iones Zn^{2+} y Mn^{2+} con diferentes agentes complejantes.

| Ion | NH_3 | TEA | EDTA | NTA | Etilendiamina |
|-----|-----------------------|------------|-------------|-------------|---------------|
| Zn | $K_2= 4.81, K_4=9,46$ | $K_1=2.00$ | $K_1=16.50$ | $K_1=10.45$ | $K_1=5.77$ |
| Mn | $K_2= 1.3$ | $K_1=2.11$ | $K_1=13.87$ | $K_1=8,60$ | $K_1=2.73$ |

Otros agentes complejantes utilizados con sales de Zinc son: etilendiamina [2], tetraacetato de etilendiamina (*EDTA*) [3] y nitrilotriacetato *NTA* [4], [5], [6].

Para el caso de los iones Manganese hay dificultades en el momento de acomplejarlo, las sales precursoras de *Mn* a diferencia de las sales de *Zn* en presencia de muy pequeñas cantidades de los agentes complejantes mencionados anteriormente, tienden más a una mayor precipitación de hidróxidos de *Mn* que a la formación de complejos [7]. La presencia de *Mn(OH)₂* en el baño de depósito es inevitable debido a la naturaleza acuosa del baño por ello se tienen películas con inclusión del ion hidróxido. Por ejemplo en el depósito de películas de *MnS* se da la inclusión de hidróxidos, dando lugar a una mayor formación de *Mn(OH,S)* apareciendo en menor cantidad *MnS* [8], hay algunos reportes de la inclusión de iones hidróxido en películas de diversos calcogénidos [9], [10].

La formación de los hidróxidos se da por la hidrólisis de las sales de *Mn* en solución acuosa [11], como se muestra en la ecuación 1.5:



donde K_{sp} es el producto de solubilidad. A través del tratamiento de secado el *Mn(OH)₂* puede deshidratarse y oxidarse a otras formas de manganesos como: *Mn₂O₃* and *Mn₃O₄*.

Un agente complejante adecuado para trabajar con *Mn* es la Trietanolamina (*TEA*) ((*CH₂CH₂OH*)₃*N*), esta ha sido ampliamente usada con sales de *Mn* [12], [13], [14], su función es la formación de iones complejos a partir de la combinación de los iones *Mn* en solución con la *TEA* de acuerdo a la ecuación 1.6:



Estos iones son lentamente liberados permitiendo controlar el crecimiento de la película deseada. La acomplejación entre el *Mn* y la *TEA* reduce la cantidad de hidróxidos producidos por la reacción de *Mn²⁺* y *OH⁻* según la ecuación 1.5. Por ello a corto tiempo las fases de impurezas debido a *MnO_x* no se forman.

1.1.2. Procesos de crecimiento de películas delgadas

La formación de una fase sólida en solución involucra varias etapas tal como se describe a continuación. Cuando las especies impactan en el sustrato, son físicamente adsorbidas en su superficie, las especies adsorbidas no están en equilibrio térmico con el sustrato inicialmente y se mueven sobre su superficie, en este proceso interactúan entre ellas formando centros de nucleación (núcleos). Los núcleos son termodinámicamente inestables y pueden ser desorbidos en un tiempo dado, si los parámetros de deposición son tales que los núcleos colisionan unos con otros antes de ser desorbidos, entonces comienzan a crecer en tamaño, después de alcanzar un cierto tamaño crítico se vuelven termodinámicamente estables, a este proceso se le llaman nucleación. La densidad de nucleación y el tamaño promedio de los núcleos depende de los parámetros de crecimiento como la energía de impacto de las especies, la temperatura, la difusión térmica, la topografía y la naturaleza química del sustrato entre otras. El crecimiento de los núcleos lleva a la formación de lo que se denomina islas, el siguiente paso es la coalescencia en el cual las islas comienzan a juntarse unas con otras y tienden a reducir el área de la superficie, esta tendencia a formar islas grandes se denomina aglomeración y se favorece con el aumento en la movilidad de las superficies adsorbidas, lo cual se logra por ejemplo con el aumento de la temperatura del sustrato. Islas grandes crecen juntas dejando canales y huecos en el sustrato y con el tiempo se pasa de una estructura tipo islas discontinuas a una estructura tipo red porosa [15]. El proceso de crecimiento puede entonces resumirse como un proceso de nucleación, difusión superficial de núcleos, formación de islas y su coalescencia para dar una estructura tipo red.

El proceso de nucleación en solución, como es el caso de *CBD*, se divide en dos categorías: Nucleación Homogénea, que corresponde al caso donde una fase sólida se forma en una solución homogénea (ver Figura 1.2), y Nucleación Heterogénea, debida a la presencia de una interfase sobre la cual se produce un crecimiento selectivo, (ver Figura 1.3). El depósito de películas delgadas pertenece principalmente a la segunda categoría.

La nucleación homogénea ocurre debido a fluctuaciones locales en la solución ya sea en la concentración, la temperatura u otras variables. La primera etapa de nucleación es la colisión entre iones o moléculas individuales para formar grupos de partículas que son termodinámicamente inestables en

cuanto a la redisolución, debido a las altas áreas superficiales y por consiguiente a la alta energía superficial, sin embargo, pueden ser estabilizadas cinéticamente a bajas temperaturas [16].

La nucleación heterogénea se presenta cuando los grupos de partículas subcríticas, o incluso iones individuales, pueden adsorberse sobre el sustrato. La energía requerida para formar una interfase entre un grupo de partículas y un sustrato sólido será menor que la requerida para la nucleación homogénea donde tal interfase no se presenta. Por consiguiente, la nucleación heterogénea es más favorable en términos energéticos que la nucleación homogénea y puede ocurrir cerca de las condiciones de equilibrio de saturación, comparada con el alto grado de sobresaturación que se requiere para la nucleación homogénea. Estos núcleos subcríticos pueden crecer ya sea por difusión superficial o por agrupación superficial de partículas más pequeñas presentes en la solución. Cabe anotar que los núcleos subcríticos en solución se convierten en supercríticos cuando se adsorben sobre el sustrato, como consecuencia del reducido contacto entre los núcleos y la solución, así como de la estabilización de los núcleos adsorbidos [16].

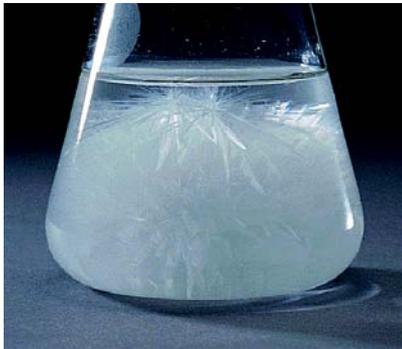


Figura 1.2. Nucleación homogénea

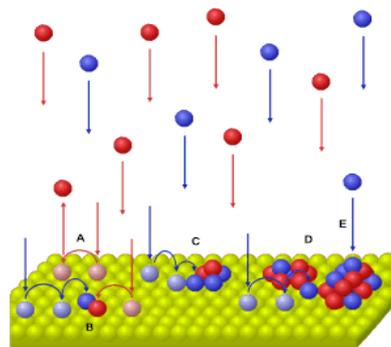


Figura 1.3. Nucleación Heterogénea

En resumen en el proceso *CBD* la formación de la película es el resultado de la competencia entre crecimiento heterogéneo y homogéneo. El crecimiento heterogéneo permite obtener la película compacta adherente al sustrato mientras que el homogéneo resulta de la precipitación en la solución. Esto indica que el crecimiento homogéneo causa una precipitación innecesaria y genera películas no adherentes al sustrato. Una alternativa para favorecer la nucleación heterogénea es una variante del *CBD* denominado *SILAR* por sus siglas en inglés (Successive ion layer absorption and reaction) y que fue reportado por primera vez por Y.F. Nicolau (1985) [17]. En este procedimiento las películas son obtenidas por inmersión sucesiva del sustrato en soluciones

catiónicas y aniónicas separadas y en agua para lavado entre cada inmersión. Cuando se lleva el sustrato a la primera solución este adsorbe iones ya sea en forma de un complejo, de un hidróxido o de iones hidratados, al pasar a la segunda solución los iones de ésta entran en contacto directamente con los iones previamente adsorbidos sobre el sustrato favoreciendo así la nucleación heterogénea, evitando la homogénea y generando una película adherente. Los principales requisitos para obtener una película delgada de buena calidad es la optimización de las condiciones de preparación como son: la concentración de los precursores, la naturaleza del agente complejante, el *pH* de la solución precursora, los tiempos que debe durar la adsorción, la reacción y el lavado, el número de ciclos a realizar y la temperatura de las soluciones [18].

1.1.3. Fundamentos del depósito por *SILAR*

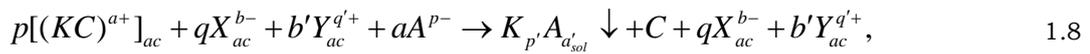
El *SILAR* está basado principalmente en la adsorción y reacción de iones separados en varias soluciones y el lavado entre cada inmersión con agua desionizada para evitar la precipitación homogénea en la solución. La adsorción es el proceso fundamental para el método *SILAR* y se entiende como la recopilación de una sustancia en la superficie de otra. Se espera adsorción cuando dos fases heterogéneas se ponen en contacto, algunos posibles sistemas de adsorción son: gas-sólido, líquido-sólido, y gas-líquido. En *SILAR* se presenta la adsorción líquido-líquido que es un proceso exotérmico. La adsorción es un fenómeno superficial posible debido a las fuerzas de atracción entre iones en solución y la superficie del sustrato, que pueden ser cohesivas, de Vander Waals o de atracción química. El proceso de adsorción se ve afectado por factores como la temperatura de la solución, la presión, la concentración, la naturaleza y el área del sustrato.

El proceso *SILAR* permite crecer películas de compuestos iónicos insolubles en agua o compuestos iónicos covalentes del tipo K_aA_p por reacción química heterogénea en la interfase sólido-solución entre cationes adsorbidos pK_a^+ y aniones aA_p^- siguiendo la reacción mostrada en la ecuación 1.7:

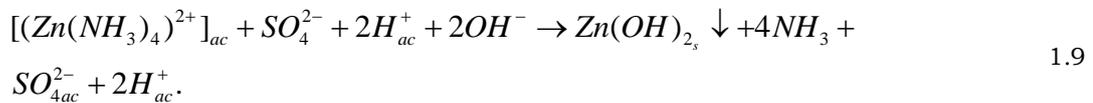


con: $ap = bq = b'q'$. Donde K representa los cationes por ejemplo el Zn^{+2} , p representa el número de cationes, a representa el valor numérico de carga en el catión, X es el precursor iónico o catiónico que tiene carga negativa como

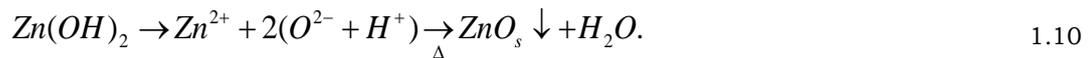
SO_4^{2-}, Cl^- etc, q representa el numero de X en el precursor catiónico y b el valor numérico de cargas en X , b' el numero de Y en la solución aniónica, q' el valor numérico de carga en Y , Y el ion que está unido al ion calcógeno, A representa el anión (O, S, Se, Te), a' el número de iones. A es el ion calcógeno. En presencia del agente complejante la reacción anterior queda escrita como se observa en la ecuación 1.8:



donde C es el agente complejante. Para el caso de depósito de ZnO usando amoniaco como agente complejante la ecuación 1.8 se escribe de la forma presentada en la ecuación 1.9:



Como el agua está a punto de ebullición se tiene que:



La Figura 1.4 representa las bases del crecimiento SILAR que consiste por lo general en 4 pasos que son: Adsorción, lavado I, reacción y lavado II.

Adsorción: En este primer paso del proceso *SILAR* los cationes presentes en la solución precursora que pueden estar en forma de iones complejos son adsorbidos en la superficie del sustrato y forman la doble capa eléctrica de Helmholtz. Esta capa está formada por una capa interna cargada positivamente que consiste de los cationes y otra externa cargada negativamente formada por los aniones.

Lavado (I): En este paso, el exceso de iones adsorbido pK_a^+ son lavados y sacados de la capa de difusión resultando en una doble capa eléctrica saturada.

Reacción: En este paso, los aniones de la solución precursora aniónica son introducidos al sistema generando la reacción en la superficie de las especies pK_a^+ con el precursor aniónico aA_p^- . Debido a la baja estabilidad del material $KpAa$ se forma una sustancia sólida en la interfase.

Lavado (II): Este es el último paso del proceso *SILAR*, en el se remueven de la capa de difusión las especies en exceso y las que no reaccionan (aA_p^-, X, Y)

así como el producto mismo de la reacción que está mal adherido y algunos subproductos que puedan presentarse.

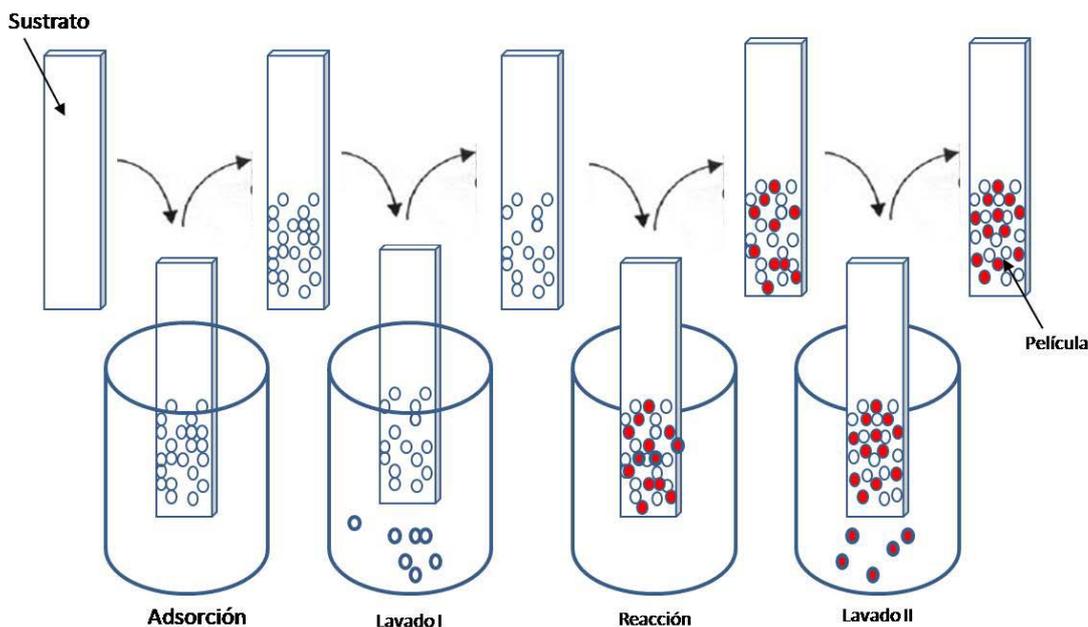


Figura 1.4. Esquema del procedimiento SILAR para el depósito de películas delgadas.

Por repetición de estos ciclos se crece una capa delgada del material $K_p A_a$. El máximo incremento en el espesor de la película por un ciclo de reacción es teóricamente una monocapa. Dividiendo la medida del espesor total de la capa por el número de ciclos de reacción, se puede determinar la velocidad de crecimiento para las condiciones dadas. Si la velocidad de crecimiento medida excede la constante de red del material, puede darse una precipitación homogénea en la solución. En la práctica sin embargo, el incremento del espesor es típicamente menor o mayor que una monocapa, por ello el proceso involucra una inmersión sucesiva del sustrato en la solución que contiene una sal soluble del catión del compuesto a crecer y en agua desionizada altamente pura después de cada inmersión. Los factores que afectan el fenómeno de crecimiento son: la calidad de la solución precursora, su pH , la concentración de los iones, el lavado individual y los tiempos de inmersión, además se ha demostrado que el tipo de agente complejante y el pretratamiento del sustrato también influyen en el crecimiento por SILAR [18].

Un ejemplo que puede servir para una mejor comprensión del proceso SILAR es el mecanismo de crecimiento del CdS , este se lleva a cabo empleando soluciones de $CdSO_4$ y Na_2S como baños de inmersión. El montaje experimental consiste principalmente de 4 beakers que contienen tanto las

soluciones precursora catiónica y aniónica como agua altamente purificada. Los beakers con los precursores y el agua de lavado son puestos alternadamente tal como se muestra en la Figura 1.4. Para el depósito del CdS se sumerge un sustrato bien lavado en la solución catiónica de $CdSO_4$ en la cual iones de Cd^{2+} y SO_4^{2-} son adsorbidos en la superficie del sustrato (Se descarta adsorción de $CdOH^+$). El sustrato es lavado en agua de intercambio iónico para remover iones de Cd^{2+} y SO_4^{2-} no adsorbidos y evitar la precipitación homogénea en la capa de difusión en la próxima inmersión en la solución de Na_2S . El tiempo de lavado debe ser determinado experimentalmente o calculado de tal forma que la actividad residual del Cd^{2+} en la capa de difusión $[Cd^{r2+}]$ sea menor que: $[Cd^{r2+}] < K_{so}[H^+]/K[HS^-]$ [13], donde K_{so} es el producto de solubilidad del CdS .

El sustrato es entonces sumergido en el precursor aniónico. Durante la inmersión en la solución de Na_2S , iones de HS^- , S^{2-} , OH^- y Na^+ difunden de la solución en la capa de difusión hacia la interfase sólido-solución hasta que su concentración en la solución iguale a la del baño. El tiempo de inmersión se calcula experimentalmente. Iones HS^- y S^{2-} entran a la capa Helmholtz externa, reaccionan con iones Cd^{2+} y forman monocapas de CdS . Seguidamente se hace un nuevo lavado en agua de intercambio para remover iones de Cd^{2+} , S^{2-} , material CdS no reaccionante y mal adherido y otros sub productos.

En el proceso *SILAR* para obtener ZnO se ha encontrado que el lavado intermedio en agua fría promueve la formación de hidróxidos de Zinc que pueden quedar adheridos en las películas [19], [20], por eso este proceso puede obviarse aunque se presentará precipitación homogénea en la solución precursora. Es importante determinar que es preferible, si tener precipitación homogénea o películas con exceso de hidróxidos de zinc que deban ser después removidos por medio de tratamiento térmico.

1.2. Conceptos relacionados con sensores de humedad

1.2.1. Humedad

Se denomina humedad ambiental a la cantidad de vapor de agua presente en el aire. Se puede expresar de forma absoluta o relativa mediante la

humedad absoluta, la humedad relativa o grado de humedad. La humedad absoluta es la cantidad de vapor de agua presente en el aire, se expresa en gramos de agua por kilogramo de aire seco (g/kg), gramos de agua por unidad de volumen (g/m^3) o como presión de vapor (Pa o KPa o $mmHg$). A mayor temperatura, mayor cantidad de vapor de agua se puede acumular en el aire. La humedad relativa es la humedad que contiene una masa de aire, en relación con la máxima humedad absoluta que podría admitir sin producirse condensación, conservando las mismas condiciones de temperatura y presión atmosférica. Esta es la forma más habitual de expresar la humedad ambiental, se expresa en tanto por ciento como indica la ecuación 1.11:

$$HR = \frac{P(H_2O)}{P^*_{(H_2O)}} \times 100\%, \quad 1.11$$

donde: $P(H_2O)$ es la presión parcial de vapor de agua en la mezcla de aire; $P^*(H_2O)$ es la presión de saturación de vapor de agua a la temperatura de la mezcla de aire y HR es la humedad relativa.

1.2.2. Sensores de Humedad

La humedad juega un rol en todos los procesos industriales, el solo hecho de que la atmósfera contenga humedad hace que, por lo menos, se estudie su efecto en el almacenamiento y operación de los distintos productos y dispositivos. La medición de la humedad es un proceso analítico en el cual el sensor debe estar en contacto con el ambiente a sensar a diferencia de los sensores de presión y temperatura que invariablemente se encuentran aislados del proceso por protecciones conductoras del calor o diafragmas respectivamente.

Los semiconductores de óxidos metálicos usados como sensores se basan en la dependencia de sus propiedades eléctricas con la concentración ya sea del gas o de la humedad del ambiente. El cambio en su resistencia eléctrica se basa en dos tipos de procesos, el primero involucra la conducción del volumen y el segundo envuelve un fenómeno de superficie. Los sensores de humedad necesitan adsorber el agua del ambiente para realizar el proceso de sensado, la adsorción del vapor de agua o humedad es totalmente responsable de los cambios en la conductividad, este principio es empleado para la medida de la humedad en sensores tipo resistivos, los cuales pueden subdividirse en

iónicos y electrónicos dependiendo de su mecanismo de conducción. El cambio en la impedancia de los poros cerámicos a diferentes valores de ambientes de humedad está relacionado con el mecanismo de adsorción de agua en la superficie del óxido [21, 22, 23, 24, 25]. A bajas humedades, la conducción se debe al ión hidrógeno moviéndose entre iones hidroxilos en la primera capa del agua quimisorbida mientras a altas humedades los iones hidrogeno se mueven entre moléculas fisisorbidas por el mecanismo de reacción en cadena Grotthuss [21]. Esto implica que la morfología de los elementos sensores influencia el vapor de agua adsorbido y desorbido, de tal manera que la condensación del vapor de agua ocurre como resultado de la acción capilar, el comportamiento de esta condensación es una función del tamaño de los poros y su distribución. Es por tanto necesario conocer el mecanismo de adsorción de agua para entender la forma en que funcionan los sensores de humedad basados en el principio de adsorción.

1.2.3. Mecanismo de Adsorción de agua

La adsorción es un fenómeno físico que se define como la acumulación de una sustancia o material en la interfase entre la superficie de un sólido y la solución que lo rodea. Ésta adsorción depende fuertemente de las condiciones de la solución, como son el *pH*, la fuerza iónica o de la presencia de iones que puedan competir por los puntos de coordinación, depende también del área superficial específica que es la cantidad de área reactiva disponible para la adsorción de moléculas por unidad de peso del material.

El fenómeno de adsorción de humedad en la superficie de *ZnO* puede entenderse como sigue: La adsorción es el proceso en el cual las moléculas de gas o moléculas de algunos líquidos se acumulan en la superficie del óxido. Si el material sensor es poroso esto proveerá mas superficie de adsorción, resultando en mayor sensibilidad. La superficie asociada con el oxido seco es caracterizado por la presencia de pocos iones metálicos de coordinación. El primer paso en la adsorción de agua es la coordinación de moléculas de agua con iones metálicos no saturados y el paso siguiente es la quimisorción disociativa la cual resulta en una superficie hidroxilada [26]. En general la conducción se debe a la protonación y deprotonación de la superficie hidroxilada y puede entenderse por la Figura 1.5 a, b y c.

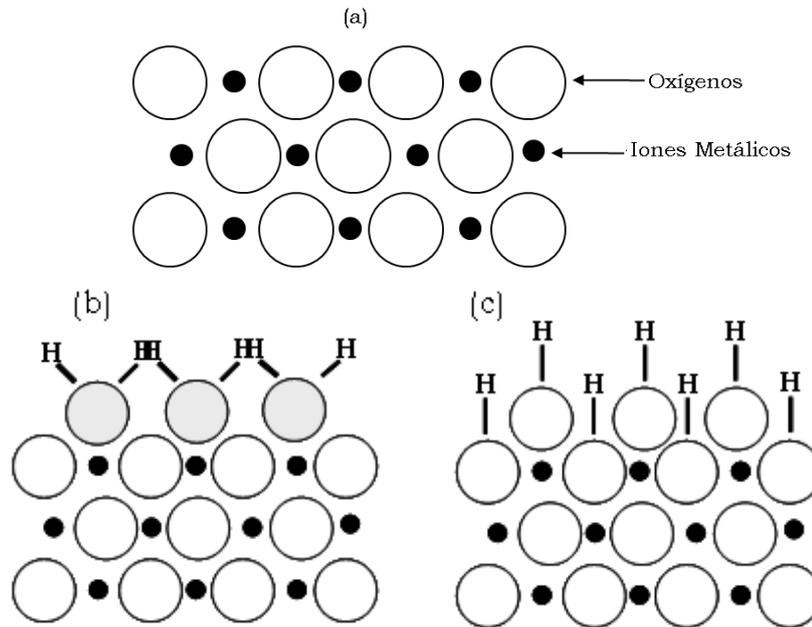


Figura 1.5. (a) Superficie asociada con el óxido seco. (b) Coordinación de moléculas de agua con iones metálicos no saturados. (c) Quimisorción disociativa la cual resulta en una superficie hidroxilada.

Los óxidos metálicos pueden presentar dos tipos de carga, una carga permanente o constante, y/o bien una carga variable en función del pH . La primera proviene de los defectos o de las sustituciones isomórficas en la red cristalina del material, mientras que la segunda es debida a la ionización de grupos funcionales contenidos ó adsorbidos en su superficie y es la de interés para el proceso de adsorción de agua.

Concretamente, al entrar en contacto con una solución acuosa, la superficie de un óxido metálico se comporta como un ácido de Lewis ya que el número de coordinación del metal en la superficie del sólido es menor que la del metal en la matriz del mismo. Esto facilita la adsorción de moléculas de agua, que posteriormente se disociarán creando una superficie hidroxilada a través de la formación de un enlace químico entre los grupos hidroxilo y el catión del óxido, como se puede observar en la Figura 1.5. Para la mayoría de óxidos, esta quimisorción disociativa parece ser el proceso energéticamente favorecido.

1.3. Conceptos relacionados con la caracterización

1.3.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X se producen cuando un haz monocromático de rayos X interactúa con una sustancia cristalina. La dispersión coherente producida del haz de rayos X por parte de la materia y la interferencia constructiva de las ondas que están en fase produce la difracción de rayos X. El difractograma obtenido de una muestra policristalina permite identificar las fases cristalinas tanto en su aspecto cualitativo como en el cuantitativo. Esta técnica permite hacer estudios de polimorfismo, transiciones de fase, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase y permite además dilucidar estructuras cristalinas de nuevos materiales [27].

La forma de los picos contiene valiosa información, particularmente el ancho del pico es una medida de la amplitud de las oscilaciones térmicas de los átomos en sus sitios de red regulares. Puede ser una medida de la concentración de impurezas y vacancias y aún de la deformación plástica. La conocida fórmula de Scherrer, ecuación 1.12 explica el ensanchamiento del pico en términos de la divergencia del haz incidente que hace posible satisfacer la condición de Bragg para planos de difracción no adyacentes, una vez que el efecto del instrumento se ha corregido, el tamaño del cristalito (t), se calcula fácilmente como una función del ancho del pico especificado a la altura media (β), la posición del pico (θ) y la longitud de onda (λ).

$$t = \frac{0,9\lambda}{\beta_t \cos \theta}. \quad 1.12$$

Se debe tener en cuenta el ancho instrumental β_o , de tal forma que el ancho total β_t esta dado como indica la ecuación 1.13:

$$\beta_t = \sqrt{\beta^2 - \beta_o^2}. \quad 1.13$$

El método basado en la formula de Scherrer's es válido únicamente cuando el material difractado es libre de esfuerzos. En estos casos donde ambos estres y tamaño de partículas llevan a ensanchamiento del pico de difracción se debe buscar un método más efectivo para separar las

contribuciones. El método más común de análisis de estrés y tamaño utiliza el hecho de que el ensanchamiento de las dos fuentes tiene diferentes relaciones angulares. El ensanchamiento por el tamaño se describe como $1/\cos(\theta)$ mientras el debido al stress sigue la relación $\tan(\theta)$, el instrumento también contribuye al ensanchamiento. La expresión cuando se tienen en cuenta las deformaciones además del tamaño del cristalito y el ancho instrumental está dada en la ecuación 1.14:

$$\beta_i^2 = \left(\frac{0,9\lambda}{t \cos \theta} \right)^2 + 4\varepsilon \tan \theta + \beta_o^2, \quad 1.14$$

donde ε es la deformación.

También puede obtenerse de los espectros de difracción el coeficiente de textura (T_c) de las películas mediante la expresión [28]:

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{(hkl)}^0}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_{(hkl)} / I_{(hkl)}^0}, \quad 1.15$$

donde, $I(hkl)$ es la intensidad relativa medida del plano (hkl) , $I^0(hkl)$ es la intensidad estándar tomada de los datos JCPDS de los diferentes planos y N es el número de planos presentes en el espectro,

1.3.2. Microscopía electrónica de Barrido SEM

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) emplea electrones en lugar de luz para formar una imagen. Este escanea la muestra con un haz de electrones de alta energía, los electrones interactúan con átomos de la muestra produciendo señales que contiene información acerca de la superficie de la misma y su composición. Es posible un amplio rango de amplificaciones que van desde 10 veces hasta 500.000 veces, dependiendo de las especificaciones del equipo. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras, por tanto la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de

potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible con el fin de tener una mejor resolución. Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen varias interacciones entre los electrones del haz y los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones retrodispersados como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "Chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir además rayos X, electrones Auger, etc. Los electrones más comunes son los secundarios y es con estos que se hacen la mayoría de las imágenes de los microscopios de barrido.

1.3.3. Microscopía Raman

La microscopia Raman es una técnica espectroscópica usada para estudiar vibraciones, rotaciones y otros modos de baja frecuencia en un sistema. Es una técnica adecuada para estudiar minerales, materiales polímeros, materiales cerámicos, células y proteínas. Se basa en la dispersión inelástica o la dispersión Raman que experimenta una muestra cuando sobre ella incide una luz monocromática usualmente un laser en la región visible, infrarroja cercana o ultravioleta cercana. La luz láser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, resultando en un desplazamiento de la energía de los fotones laser. Este corrimiento de la energía da información acerca de los modos fonónicos en el sistema. Los espectros Raman pueden ser colectados de un volumen muy pequeño (<1 μm en diámetro), estos espectros permiten la identificación de las especies presente en ese volumen, teniendo en cuenta que el agua en general no interfiere con el análisis. El efecto Raman ocurre cuando la luz incide sobre la molécula e interactúa con la nube de

electrones y los enlaces de esas moléculas, el fonón incidente excita la molécula dentro de un estado virtual y esta relaja dentro de un estado excitado vibracional. Existen dos series de líneas alrededor de esta transición vibracional central, las cuales corresponden a las transiciones rotacionales complementarias, estas son la línea Stokes y la línea anti-stokes, la línea anti-Stokes corresponde a la relajación rotacional mientras la línea Stokes corresponde a la excitación rotacional. Cuando los fotones interactúan con una molécula, una parte de su energía se puede convertir en varios modos de vibración de la molécula, la luz dispersada pierde energía equivalente a la energía dada a las vibraciones moleculares (efecto Raman Stokes). Si la molécula se encontraba inicialmente en un estado rotacional o vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la incidente (efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del estado inicial. Como normalmente la población de los estados excitados es mucho menor que la del estado básico, la dispersión Raman Stokes es mucho más intensa que la dispersión anti-Stokes. Para que la molécula exhiba el efecto Raman se requiere un cambio en el potencial de polarización de la molécula con respecto a la coordenada vibracional. La cantidad de carga polarizable determinará la intensidad de la dispersión Raman mientras que el desplazamiento Raman es igual al nivel de vibración que esté involucrado [29]. Los espectros obtenidos están dados como intensidad de la dispersión Raman (unidades arbitrarias) versus número de onda (desplazamiento Raman en cm^{-1}).

Ya que los espectros Raman permiten encontrar los modos vibracionales de una molécula es importante conocer cuáles de esos modos son posibles en un material. Para el ZnO que es el material en estudio en este trabajo se sabe que posee estructura wurzita hexagonal con cuatro átomos por celda unitaria y pertenece al grupo espacial $C4(6v)(P63mc)$. Basados en la teoría de grupos, se pueden esperar teóricamente modos fonones ópticos así: uno A_1 , uno E_1 , dos E_2 y dos B_1 [30]. Los modos fonónicos simétricos A_1 y E_1 son tanto Raman como infrarrojo activos. El modo E_2 es únicamente Raman activo y el modo B_1 silencioso (Prohibido tanto para Raman como para Infrarrojo). Las características polares de los modos vibracionales A_1 y E_1 llevan a un desdoblamiento en modos ópticos longitudinal (LO) y transversal (TO).

Teniendo en cuenta lo anterior hay varios modos posibles para ZnO y han sido reportados en la literatura, estos se resumen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Asignación de los diferentes modos vibracionales para el ZnO

| Modos | cm ⁻¹ | Características | Ref |
|-----------------------------------|------------------|--|--------------|
| $E_2(\text{low})$ | 100 | Modo bajo no polar | [30] |
| E_2M | 332- 334 | Modo de segundo orden debido a procesos multifononicos | [31,32] |
| $A_1(\text{TO})$ | 378-383 | Modo transversal de segundo orden con simetría A_1 | [30,31] |
| $E_1(\text{TO})$ | 407-410 | Modo transversal de primer orden | [29,33] |
| $E_2(\text{high})$ | 437 | Fonon óptico no polar | [30,31] |
| $E_1(\text{LO})$ | 580-584 | Modo Longitudinal con simetría E_1 | [29,31] |
| $A_1(\text{LO})$ | 550 | Modo Longitudinal con simetría A_1 . Modo fonónico superficial. | [29] [34] |
| 2TO | 983 | Modo de segundo orden | [35] |
| $A_1, E_1, (\text{acous. Comb.})$ | 1100 | Modo de segundo orden que corresponde a una combinación acústica de los modos $A_1(\text{LO})$ y $E_2(\text{low})$. | [29, 31] |
| $A_1(2\text{LO})$ | 1154 | Modo de segundo orden asociado a un modo longitudinal | [30,31] |

El modo $E_2(\text{low})$ está asociado con la vibración de la subred de Zn , mientras que el $E_2(\text{high})$ involucra únicamente átomos de oxígeno [36]. Se conoce que el modo $E_2(\text{high})$ puede exhibir una gran variación de frecuencia cuando las masas isotópicas de los átomos constituyentes de ZnO cambian o cuando se presenta una distribución homogénea de impurezas [37], esta además asociado a estrés compresivo en películas. El modo $E_1(\text{LO})$ está asociado a vacancias de oxígeno y a zinc intersticial. En 550 cm⁻¹ se presenta un modo $A_1(\text{LO})$ si la configuración empleada lo permite, pero también puede deberse a un modo fonónico superficial [38]. Hay una gran controversia

respecto al pico ancho que generalmente se presenta entre 500 y 600 y que incluye modos en 550 y en 580 cm^{-1} , que pueden deberse a $A_1(LO)$ y $E_1(LO)$ respectivamente [39] ó a una combinación de un modo fonónico superficial y el modo $E_1(LO)$, también se ha asociado con una combinación de los modos $E_1(LO)$ y un modo vibracional local de Nitrógeno (LVM) [34].

1.3.4. Espectroscopía de Absorción

La absorción está asociada con la transición electrónica en un semiconductor desde estados en la banda de valencia (BV) llena a estados en la banda de conducción (BC) vacía. La energía de la brecha prohibida (E_g) es entonces la diferencia entre el tope de la banda de valencia y el piso de la banda de conducción en el espacio de momentos. La brecha prohibida puede ser de dos tipos directa e indirecta. En la brecha directa la BC mínima yace en el mismo valor de k ($k=0$) del máximo de la BV . En el caso de brecha indirecta, el máximo de la BV ocupado no es el mismo valor de k del mínimo de la BC . Los electrones de la BV son excitados por fotones que tienen energía mayor o igual que E_g del semiconductor.

Se distinguen dos regiones en el espectro de absorción conocidas como: a) cola débil de absorción originada por defectos e impurezas a partir de la cual se puede obtener el valor del parámetro de desorden E_0 y b) región borde de banda, de esta región se puede calcular E_g del material.

Tauc et al [40] y Mott [41] derivaron independientemente una ecuación para la determinación de E_g , dada en la ecuación 1.16:

$$\alpha h\omega = B(h\omega - E_g)^m, \quad 1.16$$

donde $m=1/2$ para una transición directa permitida, $m=3/2$ para una transición directa prohibida, $m=2$ para una transición indirecta permitida y $m=3$ para una transición indirecta prohibida. B es una constante, α es el coeficiente de absorción y $h\omega$ es la energía incidente.

El valor de E_g se obtiene al correlacionar la cantidad $(\alpha h\omega)^{1/m}$ vs $h\omega$ y extrapolar la parte lineal hasta su intersección con el eje de energía.

El coeficiente de absorción puede calcularse mediante la ecuación 1.17:

$$\alpha = 2,303 \frac{A}{d}, \quad 1.17$$

donde d es el espesor de la película y A es la absorbancia que puede obtenerse directamente de la medida de absorbancia tomada en el espectrofotómetro o en su defecto del valor de la transmitancia medido así:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{y como} \quad T = \frac{I}{I_0} \quad \text{se tiene:}$$

$$A = 2 - \log(\%T) \quad 1.18$$

Es posible hallar el valor de E_g sin conocer el coeficiente de absorción, esto en el caso de no conocer el espesor de las películas, reemplazando en la ecuación 1.16 el valor de α dado por la ecuación 1.17 de tal forma que se obtiene:

$$\frac{2,303A}{d} h\omega = B(h\omega - E_g)^m. \quad 1.19$$

Si se agrupan las constantes 2.303, d y B en una sola constante K se tiene:

$$Ah\omega = K(h\omega - E_g)^m, \quad 1.20$$

que involucra a la absorbancia directamente y no al coeficiente de absorción. En este caso la correlación se hace entre $(Ah\omega)^{1/m}$ vs $h\omega$ de igual forma se extrapola la parte lineal hasta su intersección con el eje de energía.

En principio no debería haber absorción por debajo de E_g , pero en la práctica justo debajo de E_g el coeficiente de absorción comienza a aumentar lentamente a medida que aumenta la energía del fotón. Urbach [42] propuso una variación exponencial de la forma mostrada en la ecuación 1.21.

$$\alpha = \alpha_0 \exp[h\omega / E_0], \quad 1.21$$

donde α_0 es una constante y E_0 es un parámetro empírico.

Algún defecto o desorden en el sistema lleva a la aparición de niveles de energía localizado dentro de la brecha de energía prohibida. Este es el famoso efecto de cola de banda o “*band tailing*” [43]. En materiales cristalinos singulares con muy baja concentración de defectos el único desorden presente a temperatura ambiente es el desorden térmico, entonces el valor de E_0 es de

26 meV (igual a $k_B T$, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta). Pero en sistemas altamente desordenados E_0 describe el ancho de los estados localizados. El ensanchamiento de E_0 indica un incremento en los estados de defectos del sistema y está relacionado además con la concentración de impurezas [44].

E_0 puede estimarse del recíproco de la pendiente obtenida al ajustar la parte lineal de la curva $\ln(A)$ vs. $h\omega$ (justo debajo de E_g), o en su defecto de $\ln(A)$ vs. $h\omega$, de acuerdo a la ecuación 1.22 obtenida al reemplazar la ecuación 1.17 en la ecuación 1.21:

$$\ln(A) = \ln(A_0) + \frac{h\omega}{E_0} \quad 1.22$$

1.3.5. Resistencia Eléctrica

El comportamiento en general de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para un material semiconductor se muestra en la Figura 1.6. La relación entre la resistencia eléctrica (R) y la temperatura (T), generalmente viene dada por la expresión de la ecuación 1.23:

$$R = R_0 e^{E_a/k_B T}, \quad 1.23$$

donde E_a , se denomina la energía de activación y corresponde a la energía necesaria para activar térmicamente los portadores de carga del material, K_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y R_0 , es una constante que se puede considerar independiente de la temperatura (aproximadamente). A la ecuación 1.23, se le conoce comúnmente como un comportamiento tipo Arrhenius, tomando logaritmo natural a ambos lados se tiene:

$$\ln R = \ln R_0 + E_a / k_B T. \quad 1.24$$

La pendiente de la línea obtenida al graficar el $\ln(R)$ versus $1/T$ da el término E_a/k_B de la ecuación 1.24, que permite evaluar la energía de activación del transporte electrónico del material semiconductor.

Se dice que un semiconductor intrínseco, es aquel que posee un número igual de portadores tipo n a un número de portadores tipo p , es decir, no existen niveles intermedios energéticos entre la banda de valencia y la banda

de conducción de tal forma que todos los portadores de carga son generados térmicamente y son iguales. Para un material intrínseco se puede considerar que la $E_a = E_g/2$. Por otra parte, existen materiales semiconductores extrínsecos los cuales poseen un número diferente entre los portadores de carga tipo n y los portadores de carga tipo p .

El método de las cuatro puntas de Van der Pauw, es un procedimiento diseñado alrededor de 1958, descrito por L. J. Van der Pauw [45] para medir la resistividad eléctrica de materiales Ohmicos, de tal manera que la geometría de contactos de la muestra, permitiera despreocupar la distancia entre estos y el área de la muestra no afectara en general el resultado. Van der Pauw, inicia planteando el problema de medir la resistencia eléctrica de un material con forma de plano semi-infinito con contactos P , Q , R y S a lo largo de sus fronteras, espaciados por distancias a , b y c respectivamente, tal como se muestra en la Figura 1.7. Encuentra una expresión para hallar la Resistividad de la muestra dada como:

$$e^{-\frac{\pi d R_{PQ,RS}}{\rho}} + e^{-\frac{\pi d R_{QR,SP}}{\rho}} = 1. \quad 1.25$$

donde $R_{PQ,RS}$ y $R_{QR,SP}$ son las resistencias eléctricas medidas entre los diferentes puntos, ρ es la resistividad de la película y d el espesor de la película.

La cual puede describirse de acuerdo a 1.26 y resolverse numéricamente.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{PQ,RS} + R_{QR,SP})}{2} f \left(\frac{R_{PQRS}}{R_{QR,SP}} \right), \quad 1.26$$

donde f , se conoce normalmente como el factor de simetría, el cual está directamente relacionado con la geometría de la muestra, homogeneidad de la misma y sus valores son superiores a 0.7. Van der Pauw, demostró que la ecuación 1.25 es válida de forma general para otras geometrías sobre la periferia del material como las observadas en la Figura 1.8.

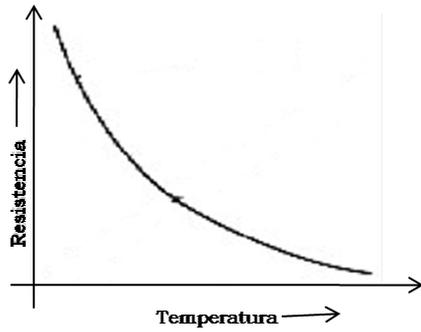


Figura 1.6. Comportamiento eléctrico generalizado de materiales semiconductores en función de la temperatura

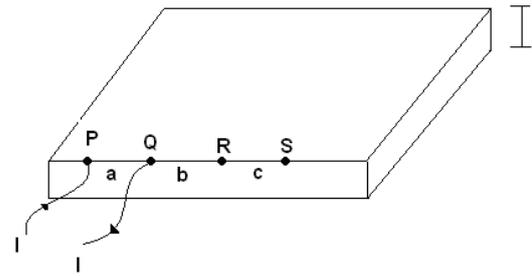


Figura 1.7. Geometría sugerida por van der Pauw, para hallar el valor de la resistividad eléctrica.

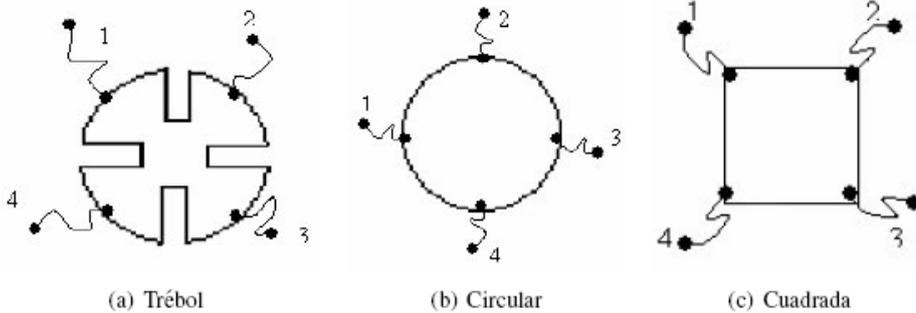


Figura 1.8. Geometrías de los contactos eléctricos sugeridas por van der Pauw, para realizar medidas de la resistividad.

1.4. Bibliografía

- [1] K. W. Whitten, K. D. Gailey, R. E. Davis. Química General. Tercera Edición. McGraw Hill. (1992).
- [2] T. Saeed I, P. O'Brien. Thin Solid Films 271 (1995) 35-38.
- [3] H. Ma Zhang, D. X. Yang. Materials Letters. 58: (2003) 5 - 9.
- [4] F. Trojánek, R. Cingolani, D. Cannoletta, D. Mikes, P. Nemeč, E. Uhlírová, J. Rohovec, P. Malý. Journal of Crystal Growth. 209: (2000) 695 - 700.
- [5] P. Nemeč, D. Mikes, J. Rohovec, E. Uhlírová, F. Trojánek, P. Malý, Materials Science & Engineering: B. 69-70: (2000) 500 - 504.
- [6] S. Gorer, G. Hodes. Journal of Physical Chemistry. 98: (1994) 5338 - 5346.
- [7] M. F. Jerukovsda, M. Ristov, A. Andonovski. Thin Solid Films 299 (1977) 149-151.

-
- [8] S. Wang, K. Li, R. Zhai, H. Wang, Y. Hou, H. Yan. *Materials Chemistry and Physics* 91 (2005) 298–300.
- [9] B. Mokili, Y. Charreire, R. Cortes, D. Lincot, *Thin Solid Films* 288 (1996) 21.
- [10] A. Kylner, R. Rockett, L. Stoit, *Solid State Phenomena* 51 (1996) 533.
- [11] L.G. Sellen, A.F. Martell, *Stability Constants, Supplement No. 1, Special Publication 25*, The Chemical Society, London, (1971).
- [12] C. D. Lokhande, A. Ennaoui, P. S. Patil, M. Giersig, M. Muller, K. Diesner, H. Tributsch. *Thin Solid Films* 330 (1998) 70-75.
- [13] C. Gumus, C. Ulutas, R. Esen, O. M. Ozkendir, Y. Ufuktepe. *Thin Solid Films* 492 (2005) 1 – 5.
- [14] C. Gumus, C. Ulutas, Y. Ufuktepe. *Optical Materials* 29 (2007) 1183–1187.
- [15] K. Wasa, S. Hayakawa. *Handobook of Sputter deposition technology. Principles, technology and applications*. Noyes Publications. Westwood, New Yersey, U.S.A. 1992.
- [16] G. Hodes. *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*. Marcel Dekker Incorporated. (2002).
- [17] Y.F. Nnicolau. *Appl. Surf. Sci.* 22/23 (1985) 106.
- [18] H M Pathan and C. D Lokhande. *Indian Academy of Sciences. Bull. Mater. Sci.*, Vol. 27, No. 2, April (2004) 85–111.
- [19] X. D. Gao, X. M. Li, W. D. Yu. *Applied Surface Science* 229 (2004) 275–281.
- [20] X. D. Gao, X. M. Li, W. D. Yu. *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 3830–3834.
- [21] B. M. Kulwicki, *Humidity sensors*, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 697–708.
- [22] Z. Chen, C. Lu, *Humidity sensors: a review of materials and mechanism*, *Sens. Lett.* (2005) 274–295.
- [23] B. C. Yadav, R. Srivastava, C. D. Dwivedi. *Synth. React. Inorg. Met. Org Nano-Met. Chem.* 37 (2007) 1–7.
- [24] E. Traversa, *Sens. Actuators B* 23 (1995) 135–156.
- [25] H. Anderson, G. A. Parks. *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 3362–3368.
- [26] W. Stumm. “*Chemistry of the Solid-Water Interfase: processes at the mineral-water and particle-water interfase in natural systems*”. Wiley. (1992) 428.

- [27] C. E. Krill and R. Birringer, Measuring Grain Sizes in Nanocrystalline Materials, submitted to Journal of Materials Research.
- [28] C. S. Barret, T. B. Massalski, Structure of Metals, Pergamon Press, Oxford, (1980).
- [29] D. J. Gardiner. (1989). Practical Raman spectroscopy. Springer-Verlag. ISBN 978-0387502540.
- [30] T. C. Damen, S. P. S. Porto, B. Tell. Phys. Rev. 142 (1966) 570.
- [31] L. Liao, D. H. Liu, C. Li, J. C. Li, C. Liu, Q. Fu. M. S. Ye. Applied Surface Science 240 (2005) 175-179.
- [32] J. M. Calleja, M. Cardona, Phys. Chem. Soc. 125 (2003) 4430
- [33] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, S. P. S. Porto, Phys. Rev. 181 (1969) 1351.
- [34] Y. F. Mei, G. G. Siu, K. Y. Fu Ricky, K. Paul. Z. M. Li Chu, Z. K. Tang. Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 2973-2977.
- [35] J. Serrano, A. H. Romero, F.J. Manjuón, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, Phys. Rev. B, 69 (2004) 094306.
- [36] S. K. Sharman. Solid State Phenom. 55 (1997) 32.
- [37] J. Serrano, F. J. Manjuón, A. H. Romero, F. Widulle, P. Lauck, M. Cardona. Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 055510.
- [38] H. Ibach. Phys. Rev: Lett. 24 (1970) 1416.
- [39] G. J. Exarhos, S. K. Sharma, Thin Solid Films 270 (1995) 27.
- [40] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Stat. Sol. 15 (1966) 627.
- [41] N. F. Mott, E. A. Davis. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford, (1979).
- [42] F. Urbach. Phys Rev 92: (1953) 1324.
- [43] J. Pancove. Optical processes in semiconductors. New Jersey: Prentice-Hall, Englewood Cliffs; (1979).
- [44] J. I. Pancove. Phys Rev A 140: (1965) 2059.
- [45] L. J. Van der Pauw. Philips Research Reports, 13 (1958) 1-9.

Capítulo 2

2. Antecedentes de las películas de ZnO y ZnMnO

2.1. Generalidades y aplicaciones del ZnO y del ZnMnO

El *ZnO* es un semiconductor tipo II-VI con una brecha de energía prohibida o gap directo de 3,4 eV. Posee una estructura cristalina hexagonal similar a la wurzite (Figura 2.1a) donde cada átomo de *Zn* se encuentra rodeado por 4 átomos de oxígeno (Figura 2.1b), (coordinación tetraédrica), la Figura 2.1c muestra la celda unitaria, cuyos parámetros de celda son $a = 3.25 \text{ \AA}$ y $c = 5.21 \text{ \AA}$ respectivamente. Desde el punto de vista de su estructura electrónica, hay que notar que los niveles de las bandas de valencia y de conducción alrededor de la brecha prohibida están formados mayoritariamente por orbitales $2p$ del *O* y $4s$ del *Zn* respectivamente. El *ZnO* suele ser un semiconductor y sus propiedades cambian debido a la existencia de defectos donores de electrones como son los sitios intersticiales del *Zn*, vacancias de oxígeno, ó impurezas de Hidrógeno. Todos estos defectos introducen en la brecha prohibida niveles de energía cercanos a la banda de conducción, por lo que resultan fácilmente ionizables, aumentando de esta manera la conductividad del *ZnO*. Es un material importante para dispositivos opto electrónicos que se usan en la región violeta y azul por su brecha de energía ancha y su alta energía de excitón ligado (60 meV).

El *ZnO* tanto en bloque y en polvo como en películas delgadas ha sido ampliamente estudiado debido a la combinación única de sus propiedades como: no toxicidad, buenas propiedades eléctricas, transparencia en el rango

visible, dureza, comportamiento óptico y piezoeléctrico, estabilidad electroquímica, abundancia en la naturaleza, banda prohibida directa, y su bajo costo.

Los materiales basados en *ZnO* presentan múltiples aplicaciones. Han sido usados por ejemplo en celdas solares [1], fotodetectores [2], dispositivos emisores de luz [3], elementos sensores de gas [4], sensores de humedad [5, 6, 7, 8], guías superficiales de onda acústica [9], cristales fotónicos [10], electrodos transparentes [1], materiales luminiscente [11], transductores electroacústicos [12], electrofotografía [13], espejos de calor [14] y semiconductores magnéticamente diluidos [15] entre otras.

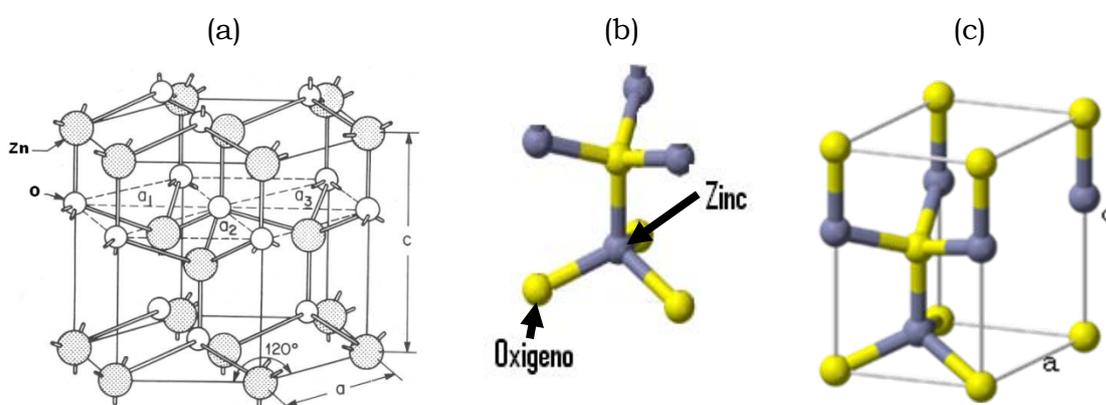


Figura 2.1. Estructura cristalina del ZnO a) Estructura hexagonal b) Coordinación tetraédrica c) Celda unitaria.

Se han empleado varios métodos para preparar películas de *ZnO* tanto por tecnologías de depósito físico como químico, por ejemplo: deposición química en fase vapor de compuesto metal orgánicos (*MOCVD*) (Metal-organic chemical vapor deposition) [16], rociado pirolítico (spray pyrolysis)[17], electrodeposición epitaxial [18], pulverización catódica (magnetron sputtering) [19], depósito por láser pulsado (PLD) (pulsed laser deposition) [20], epitaxia de haces moleculares (MBE) (Molecular Beam Epitaxy) [21], depósito químico en fase vapor (CVD) (Chemical Vapor Deposition) [22], sol-gel [23] y baño de depósito sin electrodo (electroless bath deposition) [24]. En cuanto a la morfología se han publicado numerosos estudios los cuales incluyen: agujas y barras [25, 26], tubos y torres [27, 28], prismas huecos [29], flores y estrellas [30, 31, 32, 33], hélices, correas y resortes [34, 35], etc.

Desde el punto de vista funcional presenta como ventajas sus propiedades piezoeléctricas, el ser transparente en el rango visible, y la posibilidad de

sintonizar su energía de la brecha prohibida o su conductividad mediante impurificaciones adecuadas. Por lo tanto el *ZnO* impurificado con metales de transición posee un enorme potencial como material multifuncional para la construcción de dispositivos que combinen propiedades magnéticas, ópticas, electromecánicas y semiconductoras. Aunque se han impurificado monocristales y películas para aumentar sus propiedades con elementos de los grupos Ia, Li [36], y IIIb a VIIb, como *Ga* [37], *In* [38], [39], *N* (40), *Al* [41, 42], *Sn* [43], *P* [44], etc, la impurificación no se ha hecho con elementos de transición de los grupos Ib, IIb, y VIIa, probablemente debido a la incompatibilidad en la afinidad electrónica o la diferencia del radio iónico respecto al zinc.

Dentro de estos materiales impurificados se encuentran los semiconductores magnéticamente diluidos (*DMS*) que son materiales semiconductores formados por el reemplazo aleatorio de alguno de los cationes en el compuesto semiconductor por iones metálicos de transición de características paramagnéticas [45]. En años recientes los *DMS* han sido atractivos como materiales que combinan tanto el spin como las propiedades de transporte de carga. En especial los semiconductores dopados con *Mn* de banda ancha como el $(Ga_{1-x}Mn_x)N$ y $(Zn_{1-x}Mn_x)O$ han llamado la atención por la predicción teórica de ferromagnetismo a temperatura ambiente [46] lo cual promete avances en aplicaciones concernientes con materiales spintrónicos. Entre ellos el $(Zn_{1-x}Mn_x)O$ tiene un interés particular debido a las múltiples ventajas sobre el *GaN* como por ejemplo su alta energía del excitón ligado que permite la recombinación excitónica aun por encima de la temperatura ambiente [47, 48].

El límite de solubilidad del *Mn* en el *ZnO*, en condiciones de equilibrio es de aproximadamente 13% [49], aunque este límite puede ser mayor si se utilizan métodos de fabricación fuera del equilibrio. Por técnicas como *PLD* y *MBE* se han reportado solubilidades de hasta 35%. El interés en el estudio de este material ha sido estimulado por los siguientes factores [50]: exhibe una fuerte interacción entre los portadores móviles y los iones magnéticos localizados, es transparente en la región visible debido a su alta energía de la brecha prohibida y por ello hace factible su utilización en la fabricación de magnetos transparentes, es además un candidato prometedor en dispositivos

láser ultravioleta haciendo posible el híbrido entre propiedades magnéticas y ópticas en un solo compuesto.

La dificultad en la obtención de materiales basados en ZnO tipo *p* se debe a los puntos de defectos nativos en el ZnO. Se han propuesto métodos teóricos y experimentales de codopaje [51, 52] y monodopaje [53, 54, 55, 56], sin embargo a pesar de los muchos intentos aun falta lograr conductividad tipo *p* en materiales basados en ZnO. Recientemente se han reportado algunos estudios [57, 58] en implantación de iones en materiales tipo *p*, los cuales estimulan el interés en la incorporación de Mn en ZnO para lograr ferromagnetismo a temperatura ambiente. Sin embargo no se tiene ningún estudio a este respecto hasta ahora.

En lo que concierne al ZnO:Mn los resultados experimentales disponibles son controversiales y se necesitan técnicas adicionales para estudiar de manera más profunda su calidad estructural. La espectroscopia Raman entre otras técnicas ofrece una herramienta no destructiva para obtener información acerca de estados vibracionales locales y no locales que están estrechamente relacionados con la estructura del compuesto ZnMnO. Estudios recientes muestran la aparición de una nueva banda vibracional en 520 cm⁻¹ para ZnO dopado con Mn por debajo del 3% [59, 60]. La dispersión resonante de la luz visible por esta nueva banda fue evidente pero no se ha podido asignar inequívocamente en el límite de dilución [60]. Además la influencia de la inclusión de Mn en los modos fonónicos del ternario hipotético Zn_{1-x}Mn_xO no ha sido estudiada apropiadamente en el límite de dilución (x menor del 3%).

2.2. Antecedentes de las películas de ZnO obtenidas por CBD

El depósito por baño químico (CBD) ha sido ampliamente utilizado para obtener diversidad de películas, entre ella el ZnO. Ristov et al. (1985) [61] desarrollaron el proceso denominado SILAR para el depósito químico de películas ZnO, emplearon cuatro soluciones diferentes de complejo de Zn⁺² y obtuvieron películas de mejor calidad del baño de zincato de amonio. Más tarde Jiménez-Gonzalez y Nair (1995) [62, 63] depositaron ZnO usando esta técnica mediante un baño de zincado de amonio, en 1996 [64] reportaron el estudio del efecto del tratamiento térmico en las propiedades ópticas y

eléctricas de las películas delgadas de *ZnO*, empleando para ello aire, oxígeno, hidrógeno y una mezcla oxígeno-hidrógeno, no observaron mayores cambios en la energía de la brecha prohibida del material. En 1995 Tahir Saced et al. [65] obtuvieron películas especulares y adherentes sobre vidrio de una solución de acetato de zinc en presencia de etilendiamina por *CBD*. En 1998 P. Mitra et al. [66, 67, 68] obtuvieron películas de *ZnO* por el procedimiento *SILAR* mediante baños de zincato de sodio usando hidróxido de sodio como complejante, estudiaron el efecto del tratamiento térmico a 250°C en aire por 30 min, determinaron además la calidad cristalina de las películas frente al número de ciclos y la sensibilidad de las películas como sensores de gas. En 2003 Mauricio Ortega-López et al. [69], reportaron un método para mejorar la eficiencia de los depósitos de *ZnO*, de tal forma que la precipitación ocurra sobre el sustrato y no en la solución o en las paredes del recipiente, para ello propusieron dos soluciones en una de las cuales pueden tratarse los sustratos antes del proceso de depósito, las soluciones contenían peróxido de hidrógeno. En ese mismo año A. M. Chaparro et al. [70] estudiaron el efecto de la adición de peróxido de hidrógeno sobre el mecanismo de crecimiento así como el efecto de la incorporación de cloruro de estaño en el baño. En 2004 X. D. Gao et al. [71, 72] obtuvieron películas adherentes de *ZnO* sobre vidrio mediante el procedimiento *SILAR* empleando un baño de zincato de amonio, variando los tiempos de depósito en cada solución e intercambiando el orden de inmersión en cada una, además introducen un lavado ultrasónico a las películas para mejor homogeneidad. En el 2004 K. Ramamoorthy et al. [73] obtuvieron estas películas mediante un baño de zincato de sodio por *SILAR* y determinaron las condiciones de concentración y el número de ciclos para generar películas de mejor calidad cristalina.

Se encuentran reportes de algunas variantes al procedimiento *CBD* como tratamiento térmico rápido [74], activación con microondas [75] para favorecer la nucleación, empleo de *EDTA* [76] como complejante, aditivos como el pirrolidone polyvinil [77] y *HMTA* [78]. Sung Hak Yi et al. [79] (2007) presentaron un proceso en el cual en el primer paso se obtienen semillas de *ZnO* sobre un sustrato PEI mediante sol-gel y posteriormente por *CBD* hidrotérmico crecen nano varas que son estudiados por diferentes técnicas. En este mismo año C. Hubert et al. [80] presentaron un estudio termodinámico del *CBD* de *ZnS* obtenido en solución de amonio, encontraron

además que para concentraciones de amonio inferiores a 0,5 M precipita ZnO y Zn(OH)₂. Existen muchos otros reportes entre ellos el de Hua-Chi Cheng et al. [81] (2006) sobre transistores de películas delgadas con capas activadas de óxido de zinc que son fabricados por CBD a bajas temperaturas. El de Z. Y. Wu et al. [82] (2008) en el cual emplearon soluciones de nitrato de zinc y citrato de amonio tribásico. Xiang-Dong Gao et al [83] (2006) reportaron resultado sobre la microestructura y el mecanismo de formación de nano poros de ZnO via radiación ultrasónica en el proceso SILAR. C. D. Lokhande et al. [84] (2005) presentaron resultados sobre películas obtenidas de un baño de nitrato de zinc y estudiaron el espesor de las películas en función del pH del baño, del número de ciclos de inmersión en cada solución y la concentración del precursor sobre la calidad de las mismas. Estos mismos autores reportaron en 2007 [85] la obtención de películas de ZnO mediante un método novedoso que involucra la inmersión en una solución de peróxido de hidrogeno a temperatura ambiente la cual aporta los iones OH variando los tiempos de adsorción y reacción.

Muy recientemente P. Suresh Kumar et al. [86] (2009) estudiaron la morfología de nano varas de ZnO obtenidas siguiendo dos pasos, primero crecieron semillas de ZnO sobre vidrio por SILAR y posteriormente crecieron los nano varas por CBD. En este mismo año O. Lupan et al. [87] sinterizaron nano estructuras de ZnO por SILAR para aplicaciones en sensores de gas.

2.3. Antecedentes de los ternarios obtenidos por CBD

Los ternarios más estudiados por CBD son los obtenidos por impurificaciones de CdSe y CdS, entre ellos se tienen reportes de Cd_{1-x}Hg_xSe, Cd_{1-x}Hg_xTe, Cd_{1-x}Mn_xSe, Cd_{1-x}Zn_xSe, Cd_{1-x}Zn_xS [88, 89, 90, 91, 92, 93]. En el depósito de Cd_{1-x}Hg_xSe [88] y Cd_{1-x}Zn_xSe [92], se utilizaron precursores de los iones metálicos Cd y Hg en exceso de amoniaco y selenosulfato de sodio como fuente de Se, depositaron tanto los binarios como los ternarios variando x, toda esta mezcla fue hecha a 5 °C y al introducir los sustratos se llevó a 20 °C en 6 horas fue, este procedimiento de baja temperatura es relativamente nuevo. Lograron obtener películas del ternario con una energía de la brecha

prohibida que varía de acuerdo a x entre los valores del $CdSe$ y del $HgSe$ para el $Cd_{1-x}Hg_xSe$ y de 1.9 eV a 2.58 eV para el $Cd_{1-x}Zn_xSe$.

Las películas de $Cd_{1-x}Hg_xTe$ [89] fueron obtenidas mediante Telerosulfito de sodio como fuente de Se , la temperatura de depósito fue alrededor de 80°C, las películas obtenidas fueron de buena calidad, muy adherentes y con un espesor suficiente para permitir una eficiente absorción de la radiación por tanto pueden emplearse como electrodos en celdas foto electroquímicas.

Las películas de $Cd_{1-x}Mn_xSe$ [90, 91] fueron obtenidas de una mezcla de precursores metálicos con selenosulfato de sodio a una temperatura óptima de 50°C, en solución de amoníaco. Las películas mostraron ser adherentes, de estructura hexagonal y con gap directo que decrece continuamente con el incremento del contenido de Mn en la película. Se formaron celdas detectoras electroquímicas a partir de las películas y se encontró que su funcionamiento, determinado a través de corriente-voltaje, capacitancia-voltaje y fotorespuesta es dependiente de la composición de las películas.

En cuanto a la impurificación de películas de ZnO por CBD se encuentran algunos trabajos como el de A.E. Jiménez Gonzáles [63] en 1997 el cual presenta el comportamiento de ZnO obtenidas por SILAR cuando ha sido impurificado con Ni , Cu y Cd . Concluyen que la impurificación por esta técnica es exitosa para Ni y Cu no para Cd , con el Ni se incrementa la fotoconductividad del ZnO mientras con el Cu se disminuye, el Cd actúa como un agente dispersivo. En el 2005 Galal A. Mohamed et al. [94, 95] obtienen $Zn_{1-x}Li_xO$ y estudian sus propiedades eléctricas y ópticas en función de la cantidad x . En este mismo año S.T. Shishiyanu et al. [74] depositan películas de $ZnO:Al$ y les realizan tratamiento térmico rápido, estudian su morfología y comportamiento óptico.

Para películas de ZnS se encuentran reportes de impurificaciones con Hg y Mn . Para el depósito de $Zn_{1-x}Mn_xS$ [96] se empleó el procedimiento SILAR usando dos soluciones, una de $ZnCl_2$ y $Mn(NO_3)_2$ para los precursores metálicos sin acomplejar y otra de tioacetamina como fuente del S que fue llevada a un pH de 8-9 con hidróxido de amonio, ambas se calentaron entre 80 y 90°C separadamente y se inicio el depósito al sumergir sucesivamente por 2-3 s en cada solución, las películas depositadas fueron muy delgadas y por ello se hicieron entre 400 y 500 ciclos para obtener una películas de 0.1

μm de espesor. Es importante anotar que en cuanto a depósito de películas de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ por baño químico no hay avances reportados.

2.4. Antecedentes de las películas de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ obtenidas por otras técnicas

También se han realizado impurificaciones con *Mn* y se encuentran reportes por técnicas de alto costo que requieren vacío y altas temperaturas de crecimiento como: *MBE*, *MOCVD*, *Manegnetron Sputtering*, *PLD* y *CVD* así como por técnicas de bajo costo como sol-gel.

Por *MBE* se encuentran trabajos recientes como el publicado por Wei Xu et al. [97] (2007) en el que las películas fueron crecidas sobre sustratos de silicio incorporando *Mn* en concentraciones que van de 3% a 33%. A.C.Mofor et al (2007) [98] reportaron los resultados obtenidos de las películas de ZnMnO dopadas con 2% a 30% de *Mn* y crecidas sobre sustratos de Al_2O_3 , las películas presentan un comportamiento paramagnético, en un trabajo previo [99] determinan que el parámetro de red aumenta hasta un valor de saturación con el contenido de *Mn*. V. Avrutin et al. [100] (2006) obtuvieron en películas de ZnMnO por *MBE* con el uso de peróxido de hidrógeno como oxidante, estudiaron sus propiedades eléctricas y ópticas observando que el gap se desvía drásticamente de la linealidad para concentraciones altas de *Mn*. (22% y 50%).

Por *MOCVD*, E. Chikiodze et al. [101] (2007), depositaron películas de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ con incorporación de *Mn* hasta de $x=0,4$. Para valores de $x=0,3$ la fase es exclusivamente wurtzita pero con contenidos de *Mn* mayores se observan fases adicionales. En otro trabajo [102] reportaron que el tratamiento térmico modifica la distancia cation-cation (*Zn - Mn*). J. Gleize et al. [103] (2007) hicieron un estudio por Raman de las películas obtenidas con impurificaciones en el rango de $x = 0$ a $x = 0,22$. Observan bandas características alrededor de 520, 1100 y 1600 cm^{-1} y estudian los corrimientos por la incorporación de *Mn* respecto a la película de ZnO sin impurificar.

Una de las técnicas más empleadas para este tipo de películas es *PLD* de la cual se tienen reportes como los realizados por: K. Masuko et al. [104] (2007) quienes sintetizaron películas con concentraciones de *Mn* de 1 a 10% y encontraron que presentan un comportamiento paramagnético. Además S. K

Mandal et al. [105] (2006) estudiaron el comportamiento magnético y óptico de películas con dopajes del 1 al 25% de *Mn*, encuentran un comportamiento ferromagnético para la película con $x = 0,18$, observaron además que el gap aumenta con la concentración de *Mn* de 3,27 eV en $x=0$ a 3,52 eV para $x=0,25$. W.Y. Shim et al (2006) [106] investigaron los efectos de la presión de oxígeno y la temperatura del sustrato en las propiedades magnética y de magneto transporte de las películas de ZnO dopadas con Mn (30%). A. K. Pradhan et al (2005) [107] estudiaron el material en bloque como las películas de *ZnMnO* con 6% de *Mn*, encontrando un comportamiento paramagnético en el material en bloque debido a la formación de clusters, mientras que las películas presentan ferromagnetismo pronunciado a temperatura ambiente cuando son depositadas a temperatura del sustrato de 500 °C. A. I. Savchuk et al (2005) [108] depositaron películas de *ZnMnO* con x entre 0 y 0.10, encuentran que el gap aumenta con el contenido de *Mn* y que las películas presentan un comportamiento paramagnético.

Por pulverización catódica Sejoon Lee et al (2005-2008) [109, 110, 111, 112] reportaron resultados por fotoluminiscencia, magnetización, *XRD* y *SEM* de películas dopadas con $x=0.07$. Por *CVD* D. Shuang et al (2007) [113] sinterizaron nanotubos de *ZnO* dopados con *Mn* y estudian sus propiedades por Raman, SEM y catodoluminiscencia encontrando que la incorporación de *Mn* es superficial y que en el interior se tiene *ZnO* puro.

Mediante la técnica sol-gel que es un procedimiento químico y por tanto comparable al *CBD* se encuentran reportes recientes como los hechos por Wen Chen et al. (2007 y 2008) [114, 115], los cuales obtuvieron películas con concentraciones de 1 a 5% de *Mn* con orientación preferencial c a temperaturas de 550 a 700°C, por XPS corroboran la presencia de Mn^{2+} que indica que el *Mn* sustituye la posición del *Zn* en la película. Otros trabajos como G. Srinivasan (2007) [116], J. H. Li et al (2007) [117] y Z. Banu Bahsi et al (2007) [118] estudiaron el efecto de la incorporación de *Mn* en las propiedades de las películas.

También se tienen impurificaciones en polvo de *ZnMnO* sinterizado por procedimientos como reacción de estado sólido, ruta cerámica convencional ó método de Sherman, técnica de coprecipitación, y cristales obtenidos por el método de transporte químico.

En resumen son muy variadas las técnicas empleadas para incorporar *Mn* en la estructura del *ZnO* que van desde reacciones de estado sólido (Preparación de polvos), reacciones en soluciones líquidas (Sol-Gel, coprecipitación) y reacciones en fase vapor donde es necesario emplear vacío (*CVD*, *MOCVD*, *MBE*, *PLD*). Se observa que la incorporación de *Mn* puede hacerse en mayor cantidad en técnicas donde se tiene más control sobre los precursores como *MBE* y *MOCVD*, se hace menor en aquellas donde todos los precursores están presentes al tiempo y hay mayor competencia para depositarse como pulverización catódica y depósito por laser pulsado. En procesos químicos como sol-gel la cantidad de *Mn* en la solución puede ser elevada (>15%) pero la incorporación en la película ocurre en menor cantidad, es decir es menos eficiente.

2.5. Películas de ZnO como Sensores de Humedad

La humedad es la presencia de agua en la atmósfera, esta afecta el confort humano así como muchos procesos de manufactura en la industria, la presencia de vapor de agua también influencia algunos procesos físicos, químicos y biológicos. Los sensores de humedad han sido de gran interés por sus aplicaciones en sistemas de control electrónico [119], así como en la vida diaria; se emplean por ejemplo en el monitoreo de humedad relativa en cuartos limpios, en la detección de trazas de humedad en gases puros, en empaque, en procesos criogénicos, en medicina y ciencia de alimentos, etc. Una gran variedad de cerámicos, polímeros y compuestos de películas gruesas y delgadas están siendo procesados e investigados como sensores de humedad. Sensores cerámicos basados en películas delgadas de cerámicos porosos como *TiO₂* [120], *SiO₂* [5], *Fe₂O₃* [120], *ZnO* [121, 122, 123, 124, 125], *In₂O₃* [126], y *WO₃* [127] están siendo investigados para desarrollar sensores de humedad integrados y miniaturizados, debido a su gran área superficial y su baja dimensionalidad lo cual facilita la transferencia de masa de las moléculas analíticas. Estas películas tienen un tiempo de respuesta rápido pero exhiben alta resistencia intrínseca y muestran un retardo después de la exposición a ambientes de humedad. La adición de elementos impurificantes adecuados es una forma de mejorar sus características [128].

Las características generales deseables de los sensores de humedad son: costo y temperaturas de operación bajas, tiempos de respuesta y de recuperación cortos, buena estabilidad química y térmica, alta sensibilidad y excelente reproducibilidad por largo tiempo. Sin embargo, hasta el momento no hay un material óptimo que llene todos estos requerimientos simultáneamente, por ello es necesario desarrollar materiales novedosos para ser usado como sensores de humedad que puedan satisfacer la demanda.

Como óxido metálico semiconductor el ZnO tiene entre sus aplicaciones los sensores. La mayoría de trabajos se han enfocado a sensores de gas y hay pocos reportes en sensores de humedad. En algunos reportes recientes los sensores de humedad basados en nano estructuras de ZnO como nano barras y nano alambres, han mostrado una buena sensibilidad debido a la alta movilidad de sus electrones de conducción y a su estabilidad térmica y química [129, 130, 131, 132, 133]. Sin embargo los sensores de humedad basados en nano material ZnO no están lo suficientemente estudiados y es necesario trabajar en esta dirección. Ning Zhang et al (2008) [134] reportan la síntesis de plumas de ZnO por proceso de evaporación térmica convencional, fabrican con este material un sensor de humedad el cual tiene una alta sensibilidad a cambios de humedad relativa (HR) en el aire, la conductividad aumenta con el aumento del contenido de humedad en forma lineal. S. P. Yawale et al (2007) [135] construyeron un sensor de humedad a partir de ZnO y SnO₂ impurificados con Al₂O₃, miden su sensibilidad mediante los cambios en la conductividad con el aumento de humedad por conductividad DC. La adición del impurificante muestra un rango lineal amplio de sensibilidad con el HR lo cual indican que estos elementos son buenos sensores de humedad. Xiaofeng Zhou et al (2007) [136] obtuvieron un sensor de humedad recubriendo QTF (diapasón de cuarzo) con una película de ZnO obtenida por sol-gel, el cual provee sensibilidad y detección rápida del vapor de agua, hicieron medidas de frecuencia de oscilación en función de HR. Qi Qi et al (2008) [137] fabricaron un sensor del tipo nanobarras de ZnO, encontraron una alta sensibilidad a la humedad, rápida respuesta y recuperación haciendo medidas de impedancia en función de la HR. I. Stambolova et al (2000) [138] obtuvieron películas de ZnO y SnO₂ impurificadas con Lantano, por la técnica de spray pirolisis. Hicieron medidas de resistencia en función de HR y encontraron que el lantano promueve la

sensibilidad a la humedad y que la concentración óptima es de 3%. La sensibilidad de las películas de ZnO es mayor en un orden de magnitud que las de SnO₂. Yongsheng Zhang et al (2005) [139] obtuvieron películas de nano barras y nano alambres de ZnO por el proceso de transporte en fase vapor. Encontraron que prometen ser aplicables para sensores de humedad ya que exhiben alta sensibilidad a la humedad, buena estabilidad y rápida respuesta, las medidas de resistencia muestran una disminución con el aumento de la humedad relativa. Weon-Pil Tai et al (2003) [140] obtuvieron nano estructuras en bicapas de TiO₂/Al impurificando ZnO por sol-gel, estas exhiben alta sensibilidad con un cambio en tres órdenes de magnitud en la resistencia durante la variación de HR del 30 a 90%, estas bicapas presentan una mejora en la linealidad comparadas con las películas de ZnO dopadas con Al que habían reportado anteriormente (2002) [141]. Y.P. Leung et al (2008) [142] sintetizaron un sensor de humedad basado en nano alambres de ZnSe por el método de evaporación térmica, la resistencia presentó un comportamiento lineal sobre todo el rango de HR (11,3 a 97,3 %).

2.6. Bibliografía

- [1] K. Keis, E. Magnusson, H. Lindstorm, S.E. Lindquist, A. Hagfeldt, Sol. Energy 73 (2002) 51.
- [2] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Hio, Y. Lu, H. Shen, J. Cryst. Growth 225 (2001) 110.
- [3] N. Saito, H. Haneda, T. Sekiguchi, N. Ohashi, I. Sakaguchi, K. Koumoto, Adv. Mater. 14 (2002) 418.
- [4] N. Pizzini, D. Butta, M. Narducci, J. Palladino, Electrochem. Soc. 136 (1989) 1945.
- [5] R. Srivastava, B. C. Yadav, C. D. Dwivedi, R. Kumar, Sens. Trans. J. 80 (2007) 1295–1301.
- [6] X. Zhou, J. Zhang, T. Jiang, X. Wang, Z. Zhu, Sens. Actuators A 135 (2007) 209–214.
- [7] Y. Qiu, S. Yand, A. Funct. Mater. 17 (2007) 1345–1352.
- [8] S. Dixit, A. Srivastava, R. K. Shukla, Opt. Rev. 14 (2007) 186–188.
- [9] F. C. M. Van de Pol, Ceram. Bull. 69 (1990) 1959.
- [10] Y. Chen, D. Bagnall, T. Yao, Mater. Sci. Eng. B 75 (2000) 190.

- [11] H. C. Pan and B. W. Wessels, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (1989) 152, 215.
- [12] H. W. Lehman and R. Widmer, *J. Appl. Phys.* 44,(1973) 3868.
- [13] R. M. Schaeert, *Electrophotography*, p. 320. Focal Press, London, (1980).
- [14] Z. C. Jin and C. G. Granqvist, *Proc. SPIE* 21, (1987) 823.
- [15] S. Maensiri, J. Sreesongmuang, C. Thomas, J. Klinkaewnarong, *J. Magn. Magn. Mater.* 301 (2006) 422.
- [16] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Hio, Y. Lu, H. Shen, *J. Cryst. Growth* 225 (2001) 110.
- [17] N. Saito, H. Haneda, T. Sekiguchi, N. Ohashi, I. Sakaguchi, K. Koumoto, *Adv. Mater.* 14 (2002) 418.
- [18] M. G. Ambia, M. N. Islam, M. O. Hakim, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 6575.
- [19] B. G. Choi, I. H. Kim, D. H. Kim, K. S. Lee, T. S. Lee, B. Cheong, Y. J. Baik, W. M. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2161.
- [20] Y. Y. Villanueva, D. R. Liu, P. T. Cheng, *Thin Solid Films* 501 (2006) 366.
- [21] Y. S. Jung, O. V. Kononenko, W. K. Choi, *Solid State Commun.* 137 (2006) 474.
- [22] L. Wang, Y. Pu, W. Q. Fang, J.G. Dai, Y. Chen, C. L. Mo, F. Y. Jiang, *J. Cryst. Growth* 283 (2005) 87.
- [23] H. X. Li, J. Y. Wang, H. Liu, H. J. Zhang, X. Li, *J. Cryst. Growth* 275 (2005) 943.
- [24] M. Ristov, G. J. Grozdanov, M. Mitreski, *Thin solid Films* 149 (1987) 65.
- [25] V. R. Shinde, T. P. Gujar, C. D. Lokhande, R. S. Mane, S. H. Han, *Mater. Chem. Phys.* 96 (2006) 326.
- [26] Y. Y. Villanueva, D. R. Liu, P. T. Cheng, *Thin Solid Films* 501 (2006) 366.
- [27] Y. S. Jung, O. V. Kononenko, W. K. Choi, *Solid State Commun.* 137 (2006) 474.
- [28] L. Wang, Y. Pu, W.Q. Fang, J. G. Dai, Y. Chen, C. L. Mo, F. Y. Jiang, *J. Cryst. Growth* 283 (2005) 87.
- [29] H. X. Li, J. Y. Wang, H. Liu, H. J. Zhang, X. Li, *J. Cryst. Growth* 275 (2005) 943.
- [30] V. R. Shinde, C. D. Lokhande, R. S. Mane, H. H. Sung, *Appl. Surf. Sci.* 245 (2005) 407.
- [31] R. L. Call, N. K. Jaber, K. Seshan, J. R. Whyte Jr., *Sol. Energy Mater.* 2 (1980) 373.

-
- [32] D. Raviendra, J. K. Sharma, *J. Appl. Phys.* 2 (1985) 58.
- [33] A. Ennaoui, M. Weber, R. Scheer, H. J. Lewerenz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 54 (1998) 277.
- [34] M. O. López, A. A. García, M. L. A. Aguilera, V. M. S. Resendiz, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1241.
- [35] T. P. Niesen, M. R. de Guire, *Solid State Ion.* 151 (2002) 61.
- [36] A. N. Gergobiani, T. V. Butkhuzi, O. V. Aleksandrov, and T. G. Khulordava, *Sov. Phys. Jbedov Institut Rep.* 9, (1984) 53.
- [37] R. Wang and A. W. Sleight, *Chem. Mater.* 8, (1996) 433..
- [38] S. Major, A. Banerjee, and K. L. Chopra, *J. Mater. Res.* 1, (1986) 300).
- [39] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, *Thin Solid Films* 102, (1983) 1.
- [40] H. C. Pan and B. W. Wessels, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 152, (1989) 215.
- [41] T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 23,(1984) 280.
- [42] K. Tominaya, M. Kataok, T. Uedo, M. Chong, Y. Shintani, and Y. Mori, *Thin Solid Films* 253,(1994) 9.
- [43] M. Ristov, G. J. Shinadinovski, Y. Grozdanov, and M. Mitterski, *Thin Solid Films* 149, (1987) 9.
- [44] A. Kobayashi, O. F. Sankey, and J. D. Dow, *Phys. Rev B* 28, (1983) 946.
- [45] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 29.
- [46] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019.
- [47] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2230.
- [48] P. Yu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Solid State Commun.* 103 (1997) 459.
- [49] C. H. Bates. W. B. White and R. Roy. *J. Inorg. Nucl. Chem* 28, 397 (1966).
- [50] S. K. Mandal. T. K. Nath. *Thin solid Films* 515 (2006) 2535-2541.
- [51] T. Yamamoto, H. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) L166, Part 2.
- [52] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda, T. Kawai, *Physica B* 302-303 (2001) 140.
- [53] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1830.

- [54] D. C. Look, G.M. Renlund, R. H. Burgener II, J. R. Sizelove, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 5269.
- [55] J. M. Bian, Z. M. Li, C. Y. Zhang, W. D. Yu, X. D. Gao, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4070.
- [56] V. Vaithianathan, B. T. Lee, S. S. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 062101.
- [57] F. Reuss, C. Kirchner, Th. Gruber, R. Kling, S. Maschek, W. Limmer, A. Waag, P. Ziemann, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 3385.
- [58] T. S. Jeong, M. S. Han, C. J. Youn, Y. S. Park, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 175.
- [59] M. Jouanne, J. F. Morhange, W. Szuskiewicz, Z. Golacki, A. Mycielski, *Phys. Status Solidi (c)* 3 (2006) 1205.
- [60] W. Gebicki, K. Osuch, C. Jastrzebski, Z. Golacki, M. Godlewski, *Superlattices Microstruct.* 38 (2005) 428.
- [61] M: Ristov, G:J.Sinadinovski. I: Grozdanov, M. Mitreski, *Thin Solid Film* 149 (1987) 65.
- [62] A. E. J. Gonzalez. P.K. Nair, *Semicond.. Sci. Technol.* 10 (1995) 1277.
- [63] A.E. J. Gonzalez, *J. Solid State chem.* 128 (1997) 176
- [64] A. E. J. González, R. S.-Parra. *Journal of Crystal Growth* 167 (1996) 649-655.
- [65] T. Saeed, P. O'Brien. *Thin Solid Films* 271 (1995) 35-38.
- [66] P. Mitra, A. P. Chatterjee, H. S. Maiti. *Journal of Materials Science. Materials in electronics* 9 (1998) 441-445.
- [67] P. Mitra, A. P. Chatterjee, H. S. Maiti. *Materials Letters* 35 (1998) 33-38.
- [68] A. P. Chatterjee, P. Mitra, A. K.Mukhopadhyay. *Journal of Materials Science* 34 (1999) 4225-4231.
- [69] M. O. López, A. García, M. A. Aguilera, V. M. S. Resendiz. *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 1241-1248.
- [70] A. M. Chaparro, C. Maffiotte, M. T. Gutierrez, J. Herrero. *Thin Solid Films* 431 -432 (2003) 373-377.
- [71] X. D. Gao. X. M. Li, W. D. Yu. *Jouranl os solid state chemistry* 177 (2004) 3830-3834.
- [72] X. D.Gao. X. M. Li, W. D. Yu. *Applied Surface Science* 229 (2004) 275-281.
- [73] K. Ramamoorthy, M.Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, C. Sanjeeviraja. *Magterial Chemistry and Physics* 85 (2004) 257-262.

-
- [74] S. T. Shishiyanu, O. I. Lupan, E. V. Monaico, V. V. Ursaki, T. S. Shishiyanu, I. M. Tiginyanu. *Thin Solid Film* 488 (2005) 15-19.
- [75] A. M. Peiro, C. Domingo, J. Peral, X. Domenech, E. Vigil, M. A. H. Fenollosa, M. Mollar, B. Mari, J. A. Ayllón. *Thin solid Films* 483 (2005) 79-83.
- [76] A. M. Peiro, J. A. Ayllón, J. Peral. X. Doménech, C. Domingo. *Journal of Cristal Growth* 285 (2005) 6-16.
- [77] R. C. Hoffmann, S. Jia, L. P. H. Jeurgens, J. Bill, F. Aldinger. *Materials Science and Engineering C* 26 (2006) 41-45.
- [78] H. Wang, C. Xie. *Journal of Crystal Growth* 291 (2006) 187-195.
- [79] S. H. Yi, S. K. Choi, Ja. M. Jang, J. A. Kim, W. G. Jung. *Journal of Colloid and Interface Science* 313 (2007) 705-710.
- [80] C. Hubert, N. Naghavi, B. Canava, A. Etcheberry, D. Lincot. *Thin Solid Films* 515 (2007) 6032-6035.
- [81] H. C. Cheng, C.F. Chen, C. C. Lee. *Thin Solid Films* 498 (2006) 142 - 145.
- [82] Z. Y. Wu, J. H. Cai, G. Ni. *Thin Solid Films* 516 (2008) 7318-7322.
- [83] X. D. Gao, X.M. Li, W. D. Yu, L. Li, F. Peng, C. Y. Zhang. *Journal of Crystal Growth* 291 (2006) 175-178
- [84] V. R. Shinde, C. D. Lokhande, R. S. Mane, S. H. Han. *Applied Surface Science* 245 (2005) 407-413.
- [85] C. Lokhande, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 1055-1061.
- [86] P. Suresh. *Applied Surface Science* 255 (2008) 2382-2387.
- [87] O. Lupan, L. Chow, S. Shishiyanu, E. Monaico, T. Shishiyanu, V. Sontea , B. R. Cuenya, A. Naitabdi, S. Park, A. Schulte, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 63-69].
- [88] V. M. Bhuse, P. P. Hankare, Anna University, Chennai, India, Nov. 28-30, 2003.
- [89] S. H. Mane, V. S. Karande, V. B. Pujari, L. P. Deshmukh, *Journal of materials science: materials in electronics* 16 (2005) 733- 739.
- [90] V. S. Karande, S. H. Mane, V. B. Pujari, L. P. Deshmukh. *Journal of materials science: materials in electronics* 15 (2004) 419- 423.
- [91] V. S. Karande, S. H. Mane, V. B. Pujari, L. P. Deshmukh. *Materials Letters* 59 (2005) 148-152.
- [92] P. P. Hankare, P. A. Chate, M. R. Asabe, S. D. Delekar, I. S. Mulla, K. M. Garadkar. *J. Mater Sci: Mater Electron* (2006) 17:1055-1063.
- [93] M. F. Jerukovska, M. Ristov. *Anuu. Phys* 35 (1985) 89.
-

- [94] A. Galal, A. B. Mohamed, A. E. Moiz, M. Rashad. *Physica B* 370 (2005) 158–167.
- [95] A. A. E. Fadl, A. Galad, A. B. Mohamad, A. A. E. Moiz, M. Rashad. *Physica B*. 366 (2005) 44-54.
- [96] M. F. Jerukovska, M. Ristov, A. Andonovsky. *Thin solid Films* 299 (1997) 149-151.
- [97] W. Xu, Y. Zhou, X. Zhang, D. Chen, Y. Xie, T. Liu, W. Yan, S. Wei. *Solid State Communications* 141 (2007) 374–377.
- [98] A. C. Mofor, F. Reuss, A. E. Shaer, R. Kling, E. Schlenker, A. Bakin, H. Ahlers, U. Siegner, S. Sievers, M. Albrech, W. Schoch, W. Limmer, J. Eisenmenger, T. Mueller, A. Huebel, G. Denninger, P. Ziemann, A. Waag, *Appl. Phys. A* 88, (2007) 161–166.
- [99] A. Che Mofor, A. E. Shaer, A. Bakin, H.-H. Wehmann, H. Ahlers, U. Siegner, S. Sievers, M. Albrecht, W. Schoch, N. Izyumskaya, V. Avrutin, J. Stoemenos, A. Waag. *Superlattices and Microstructures* 39 (2006) 381–386.
- [100] V. Avrutin, N. Izyumskaya, U. Ozgur, A. E. Shaer, H. Lee, W. Schoch, F. Reuss, V. G. Beshonkov, A. N. Pustovit, A. Che Mofor, A. Bakin, H. Morkoc, A. Waag. *Superlattices and Microstructures* 39 (2006) 291-298.
- [101] E. Chikoidze, Y. Dumont, H. J. Von Bardeleben, J. Gleize, F. Jomard, E. Rzepka, D. Ferrand, O. Gorochov. *Appl. Phys. A* 88 (2007) 167-171.
- [102] E. Chikoidze, Y. Dumont, H. J. Von Bardeleben, J. Gleize, O. Gorochov. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316 (2007) 181–184.
- [103] J. Gleize, E. Chikoidze, Y. Dumont, E. Rzepka, O. Gorochov. *Superlattices and Microstructures* 42 (2007) 242-245.
- [104] K. Masuko, A. Ashida, T. Yoshimura, N. Fujimura. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) 711–713.
- [105] S. K. Mandal, T.K. Nath, *Thin Solid Films* 515 (2006) 2535–2541.
- [106] W. Y. Shim, K. A. Jeon, K. I. Lee, S. Y. Lee, M. H. Jung and W. Y. Lee. *Journal of Electronic Materials*, Vol 35. No. 4. (2006).
- [107] A. K. Pradhan, D. Hunter, K. Zhang, J. B. Dadson, S. Mohanty, T. M. Williams, K. Lord, R. R. Rakhimov, U. N. Roy, Y. Cui, A. Burger, J. Zhang, D. J. Sellmyer. *Applied Surface Science* 252 (2005) 1628–1633.
- [108] A. I. Savchuk, V. I. Fediv, S. A. Savchuk, A. Perrone. *Superlattices and Microstructures* 38 (2005) 421–427.
- [109] S. Lee, T. W. Kang, D. Y. Kim. *Journal of Crystal Growth* 284 (2005) 6-14.
- [110] S. Lee, H. S. Lee, S. J. Hwang, Y. Shon, D. Y. Kim, E. K. Kim. *Journal of Crystal Growth* 286 (2006) 223-227.

-
- [111] S. Lee, S.W. Lee, Y. Shon, D. Y. Kim. *Materials Science and Engineering B* 137 (2007) 40–44.
- [112] S. Lee, Y. Shon, Deuk Young Kim,. *Thin Solid Films* 516 (2008) 4889–4893.
- [113] D. Shuang, J. B. Wang, X. L. Zhong, H. L. Yan. *Materials science in Semiconductor Processing* 10 (2007) 97-102.
- [114] W. Chen, J. Wang, M. Wang. *Vacuum* 81 (2007) 894–898.
- [115] J. Wang, W. Chen, M. Wang. *Journal of Alloys and Compounds* 449 (2008) 44-47.
- [116] G. Srinivasan, J. Kumar, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 1841–1846.
- [117] J. H. Li, D. Z. Shen, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, B. S. Li, Y. M. Lu, Y. C. Liu, X. W. Fan. *Journal of Luminescence* 122–123 (2007) 352–354.
- [118] Z. B. Bahsi, A. Y. Oral. *Optical Materials* 29 (2007) 672–678.
- [119] B. Kulwicki, “Humidity sensors”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, (1991) 697.
- [120] E. Traversa, *Sensors and Actuators B*, 23, (1995) 135..
- [121] Z. P. Sun, L. Liu, L. Zhang, D. Z. Jia, *Nanotechnology* 17 (2006) 2266–2270.
- [122] N. Wu, M. Zhao, J. G. Zheng, C. Jiang, B. Myers, S. Li, M. Chyu, S.X. Mao, *Porous, Nanotechnology* 16 (2005) 2878–2881.
- [123] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, C. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3654–3656.
- [124] Q. H. Li, Y. X. Liang, Q. Wan, T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 6389–6391.
- [125] T. J. Hsueh, Y. W. Chen, S. J. Chang, S. F. Wang, C. L. Hsu, Y. R. Lin, T. S. Lin, I. C. Chen, *Sens. Actuators B: Chem.* 125 (2007) 498–503.
- [126] A. Vomiero, S. Bianchi, E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, N. Poli, G. Sberveglieri, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8356–8359.
- [127] K. M. Sawicka, A. K. Prasad, P. I. Gouma, *Sens. Lett.* 3 (2005) 31–35.
- [128] G. Montesperelli, A. Pumo, E. Traversa, E. Gusmano, G. Bearzotti, A. Montenero, G. Gnappi, *Sensors and Actuators E*, 25, (1995) 705.
- [129] J. Xu, Q. Pan, Y. Shun, Z. Tian, *Sens. Actuators, B* 66 (2000) 277.
- [130] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, C. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 18.
- [131] Y. S. Zhang, K. Yu, D. S. Jiang, Z. Q. Zhu, H. R. Geng, L. Q. Luo, *Appl. Surf. Sci.* 242 (2005) 212–217.

- [132] X. H. Wang, Y. F. Ding, J. Zhang, Z. Q. Zhu, S. Z. You, S. Q. Chen, J. Z. Zhu, *Sens. Actuators, B* 115 (2006) 421–427.
- [133] X. F. Zhou, J. Zhang, T. Jiang, X. H. Wang, Z. Q. Zhu, *Sens. Actuators, A* 135 (2007) 209–214.
- [134] N. Zhang, K. Yu, Z. Zhu, D. Jiang. *Sensors and Actuators A* 143 (2008) 245–250.
- [135] S. P. Yawale, S. S. Yawale, G. T. Lamdhade, *Sensors and Actuators A* 135 (2007) 388–393.
- [136] X. Zhou, T. Jiang, J. Zhang, X. Wang, Z. Zhu. *Sensors and Actuators B* 123 (2007) 299–305.
- [137] Q. Qi, et al., *Sens. Actuators B: Chem.* (2008), doi:10.1016/j.snb.2008.03.035.
- [138] I. Stambolova, K. Konstantinov, S. Vassilev, P. Peshev, Ts. Tsacheva. *Materials Chemistry and Physics* 63 (2000) 104–108.
- [139] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo. *Applied Surface Science* 242 (2005) 212–217.
- [140] W. P. Tai, J. G. Kim, J. H. Oh. *Sensors and Actuators B* 96 (2003) 477–481.
- [141] W. P. Tai, J. H. Oh, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 13 (2002) 391–394.
- [142] Y. P. Leung, W. C. H. Choy, T. I. Yuk. *Chemical Physics Letters* 457 (2008) 198–201.

Capítulo 3

3. Crecimiento y Caracterización de las películas de ZnO

3.1. Estudio Preliminar

La obtención de las películas de ZnO se hizo de acuerdo a procedimientos reportados en la literatura [1, 2, 3]. Se hicieron ensayos mediante baño químico y su variante *SILAR*, se encontró que las películas obtenidas por *CBD* no presentaban muy buena adherencia y se decidió continuar por *SILAR*. Por este método se realizaron dos procedimientos ya reportados previamente por X. D. Gao et al. [2, 4] y P. Mitra et al. [3, 5, 6, 7] con el fin de determinar por cuál de ellos se obtenían películas con mejor calidad cristalina y por tanto cual era el más conveniente para hacer un estudio sistemático de las películas.

3.1.1. Descripción de los procedimientos

El procedimiento I es el reportado por X. D. Gao et al. en 2004 [2], consiste en hacer 10 ciclos, cada ciclo consta de cuatro pasos: primero, se sumerge el sustrato durante 7 segundos en la solución precursora de zinc, segundo, se lleva el sustrato a agua a ebullición durante 15 s, tercero, se sumerge en agua fría para enjuagar por dos segundos y cuarto, se pone a secar en corriente de aire por 30 s. El procedimiento II fue reportado por P. Mitra et al. en 2006 [7]. Consiste en hacer 100 ciclos, cada ciclo consta de dos pasos: primero una inmersión del sustrato en la solución precursora de zinc por dos segundos e inmediatamente después una inmersión en agua a ebullición por dos segundos. En ambos casos las películas finalmente se enjuagaron en agua destilada y se secaron por 1 hora en corriente de aire.

3.1.2. Soluciones precursoras empleadas

Las soluciones precursoras empleadas para cada procedimiento fueron: Para el procedimiento I: Se mezcló la solución 0,1 M de $ZnSO_4$ con NH_3 (25%) en relación molar 1/10. Para el procedimiento II se emplearon dos tipos de solución donde la variante fue la sal precursora de zinc así:

Solución 0,1 M de $ZnSO_4$ con NH_4OH (29%) en relación 1/10 molar.

Solución 0,1 M de $Zn(NO_3)_2$ con NH_4OH (29%) en relación 1/10 molar.

Las concentraciones y la relación molar utilizadas fueron seleccionadas de acuerdo a los valores óptimos reportados en la literatura y de acuerdo a resultados experimentales propios.

Tabla 3.1. Discriminación de los precursores empleados en cada procedimiento

| | Precursor de zinc | Agente complejante |
|------------------|-------------------|--------------------|
| Procedimiento I | $ZnSO_4$ | NH_3 (25%) |
| Procedimiento II | $ZnSO_4$ | NH_4OH (29%) |
| | $Zn(NO_3)_2$ | NH_4OH (29%) |

3.1.3. Limpieza de los sustratos

Los sustratos se trataron previamente así: Se lavan con jabón y se enjuagan con abundante agua, luego se llevan a una solución acuosa de ácido sulfúrico 1/10 en volumen a 85°C y se dejan por una hora, seguidamente se enjuagan con agua destilada y se llevan a una solución 1:1 de acetona-etanol por 30 minutos. Se enjuagan y se dejan en agua destilada hasta su posterior utilización.

3.1.4. Resultados caracterización antes del tratamiento térmico

3.1.4.1 Caracterización por Difracción de Rayos X

En la Figura 3.1 se muestran los difractogramas de difracción de rayos x (DRX) obtenidos para las películas crecidas por ambos procedimientos con precursor de $ZnSO_4$. En los espectros se observan planos de difracción (100), (002), (101), (102) y (110), (103) y (112), esto indica que los cristales de ZnO

crecidos son de estructura wurtzita hexagonal de acuerdo a la carta JCPDF No. 00 036 1451 [8], como se muestra en la gráfica. Se observa que el plano de difracción correspondiente a la orientación cristalográfica (002) es el que aparece con máxima intensidad en $2\theta=34,5^\circ$ indicando que c es la orientación preferencial de los cristales, es decir que los cristales están creciendo principalmente en el eje c perpendicular al sustrato (morfología de columnas hexagonales). En el procedimiento I solo se observan los picos (100), (002) y (101) de menor intensidad respecto a los del procedimiento II, las demás orientaciones no se detectan en esta muestra, además el FWHM para este procedimiento (0,7067) es menor que para el procedimiento II (0,396) lo cual es un indicativo de mayor presencia de defectos. Se calculó el tamaño de cristalito (t en nm) mediante la ecuación 1.12 y el coeficiente de textura (T_c) mediante la ecuación 1.15, y se encontraron los valores reportados en la Tabla 3.2 para las películas obtenidas por los procedimientos I y II respectivamente. De lo anterior se concluye que la película crecida por el procedimiento I exhibe una cristalinidad menor posiblemente debido a la presencia de una fase amorfa asociada a $Zn(OH)_2$ en la interfase película sustrato que es muy común para depósitos de este tipo [9].

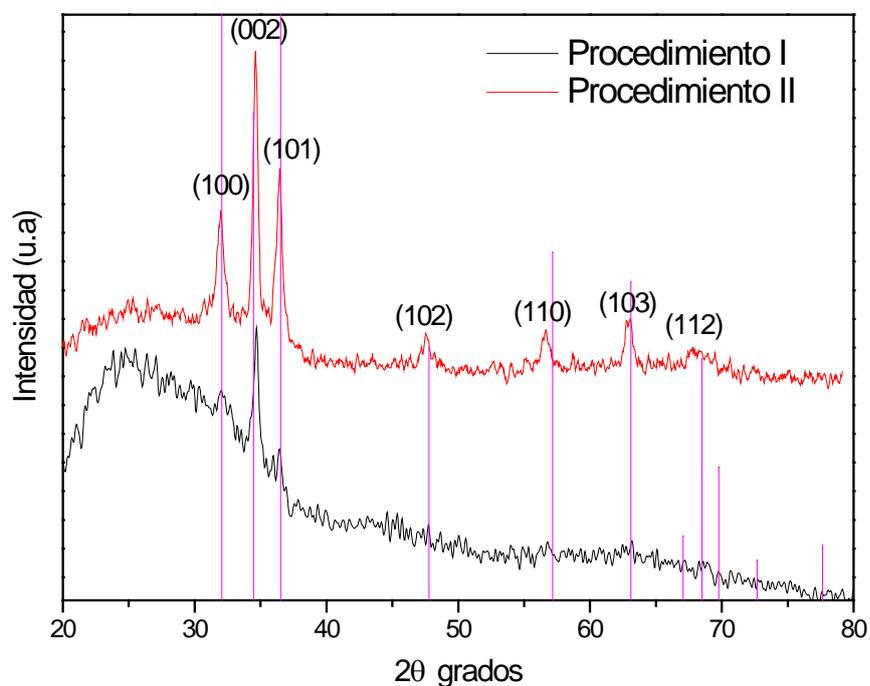


Figura 3.1. Diffractograma de DRX para las películas obtenidas por los procedimientos I y II sobre sustratos de vidrio portaobjetos, líneas para la carta JCPDF No. 00 036 1451.

No se observan picos de difracción del $Zn(OH)_2$ evidenciando que la mayor parte de $Zn(OH)_2$ ha sido convertido a ZnO , pero como se mencionó antes no se descarta su presencia en forma amorfa ya que es un producto propio de la reacción. El pico ancho sobre el cual están superpuestos los demás es característico de materiales amorfos y se debe posiblemente al sustrato de vidrio empleado (Ver Figura 2 Apéndice A).

Tabla 3.2. Valores de Intensidades relativas, E_g , T_c y FWHM hallados para las muestras obtenidas por los procedimientos I y II sobre sustratos de vidrio portaobjetos.

| Planos | Procedimiento I | Procedimiento II | ZnO JPCD 36-1451 |
|-------------|-----------------|------------------|------------------|
| (100) | 95 | 99 | 57 |
| (002) | 100 | 100 | 44 |
| (101) | 42 | 85 | 100 |
| (102) | --- | 33 | 23 |
| (110) | --- | 43 | 32 |
| (103) | --- | 33 | 29 |
| (112) | --- | 35 | 23 |
| T_c | 3,65 | 1,55 | 1,0 |
| FWHM | 0,7067 | 0,396 | |
| t (nm) | 12 | 22 | |
| E_g (eV) | 3,30 | 3,41 | |
| E_0 (meV) | 286 | 162 | |

Se observa que por el procedimiento II se tienen películas de mejor calidad cristalina ya que los picos son de mayor intensidad, el ancho medio (FWHM) correspondiente al plano (002) y el coeficiente de textura son menores para este procedimiento, (Ver Tabla 3.2). Los valores de t (tamaño de cristalito) y T_c (coeficiente de textura) calculados para el plano (002) que es el de mayor intensidad para la muestra obtenida por el procedimiento II se realizaron así:

Para el tamaño de cristalito t:

$$\beta = 0,39638^\circ = 0,00692 \text{ rad}$$

$$\beta_0 = 0,00282 \text{ rad}$$

$$\beta_i = \sqrt{(0,00692)^2 - (0,00282)^2} = 0,006316 \text{ rad}$$

$$\lambda = 0,154056 \text{ nm}$$

$$2\theta = 34,43396^\circ \quad \theta = 17,21698^\circ = 0,30049 \text{ rad}$$

$$t = \frac{0,9(0,154056)}{(0,00632) * \cos(0,30049)} = 21,96752 \text{ nm.}$$

Para el coeficiente de textura Tc:

$$T_c = \frac{100/44}{\left(\frac{99/57 + 100/44 + 85/100 + 33/23 + 43/32 + 33/29 + 35/3}{7} \right)} = 1,5533$$

3.1.4.2 Caracterización por Micro-Raman

Los espectros Raman para las películas obtenidas por ambos procedimientos se muestran en la Figura 3.2, se observan bandas alrededor de 438, 575, 980 y 1100 cm^{-1} , todas son características del ZnO, y están asociadas a los modos $E_2(\text{high})$, $E_1(\text{LO})$, 2TO y $A_1.E_2(\text{comb})$ explicados en la sección 1.3.3.

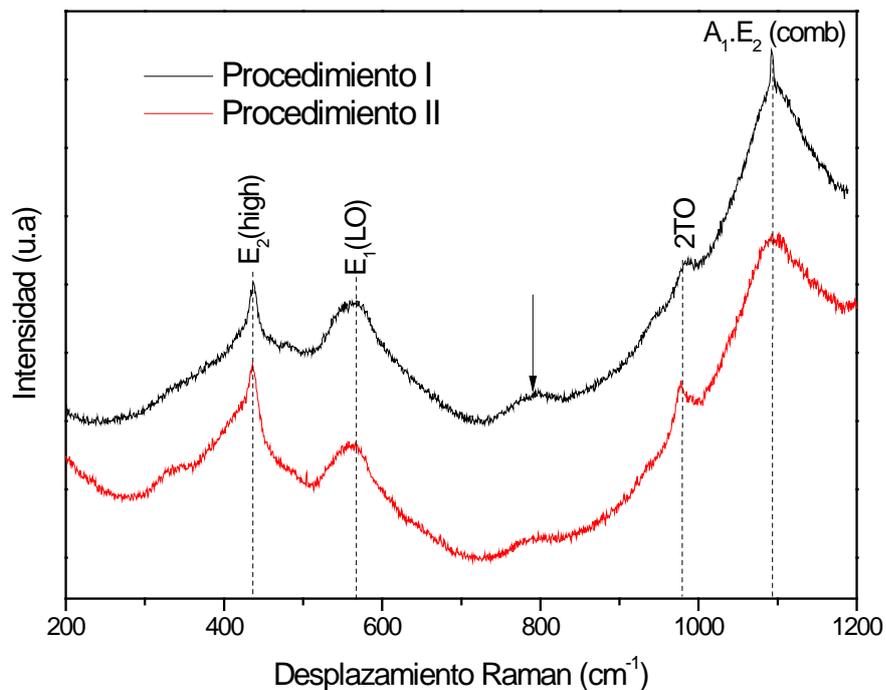


Figura 3.2. Espectros Raman para las películas obtenidas por los procedimientos I y II.

Para ambos procedimientos se tienen resultados similares que coinciden con los reportes de la literatura. Se observa además una banda alrededor de 800 cm^{-1} (marcada con una flecha en la Figura 3.2) que está relacionada con el sustrato de vidrio empleado, así mismo la banda alrededor de 1100 cm^{-1} sobre la cual está sobrepuesto el modo $A_1.E_2$ (*acoust. comb*) corresponde al sustrato de vidrio (Ver Figura 3 Apéndice A).

3.1.4.3 Caracterización por Espectrofotometría UV-Vis

Los espectros de transmitancia tomados en el rango de (300-500 nm) se presentan dentro de la Figura 3.5. El cambio de pendiente que exhibe la muestra del procedimiento I para las regiones de menor longitud de onda, es atribuido posiblemente a la concentración de defectos que se ha asociado a hidróxidos de zinc amorfo y a la menor orientación de los granos, como lo evidencian los espectros DRX.

Si se tiene en cuenta que la transición es directa permitida, mediante la ecuación 1.20 y por extrapolación de la dependencia lineal de $(A\hbar\omega)^2$ vs $\hbar\omega$ hasta la intersección con el eje de energía se obtiene E_g (Ver Figura 3.5). Se encontraron los valores que se muestran en la Tabla 3.2 para cada procedimiento, estos valores concuerdan con los reportados en la literatura. Para el procedimiento I no hay una clara definición del valor de E_g , esto puede deberse a que hay estados de defectos entre la banda de valencia y la conducción, por ello el valor encontrado es menor al del procedimiento II, indicando que probablemente es un valor entre estados de defectos dentro de la brecha prohibida. El parámetro de desorden E_o (Ver Tabla 3.2) es mayor para la película obtenida por el procedimiento I. Estos resultados están en correspondencia con los espectros de DRX que muestran una película más amorfa por el procedimiento I.

Los valores de E_g y E_o reportados en la Tabla 3.2 se calcularon a partir de las ecuaciones 1.12 y 1.22 como se muestra en las Figuras 3.3 y 3.4:

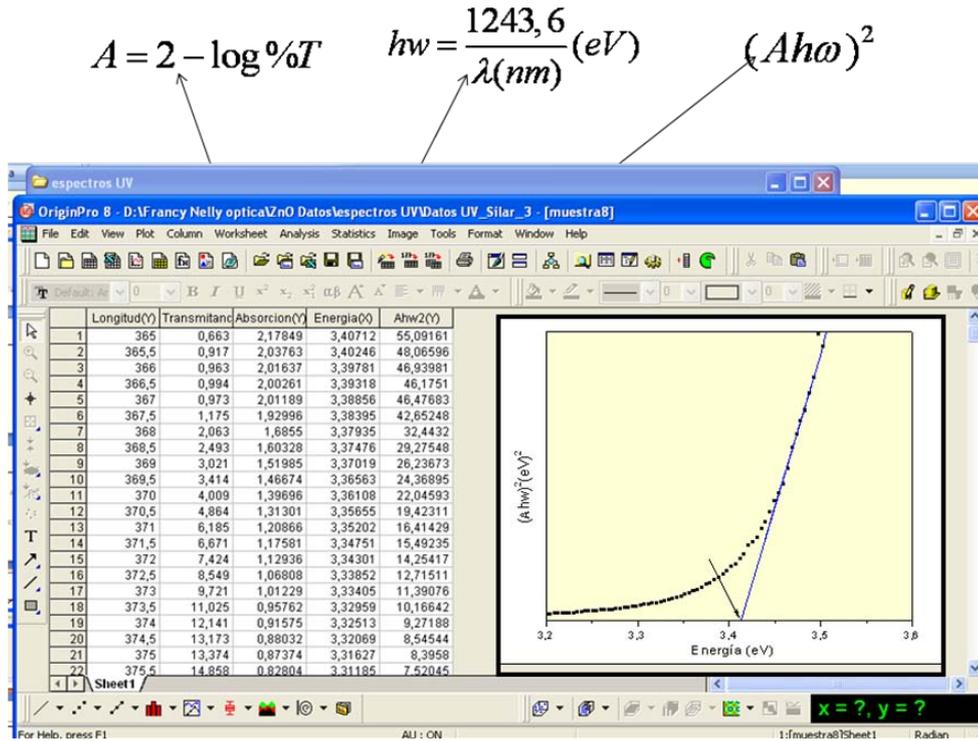


Figura 3.3. Cálculo del valor de E_g para una muestra de ZnO crecida sobre vidrio portaobjetos.

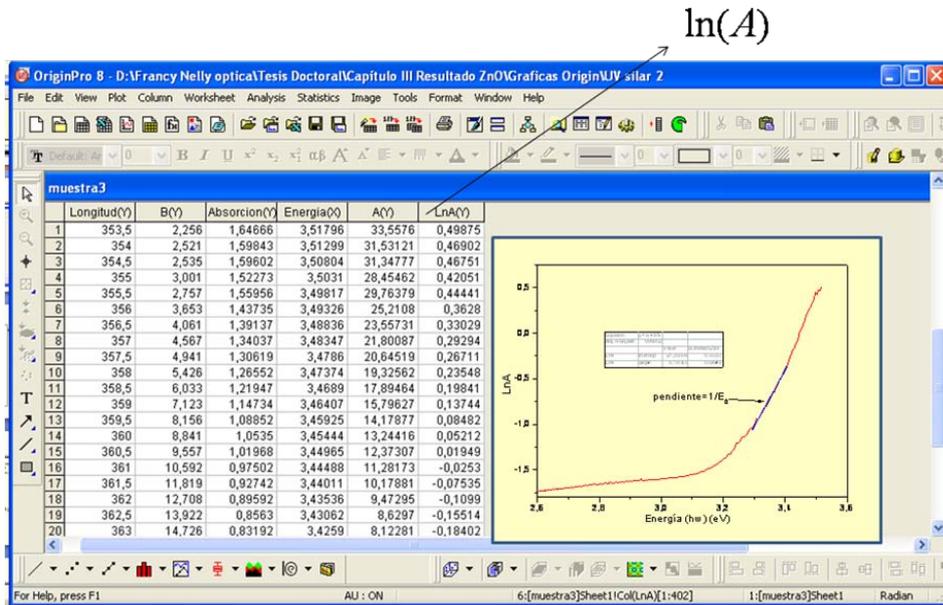


Figura 3.4. Cálculo del valor de E_0 para una muestra de ZnO crecida sobre vidrio portaobjetos.

Tomando en cuenta los resultados anteriores se decidió continuar los ensayos con el procedimiento II ya que la calidad cristalina es mejor de acuerdo a los resultados de la Tabla 3.2 y a la discusión hecha anteriormente.

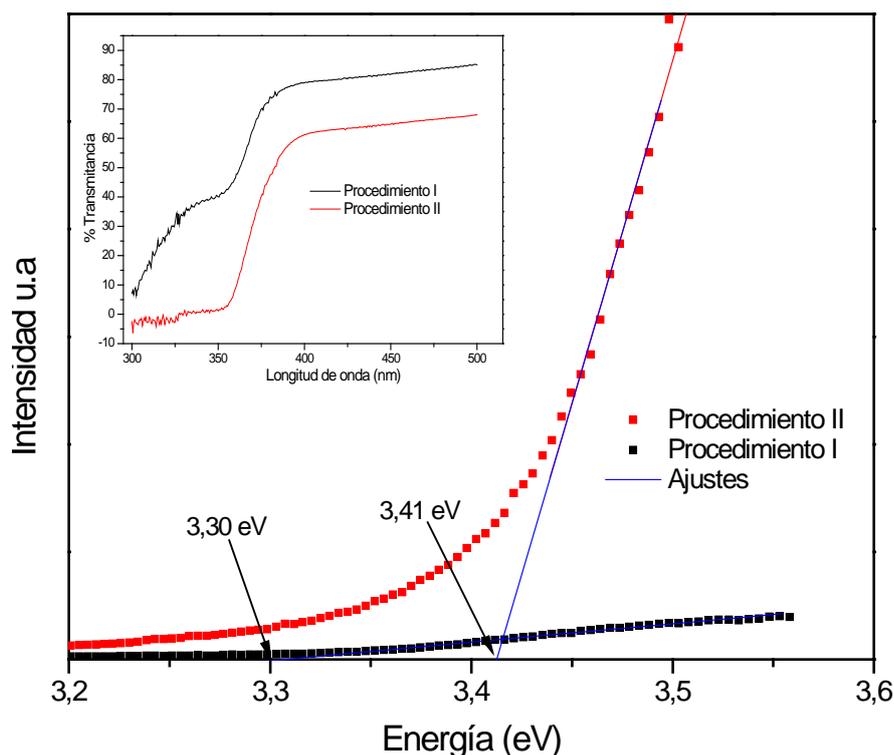


Figura 3.5. $(Ah\omega)^2$ vs $h\omega$ obtenidos de los espectros de transmitancia (graficados dentro de la figura) para las películas crecidas por los procedimientos I y II sobre sustrato de vidrio portaobjetos.

3.1.5. Resultados de la caracterización después del tratamiento térmico

3.1.5.1 Caracterización por Difracción de Rayos X

En virtud del análisis anterior se estudio el efecto del tratamiento térmico en las películas crecidas por procedimiento II sobre sustrato de vidrio portaobjetos, para tal fin se llevaron las películas a diferentes temperaturas, 100 °C, 150 °C y 200 °C, haciendo una rampa de 30 minutos y se dejaron a la temperatura deseada por 15 minutos en atmósfera de aire.

En la Figura 3.6 se muestran los difractogramas de DRX para las películas obtenidas empleando dos tipos de precursores: nitrato de zinc y sulfato de zinc. Se calculó el tamaño del cristalito (t) mediante la ecuación 1.12 teniendo en cuenta todos los picos, los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.3. Se observa una mejor calidad cristalina con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico ya que el tamaño del cristalito en general aumenta.

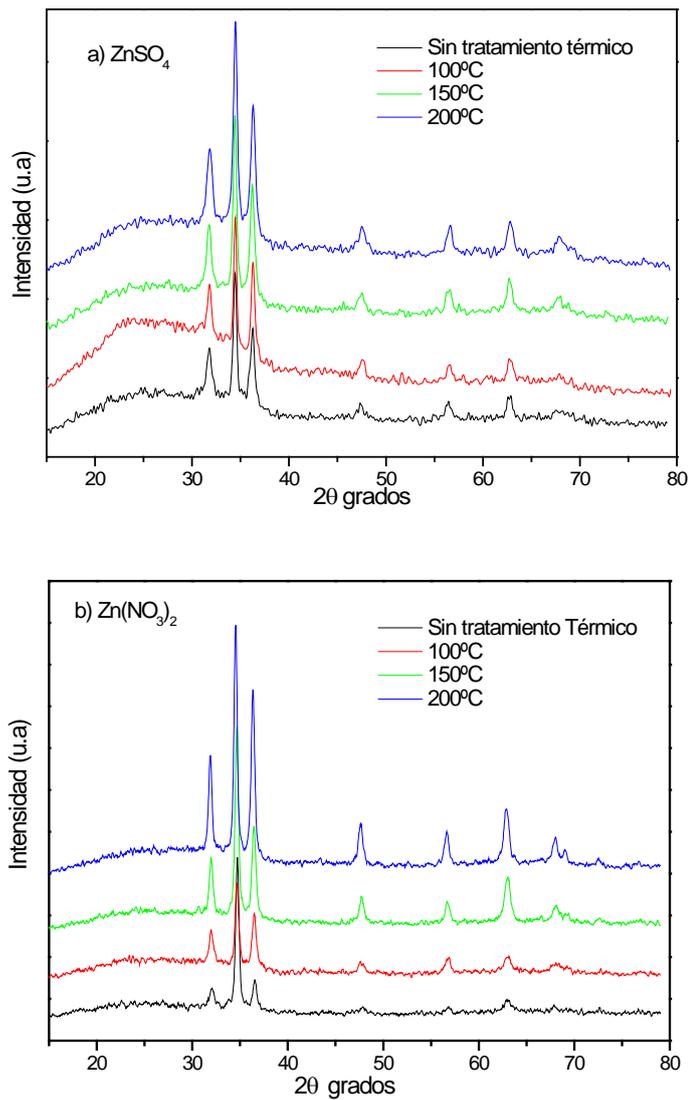


Figura 3.6. Difractogramas de Rayos X para las películas crecidas por el procedimiento II sobre sustrato de vidrio portaobjetos tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

Usando como agente precursor a) ZnSO_4 b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Esto se debe posiblemente a que el tratamiento térmico conduce a la difusión de átomos de la superficie y movimiento de las fronteras de grano ocasionando una re-organización del material por la evaporación del hidróxido. Es decir, el efecto del tratamiento térmico es promover la difusión superficial de los átomos adsorbidos hacia posiciones de equilibrio.

Tabla 3.3. Valores del tamaño de cristalito y de E_g para las muestras tratadas térmicamente empleando ambos precursores de Zinc.

| Características | ZnSO ₄ | | | | Zn(NO ₃) ₂ | | | |
|---------------------------|-------------------|------|------|------|-----------------------------------|------|------|------|
| Temperatura (°C) | ST | 100 | 150 | 200 | ST | 100 | 150 | 200 |
| E_g (eV) | 3,41 | 3,35 | 3,30 | 3,24 | 3,38 | 3,34 | 3.20 | 3.20 |
| Tamaño de cristalito (nm) | 12,5 | 13,8 | 14,5 | 13,8 | 14,3 | 14,8 | 15,9 | 20,9 |
| E_o (meV) | 162 | 151 | 168 | 141 | 162 | 154 | 155 | 130 |

3.1.5.2 Caracterización por Micro-Raman

En la Figura 3.7 se muestran los espectros Raman para las diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Se observan modos en 272, 332, 380, 410, 437, 510, 550, 580, 642, 980, 1100, 1154 cm^{-1} . Se evidencia una mejor calidad de las muestras con el aumento en la temperatura de tratamiento térmico ya que no solo se intensifican algunos modos vibracionales sino que además surgen modos multifonónicos en 332 y 380 cm^{-1} . El pico en 550 cm^{-1} se ha asignado a un modo fonónico superficial y va desapareciendo con el tratamiento térmico, esto se debe posiblemente a que el incremento en la temperatura de tratamiento térmico hace que el tamaño de cristalito aumente, reduciendo la densidad de límites de grano y por tanto los efectos de atrapamiento de carga en dichos límites, este comportamiento concuerda con lo reportado por otros autores [10]. El modo en 580 cm^{-1} que estaba asociado inicialmente con un modo $E_1(LO)$ relacionado con vacancias de oxígeno, ha sido también reportado por otros autores como un modo Vibracional local (LVM) del nitrógeno, el cual debe estar acompañado de otros modos en 272, 510 y 642 cm^{-1} [11, 12, 13, 14], algunos de los cuales se observa en las muestras tratadas a 200 y 150°C. Por lo anterior podría decirse que el pico en 580 cm^{-1} está asociado a la combinación del modo $E_1(LO)$ asociado a vacancias de oxígeno y a un LVM de N_2 . Es de anotar que con el tratamiento térmico en la banda ancha entre 1000 y 1200 se definen mejor los dos modos $A_1.E_2(acoust. Comb)$ y $E_1(2LO)$ que se encontraban superpuestos inicialmente sobre una banda que corresponde al sustrato de vidrio (Ver Figura 3 Apéndice A).

La presencia del nitrógeno se evidencia a partir de una temperatura de 150°C y se reafirma a 200°C lo cual podría asociarse a dos sucesos: de una

parte al tipo de agente complejante que se utilizó en el depósito de las películas (NH_4OH) y por otro lado a que el tratamiento térmico se realizó en aire. Es posible que la forma de nitrógeno presente en las películas por efecto del agente complejante se reacomode en la estructura a medida que se aumenta la temperatura del tratamiento térmico por procesos de difusión. Esto puede verificarse depositando películas con otro tipo de agente complejante, resultados que se discutirán en la siguiente sección. De otra parte podría suceder que al tratar las películas en aire (71% N_2 y 23% O_2) el nitrógeno que se adhiere superficialmente a la película difunda a la estructura al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, para definir si este último proceso está sucediendo realmente se deben hacer tratamientos térmicos en otras atmósferas como oxígeno y argón. Estos tratamientos se realizaron y se discutirán en la siguiente sección.

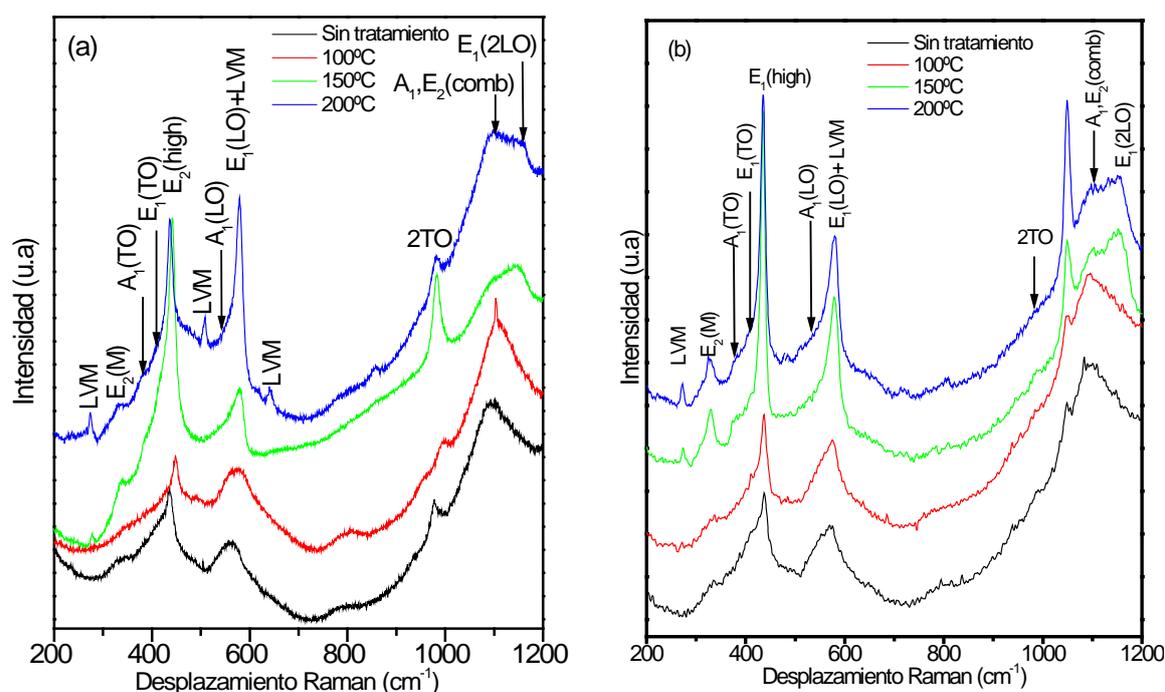


Figura 3.7. Espectro Raman para las películas de ZnO obtenidas en el Procedimiento II sobre sustratos de vidrio portaobjetos a diferentes temperaturas de tratamiento térmico empleando como solución precursora a) $ZnSO_4$ b) $Zn(NO_3)_2$

Se realizaron ensayos con otros precursores de zinc como cloruro de zinc ($ZnCl_2$) y acetato de zinc $Zn(C_2H_3O_2)_2$, se encontró que las películas son igualmente homogéneas para estas condiciones de concentración (0,1M) y en relación molar (1/10) de agente complejante.

3.1.5.3 Caracterización por Espectrofotometría UV-Vis

Dentro de la Figura 3.8 y Figura 3.9 se muestran los espectros de transmitancia para las películas obtenidas con ambos precursores después de hacer tratamiento térmico. Los valores de E_g obtenidos por la ecuación 1.20, se muestran en Tabla 3.3.

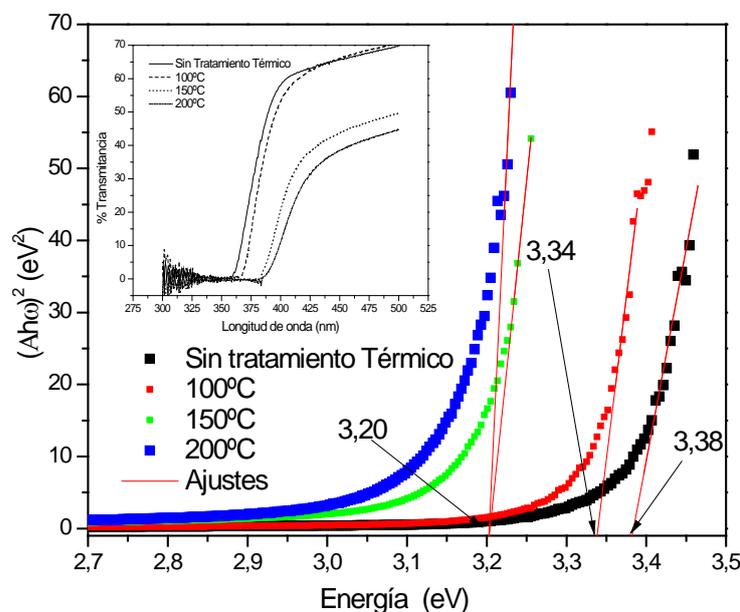


Figura 3.8. $(Ah\omega)^2$ vs $h\omega$ obtenidos de los espectros de transmitancia (graficados dentro de la figura) para las películas crecidas por el procedimiento II con precursor $Zn(NO_3)_2$ y tratadas térmicamente en aire a diferentes temperaturas.

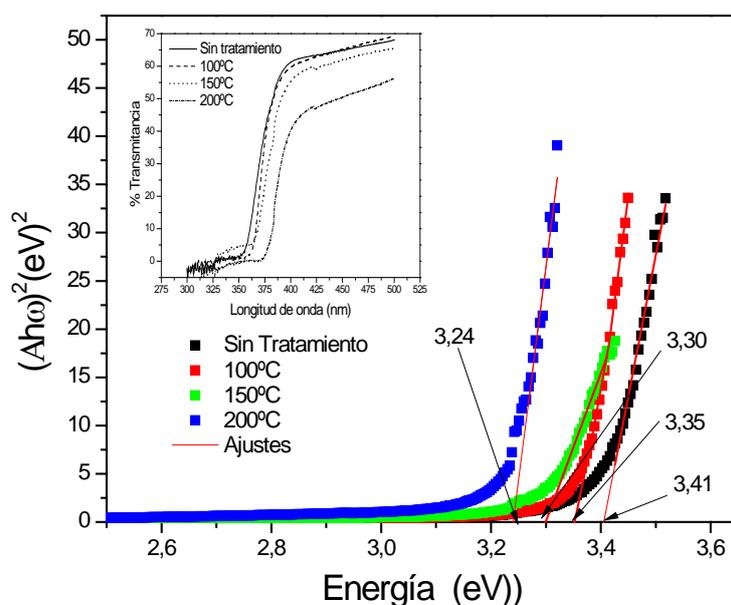


Figura 3.9. $(Ah\omega)^2$ vs $h\omega$ obtenidos de los espectros de transmitancia (graficados dentro de la figura) para las películas crecidas por el procedimiento II con precursor $ZnSO_4$ y tratadas térmicamente en aire a diferentes temperaturas.

La energía de brecha prohibida para este tipo de películas tiende a disminuir con el incremento de la temperatura, esto podría explicarse en términos de los proceso de difusión los cuales llevan a una re-organización en la estructura que se evidencia con la disminución del gap, lo cual es concordante con los resultados obtenidos en XRD. De igual forma el parámetro de desorden disminuye con el tratamiento térmico obteniéndose un valor menor en ambos casos cuando la muestra es tratada a 200°C. En general, el tratamiento térmico realizado a las películas tiene como efecto reducir la concentración de defectos gracias a favorecer los procesos de difusión.

Para la mayoría de las películas se observa en las curvas $(Ah\omega)^2$ vs $h\omega$, dos regiones para los ajustes lineales, es decir se obtiene dos valores de E_g uno alrededor de 3,22 eV que para la mayoría de las películas es un hombro pequeño y otro a valores entre 3,25 y 3,40 eV que es la parte ajustada linealmente y que se reporta en la tabla 3.3, esta situación se muestra en la Figura 3.10 para una película en particular. Lo anterior puede explicarse debido a los diferentes tamaños de partículas presentes en las películas.

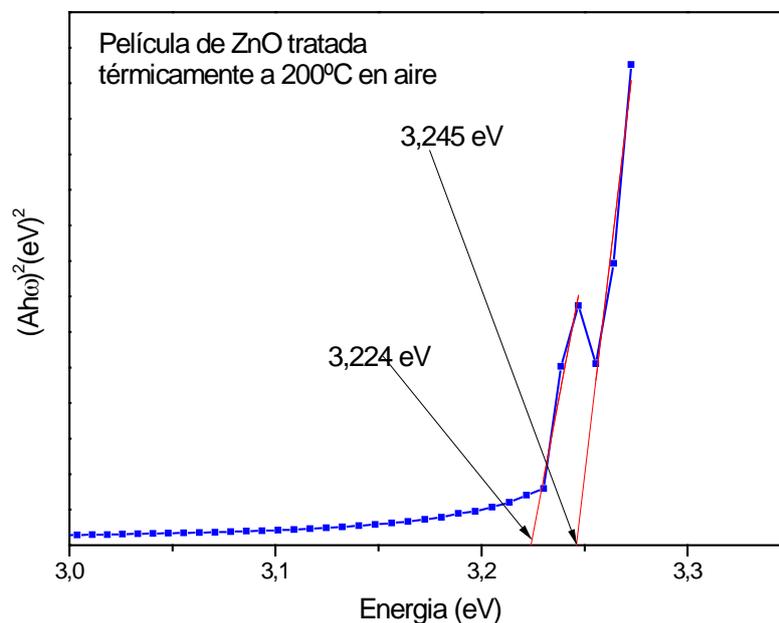


Figura 3.10. $(Ah\omega)^2$ vs $h\omega$ para una película de ZnO tratada térmicamente a 200°C en aire para indicar la presencia de dos valores de energía.

3.2. Estudio de películas de ZnO

Después de encontrar que el procedimiento II genera películas de mejores propiedades cristalinas se procedió a estudiar la influencia del sustrato y el efecto del tratamiento térmico en diferentes atmósferas y a diferentes temperaturas sobre las propiedades de las películas. Para ello se crecieron muestras sistemáticamente por este procedimiento sobre los siguientes sustratos: Vidrio portaobjetos, Vidrio corning, Cuarzo, Silicio sin capa de óxido y Silicio con capa de óxido. Se realizaron tratamientos térmicos en argón, aire y oxígeno a 150, 200 y 250 °C.

3.2.1. Tratamiento y análisis de los sustratos

Los sustratos se trataron previamente así: Se lavaron con jabón y se enjuagaron con abundante agua, luego se llevaron a una solución acuosa de ácido sulfúrico 1/10 en volumen a 85°C y se dejaron por una hora, seguidamente se enjuagaron con agua destilada y se llevaron a una solución 1:1 de acetona-etanol que fue puesta en una cubeta ultrasónica por 30 minutos. Se enjuagaron y se dejaron en agua destilada desionizada hasta su posterior utilización. El procedimiento es muy similar al de la etapa preliminar solo se incorporó el lavado ultrasónico. Es importante anotar que los vidrios Corning no fueron tratados en solución de ácido sulfúrico ya que se generaría un ataque químico sobre el sustrato que lo deterioraría. Esto puede evidenciarse en la imagen *SEM* (Figura 1b del Apéndice A) tomada al sustrato después de realizarle el proceso de limpieza anteriormente descrito. A un grupo de sustratos de Silicio se le removió la capa de óxido empleando una solución acuosa de ácido fluorhídrico 5:100 en volumen, se dejaron por 1 minuto en esta solución, se enjuagaron y se procedió al crecimiento. A los demás sustratos de silicio no se les removió la capa de óxido. Las imágenes de *SEM* obtenidas para los sustratos antes del crecimiento así como los espectros de *DRX* se muestran en el apéndice A.

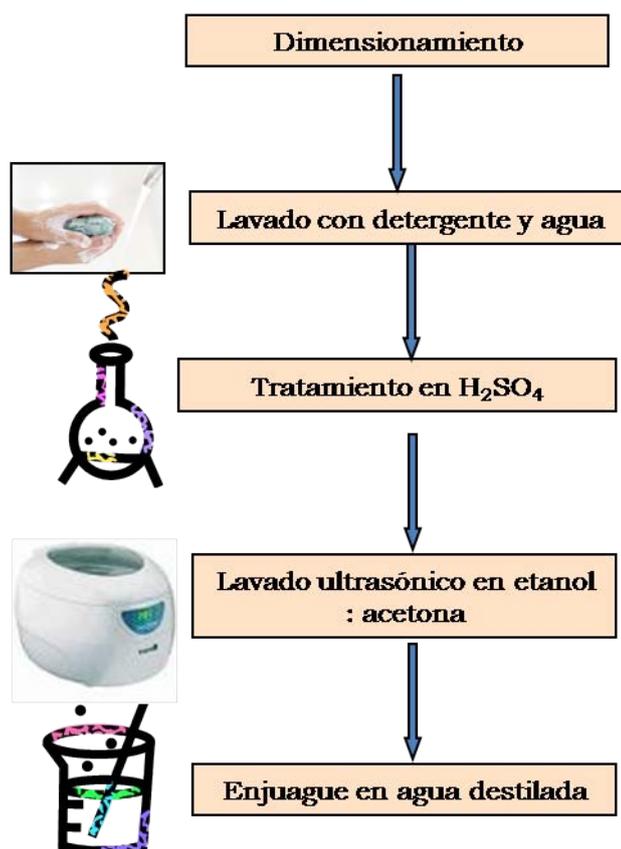


Figura 3.11. Esquema de limpieza de los sustratos previo al crecimiento.

Se hicieron análisis de mojado de los sustratos con el fin de determinar sus características hidrofílicas. Para ello se tomaron fotos con una cámara CCD a cada sustrato al dejar caer una gota de agua destilada deionizada sobre cada sustrato. Se tomaron 5 fotos por cada sustrato para promediar los ángulos medidos y calcular así el ángulo de contacto promedio para cada sustrato. En la Figura 3.12 se muestran las fotos obtenidas para cada sustrato. Se obtienen los siguientes resultados para los ángulos de contacto: cuarzo 35,75°; Vidrio 38,8°; Corning 39°; Oxido de Silicio 39,5° y Silicio 52°. Se puede concluir que el sustrato de silicio con remoción de capa de oxido es mas hidrofóbico en comparación a los otros que presentan características similares de mojabilidad.

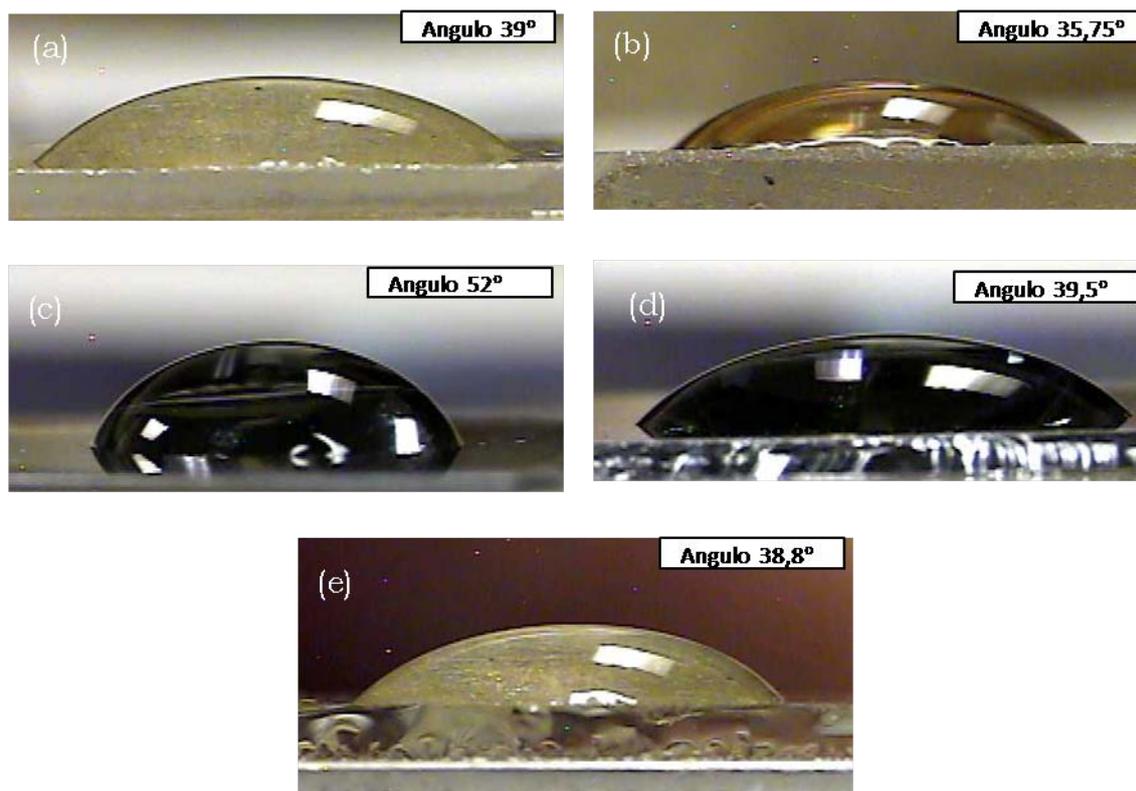


Figura 3.12. Fotografías para determinar el ángulo de contacto mediante medidas manuales en los diferentes sustratos a) Vidrio corning b) cuarzo c) Silicio sin capa de oxido d) Silicio con capa de oxido e) Vidrio portaobjetos.

3.2.2. Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El comportamiento térmico de las películas se investigó por calorimetría diferencial de barrido (*DSC*), los termogramas se obtuvieron en un equipo *DSC* Q2000 V24.4 Build 116 en una celda de aluminio sellada, la velocidad de calentamiento fue 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno a 60 ml/min, con una masa promedio de la muestra de 8.5 mg. El termograma obtenido se muestra en la Figura 3.13. Se observan tres picos en la región de temperaturas medida entre 25 y 300°C.

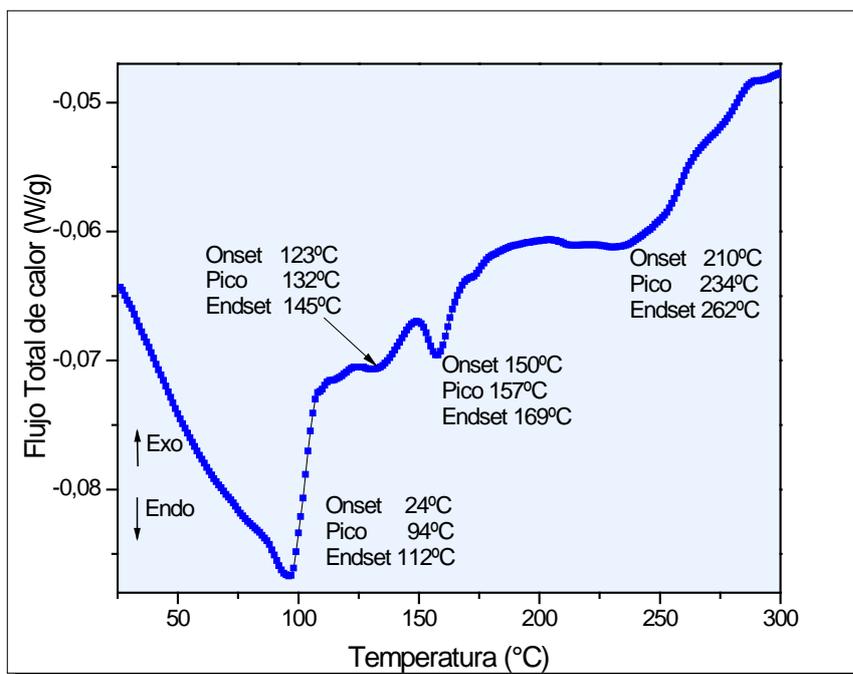


Figura 3.13. Curva DSC del polvo de ZnO obtenido al raspar la película de ZnO crecida por SILAR sobre sustrato de vidrio portaobjetos y sin tratamiento térmico previo.

Un primer pico que inicia en 50 °C y finaliza en 112 °C con un máximo en 95°C aproximadamente, está asociado con evaporación de agua, indica que la muestra ha adsorbido agua lo cual es imposible de evitar por la naturaleza misma del método de preparación. Se observa otro pico exotérmico que inicia en 124 °C y termina en 145 °C con máximo en 132 °C aproximadamente, este puede deberse a la descomposición del $Zn(OH)_2$ (reportada alrededor de 125°C [15]) que pueden aun estar presente en la película, Otro pico que inicia en 150 °C y termina en 169 °C y con un máximo en 159 °C debe estar relacionado con la evaporación de compuestos volátiles relacionados con el hidróxido de amonio empleado como agente complejante. Un tercer pico que inicia en 209 °C y termina en 261 °C y con un máximo en aproximadamente 234 °C puede estar asociado a la descomposición de algún residuo del precursor de zinc empleado, debido a la aparición de este último pico se decidió hacer tratamiento térmico hasta 250 °C para estudiar algún posible cambio en la estructura.

3.2.3. Proceso de Crecimiento

Las películas se crecieron mediante el procedimiento II que consiste en una solución de 0,1 M de $ZnSO_4$ con NH_4OH en relación 1:10, la segunda

solución fue agua a ebullición. Se montaron 8 sustratos a la vez de a dos juntos para tener las películas por un solo lado del sustrato y con el fin de hacer los crecimientos a las mismas condiciones.

El sistema se monto sobre un riel vertical de tal forma que se lograra introducir y sacar los sustratos a las soluciones con el mismo ángulo y a una velocidad aproximadamente constante en cada ciclo, Ver Figura 3.14. Se realizaron 100 ciclos de a 2 segundos en cada solución. Posterior al crecimiento se enjuagaron con agua destilada y se secaron en corriente de aire por 1 hora. Las muestras se llevaron a tratamiento térmico en aire, oxígeno y argón a temperaturas de 150, 200 y 250 °C. Estos tratamientos se hicieron para estudiar el cambio en las propiedades de las películas a las diferentes condiciones. Se había planteado con anterioridad por *DSC* que era necesario analizar hasta una temperatura de 250 °C.

Las muestras se analizaron por *DRX*, microscopía electrónica de barrido SEM, así como por Espectrofotometría UV-Vis y microscopía Raman. Se midió además el espesor de algunas de las muestras por perfilometría en un equipo Dektak 6M Stylus Profiler (Veeco) y se encontraron valores entre 1,5 y 2,5 μm .

Las películas crecidas sobre Silicio con la remoción de la capa de óxido son muy poco uniformes y tienen una mala adherencia a las condiciones de crecimiento estudiadas, esto puede deberse al carácter más hidrofóbico de este sustrato tal como lo indica el ángulo de contacto. La imagen SEM tomada a la película crecida sobre Si y sin tratamiento térmico que se muestra en la Figura 3.23b, evidencia la poca uniformidad, por esta razón se decidió continuar el estudio sin tener en cuenta estas películas y trabajar solo con las depositadas sobre Vidrio portaobjetos y Corning, Cuarzo y Óxido de Silicio (es decir Si sin remoción de la capa de óxido).



Figura 3.14. Sistema para introducir y sacar los sustratos de las soluciones.

3.2.4. Resultados de la Caracterización Estructural

En las Figuras 3.15 a 3.20 se muestra los espectros de *DRX* para las películas de *ZnO* crecidas sobre los diferentes sustratos y tratadas en las diferentes atmósferas. En todas ellas se observan picos de difracción prominentes con planos cristalinos tales como (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) y (201), todos estos picos pueden ser indexados como una estructura wurtzita hexagonal para *ZnO* de acuerdo a la carta JCPDF No. 00 036 1451. Los nano cristalitos están orientados a largo del eje *c* con la mayor intensidad en la dirección [0 0 2]. Hay algunas reportes acerca de la orientación preferencial en la dirección *c* para las películas de *ZnO*, por ejemplo algunos autores consideran puede deberse a una minimización del estrés interno y la energía superficial [16], y otros que es causada por la facilidad de crecimiento debido a la mayor densidad atómica encontrada a lo largo del plano (002) [17]. El tamaño del cristalito de la nano estructura de *ZnO* fue calculado usando la ecuación 1.12 para el pico de mayor intensidad, los valores obtenidos se presentan en las Tablas 3.4 y 3.5.

Tabla 3.4. Valores del tamaño de cristalito (t en nm) para las películas tratadas a diferentes temperaturas y en diferentes atmósferas, calculados a partir de la ecuación 1.12, para el pico (002) que es el de mayor intensidad.

| t (nm) | Sin Tto. | 150°C | 200°C | 250°C |
|------------------|----------|------------|-------|-------|
| Vidrio | 26,2 | Argón 25,8 | 22,2 | 26,7 |
| Cuarzo | 24,2 | Aire 34,4 | 40,6 | 33,9 |
| SiO ₂ | 29 | Argón 28,6 | 35 | 33,7 |

Tabla 3.5. Valores del tamaño de cristalito (t nm) para las películas tratadas en diferentes atmósferas a 200° C, calculados a partir de la ecuación 1.12, para el pico (002) que es el de mayor intensidad.

| t (nm) | Sin Tto. | Aire 200°C | Argón 200°C | Oxí. 200°C |
|------------------|----------|------------|-------------|------------|
| Vidrio | 26,2 | 24,1 | 22,2 | 33,8 |
| Cuarzo | 24,2 | 40,2 | 40,6 | 36,7 |
| SiO ₂ | 29 | 25,8 | 22,6 | 26,7 |
| Corning | 65,4 | 37 | 30 | 36,3 |

En la Figura 3.15 se observan los espectros de DRX para las muestras crecidas sobre los diferentes sustratos antes de realizarles algún tratamiento térmico. El hombro ancho cerca de $2\theta=20^\circ$ para la muestra crecida sobre cuarzo es característico del sustrato (Ver Figura 2 Apéndice A). De igual forma se observa un pico en $2\theta=56,1^\circ$ en algunas muestras crecidas sobre SiO₂, debido al sustrato (Ver Figura 2 Apéndice A). Se encuentra que el tamaño del cristalito es mayor para la muestra crecida sobre Corning que para las crecidas en los otros sustratos indicando que la cristalinidad es mejor para ese sustrato. Los otros tres sustratos muestran un tamaño de cristalito similar siendo el de cuarzo el más pequeño.

En cuanto a la temperatura de tratamiento térmico, no se observan cambios de estructura a ninguna de las temperaturas estudiadas. Los valores de tamaño de cristalito obtenidos para algunas de las muestras se presentan en la Tabla 3.4. Para las películas crecidas sobre sustrato de SiO₂ y tratadas en argón, (Ver Figura 3.16), se presenta un valor mayor para la muestra tratado a 200°C, para las muestras crecidas sobre vidrio y tratadas en argón el

mayor valor es para la muestra tratada a 250°C y para las muestra crecidas sobre cuarzo y tratadas en aire el mayor valor es para 200°C. De acuerdo a esto se concluye que el tratamiento a 250°C no genera cambios en la estructura y puede considerarse como temperatura óptima de tratamiento 200°C, ya que para ese valor se obtiene en general valores de tamaño de cristalito mayores, las siguientes comparaciones se hacen a esa temperatura. En general el tratamiento en oxígeno genera una mejora en la cristalinidad para las películas crecidas sobre los diferentes sustratos, ya que el tamaño del cristalito es mayor en todos los casos respecto a la muestra sin tratamiento térmico, excepto para las muestras crecidas sobre sustrato de Corning (Ver Tabla 3.5). De forma similar puede decirse que el tratamiento en argón y aire no genera cambios sustanciales en la calidad cristalina de las películas crecidas sobre vidrio y SiO₂ pero sí en aquellas crecidas sobre cuarzo, donde se da un aumento del tamaño de cristalito. En las películas crecidas sobre corning se presenta una disminución sustancial en el tamaño de cristalito después del tratamiento térmico siendo muy similar en las tres atmósferas.

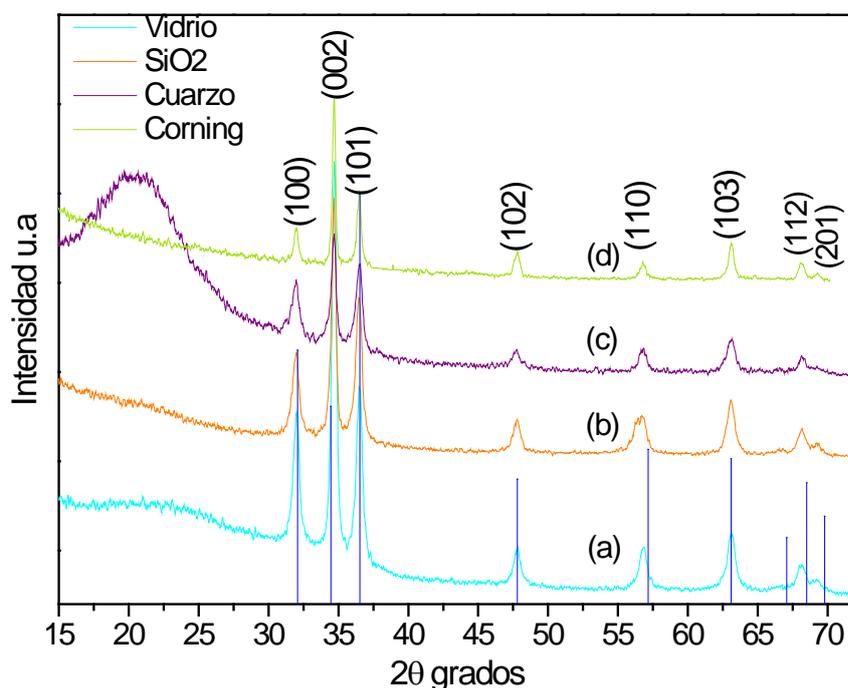


Figura 3.15. Espectro de DRX de las películas de ZnO depositadas en diferentes sustratos y sin tratamiento térmico. a) Vidrio portaobjetos b) SiO₂ c) Cuarzo d) Vidrio Corning. Líneas de la carta JCPDF No. 00 036 1451.

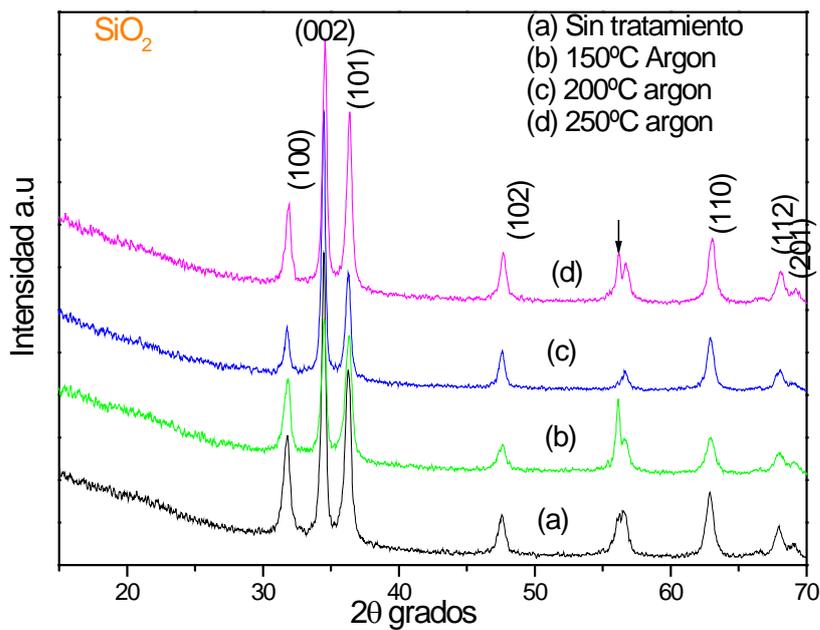


Figura 3.16. Espectro de DRX de las películas de ZnO crecidas en sustrato SiO₂ a) Sin tratamiento y tratadas en Argón a b) 150°C c) 200°C d) 250°C.

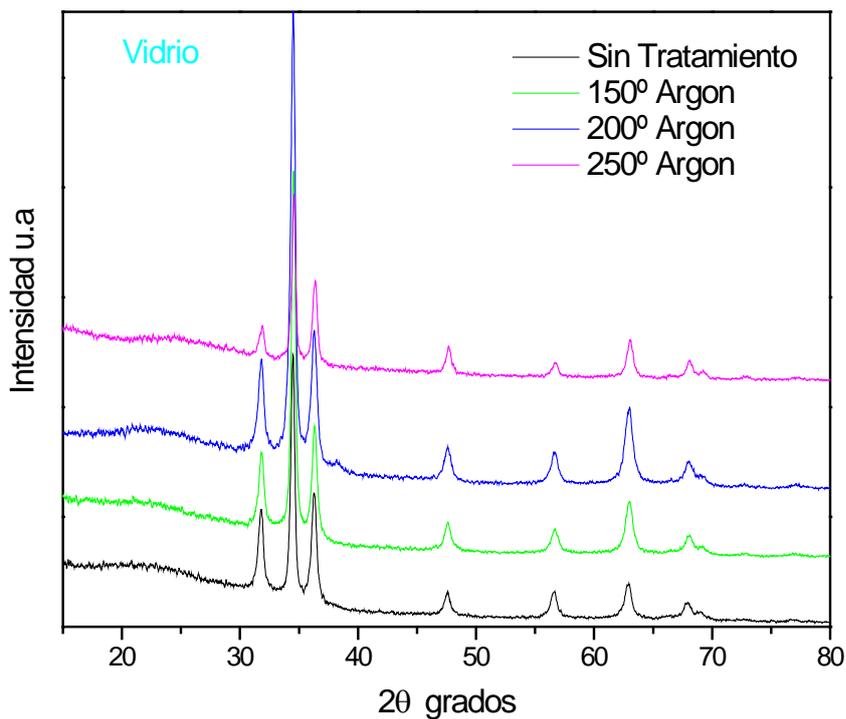


Figura 3.17. Espectro de DRX de las películas de ZnO crecidas en sustrato Vidrio portaobjetos a) Sin tratamiento y tratadas en Argón b) 150°C c) 200°C d) 250°C.

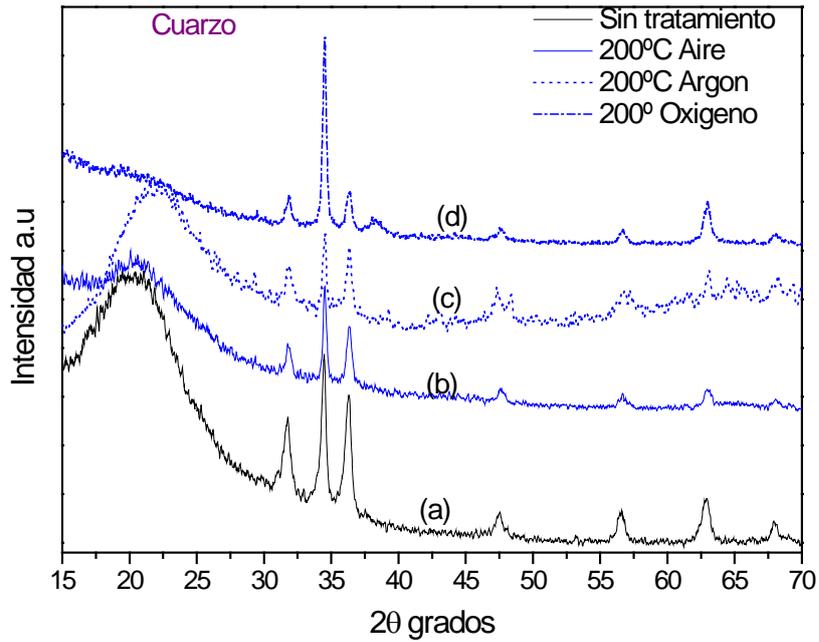


Figura 3.18. Espectro de DRX de las películas de ZnO crecidas en sustrato de cuarzo a) Sin tratamiento y tratadas a 200°C en b) aire c) argón d) oxígeno.

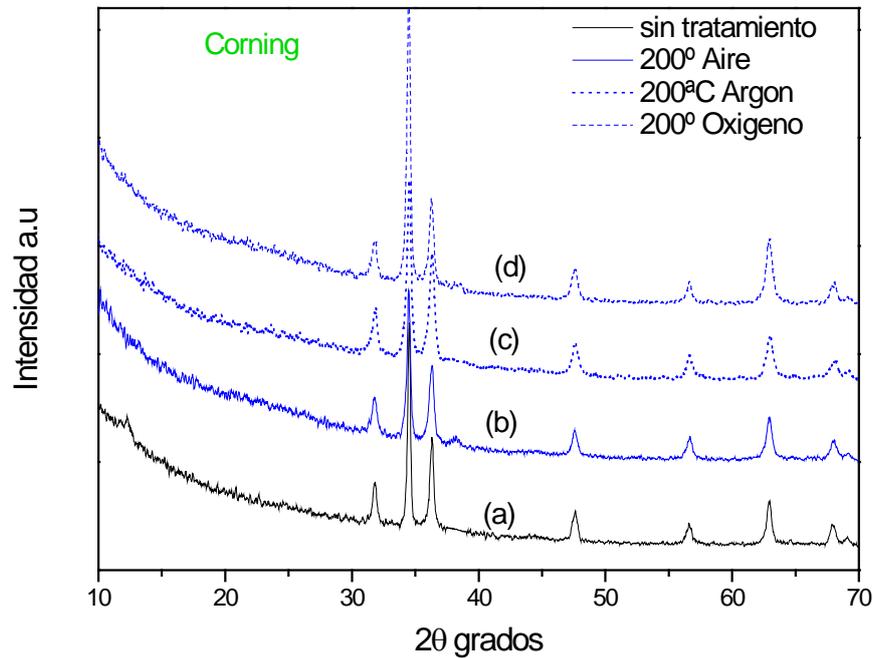


Figura 3.19. Espectro de DRX para las películas de ZnO crecidas sobre vidrio corning a) Sin tratamiento y tratadas a 200°C en b) aire c) Argón d) Oxígeno.

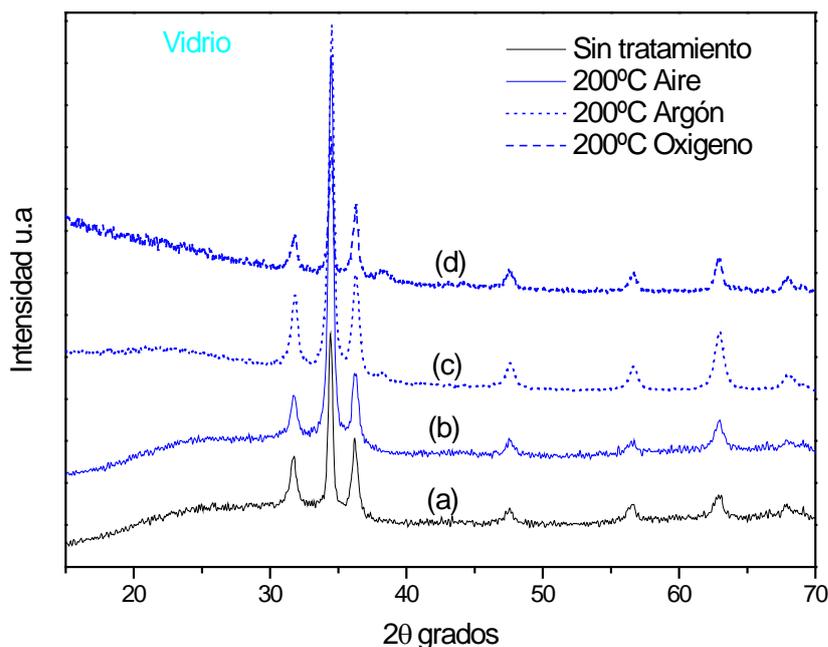


Figura 3.20. Espectro de DRX para las películas de ZnO crecidas sobre vidrio portaobjetos a) Sin tratamiento y tratadas a 200°C en b) aire c) Argón d) Oxígeno.

3.2.5. Resultados de la Caracterización Morfológica

Las Figuras 3.21 y 3.22 muestran las imágenes *SEM* de la nanoestructura de ZnO crecidas en los diferentes sustratos y sin tratamiento térmico. Las películas presentan una distribución aleatoria de flores y una distribución básica de ramas en forma de arroz. Esta distribución básica tiene una sección transversal circular que disminuye gradualmente hacia el sustrato con una longitud aproximada de 1 μm . Los tamaños de grano estimados a partir de las imágenes *SEM* son: Para el sustrato de vidrio de 500 a 800 nm, para el cuarzo de 180 a 400 nm, para el silicio de 300 a 500 nm y para el vidrio corning de 180 a 380 nm. Es interesante notar que para el vidrio corning el tamaño de partícula es menor que en los otros sustratos y por tanto la morfología luce diferente. Además de estas estructuras se observa una distribución aleatoria de flores como se muestra en la Figura 3.22, la formación de cada estructura tipo flor puede deberse a la agregación inicial de varias partículas de ZnO. La estructura de cada flor es diferente entre los sustratos como se observa en la Figura 3.22 a, b, c y d. Algunas lucen como verdaderas flores, otras como ramas en forma de arroz que se entrecruzan entre sí dando lugar a una especie de flor y otras como una aglomeración de partículas de diferentes tamaños que dan la forma de una flor. Para un

mismo sustrato también hay diferentes tipos de estructuras en forma de flor, por ejemplo en el sustrato de vidrio se observan diferentes formaciones de flores, algunas redondas y otra como hojas que se entrelazan como se observa en la Figura 3.23a.

La Figura 3.24 muestra las imágenes *SEM* de las películas crecidas sobre SiO_2 y tratadas en argón a 150, 200 y 250 °C. Cuando las películas son tratadas en argón a diferentes temperaturas no hay diferencias en su morfología, la estructura tipo ramas de arroz permanece y el tamaño de grano no cambia significativamente. Cuando el tratamiento se hace en diferente atmósferas se presentan cambios en el tamaño de grano más que en la morfología. Por ejemplo, para las películas crecidas en sustratos de cuarzo la morfología es la misma en las tres atmósferas (argón, aire y oxígeno) como se observa en la Figura 3.25, el menor tamaño de grano de 200 nm es para la muestra tratada en oxígeno comparada con 500 nm para las tratadas en argón y aire. Un comportamiento similar se observa para las muestras crecidas sobre vidrio portaobjetos (Figura 3.27). Las películas crecidas en vidrio corning y tratadas en oxígeno, presentan un comportamiento muy particular, por ejemplo, el tamaño de grano es menor aproximadamente de 170 nm y se observan estructuras tipo hojas metidas entre la formación básica (Figura 3.26 d) esto puede deberse a incorporación de impurezas. En algunas partes de la muestra se evidencia un crecimiento en forma de nano hojas de espesor 10 nm y longitud aproximada de 1 μm (Figura 3.23 c), este tipo de estructuras se presenta en zonas de la muestra donde se ha dado un levantamiento de la película ocasionado tal vez por la sensibilidad del sustrato a agentes externos y por tanto no se considera como un crecimiento característico de las películas. En la Tabla 3.6 se resumen los valores de tamaño de grano encontrados para las diferentes películas.

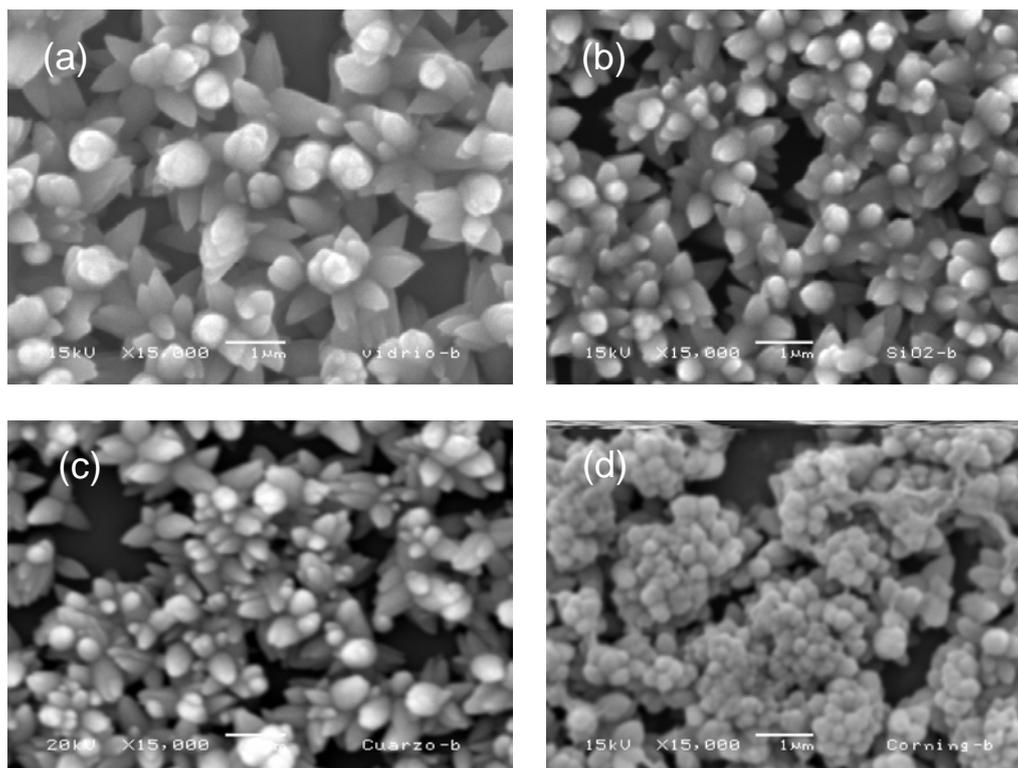


Figura 3.21. Estructura tipo granos de arroz para las películas de ZnO crecidas sobre los diferentes sustratos a) Vidrio portaobjetos b) Oxido de Silicio c) Cuarzo d) Vidrio Corning.

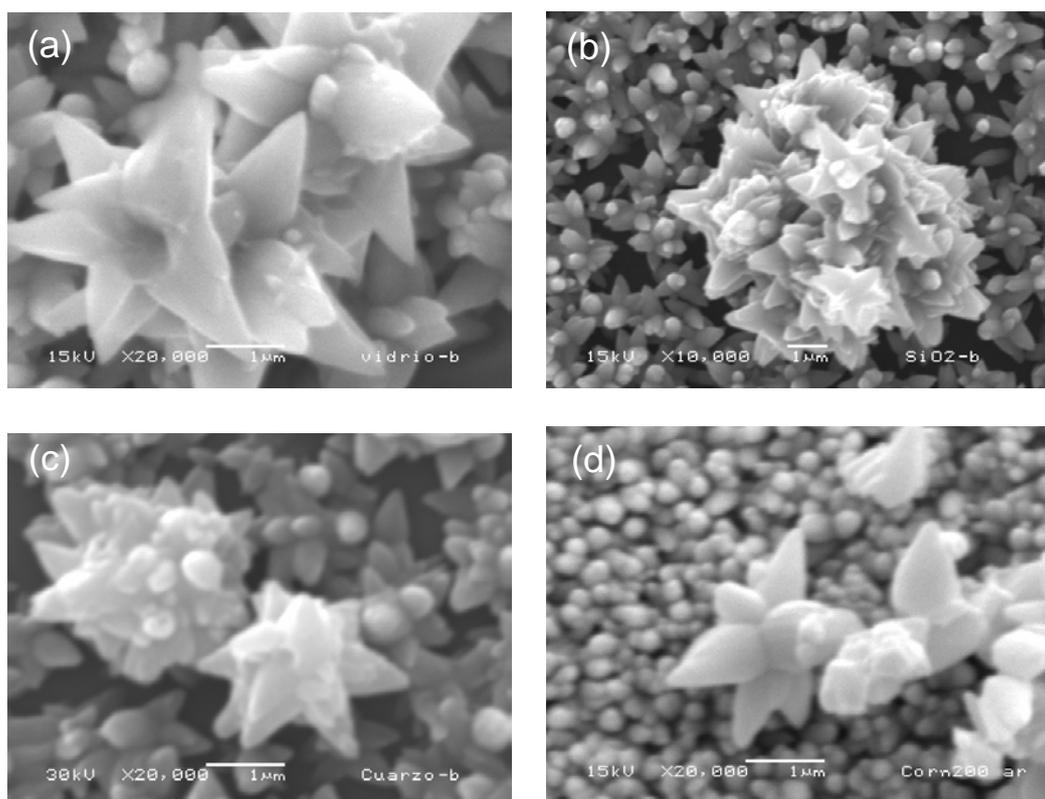


Figura 3.22. Estructura tipo flores para las películas de ZnO crecidas sobre los diferentes sustratos a) Vidrio porta objetos b) Oxido de silicio c) Cuarzo d) Vidrio Corning.

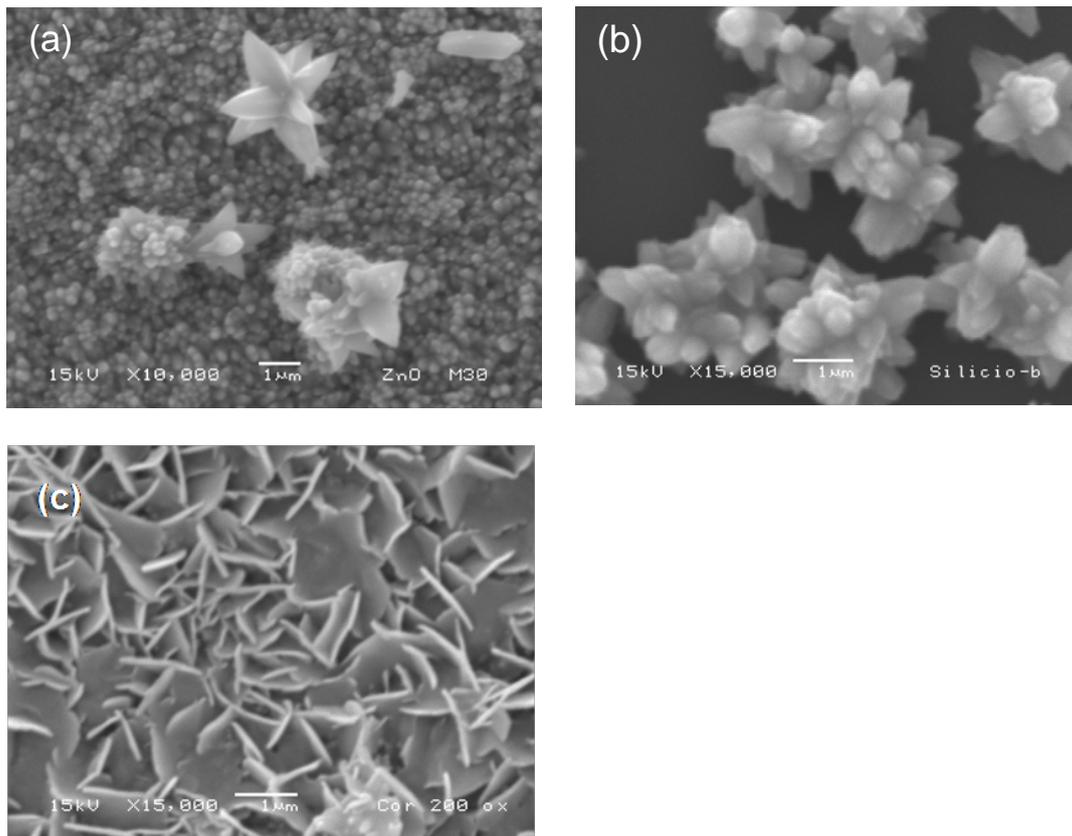


Figura 3.23. Morfología para las películas de ZnO crecidas sobre a) Vidrio portaobjetos
b) Silicio sin capa de oxido c) Vidrio corning

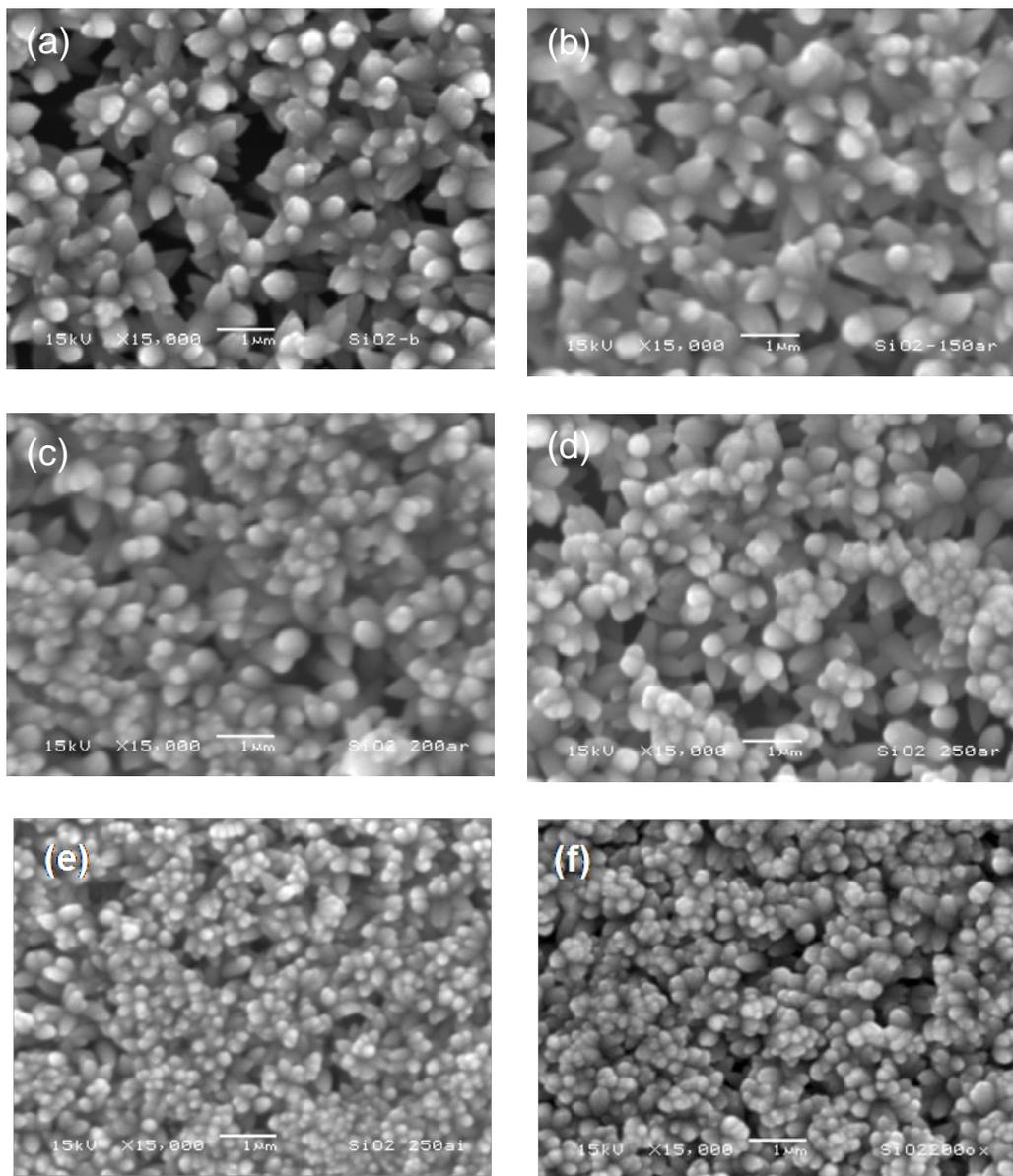


Figura 3.24. Morfología para las películas de ZnO crecidas sobre sustrato de SiO₂ tratadas a diferentes temperaturas a) Sin tratamiento b) 150°C argón c) 200°C argón d) 250°C argón e) 200°C aire f) 200°C oxígeno.

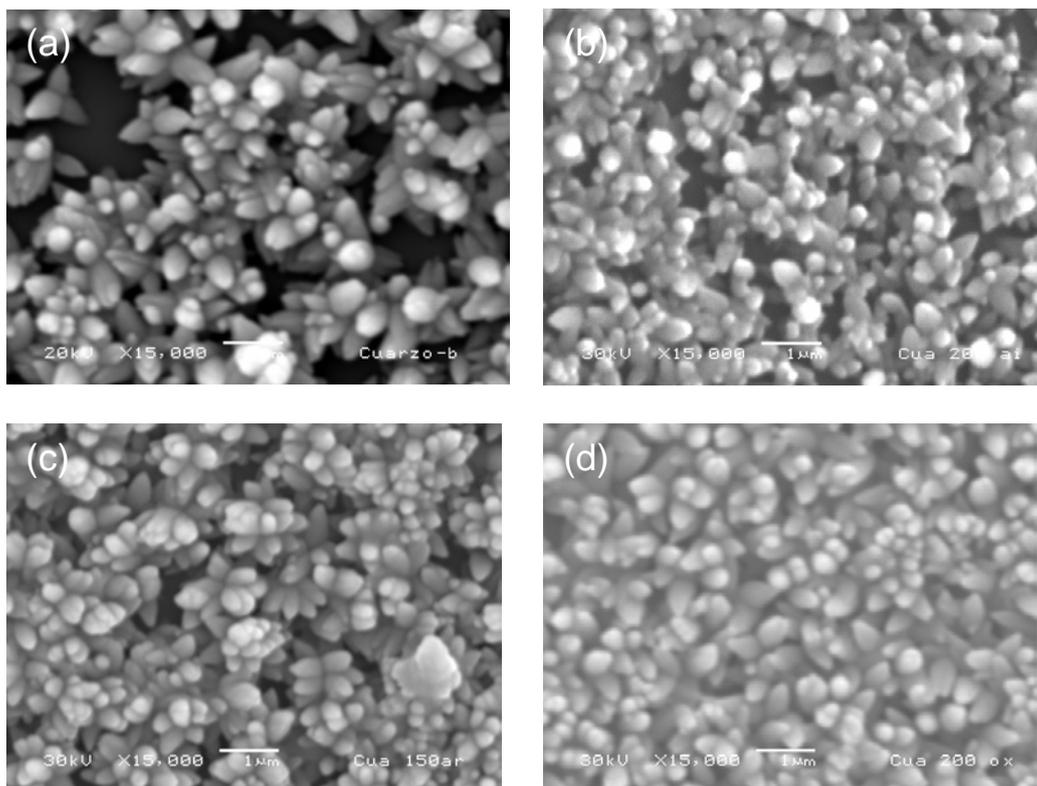


Figura 3.25. Morfología de las películas de ZnO crecidas sobre sustrato de Cuarzo tratadas a 200 °C en diferentes atmósferas a) Sin tratamiento b) aire c) argón d) oxígeno.

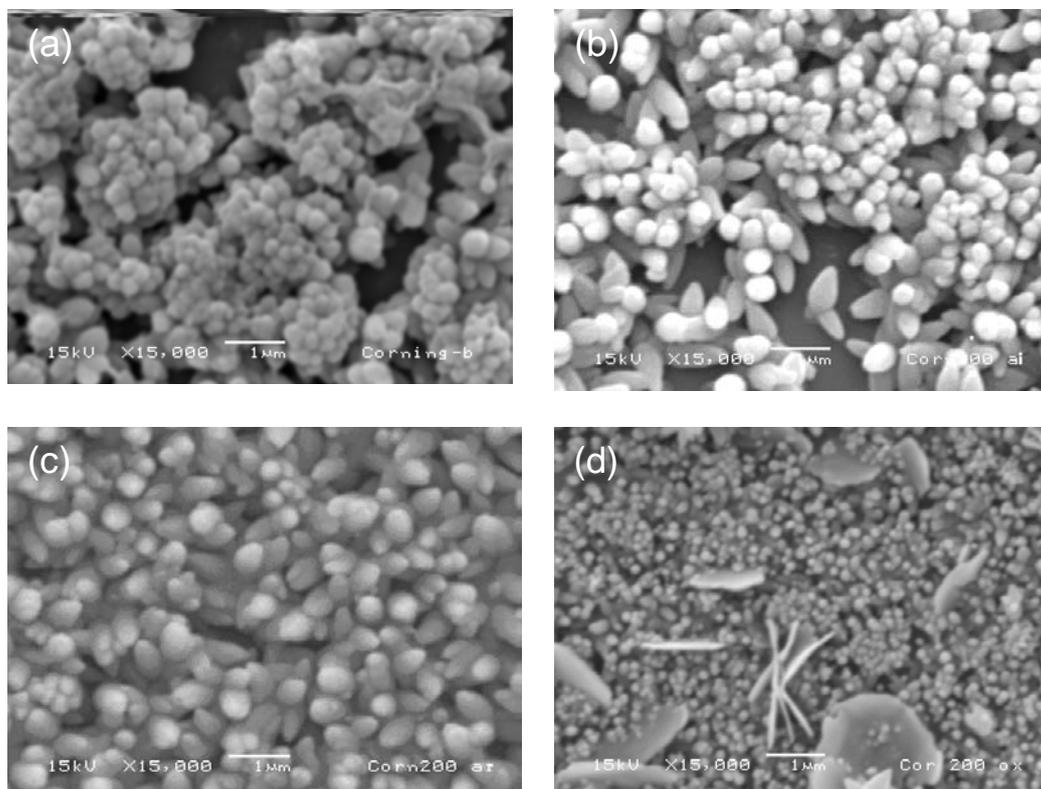


Figura 3.26. Morfología de las películas de ZnO crecidas sobre vidrio corning y tratadas a 200°C en diferentes atmósferas a) Sin tratamiento b) aire c) argón d) oxígeno.

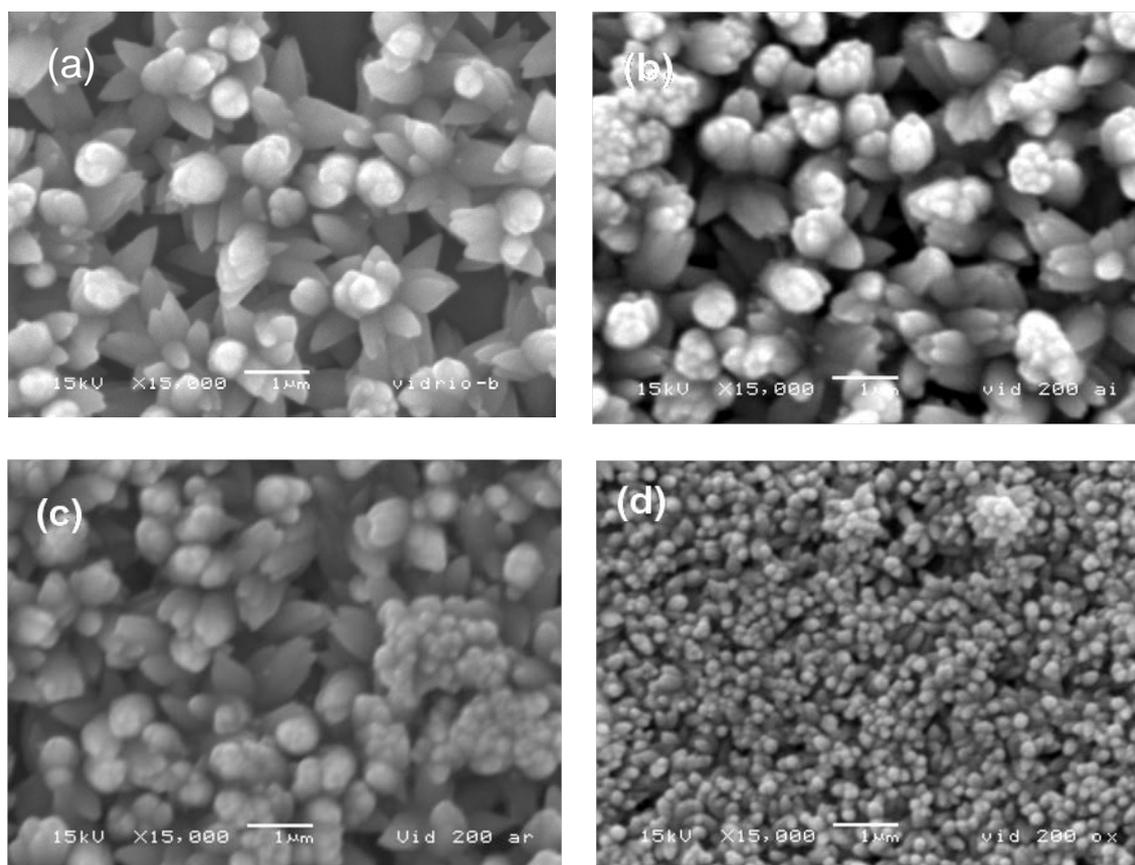


Figura 3.27. Morfología de las películas de ZnO crecidas sobre vidrio portaobjetos y tratadas a 200°C en diferentes atmósferas a) Sin tratamiento b) aire c) argón d) oxígeno.

Tabla 3.6. Tamaños de grano (nm) obtenidos de las imágenes SEM para las distintas películas

| (nm) | Sin Tto. | Aire 200°C | Argón 200°C | Oxí. 200°C |
|------------------|----------|------------|-------------|------------|
| Vidrio | 500-800 | 500-800 | 200-700 | 150-200 |
| Cuarzo | 150-400 | 150-400 | 150-400 | 150-350 |
| SiO ₂ | 200-500 | 150-250 | 180-400 | 150-300 |
| Corning | 150-380 | 150-400 | 200-400 | 100-180 |

Es interesante notar que el tamaño de grano hallado por SEM es diferente del tamaño de cristalito determinado por XRD, esto indica que los granos observados en SEM son dominios formados por la agregación de los nano cristalitos [18].

En la Figura 3.28 se muestran imágenes obtenidas por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) en 3D y 2D para una muestra crecida sobre vidrio y tratada en aire a 200°C, medida en modo contacto sobre un área de 10x10 μm . La película presenta una superficie muy lisa con una rugosidad raíz media cuadrática (RMS) de 83,9 nm lo cual está en acuerdo con el tamaño de partícula medido por SEM entre 300-400 nm. La topografía de la película indica que el grano está creciendo en la dirección perpendicular a la superficie del sustrato, lo cual está en acuerdo con los patrones de DRX.

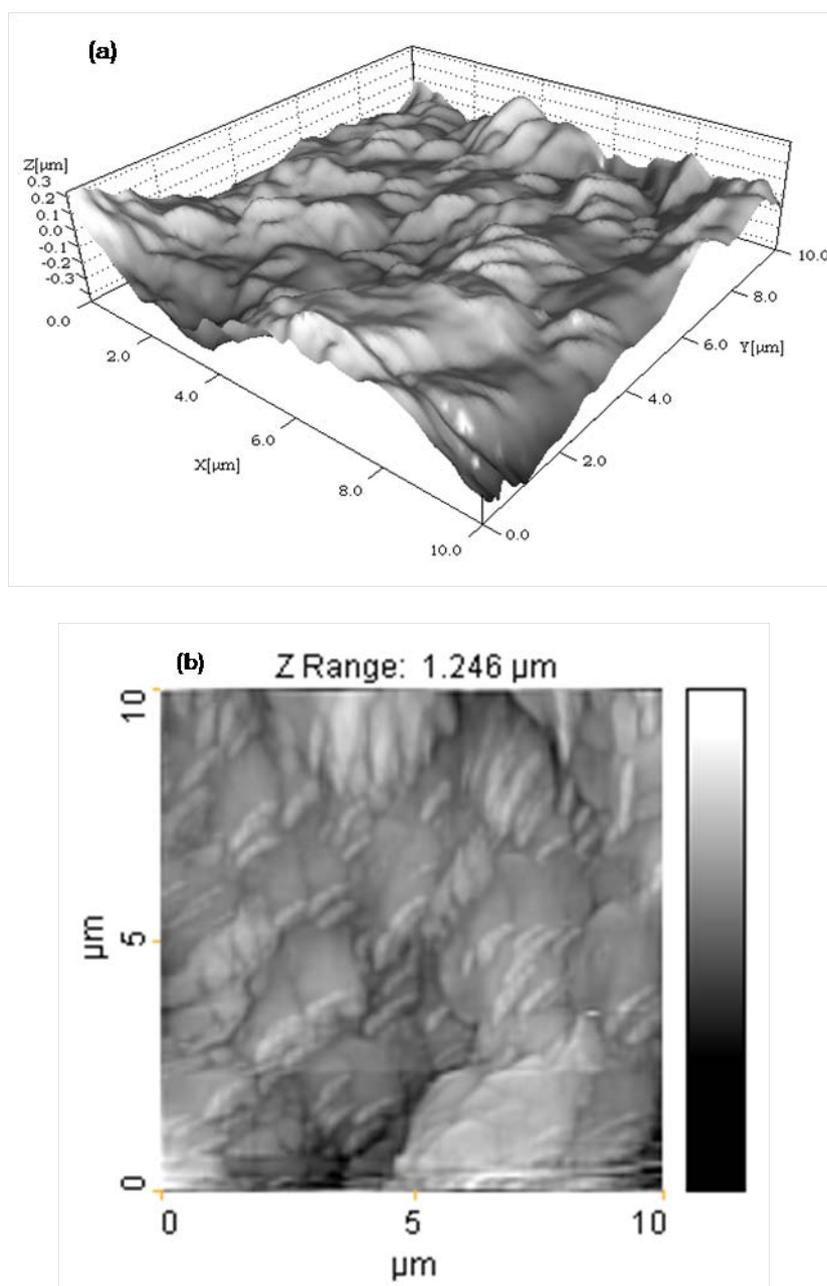


Figura 3.28. Imagen obtenida por AFM en modo contacto para la muestra crecida sobre sustrato de vidrio portaobjetos y tratada a 200°C en aire. a) 3D b) 2D.

3.2.6. Resultados de la Caracterización Vibracional

Se realizaron medidas de Microscopía Raman a las diferentes muestras con el fin de determinar el cambio en el estado vibracional dependiendo del tipo de sustrato, de la atmosfera y la temperatura del tratamiento térmico.

Se analizaron las muestras crecidas sobre vidrio y tratadas en atmósfera de argón y oxígeno con el fin de comparar con los resultados obtenidos previamente para las muestras tratadas en aire que se discutió en la sección 3.1.4.2. En la Figura 3.29 a y b se muestran los espectros correspondientes a estos tratamientos, se evidencian los modos característicos de ZnO discutidos previamente, se encuentra además que están presentes los picos correspondientes a modos LVM de N_2 (marcados en las figuras) y que por tanto estos no tienen que ver con la atmosfera de tratamiento, ya que se presentan en las tres atmósferas, por ello es muy probable que se deba al tipo de agente complejante empleado.

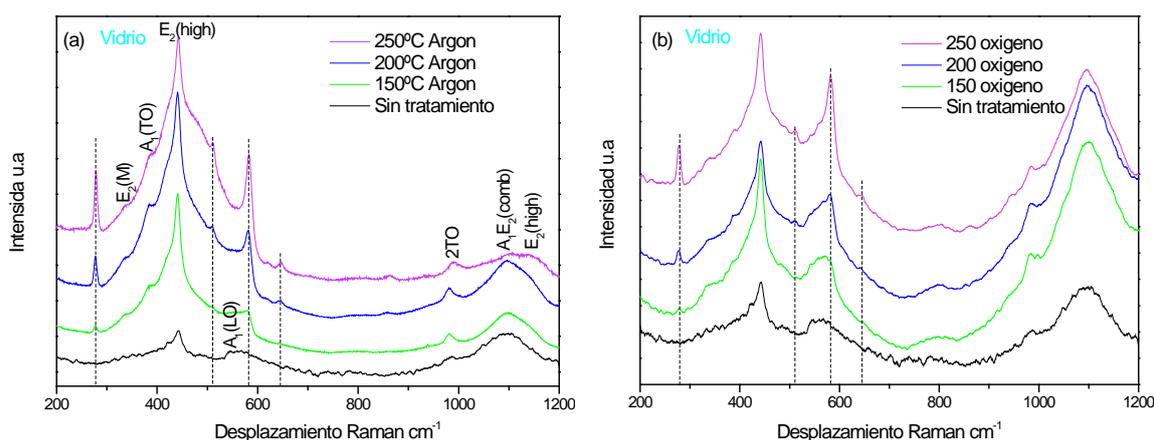


Figura 3.29. Espectros Raman para las muestras crecidas sobre vidrio portaobjetos y tratadas a 150, 200 y 250°C en a) argón y b) oxígeno.

Para corroborar esta hipótesis se depositaron un par de películas empleando como agente complejante *TEA* y como precursor $ZnCl_2$. En la Figura 3.30 se muestran los espectros Raman para esta película antes y después del tratamiento térmico, no se observan modos relacionados con N_2 después del tratamiento térmico, lo cual corrobora que esta incorporación se debe al tipo de agente complejante empleado y no a la atmósfera del tratamiento térmico.

En la Figura 3.31 se muestran los espectros Raman para las muestras crecidas sobre sustrato de Silicio y tratadas a diferentes temperaturas en