



Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño



“Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de ZnO:Ag”

Tesis

Para cubrir los requisitos necesarios para obtener el título de:

Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

José Juan Araiza Liera

Director de Tesis:

Dr. Manuel Herrera Zaldívar

Centro de Nanociencias y Nanotecnología - UNAM

Codirector de Tesis:

Dr. Ulises J. Tamayo Pérez

Universidad Autónoma de Baja California

Ensenada, Baja California, México. Septiembre del 2017.

Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

“Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de ZnO:Ag”

Tesis

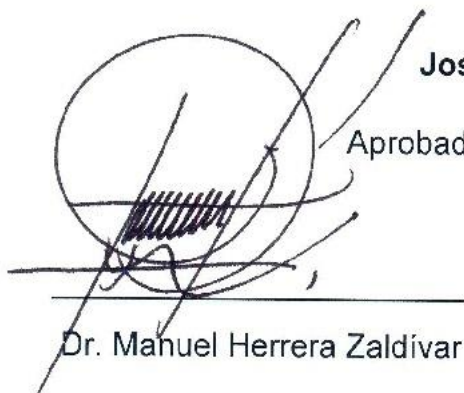
Para cubrir los requisitos necesarios para obtener el título de

Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

José Juan Araiza Liera

Aprobada por el comité evaluador:



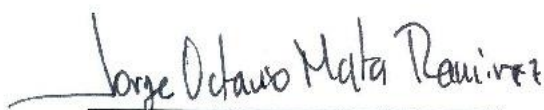
Dr. Manuel Herrera Zaldívar

Director



Dr. Ulises J. Tamayo Pérez

Codirector



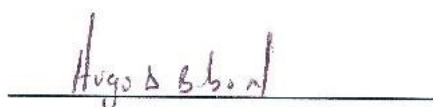
Dr. Jorge O. Mata Ramírez

Miembro del comité



Dr. Rubén Cesar Villarreal S.

Miembro del comité



Dr. Hugo A. Borbón Núñez

Miembro del comité

Resumen de la tesis de **José Juan Araiza Liera** como requisito parcial para la obtención del grado de Ingeniero en Nanotecnología.

Ensenada, Baja California, México. Septiembre 2017

“Síntesis y caracterización de películas delgadas de ZnO:Ag”

Resumen aprobado por:



Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Director de tesis

En este trabajo de tesis se estudió la presencia de defectos puntuales y la composición química de películas de ZnO no dopadas y dopadas con plata fabricadas por el método hidrotermal. Para identificar los defectos puntuales en estas películas se realizaron análisis de catodoluminiscencia (CL), así como de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y espectroscopia de rayos X por energía dispersa (EDS) para el estudio de composición química. Los resultados de CL mostraron que tanto las películas dopadas con Ag como las no dopadas exhibían una emisión de borde de banda ~ 3.2 eV, y emisiones de defectos centradas en 2.2 y 2.5 eV, atribuidas a las bien conocidas emisiones amarilla y verde del ZnO, respectivamente. Con ayuda de las medidas de EDS en correlación con los espectros de CL se determinó el origen de las emisiones de 2.2 y 2.5 eV a defectos tipo V_{Zn} y O_i , respectivamente. Por otro lado, se encontró que la razón de intensidades de tales emisiones ($I_{2.5}/I_{2.2}$) fue mayor a 1 en las películas de ZnO:Ag tratadas térmicamente en aire a temperaturas mayores de 700 °C debido al recocido de los defectos de O_i , generando un incremento en la concentración relativa de defectos tipo V_{Zn} . En contraste, en una película de ZnO:Ag que no fue tratada térmicamente en aire se encontró una mayor concentración de defectos tipo O_i , mostrando una razón de intensidades $I_{2.5}/I_{2.2}$ menor a 1. En este trabajo también se estudió el efecto que produce el tratamiento térmico en el ZnO:Ag al realizarlo en una atmósfera de hidrógeno a 700 °C, encontrando una disminución en su densidad de defectos cristalinos. Por último, un estudio realizado por XPS a una de las muestras de ZnO dopadas con plata mostró que el estado químico del ion dopante de Ag fue monovalente (Ag^+), revelando su sustitución en sitios de Zn (Ag_{Zn}) y una naturaleza aceptora en el semiconductor.

Palabras clave: Catodoluminiscencia, ZnO, defectos puntuales, XPS, Ag.

Agradecimientos

A mis padres Juan y Monny por todo su amor y cariño, pero sobre todo, por la confianza depositada en mí para que yo pudiera culminar esta etapa de mi formación profesional. Los amo.

A mis abuelos Cirilo y Julia por siempre estar cuidando de mi bienestar y preocuparse por mi educación.

A mis dos mejores amigos Manuel y Daniel, por brindarme su apoyo incondicional a lo largo de estos 16 años de amistad. Muchas gracias por todo, los amo.

A mis amigos de UABC Brandon y José, gracias por todo su apoyo, tiempo y preocupación, sin ustedes no hubiera podido culminar esta etapa. Un placer haber compartido esta experiencia con ustedes.

A Miriam Martínez, por siempre confiar en mí y alentarme a superarme en la vida.

A mi asesor, el Dr. Manuel Herrera Zaldívar, por su apoyo incondicional, por siempre compartir su conocimiento, y porque gracias a sus enseñanzas logré culminar esta etapa de mi formación profesional.

Al Dr. Ulises J. Tamayo Pérez, por ofrecerme no solo su apoyo incondicional como Codirector de este trabajo, sino también como amigo.

Al Dr. Jorge O. Mata Ramírez por su apoyo a lo largo de mi formación profesional, por sus consejos para la realización de este trabajo, y por sus charlas que aunque en ocasiones resultan extensas, siempre terminan en una enseñanza.

A los demás miembros de mi comité, Dr. Hugo Borbón y Dr. Rubén Cesar Villarreal por su apoyo y palabras de aliento a lo largo la realización de este trabajo.

A mi institución, la Universidad Autónoma de Baja California por brindarme el conocimiento necesario para poder incursionar en este proyecto.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, por proveerme las instalaciones y recursos necesarios para la realización de este trabajo.

Índice

Resumen	III
Agradecimientos	IV
Lista de Figuras	VI
Lista de Tablas.....	IX
1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1 <i>Propiedades del ZnO</i>	5
2.2 <i>Síntesis de películas delgadas de ZnO a base de nanohilos</i>	7
2.3 <i>Dopaje tipo p en el ZnO</i>	12
2.4 <i>Hipótesis.....</i>	15
2.5 <i>Objetivo General.....</i>	15
2.6 <i>Objetivos Particulares</i>	15
3. Metodología experimental	16
3.1 <i>Procedimiento para síntesis Hidrotermal</i>	16
3.1.1 <i>Preparación de sustratos de Silicio (100).....</i>	16
3.1.2 <i>Síntesis de películas delgadas de ZnO dopadas con plata por el método hidrotermal</i>	16
4. Técnicas experimentales.....	19
4.1 <i>Microscopia electrónica de barrido.....</i>	19
4.2 <i>Espectroscopia de Rayos X por Energía Dispersiva</i>	23
4.3 <i>Difracción de Rayos X.....</i>	24
4.4 <i>Catodoluminiscencia</i>	26
4.5 <i>Condiciones de caracterización</i>	33
5. Resultados	34
5.1 <i>Películas de ZnO sin dopar</i>	34
5.2 <i>Películas de ZnO dopadas con Ag.....</i>	46
6. Conclusiones	59
7. Referencias	60

Lista de Figuras

Figura 1.- Esquemas de la estructura cristalina tipo wurtzita del ZnO (Fu et al., 2009; Hassanpour et al., 2017).....	6
Figura 2.- Imágenes de FE-SEM de nanoestructuras de ZnO crecidas (a) sin ácido cítrico y con diferentes concentraciones de ácido cítrico (b) 1 mM, (c) 2 mM, (d) 3 mM, (e) 4 mM y (f) 5 mM (tomado de Urgessa et al., 2012).	10
Figura 3.- Patrones de difracción de rayos C que muestran la supresión del crecimiento a lo largo del eje c dependiendo del incremento de la concentración de ácido cítrico en la reacción (tomado de Urgessa et al., 2012).	11
Figura 4.- Esquema de la interacción quelante del ácido cítrico con los iones de Zn (tomado de Urgessa et al., 2012).....	11
Figura 5.- Arreglo para síntesis de ZnO:Ag por el método hidrotermal.....	17
Figura 6.- Imágenes de sección transversal de películas de ZnO a diferentes tiempos de depósito: a) 1.5 horas, b) 4 horas.	18
Figura 7.- Esquema de los componentes generales de un microscopio electrónico de barrido.	19
Figura 8.- Señales provocadas por la interacción de un haz de electrones con una muestra (tomado de Hortelano, 2015)	20
Figura 9.- Esquema de los procesos que se llevan a cabo en la interacción de un electrón incidente con un átomo.	22
Figura 10.- Esquema del proceso de relajación de un átomo ionizado por la liberación de un electrón del orbital K.	23
Figura 11.- Diagrama de la ley de Bragg para la difracción de rayos x.	25
Figura 12- Esquema donde se muestra el proceso de difracción entre las capas atómicas de un material compuesto por dos átomos distintos.....	26
Figura 13.- Diagrama de las transiciones radiativas entre la banda de conducción (E_c) y la banda de valencia (E_v). También se muestran transiciones que implican excitones (E_E), aceptores (E_A) y donadores (E_D) (tomado de Hortelano, 2015).	28
Figura 14.- Imagen de SEM de la estructura de grano de ZnO de la película 1.	34
Figura 15.- Diagrama del mecanismo de crecimiento de nanohilos de ZnO. (Tomado de Wei et al., 2006).....	36

Figura 16- Espectro de EDS donde se muestran las señales de rayos X de Zn y O provenientes de la película 1 y la cuantificación de éstos, mostrando que no hay presencia de plata.....	37
Figura 17.- Imágenes de SEM de la película 2 a diferentes ampliaciones a) x30, 000 y b) x60, 000, que muestran granos con un tamaño de 200 a 400 nm.....	38
Figura 18.- Espectro de difracción de rayos X de la película 2 que fue tratada térmicamente y sometida a un segundo crecimiento, donde muestra que la película posee una fase tipo wurtzita.	39
Figura 19.- Imágenes de SEM de la muestra 2 a diferentes ampliaciones: a) x20, 000 y b) x40, 000, que muestran un morfología triangular con granos de tamaños entre 300 y 500 nm.....	39
Figura 20.- Espectro de EDS de la muestra 2 donde se muestran las señales de Zn y O de la película, y la ausencia de la señal de plata en 3 keV.	40
Figura 21.- Espectro de CL de la muestra 2 con emisión de borde de banda centrada en 3.2 eV y emisiones de defectos centradas en 2.5 y 2.2 eV.	41
Figura 22.- Imágenes de SEM de la estructura de grano de la película 3 a diferentes ampliaciones a) x30, 000 y b) x50, 000.	42
Figura 23.- Espectro de difracción de rayos X de la película 3, donde muestra que la película posee una fase cristalina tipo <i>wurtzita</i>	43
Figura 24.- Imagen de SEM de la muestra 3 sometida a tratamiento térmico de 850 °C en aire.	43
Figura 25.- Espectros de EDS en donde se muestra las señales de zinc y oxígeno presentes en la película 3.	44
Figura 26.- Espectro de CL de la muestra 3 con emisión de borde de banda en 3.2 eV y emisiones de defectos centradas en 2.5 y 2.2 eV.	45
Figura 27.- Imagen de SEM que muestra la superficie de la muestra 4.	46
Figura 28.- Espectro de difracción de rayos X, que muestra la fase wurtzita obtenida en la película 4.	47
Figura 29.- Espectro de EDS de la muestra 4 en donde se muestran la confirmación de la señal de plata.	47
Figura 30.- Espectro de CL de la muestra 4 que exhibe una emisión de borde de banda centrada en 3.4 y emisiones de defectos centradas en 2.5 y 2.2 eV.....	48
Figura 31.- Imagen de SEM de la película 5 tratada térmicamente con hidrógeno.....	49
Figura 32.- Patrón de difracción de rayos x de la muestra 5 de ZnO:Ag.	50

Figura 33.- Espectro EDS de la película 5 en donde se muestra la señal de plata.....	50
Figura 34.- Espectro de CL de la muestra 5 que muestra una emisión de borde de banda en 3.3 eV.	51
Figura 35.- Imagen de SEM de la estructura de grano de la película 6.	52
Figura 36.- Espectro de EDS de la película 6 que muestra una débil señal de plata.....	52
Figura 37.- Imagen de SEM de la película 6 después del tratamiento térmico.	53
Figura 38.- Imágenes de SEM que muestran la morfología obtenida en la muestra 6A posterior a la segunda síntesis con ampliificaciones de a) x5, 500 y b) x45, 000.....	53
Figura 39.- Patrón de difracción de la película 6A de ZnO:Ag después del segundo crecimiento.	54
Figura 40.- Espectro de EDS de la muestra 6A en donde se muestra: a) el incremento de las señales de Zn y O respecto a Si, y b) la confirmación de la señal de plata en la película.	55
Figura 41.- Espectro de XPS de la película 6A donde se muestra: a) las distintas señales de los elementos presentes en la muestra b) ventana espectral con la señal Zn 2p _{3/2}	56
Figura 42.- Espectro de XPS de la muestra 6A para las señales 3d _{5/2} y 3d _{3/2} de la Ag.	58
Figura 43.- Espectro de CL de la película 6A que muestra una intensa emisión de borde de banda centrada en 3.22, y emisiones de defectos centradas en 2.5 y 2.2 eV.	58

Lista de Tablas

Tabla 1.- Propiedades más relevantes del ZnO (Morkoç & Özgür, 2009).....	6
Tabla 2.- Parámetros utilizados en la síntesis de películas de ZnO no dopadas y dopadas con Ag.	17
Tabla 3.- Relación del tipo de información que se puede obtener de la interacción de un haz de electrones con una muestra en función del tipo de colisión y señal producida.	21
Tabla 4.- Equipos utilizados para cada técnica de caracterización.....	33
Tabla 5.- Cuantificación elemental de las muestras 1, 2, 2A y 3 obtenidas por EDS.....	37
Tabla 6.- Intensidades de CL de las componentes 2.5, 2.2 y 3.2 eV, y también la razón $I_{2.5}/I_{2.2}$ de las muestras 2A y 3.	45
Tabla 7.- Tabla de cuantificación elemental de las muestras 4, 5 y 6 obtenidas por EDS.	47
Tabla 8.- Intensidades de CL de las componentes 2.5, 2.2 y 3.2 eV, y también la razón $I_{2.5}/I_{2.2}$ de las muestras 4, 5 y 6A.	49

1. Introducción

A lo largo de los años se ha generado energía eléctrica con combustibles fósiles (petróleo, carbón mineral y gas natural), los cuales son recursos finitos que, indudablemente van a agotarse; de ahí su denominación como recursos no renovables (González, 2008). En décadas recientes, los avances científicos y tecnológicos han contribuido en gran medida a mejorar las eficiencias de conversión de energía a partir de recursos renovables. A la energía obtenida mediante el aprovechamiento de estos recursos se le llama energía renovable. Las energías renovables son llamadas así puesto que no emiten contaminantes o gases invernadero y que además provienen de una fuente prácticamente inagotable. Además, las crisis energéticas presentes en la actualidad, los altos precios de las gasolinas y combustibles, su alta demanda ocasionada por el incremento de la población, han despertado el interés e impulsado el desarrollo e implementación de nuevas tecnologías para obtener energía lo más económica y limpia posible. Dentro de los tipos de energías renovables se encuentran, la energía hidroeléctrica, solar, eólica y geotérmica (Çengel & Boles, 2009).

En el caso específico de la energía solar, tiene un gran potencial que puede ser aprovechado para la producción de energía eléctrica mediante la construcción de dispositivos optoelectrónicos llamados celdas solares.

Gracias al estudio de las propiedades físicas de los semiconductores, y de sus aplicaciones, se han hecho grandes desarrollos en el campo de la optoelectrónica. Esto ha presentado uno de los retos científicos y tecnológicos de mayor impacto en los últimos años. Los dispositivos optoelectrónicos son aquellos que trabajan conjuntamente con señales electrónicas y ópticas, siendo capaces de transformar unas señales en otras. Una parte fundamental de su funcionamiento se basa en los mecanismos de interacción entre sólidos cristalinos y la luz. Se pueden considerar tres tipos de dispositivos optoelectrónicos: emisores de luz (emiten luz cuando se activan por una corriente eléctrica, tal como los diodos LED, etc.), detectores (generan una señal eléctrica al ser iluminados, como las

fotorresistencias, fotodiodos, celdas solares, etc.) y guías de luz (conducen la radiación luminosa de un emisor a un receptor, tales como fibras ópticas, cristales fotónicos, etc.) (Hortelano, 2015).

Una celda solar es un dispositivo que convierte la energía de la luz del sol en energía eléctrica de forma directa (Pereda, 2005; Sarmiento, 2007). El proceso de conversión de ondas electromagnéticas a corriente electrónica es un fenómeno llamado efecto fotoeléctrico (Pereda, 2005; Bauer & Westfall, 2011; Eisberg & Resnik, 2000). Por otro lado efecto fotovoltaico consiste en el aprovechamiento de esa corriente electrónica, para producir energía eléctrica. Este efecto puede darse en materiales semiconductores, ya que la conductividad en estos materiales puede ser modificada, generando una corriente eléctrica que posea portadores de cargas positivos, negativos o ambos. Esto se logra, como resultado de la impurificación de los semiconductores con diferentes átomos, puede ser de naturaleza donadora o aceptora de electrones, que resulta en un dopaje tipo p o tipo n (Shalimova, 1975; Pereda, 2005).

Al hacer incidir radiación luminosa en un material semiconductor, algunos de los electrones de la banda de valencia pueden absorber energía de los fotones incidentes y son arrancados del material para ser promovidos a la banda de conducción. Al desocupar sus estados, los electrones de valencia generan huecos en el material, que son considerados como portadores de carga positiva, que se mueven en dirección contraria a la corriente electrónica. Para que los electrones y huecos no se recombinen dentro del semiconductor se debe aplicar un campo eléctrico interno, que se logra fabricando una unión con otro semiconductor. Esta unión debe ser entre un cristal semiconductor que posea una conductividad tipo p y otro que tenga una conductividad tipo n , para tener como resultado una unión p - n . Así, la diferencia de concentración entre los electrones y huecos de estos semiconductores, genera un campo eléctrico perpendicular a la unión que se encarga de separar los electrones y los huecos (Pereda, 2005). De esta manera, mediante contactos eléctricos colocados en ambos semiconductores, la corriente

de electrones generada puede ser conducida hacia un circuito fuera del material y aprovecharse para la producción de energía.

2. Antecedentes

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor muy bien conocido, cuyo estudio se remonta al primer cuarto del siglo pasado. Además, se conoce que las referencias más antiguas que hay sobre este material datan del año 1944. El auge en el estudio de este material se remonta a finales de los 70's y principios de los 80's, el cual prácticamente desapareció por la dificultad de obtener un dopaje tipo *p*, lo cual es un requisito indispensable para la fabricación de diodos y transistores. Por otra parte también, el interés en crecer estructuras de baja dimensionalidad impedía continuar el estudio con este semiconductor por la poca efectividad de las técnicas de crecimiento utilizadas en esos años. El resurgimiento del estudio de este semiconductor comenzó a mediados de los 90's, gracias al mejoramiento de las técnicas de crecimiento de materiales, con las cuales ha sido posible dopar al ZnO tanto tipo *n* como tipo *p*, utilizando diversos elementos metálicos tales como aluminio, galio, manganeso, cobre, nitrógeno, plata, y algunos alcalinos como sodio, potasio, entre otros (Klingshirn et al, 2010; Klingshirn, 2007; Tarwal & Patil, 2011; Aimouch et al, 2016).

Gracias a sus propiedades, su fácil obtención, abundancia en la naturaleza y biocompatibilidad, en los últimos años el ZnO se ha convertido en uno de los materiales semiconductores más importantes para ser aplicado en diferentes campos tales como la optoelectrónica, celdas solares, transductores piezoeléctricos, sensores de gases, ondas de guía óptica, entre otros. Recientemente ha sido utilizado en aplicaciones más avanzadas como diodos emisores de luz (LED's), construcción de láser UV, espintrónica, entre otras. En consecuencia a todo esto, el ZnO tiene el potencial de convertirse en el contendiente principal para reemplazar semiconductores tales como Nitruro de Galio (GaN) en los futuros dispositivos optoelectrónicos. (Tarwal and Patil, 2011; Al-Hardan et al., 2013; Urgessa et al, 2012; Hassanpour et al., 2017).

Todas estas aplicaciones han sido posibles debido a la extensa investigación relacionada con los métodos de crecimiento para sintetizar películas delgadas de ZnO de alta calidad, entre estos métodos se incluyen transporte en fase vapor,

depósito por láser pulsado (PLD), depósito por vapores químicos metalorgánicos (MOCVD), evaporación térmica (TE), oxidación de zinc, depósito por capas atómicas (ALD), rocío pirolítico, etc. Estas técnicas, a pesar de ser muy efectivas, algunas de ellas involucran procesos complejos y requieren de equipos sofisticados para manejar altas temperaturas y alto vacío. En contraste, un método en solución acuosa como lo es el depósito por baño químico (CBD) en ocasiones llamado método hidrotermal, es simple, no requiere de catalizadores y es relativamente económico. El proceso hidrotermal genera una alta calidad cristalina de estructuras tipo *wurtzita*, además puede ser utilizado para sustratos de áreas grandes a temperaturas relativamente bajas, teniendo como resultado películas delgadas con buena uniformidad y alta calidad cristalina (Urgessa et al, 2012, Al-Hardan et al., 2013).

2.1 Propiedades del ZnO

El ZnO es un material semiconductor de importancia excepcional gracias a sus propiedades físicas (tabla 1) tales como su alta eficiencia cuántica. (Thangevel & Chang, 2001). Pertenecce al grupo II –VI de compuestos semiconductores y posee una banda prohibida ancha de $E_g(0K) = (3.44 \pm .003)eV$ y $E_g(300K) = (3.365 \pm .005)eV$. Comparado con otros semiconductores del mismo grupo o grupos similares como II –VI (por ejemplo sulfuro de zinc, ZnS) o el grupo III – V (por ejemplo GaN) el ZnO posee una alta energía de excitón con valor de $(59.5 \pm .05)meV$. Cristaliza de manera típica en una estructura hexagonal tipo *wurtzita* para su celda unitaria (figura 1), perteneciente al grupo espacial C^4_{6v} o $P6_{mc}$, con parámetros de red $a = b = 3.25 \text{ \AA}$ y $c = 5.2 \text{ \AA}$, y una relación $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ (Klingshim et al., 2010).

Tabla 1.- Propiedades más relevantes del ZnO (Morkoç & Özgür, 2009).

Formula química	ZnO
Masa molar	81.68 g/mol
Densidad	5.606 g/cm ³
Punto de fusión	2248 K
Banda prohibida	3.44 eV (directa)
Energía de enlace de excitón	60 meV
Masa efectiva	0.24 (electrón), 0.59 (hueco)
Movilidad	100-200 cm ² /Vs (electrón) 5-50 cm ² /Vs (hueco)
Grupo espacial	C_{6v}^4 o $P6_3mc$
Parámetros de red (300 k)	$a = 3.25 \text{ \AA}$ y $c = 5.2 \text{ \AA}$
Geometría de coordinación	Tetraédrica

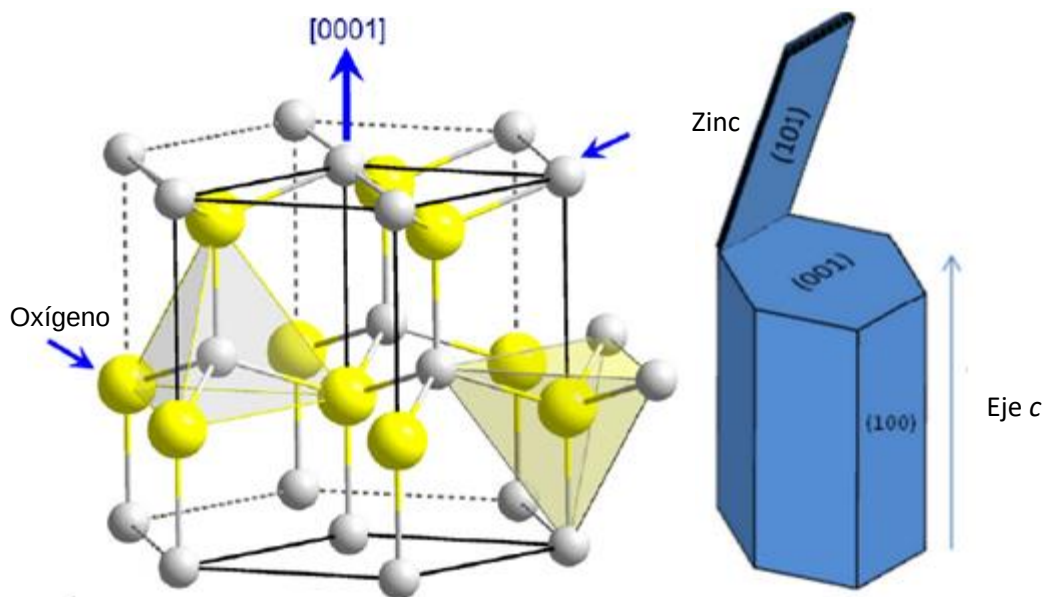


Figura 1.- Esquemas de la estructura cristalina tipo wurtzita del ZnO (Fu et al., 2009; Hassanpour et al., 2017).

2.2 Síntesis de películas delgadas de ZnO a base de nanohilos

En los últimos años, los materiales semiconductores de baja dimensionalidad, en especial aquellos de dimensión 1D han llamado mucho la atención debido a su gran potencial para ser aplicado en optoelectrónica, nanodispositivos y materiales funcionales. Las nanoestructuras 1D de ZnO como lo son los nanohilos (*nanorods*, *NRs*) y nanocables (*nanowires*, *NWs*) han sido extensamente estudiados debido a sus propiedades catalíticas, electrónicas, optoelectrónicas y sus aplicaciones tecnológicas (Wang & Song, 2005).

Se sabe que las propiedades físicas de estos materiales 1D dependen de su morfología, y tamaño, lo cual determina sus propiedades de transporte térmico y eléctrico, además de las propiedades ópticas y mecánicas propias del ZnO. Por ello, es de gran importancia encontrar información detallada sobre el crecimiento y formación de estas nanoestructuras 1D, no solo en los aspectos químicos y el mecanismo de cristalización, sino también en los aspectos termodinámicos y cinéticos, ya que estos son los que harían posible preparar este tipo de estructuras de una manera controlada. Sin embargo, a pesar del gran número de reportes sobre la síntesis de nanoestructuras de ZnO, aún es muy poco conocido su proceso de crecimiento a escala atómica (Feng & Huang, 2014).

Como consecuencia de esto, en los últimos años se ha intensificado la investigación en la fabricación de nanohilos de ZnO y en encontrar la correlación que existe entre las propiedades que presentan su morfología, tamaño y dimensión. Particularmente los nanohilos de ZnO ofrecen una alta relación volumen/superficie, excelentes calidades cristalinas, alta movilidad electrónica y la posibilidad de confinamiento cuántico (Wang & Song, 2005; Nandi & Major, 2016).

Se han utilizado diversos métodos para preparar nanohilos de ZnO, tales como depósito electroquímico, síntesis polimérica, catálisis asistida por láser, métodos organometálicos, método sol-gel, método vapor-líquido-sólido (*vapor-liquid-solid method*, *VLS*), pulverización catódica en modo reactivo, entre otras técnicas de fase vapor. El crecimiento alineado de cristales 1D de ZnO se ha logrado exitosamente vía el método VLS, usando como catalizadores, oro y cobre para

inducir un crecimiento preferencial. Por otro lado Nandi y Major reportan haber crecido exitosamente nanohilos de ZnO con una alta calidad cristalina en la dirección (0002) sobre sustratos de silicio en un rango de temperaturas de depósito de 300-750 °C, mediante la técnica de pulverización catódica en modo reactivo, con un blanco de zinc y flujos de argón y oxígeno (Li et al., 2003; Nandi & Major, 2016; Chebil et al., 2015; Wang & Song, 2005).

Generalmente, los métodos de preparación de nanohilos de ZnO mencionados comprenden procesos que requieren equipos sofisticados, condiciones de vacío y altas temperaturas. Además, generalmente producen nanoestructuras de ZnO que son depositadas en sustratos como silicio, vidrio o zafiro, los cuales representan una producción de materiales a micro escala lo que impide que el proceso pueda ser realizado a escala industrial. Por estas razones las síntesis por rutas químicas han tomado bastante interés para ser estudiadas gracias a las ventajas que ofrecen, ya que es importante desarrollar métodos alternativos para resolver este problema y poder dar un salto desde la investigación científica, hasta la aplicación tecnológica y desarrollo industrial (Li et al., 2003; Wang & Song, 2005).

El método hidrotermal logra una alta calidad cristalina de nanoestructuras de ZnO tipo *wurtzita*, además puede ser utilizado en sustratos de áreas grandes, ideal para producción a gran escala. Para el método hidrotermal existen dos precursores de zinc que son las más reportados en la literatura, uno de ellos es el acetato de zinc dihidratado $[Zn (OOCCH_3)_2 \cdot 2 (H_2O)]$ o $ZnAc_2$ y el otro es nitrato de zinc hexahidratado $[Zn (NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)]$ y las temperaturas de crecimiento de este método rondan entre 70-90 °C. Por otro lado, mediante esta técnica se favorece el crecimiento de cristales de ZnO a lo largo de la dirección [001] ya sea que se utilice o no hexametilentetramina (HMTA) (Gonzales, 2015). También existen diversos compuestos que son agregados durante la síntesis hidrotermal de cristales de ZnO. Por ejemplo, se ha empleado el ácido cítrico que toma el papel de agente quelante de los iones de zinc formando anillos quelantes de grupos hidroxilo y carboxilo, y como resultado de esto se generan redes en dos dimensiones sobre el sustrato, permitiendo así un crecimiento en columnas

formando una película delgada. Urgessa y colaboradoras lograron desarrollar una técnica de crecimiento de películas delgadas utilizando la síntesis hidrotermal mezclando 30 mL de solución de acetato de ZnAc_2 a una concentración de 64 mM, 30 mL de una solución 2:1 de etanol e NH_4OH con una concentración de 2.54 M y 20 mL de ácido cítrico 1-5 mM (González, 2015; Al-Hardan et al., 2013).

En el estudio realizado por Urgessa y colaboradores se observó el crecimiento de nanohilos de ZnO sobre un sustrato de silicio y el cambio en la morfología dependiendo de la adición de ácido cítrico a diferentes concentraciones (figura 2). Se observó que mientras mayor era la concentración de ácido cítrico, en lugar de nanohilos alargados que llegaban a medir micras, el crecimiento era en forma de película delgada de grosores de poco más de 300 nm.

Existen diversas alternativas para generar cambios en la morfología y estructura cristalina de cristales de ZnO. Una de ellas ha sido la implementación de agentes quelantes para generar un crecimiento o supresión de alguna dirección deseada. Entre los diversos agentes quelantes usados actualmente, el ácido cítrico y los citratos han sido los más utilizados para modificar la estructura cristalina de superficies. El ácido cítrico y los citratos son muy importantes en el campo de la biología ya que son ligandos de iones metálicos. Los aniones de citrato pueden formar complejos fuertes con iones de Fe^{3+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Mg^{2+} y Zn^{2+} . Es por eso que han sido ampliamente utilizados como agentes quelantes en la síntesis de cristales de ZnO. De hecho, se ha demostrado que se pueden obtener estructuras de ZnO con diversas morfologías simplemente variando la concentración de ácido cítrico o citrato en la solución alcalina de la síntesis (Cho et al., 2009). Así mismo, se ha encontrado que el ácido cítrico genera una supresión del crecimiento a largo de la dirección [0001] de nanohilos de ZnO (figura 3). Esto es debido a la actividad quelante del ácido cítrico en el medio de reacción, ya que rápidamente forma anillos quelantes de grupos carboxilo e hidroxilo (figura 4) con los iones de Zn^{2+} . Como resultado de estos anillos, las unidades de crecimiento forman redes bidimensionales al momento del depósito. Conforme la concentración de ácido cítrico aumenta en la reacción, la carga y coordinación del

ácido cítrico con los iones de Zn^{2+} incrementa por lo que lo que el crecimiento a lo largo del eje c se ve suprimido (Cho et al., 2009; Urgessa et al., 2012).

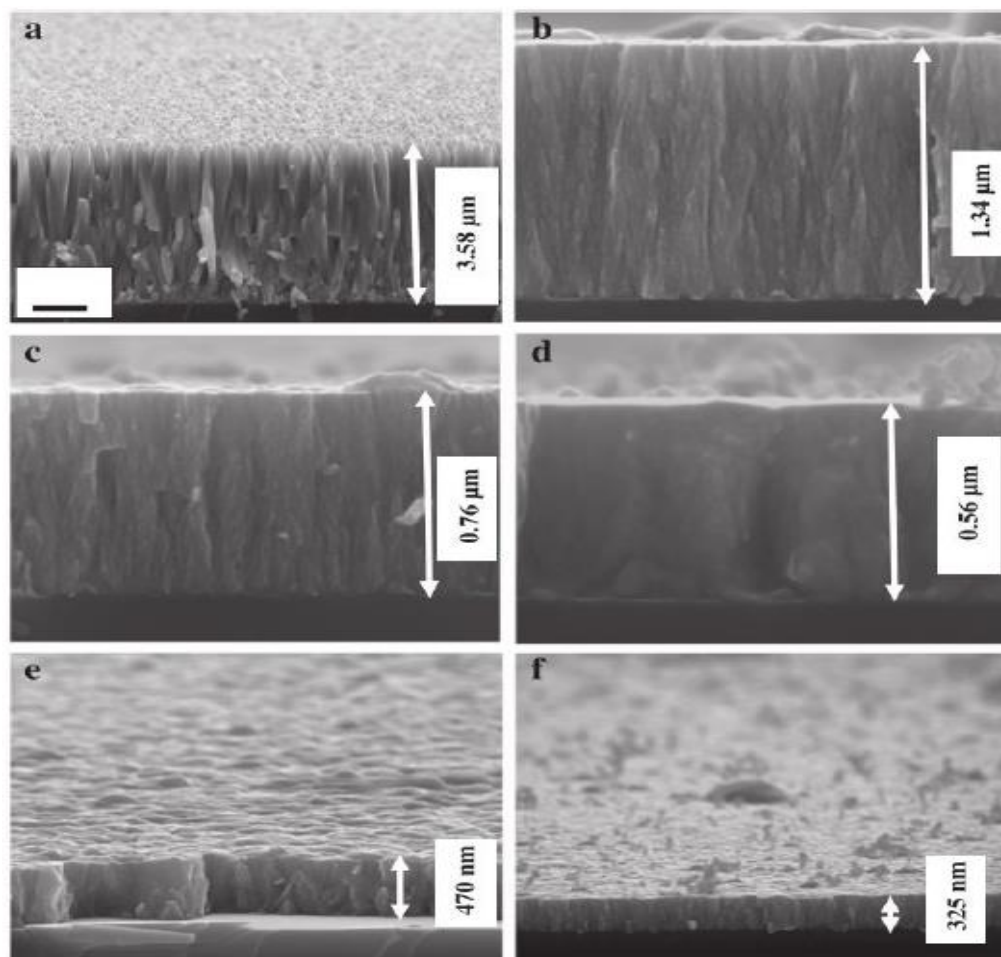


Figura 2.- Imágenes de FE-SEM de nanoestructuras de ZnO crecidas (a) sin ácido cítrico y con diferentes concentraciones de ácido cítrico (b) 1 mM, (c) 2 mM, (d) 3 mM, (e) 4 mM y (f) 5 mM (tomado de Urgessa et al., 2012).

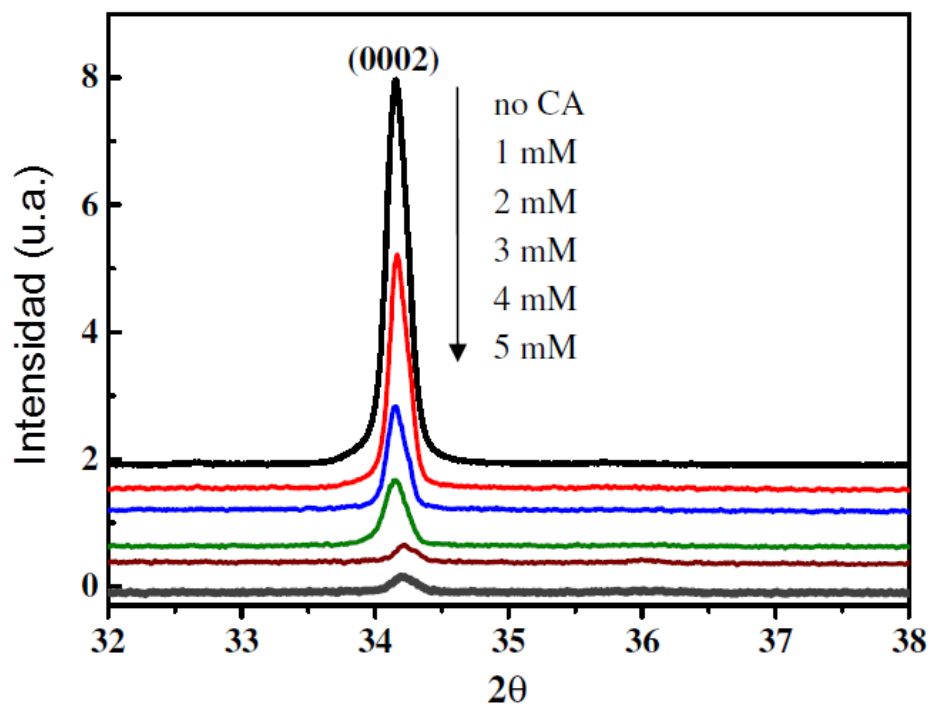


Figura 3.- Patrones de difracción de rayos X que muestran la supresión del crecimiento a lo largo del eje c dependiendo del incremento de la concentración de ácido cítrico en la reacción (tomado de Urgessa et al., 2012).

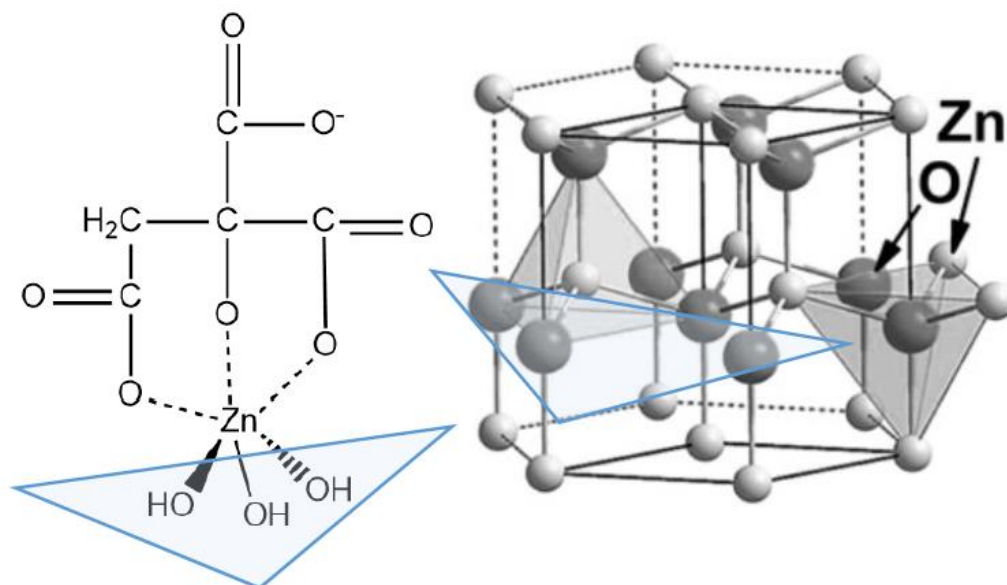
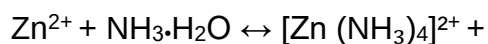
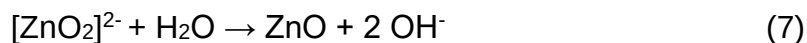
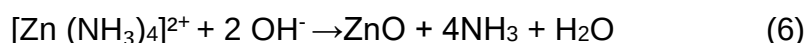
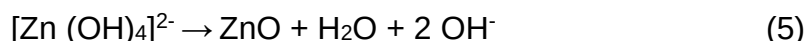
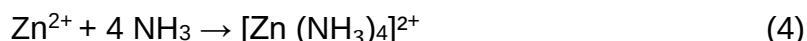


Figura 4.- Esquema de la interacción quelante del ácido cítrico con los iones de Zn (tomado de Urgessa et al., 2012).

Las reacciones que se dan en el crecimiento hidrotermal de nanoestructuras de ZnO a partir ZnAc₂, CH₃CH₂OH y NH₄OH y son las siguientes:



2.3 Dopaje tipo p en el ZnO

En la actualidad, el progreso hacia la aplicación de dispositivos nanoestructurados en el área de la electrónica y la optoelectrónica dependerá de la habilidad que se adquiera para controlar las propiedades fundamentales de cada material semiconductor. En el caso especial del ZnO, la construcción de dispositivos a base de este material ha sido inhibida por la ausencia de un método viable para obtener ZnO con conductividad aceptora. Por ello, los procesos de crecimiento de baja temperatura han comenzado a ser muy estudiados debido a los bajos costos que presentan, temperaturas relativamente bajas, su potencial para crecimientos a gran escala y la posibilidad de crear condiciones especiales para dopar el ZnO que las técnicas más comunes no pueden lograr porque implican altas temperaturas y condiciones de vacío (Thomas et al., 2012).

Al momento de construir dispositivos nanoestructurados de ZnO, es necesario preparar nanohilos (nanorods) de alta calidad tanto con conductividad tipo *n* como tipo *p* (Thangavel and Chang, 2011). Uno de los principales problemas que se

presentan en la aplicación de ZnO para estos dispositivos es su dopaje. Este problema se presenta frecuentemente en semiconductores de banda directa como lo es el ZnO y ocurre cuando al doparlo con un material para obtener un cierto tipo de conductividad (por ejemplo conductividad tipo *n*) es muy fácil, mientras que para el otro tipo de conductividad (en este caso tipo *p*) es bastante complicado lograr debido a efectos de compensación de carga, niveles aceptores profundos y a la baja solubilidad de los dopantes (Thangavel & Chang, 2011). Los semiconductores como el ZnO, seleniuro de zinc (ZnSe), sulfuro de cadmio (CdS) o GaN son generalmente de conductividad tipo *n*, mientras que el telururo de zinc (ZnTe) crece tipo *p* (Klingshim, 2007).

El ZnO tiene características de conducción tipo *n* de manera intrínseca que pueden ser causadas por diversos mecanismos. Uno de ellos es la baja energía de formación de sus vacancias de oxígeno, otro puede ser el zinc intersticial que puede formarse durante la síntesis, lo que puede generar un efecto de compensación de carga al quererlo dopar con impurezas donadoras, y por último, la baja solubilidad de los dopantes. Es por esto que el crecimiento estable y reproducible de películas delgadas y nanohilos de ZnO tipo *p*, con alta conductividad y movilidad electrónica es bastante complicado de obtener. (Thangavel and Chang, 2011; Al-Hardan et al., 2013).

Ha sido reportado que las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas de películas delgadas de ZnO son gobernadas por los parámetros de depósito, el post-tratamiento de la muestra y el material dopante que se elija. Es por eso que la selección adecuada de elementos para dopar el ZnO es crucial para cambiar estas propiedades fundamentales (Tarwal and Patil, 2011).

Otro punto de preocupación en el dopaje tipo *p* es la concentración del dopante en las muestras obtenidas. Se han reportado conductividades aceptoras con dopajes desde 2% hasta 8% atómico, lo cual significaría una cantidad de portadores por encima de $4 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$, mientras que la concentración de portadores por huecos generalmente resulta en los órdenes de 10^{16} - 10^{17}cm^{-3} . Esto significa que una gran cantidad de material dopante no actúa como el aceptor

superficial deseado, sino que forma complejos u otros defectos en el material. Este hallazgo se apoya en el hecho de que frecuentemente, en películas de ZnO tipo *p* se muestran centros profundos de luminiscencia, por ejemplo; emisión espectral en el naranja, verde o azul (Klingshirn, 2007; Klingshirn et al., 2010).

Ahora bien, las propiedades ópticas y eléctricas pueden ser potenciadas por la adición de dopantes a películas delgadas, como los elementos del Grupo IA, IIIA y VIIA, así como también el IB, algunos que destacan son Potasio (K), Sodio (Na), Litio (Li), Aluminio (Al), Boro (B), Indio (In), Galio (Ga), Iodo (Y), Manganeseo (Mn), Cobre (Cu) y Plata (Ag) entre otros. Estos materiales se sabe que pueden ser aceptores e incrementarían la conducción del semiconductor. Incluso algunos autores afirman haber obtenido conductividad tipo *p* después de la incorporación de Ag y Cu. (Arunachalam et al., 2016; Klingshirn, 2007; Klingshirn et al., 2010). En los últimos años se ha reportado y confirmado, por diversos autores la conductividad tipo *p* en el ZnO (Sahu, 2007; Thomas et al, 2011; Tarwal & Patil, 2011; Thangavel & Chang, 2011; Arunachalam et al., 2016). Aimouch y colaboradores realizaron un estudio de cálculo de primeros principios por medio de la teoría funcional de la densidad (DFT) y corroboraron algunos fenómenos de manera experimental en donde encontraron que la incorporación de sodio (Na) en la estructura del ZnO producía un comportamiento tipo *p*. Un estudio realizado por Thomas y colaboradores ha demostrado que el dopaje electroquímico de nanohilos de ZnO con Ag presenta conductividad aceptora. Por otro lado, mediante la técnica de rocío pirolítico, Arunachalam y colaboradores reportan haber dopado películas de ZnO de 2-8 % atómico de Ag, las cuales exhibían conductividad tipo *p*. También se ha reportado la síntesis de nanohilos (nanorods) de ZnO crecidos por el método hidrotermal con dopados con K y Ag, utilizando como precursores el nitrato de potasio (KNO_3) y nitrato de plata (AgNO_3) obteniendo una buena respuesta eléctrica, una buena conductividad y disminución en la resistividad (Aimouch et al., 2016; Thomas et al., 2012; Arunachalam et al., 2016; Thangevel et al., 2011).

2.4 Hipótesis

Las impurezas de plata generan una conductividad tipo p en películas delgadas de ZnO sintetizadas por el método hidrotermal o depósito por baño químico (*Chemical Bath Deposition*, CBD).

2.5 Objetivo General

Fabricar películas de ZnO dopadas con plata que muestren conductividad tipo p .

2.6 Objetivos Particulares

- I. Determinar el estado químico de la plata en la película mediante la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos (*X Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS).
- II. Estudiar la morfología de las películas delgadas mediante Microscopia Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) y su composición elemental mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*, EDS).
- III. Estudiar la presencia de defectos puntuales mediante Catodoluminiscencia (*Cathodoluminescence*, CL) y su cristalinidad por la técnica de Difracción de Rayos X (*X-Ray Diffraction*, XRD).

3. Metodología experimental

3.1 Procedimiento para síntesis Hidrotermal

3.1.1 Preparación de sustratos de Silicio (100)

El procedimiento que se utilizó para limpiar los sustratos de Si (100) utilizados para la síntesis de películas de ZnO tipo *p* fue el siguiente:

Someter los sustratos a un baño ultrasónico sumergido en los siguientes medios:

- 10 minutos en acetona de grado técnico.
- 10 minutos en metano grado técnico y,
- 10 minutos en agua desionizada.

Después del ultrasonido, una vez que se haya dado la nucleación de zinc en la reacción, se realiza un ataque químico en una solución concentrada de ácido fluorhídrico (HF) durante 25 segundos.

3.1.2 Síntesis de películas delgadas de ZnO dopadas con plata por el método hidrotermal

En un matraz bola de tres bocas se colocaron 30 mL de una solución de acetato de zinc dihidratado (ZnAc_2) 20 mM, 20 mL de ácido cítrico 5 mM, y 1, 2 y 3 mL de nitrato de plata 96 mM. En este momento se comenzó la agitación de la solución. Posteriormente se añadió una solución 2:1 de etanol/hidróxido de amonio y después se comenzó el calentamiento de la solución hasta que se llegó a una temperatura de 75°C. Después 1 hora de agitación a temperatura constante, se observó un cambio en la coloración de la solución, pasando de ser transparente a turbia (blanca), señal del inicio de la reacción. En ese momento se realizó la limpieza del sustrato indicada en la sección anterior e inmediatamente después del ataque químico con HF, con ayuda de una pinza, se introdujo el sustrato de silicio en la reacción, cuidando que la cara pulida del silicio quedara del lado contrario del flujo de agitación de la solución. Esta reacción se mantuvo durante diferentes tiempos de crecimiento indicados en la tabla 2. Una vez transcurrido el tiempo de depósito, la película se retiró de la reacción y se lavó con agua desionizada.



Figura 5.- Arreglo para síntesis de ZnO:Ag por el método hidrotermal.

La tabla 2 presenta la información de los parámetros utilizados para cada una de las síntesis, así como lo es la cantidad, molaridad y concentración de cada compuesto agregado en la solución, el tiempo de reacción y la temperatura a la que se llevo a cabo cada crecimiento.

Tabla 2.- Parámetros utilizados en la síntesis de películas de ZnO no dopadas y dopadas con Ag.

Muestra	ZnAc ₂ (64 mM)	Ac. Cítrico (5 mM)	CH ₃ CH ₂ OH /NH ₄ OH (28%) 2:1	AgNO ₃ (96 mM)	Volumen (mL)	T (°C)	Tiempo (hr)
1*	30 mL	20 mL	30 mL (2.54 M)	1 mL	81	(75 – 77)	1.5
2	30 mL	20 mL	30 mL (2.54 M)	2 mL	82	(75 – 77)	2
2A	60 mL	40 mL	60 mL (2.54 M)	2 mL	162	(75 – 77)	2.5
3	30 mL	20 mL	30 mL (2.54 M)	1 mL	81	(75 – 77)	1.5
4*	60 mL	40 mL	60 mL (2.54 M)	2 mL	162	(75 – 77)	3.5
5*	60 mL	40 mL	60 mL (2.54 M)	2 mL	162	(75 – 77)	3.5
6	30 mL	20 mL	30 mL (2.54 M)	2 mL	82	(75 – 77)	1.5
6A	60 mL	40 mL	60 mL (2.54 M)	2 mL	162	(75 – 77)	2.5

*Estas muestras fueron crecidas utilizando ZnAc₂ sobre-hidratado.

En las figuras 6a y 6b se presentan imágenes de la sección transversal de dos películas de ZnO con tiempos de depósito de 1.5 horas y 4 horas, respectivamente. Esto se hizo con el fin de conocer el espesor aproximado de las películas estudiadas en este trabajo en base al tiempo de crecimiento de cada muestra. En la película mostrada en la figura 6a se obtuvo un espesor de ~180 nm, mientras que la película de la figura 6b presenta un espesor de ~500 nm.

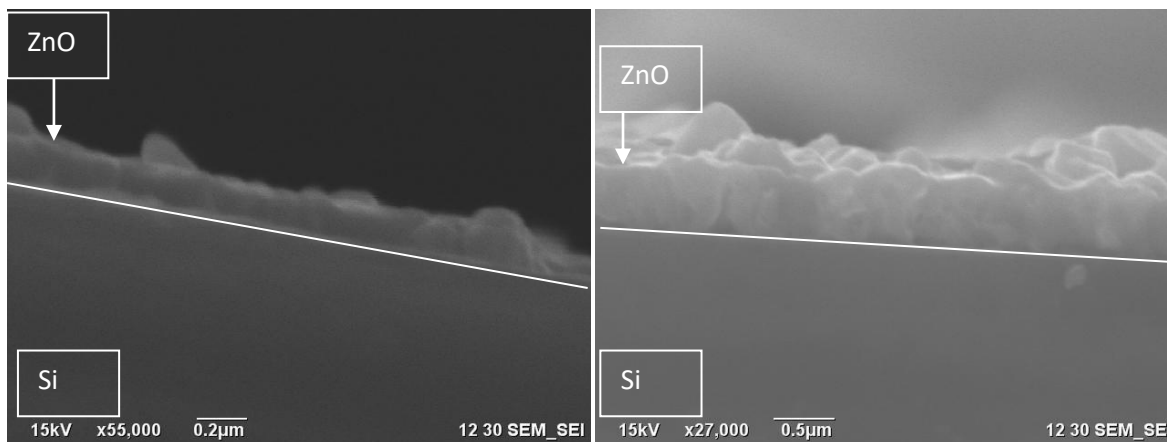


Figura 6.- Imágenes de sección transversal de películas de ZnO a diferentes tiempos de depósito: a) 1.5 horas, b) 4 horas.

4. Técnicas experimentales

4.1 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una de las herramientas más importantes y versátiles que hay para el estudio superficial de micro y nano estructuras es el microscopio electrónico de barrido. Este microscopio, de manera general, está conformado por un filamento de tungsteno (W) o de hexaboruro de lantano (LaB₆) que por efecto termoiónico emite electrones que posteriormente son focalizados en un haz por medio de varias lentes magnéticas y con ayuda de un sistema de barrido este haz es direccionado a un punto en específico de la muestra. También posee varios sistemas de detección que captan las señales de la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra, así como también un sistema de bombas de alto vacío para eliminar la dispersión del haz de electrones por las partículas y moléculas atmosféricas desde el filamento hasta la superficie de la muestra. La figura 7 esquematiza los componentes generales de un microscopio electrónico de barrido.

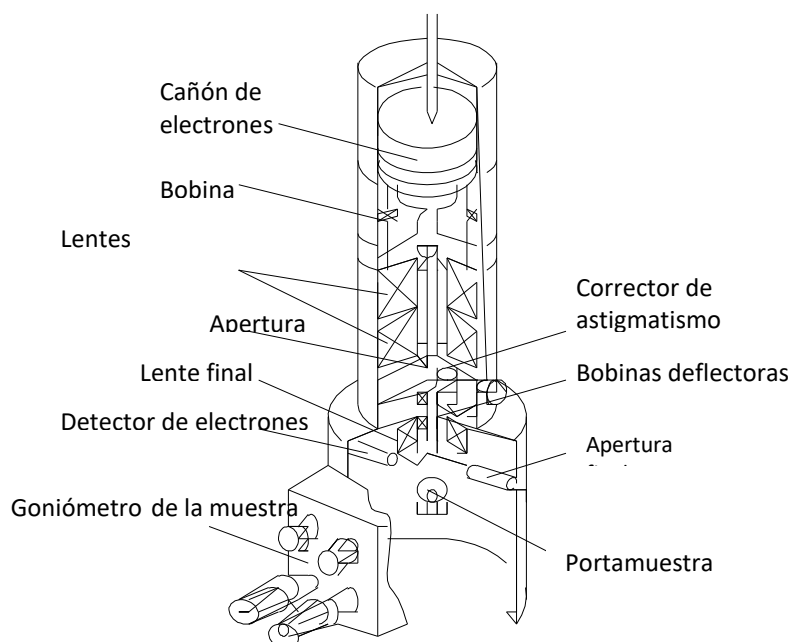


Figura 7.- Esquema de los componentes generales de un microscopio electrónico de barrido.

La obtención de imágenes en SEM es posible de realizar gracias al aprovechamiento de las señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra (figura 8). De manera general estas interacciones se pueden clasificar en colisiones elásticas e inelásticas, dependiendo de la interacción que tengan los electrones con los átomos de la superficie de la muestra.

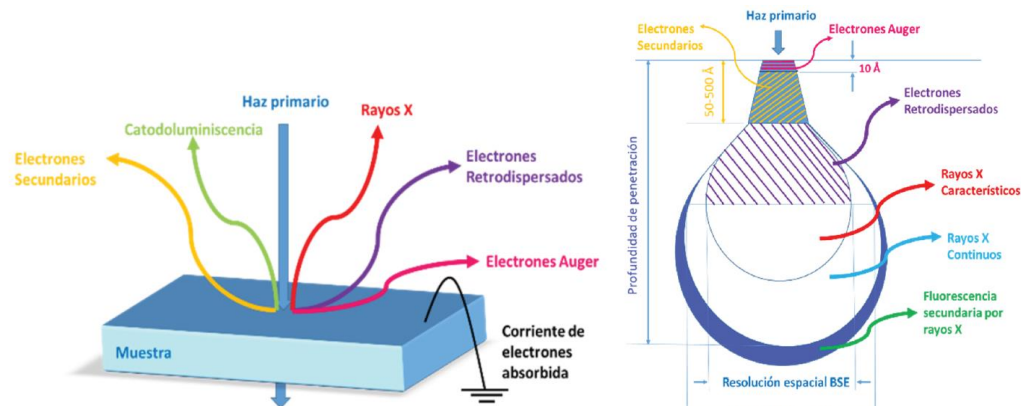


Figura 8.- Señales provocadas por la interacción de un haz de electrones con una muestra (tomado de Hortelano, 2015)

Las colisiones o dispersiones elásticas del haz de electrones con la muestra son aquellas en las que se conserva el momento lineal y la energía cinética al final de un proceso, o donde la pérdida es despreciable. Estas interacciones se dan principalmente entre el electrón y el núcleo atómico, en donde el electrón es ligeramente desviado por el núcleo. Todos aquellos electrones que sufran una dispersión angular mayor a 90° se les considera retrodispersados, y son aprovechados para generar imágenes de contraste, como lo indica la tabla 3. En las imágenes de electrones retrodispersados (Backscattered Electron, BSE) la resolución espacial no es muy buena y además se debe tener conocimiento previo de la composición química de la muestra, sin embargo, gracias a que en este tipo de señal, la intensidad de los contrastes en la imagen está relacionada directamente con el número atómico del elemento del que provenga la señal de

electrones, de esta manera, es posible diferenciar los elementos en la superficie de la muestra.

Por otro lado las colisiones inelásticas son aquellas que implican pérdidas de energía, en donde la suma de las energías cinéticas de las dos partículas involucradas en la colisión, no es igual a la energía cinética total del electrón incidente. En este tipo de colisión el electrón incidente interacciona con electrones que orbitan alrededor del núcleo atómico, lo que desencadena múltiples procesos físicos, producto de la energía transferida por el haz. De este tipo de interacción provienen los electrones secundarios, los cuales son utilizados para crear imágenes de topografía en el SEM como se expone en la tabla 3. Tanto la interacción elástica como la inelástica son esquematizadas en la figura 9.

Tabla 3.- Relación del tipo de información que se puede obtener de la interacción de un haz de electrones con una muestra en función del tipo de colisión y señal producida.

Tipo de Colisión	Señal	Información
Elástica	Electrones retro dispersados	Contraste topográfico
Inelástico	Electrones secundarios	Topografía superficial
	Rayos x característicos	Composición elemental
	Electrones Auger	Composición superficial
	Catodoluminiscencia	Concentración de impurezas
Electrones transmitidos	Electrones transmitidos	Estructura interna
	Electrones difractados	Cristalografía

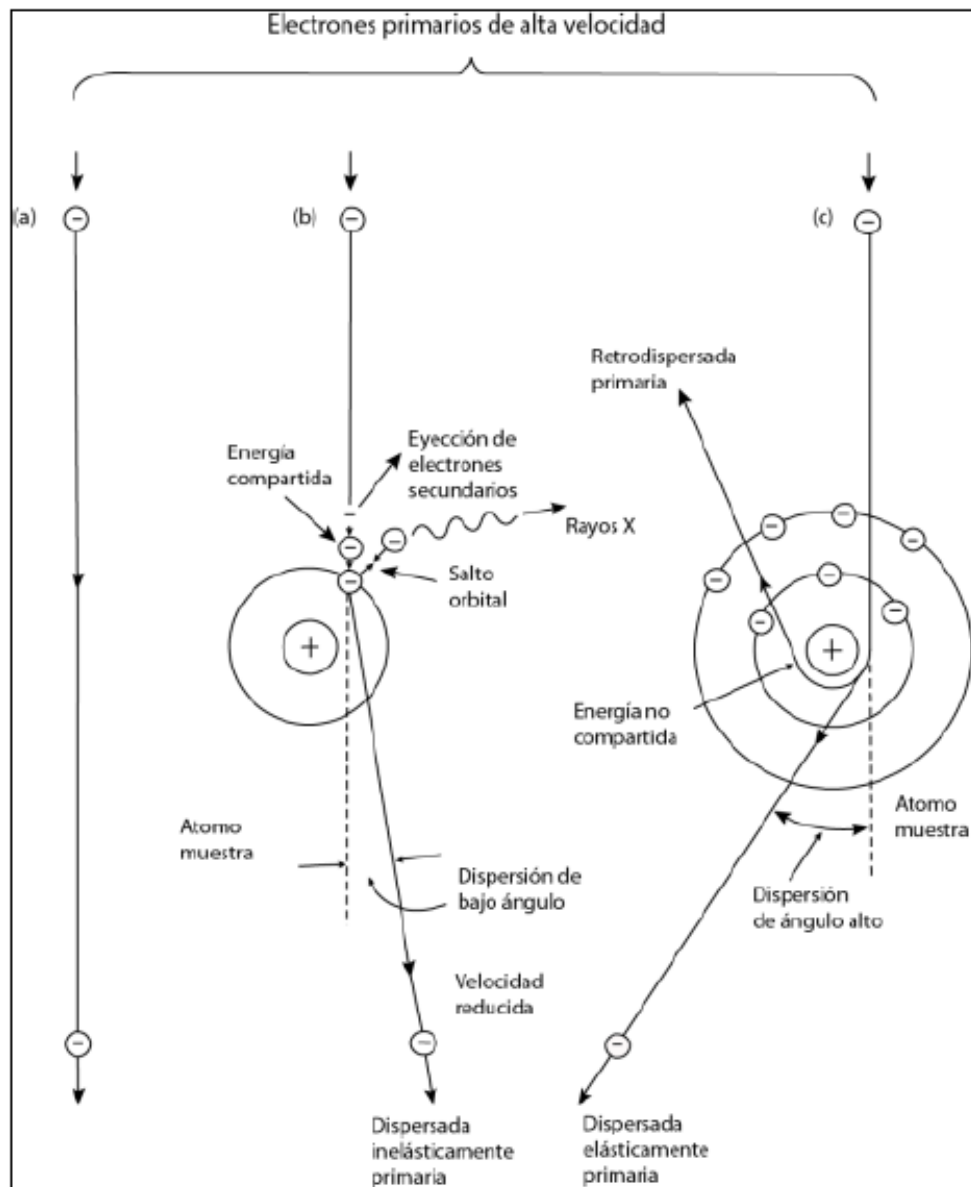


Figura 9.- Esquema de los procesos que se llevan a cabo en la interacción de un electrón incidente con un átomo.

4.2 Espectroscopia de Rayos X por Energía Dispersiva

La espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) es un análisis de composición elemental realizado en SEM, logrado gracias a un detector de rayos X que mide la energía e intensidad de estos una vez que son producidos por la interacción del haz de electrones con la muestra (figura 10). Esto se da cuando un electrón del haz incidente choca con un electrón de algún orbital interno y este es eyectado debido a la energía obtenida del electrón incidente. Una vez que el átomo se encuentra en un estado ionizado por la falta de un electrón en sus capas internas, este tiende a volver a un estado de menor energía o basal, provocando que un electrón de una capa externa haga una transición hasta el hueco que está en la capa más interna, al suceder esto se libera energía en forma de radiación electromagnética con una longitud de onda en el orden de los rayos X. Como las energías de los electrones de los diferentes orbitales atómicos están bien definidas para cada elemento, la energía de rayos X liberada en la transición electrónica permite identificar los elementos que están presentes en la superficie de la muestra.

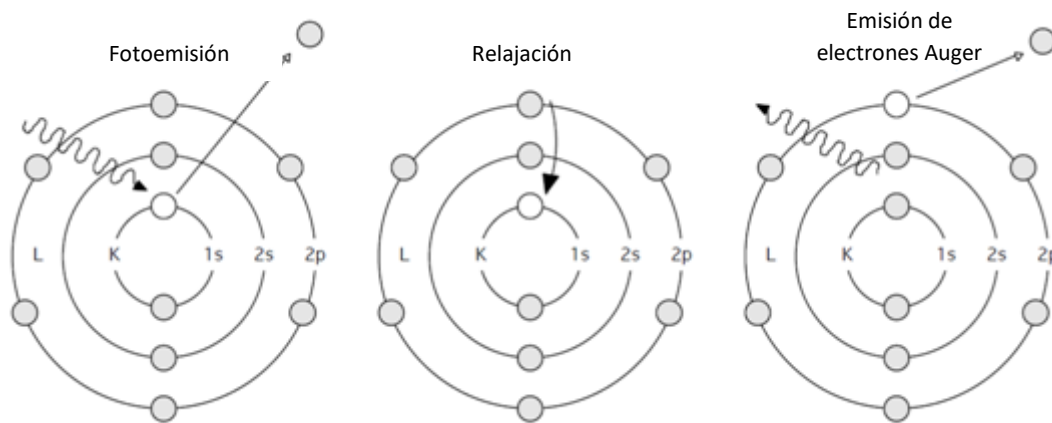


Figura 10.- Esquema del proceso de relajación de un átomo ionizado por la liberación de un electrón del orbital K.

4.3 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es una de las técnicas de caracterización más utilizadas en el estado sólido para conocer la estructura cristalina de un material. El fundamento de esta técnica consiste en la interacción que ocurre entre una onda electromagnética de rayos X y un sólido cristalino, lo que causa que haya una dispersión de estos rayos X, provocando así que la estructura ordenada del material dé lugar a interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los diferentes rayos dispersados y resulte en la difracción de los rayos X incidentes.

Este fenómeno fue descubierto por W.L. Bragg en 1912 y establece que cuando un haz de rayos x choca con la superficie de un cristal a cualquier ángulo de incidencia θ , la interacción de este haz con los átomos O y G (figura 11), dan lugar a la dispersión de los rayos en el material. Si se cumple que la distancia $\overrightarrow{FG} + \overrightarrow{GH} = n\lambda$, donde n es un número entero, y λ es la longitud de onda, la dispersión estará en fase en $\overrightarrow{OH}$ y el material parecerá reflejar la radiación incidente, cuando en realidad lo que sucede es que los rayos se están difractando a un ángulo 2θ con respecto a los rayos incidentes.

También se puede inferir que $\overrightarrow{FH} = \overrightarrow{GH} = d \text{ Sen } \theta$, donde d es la distancia entre los planos cristalinos, de esta manera la condición para que los rayos x que son dispersados por un material tenga una interferencia constructiva y estén en fase, son las que cumplen con la ley de Bragg que está descrita por la siguiente expresión:

$$n\lambda = 2 d \text{ Sen } \theta. \quad (1)$$

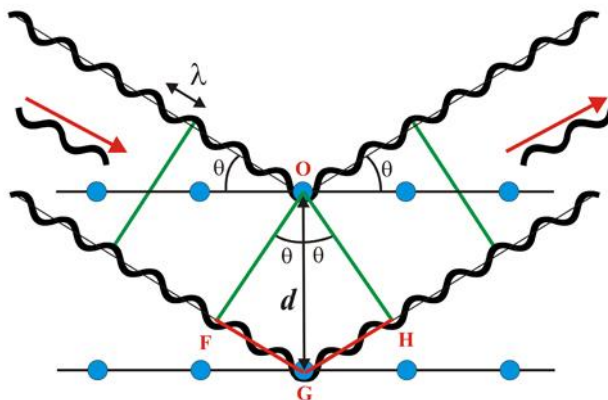


Figura 11.- Diagrama de la ley de Bragg para la difracción de rayos x.

La difracción está descrita en función de los rayos x que inciden en una muestra a un ángulo θ , y al proceso de difracción de los rayos x que es generado por parte del material a un ángulo 2θ . De manera general un cristal es una estructura sólida que es simétrica y periódica, y los átomos que lo componen forman unidades (celdas unitarias) que se repiten periódicamente en todas las direcciones del espacio, a su vez estos átomos también forman planos cristalinos con índices de Miller (h, k, l) y tienen un espaciado d entre estos planos, como se muestra en la figura 11. Por otro lado, en la figura 12 la muestra está compuesta por dos átomos distintos que forman 2 planos, cada uno con sus respectivos índices de Miller (h, k, l) y un espaciamiento d entre capas de átomos similares, lo que provocará un Δd entre ambos planos. Cuando se hace incidir radiación sobre una muestra, habrá planos cristalográficos con los que la radiación si interactúe y otros con los que no, pero si se hace girar la muestra respecto al ángulo de incidencia de la radiación, es posible abarcar todos los ángulos posibles. Cada vez que la radiación choque con una familia de planos en un ángulo apropiado se producirá una interferencia constructiva, la cual llegará al detector y aparecerá un pico de máxima intensidad en el difractograma. Los difractogramas son únicos y característicos para cada estructura cristalina, por lo cual, permite conocer propiedades de la muestra, tales como fase cristalina, tamaño de cristal e incluso estado químico. Los espectros de difracción de materiales tanto orgánicos como

inorgánicos están almacenados en una base de datos llamada ICDD (por sus siglas en inglés *International Center Diffraction Data*), o más conocido como *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*.

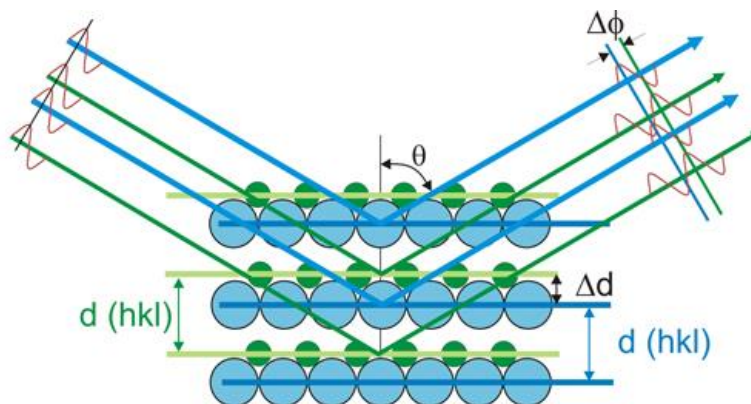


Figura 12- Esquema donde se muestra el proceso de difracción entre las capas atómicas de un material compuesto por dos átomos distintos.

4.4 Catodoluminiscencia

Las propiedades ópticas de los semiconductores pueden estudiarse mediante técnicas espectroscópicas; en especial, aquellas basadas en el fenómeno de luminiscencia son especialmente útiles, ya que aportan información valiosa sobre diversas propiedades, tanto intrínsecas como extrínsecas de los semiconductores.

La caracterización óptica mediante luminiscencia es ideal para el estudio de las propiedades de un semiconductor ya que por lo general son técnicas no destructivas, además, en muchos casos permiten una alta resolución espacial, pudiendo realizar estudios a escala local del orden de varias decenas de nanómetros. También es posible extraer una amplia gama de información, por ejemplo, tensiones de red, temperatura, composición de aleaciones, presencia defectos e impurezas, entre otras.

En un análisis de luminiscencia, un semiconductor debe recibir energía procedente de una fuente de excitación externa, que es absorbida por su estructura electrónica generando pares electrón-hueco (e-h), que al recombinarse dan lugar a la emisión de fotones. La luz emitida depende de la banda prohibida

del semiconductor y a los diferentes niveles de la banda prohibida, debido a las impurezas y defectos.

La luminiscencia intrínseca a temperatura ambiente, que aparece como una banda de energía de forma casi gaussiana centrada en torno al valor del ancho de banda o band gap del material (E_g), se debe a la recombinación de electrones de la banda de conducción con los huecos de la banda de valencia. Cualquier cambio que se produzca en la E_g , ya sea por cambios de temperatura, estructura cristalina o por dopajes a altas concentraciones, puede ser monitoreado midiendo la posición de la banda de luminiscencia. Por otra parte, en los semiconductores de banda directa o indirecta, los espectros que dependen de la presencia de impurezas son extrínsecos por naturaleza. En estos casos, la recombinación se lleva a cabo a través de estados intermedios, dando lugar a bandas de emisión que se activan por la presencia de impurezas o defectos cristalinos, y las propiedades de la emisión son característicos de cada centro luminiscente.

La figura 13 presenta un esquema de las transiciones radiativas que conllevan a la generación de luminiscencia en un semiconductor. El proceso 1 es una transición intrabanda: ocurre cuando un electrón excitado que se encuentra en la banda de conducción decae y alcanza el equilibrio térmico con la red. Este proceso de termalización puede conducir a la emisión de fotones asistida por fonones, o más probablemente, solo a la emisión de fonones.

El proceso 2 es una transición interbanda; este proceso produce luminiscencia intrínseca. En este caso, la recombinación directa entre un electrón de la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia resultan en la emisión de un fotón de energía $h\nu \cong E_g$. Debido a que la recombinación ocurre desde estados cercanos a los bordes de las bandas correspondientes, la distribución térmica de los portadores generalmente produce bandas de emisión anchas.

El proceso 3 es el decaimiento de un excitón, proceso que se observa a bajas temperaturas, siendo posibles tanto transiciones de excitones libres como ligados a impurezas ya sean aceptoras o donadoras.

Los procesos 4, 5 y 6 corresponden a transiciones que inician y/o terminan en estados localizados de impurezas en la banda prohibida, produciendo así, luminiscencia extrínseca. Los procesos de recombinación entre portadores libres y portadores atrapados de tipo opuesto se denotan por $D^{\circ}h$ y $e^{\circ}A$, en procesos 4 y 5, respectivamente, siendo posibles también transiciones que involucren un portador de un nivel donador y otro aceptor, normalmente conocidas como transiciones de pares donador-aceptor (DAP). Por último, también son posibles las transiciones desde las bandas a niveles profundos y viceversa, o entre dos niveles profundos, lo cual está representado en el proceso 7.

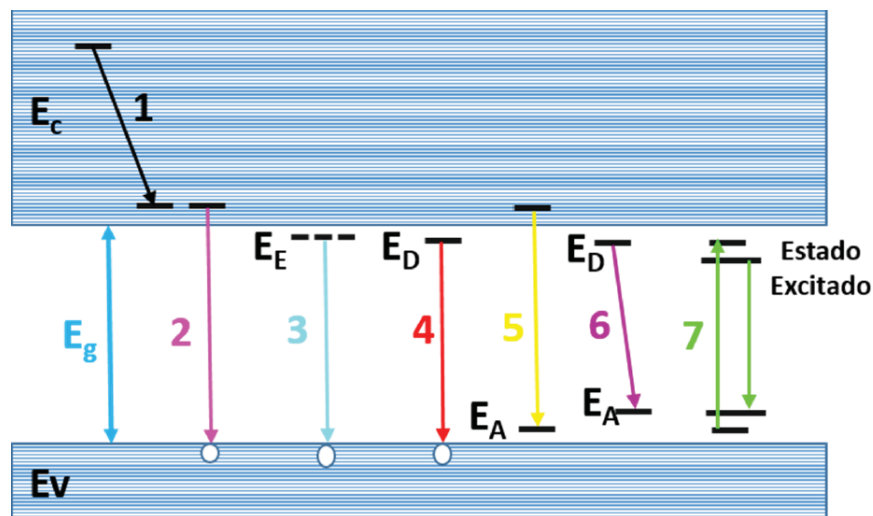


Figura 13.- Diagrama de las transiciones radiativas entre la banda de conducción (E_c) y la banda de valencia (E_v). También se muestran transiciones que implican excitones (E_E), aceptores (E_A) y donadores (E_D) (tomado de Hortelano, 2015).

Se debe considerar que la recombinación de los pares e-h también puede suceder por vía de procesos no radiativos, compitiendo así con los procesos radiativos. Los procesos no radiativos pueden ser debidos a la emisión múltiple de

fonones, dando lugar a una conversión directa de energía liberada en calor, o al efecto Auger, en el que la energía liberada es transferida a un electrón, teniendo como resultado que éste sea eyectado del átomo, y por último recombinación debida a estados superficiales y defectos, que introducen niveles de energía en la banda prohibida.

La naturaleza del tipo de excitación sobre el semiconductor determina las diferentes técnicas de caracterización óptica que hay por medio de luminiscencia. Entre ellas se puede citar la fotoluminiscencia (PL), en la que la fuente de excitación es por medio de luz, generalmente un láser, catodoluminiscencia (CL) en la que la fuente de excitación es mediante un haz de electrones enfocado, regularmente en SEM, o electroluminiscencia (EL), en la que la excitación del material se realiza por la aplicación de un campo eléctrico externo, también existe la termoluminiscencia, entre otros.

Se puede definir la señal de CL como la emisión de luz en una muestra semiconductora como consecuencia de la excitación de un haz de electrones. En este proceso, la energía de los electrones incidentes se disipa en la muestra, produciendo que los electrones de valencia salten a la banda de conducción, generando así pares e-h. Posteriormente la carga generada puede ser difundida y volver a recombinarse, lo que puede ocurrir a través de procesos radiativos o no radiativos. En el primer caso la recombinación de un par e-h produce la emisión de un fotón. En todo este proceso pueden estar implicados diferentes centros de recombinación (radiativos o no radiativos), cuyas concentraciones relativas y eficiencias de recombinación contribuyen a la intensidad de las diferentes emisiones de luminiscencia. En particular, su distribución espacial es responsable del contraste de las imágenes de luminiscencia.

En el proceso de emisión de luz intervienen diversos mecanismos, tales como generación de pares e-h, difusión de portadores, recombinación de portadores, entre otros. Es por esto que la comprensión cualitativa y cuantitativa de la emisión de CL requiere del y el conocimiento de este tipo de fenómenos y parámetros físicos.

Los portadores generados en un semiconductor se difunden y posteriormente se recombinan, incluyendo aquellos que dan lugar a la luminiscencia. Así, la generación, difusión y recombinación de portadores, es un factor sumamente importante para describir el fenómeno de luminiscencia. La difusión de portadores minoritarios estacionarios (para una radiación continua) puede representarse por la ecuación diferencial de continuidad:

$$D\nabla^2(\Delta n) - \frac{\Delta n}{\tau} + g(r) = 0, \quad (2)$$

donde D es el coeficiente de difusión, Δn es la densidad de portadores minoritarios por unidad de volumen, τ es el tiempo de vida medio de los portadores minoritarios, y $g(r)$ es la razón de generación de portadores por unidad de volumen. Esta ecuación es válida en condiciones donde τ es independiente de Δn , y cuando el movimiento de los portadores es puramente difusivo.

Los centros de recombinación con niveles de energía dentro de la banda prohibida de un material semiconductor son radiativos y no radiativos, dependiendo si la recombinación conlleva a la emisión de un fotón o no. Estos centros están caracterizados por una razón de recombinación $R \propto \tau_r^{-1}$, donde τ_r es el tiempo de recombinación. La distancia de difusión de portadores L se relaciona con el tiempo de vida τ por $L = (D\tau)^{\frac{1}{2}}$, donde D es el coeficiente de difusión. Cuando hay competencia entre centros radiativos y no radiativos presentes en el semiconductor, el tiempo de vida observable esta dado por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rr}} + \frac{1}{\tau_{nr}}, \quad (3)$$

que se puede reescribir como:

$$\tau = \frac{\tau_{rr}\tau_{nr}}{\tau_{rr} + \tau_{nr}}, \quad (4)$$

donde τ_{rr} y τ_{nr} son los tiempos de vida de recombinación radiativos y no radiativos, respectivamente. La eficiencia de recombinación radiativa η , que se

define como la relación entre las recombinaciones radiativas y la razón de recombinación R , es:

$$\eta = \frac{R_{rr}}{R} = \frac{\tau}{\tau_{rr}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{rr}}{\tau_{nr}}} , \quad (5)$$

Por lo tanto, $\eta \cong \frac{\tau_{rr}}{\tau_{nr}}$ cuando $\tau_{rr} \gg \tau_{nr}$. Para un material que contiene un solo tipo de centro de recombinación radiativo o no radiativo, se puede escribir utilizando $\tau = (N\sigma V_{th})^{-1}$,

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{N_{nr}\sigma_{nr}}{N_{rr}\sigma_{rr}}} , \quad (6)$$

donde N_{rr} y N_{nr} son las densidades de centros de recombinación radiativos y no radiativos, respectivamente, σ_{rr} y σ_{nr} son las secciones eficaces de captura radiativa y no radiativa, y V_{th} es la velocidad térmica de los portadores. La razón de emisión de CL es proporcional a η .

Se puede describir la dependencia de la temperatura con η , la cual puede escribirse como:

$$\eta = \frac{P_{rr}}{P_{rr} + P_{nr}} , \quad (7)$$

donde P_{rr} y P_{nr} son las probabilidades de transiciones radiativas y no radiativas, respectivamente. El termino P_{rr} es independiente de la temperatura, y $P_{nr} \propto \exp(-\frac{E^*}{kT})$, donde E^* es la energía de activación. Entonces, se puede escribir:

$$\eta = \frac{1}{1 + c \exp(-\frac{E^*}{kT})} , \quad (8)$$

donde E^* es la energía de activación, T es la temperatura absoluta del semiconductor y k es la constante de Boltzman.

La intensidad de CL, que es el número de fotones emitidos por unidad de tiempo, puede ser calculada al asumir que depende linealmente de la densidad de

portadores minoritarios, Δn , y que al derivarlo como un promedio de la tasa de recombinaciones radiativas totales $\frac{\Delta n}{\tau_r}$ se obtiene:

$$L_{CL}(r) = \int_V f \frac{\Delta n(r)}{\tau_{rr}} d^3r \quad (9)$$

donde τ_{rr} es el tiempo de vida de las recombinaciones radiativas y f es la función que contiene los parámetros de corrección del sistema de detección de la señal de CL, así como los factores que toman en cuenta que no todos los fotones generados son emitidos por el material (absorción óptica y pérdida de reflexión). Realizando un desarrollo matemático, asumiendo que la intensidad de CL es proporcional a la densidad de portadores minoritarios, Δn , se puede encontrar la solución de la ecuación (9) obteniendo la intensidad de CL en una capa de espesor dz a una profundidad z :

$$L_{CL}(z)dz \propto \frac{\Delta n}{\tau_{rr}} \propto \frac{GI_b L \exp\left(\frac{-z}{L}\right) dz}{e \tau_{rr} D} \quad (10)$$

El manejo de la técnica de CL es sencillo y rápido, permitiendo obtener información tanto de la distribución local de la eficiencia de emisión, como información espectral detallada de las distintas estructuras y zonas analizadas. Además, permite correlacionar las propiedades ópticas con la morfología de la muestra, obtenida a partir de las imágenes de electrones secundarios en el SEM. El acoplamiento de la CL a un equipo SEM permite obtener ventajas adicionales, pudiéndose realizar análisis complementarios tales como EDS y corriente inducida por haz de electrones (*Electron Beam Induced Current, EBIC*), entre otras, siempre y cuando el equipo cuente con detectores acoplados al microscopio.

4.5 Condiciones de caracterización

El análisis morfológico se llevó a cabo por microscopia electrónica de barrido (SEM) en el equipo indicado en tabla 4, utilizando un filamento de LaB₆, operando el equipo a 15 keV, con distancias de trabajo de 15 mm y spot size entre 25-30. Los análisis de composición elemental realizados con EDS en SEM fueron llevados a cabo a distancias de trabajo de 18 mm y spot size 50. En el caso de los espectros de CL adquiridos para el estudio de defectos puntuales, fueron tomados a temperatura ambiente, y se utilizó una señal pancromática y un rango de adquisición de 250 a 900 nm. La técnica de XPS obtenido fue utilizada para determinar el estado químico de la plata presente en el ZnO.

La estructura cristalina de las películas fue analizada en un difractómetro PANalytical X'Pert Pro, usado radiación CuK α ($\lambda=0.154$ nm) a un voltaje de 45kV y 40 mA. Para la obtención del difractograma fue utilizada la técnica de haz rasante a un tamaño de paso de 0.01°, tiempo de adquisición de 5 segundos, en el rango 2 θ de 20-80 grados y un ángulo ω de 05°.

Tabla 4.- Equipos utilizados para cada técnica de caracterización.

	Equipo	Acrónimo	Modelo
1	Microscopio electrónico de barrido	SEM	SEM JEOL JIB-4500
2	Espectroscopia de energía dispersada de rayos x	EDS	SEM JEOL JIB-4500
3	Catodolumiscencia (UV-vis)	CL	Gatan Mono CL4 system
4	Difracción de rayos-X	XRD	PANalytical X'Pert Pro
5	Espectroscopia de fotoelectrones por rayos-X	XPS	SPECS system PHOIBOS WAL analyzer

5. Resultados

5.1 Películas de ZnO sin dopar

En la figura 14 se muestran imágenes de microscopía electrónica a diferentes ampliaciones de una de las primeras películas de ZnO que se obtuvo, etiquetada como película 1, en donde se logra apreciar una superficie poco homogénea, con una morfología porosa y diversos residuos de la síntesis en la superficie.

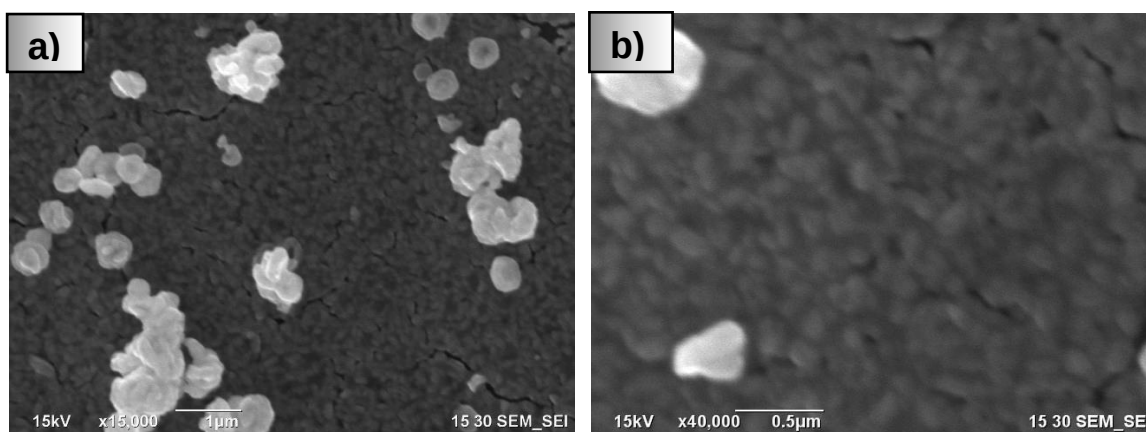
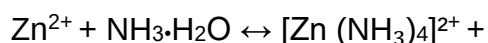
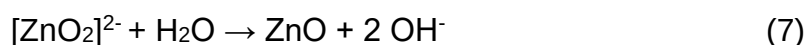
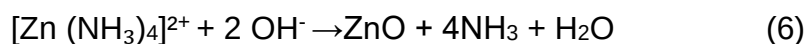
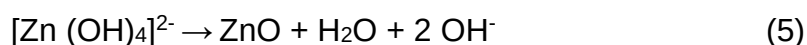
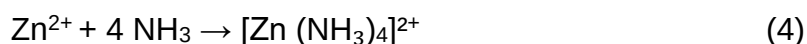


Figura 14.- Imagen de SEM de la estructura de grano de ZnO de la película 1.

El origen de los residuos en la película se debe al hecho de que el mecanismo de reacción de la síntesis de ZnO en solución acuosa depende de la base elegida para generar el ion precursor de zinc. Estos iones son principalmente complejos iónicos, los cuales pueden ser $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ si se utiliza como base hidróxido de sodio (NaOH) o el complejo $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ si se utiliza NH_4OH . El complejo $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ puede incorporar directamente el ZnO, durante el crecimiento cristalino, juega un papel importante en definir la morfología del ZnO al variar la concentración de iones OH^- en la solución precursora durante la síntesis. Para éste trabajo se decidió usar el compuesto NH_4OH mezclado con etanol en una proporción 2:1 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{NH}_4\text{OH}$) debido a que este complejo no sólo actúa como un excelente conductor de iones Zn^{2+} , sino que también forma un excelente ligando, favoreciendo la adherencia en las paredes de los nanohilos y ayudando al crecimiento radial de éstos. Se ha reportado que la mezcla de un

alcohol con una solución acuosa favorece la síntesis de nanohilos de ZnO con un diámetro inferior a los 20 nm, por lo que es importante la presencia del etanol en la reacción utilizada, para asegurar la formación de los iones $[\text{ZnO}_2]^{2-}$ ya que éstos también participan en la formación de ZnO, según lo indica la reacción (7). Además se ha establecido que la oxidación del ión Zn^{2+} ocurre de una manera espontánea en soluciones de alcohol/amonio (Fang et. al., 2006). Fang y colaboradores, además notaron que los nanohilos neutralizan su carga eléctrica dependiendo de las diferentes caras expuestas a los iones de Zn^{2+} y O^{2-} . Así se tiene que el plano basal (0001) al poseer polarización eléctrica favorece la adsorción de los iones OH^- , mientras que en los planos laterales se favorece la adsorción de iones $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. (Zhang et al., 2002; Fang et. al., 2006)

Las reacciones que se llevan a cabo en el crecimiento de películas delgadas tipo *p* obtenidas en este trabajo son las siguientes:



Debido a que los iones del tipo $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ son los que tienden a tener afinidad a ser adsorbidos en la superficie, se intuye que los residuos superficiales son agregados de Zn^{2+} o ZnO formados por estos iones.

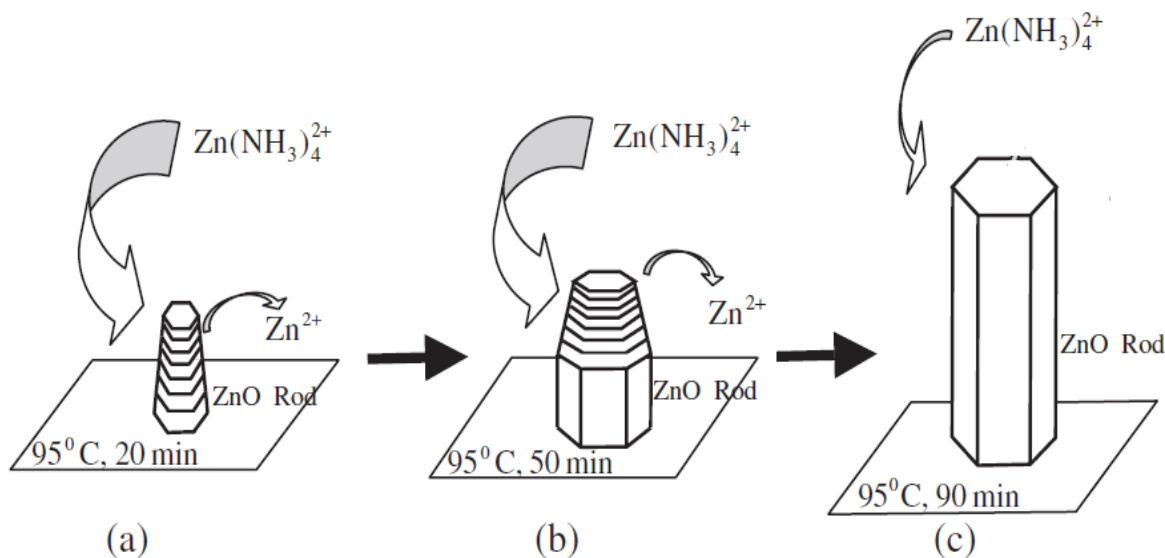


Figura 15.- Diagrama del mecanismo de crecimiento de nanohilos de ZnO. (Tomado de Wei et al., 2006)

Por otro lado, en las imágenes de microscopia obtenida de la muestra 1 (figura 14) se logra apreciar que la superficie de la película, formada por granos, es plana, típica de un crecimiento columnar en el ZnO. Se ha propuesto que en la síntesis por el método hidrotermal el complejo $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ reacciona con los iones OH^- según lo indica la reacción (8), para la formación de ZnO y su posterior depósito en el sustrato, lo cual ocurre solo a temperaturas igual o mayores a 75°C. Aunque también se ha encontrado que es posible que la reacción se manifieste de manera inversa (equilibrio hacia la izquierda), a temperaturas mayores a 95°C. Debido a que los crecimientos siempre se llevaron a cabo en un rango de 75-77 °C, el proceso de crecimiento de los nanohilos de ZnO siempre es favorecido (según la reacción 8) debido a la alta formación de iones $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (figura 15). Así conforme la reacción evoluciona y el ZnO es depositado, la concentración de estos iones disminuye, generando que la terminación de los hilos sea de forma plana (figura 15c) (Wei et al., 2006; Cho et al., 2009; Gao et al., 2008).

Tabla 5.- Cuantificación elemental de las muestras 1, 2, 2A y 3 obtenidas por EDS.

Muestra	%Zn	%O
1	37	63
2	44	56
2A	46	54
3	45	55

El análisis de composición elemental realizado en la muestra 1 (figura 16) reveló que no hay presencia de plata, mostrando una señal de silicio intensa respecto a las señales del zinc y oxígeno, debido al bajo grosor de la película. Según la tabla 5, las mediciones de cuantificación elemental mostraron un exceso de más del 12% atómico de oxígeno con respecto al zinc, debido a la formación de SiO₂ (óxido nativo) en la superficie del sustrato de Si (100).

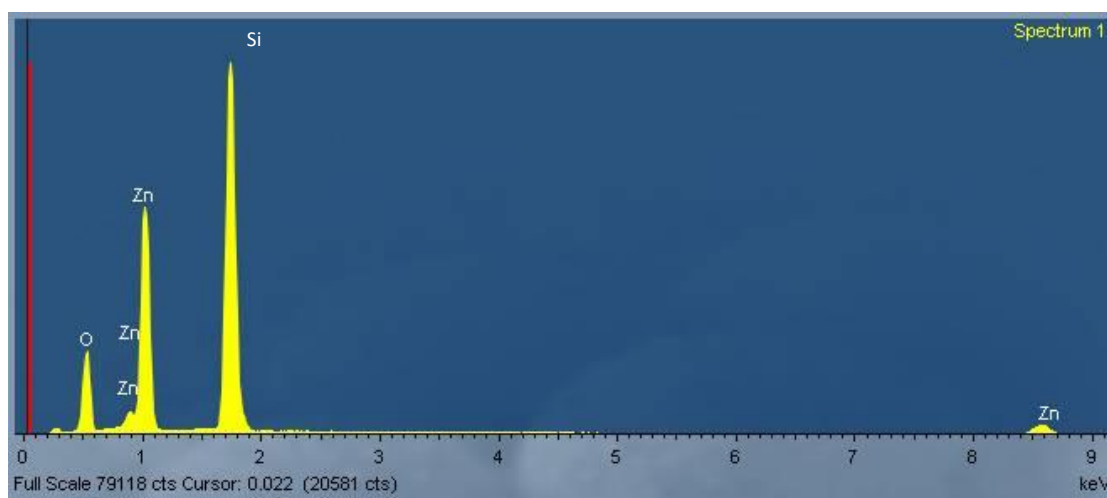


Figura 16- Espectro de EDS donde se muestran las señales de rayos X de Zn y O provenientes de la película 1 y la cuantificación de éstos, mostrando que no hay presencia de plata.

La morfología de la película 2 se muestra en imágenes tomadas por microscopia electrónica (figura 17), en la cual se logra apreciar que el depósito no fue uniforme, obteniendo estructuras irregulares tipo hojuelas, sugiriendo una baja calidad cristalina en la película.

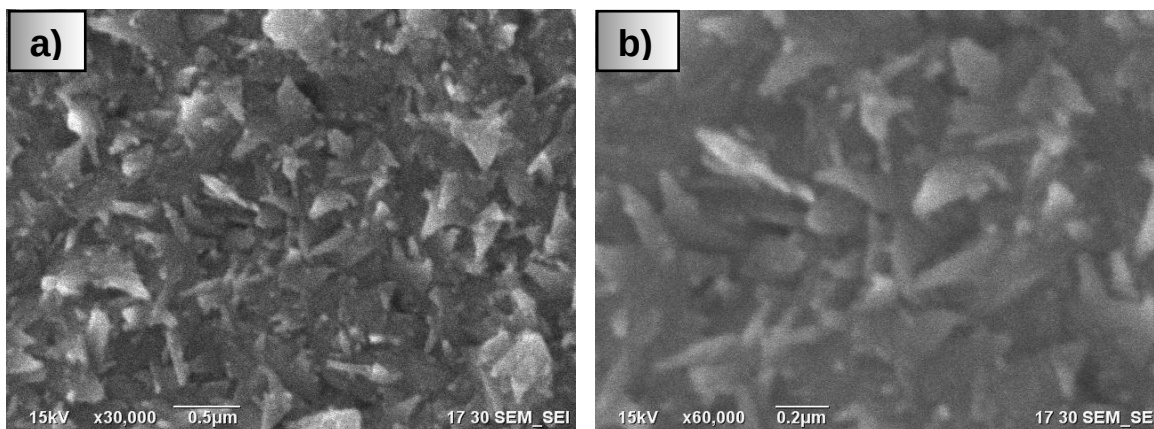


Figura 17.- Imágenes de SEM de la película 2 a diferentes ampliaciones a) x30, 000 y b) x60, 000, que muestran granos con un tamaño de 200 a 400 nm.

Con la finalidad de mejorar la morfología de los granos, esta película se sometió a un tratamiento térmico en aire a una temperatura de 850°C.

Posteriormente, esta muestra se utilizó como semilla, sobre la cual se hizo un segundo crecimiento, la cual se etiquetó como muestra 2A (ver tabla 5).

La estructura cristalina de la película 2A se analizó por XRD, observando que los planos del difractograma corresponden a la fase cristalina tipo *wurtzita* del ZnO, observando que la película tuvo un crecimiento preferencial en la dirección (101) (figura 18).

La figura 19 muestra imágenes de la película 2, que fue sometida a un tratamiento térmico y a un segundo crecimiento, en donde claramente se observa que hubo un cambio en la morfología, revelando coalescencia y una distribución más homogénea de las hojuelas, presentando formas triangulares con un tamaño aproximado de 300-500 nm.

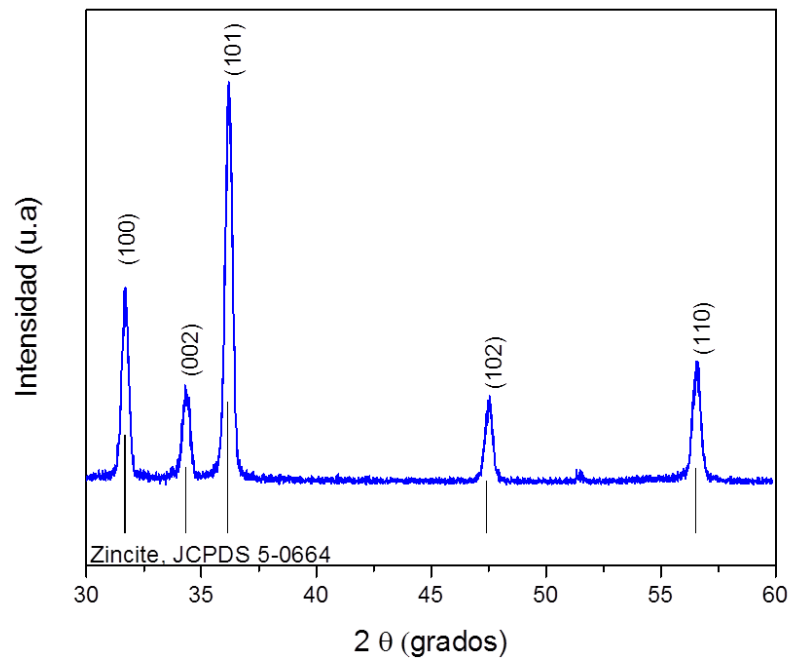


Figura 18.- Espectro de difracción de rayos X de la película 2 que fue tratada térmicamente y sometida a un segundo crecimiento, donde muestra que la película posee una fase tipo wurtzita.

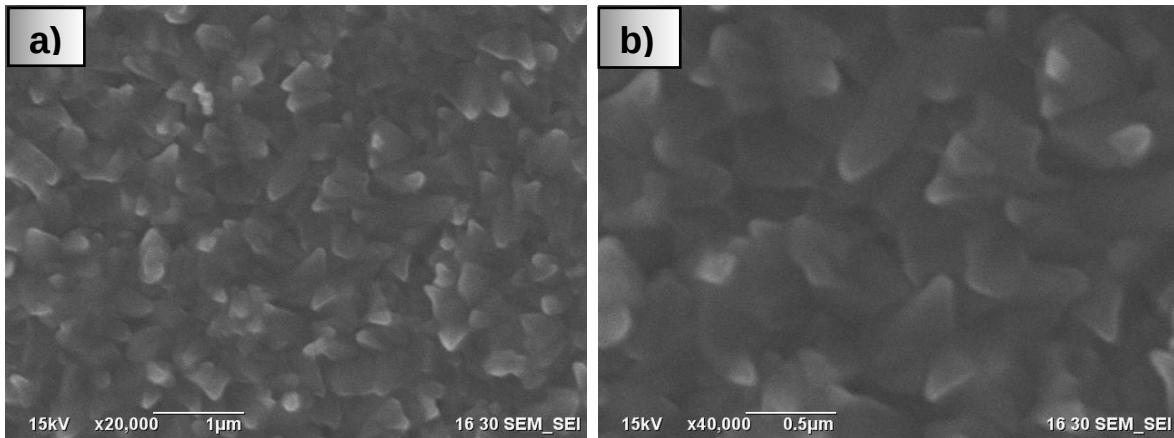


Figura 19.- Imágenes de SEM de la muestra 2 a diferentes ampliaciones: a) x20, 000 y b) x40, 000, que muestran un morfología triangular con granos de tamaños entre 300 y 500 nm.

La figura 20 presenta el análisis de composición elemental realizado en la película 2A, posterior al tratamiento térmico, y la cuantificación elemental reveló que la relación de porcentajes atómicos en esta muestra es la más cercana a la relación estequiométrica 1:1, según lo indica la tabla 5, mostrando valores de 54% y 46% para O y Zn, respectivamente.

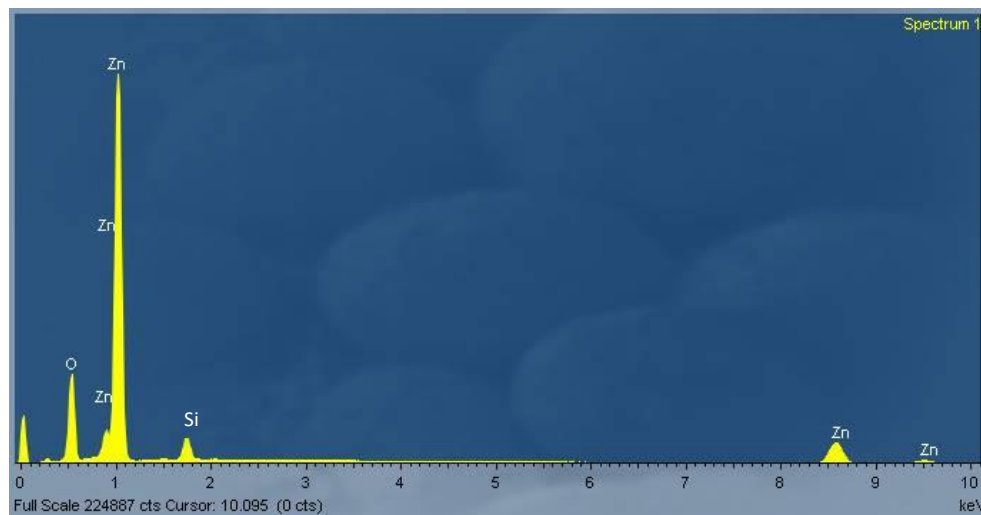


Figura 20.- Espectro de EDS de la muestra 2 donde se muestran las señales de Zn y O de la película, y la ausencia de la señal de plata en 3 keV.

Para analizar la presencia de defectos puntuales de la película 2 se adquirieron espectros de CL los cuales mostraron dos emisiones prácticamente con la misma intensidad, una de ellas centrada en 3.2 eV y otra en 2.28 eV, atribuidas a la emisión de borde de banda del ZnO y a la emisión de defectos puntuales, respectivamente (figura 21).

La figura 21, además muestra una deconvolución del espectro de CL usando 3 curvas gaussianas centradas en 2.2, 2.5 y 3.2 eV, con una semi anchura de 0.39, 0.47 y 0.17, respectivamente.

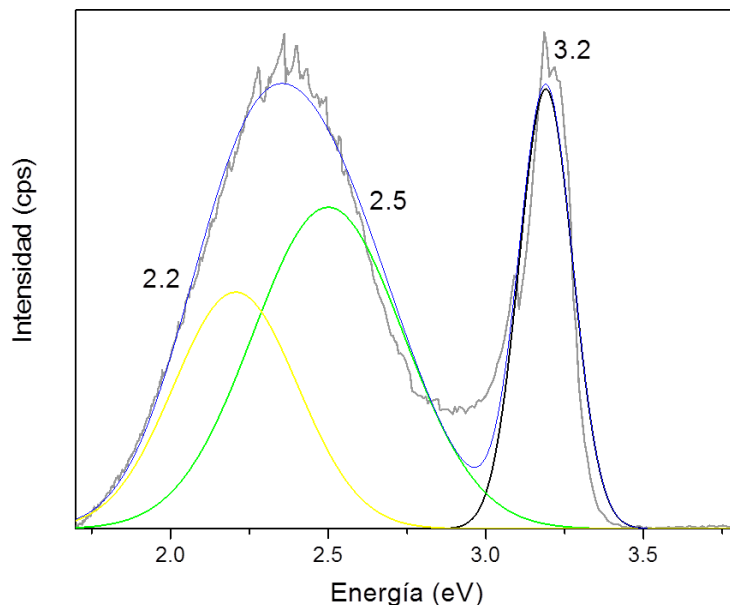


Figura 21.- Espectro de CL de la muestra 2 con emisión de borde de banda centrada en 3.2 eV y emisiones de defectos centradas en 2.5 y 2.2 eV.

La señal más intensa, centrada en 2.5 eV es atribuida a la bien conocida emisión verde. El origen de esta emisión es controversial y ha sido atribuida por varios autores a la recombinación *electrón-hueco* en defectos tipo vacancias de oxígeno ionizadas ($V_o^\bullet$), y a la presencia de defectos tipo vacancias de zinc (V_{Zn}) o ambos (Gao et al., 2008; Cross et al., 2005; Herrera et al., 2014). Así como también se ha atribuido a zinc intersticial, a transiciones electrónicas de Zn_i a Zn_o , e impurezas extrínsecas. Kohan y colaboradores encontraron que la emisión verde puede ser generada también por transiciones de electrones de la banda de conducción a niveles aceptores profundos a través de vacancias de zinc. Se ha establecido que este tipo de emisiones ocurre en películas delgadas al ser fabricadas en condiciones deficientes de oxígeno (Cross et al., 2005; Herrera et al., 2014; Kohan et al., 2000; Gao et al., 2008; Wu et al., 2001). La componente centrada en 2.2 eV también es bien conocida en el ZnO y es atribuida a transiciones electrónicas entre niveles profundos inducidos por defectos tipo

oxígeno intersticial (O_i^-) y zinc intersticial (Zn_i), entre otros defectos. Wu y colaboradores han sugerido que esta emisión se produce por la recombinación entre electrones deslocalizados cercanos a la banda de conducción y huecos de O_i^- (Wu et al., 2001; González, 2008; Guerrero & Herrera, 2012; Yamauchi et al., 2004). De acuerdo a lo mostrado en la tabla 5, las muestras estudiadas en este trabajo mostraron una deficiencia en Zn, por lo que se propone que contienen defectos tipo vacancias de Zn (V_{Zn}) como responsables de la emisión de 2.5 eV. Así mismo, debido al exceso de oxígeno que presentan, se propone que contienen defectos tipo oxígeno intersticial (O_i^-), siendo estos los responsables de la emisión de 2.2 eV.

En esta muestra se encontró una razón de intensidades $I_{2.5}/I_{2.2}$ con un valor de 1.35 como se muestra en la tabla 6, indicando una mayor concentración de defectos tipo vacancias de zinc (V_{Zn}) respecto a oxígeno intersticial (O_i^-).

Las imágenes de SEM de la película 3 se muestran en la figura 22, revelando una estructura de granos compacta con forma triangular.

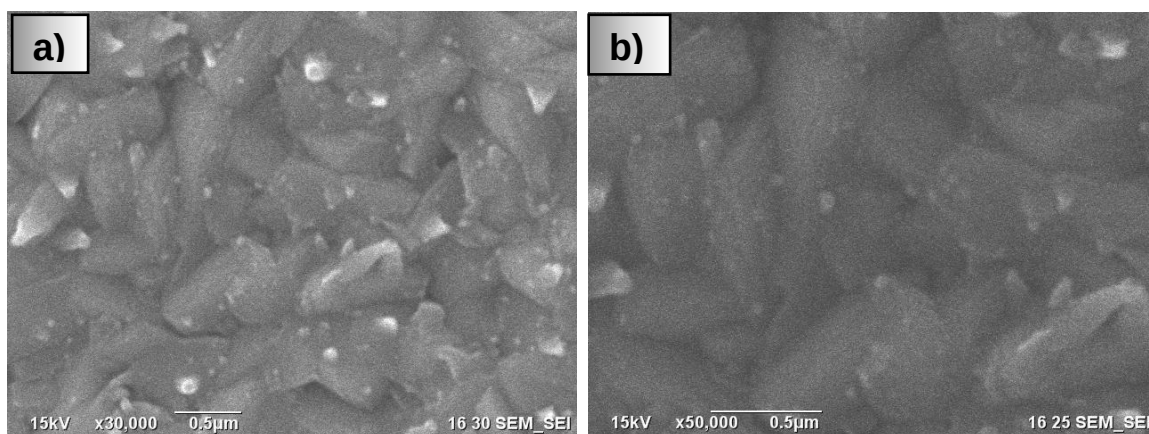


Figura 22.- Imágenes de SEM de la estructura de grano de la película 3 a diferentes ampliaciones a) x30, 000 y b) x50, 000.

Con la finalidad de mejorar la calidad de esta película, se realizó a un tratamiento térmico en aire a 850 °C. El estudio de difracción de rayos X (figura 23), reveló un espectro correspondiente a la fase *wurtzita* del ZnO.

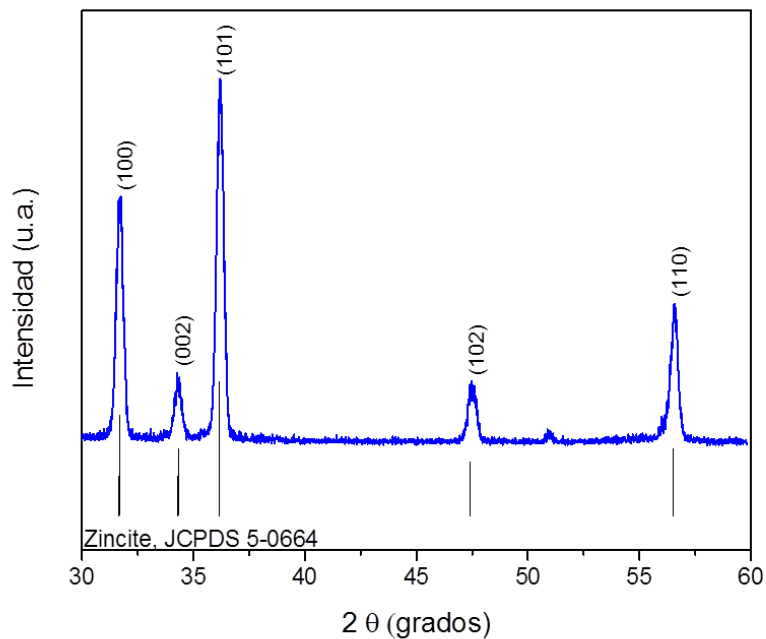


Figura 23.- Espectro de difracción de rayos X de la película 3, donde muestra que la película posee una fase cristalina tipo *wurtzita*.

En la figura 24 se presenta una imagen de SEM que muestra el cambio generado en la morfología a causa del tratamiento térmico, observando la formación de granos con aristas redondeadas y con tamaño del orden de 300-500 nm.

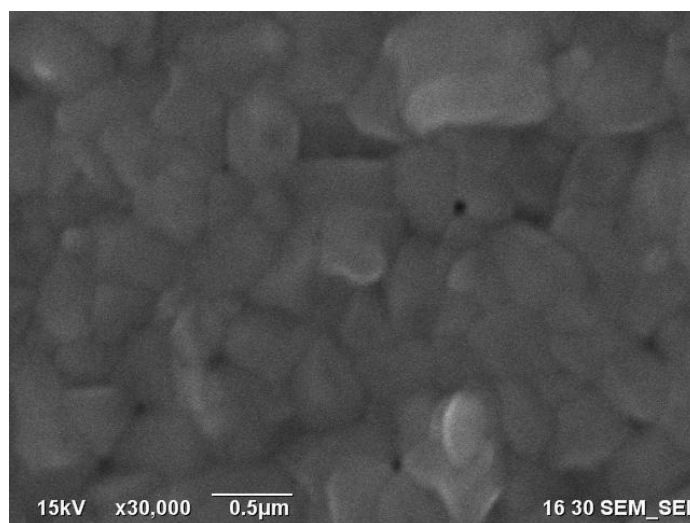


Figura 24.- Imagen de SEM de la muestra 3 sometida a tratamiento térmico de 850 °C en aire.

El estudio de composición elemental de la muestra 3 (figura 25), mostró una concentración de zinc y oxígeno de 55% y 45% atómico, respectivamente, presentando una estequiometría muy cercana a la relación 1:1.

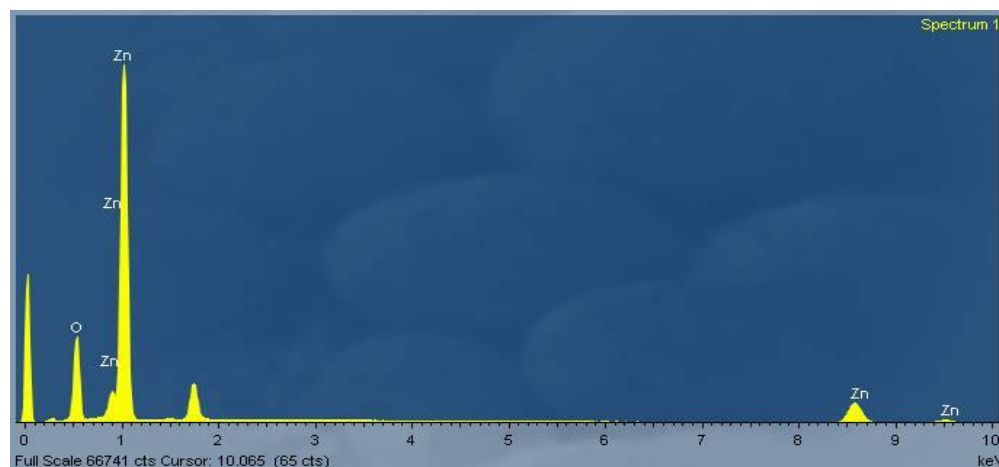


Figura 25.- Espectros de EDS en donde se muestra las señales de zinc y oxígeno presentes en la película 3.

La figura 26 muestra el espectro de CL obtenido en esta película mostrando dos señales, una centrada en 3.2 eV y en 2.48 eV. Una deconvolución de este espectro con componentes centradas en 2.5, 2.2 y 3.18 eV también es mostrada en la figura 26. Esta muestra presenta una relación de intensidad relativa $I_{2.5}/I_{2.2}$ con un valor de 3.11 como se muestra en la tabla 6. Siendo así la muestra que posee la mayor cantidad relativa de defectos tipo V_{Zn} respecto a O_i . Este efecto pudo haber sido producido por el tratamiento térmico en atmósfera de aire, ya que éste inhibe la emisión de 2.2 eV al reducir la concentración de defectos tipo O_i (González et al., 2008).

Yang y colaboradores encontraron que existe una dependencia en la intensidad de la emisión de borde de banda (I_{UV}) y la intensidad de la emisión de defectos, en función de la temperatura del tratamiento térmico que se aplique en atmósfera de aire. Se encontró que temperaturas mayores a 600°C se incrementa la concentración de defectos tipo V_{Zn} debido al proceso de difusión térmica que ocurre durante la exposición del ZnO a altas temperaturas. Esto genera un

decremento en la intensidad de la emisión de borde de banda (I_{UV}) y un incremento en la emisión de defectos debido a que la película posee una mayor cantidad de defectos de nivel profundo (Yang et al., 2008). La muestra 3, al ser sometida a un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 850°C durante 5 horas, generó una mayor concentración de defectos tipo V_{Zn} respecto a O_i , explicando de esta manera el valor obtenido en la razón $I_{2.5}/I_{2.2}$.

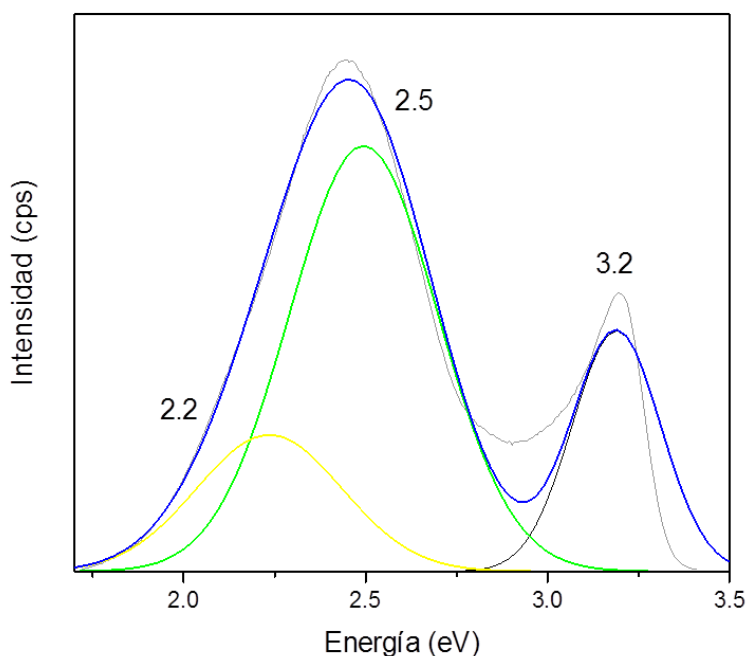


Figura 26.- Espectro de CL de la muestra 3 con emisión de borde de banda en 3.2 eV y emisiones de defectos centradas en 2.5 y 2.2 eV.

Tabla 6.- Intensidades de CL de las componentes 2.5, 2.2 y 3.2 eV, y también la razón $I_{2.5}/I_{2.2}$ de las muestras 2A y 3.

Muestra	$I_{2.5}$	$I_{2.2}$	$I_{3.2}$	$I_{2.5}/I_{2.2}$
2	-	-	-	-
2A	13, 639.78	10, 040.02	18, 650.84	1.35
3	105, 480.93	33, 837.06	18, 197.17	3.11

5.2 Películas de ZnO dopadas con Ag

La muestra 4 exhibió una estructura de grano no homogénea con diámetros que varían entre los 100 y 300 nm, como lo muestra la figura 27. Se encontraron además algunas grietas que pudieron haber sido causadas por una sobre exposición de la muestra al haz de electrones (González, 2015).

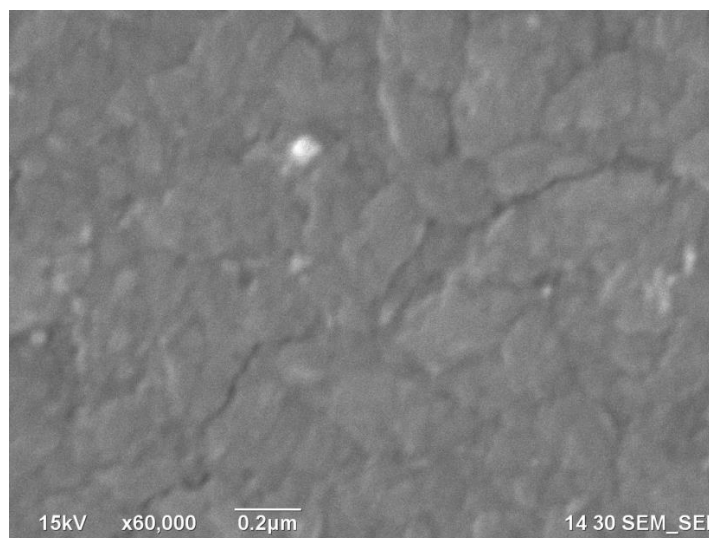


Figura 27.- Imagen de SEM que muestra la superficie de la muestra 4.

La difracción de rayos X de esta muestra reveló solo 3 picos correspondientes con la fase *wurtzita* del ZnO. Se puede apreciar en el difractograma mostrado en la figura 28, la ausencia de el pico de difracción (002). Además, el crecimiento preferencial en esta muestra fue en la dirección (100), a diferencia de las muestras 2A, 3 y 6A.

El estudio de composición elemental de esta muestra (figura 29) reveló la presencia de plata con un porcentaje atómico del 0.11%. Se encontraron señales de zinc y oxígeno muy intensas, con un porcentaje atómico de 35% y 65%, respectivamente, como lo reporta la tabla 7, mostrando un exceso de más del 30% de oxígeno respecto a la relación estequiométrica.

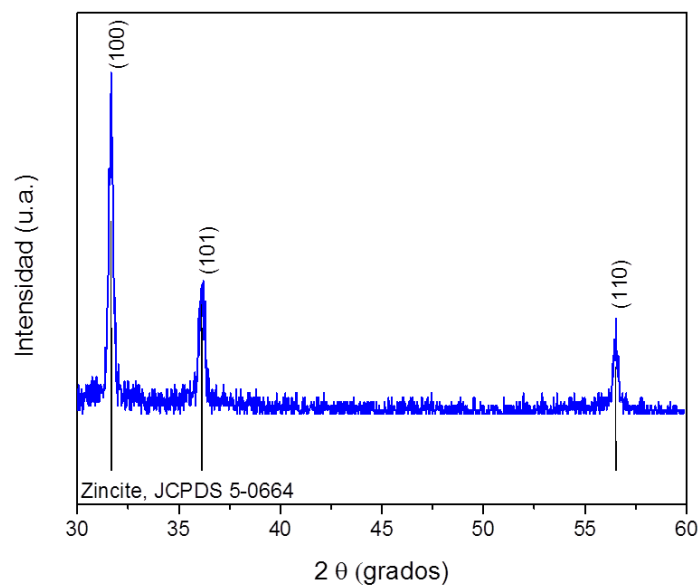


Figura 28.- Espectro de difracción de rayos X, que muestra la fase wurtzita obtenida en la película 4.

Tabla 7.- Tabla de cuantificación elemental de las muestras 4, 5 y 6 obtenidas por EDS.

Muestra	%Zn	%O	%Ag
4	34.4	65.5	0.11
5	43.5	56.1	0.47
6	46.2	53.7	0.13

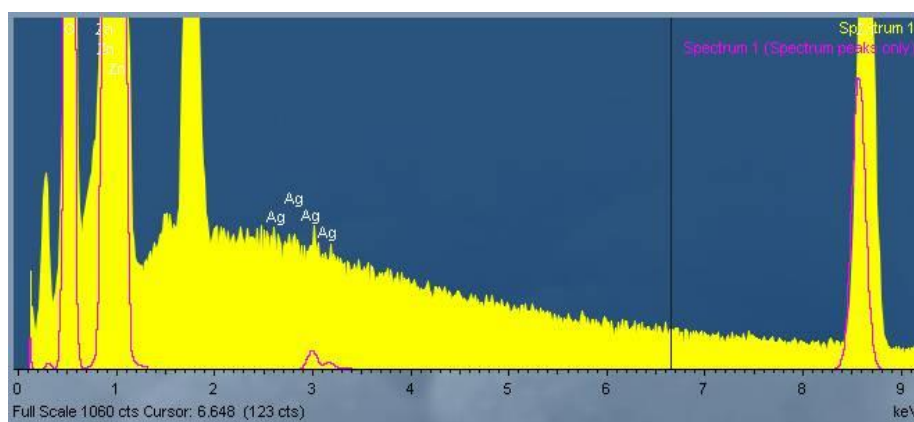


Figura 29.- Espectro de EDS de la muestra 4 en donde se muestran la confirmación de la señal de plata.

Al analizar las propiedades luminiscentes de la muestra 4 (figura 30), se encontró una intensa emisión de borde de banda centrada en 3.4 eV, así como una débil emisión de defectos centrada en 2.3 eV que presenta dos componentes. Una deconvolución del espectro de CL con componentes en 2.5 y 2.2 en la banda de defectos también se muestra en la figura 30.

Se calculó la intensidad relativa $I_{2.5}/I_{2.2}$ obteniendo un valor de 0.73 como se muestra en la tabla 8, indicando una mayor intensidad en la emisión amarilla respecto a la emisión verde (figura 30). Comparada con las muestras anteriores, esta no fue tratada térmicamente, lo que sugiere que durante su crecimiento se generó una mayor cantidad de defectos tipo O_i . Esto concuerda con la cuantificación elemental realizada, debido a que esta muestra exhibió el mayor porcentaje de oxígeno registrado según muestra la tabla 7, por lo que el incremento de la componente de 2.2 eV en esta muestra se atribuye a que hay mayor concentración relativa de defectos tipo O_i respecto a V_{Zn} .

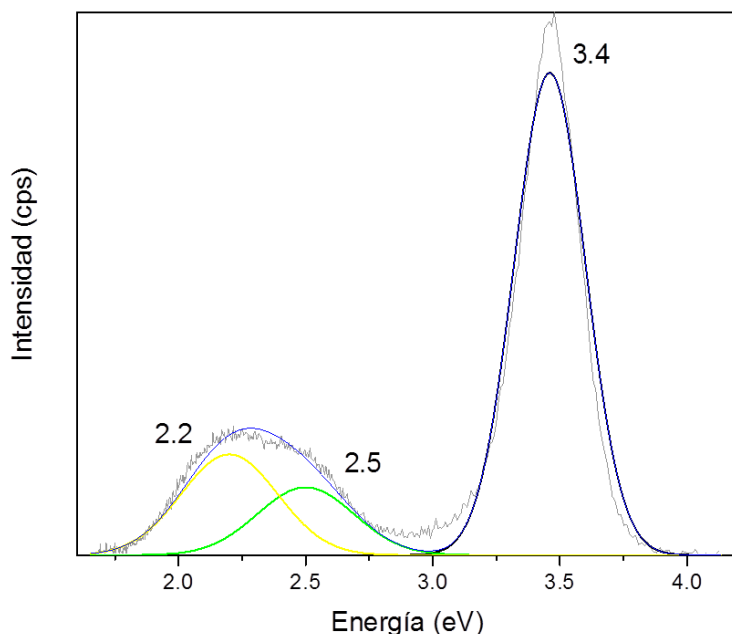


Figura 30.- Espectro de CL de la muestra 4 que exhibe una emisión de borde de banda centrada en 3.4 y emisiones de defectos centradas en 2.5 y 2.2 eV.

Tabla 8.- Intensidades de CL de las componentes 2.5, 2.2 y 3.2 eV, y también la razón $I_{2.5}/I_{2.2}$ de las muestras 4, 5 y 6A.

Muestra	$I_{2.5}$	$I_{2.2}$	$I_{3.2}$	$I_{2.5}/I_{2.2}$
4	824.03	1, 123. 98	5, 860.78	0.73
5	-	-	6, 504.65	-
6	-	-	-	-
6A	6, 166.86	4, 170.014	26, 307.89	1.47

La muestra 5 fue crecida bajo las mismas condiciones que la muestra 4, sin embargo, con la finalidad de eliminar los residuos adheridos a la superficie de la película, esta muestra fue sometida a un tratamiento térmico a 750°C en atmósfera de hidrógeno. Se esperaba que los residuos superficiales fuesen compuestos formados por los iones $[Zn(OH)_4]^{2-}$, como se propuso en el capítulo IV, así al ser reducidos con H_2 se esperó la formación de H_2O . Este efecto se confirmó al observar en un extremo del horno tubular la formación de gotas de agua.

La imagen obtenida por SEM de esta película (figura 31) mostró que el tratamiento térmico degradó la superficie de la película, lo cual fue confirmado con XRD, mostrando un difractograma correspondiente a una estructura cristalina muy pobre, exhibiendo solo un par de picos de difracción correspondientes a la *wurtzita* (figura 32).

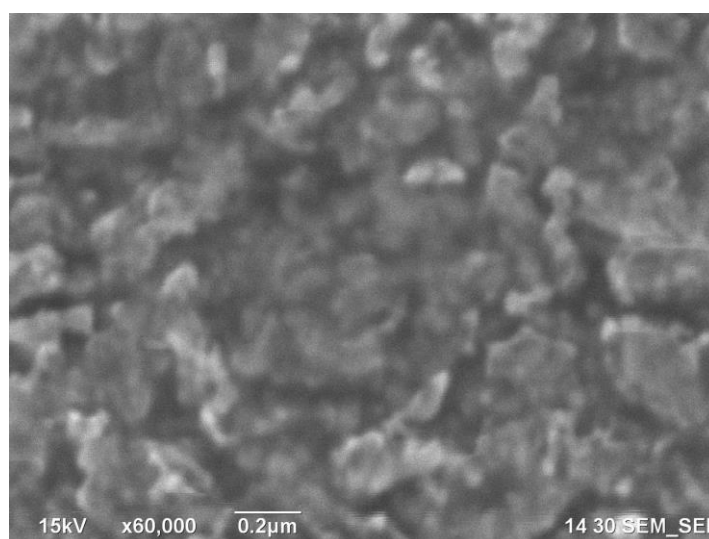


Figura 31.- Imagen de SEM de la película 5 tratada térmicamente con hidrógeno.

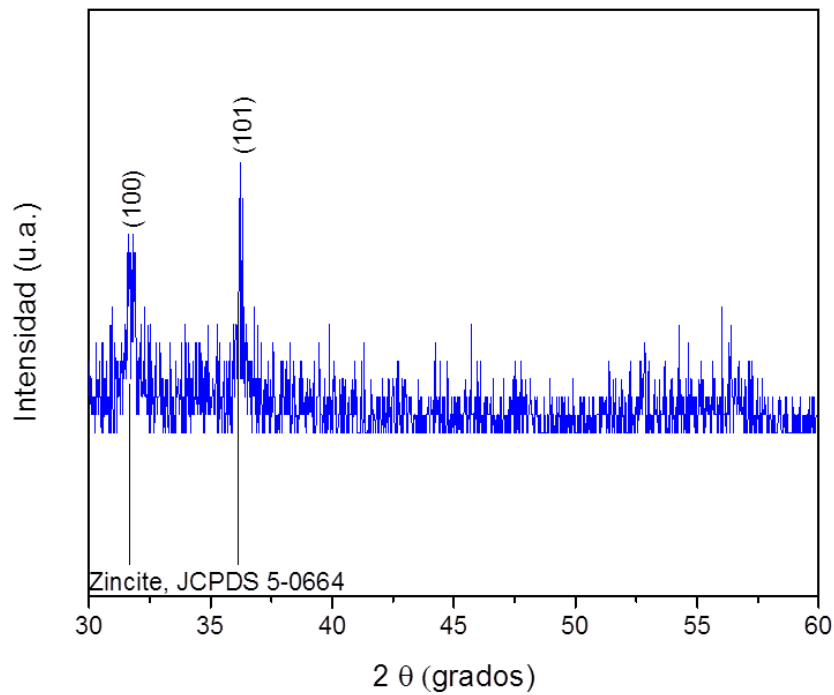


Figura 32.- Patrón de difracción de rayos x de la muestra 5 de ZnO:Ag.

El estudio de EDS de esta muestra presentado en la figura 33, reveló la presencia de plata con un porcentaje atómico de 0.47%.

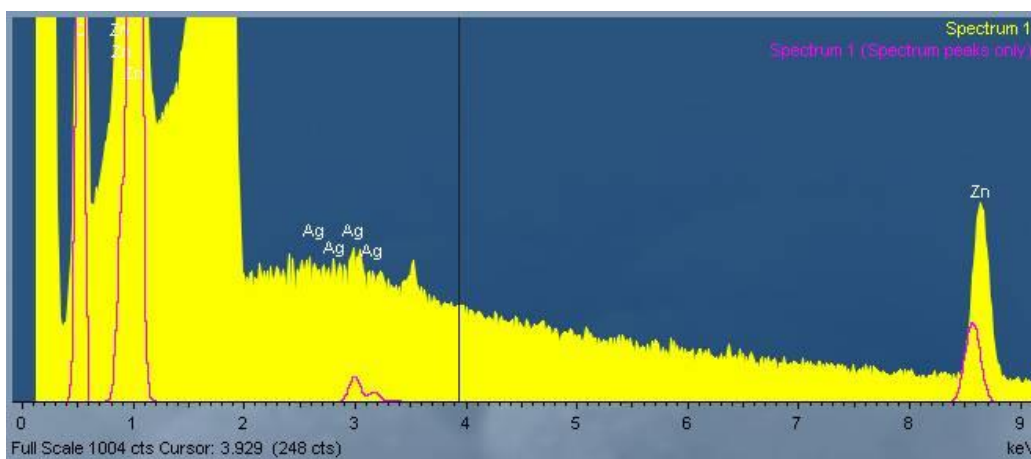


Figura 33.- Espectro EDS de la película 5 en donde se muestra la señal de plata.

El espectro de CL de la película 5 mostró solo la emisión de borde de banda centrada en 3.3 eV (figura 34). En esta muestra no se obtuvo emisión de defectos cristalinos en el material. Según se ha reportado, la emisión centrada en 2.2 eV es causada por los defectos tipo vacancias de O_i , y este tipo de defectos son los más fácilmente removibles en el ZnO (González et al., 2008), por lo que al haber sometido la muestra a un tratamiento térmico, estos pudieron haber sido eliminados. Se ha reportado un comportamiento muy similar para estructuras de ZnO tratadas térmicamente con hidrógeno, mostrando una intensa emisión en el borde de banda y un decremento de la concentración de defectos cristalinos (Cross et al., 2005; Erhart & Albe, 2006).

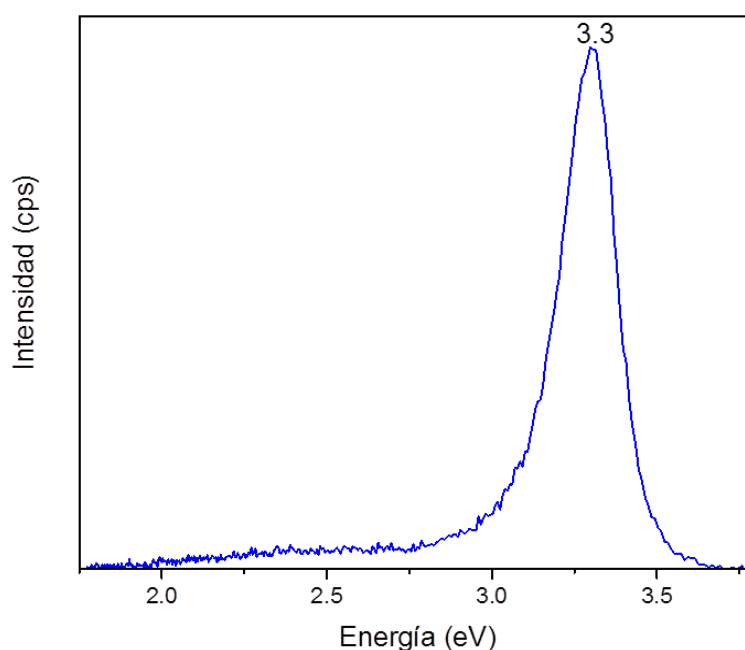


Figura 34.- Espectro de CL de la muestra 5 que muestra una emisión de borde de banda en 3.3 eV.

El análisis de la película 6 (figura 35) realizado por SEM exhibió una estructura de grano con un rango de tamaños entre 300-700 nm y una morfología triangular.

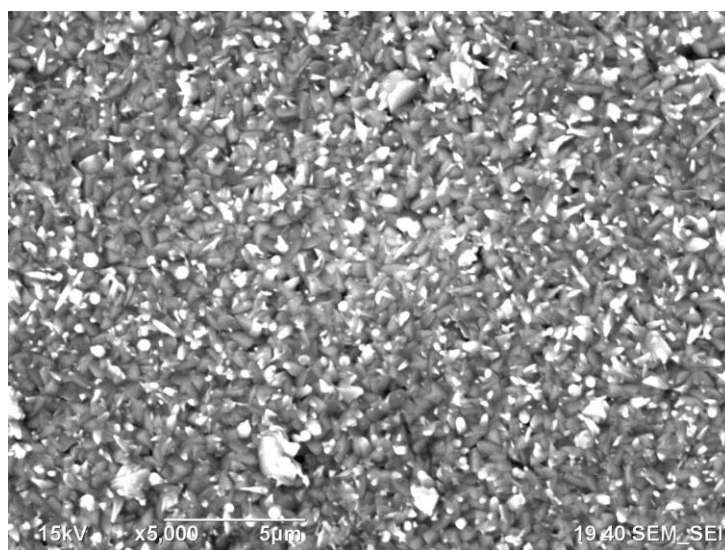


Figura 35.- Imagen de SEM de la estructura de grano de la película 6.

El espectro de composición elemental por EDS (figura 36) reveló la señal de plata en la película. Se infiere que la película es muy delgada en base al espectro de composición elemental obtenido, en donde se muestran las señales de zinc y oxígeno bastante tenues en comparación a la señal de silicio.

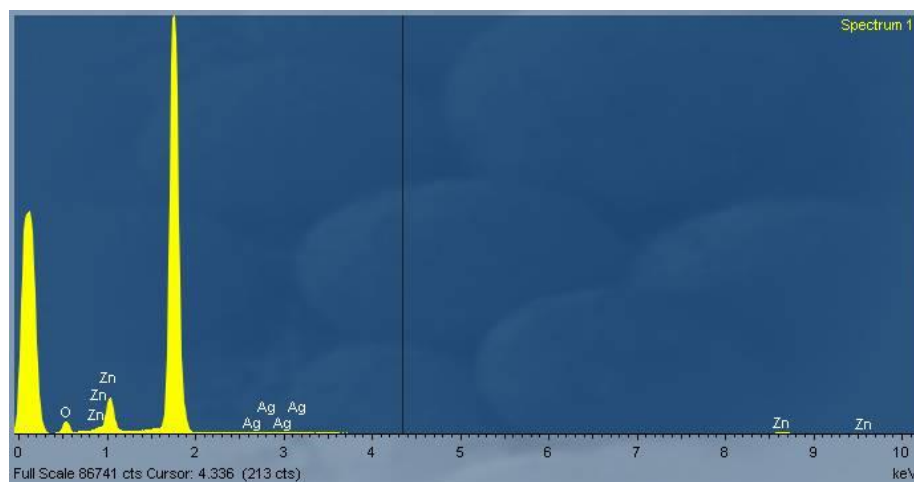


Figura 36.- Espectro de EDS de la película 6 que muestra una débil señal de plata.

Para generar una mejor calidad en la morfología, la muestra se sometió a un tratamiento térmico de 750 °C en aire, logrando una mayor coalescencia de los granos, y obteniendo también un diámetro promedio de los granos entre 300-500 nm.

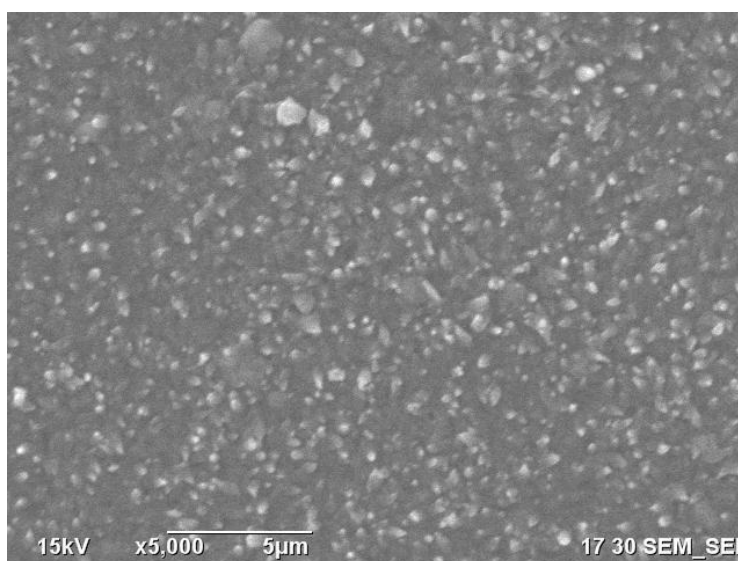


Figura 37.- Imagen de SEM de la película 6 después del tratamiento térmico.

La muestra tratada térmicamente se utilizó como sustrato para obtener un crecimiento de mayor espesor. Las figuras 38a y 38b muestran imágenes de SEM de la muestra 6A con una estructura de granos más redondeada y tamaños de grano del orden de 300-500 nm.

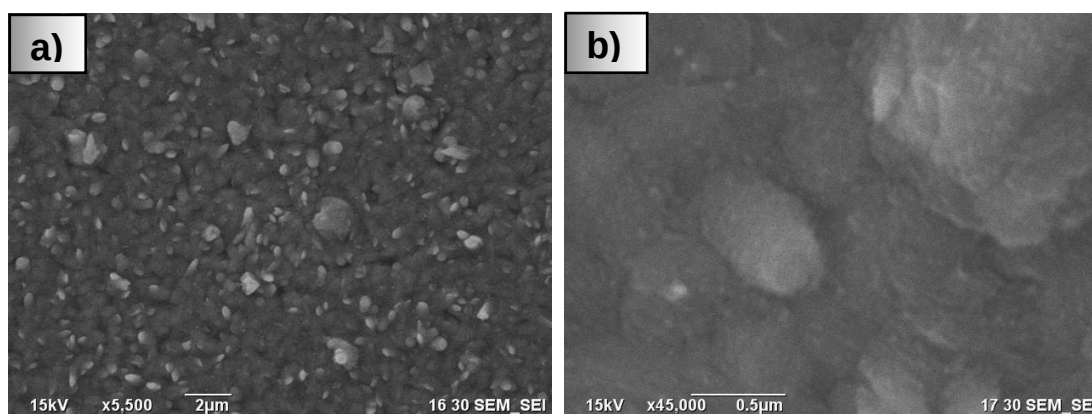


Figura 38.- Imágenes de SEM que muestran la morfología obtenida en la muestra 6A posterior a la segunda síntesis con ampliificaciones de a) x5, 500 y b) x45, 000.

El espectro de XRD mostró en la película 6A, la aparición de 5 picos característicos de la fase *wurtzita* del ZnO como se muestra en la figura 39.

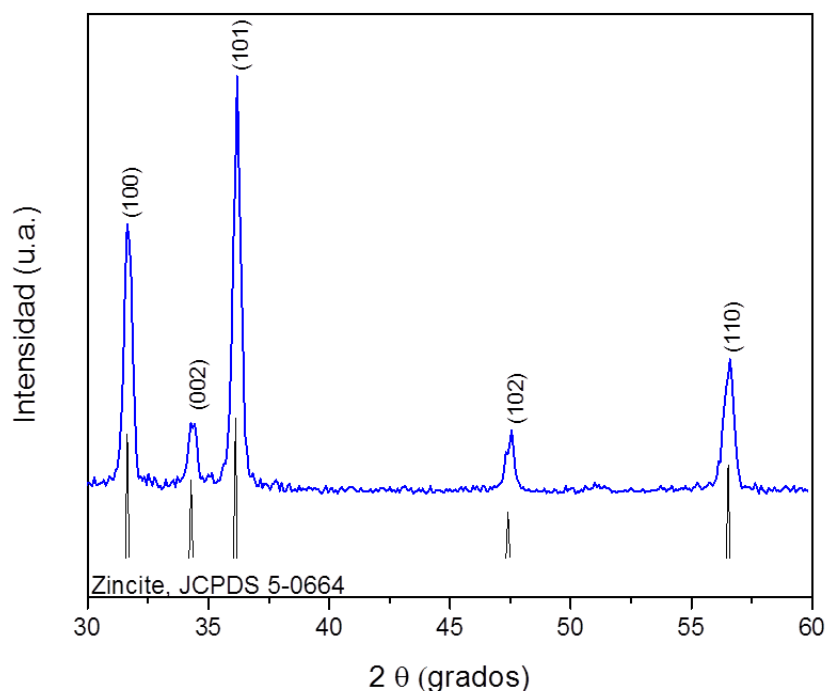


Figura 39.- Patrón de difracción de la película 6A de ZnO:Ag después del segundo crecimiento.

El espectro de EDS de la muestra 6A presentó un incremento en la intensidad de las señales de Zn y O respecto a la señal de silicio, confirmando el incremento del espesor de la película (figura 40a). Esta película reveló la presencia de Ag con un porcentaje atómico del 0.13% (figura 40b)

Para determinar el estado químico de la plata presente la película 6A se realizaron medidas de XPS. La figura 41a presenta el espectro completo mostrando las señales de Zn, O 1s y C 1s con energías de enlace en 1021, 530.8 y 285 eV, respectivamente. El pico de carbono 1s centrado en 285 eV fue usado como referencia para corregir los efectos de acumulación de carga eléctrica durante la medición.

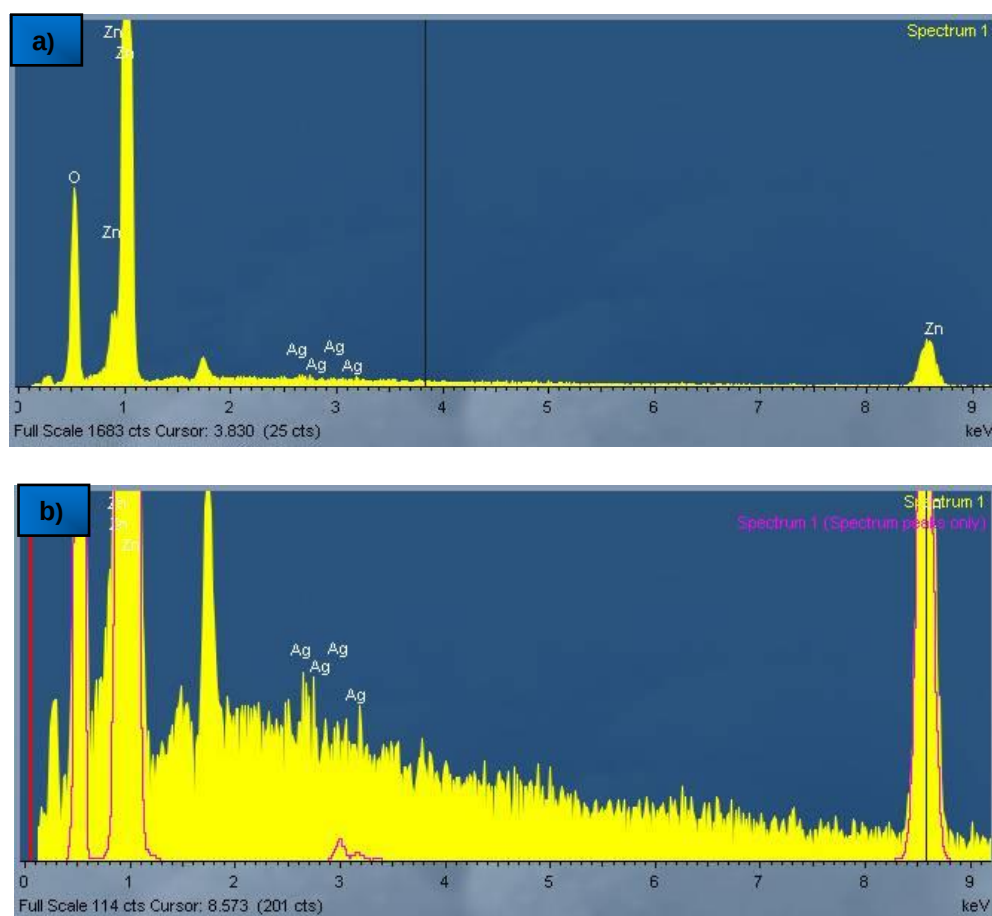


Figura 40.- Espectro de EDS de la muestra 6A en donde se muestra: a) el incremento de las señales de Zn y O respecto a Si, y b) la confirmación de la señal de plata en la película.

La figura 41(b) presenta la señal del Zn 2p_{3/2} mostrando que este pico es compuesto por dos señales, una centrada en 1021.4 eV y otra en 1022.9 eV (con un corrimiento de +200 meV y -200 meV respectivamente según lo reportado por Thomas y colaboradores en 2012). Ellos mismos propusieron que el pico ubicado en 1021.6 eV es atribuido al enlace del Zn con O, mientras que el de 1022.7 eV corresponde a la formación de Zn (OH)₂. La presencia de los enlaces tipo Zn (OH)₂ o Zn-OH no son del todo inesperados, en primer lugar y como fue propuesto en capítulos anteriores, debido al mecanismo de crecimiento sugiere que los residuos en la superficie son debido a los iones tipo [Zn (OH)₄]²⁻, y en segundo lugar, estos compuestos pudieron haber sido generados por la exposición continua de la muestra al aire.

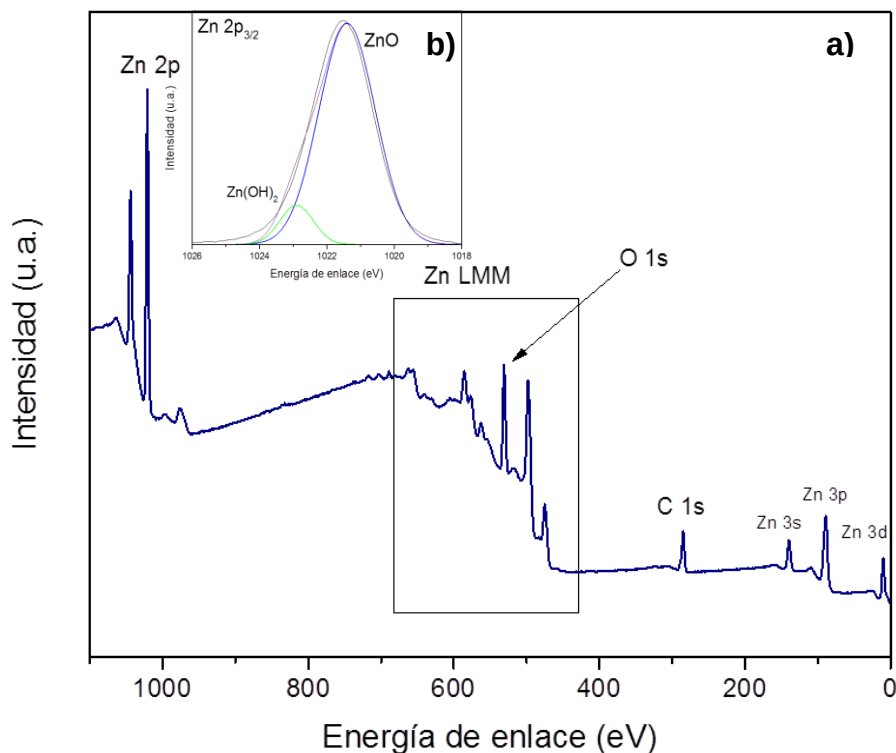


Figura 41.- Espectro de XPS de la película 6A donde se muestra: a) las distintas señales de los elementos presentes en la muestra b) ventana espectral con la señal Zn 2p_{3/2}.

De acuerdo con el trabajo realizado por Thomas y colaboradores, para la plata se espera encontrar dos picos con energías alrededor de 367 y 373 eV que indican la incorporación de la plata como un dopante en el ZnO (figura 42). La curva de ajuste realizada mostró dos componentes en 367.3 eV y 368.4 eV para la Ag 3d_{3/2} y otras dos componentes en 373.3 eV y 374.4 eV para Ag 3d_{5/2}. Según se ha reportado, las componentes de menor energía de ambos picos (367.3 y 373.3 eV respectivamente) son atribuidas a la plata en estado iónico (Ag⁺) incorporada como Ag_{Zn}, estando así, rodeada por átomos de oxígeno. Por otro lado, las componentes de mayor energía en ambos picos fueron atribuidas a la formación de Ag₂O o al estado metálico de la plata. Es de hacerse notar que las componentes de menores energías de enlace (correspondientes a Ag⁺) son

mucho más intensas. Esto evidencia que el mayor estado dopante en el material es Ag_{Zn} , el cual genera estados aceptores en el semiconductor.

El espectro de CL de la película 6A (figura 43) exhibió una intensa emisión del borde de banda en 3.22 eV y una débil emisión de defectos verde-amarilla centrada en 2.39 eV. Una deconvolución del espectro de CL con componentes centradas en 3.22, 2.5 y 2.2 eV, también se muestran en la figura 43.

Tomando en cuenta que tanto la muestra 6A como la muestra 2A fueron sometidas a un tratamiento térmico y posteriormente ambas fueron utilizadas como sustratos para un segundo crecimiento, es de esperar que posean una emisión de CL similar, lo que se puede comprobar calculando las intensidades relativas de sus defectos, donde se obtuvo que para la muestra 2A la razón $I_{2.5}/I_{2.2}$ fue de 1.35 y para la muestra 6A la razón $I_{2.5}/I_{2.2}$ fue de 1.47 como se presenta en la tabla 8. Esto indica que ambas muestras crecieron con una mayor concentración de defectos tipo vacancias de zinc (V_{Zn}). Lo que puede ser explicado en función del tratamiento térmico realizado las muestras 2A y 6A, el cual fue a 850°C y 750°C, respectivamente. Esto generó una mayor concentración de vacancias de zinc tal y como ocurrió con la muestra 3. Al llevarse a cabo la segunda síntesis, es posible que la superficie tratada térmicamente promoviera el crecimiento de ZnO con este tipo de defectos, obteniendo así, intensidades relativas muy similares.

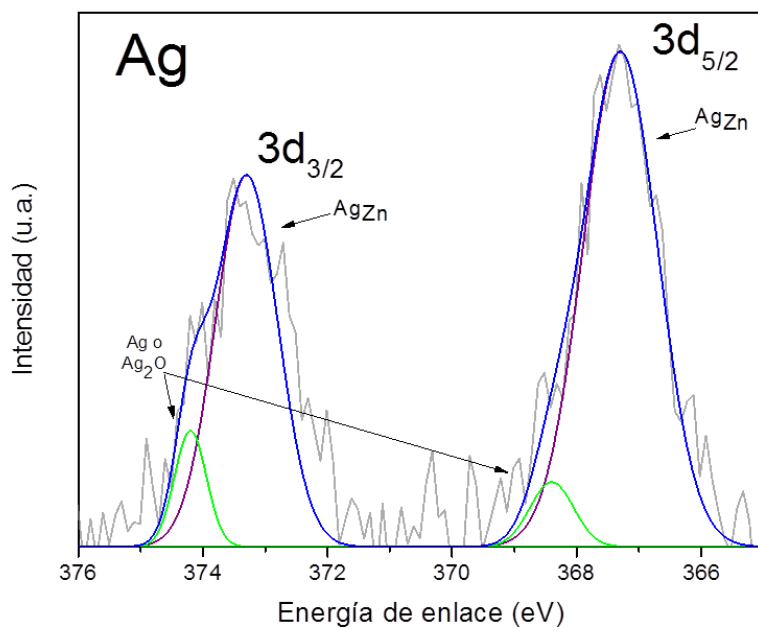


Figura 42.- Espectro de XPS de la muestra 6A para las señales $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ de la Ag.

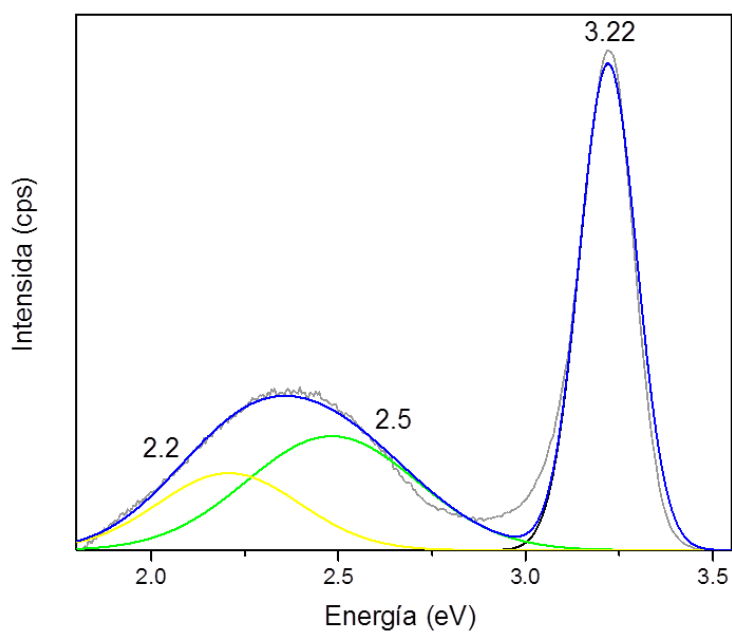


Figura 43.- Espectro de CL de la película 6A que muestra una intensa emisión de borde de banda centrada en 3.22, y emisiones de defectos centradas en 2.5 y 2.2 eV.

6. Conclusiones

- Fueron crecidas por el método hidrotermal películas delgadas de ZnO sin dopar y dopadas con Ag obteniendo porcentajes de plata de 0.47%, 0.11% y 0.13% atómico.
- El uso de películas delgadas de ZnO como sustrato, ayudó a generar mejor adherencia en un segundo crecimiento de ZnO.
- El análisis morfológico de las películas estudiadas en este trabajo indica un crecimiento de granos de ZnO con tamaños de entre 300 y 500 nm.
- En todos los casos, los tratamientos térmicos mayores a 700 °C, en atmósfera de aire, generan un cambio favorable en la geometría de los granos.
- El estudio de XRD mostró una alta calidad cristalina de las muestras 2A, 3 y 6A, exhibiendo difractogramas con 5 picos pertenecientes a la fase wurtzita.
- El estudio de catodoluminiscencia de las películas delgadas de ZnO sin dopar y dopadas con plata mostraron una fuerte emisión de borde de banda (UV) alrededor de 3.2 eV, con emisión de defectos verde y amarilla centradas en 2.5 y 2.2 eV, respectivamente.
- Los espectros de EDS de todas las muestras sugirieron, debido a la estequiometría presentada, que el origen de las componentes 2.2 y 2.5 eV de CL, son atribuidas a defectos tipo O_i y V_{Zn} , respectivamente.
- Las películas tratadas térmicamente por encima de 700 °C en atmósfera de aire, revelaron siempre un incremento en la razón $I_{2.5}/I_{2.2}$. Este comportamiento fue atribuido al decremento de defectos tipo O_i debido a la difusión térmica que ocurre en el material a temperaturas mayores a 600°C.
- El espectro de XPS confirmó la incorporación de plata como impureza aceptora en estado iónico (Ag^+) en la superficie de las películas de ZnO, sustituyendo sitios de Zn (Ag_{Zn}).

7. Referencias

- ❖ Aimouch, D.E., Meskine, S., Benaissa, Y., Zaoui, A., & Boukortt, A. (2017). Effect of sodium p-type doping on the structural, electrical and optical properties of zinc oxide. *Optik* **130**, 1320–1326.
- ❖ Al-Hardan, N.H., Jalar, A., Abdul Hamid, M.A., Keng, L., Ahmed, N.M., & Shamsudin, R. (2014). A wide-band UV photodiode based on n-ZnO/p-Si heterojunctions. *Sensors and Actuators A* **207**, 61– 66.
- ❖ Arunachalam, A., Dhanapandian, S. & Rajasekaran, M. (2017). Morphology controllable flower like nanostructures of Ag doped ZnO thin films and its application as photovoltaic material. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **123**, 107–117.
- ❖ Bauer W. & Westfall G. (2011). Física para ingeniería y ciencias con física moderna. México, D.F.: McGraw Hill.
- ❖ Çengel, Y. & Boles, M. (2009). Termodinámica. México, D.F.: McGraw Hill.
- ❖ Chebil, W., Fouzria, A., Fargi, A., Azeza, B., Zaaboub, Z., & Sallet, V. (2015). Characterization of ZnO thin films grown on different p-Si substrate elaborated by solgel spin-coating method. *Materials Research Bulletin* **70**, 719–727.
- ❖ Cho, S., Jang, J., Jung, S., Ram Lee, B., Oh, E., & Lee, K. (2009). Precursor Effects of Citric Acid and Citrates on ZnO Crystal Formation. *Langmuir* **25**, 3825-3831.
- ❖ Cross, R.B., De Souza, M.M., & Nayaranan, E.M. (2005). A low temperature combination method for the production of ZnO nanowires. *Nanotechnology* **16**, 2188–2192.
- ❖ Eisberg R., Resnick, R.. (2000). Física Cuántica. México, D.F.: Limusa.
- ❖ Erhart, P. & Albe, K. (2006). Diffusion of zinc vacancies and interstitials in zinc oxide. *Applied Physics Letters* **88**, 1-3.
- ❖ Fang, Y., Pang, Q., Wen, X., Wang, J., & Yang, S. (2006). Synthesis of Ultrathin ZnO Nanofibers Aligned on a Zinc Substrate. *Small* **2**(5), 612 – 615.

- ❖ Feng, W. & Huang, P. (2014). A generalized mechanism of 1D ZnO rods growth in homogeneous solution. *Ceramics International* **40**, 8963–8967.
- ❖ Fu, Y.Q., Luo, J.K., Du, X.Y., Flewitt, A.J., Li, Y, Markx, G.H., Walton, A.J., & Milne, W.I. (2010). Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review. *Sensors and Actuators B* **143**, 606-619.
- ❖ Gao, H., Fang, G., Wang, M., Liu, N., Yuan, L., Li, C.,...Zhao, X. (2008). The effect of growth conditions on the properties of ZnO nanorods dye-sensitized solar cells. *Materials Research Bulletin* **43**, 3345-3351.
- ❖ González, A., Herrera-Zaldívar, M., Valenzuela, J., Escobedo-Morales, A., & Pal, U. (2009). CL study of yellow emission in ZnO nanostructures annealed in Ar and O₂ atmospheres. *Superlattices and Microstructures* **45**, 421-428.
- ❖ González, E. 2008. Sistema fotovoltaico con mínimo almacenamiento de energía en el enlace de CD. Tesis de Maestría en Ciencias. Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico. 125pp.
- ❖ González, M. 2015. Síntesis de películas delgadas y nanohilos de ZnO para la fabricación de un fotodiodo. Tesis de Maestría en Física de Materiales. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. 73pp.
- ❖ Guerrero, A. & Herrera, M. (2013). CL from impurities and point defects in ZnO:Mn nanorods grown by the hydrothermal method. *Semiconductor Science and Technology* **28**, 035012 (6pp).
- ❖ Hassanpour, A., Bogdan, N., Capobianco, J.A., & Bianucci, P. (2017). Hydrothermal selective growth of low aspect ratio isolated ZnO nanorods. *Materials and Design* **119**, 464–469.
- ❖ Herrera, M., Morales, A., & Diaz, J.A. (2014). CL from ZnO nanowires and microneedles Co-doped with N and Mn. *Semiconductor Science and Technology* **29**, 055003 (7pp).

- ❖ Hortelano, V. 2015. Estudio de semiconductores y dispositivos optoelectrónicos mediante catodoluminiscencia. Tesis de Doctorado en Ciencias. Universidad de Valladolid. 330pp.
- ❖ Klingshirn, C. (2007). ZnO: Material, Physics and Applications. *ChemPhysChem* **8**, 782 – 803.
- ❖ Klingshirn, C., Fallert, J., Zhou, H., Sartor, J., Thiele, C., Maier-Flaig, F., ...Kalt, H. (2010). 65 years of ZnO research – old and very recent results. *Phys. Status Solidi B* **247**(6), 1424–1447.
- ❖ Kohan, A. F., Ceder, G., & Morgan, D. (2000). First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B* **61**(22), 15019-15027.
- ❖ Morkoç, H. & Özgür, Ü. (2009). *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*.
- ❖ Nandi, R. & Major, S.S. (2017). The mechanism of growth of ZnO nanorods by reactive sputtering. *Applied Surface Science* **399**, 305-312.
- ❖ Pereda, I. 2005. Celdas fotovoltaicas en generación distribuida. Tesis de Ingeniería Civil Industrial. Pontificia Universidad Católica de Chile. 173pp.
- ❖ Sahu, D.R. (2007). Studies on the properties of sputter-deposited Ag-doped ZnO films. *Microelectronics Journal* **38**, 1252–1256.
- ❖ Shalimova, K.V. (1975). Física de los semiconductores. Moscú, Rusia: Mir.
- ❖ Sarmiento, P. (2007). Energía Solar en Arquitectura y Construcción. Santiago de Chile, Chile: Masters Ril.
- ❖ Tarwal, N.L. & Patil, P.S. (2011). Enhanced photoelectrochemical performance of Ag–ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique. *Electrochimica Acta* **56**, 6510– 6516.
- ❖ Thangavel, R. & Chang, Y.C. (2012). Investigations on structural, optical and electrical properties of p-type ZnO nanorods using hydrothermal method. *Thin Solid Film* **520**, 2589–2593.

- ❖ Thomas, M.A., Sun, W.W., & Cui, J.B. (2012). Mechanism of Ag Doping in ZnO Nanowires by Electrodeposition: Experimental and Theoretical Insights. *J.Phys.Chem.C.* **116**, 6383–6391.
- ❖ Urgessa, Z.N., Oluwafemi, O.S., & Botha, J.R. (2012). Hydrothermal synthesis of ZnO thin films and its electrical characterization. *Materials Letters* **79**, 266-269.
- ❖ Verges, M.A., Mifsud, A., & Serna, C.J. (1990). Formation of Rod-like Zinc Oxide Microcrystals in Homogeneous Solutions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**(6), 959-963.
- ❖ Wang, D. & Song, C. (2005). Controllable Synthesis of ZnO Nanorod and Prism Arrays in a Large Area. *J. Phys. Chem. B* **109**, 12697-12700.
- ❖ Wei, A., Sun, X.W., Xu, C.X., Dong, Z.L., Yang, Y., Tan, S.T., & Huang, W. (2006). Growth mechanism of tubular ZnO formed in aqueous solution. *Nanotechnology* **17**, 1740–1744.
- ❖ Wu, X.L., Siu, G.G., Fu, C.L., & Ong, H.C. (2001). Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films. *Applied Physics Letters* **78**(16), 2285-2287.
- ❖ Yacobi B. and Holt D. 1990. Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids, *Springer Science + Business Media, New York* [DOI:10.1007/978-1-4757-9595-0]
- ❖ Yamauchi, S., Goto, Y., & Hariu, T. (2004). Photoluminescence studies of undoped and nitrogen-doped ZnO layers grown by plasma-assisted epitaxy. *Journal of Crystal Growth* **260**, 1–6.
- ❖ Yang, L.L., Zhao, Q.X., Willander, M., Yang, J.H., & Ivanov, I. (2009). Annealing effects on optical properties of low temperature grown ZnO nanorods arrays. *Journal of Applied Physics* **105**, 053503
- ❖ Zhang, J., Sun, L., Yin, J., Su, H., Liao, C., & Yan, C. (2002). Control of ZnO Morphology via a Simple Solution Route. *Chem Mater* **14**, 4172-4177.