



**CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITECNICO
NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

SECCIÓN DE ELECTRONICA DEL ESTADO SOLIDO

***“Propiedades de ZnO nanoestructurado obtenido por
la oxidación térmica de capas de zinc depositadas por
CSS”***

TESIS

Que presenta:

Ing. Marco Antonio Villagrán Ocádiz

Para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

EN LA ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

Directores de Tesis: Dr. Arturo Morales Acevedo

Dr. Gerardo Francisco Pérez Sánchez

Ciudad de México, Agosto del 2018

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar mis estudios académicos a nivel maestría.

Al Cinvestav, al Doctor Arturo Morales Acevedo y al Doctor Francisco Pérez Sánchez por haber dirigido este trabajo de tesis, por los conocimientos y los consejos para poder realizar este trabajo.

A mis padres Marco Elsa y a mi hermana Dafne quienes siempre me han dado su amor y apoyo incondicional

A toda mi familia por siempre estar a mi lado en todo momento

A mis amigos y compañeros de posgrado: Ángel, Erik, Magaly, Yoanlys, Netza, Erika, Luisa, Angélica, Isaac, Álvaro y a tantos más que nunca terminaría de nombrarlos pero que formaron parte de mi formación y de mi vida en estos años.

Al grupo de celdas solares que está integrado por el Doctor Morales el Doctor Francisco, el Doctor Gaspar, Rosy, Armando Isaac, Wilson, Marco por el apoyo que me brindaron para poder realizar mi trabajo de tesis.

A mis profesores de la maestría, a los técnicos y auxiliares, en especial al Doctor Gaspar Casados, al Maestro Adolfo Tavira, al Maestro Miguel Galván, a Ing. Miguel Avendaño, a Rosa María Nava al personal administrativo Yesenia Cervantes, Erika Serrano, Beatriz Urrutia y Mónica Davar

A los doctores que integran el centro de investigación en Físicoquímica de Materiales del ICUAP en especial al Doctor Fernando Chávez, Nicolás quienes me apoyaron en la parte experimental de este trabajo y siempre me reciben con gusto.

A mis amigos de Puebla: Diego, Tania, Carlos, Luis, Dora quienes siempre me recibieron y me alojaron cuando fue necesario.

Finalmente a Dios por darme la vida y poner a toda esta gente en mi camino.

A todos ustedes muchas gracias.

Tabla de contenido

Capítulo 1	2
Antecedentes	2
1.1 Óxido de Zinc.....	2
1.2 Estructura cristalina del ZnO	3
1.3 APLICACIONES	5
1.4 Material Nanoestructurado	8
1.4.1 Nanoestructuras de ZnO	10
1.4.2 Crecimiento de nanoestructuras	10
1.5 Técnicas de síntesis de ZnO.....	11
1.5.1 Depósito físico en fase vapor (PVD)	12
1.5.2 Evaporación térmica	12
1.5.3 Pulverización catódica (Sputtering)	13
1.5.4 Depósito por láser pulsado (PLD).....	14
1.5.5 Depósito químico en fase vapor (CVD)	15
1.5.6 Sublimación es espacio cercano (Close space sublimation)	17
Capítulo 2	18
Procedimiento experimental	18
2.1 Método de síntesis.....	18
2.1.1 Técnica CSS (Sublimación a corta distancia)	18
2.2 Preparación de muestras	21
2.2.1 Limpieza de los materiales.....	22
2.2.2 Depósito de la capa nanoestructurada de Zinc.....	22
2.2.3 Proceso de oxidación en aire para la obtención de capas nanoestructuradas de ZnO	23
2.3 Técnicas de caracterización	24
2.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	24
2.3.3 Espectroscopia Raman	27
2.3.4 Fotoluminiscencia	28
2.3.5 Técnicas ópticas de caracterización transmitancia y reflectancia difusa.....	29
2.3.6 Microscopia Electrónica de Transmisión	34

Capítulo 3	36
Análisis y resultados.....	36
3.1 Caracterización morfológica mediante SEM	36
3.2 Resultados de la caracterización Estructural por Difracción de Rayos X	42
3.3 CARACTERIZACION MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN	54
3.4 Caracterización Óptica empleando Transmitancia y Reflectancia Difusa.....	60
3.5 Caracterización Óptica mediante Fotoluminiscencia.....	67
3.5.1 Mediciones de Fotoluminiscencia a baja temperatura.....	75
3.6 Caracterización por TEM	81
Conclusiones	85
Referencias.....	89

Resumen

El óxido de zinc (ZnO) es un óxido metálico semiconductor del grupo II-VI, el cual es un material abundante en la tierra con propiedades estructurales, térmicas, químicas, ópticas y piezoeléctricas que lo sitúan como un material idóneo para una gran cantidad de aplicaciones.

Recientemente el ZnO ha causado un gran interés en la comunidad científica debido a que las propiedades mencionadas se pueden modificar substancialmente cuando las dimensiones del material se encuentran en el régimen nanométrico. Sumado a esto se ha buscado obtener diferentes tipos de nanoestructuras de este material de forma que la relación área superficial a volumen se maximice con respecto al material volumétrico, confiriendo nuevas propiedades al ZnO, lo cual es útil para diversas aplicaciones entre las cuales destacan los dispositivos electrónicos.

Debido a su estructura cristalina hexagonal (wurtzita) se propicia el crecimiento anisotrópico, y el ZnO presenta una familia rica de nanoestructuras como son alambres, rodillos, barras, anillos entre otras. Estas estructuras se han obtenido por medio de una variedad de procesos tanto químicos (hidrotermales y coprecipitación), como físicos (pulverización catódica, evaporación térmica etc.). El método de CSS (una variación de la evaporación térmica, caracterizándose por una separación pequeña entre una fuente sólida y un sustrato). A pesar de ser una técnica simple y económica, es un método poco explorado para la obtención de materiales nanoestructurados.

En este trabajo se obtuvieron capas nanoestructuradas de ZnO mediante un procedimiento en dos pasos. Primero se depositaron capas de zinc por la técnica de CSS a dos tiempos 5 y 25 minutos, y en el segundo paso se oxidaron en aire a diferentes temperaturas (400, 425 y 450°C) para obtener las películas de óxido de zinc.

Las capas nanoestructuradas de ZnO fueron analizadas morfológica, estructural y ópticamente, por medio de las técnicas de microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión, difracción de rayos X, espectroscopia Raman, fotoluminiscencia y reflectancia difusa.

Los resultados morfológicos obtenidos por SEM y TEM confirman la obtención de películas porosas conformadas por una red densa de nanoestructuras como alambres y partículas del orden 30 a 50 nm. Los análisis estructurales confirman que las capas nanoestructuradas son estequiométricas, con estructura cristalina correspondiente a la fase hexagonal. El proceso empleado permite una oxidación completa de las capas nanoestructuradas de Zn sin modificar su morfología significativamente. Con los resultados de reflectancia difusa, y empleando el modelo de Kubelka-Munk, fue posible determinar el ancho de banda del ZnO obtenido, el cual se encuentra alrededor de 3.2 eV. Los espectros de fotoluminiscencia presentan dos bandas características (ultravioleta y verde), la primera de alta energía asociada con transiciones excitónicas. Adicionalmente, con base en estudios teóricos reportados en la literatura, se concluyó que las vacancias de zinc en la red cristalina del material son las causantes de la banda de luminiscencia en el verde.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el método de preparación presentado muestra que es una vía simple, de bajo costo e incluso ecológica y poco explorada en la literatura para obtener películas nanoestructuradas de ZnO de alta calidad que pueden aplicarse en dispositivos optoelectrónicos como DSSC's, sensores etc.

Abstract

Zinc oxide (ZnO) is a semiconducting metal oxide belonging to II-VI group, earth-abundant element, with interesting structural, optical, chemical and electrical properties. Such situation sets the ZnO as a suitable material for developing novel optoelectronic devices.

Recently, ZnO has motivated several research groups around the world because such properties can be substantially modified when its dimensions are lowered in the nanometer regime. Specifically, the ZnO nanostructured films have gained relevance because it is relatively simple to obtain a vast variety of morphologies with high surface-to-volume ratio values, conferring new possibilities for the next generation devices.

Owing to the anisotropic growth of the ZnO, which generally corresponds to hexagonal wurtzite crystal structure, it is possible to tailor a rich family of morphologies that goes from nanowires, nanorods, nanorings, just to name a few. These nanostructures have been obtained via several methods both chemical (hydrothermal and coprecipitation) and physical (sputtering, thermal evaporation, etc.) routes. However, above techniques imply to employ expensive deposition systems or the use of toxic precursors, as well as the control of several critical parameters in the growth of the ZnO nanostructures, which difficult reproducibility of the synthesis process.

Considering above issues, in this work ZnO nanostructured films were obtained through two simple steps; first, zinc nanostructured films were deposited by close-spaced sublimation (CSS) using two growth times (5 and 25 minutes), and then, the as-prepared films were transformed to ZnO nanostructured material by a simple thermal annealing at open furnace and atmospheric pressure conditions in air environment using several temperatures (400, 450 and 450°C).

The ZnO nanostructured films were characterized morphologically, structurally, and optically by scanning and transmission electron microscopy, x-ray diffraction and micro-Raman techniques, and UV-vis, diffuse reflectance, and photoluminescence spectroscopies, respectively. The morphological results obtained by SEM and TEM revealed that the ZnO nanostructured films are highly porous forming a dense randomly of like-nanowire structures, which are constituted of nanoparticles with sizes in the range of 30 to 50 nanometers. We highlight that the thermal post-annealing process in air environment did not significantly change the morphology of the as-prepared zinc nanostructured films by CSVT.

The structural XRD analysis confirms that the ZnO films are polycrystalline in nature with high crystallinity that corresponds to wurtzite hexagonal phase structure. The Williamson-Hall plots give the crystal size and micro-strain values in the order of 36-40nm and 1×10^{-3} respectively. By using the Kubelka-Munk treatment on the diffuse reflectance spectra of the nanostructured material, it was possible to extract the band gap unambiguously corresponding to 3.2 electron-volts. Raman spectrums present two characteristic peaks associated to vibrational modes of the ZnO, which confirms the results by X Ray Diffraction. Finally, in all photoluminescence spectra recorded at 10 K and room temperature conditions, presented the two characteristic emission bands of ZnO, which are associated to excitonic transitions and from theoretical results formerly reported in the literature, the green radiative transition was attributed to the zinc vacancies. It is clear from these results that this approach is a simple, low cost, eco-friendly, and above all, novel via to obtain high crystallographic ZnO nanostructured films suitable for application in new generation optoelectronic devices, i.e., DSSC solar cells, sensors, etc.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Óxido de Zinc

El Óxido de Zinc es un óxido semiconductor compuesto por elementos de la familia II y VI de la tabla periódica, presenta un ancho de banda directo de 3.37 eV aunque este valor puede variar de 3.3 hasta 4.5 eV dependiendo del proceso de crecimiento y de impurificación. Debido a que su ancho de banda prohibido se encuentra en el rango del ultravioleta el ZnO es transparente al espectro de luz visible [1].

El ZnO fue uno de los primeros semiconductores en ser preparado de forma bastante pura después del silicio y germanio. Algunas de sus ventajas más obvias es su gran disponibilidad, bajo costo de producción y baja toxicidad.

El zinc exhibe un estado de oxidación divalente (+2) casi exclusivamente para la formación de compuestos químicos. Se han reportado pocos compuestos de Zn (I), pero ninguno de Zn (III) o de orden más alto [1].

Dentro de sus propiedades físicas se encuentran:

- Densidad: 5.606 g cm^{-3}
- Punto de fusión: 1975°C
- Conductividad térmica: 0.6 1-1.2
- Constante dieléctrica: 8.656
- Índice de refracción: 2.008, 2.029
- Ancho de banda: 3.37 eV directo
- Concentración intrínseca de portadores: 10^6 cm^{-3}
- Energía de enlace excitónica 60 meV

- Masa efectiva del electrón: 0.24
- Movilidad electrónica a 300K: $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- Masa efectiva de huecos: 0.59
- Movilidad de huecos a 300K: $5\text{-}50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Se ha propuesto que los defectos puntuales como son los intersticios de zinc y las vacancias de oxígeno confieren la conductividad tipo n al ZnO, algunos trabajos proponen que la conductividad tipo n puede deberse a la introducción de hidrógeno en la red cristalina durante el proceso de crecimiento [1].

1.2 Estructura cristalina del ZnO

El ZnO puede cristalizar en dos diferentes estructuras cristalinas, la estructura cúbica de zinc blenda que solo es estable cuando se crece sobre sustratos con estructuras cúbicas, esta estructura también es posible obtenerla bajo condiciones de alta presión (10 GPa) y la estructura hexagonal (wurtzita) que es la más común debido a su alta estabilidad en condiciones normales de presión y temperatura, ocupada en la industria de películas como óxido transparente conductor o como catalizador en la síntesis de metano [4].

La estructura wurtzita exhibe una configuración ABAB hexagonal compacta con los planos alternados compuestos de iones O^{2-} e iones Zn^{2+} coordinados en forma de tetraedro, estos se encuentran apilados a lo largo del eje c de la estructura de tal manera que los iones de Zn^{2+} están rodeados por iones de O^{2-} en un arreglo tetraédrico y viceversa [2-6].

El enlace entre el zinc y el oxígeno tiene un carácter fuertemente iónico, sin embargo, la coordinación tetraédrica comúnmente indica enlaces covalentes sp^3 que coloca al ZnO como un compuesto iónico y a la vez covalente.

Debido a su coordinación tetraédrica el ZnO tiene ciertas propiedades como ser un material piezoeléctrico y presentar polarización espontánea, es esta misma coordinación tetraédrica un factor clave para el crecimiento de cristales de ZnO y la generación de defectos nativos [4].

La estructura hexagonal del ZnO pertenece al grupo espacial P63mc y presenta dos parámetros de red a y c , con valores $a= 3.2500 \text{ \AA}$ y $c= 5.2060 \text{ \AA}$, la relación de c/a para la celda hexagonal compacta ideal es de 1.633 [2,4].

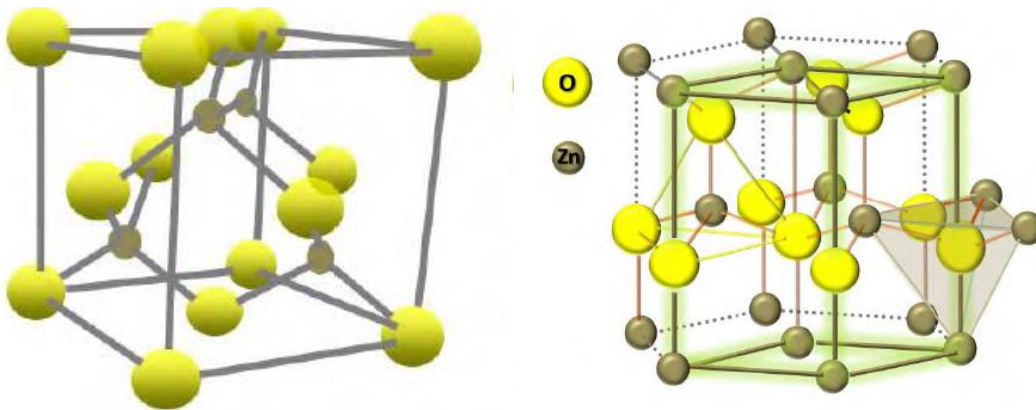


Figura 1.1 Las diferentes estructuras cristalinas que presenta el óxido de zinc, a) Zinc blenda y b) wurtzita.

Cada celda hexagonal compacta consiste de un tipo de átomo desplazado con respecto de los demás a lo largo del eje c por la cantidad de $u=3/8=0.375$ en una estructura ideal wurtzita, el parámetro u está definido como la longitud de enlace paralelo al eje c en unidades de c o la distancia del vecino más próximo b dividido por c .

En un cristal real de ZnO la estructura wurtzita se desvía del arreglo ideal, esto puede deberse a la estabilidad de la red y su ionicidad, como consecuencia existe un cambio en el valor de u y/o la relación c/a llegando a ser menor que la de la celda compacta ideal del orden de 1.60.

Los defectos puntuales como antisitios de zinc, vacancias de oxígeno y varios defectos como las dislocaciones de tornillo, pueden llegar a incrementar ligeramente las constantes de red en el ZnO.

Una característica importante del ZnO son sus superficies polares, siendo el plano $(0\ 0\ 0\ 1)$ el que presenta la menor energía libre de Gibbs. Para mantener una estructura estable las superficies polares generalmente tienen facetas y / o exhiben reconstrucciones superficiales masivas, sin embargo las direcciones ZnO $\pm(0001)$ son excepciones ya que son atómicamente planas, estables y sin reconstrucción, por lo que las estructuras de ZnO en su mayoría presentan una fuerte orientación preferencial en la dirección $(0\ 0\ 0\ 1)$ para la estructura hexagonal [2,5].

1.3 APLICACIONES

El óxido de Zinc (ZnO) es un óxido metálico semiconductor multifuncional que presenta propiedades piezoeléctricas y uno de los materiales más prometedores en diversas áreas de aplicación [5].

Los arreglos y películas de ZnO han tenido un campo de investigación activa desde 1960 debido a sus aplicaciones en transductores y catálisis, el sensado de gases es otra aplicación donde el ZnO ha cobrado importancia, esto debido a los defectos puntuales presentes en la superficie que producen cambios en la conductividad del material [1].

En años recientes los semiconductores de ancho de banda amplio como lo es el ZnO han ganado más atención debido a que pueden ser empleados en aplicaciones optoelectrónicas [3,8]. Otras aplicaciones incluyen nanolaseres, y foto ánodos para las celdas solares sensibilizadas por tinta (DSSC's), además, el ZnO también es un material prometedor para fotónica y dispositivos como fotodetectores, diodos láser y dispositivos de emisión de campo.

Una vez reconocida la importancia de este material se han dedicado esfuerzos para crecer obleas como el silicio usando una variedad de métodos dentro de los que destacan el hidrotermal, crecimiento de fusión y técnicas que involucran el transporte en fase vapor [1, 3,8].

También se ha empleado en los sistemas microelectromecánicos (MEMS Microelectromechanical systems), actuadores y en la fabricación de dispositivos acústicos. Ciertos experimentos realizados al ZnO han comprobado que es muy resistente a la radiación de alta energía, esta propiedad lo convierte en un candidato viable para aplicaciones espaciales.

El ZnO, el óxido de estaño dopado con Indio (Indium Tin Oxide), y el óxido de cadmio (CdO) han sido investigados en años recientes para ser empleados como óxidos conductores transparentes debido a sus propiedades eléctricas y ópticas, en combinación con su amplio ancho de banda prohibido, su buena transmitancia óptica en la región visible del espectro electromagnético, además son abundantes en la tierra y no presentan toxicidad [1].

Como ya se ha mencionado el ZnO puede emplearse para diversas aplicaciones, entre las cuales se encuentra los dispositivos fotovoltaicos, específicamente las celdas sensibilizadas por tinta (Dye Sensitized Solar Cells DSSC's).

Una celda solar sensibilizada con tinta está formada por un fotoánodo y un contra electrodo, el fotoánodo consiste de una capa mesoporosa de un óxido metálico semiconductor comúnmente dióxido de titanio (TiO_2) depositado sobre un óxido transparente conductor, la capa del óxido semiconductor está impregnada con una tinta metal-orgánica a base de rutenio sensible a la luz, por otro lado el contra electrodo consiste de un electrolito líquido redox que contiene yodo y triiodo [9].

Estas celdas solares presentan entre 10 y 12% de eficiencia de conversión, a pesar de esta baja eficiencia presentan ciertas ventajas, por ejemplo un bajo costo de producción y facilidad de fabricación en comparación con las celdas

convencionales de silicio otra propiedad interesante es que estas celdas pueden ser flexibles [10].

Diversos estudios han considerado al ZnO como opción para sustituir al TiO₂ debido a que ambos materiales presentan un ancho de banda prohibido parecido (3.3 eV), sumado a esto el ZnO presenta características que el TiO₂ no posee como una mayor movilidad electrónica que es favorable para el transporte eficiente de los electrones, la movilidad del ZnO es de 155 cm²V⁻¹s⁻¹ para capas con alta calidad cristalina [9-12].

Otra razón igual de importante es el área superficial de la capa mesoporosa que es superior a las películas continuas volumétricas [10]. Esta característica es importante ya que permitirá que exista un mayor número de moléculas de tinta “ancladas” al óxido semiconductor [11].

Una característica importante en el ZnO es que presenta una gran variedad de nanoestructuras en comparación con el TiO₂ lo que permite elaborar diferentes diseños para el fotoánodo [9,10].

Aquellas estructuras uno dimensional como los nanoalambres, nanorodillos, nanobarras ofrecen una ruta directa para la colección de electrones por el electrodo debido a que presentan un mejor transporte de carga electrodo en comparación con las nanopartículas que involucran procesos de atrapamiento de los portadores afectando el desempeño de la celda [13]. Aquellas estructuras tridimensionales dendríticas y ramificadas presentan mejores propiedades de transporte manteniendo un número apropiado de sitios activos para la adsorción de la tinta [11].

Sin embargo la mejores eficiencias se presentan en aquellas películas que involucran nanopartículas y estructuras jerárquicas, por esta razón las capas porosas nanoestructuradas ofrecen una mayor área para la adsorción de la tinta comparada con las capas de nanoestructuras uno dimensional [12].

Las estructuras jerárquicas se han propuesto para obtener una relación superficie a volumen más alta, que en principio deberían facilitar la adsorción de la tinta en la película del óxido metálico semiconductor por lo que se incrementaría la eficiencia en la celda. La desventaja de las películas mesoporosas de ZnO se presenta en las fronteras de grano y en los defectos fomentando la recombinación de los portadores [9].

Muchos estudios no solo se han concentrado en la morfología del ZnO para el fotoánodo de la DSSC, sino también en la porosidad, área superficial, tamaño de partícula [9], el valor óptimo reportado para obtener un mejor desempeño fotovoltaico se encuentra en 40 nm [6]. Además de lo anterior se ha considerado que los defectos presentes en el ZnO afecten significativamente las características fotovoltaicas [15,16].

1.4 Material Nanoestructurado

Durante las últimas décadas se han creado y estudiado nanoestructuras de óxidos metálicos. Estos materiales ofrecen características físicas excepcionales que varían de su contraparte macroscópica, son prometedores para la fabricación de nuevos dispositivos.

Recientemente se han preparado un amplio rango de materiales con dimensiones nanométricas que presentan propiedades mecánicas, ópticas, magnéticas, químicas y eléctricas muy específicas para una amplia gama de nuevas aplicaciones [6,7].

Estos materiales nanoestructurados presentan alta estabilidad térmica y alta cristalinidad, además de ser compatibles con los circuitos integrados de la industria microelectrónica actual [7].

Las nanoestructuras están definidas como los materiales con al menos una de sus dimensiones entre 1 y 100 nm y pueden ser de tres tipos de

morfologías: cero dimensional (0 D), uno dimensional (1D), dos dimensional (2D) [6].

Las nanoestructuras de óxidos metálicos se han integrado a una variedad de dispositivos con la intención de mejorar su desempeño, como por ejemplo, para el sensado de gases y para aumentar la eficiencia en fotocatalisis. Los óxidos metálicos están considerados entre los materiales funcionales más fascinantes [6], y los estudios realizados a estos materiales han promocionado el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos [7].

El control de la forma, tamaño y estructura de estos materiales ha permanecido como un tema importante y de interés en el campo de la síntesis de nanomateriales dado que estos parámetros controlan sus propiedades. Las nanoestructuras 1-D como nanoalambres, nanorodillos, nanocinturones y nanotubos se han convertido en el foco de una actividad intensiva de investigación debido a sus aplicaciones únicas en diferentes campos ya que exhiben un amplio rango de propiedades eléctricas y ópticas [7].

Se ha logrado el control de los parámetros ya antes mencionados, mediante diferentes métodos de síntesis como el crecimiento en fase vapor. Este proceso es realizado en un horno y es necesaria regular la reacción entre el oxígeno y la fuente del metal que se encuentra en fase vapor.

Se han desarrollado diversos métodos que involucran el transporte en fase vapor de los precursores, dentro de estos métodos podemos encontrar el depósito químico en fase vapor (CVD), depósito químico en fase vapor a base de compuestos metal-orgánicos (MOCVD). Estos métodos se rigen bajo los mecanismos de crecimiento vapor solido (VS) y Vapor-Líquido-Sólido (VLS) [6].

1.4.1 Nanoestructuras de ZnO

El óxido de Zinc presenta una de las familias más ricas de morfologías de todos los materiales semiconductores, tanto en estructuras como en forma. Con la reducción de tamaño se han introducido novedosas propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas, que se cree son el resultado de efectos superficiales y de confinamiento cuántico [5], es por esto que en los últimos años han recibido mayor atención.

Las nanoestructuras de ZnO han recibido una gran atención debido a su desempeño en electrónica, óptica y fotónica, sus aplicaciones van desde sensores, transductores hasta catálisis.

Las nanoestructuras sintetizadas pueden incluir nanoflores, nanohojas, nanorodillos hexagonales, nanocinturones, películas delgadas nanocristalinas, nanofibras, nanotubos, nanoalambres, etc. [1,8,21], sin embargo, se les ha prestado mayor atención a las estructuras unidimensionales.

Las nanoestructuras 1D de ZnO pueden ser fabricadas exitosamente empleando el proceso VLS, donde se utilizan metales como el oro, estaño y cobalto con la finalidad de ser empleados como catalizadores que inician y guían el crecimiento de las estructuras [6].

1.4.2 Crecimiento de nanoestructuras

Uno de los factores más importantes que determinan la morfología involucra a las superficies activas relativas o facetas de crecimiento que inducen el crecimiento anisotrópico del ZnO bajo condiciones de equilibrio termodinámico.

La faceta con la mayor energía superficial es usualmente más pequeña en área mientras que la faceta con menor energía es más grande en área.

Estructuralmente el ZnO tiene tres tipos de direcciones de crecimiento rápido, $(2\bar{1}\bar{1}0)$, $(01\bar{1}0)$ y $\pm (0001)$ a lo largo del eje c, es por esto que el ZnO exhibe un amplio rango de estructuras novedosas que pueden ser crecidas ajustando las velocidades de crecimiento a lo largo de estas direcciones. Controlando la cinética de crecimiento resulta posible cambiar el comportamiento de crecimiento de las nanoestructuras [5].

1.5 Técnicas de síntesis de ZnO

Desde la década pasada se han empleado una variedad de métodos para sintetizar nanoestructuras y películas de ZnO, varias técnicas de depósito que pueden ser catalogados como métodos en fase vapor dentro de los cuales podemos encontrar el depósito físico y químico en fase vapor (PVD y CVD respectivamente) han sido empleadas para crear arreglos orientados.

Estos métodos requieren de condiciones de vacío y altas temperaturas, además se requiere de introducir metales que sirven de catalizador en el proceso, esto puede ser una desventaja ya que vuelve los procedimientos más complejos, además de introducir impurezas que pueden afectar las propiedades de las nanoestructuras [1].

1.5.1 Depósito físico en fase vapor (PVD)

En esta técnica no involucra reacciones químicas, el material se libera de forma física desde la fuente y es transferido hacia el sustrato, el proceso describe un vapor que solidifica directamente sobre una superficie.

Las tres tecnologías más importantes para depositar ZnO son la evaporación térmica, depósito por láser pulsado (PLD) y pulverización catódica (sputtering) [4].

1.5.2 Evaporación térmica

La técnica de evaporación térmica es un proceso simple, se basa en el mecanismo V-S que no requiere un catalizador metálico para la formación de las estructuras, la fuente del material puede ser en forma de polvos o materia condensada. El material se coloca en una cámara al vacío, posteriormente se calienta hasta el punto de fusión por medio de el paso de corriente eléctrica a través de un filamento o placa metálica, esta fuente de calor lleva al material fuente hasta el punto de evaporación y la fase vapor que se obtiene de la fuente se condensa bajo ciertas condiciones (temperatura, presión, atmósfera, sustrato etc.), y de esta forma se obtiene el producto deseado con una amplia variedad de nanoestructuras [4,5].

El proceso normalmente se lleva a cabo en un horno tubular horizontal compuesto por tubo de alúmina o cuarzo, una bomba rotativa para generar vacío ($\sim 2 \times 10^{-3}$ Torr) y un sistema de suministro y control de gases.

Los parámetros del proceso como la temperatura, presión, gas de arrastre (especies gaseosas y velocidad de flujo), sustrato y tiempo de evaporación pueden ser fácilmente controlados y deben ser seleccionados apropiadamente antes y/o durante la vaporización.

La selección de la fuente de temperatura depende principalmente de la volatilidad de la fuente del material, usualmente es ligeramente menor que el punto de fusión del material fuente. Las fuentes de calor pueden ir desde haz de electrones, radio frecuencia inductiva (este tipo de fuente se emplea para localizar el calor en la fuente y poder crear películas orientadas) y calentamiento por resistencia (no localizado se usa en hornos tubulares en donde se puede crear un gradiente específico de temperatura útil para la producción de nanoestructuras) [4].

La presión se determina de acuerdo con la velocidad de evaporación o la presión de vapor de la fuente. La temperatura del sustrato se establece en función de su ubicación con respecto a la posición de la fuente.

El proceso de evaporación térmica suele ser muy sensible a la concentración de oxígeno en el sistema de crecimiento, ya que este no solo influye en la volatilidad de los materiales de fuente y su estequiometría de la fase vapor, sino también en la formación del material deseado.

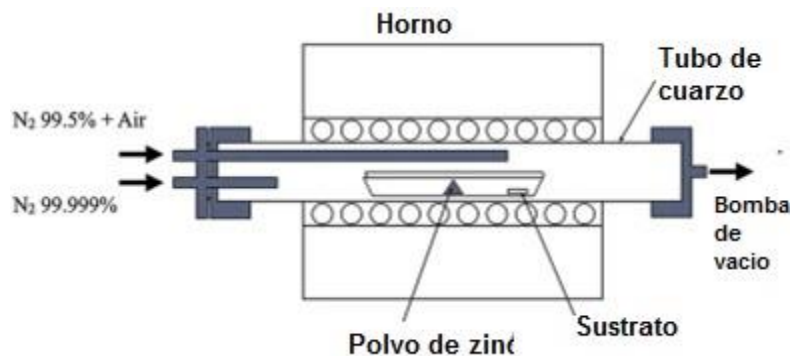


Figura 1.2. Esquema representativo de un sistema de evaporación térmica

1.5.3 Pulverización catódica (Sputtering)

Esta técnica consiste en remover átomos de la superficie de un blanco por medio de iones de alta energía, los sistemas modernos usan la configuración de magnetron sputtering donde un fuerte campo magnético se

aplica para concentrar el plasma cerca del blanco y, de esta forma incrementar la velocidad de depósito, para esto es necesario un cierto nivel de vacío. Un gas inerte de trabajo normalmente Argón se introduce en la cámara, después por medio de corriente directa o una fuente de alimentación de Radio Frecuencia se ioniza el gas inerte para producir un plasma, los iones son acelerados hacia la superficie del blanco y bombardean los átomos del material fuente. Algunos de estos átomos condensan en el sustrato formando capas, en algunos casos se aplica un voltaje polarizado para asistir el depósito y mejorar las propiedades de adhesión, también se llega a calentar el sustrato para mejorar la calidad cristalina de la película.

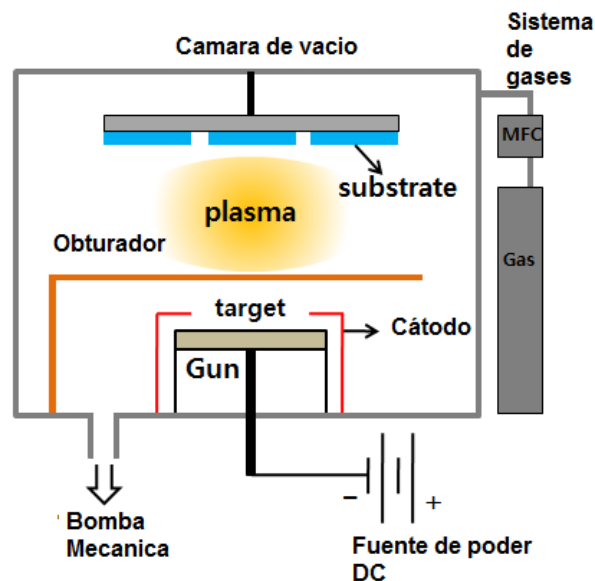


Figura 1.3 Esquema representativo de un sistema de pulverización catódica

1.5.4 Depósito por láser pulsado (PLD)

Se utiliza esta técnica para sintetizar películas delgadas y material nanoestructurado, el proceso requiere de una condición de alto vacío en el cual se enfoca un láser sobre la superficie del material fuente durante el depósito, así mismo se requiere una densidad de flujo luminoso suficiente y un pulso de corta duración para calentar el blanco rápidamente y llevarlo a su

temperatura de evaporación, de tal manera que se forma una nube de vapor que es estequiometricamente similar a la fuente, lo cual es una ventaja del método. Una vez formada esta nube de vapor es recolectada sobre el sustrato frio lo que promueve la nucleación y crecimiento de las capas cristalinas.

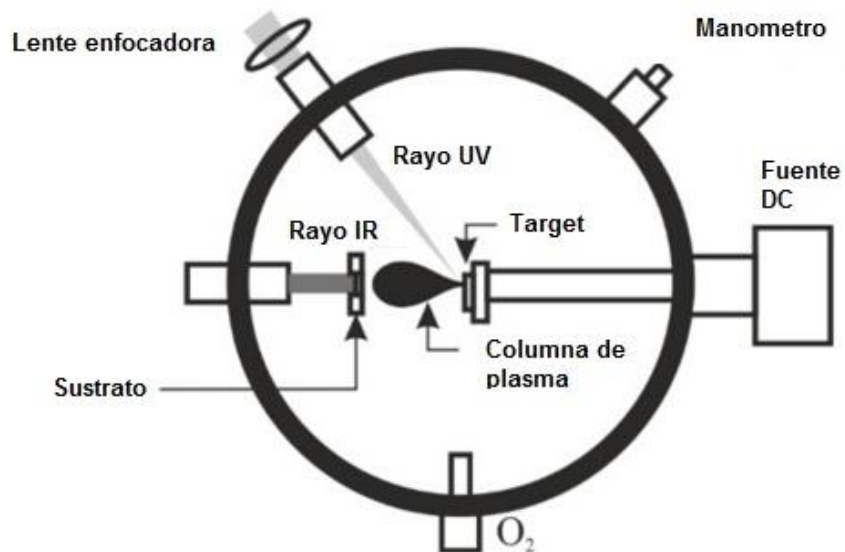


Figura 1.4 Esquema representativo de un sistema de depósito por láser pulsado

1.5.5 Depósito químico en fase vapor (CVD)

El CVD implica la reacción química entre el material fuente en fase vapor, los gases fuente y / o con la superficie del depósito. El producto de la reacción condensa formando un material sólido dentro del recipiente donde se controlan la presión y el flujo de gas.

Existen muchas variantes de este método, estas se clasifican por las diferencias del nivel de control de vacío, la fuente de temperatura y los tipos de gases de reacción, sin embargo, todos requieren de una cámara de vacío con alto control de los flujos de gases.

La técnica CVD se puede llevar a cabo por los mecanismos de crecimiento VLS y VS. En el caso del VLS donde se emplea un catalizador metálico, el cual a la temperatura de crecimiento se encuentra en estado líquido, que sirve como sitio preferencial para la adsorción de las especies gaseosas, el catalizador se selecciona para que los elementos de las nanoestructuras sean solubles en él pero, sin que formen otro compuesto sólido más estable que la nanoestructura deseada. Cuando las gotas del catalizador metálico líquido se sobresaturan se comienza la cristalización en los sitios de nucleación y, cuando la temperatura cae por debajo de la temperatura eutéctica del catalizador comienza el crecimiento de las nanoestructuras.

El mecanismo VS es similar al proceso PVD ya que no se requieren reacciones químicas, la temperatura y presión de depósito, la presión parcial y flujo de los gases portadores son factores importantes que influyen en el mecanismo de crecimiento, el cual rige las características estructurales finales de las nanoestructuras de ZnO.

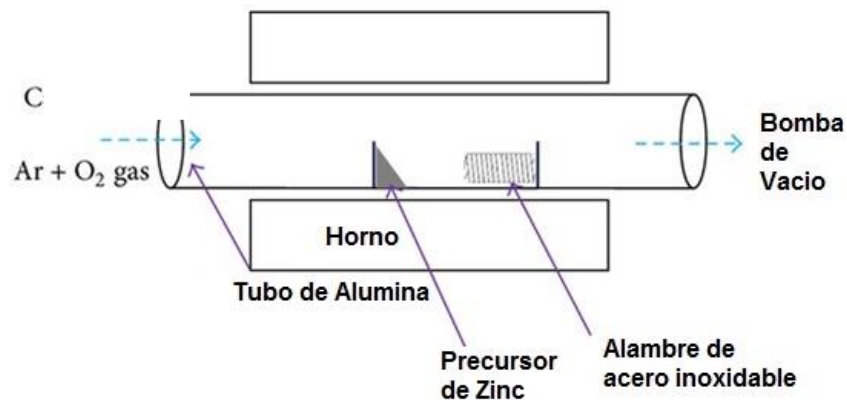


Figura 1.5 Esquema representativo de un sistema CVD

1.5.6 Sublimación es espacio cercano (Close space sublimation)

Propuesto por Nicoll en 1963 para crecer GaAs sobre Ge, hoy en día se utiliza para crecer semiconductores de la familia II-VI como CdTe Y CdS, la característica principal de la técnica es la cercanía que existe entre la fuente y el sustrato. La razón de crecimiento depende de diversos parámetros como la temperatura de la fuente y de la del sustrato, la separación entre fuente y sustrato, la presión y composición de los gases dentro de la cámara. Dependiendo de la presión, el depósito se puede describir por el transporte limitado por difusión donde los átomos y las moléculas del material fuente migran hacia el sustrato difundándose por el ambiente gaseoso colisionando con las moléculas del gas hasta condensar en el sustrato. El otro proceso se describe por la expresión de Langmuir para la sublimación libre donde los átomos y moléculas se mueven directamente hacia el sustrato sin colisiones [17,18].

La técnica ofrece la ventaja de ser un sistema no complicado para el depósito de materiales con una alta eficiencia de transporte que se puede llevar a cabo en condiciones de bajo vacío y temperaturas moderadas además de poder escalarse a procesos industriales [17].

Capítulo 2

Procedimiento experimental

En este capítulo se presenta el proceso por el cual se obtuvieron las películas nanoestructuradas de ZnO, el cual fue llevado a cabo en dos pasos, primero se depositó capas de zinc metálico por la técnica de CSS (Close Space Sublimation), estableciendo una temperatura de depósito y un tiempo mínimo y un tiempo máximo de depósito, posteriormente las películas de zinc obtenidas se oxidaron térmicamente a tres diferentes temperaturas, el proceso se describe detalladamente en los siguientes apartados. El proceso experimental se llevó a cabo en los laboratorios del Centro de Investigación en Físicoquímica de Materiales del Instituto de Ciencias de la BUAP.

2.1 Método de síntesis

2.1.1 Técnica CSS (Sublimación a corta distancia)

El crecimiento por la técnica de CSS está caracterizado por la pequeña separación que existe entre la fuente y el sustrato (aproximadamente un mm), de esta manera, la difusión del material fuente no es un factor limitante del proceso, logrando así un transporte directo del material hacia el sustrato. [19,20]

La separación entre la fuente y el sustrato se consigue por un anillo de cuarzo, logrando establecer una diferencia de temperaturas entre la fuente y el sustrato de modo que la transferencia de masa de la fuente al sustrato puede ser llevada a cabo. En el caso particular de este trabajo solo se cuenta

con un calefactor de grafito para calentar la fuente, por lo que el sustrato es calentado por la radiación térmica de la fuente.

La técnica de CSS es un método conveniente para crecer materiales semiconductores ya que es simple, utiliza temperatura moderada en el proceso de obtención, puede operar a presión atmosférica o en vacío y utiliza fuentes sólidas que pueden ser de material monocristalino, policristalino o incluso polvos [19]. Por lo descrito anteriormente, el método presenta una elevada transferencia de masa de la fuente al sustrato y tiene la particularidad de poderse escalar fácilmente a nivel industrial [20].

.Existen ciertos parámetros que son importantes para controlar el proceso de depósito:

1. Temperatura de la fuente
2. Temperatura del sustrato
3. Separación entre la fuente y el sustrato
4. Presión del sistema

La técnica CSS es simple y económica en su implementación y operación. El material es transportado en fase gaseosa desde la fuente hasta la superficie del sustrato. La pureza del material crecido depende de:

- La pureza de los materiales y gases que se utilizan durante el proceso
- El proceso de transporte mismo
- La limpieza del reactor utilizado

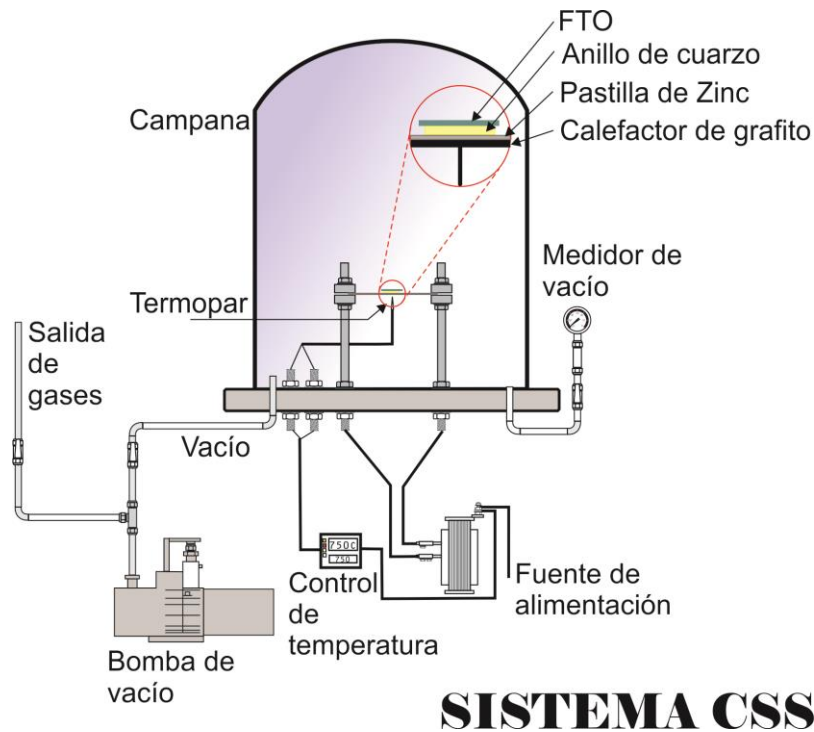


Figura 2.1 Esquema del sistema CSS empleado en la síntesis de las películas nanoestructuradas de ZnO.

En la figura 2.1 se muestra el sistema empleado para la obtención de material. Este sistema consiste de una cámara donde se puede trabajar a presión reducida (mediante una bomba mecánica), cuenta también con un calefactor de grafito el cual se calienta con el paso de corriente eléctrica, la fuente del material y los demás aditamentos se colocan sobre el calefactor para iniciar el proceso de depósito.

Una característica importante que se busca para la película del óxido semiconductor es obtener una morfología nanoporosa con el fin de aumentar el área superficial y la relación superficie a volumen alta lo que permitirá que exista una mayor impregnación de la tinta, para lograr la obtención de esta característica nanoporosa en las películas de Zn se ha fijado la temperatura de depósito en 350°C. Por otro lado las condiciones de la temperatura en la oxidación térmica se seleccionaron con el propósito de

observar su influencia en la formación de los defectos intrínsecos del material así como en su característica estructural.

2.2 Preparación de muestras

El sustrato empleado para el depósito de las películas nanoestructuradas de ZnO fue vidrio con una capa de óxido de estaño impurificado con flúor (FTO Fluorine-doped Tin Oxide), este sustrato tiene la característica de ser un óxido transparente conductor, ampliamente utilizado en la fabricación de las celdas solares sensibilizadas por tinta, por esta razón se decidió emplear como sustrato para los depósitos del material. El vidrio FTO se adquirió de la compañía Sigma Aldrich, sus dimensiones son de 50 cm de largo x 50 cm de ancho y un espesor de 2.2 mm, la resistencia por cuadro es de 7 ohm / cuadro, el vidrio se cortó en piezas cuadradas de aproximadamente 1.5 cm² donde se realizaron los depósitos.

Para la fuente de zinc se utilizaron polvos finos de este material (tamaño de malla -325 micras) de alta pureza (mayor a 99%). Los polvos se adquirieron de la compañía Materials Research Corporation. Se pesó una cantidad de 0.33 gramos de los polvos, posteriormente estos fueron compactados para formar pastillas las cuales sirvieron como fuente de zinc en el proceso de depósito.

En el sistema del CSS, la configuración para el depósito fue la siguiente, sobre el calefactor de grafito se colocó la pastilla de zinc (fuente del material), encima de esta se colocó un anillo de cuarzo (espesor 0.76 mm) que sirvió como separador entre la fuente y el vidrio FTO (sustrato), el arreglo experimental se observa en la figura 2.2.

2.2.1 Limpieza de los materiales

La limpieza del sustrato y de los demás elementos como el calefactor y el anillo de cuarzo es relevante para eliminar sustancias como grasa y polvo que puedan afectar el proceso.

La limpieza se llevó a cabo utilizando diferentes solventes orgánicos, en un vaso de precipitados se vertió una cantidad suficiente de xileno, los materiales fueron sumergidos en el xileno, se colocó el vaso con los materiales en un baño ultrasónico con una temperatura de 35-40°C por un tiempo de 10 minutos, una vez terminado este proceso se retira el xileno y, se repite para la acetona y el propanol, finalmente se enjuaga el material en agua desionizada y se seca con gas de nitrógeno de alta pureza. La fuente del material no requirió de ningún tipo de limpieza.

2.2.2 Depósito de la capa nanoestructurada de Zinc

El proceso de depósito de zinc se realizó a 350°C con diferentes tiempos para el depósito, el primero fue de 5 minutos y el segundo de 25 minutos, el proceso se llevó a cabo en vacío (presión aproximada de 8×10^{-3} torr) empleando una bomba mecánica. Para poder alcanzar la temperatura deseada de 350 °C en el calefactor de grafito fue necesaria una corriente de 32 Amperios y, una vez alcanzada la temperatura se inicia el proceso de depósito. Al final del proceso se obtienen capas nanoestructuradas de zinc que presentan un color gris opaco (las micrografías se presentan en el capítulo 3).

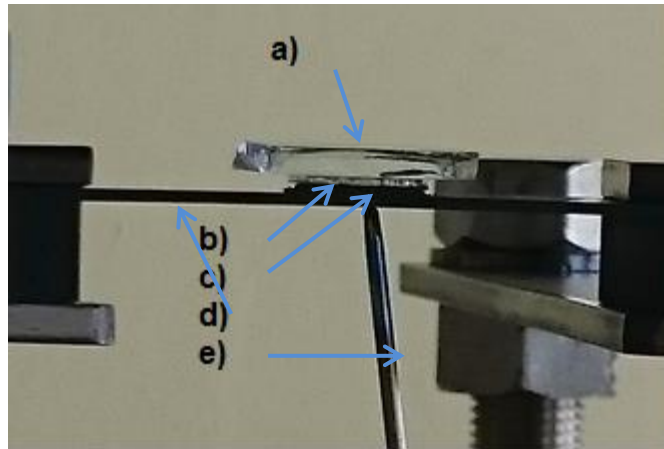


Figura 2.2 Arreglo experimental de los elementos empleados en la síntesis de las películas nanoestructuradas de Zn: a) sustrato FTO, b) anillo espaciador de cuarzo, c) Fuente de Zn, d) Calefactor de grafito e) Termopar.

Como ya se mencionó anteriormente, en este primer paso se obtuvieron capas nanoestructuradas de zinc, para poder obtener el óxido de zinc fue necesario realizar un tratamiento de oxidación térmica en aire, este segundo paso se llevó a cabo a diferentes temperaturas como se explica en la siguiente sección.

2.2.3 Proceso de oxidación en aire para la obtención de capas nanoestructuradas de ZnO

El proceso de la oxidación térmica se realizó en un horno tubular a las temperaturas de 400, 425 y 450°C, el horno se calentó por medio de una resistencia y las paredes están recubiertas con una capa de oro a modo de confinar la radiación infrarroja hacia la zona plana del horno, de esta forma se disminuye la pérdida de calor.

Las capas de zinc se introdujeron en un tubo de cuarzo que, posteriormente fue introducido en el horno el cual, debe precalentarse hasta la temperatura de oxidación (400, 425 y 450°C), una vez alcanzada esta temperatura las

muestras fueron introducidas iniciando el proceso de oxidación, el cual tuvo una duración de una hora para todas las muestras.

A diferencia del sistema CSVT/CSS donde solo se puede obtener un solo depósito del material por proceso, el horno que se utilizó permite recocer varias muestras en una sola corrida, esto debido a su diseño que tiene una temperatura homogénea en la zona plana simplificando y reduciendo el tiempo del proceso.

Una vez terminado el tratamiento térmico, las muestras presentan un color blanco característico del ZnO como se aprecia en la figura 2.3.

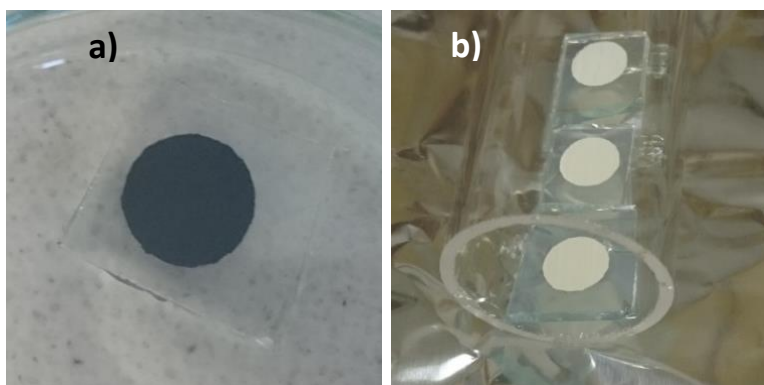


Figura 2.3 Imágenes de las películas a) antes y después b) del tratamiento térmico.

2.3 Técnicas de caracterización

2.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En la microscopia electrónica de barrido un haz de electrones enfocado es empleado para reunir una variedad de información, el haz de electrones primarios se emite termiónicamente, estos electrones son creados ya sea por un campo mediante un filamento (W o LaB6) o por un cañón de emisión de campo, posteriormente son acelerados con alta energía hacia la muestra por un campo eléctrico, esta energía se encuentra en un rango de 1-

30 KeV, una serie de lentes electromagnéticas son empleadas para enfocar el haz sobre el área de interés llegando a diámetros menores de un 1 nm, una bobina de escaneo cuenta el movimiento lateral del haz de electrones a través de la muestra y permite la formación de imágenes SEM.

Al interactuar con el material los electrones primarios se desaceleran y pierden su energía transfiriéndola inelásticamente a otros electrones en la red cristalina del material. Debido a los eventos de dispersión continua el haz primario se extiende con diferentes energías según el origen de la fuente.

Los tipos de señales producidas cuando el haz incide en la superficie de la muestra incluyen los electrones secundarios, Auger, rayos X característicos y fotones de varias energías. En general existen dos métodos fundamentales para la adquisición de datos en el SEM, estas señales se obtienen a partir de volúmenes de emisión específicos dentro de las muestras que determinan la topografía superficial, cristalografía, composición entre otras [7,22].

Se puede emplear esta técnica para diversos propósitos:

- Estudios topográficos
- Análisis de microestructura
- Análisis elemental si el equipo cuenta con el detector apropiado
- Composición química
- Mapeo elemental

2.3.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos es una técnica versátil no destructiva usada para análisis cualitativos y cuantitativos de materiales cristalinos, se pueden determinar defectos cristalinos estructurales de un material incluyendo las constantes de red, identificación de materiales desconocidos, orientaciones de estructuras mono y policristalinas, estrés de la muestra, textura, etc. Esta

técnica requiere una pequeña preparación de la muestra y puede dar información estructural y superficial del semiconductor aunque no es capaz de identificar impurezas [7, 22].

Un haz monocromático con una longitud de onda del mismo orden que la distancia atómica del material incide sobre este y los rayos X se dispersan en todas las direcciones.

Considerando un arreglo cristalino perfecto para difractar una longitud de onda (λ) monocromática de rayos X de una red espaciada de planos (d)

Los rayos X inciden sobre la muestra con un ángulo θ , el haz primario es absorbido o transmitido a través de la muestra y únicamente el haz difractado es registrado. El haz difractado emerge como el doble del ángulo de Bragg (θ_B)

$$\theta_B = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d}\right) \dots \dots \dots (2.1)$$

A este fenómeno se le conoce como difracción. Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg la cual describe las condiciones de interferencia de los rayos X difractados de los planos atómicos de un cristal.

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \dots \dots \dots (2.2)$$

Donde θ es la mitad del ángulo del haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X (CuK α $\lambda=1.5406$ Å), n es el orden de la difracción, d_{hkl} es la distancia interplanar que causa la interferencia constructiva del haz, este se encuentra relacionado a los índices de Miller (hkl) y la dimensión de las celdas unitarias, por lo tanto, la dirección de difracción está determinada por la estructura y el tamaño de la celda unitaria

El difractómetro de rayos X consiste en una unidad básica de difracción, un goniómetro, un contador y un panel de circuito electrónico y un grabador automático. El detector en el difractómetro registra los ángulos 2θ en los cuales se difracta el haz, dando un patrón característico de difracción [21].

La determinación de los parámetros de red para la estructura de tipo wurtzita requiere de la distancia interplanar de (hkl) que está relacionada a las constantes de red a y c por los índices de Miller hkl [22]:

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+k^2+hk}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \dots\dots\dots (2.3.)$$

2.3.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica para estudiar los modos de vibración, rotacionales y otros modos de baja frecuencia en un sistema y poder determinar estructuras y fases secundarias, la técnica es capaz de detectar especies orgánicas e inorgánicas y medir la cristalinidad de los sólidos, lo que la convierte en una técnica altamente utilizada para el estudio de los semiconductores [7].

La técnica está basada en el efecto Raman reportado en 1928. Si el fotón incidente cede parte de su energía a la red en forma de un fonón (fonón de emisión) emerge un fotón de menor energía. Esta conversión a una frecuencia menor es conocida como dispersión de Stokes que es el que se suele medir, cuenta con la ventaja de que el láser puede ser enfocado en un área específica de la muestra.

Durante las mediciones de espectroscopia Raman un rayo láser incide sobre la muestra. La mayor parte de la luz dispersada tiene la misma frecuencia que la luz incidente, solo una pequeña fracción presenta un cambio de frecuencia resultado de la interacción de luz con la materia. La luz que

mantiene la misma frecuencia que la luz incidente se le conoce como dispersión Rayleigh (dispersión elástica) esta no proporciona información de la composición de la muestra.

La señal débil dispersada pasa a través de un doble monocromador para rechazar la dispersión de la luz Rayleigh y así las longitudes de onda Raman (dispersión inelástica) pueden ser detectadas por un fotodetector. La dispersión Raman representa características de naturaleza física y química de la muestra. Utilizando láseres con diferentes longitudes de onda y diferentes profundidades de absorción es posible perfilar la muestra a cierta profundidad. Esta técnica es no destructiva y no se requiere poner contactos metálicos a las muestras.

Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente con un equipo Horiba modelo Jobin Yvon HR800, como fuente de excitación se usó un láser He-Ne con una longitud de onda de 632.8 nm.

2.3.4 Fotoluminiscencia

En un sistema típico de Fotoluminiscencia (PL) una muestra de semiconductor es excitada ópticamente por una fuente de luz que proporciona los fotones con una energía mayor que la energía de banda prohibida. Una vez que los fotones incidentes son absorbidos se crean pares electrón-hueco [2]. Después de un periodo corto los electrones se recombinaran con los huecos y emitirán fotones y la luminiscencia emergerá de la muestra. La energía de los fotones emitidos refleja la energía de los portadores en la muestra [22].

El espectro de fotoluminiscencia es adquirido de la siguiente manera:

La luminiscencia emitida se colecta y la intensidad es adquirida como una función de la energía de los fotones emitidos. En una medición de este tipo la

energía de excitación se mantiene fija mientras se escanea la energía del fotón, la cual es característica del proceso de recombinación radiativa. La técnica de fotoluminiscencia es una herramienta de caracterización de materiales semiconductores para el análisis de defectos discretos y niveles energéticos introducidos por impurezas dentro del semiconductor [22].

Idealmente los semiconductores libres de defectos son sistemas cuánticos de muchos cuerpos (interacciones de las partículas a nivel microscópico) donde las interacciones de los portadores de carga y las vibraciones reticulares deben ser consideradas además del acoplamiento luz-materia. En general las propiedades de fotoluminiscencia también son extremadamente sensibles a los campos eléctricos internos y al entorno dieléctrico que imponen otros grados de complejidad para la identificación de las señales radiativas [2].

Es un método poderoso y relativamente fácil y extensamente usado para caracterizar semiconductores por las siguientes razones [22]:

- Es una técnica no destructiva ya que está basada en un proceso meramente óptico
- No se requiere una preparación de la muestra
- Es altamente sensible a los niveles de impurezas

2.3.5 Técnicas ópticas de caracterización transmitancia y reflectancia difusa

La espectroscopia óptica se basa principalmente en la absorción o emisión de la radiación electromagnética. Esta técnica permite analizar cuantitativa o cualitativamente el material.

La transmitancia y la absorbancia son los parámetros que la constituyen esta técnica espectroscópica, la transmitancia se define como la relación de la intensidad de la luz transmitida con respecto a la intensidad de la luz

incidente y la absorción como aquella que mide la energía que absorbe la muestra.

Durante las mediciones de transmisión la luz incide sobre la muestra y es medida como una función de la longitud de onda. La muestra es caracterizada por el coeficiente de reflexión R, el coeficiente de absorción α , el índice de refracción complejo ($n_1 - jk_1$) y el espesor d.

La luz de incidencia con una intensidad I_i . El coeficiente de absorción está relacionado con el coeficiente de extinción k_1 por $\alpha = 4\pi k_1 / \lambda$

La luz transmitida I_T se puede medir de forma absoluta o se puede formar la proporción de luz transmitida a luz incidente.

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 + R^2 e^{-2\alpha d} - 2R e^{-\alpha d} \cos(\phi)} \dots \dots \dots (2.4)$$

Donde $\phi = 4\pi n_1 d / \lambda$ y la reflectancia R están dadas por:

$$R = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \dots \dots \dots (2.5)$$

En la interacción entre un haz de fotones y un material semiconductor puede tener lugar una absorción total o parcial de la energía del haz por parte del material.

En dicho fenómeno un fotón transfiere su energía a un electrón, provocando su excitación desde un determinado nivel de energía a uno de energía superior.

La absorción óptica en un semiconductor puede ser debida a varios tipos de transiciones, como por ejemplo transiciones banda a banda, transiciones entre niveles localizados y bandas o a la formación de excitones. De esta

manera, si se analiza la gráfica de la absorción en función de la energía obtenida a partir de la transmitancia óptica se puede obtener una gran cantidad de información sobre las propiedades del semiconductor y sobre su estructura electrónica.

Transmitancia y Absorbancia

Al incidir un haz de luz monocromática de cierta intensidad sobre una muestra semiconductor de cierto espesor d , tras la interacción entre el haz y la muestra parte de la radiación incidente se habrá absorbido en la misma, por lo que en general, la intensidad del haz emergente, I_L será distinta a la incidente I_0 .

El ancho de banda del semiconductor puede ser determinado por la medición del coeficiente de absorción como una función de la energía del fotón. Los fotones con energías mayores que el ancho de banda son absorbidos, sin embargo, la absorción es baja o moderada para energías ($h\nu$) cercanas al ancho de banda prohibido.

Para semiconductores de ancho de banda indirecto se gráfica $\alpha^{1/2}$ contra la energía $h\nu$ (donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia), la intersección en el eje de $h\nu$ da el ancho de banda del semiconductor. A esta gráfica se le conoce como gráfica de Tauc donde, para semiconductores con ancho de banda directo se gráfica α^2 contra $h\nu$.

Reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia estudia la radiación que se refleja en la superficie de una muestra, esta puede ser de dos tipos: especular o difusa, la componente especular esta descrita por las leyes de Fresnel y predomina si el material tiene valores bajos de los coeficientes de absorción para la

longitud de onda incidente cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda, la componente especular contiene poca información sobre la composición por lo que las mediciones se realizan intentando minimizar el efecto de esta componente [26].

La luz que no es reflejada especularmente sino más bien dispersada en muchas direcciones, se denomina reflectancia difusa [59]. La componente difusa de la reflectancia es la base de las medidas cuantitativas. [26].

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son normalmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación con la longitud de onda.

Los objetos que tienen superficies muy brillantes, la luz reflejada especularmente es relativamente más fuerte y la luz difusa es más débil. Para el caso de superficies rugosas con bajo brillo, el componente especular es débil y la luz difusa es más fuerte. La cantidad de reflectancia especular y de reflectancia difusa cambia dependiendo de la superficie del objeto. Sin embargo, la cantidad total de luz reflejada es siempre la misma si los materiales y el color son los mismos [59].

En términos más rigurosos, la reflectancia total de una muestra, es la suma de la reflectancia especular (superficial) más la reflectancia difusa, que es aquella temporalmente absorbida y luego re-emitida por la muestra [26, 59]

Es una técnica altamente usada en los análisis realizados a los semiconductores con actividad fotocatalítica, sirve para analizar sólidos y muestras de polvo fino.

Dependiendo de la naturaleza de la superficie de la muestra, los fenómenos de reflexión de la radiación sobre un material pueden ser especulares, irregulares y en forma de partículas [26].

El primero está regido por las ecuaciones de Fresnel, para el segundo caso que es una superficie irregular se puede considerar la interfaz formada por pequeñas superficies orientadas en todos los ángulos posibles y para el último caso, la muestra conformada por partículas está asociada al fenómeno de reflectancia difusa, la interfaz está formada por varias capas de partículas y la radiación incidente puede atravesar la primera capa y difundir hacia las capas más profundas por medio de reflexiones aleatorias, refracciones y dispersión [26].

La reflectancia difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra, esta es explicada por la teoría de Kullka-Munk.

Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión.

De esta forma, Paul Kubelka y Franz Munk propusieron un sistema de ecuaciones diferenciales, considerando un modelo simple de propagación de la luz, considerando solamente dos flujos difusos, uno incidente (i) y otro en sentido opuesto (j), sumado a esto asumieron que no se producía reflexión especular inicial. La teoría también define un coeficiente de absorción K y un coeficiente de dispersión S.

Siguiendo estas bases dedujeron un sistema de dos ecuaciones diferenciales aplicando una capa de espesor infinitesimal dx. Las ecuaciones que propusieron son las siguientes:

$$-di = -i * (S + K) * dx + j * S * dx \dots \dots \dots (2.6)$$

$$dj = -j * (S + K) * dx + i * S * dx \dots \dots \dots (2.7)$$

Si se resuelve el sistema, se obtiene el resultado más conocido de la teoría K-M: el valor de la reflectancia para una capa de espesor infinito o suficientemente grande, que disminuye el flujo incidente (R_∞), en función de los coeficientes K y S [61].

$$R_\infty(\lambda) = 1 + \frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} - \left[\left(\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} \right)^2 + 2 \left(\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (2.8)$$

Así R_∞ es la reflectancia límite que no cambia al añadir espesor al medio, también denominada reflectancia intrínseca, y a través de su cálculo se puede conocer el valor del cociente K/S a través de la llamada función de Kubelka-Munk:

$$\frac{K}{S} = R_\infty(\lambda) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \dots \dots \dots (2.9)$$

2.3.6 Microscopia Electrónica de Transmisión

Esta técnica fue originalmente usada para obtener imágenes de las muestras a altas magnificaciones, posteriormente se agregaron capacidades analíticas como detectores de pérdida de energía de electrones, fotodetectores y rayos x, ahora la técnica también es conocida como microscopia electrónica de transmisión analítica.

Los microscopios electrónicos de transmisión son en principio, similares a los microscopios ópticos; ambos contienen una serie de lentes para magnificar la muestra. La mayor fuerza del TEM radica en su extremadamente alta resolución aproximadamente 0.08 nm. La razón de esta alta resolución se puede encontrar en la ecuación de resolución, $s=0.61\lambda / NA$. En la microscopia óptica el número de apertura $NA \approx 1$ y $\lambda \approx 500$ nm, dando $s \approx 300$ nm, para la microscopia electrónica NA es aproximadamente 0.01. Las lentes

electromagnéticas son más propensas a las imperfecciones, sin embargo, se alcanzan altas resoluciones debido a la longitud de onda es mucho más corta, de acuerdo con la ecuación:

$$\lambda_e = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2qmV}} = \frac{1.22}{\sqrt{V}} [nm] \dots \dots \dots (2.10)$$

Se obtienen $\lambda_e \approx 0.004$ nm para voltajes de aceleración con valores de 100 kV, obteniendo así una resolución $s \approx 0.25$ nm y mucho mayores magnificaciones que un microscopio óptico.

Los electrones provenientes del cañón de electrones son acelerados a altos voltajes típicamente 100 a 400 kV y enfocados hacia la muestra por medio de lentes condensadoras. La muestra es colocada sobre una rejilla de cobre de unos pocos mm^2 y el haz estático incidente tiene un diámetro de unas pocas micras. La muestra debe ser lo suficientemente delgada (decenas o centenas de nm) para ser transparente a los electrones [24].

Capítulo 3

Análisis y resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones que se realizaron a las películas nanoestructuradas de zinc depositadas por el método CSS y su transformación a película nanoestructurada de óxido de zinc mediante la oxidación térmica en aire. Las caracterizaciones morfológicas, estructurales y ópticas se realizaron mediante Microscopia Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos X, Espectroscopia Raman, Fotoluminiscencia, Transmitancia Óptica y Microscopia Electrónica de Transmisión.

3.1 Caracterización morfológica mediante SEM

Inicialmente, se obtuvieron capas nanoestructuradas de zinc mediante la técnica CSS utilizando dos tiempos de depósito 5 y 25 minutos, fijando la temperatura a 350°C (descrita en el capítulo 2), la figura 3.1.1 muestra las micrográficas de las películas de zinc depositadas por CSS. Posteriormente, las muestras fueron convertidas a capas nanoestructuradas de ZnO mediante una simple oxidación térmica a presión atmosférica utilizando tres temperaturas y tiempo fijo de una hora.

En las tablas 3.1 y 3.2 se presentan las micrográficas a diferentes magnificaciones adquiridas mediante Microscopia Electrónica de Barrido. Ambas tablas presentan imágenes de las muestras recocidas en aire a las temperaturas de 400, 425 y 450°C por un tiempo de una hora, para las capas nanoestructuradas de zinc obtenidas por CSS a 5 y 25 minutos respectivamente.

Es importante mencionar que el tratamiento térmico al que se sometió las capas nanoestructuradas de zinc, no modificó significativamente la morfología después del proceso de oxidación, salvo las muestras de zinc que fueron depositadas a 25 minutos con una temperatura de oxidación de 425°C, en donde se observó la formación de nuevas estructuras de menores dimensiones que emergen de la superficie del material nanoestructurado inicial.

Como se puede observar en las imágenes de SEM a diferentes magnificaciones, las seis son porosas, las películas están conformadas por una red densa de nanoestructuras cuasi esféricas y alargadas, estas estructuras conforman estructuras unidimensionales curvadas y entrelazadas, esta característica se puede observar de mejor manera en las imágenes de FESEM.

Las características importantes que se buscan en las celdas solares sensibilizadas por tinta es precisamente que el óxido semiconductor (siendo el TiO_2 el más empleado) sea poroso y de gran área superficial, para que una mayor cantidad de tinta pueda impregnar al óxido semiconductor, por lo que los resultados mostrados en esta sección permiten afirmar que morfológicamente las películas nanoestructuradas de ZnO cumplen con este requisito para emplearse como la capa transportadora de electrones ser aplicadas en las celdas solares sensibilizadas por tinta [25].

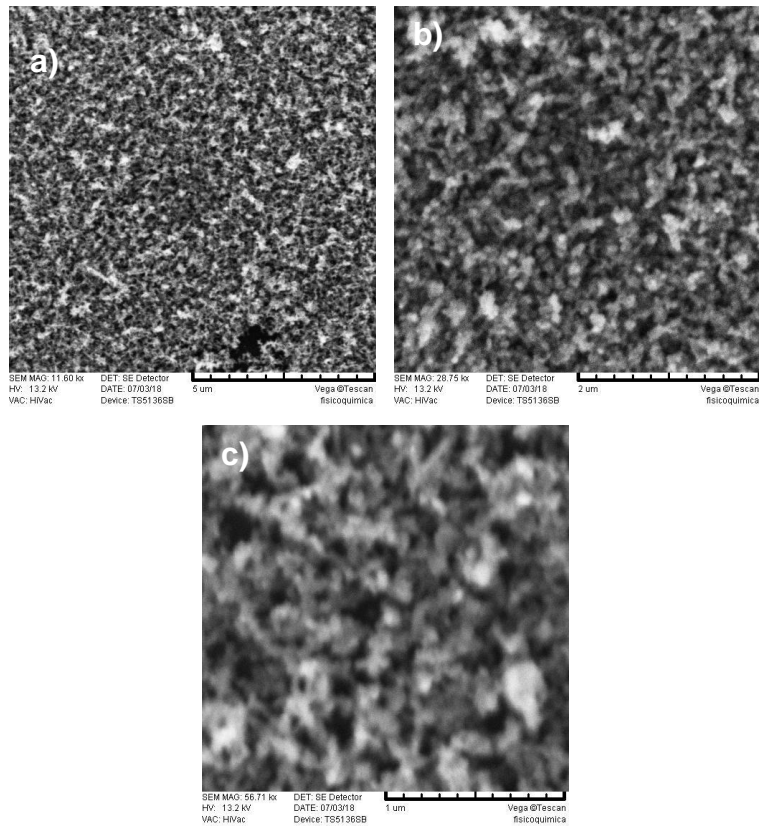


Figura 3.1.1 Micrografías de las películas nanoestructuradas de Zn depositadas por la técnica de CSS. a) x11600, b)x28750, c) x56710

Temp./Magnificación	X1000	X5000	X10000	X25000	X50000	100000X
400°C						
425°C						
450°C						

Tabla 3.1 Micrográficas de SEM de las muestras depositadas por CSS con un tiempo de 5 minutos y tratamiento térmico de oxidación a diferentes temperaturas.

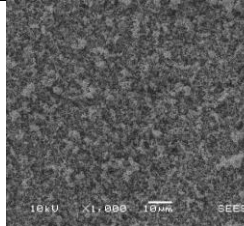
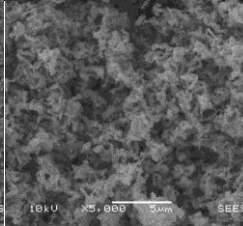
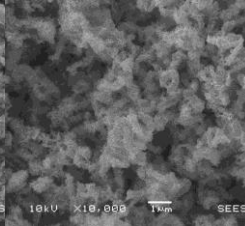
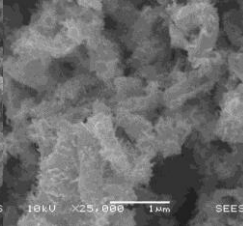
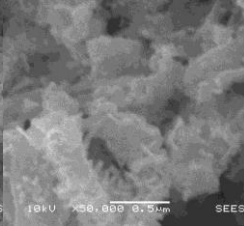
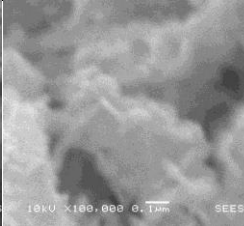
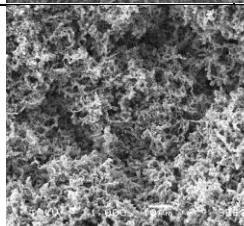
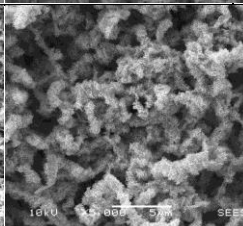
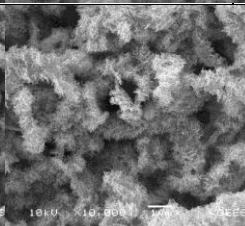
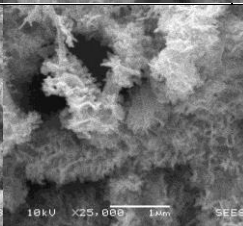
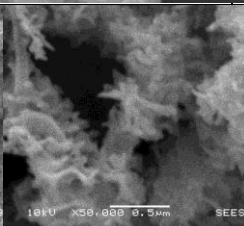

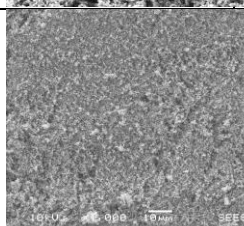
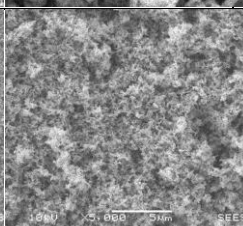
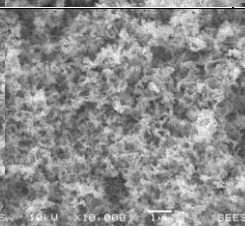
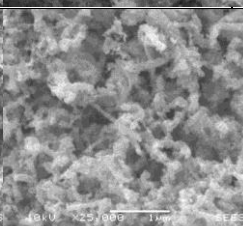
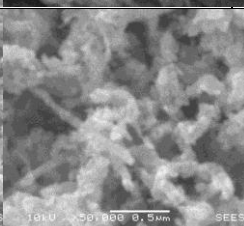
Temperatura / 25 min	X1000	X5000	X10000	X25000	X50000	X100000
400						
425						
450						

Tabla 3.2 Micrográficas de SEM de las muestras depositadas por CSVT con un tiempo de 25 minutos y tratamiento térmico de oxidación a diferentes temperaturas.

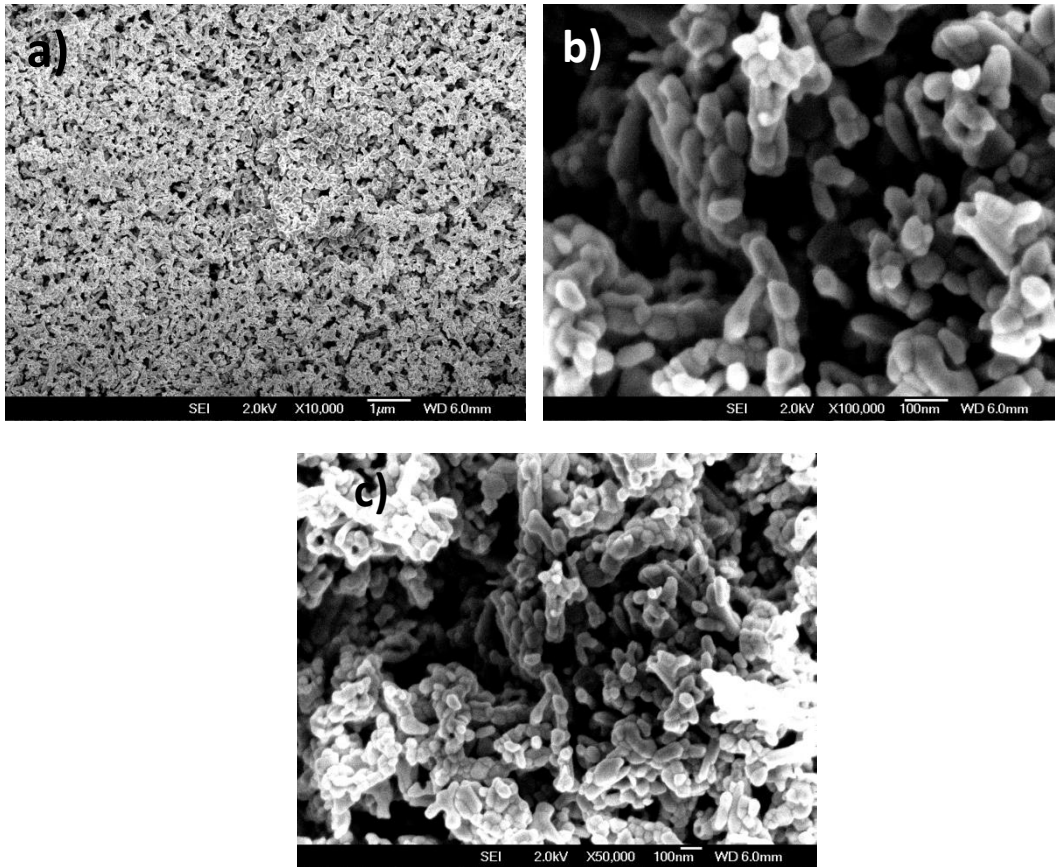


Figura 3.1.2 Imágenes de FESEM de la película nanoestructurada de ZnO con un tiempo de depósito de 5 minutos y 450°C de oxidación a) X10000, b)X50000 y c)X100000 magnificaciones.

3.2 Resultados de la caracterización Estructural por Difracción de Rayos X

Se presentan los resultados de difracción de rayos X de las muestras oxidadas a 400, 425 y 450°C por una hora, para las dos condiciones de depósito planteados en este trabajo.

La identificación de los picos experimentales se realizó a partir del patrón de polvos, correspondiendo a la ficha 36-1451 que pertenece al óxido de zinc con fase cristalina hexagonal (figura 3.2.1).

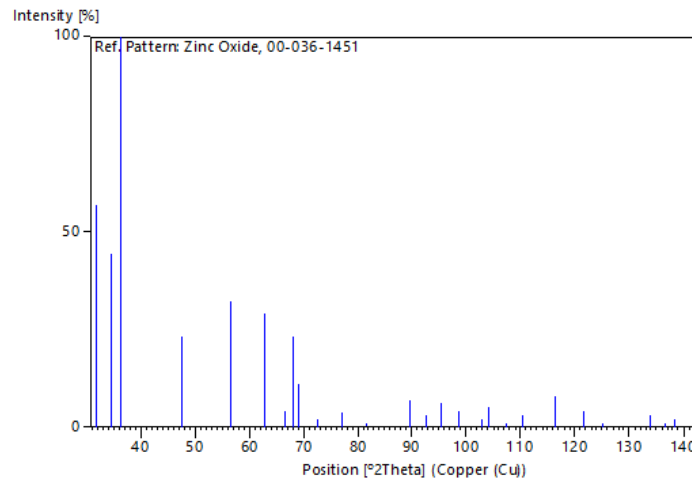


Figura 3.2.1. Patrón de difracción de la ficha JCPDS 36-1451 correspondiente al óxido de zinc con fase wurtzita.

Los espectros de difracción se presentan en las figuras 3.2.2 y 3.2.3, las mediciones experimentales presentan varios picos los cuales fueron identificados satisfactoriamente con el patrón de polvos y con el sustrato que pertenece al FTO, no se encontraron picos asociados a algún otro elemento o fase, por lo que se asume una completa conversión del zinc a óxido de zinc después del tratamiento térmico.

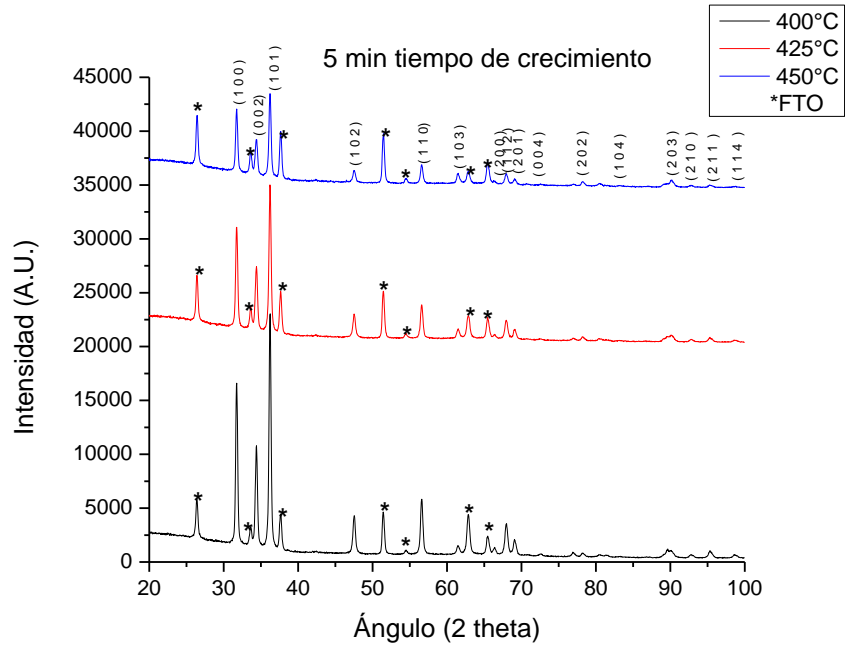


Figura 3.2.2 Patrón de difracción experimental para las muestras de ZnO crecidas con un tiempo de depósito de 5 minutos con diferentes temperaturas de recocido.

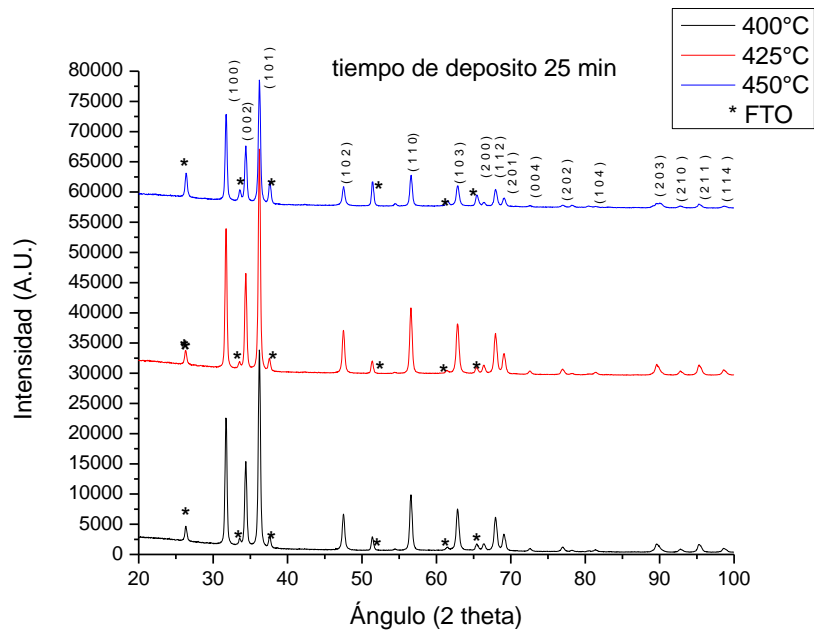


Figura 3.2.3 Patrón de difracción experimental para las muestras de ZnO crecidas con un tiempo de depósito de 25 minutos con diferentes temperaturas de recocido.

En los espectros experimentales se observa la presencia de prácticamente todas las direcciones de crecimiento características del patrón de polvos, lo que permite afirmar la naturaleza policristalina de las muestras. Los picos experimentales presentan alta intensidad y un ancho medio a altura máxima relativamente pequeño lo que denota una alta cristalinidad del material nanoestructurado. Las muestras depositadas con un tiempo de 5 minutos presentan una disminución en la intensidad de los picos conforme se incrementa la temperatura del recocido, además, son de menor intensidad relativa en comparación con las muestras crecidas con un tiempo de 25 minutos. Para este último caso las señales de mayor intensidad las presenta la muestra que fue oxidada a 425°C. Estas variaciones en la intensidad se asume que se deben a la diferencia de espesores de las muestras obtenidas.

Debido a que las muestras presentan naturaleza policristalina se procedió a determinar otra característica estructural importante concerniente a la dirección preferencial de crecimiento, mediante el cálculo de los coeficientes de textura los cuales se calcularon empleando la siguiente ecuación:

$$C_T(hkl) = \frac{P(hkl)}{P_0(hkl)} \dots \dots \dots (3.1)$$

Donde $C_T(hkl)$ es el coeficiente dependiente de la orientación (hkl).

$P(hkl) = I(hkl)/\Sigma I(hkl)$ ($I(hkl)$ es la intensidad del pico (hkl) y $\Sigma I(hkl)$ es la suma de las intensidades de todos los picos de la muestra difractada).

$P_0(hkl) = I_0(hkl)/\Sigma I_0(hkl)$ ($I_0(hkl)$ es la intensidad de pico y $\Sigma I_0(hkl)$ es la suma de todas las intensidades de los picos en la ficha JCPDS de referencia).

En las tablas 3.3 y 3.4 se presentan los valores obtenidos de los cálculos para los coeficientes de textura de cada una de las direcciones de crecimiento de las muestras depositadas a 5 y 25 minutos a las diferentes

temperaturas de oxidación. Tabla 3.3 Valores de los coeficientes de textura para las muestras de ZnO con un tiempo de depósito de 5 min y diferentes temperaturas.

Direcciones de crecimiento (5 min)	Coef. Textura 400°C	Coef. Textura 425°C	Coef. Textura 450°C
1 0 0	1.307	1.274	1.340
0 0 2	1.100	1.105	1.096
1 0 1	1.034	0.984	0.906
1 0 2	0.842	0.855	0.859
1 1 0	0.818	0.789	0.780
1 0 3	0.682	0.644	0.663
2 0 0	1.530	1.817	2.581
1 1 2	0.696	0.692	0.725
2 0 1	0.852	0.940	1.091
0 0 4	1.718	2.284	3.662
2 0 2	1.040	1.244	1.774
1 0 4	2.916	4.174	0.000
2 0 3	0.777	0.854	0.000
2 1 0	1.027	1.422	2.030
2 1 1	0.792	0.918	1.047
1 1 4	0.781	0.946	1.277

Tabla 3.4 Valores de los coeficientes de textura para las muestras de ZnO con un tiempo de depósito de 25 min y diferentes temperaturas.

Direcciones de crecimiento 25 min	Coef. Textura 400°C	Coef. Textura 425°C	Coef. Textura 450°C
1 0 0	1.200	1.155	1.311
0 0 2	1.058	1.046	1.139
1 0 1	1.025	1.011	1.015
1 0 2	0.881	0.905	0.799
1 1 0	0.934	0.962	0.851
1 0 3	0.786	0.818	0.657
2 0 0	1.347	1.369	1.537
1 1 2	0.812	0.846	0.705
2 0 1	0.926	0.954	0.865
0 0 4	1.509	1.391	1.821
2 0 2	0.935	0.926	0.969
1 0 4	2.440	2.211	2.926
2 0 3	0.755	0.833	0.786
2 1 0	0.907	0.969	1.106
2 1 1	0.842	0.910	0.782
1 1 4	0.777	0.831	0.787

Los valores obtenidos de los cálculos evidencian que no hay cambios demasiado grandes, la dirección (1 0 4) es la que presenta una ligera tendencia a ser la dirección preferencial de crecimiento ya que presenta el valor más alto, sin embargo, se puede concluir que las muestras son policristalinas.

Otras características estructurales que se determinaron fueron el tamaño de cristal y la microdeformación las cuales están relacionadas con la anchura y forma de los picos. Existen tres factores que determinan la anchura y forma de los picos, estos son el tamaño de cristalito, la microdeformación de la red cristalina de la muestra y los efectos instrumentales debidos al equipo de medición [26].

El ensanchamiento en los picos en un patrón de difracción de Rayos X en una orientación determinada se puede asociar con el refinamiento del grano así como a la deformación asociada con los polvos, es decir, una porción del ensanchamiento es la contribución del tamaño de cristal y la otra contribución está dada por la deformación en la red cristalina.

Es muy común en los trabajos de investigación emplear la ecuación de Debye-Scherrer para estimar el tamaño de cristal en los materiales, sin embargo, esta aproximación resulta ser escasa ya que no toma en cuenta todas las contribuciones en el ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X.

El método gráfico de Williamson-Hall considera ambas contribuciones tanto el tamaño de cristalito como la deformación de la red cristalina en el semi ancho de pico en los espectros de difracción, por lo que es un método más completo [27].

El tamaño de cristalito se calcula con la ecuación de Debye-Scherrer:

$$\beta_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} \dots \dots \dots (3.2)$$

Donde $\beta_{(hkl)}$ es el ancho medio de pico, D es el tamaño de cristal, K es el factor de forma, que para el óxido de zinc tiene un valor de 0.9, λ es la longitud de onda de radiación del cobre (CuK_{α}) con un valor de 1.5418 Å y θ es el ángulo de difracción de los rayos X.

La deformación inducida en los polvos a través de la imperfección y distorsión del cristal se puede calcular mediante:

$$\beta_{(hkl)} = \varepsilon * 4\tan\theta \dots \dots \dots (3.3)$$

De la ecuaciones 3.2 y 3.3 se confirma que el ancho del pico a partir del tamaño de cristal varía $1/\cos\theta$ y la deformación varia como $\tan\theta$.

Suponiendo que las contribuciones de tamaño de cristal y de la deformación para el ensanchamiento del pico son independientes entre ellas y ambas tienen un perfil de Cauchy, la anchura de la línea se puede describir como la suma de las dos ecuaciones:

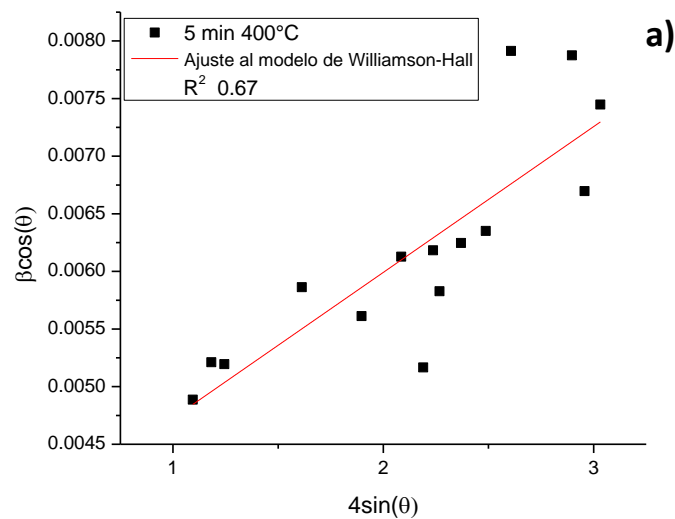
$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \dots \dots \dots (3.4)$$

Reacomodando la ecuación, se obtiene:

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \dots \dots \dots (3.5)$$

La expresión 3.5 es la fórmula de Williamson-Hall, sé gráfica $4\sin\theta$ en el eje de las ordenadas y $\beta_{hkl}\cos\theta$ en el eje de las abscisas, se realiza un ajuste lineal a los datos graficados, de esta forma el valor del tamaño de cristal está estimado por la intersección en el eje “y”, mientras que la deformación se obtiene de la pendiente de la línea de ajuste, este método asume que la deformación es uniforme en todas las direcciones cristalográficas es decir muestras de naturaleza isotrópica.

A continuación se presentan las gráficas del método de Williamson-Hall para determinar el tamaño de cristal y la deformación de las películas nanoestructuradas de ZnO.



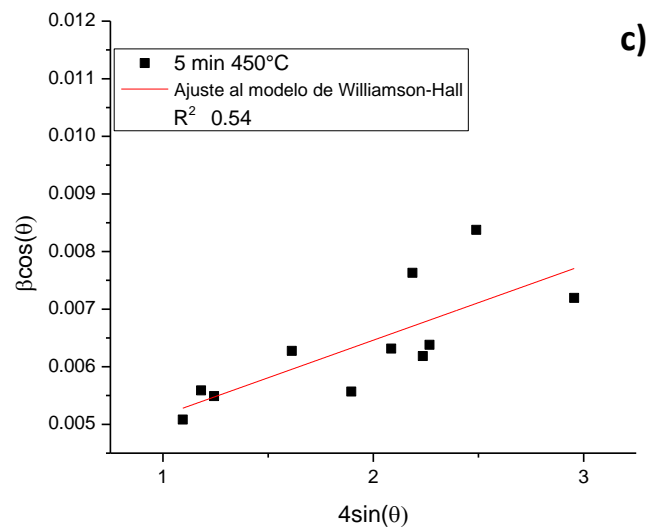
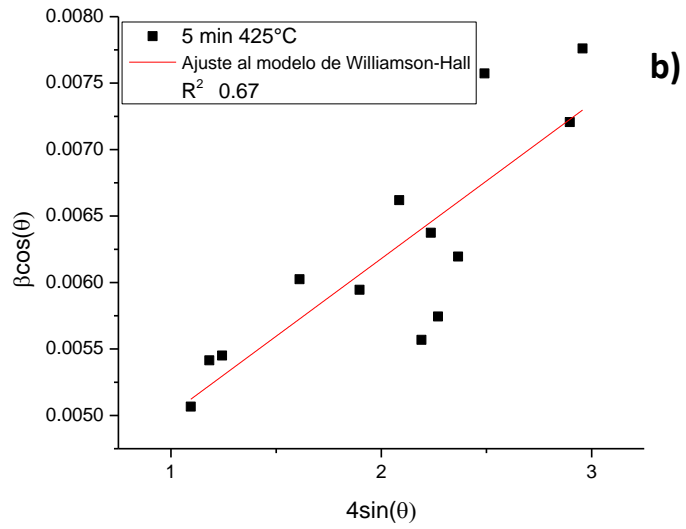
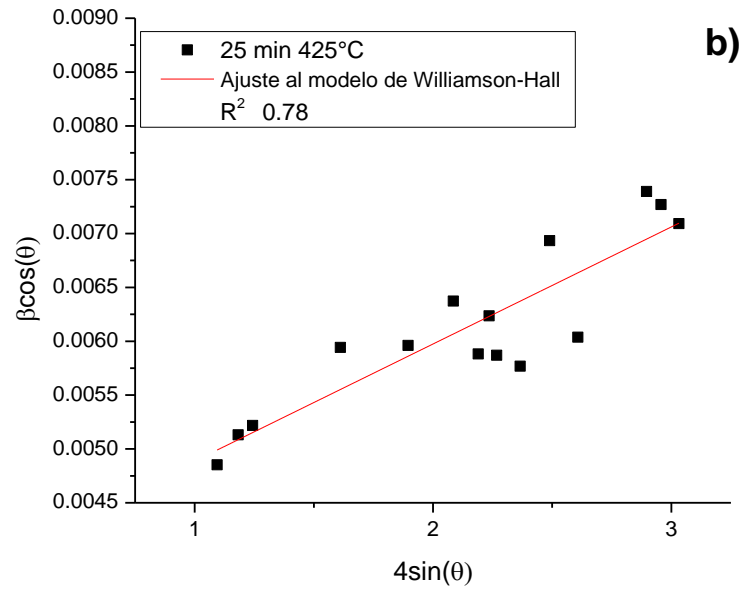
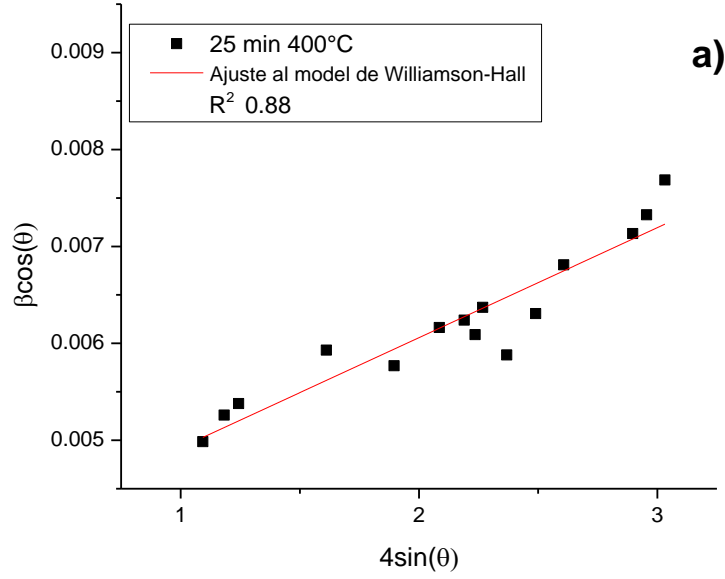


Figura 3.2.3 Se presentan las gráficas con el ajuste realizado al modelo de Williamson-Hall para un tiempo de depósito de 5 min con diferentes temperaturas de recocido a) 400°C, b) 425°C y c) 450°



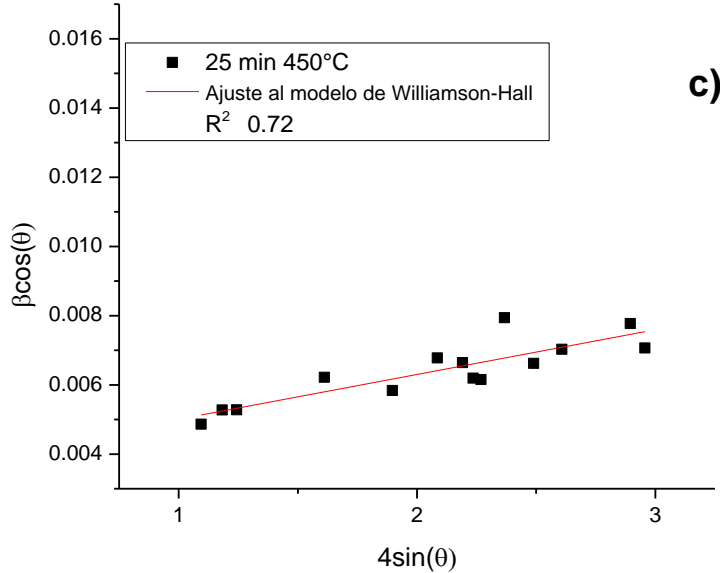


Figura 3.2.4 Graficas con el ajuste realizado al modelo de Williamson-Hall para un tiempo de depósito de 25 min con diferentes temperaturas de recocido a) 400°C, b) 425°C y c) 450°

La estimación de los parámetros de red se hizo mediante la ecuación:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots (3.6)$$

Donde d_{hkl} es la distancia interplanar que se obtiene de la ley de Bragg, mientras que h, k y l son los índices de Miller correspondientes a la dirección de crecimiento, los parámetros reportados para el ZnO de material volumétrico son $a = 3.22 \text{ \AA}$ y $c = 5.2 \text{ \AA}$ [29].

La densidad de dislocaciones representa la cantidad de defectos en la muestra y está definida como la longitud de líneas de dislocación por unidad de volumen [20], se pueden obtener estos valores con los datos de tamaño de cristalito mediante la siguiente ecuación [29]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots \dots \dots (3.7)$$

En la tabla 3.5 se muestran los resultados obtenidos del método de Williamson-Hall para determinar el tamaño de cristal, deformación, los valores de los parámetros de red para todas las muestras y los valores de densidad de dislocaciones.

Tabla 3.5 resultados de tamaño de cristal, deformación y parámetros de red para las películas nanoestructuradas de ZnO.

Tiempo de depósito (minutos)	Temperatura (°C)	Tamaño de Cristal (nm)	Deformación (1X10 ⁻³)	a (Å)	c (Å)	δ (nm ⁻²)
5	400	40.06±0.003	1.27 ± 0.23	3.23	5.27	6.23E-04
5	425	36.09±0.003	1.17 ± 0.23	3.22	5.27	7.68E-04
5	450	36.00±0.002	1.30 ± 0.36	3.23	5.27	7.72E-04
25	400	37.46±0.005	1.13 ± 0.11	3.23	5.27	7.13E-04
25	425	36.47±0.004	1.09 ± 0.15	3.23	5.27	7.52E-04
25	450	37.26±0.003	1.29 ±0.22	3.22	5.27	7.20E-04

Los resultados de los ajustes de los datos experimentales al modelo de Williamson-Hall determinaron los tamaños de cristalito, los cuales se encuentran en un intervalo de 36-40 nm en promedio para todas las condiciones de depósito y recocido. En relación con la deformación, los valores obtenidos correspondieron a valores de 1.17x10⁻³ – 1.30x10⁻³ para las muestras con un tiempo de depósito de 5 minutos, mientras que para las

muestras con un tiempo de 25 minutos los valores de la deformación son de 1.09×10^{-3} – 1.29×10^{-3} .

En este aspecto no se encuentra una correlación entre el tamaño de cristalito y la deformación, sin embargo, el proceso de oxidación en aire a diferentes temperaturas parece tener una contribución en la deformación de la red, al aumentar la temperatura de 400 a 425°C en el proceso de oxidación, disminuye el valor de la deformación, sin embargo, al aumentar la temperatura hasta 450°C, el valor de la deformación incrementa. Siendo así, que las capas nanoestructuradas que se oxidaron a una temperatura de 450°C presentan los valores más altos de deformación, mientras que las muestras oxidadas a una temperatura de 425°C tienen los valores más bajos, de lo anterior podemos concluir que la temperatura óptima de oxidación para obtener valores bajos de deformación se encuentra alrededor de 425°C.

3.3 CARACTERIZACION MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Otra caracterización que se realizó a las películas nanoestructuradas fue la espectroscopia Raman, la cual es una técnica simple en la que la muestra no requiere de ningún tipo de preparación, no es destructiva, proporciona información relevante a cerca de la cristalinidad, la estructura y los defectos tanto en los materiales volumétricos como en los nanoestructurados.

Esta técnica consiste en hacer incidir un láser de cierta longitud de onda sobre el material para el estudio de los modos de vibración, de rotación y otros de baja frecuencia característicos del material en cuestión.

Las mediciones se llevaron a cabo empleando un espectrofotómetro marca Olympus BX41 Horiba Jobin Yvon que tiene un láser de He-Ne con una longitud de onda de 632 nm, perteneciente al rojo.

Para el caso del ZnO que presenta una estructura hexagonal (wurtzita) perteneciente al grupo espacial C_{6v}^4 y que de acuerdo con la teoría de grupos, existen nueve modos de vibración asociados a los fonones ópticos en el punto Γ de la zona de Brillouin [31, 32]:

$$\Gamma_{optical} = A_1(IR, R) + 2B_1 + E_1(IR, R) + 2E_2(R).....(3.8)$$

De estos modos ópticos el A_1 y el E_1 son los modos polares activos en el espectro infrarrojo y en Raman, mientras que los modos B_1 son inactivos en el infrarrojo y en Raman (modos silenciosos). El modo E_2 se divide en E_2 (low) y E_2 (high) que son no polares y solo son activos en el espectro Raman. Además, los modos A_1 y E_1 se pueden dividir en fonones transversales ópticos (TO) y longitudinales ópticos (LO). Las frecuencias correspondientes a los modos ópticos fundamentales del ZnO son [31, 32]:

$$E_2 \text{ (low)} = 100 \text{ cm}^{-1}, E_2 \text{ (low)}(TA) = 208 \text{ cm}^{-1}, E_2 \text{ (high)} - E_2 \text{ (low)} = 339 \text{ cm}^{-1}, \\ E_2 \text{ (high)} = 437 \text{ cm}^{-1}, E_1(LO) = 584 \text{ cm}^{-1}, A_1(TO) = 388 \text{ cm}^{-1} \text{ y } 2A_1(LO), \\ 2E_1(LO) = 1050 - 1200 \text{ cm}^{-1}.$$

De acuerdo con la literatura se pueden observar ciertos modos dependiendo de cómo se encuentre orientada la muestra con respecto a la luz incidente, esto de acuerdo con la notación de Porto que indica la configuración experimental de la dispersión Raman.

Esta notación expresa la orientación del cristal con respecto a la polarización del láser en las direcciones de excitación y de análisis de acuerdo con la siguiente expresión:

$$K_i(E_i E_s)K_s$$

Donde K_i es la dirección de propagación de la luz incidente, E_i es la dirección de la polarización de la luz incidente, E_s es al dirección de la polarización de la luz dispersada y K_s es la dirección de propagación de la luz dispersada.

Para este estudio la configuración empleada fue la $Z(XX)\bar{Z}$ (figura 3.3.1), localizando dos señales, la primera a 99 cm^{-1} y la segunda a 437 cm^{-1} , las cuales están asociadas a los modos E_2 que son características de esta configuración.

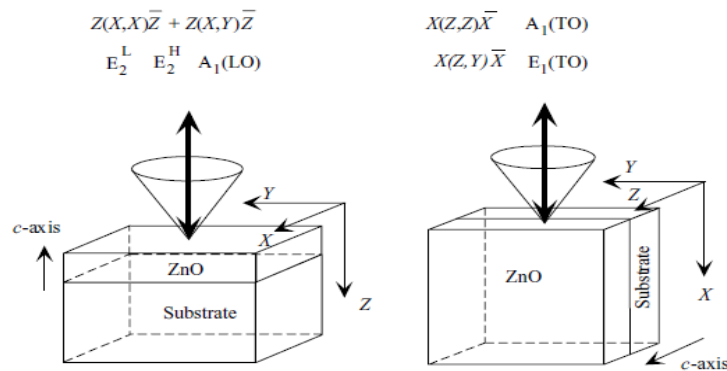


Figura 3.3.1 Representación esquemática de dos configuraciones Raman mostrando las direcciones de los haces incidente y dispersada en la geometría de retrodispersión [23].

Los modos E_2 (bajo) y E_2 (alto) presentan un sub plano rígido y otro que oscila en sí mismo, de esta forma, el número de onda bajo asociado al E_2 (low) involucra principalmente la vibración del subplano de Zn (elemento pesado) mientras que el número de onda alto E_2 (high) esta principalmente asociado con la vibración del sub plano de O (elemento ligero) [28].

El pico a 437 cm^{-1} es característico de la fase hexagonal, por otro lado, el pico que se localiza a 582 cm^{-1} es atribuido al modo E_1 (LO). Éste último generalmente se piensa que está relacionado con defectos estructurales (vacancias de oxígeno, zinc intersticial, portadores libres, etc.) en el ZnO. La presencia intensa del modo E_2 (high) y la supresión del modo E_1 (LO) en el

espectro Raman indica que las nanoestructuras de ZnO obtenidas en este trabajo son altamente cristalinas con la fase hexagonal y que la densidad de defectos superficiales es mínima [8,31, 34].

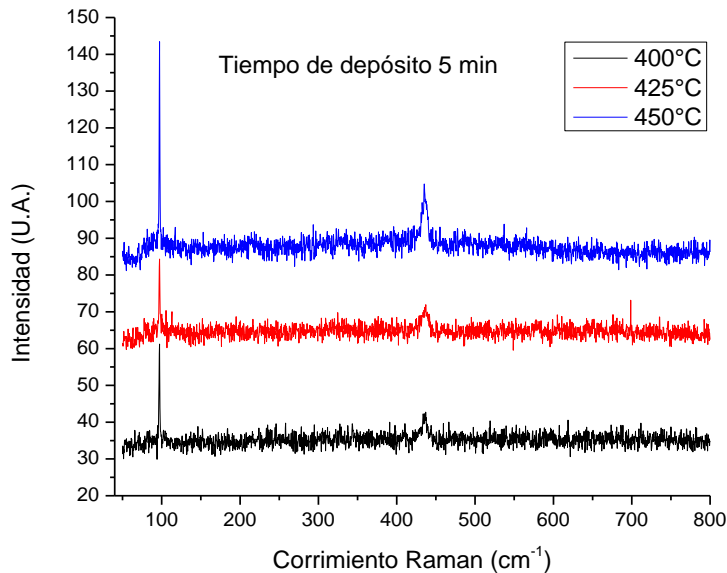


Figura 3.3.1 Espectros de Raman de las capas nanoestructuradas de ZnO obtenidas a las diferentes temperaturas de recocido.

La figura 3.3.1 muestra los espectros de Raman para las muestras depositadas durante 5 minutos por CSS y oxidadas en las condiciones establecidas en este trabajo. Los tres espectros presentan picos abruptos y estrechos localizados en 97.17 cm^{-1} de corrimiento Raman, los cuales están asociados al modo E_2 (low) de acuerdo con los resultados reportados en la literatura. Del resultado anterior se puede concluir que la oxidación térmica no tiene influencia significativa para este modo de vibración.

En contraste, el segundo pico intenso asignado al modo E_2 (high) presenta pequeñas variaciones en su posición en función de la temperatura recocido, es decir, las posiciones de los picos para las muestras recocidas a 400 y 425°C corresponden a 436.95 cm^{-1} , mientras que la muestra recocida a

450°C corresponde a 435.04 cm^{-1} . Lo anterior indica que a medida que se incrementa la temperatura de oxidación, el modo E_2 (high) tiende a recorrerse hacia el azul.

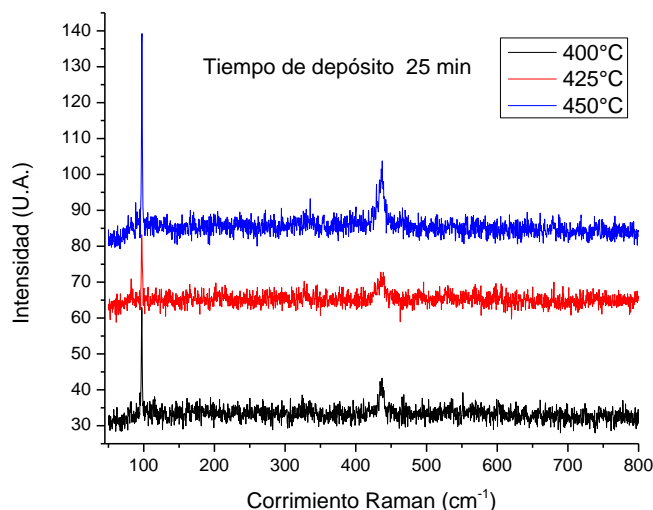


Figura 3.3.2 Espectros de Raman de las capas nanoestructuradas de ZnO obtenidas a las diferentes temperaturas de recocido.

La figura 3.3.2 muestra los espectros de Raman para las muestras depositadas a 25 minutos y recocidas a las mismas temperaturas que caso el precedente. El primer pico asociado a E_2 (low) se encuentra en 97.17 cm^{-1} para las muestras oxidadas a 400 y 425 °C y la posición del segundo pico de la muestra oxidada a 450°C se encuentra a 97.49 cm^{-1} . En relación con el modo E_2 (high), las posiciones de los picos se sitúan en 436.95 cm^{-1} , 435.95 cm^{-1} y 437.27 cm^{-1} para las muestras recocidas a 400, 425 y 450°C, respectivamente.

Se determinaron los anchos medio de los modos E_2 (low) y E_2 (high) a partir de los espectros de Raman para las dos series de muestras y se presentan en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Valores de los anchos medio de pico (FWHM) de los modos E_2 (low) y E_2 (high) de las muestras depositadas a 5 y 25 minutos para cada temperatura de oxidación.

Temperatura oxidación (°C)	Tiempo de depósito 5 min.		Tiempo de depósito 25 min.	
	E_2 (low)	E_2 (high)	E_2 (low)	E_2 (high)
	FWHM (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)
400	1.28	6.58	1.24	11.028
425	1.35	17.8	1.79	10.65
450	1.089	12.98	1.19	8.01

El valor de ancho medio de pico (FWHM) asociado al modo de vibración E_2 (low), presenta un máximo a la temperatura de oxidación de 425°C y un valor mínimo a 450°C para las dos series de muestras. Esta última situación indica que las mejores propiedades estructurales de este material nanoestructurado se obtienen a la temperatura de 450°C.

Analizando ahora el valor de ancho medio de pico asociado con el modo de vibración óptico E_2 (high) en las muestras con un tiempo de depósito de 5 minutos, el máximo también se presenta a 425°C y el mínimo a 450°C, mientras que para las muestras con tiempo de 25 minutos en el depósito el valor de ancho medio disminuye conforme incrementa la temperatura lo que indica una mejora en la calidad cristalina del material nanoestructurado [57].

En consecuencia, estos resultados nos permiten inferir que los modos E_2 (low) y E_2 (high) estrechos confirman que el material nanoestructurado

obtenido es de alta calidad cristalina y que pertenece a la fase wurtzita del ZnO, esto en concordancia con los resultados de difracción de rayos X [35].

En suma, se puede concluir que los estudios realizados por espectroscopia Raman permitieron identificar que el material es altamente cristalino y pertenece a la estructura hexagonal con grupo espacial C_{6v}^4 , identificando los modos de vibración E_2 (low) y E_2 (high) que son activos en los espectros Raman. Ambos modos presentan un ancho medio de pico estrechos, si bien es cierto que en la literatura no se ha reportado gran información sobre el pico a 99 cm^{-1} correspondiente al modo E_2 (low) en el espectro Raman, al tener un ancho medio de pico muy estrecho se puede asumir que puede estar relacionado con la cristalinidad. Finalmente, se remarca que la no presencia del modo E_1 (LO) en los espectros de Raman, del cual se asume que está relacionado con los defectos estructurales como vacancias de oxígeno, la cantidad de defectos asociados con las vacancias de oxígeno en las muestras de este trabajo es mínima.

3.4 Caracterización Óptica empleando Transmitancia y Reflectancia Difusa

Las propiedades ópticas de las películas nanoestructuradas de ZnO se estudiaron por espectroscopia de transmitancia UV-Vis, los análisis fueron realizados en el rango de 300 a 900 nm de longitud de onda. En las gráficas 3.5.1 y 3.5.2 se presentan los espectros de las seis muestras, el porcentaje de transmitancia en el rango del visible es menor del 20% para las seis películas. Generalmente las películas delgadas de ZnO presentan un porcentaje de transmitancia en el visible alrededor del 80%.

Se utilizaron los gráficos de T_{auc} para determinar el ancho de banda prohibido del material valiéndose de los espectros de transmitancia, los valores obtenidos se encuentran entre 3.6 y 3.8 eV, estos valores se alejan del valor reportado para el ZnO puro.

De acuerdo con los resultados obtenidos por Microscopia Electrónica de Barrido, las películas obtenidas son porosas, esta característica morfológica afecta las mediciones de transmitancia en las películas ya que las contribuciones de reflexión y absorción se vuelven más importantes.

La Reflectancia difusa es una técnica alternativa que permite estudiar las características ópticas de películas que presentan porosidad, mediante el método de Kubelka-Munk que tiene en consideración las contribuciones de la reflexión y la absorción se puede determinar el valor de ancho de banda prohibido aproximando la función de Kubelka-Munk al valor del coeficiente de extinción α en la teoría de Lambert-Beer.

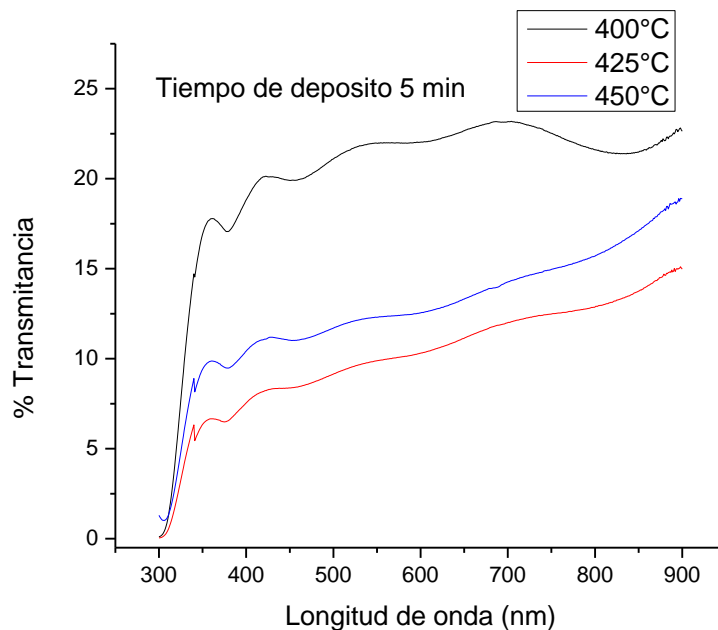


Figura 3.5.1 Espectros de transmitancia de las películas nanoestructuradas de ZnO depositadas durante 5 minutos a diferentes temperaturas de oxidación.

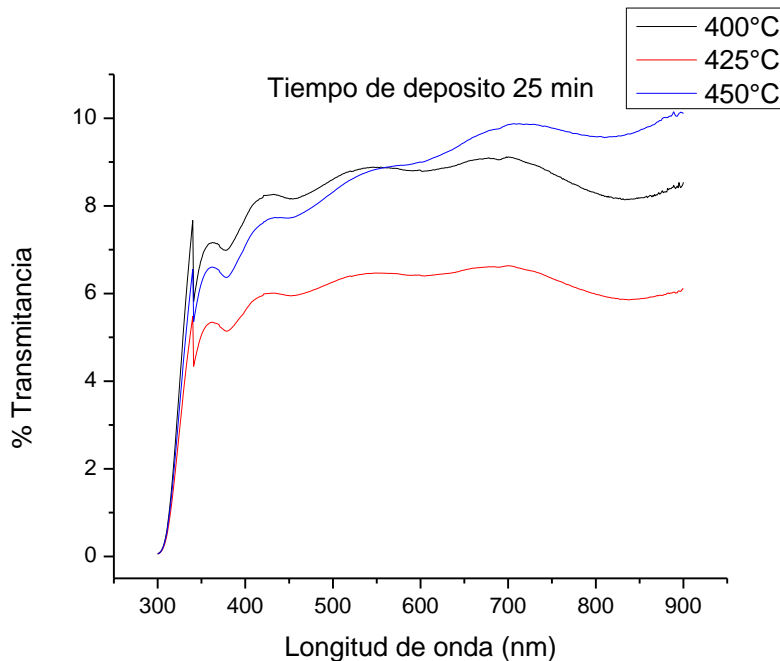


Figura 3.5.2 Espectros de transmitancia de las películas nanoestructuradas de ZnO depositadas durante 25 minutos a diferentes temperaturas de oxidación.

Los espectros de reflectancia difusa se presentan en las figuras 3.5.3 y 3.5.4, en estas graficas solo se presentan los espectros de cuatro muestras ya que dos de ellas se ocuparon para poder realizar los análisis de Microscopia Electrónica de Transmisión. Las mediciones se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR equipado con un accesorio DRA-CA-301.

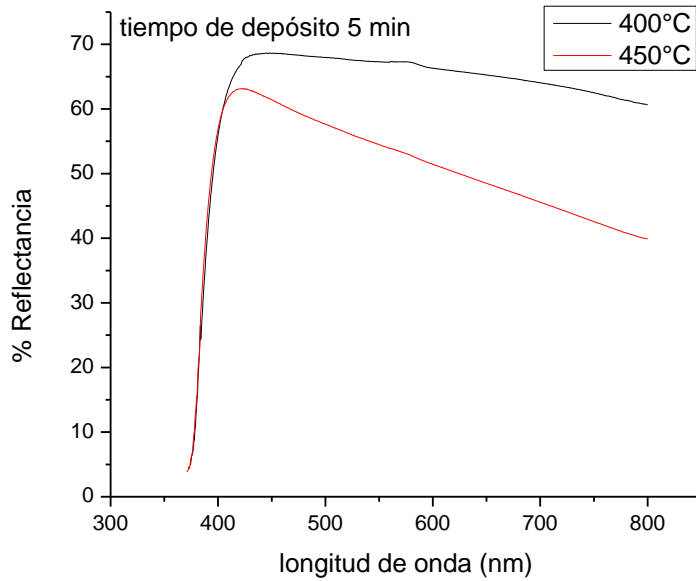


Figura 3.4.3 Espectros de reflectancia difusa de las películas nanoestructuradas de ZnO depositadas durante 5 minutos a diferentes temperaturas de oxidación.

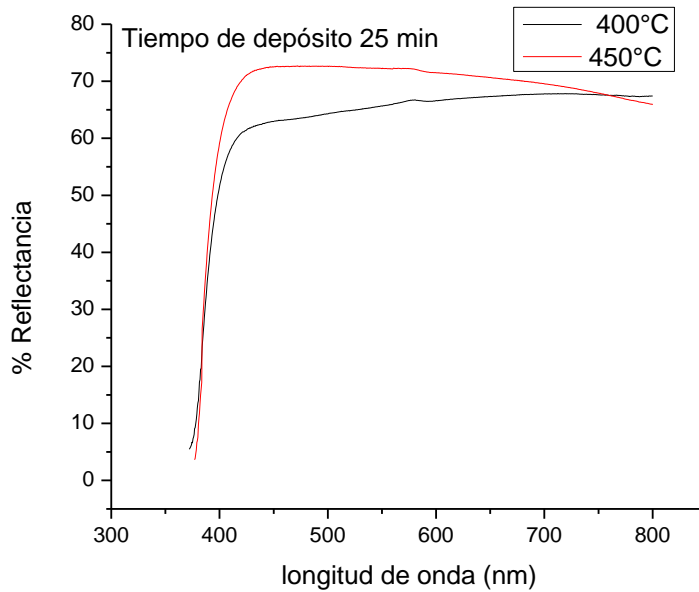


Figura 3.4.4 Espectros de reflectancia difusa de las películas nanoestructuradas de ZnO depositadas durante 25 minutos a diferentes temperaturas de oxidación.

En las dos últimas gráficas se observa que los porcentajes de reflectancia se encuentran entre 60 y 70%, por tanto, para determinar el ancho de banda prohibido E_g se emplea el método de Kubelka-Munk (K-M o F(R)), a través de la siguiente ecuación.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \dots \dots \dots (3.9)$$

Donde R es la reflectancia; F(R) es proporcional al coeficiente de absorción (α). Esta ecuación es aplicada en materiales que presentan alta dispersión de luz y partículas absorbentes en una matriz [60].

Una función modificada de Kubelka-Munk puede ser obtenida al multiplicar la función F(R) por $h\nu$ usando el coeficiente (n) correspondiente, asociado con las transiciones electrónicas.

$$(F(R) * h\nu)^n \dots \dots \dots (3.10)$$

Graficando la ecuación en función de la energía (eV), se obtiene el valor del ancho de banda prohibido.

En las figuras 3.4.5 y 3.4.6 se presentan las gráficas de Tauc empleando la función de Kubelka-Munk como una aproximación del coeficiente de absorción α .

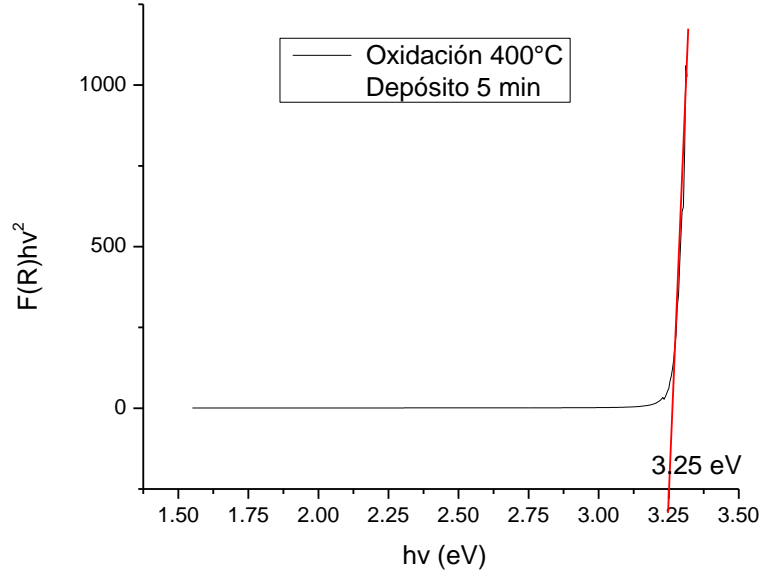


Figura 3.4.5 Grafico de Tauc empleando la función de Kubelka-Munk para la película nanoestructurada de ZnO con un tiempo de depósito de 5 minutos y una temperatura de oxidación de 400°C.

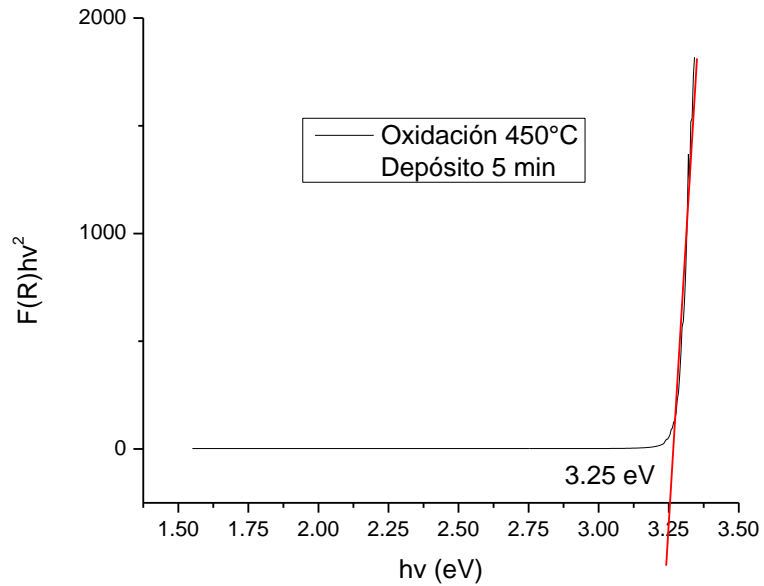


Figura 3.4.6 Grafico de Tauc empleando la función de Kubelka-Munk para la película nanoestructurada de ZnO con un tiempo de depósito de 5 minutos y una temperatura de oxidación de 450°C.

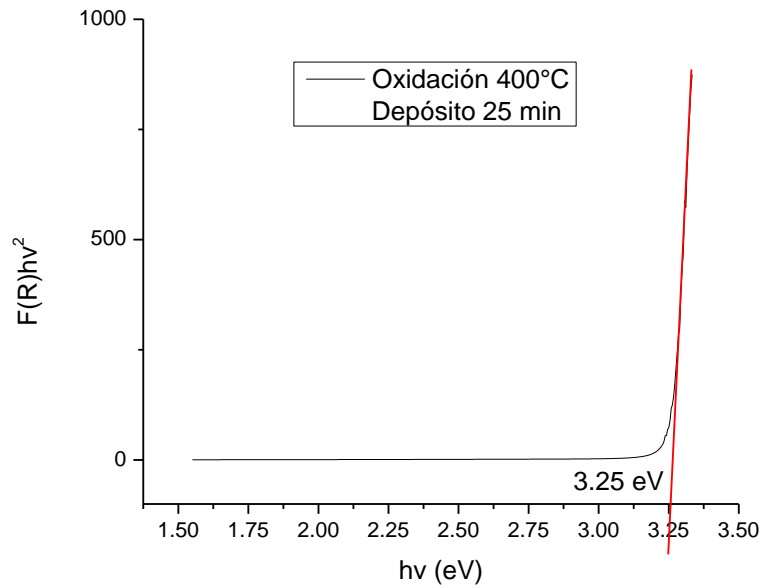


Figura 3.4.7 Grafico de Tauc empleando la función de Kubelka-Munk para la película nanoestructurada de ZnO con un tiempo de depósito de 25 minutos y una temperatura de oxidación de 400°C.

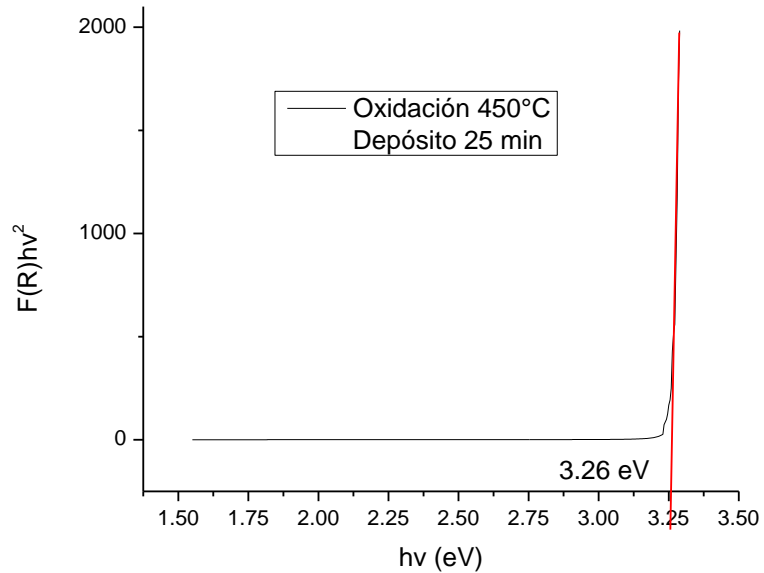


Figura 3.4.8 Grafico de Tauc empleando la función de Kubelka-Munk para la película nanoestructurada de ZnO con un tiempo de depósito de 25 minutos y una temperatura de oxidación de 450°C.

Mediante los gráficos de Tauc se logró determinar el ancho de banda prohibido para las dos muestras, los valores obtenidos fueron de 3.25 eV y 3.26 eV para las muestras con tiempo de depósito de 5 y 25 minutos respectivamente.

De acuerdo con los resultados obtenidos de los análisis ópticos de transmitancia y reflectancia difusa se puede concluir que para películas que presentan una característica nanoporosa, la técnica de transmitancia resulta incompleta para determinar el ancho de banda prohibido del material, siendo más adecuada la técnica de reflectancia difusa.

3.5 Caracterización Óptica mediante Fotoluminiscencia

La técnica de Fotoluminiscencia es ampliamente usada por su exactitud y naturaleza no destructiva en la determinación de las características físicas de los materiales como la estructura de bandas, la luminiscencia debida a impurificaciones e identificación de defectos puntuales. Por otro lado, esta técnica es poderosa para obtener información respecto a semiconductores de dimensiones pequeñas por ejemplo efectos cuánticos asociados al tamaño, análisis de deformación, estados localizados, estados excitónicos y mecanismos de recombinación [41].

Ya se han analizado intensivamente las propiedades de fotoluminiscencia para el material de ZnO, en el caso de material volumétrico se presentan dos bandas características de emisión, la primera aparece en la región del ultravioleta y la segunda aparece en la región visible [42, 43].

En los estudios realizados al ZnO volumétrico es bien sabido que la banda de emisión en el ultravioleta se origina por la recombinación radiativa de

excitones libres a través de un proceso de colisión excitón-excitón, esto corresponde a la emisión cerca del ancho de banda del ZnO.

La segunda banda se puede extender desde 400 nm hasta 750 nm, un rango amplio dentro del espectro visible [48]. A pesar de los numerosos estudios que pretenden explicar la luminiscencia en el visible para el material de ZnO su origen sigue siendo controversial. Sin embargo, se han propuesto una serie de sugerencias dentro de las que figuran niveles de energía entre las bandas de conducción y de valencia, estos niveles se encuentran asociados a defectos que pueden ser de tipo estructural o por impurezas que pueden estar dentro de la red cristalina del material ya sea en el volumen o en la superficie.

Dentro de los defectos se pueden encontrar las vacancias de oxígeno (V_o), vacancias de zinc (V_{zn}), intersticios de oxígeno y zinc (O_i , Zn_i) antisitios de oxígeno y zinc (O_{zn} , Zn_o) e incluso se pueden llegar a formar combinación de defectos puntuales (V_oZn_i) [8,42, 43, 45,48, 49]. Estos defectos controlan la estructura electrónica del material, en consecuencia, la respuesta y eficiencia de la luminiscencia [50].

El proceso de síntesis tiene un papel importante en la formación de los defectos ya sean nativos o extrínsecos. La temperatura es un parámetro importante que contribuye en la presencia de ambas bandas, así como los tratamientos térmicos y procesos de impurificación contribuyen a la creación de defectos y estos se ven reflejados en la intensidad de la banda en el visible [30]. La naturaleza de estos defectos en el material de ZnO necesita más atención [3].

En las figuras 3.5.1 y 3.5.2 se aprecian los espectros de fotoluminiscencia de las películas nanoestructuradas de ZnO correspondiendo a los tiempos de depósito de 5 y 25 minutos, respectivamente. Los espectros de fotoluminiscencia muestran las dos bandas características en la región del ultravioleta (~380 nm) y en la del visible (~525 nm).

Con el fin de poder analizar los espectros de forma más clara, en las tablas 3.4 y 3.5 se muestran los valores de longitud de onda donde se encuentra el máximo valor de intensidad para cada una de las bandas, así como los valores de energía asociados a la longitud de onda y la relación de intensidades de las bandas (I_{UV}/I_{vis}).

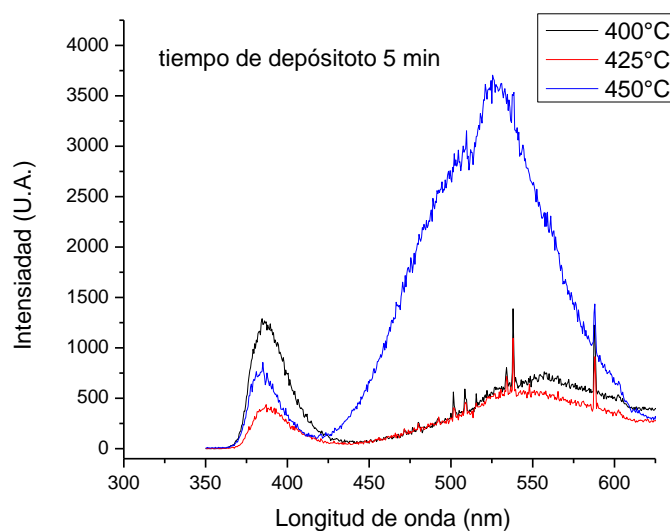


Figura 3.5.1 Espectros de Fotoluminiscencia a temperatura ambiente de las muestras con un tiempo de depósito de 5 min a las tres diferentes temperaturas de oxidación.

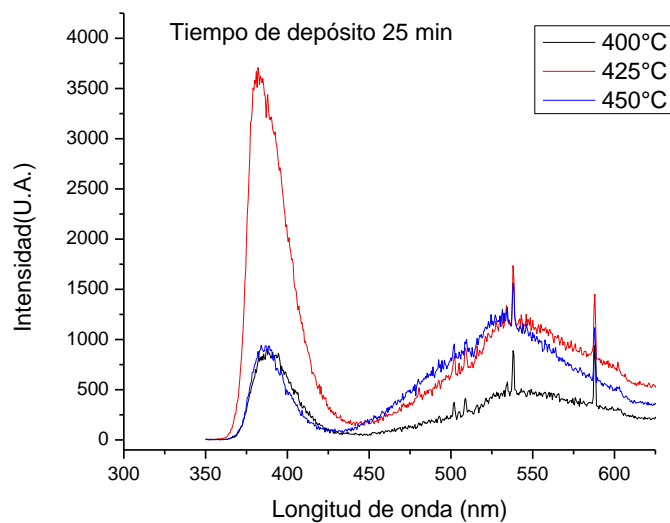


Figura 3.5.2 Espectro de Fotoluminiscencia a temperatura ambiente de las muestras con un tiempo de depósito de 25 min a las tres diferentes temperaturas de recocido.

Tabla 3.4 presenta los valores de longitud de onda/energía de las dos bandas características del ZnO con tiempo de depósito de 5 minutos a las diferentes temperaturas de oxidación.

Temperatura °C	Longitud de onda (nm) /energía (eV)	Intensidad I_{UV} (A.U)	Longitud de onda (nm) /energía (eV)	Intensidad I_{vis} (A.U)	I_{UV}/I_{vis}
400	384.5 3.22	1289	557 2.22	762.22	1.69
425	387 3.20	437	536.5 2.31	613	0.71
450	385 3.22	855	525.5 2.36	3705	0.23

Tabla 3.5 presenta los valores de longitud de onda/energía de las dos bandas características del ZnO con tiempo de depósito de 25 minutos a las diferentes temperaturas de oxidación.

Temperatura °C	Longitud de onda (nm) /energía (eV)	Intensidad I_{UV} (A.U)	Longitud de onda (nm) /energía (eV)	Intensidad I_{vis} (A.U)	I_{UV}/I_{vis}
400	387.5 3.2	907	534.5 2.32	578	1.57
425	382 3.25	3708	534 2.32	1342	2.76
450	386.5 3.21	937	534.5 2.32	1319	0.71

De la figura 3.5.1 y la tabla 3.4 que presentan los resultados de las muestras con tiempo de depósito de 5 minutos y oxidación a las diferentes temperaturas, se puede observar que el valor de máxima intensidad para la banda en el ultravioleta se encuentra alrededor de 385 nm de longitud de onda que corresponde con una energía de 3.2 eV aproximadamente.

De los resultados de SEM se ha dicho que las películas presentan una característica porosa, esta condición tiene su consecuencia en los espectros de fotoluminiscencia, existe un corrimiento en el valor máximo de la banda en el ultravioleta de 377 nm (ZnO volumétrico) hacia 380 nm, además este corrimiento no solo es causado por la porosidad de la película, también se debe a una mayor área superficial. La banda de fotoluminiscencia del material de ZnO poroso también es más amplia, esta característica está relacionada con la calidad del cristal y los efectos en la superficie [45].

De las tres películas depositadas a 5 minutos, la que fue oxidada a 400°C es la que presenta la mayor intensidad en la banda del ultravioleta, la intensidad de esta banda disminuye al aumentar la temperatura de oxidación a 425°C y, vuelve a incrementar al elevar la temperatura a 450°C.

Con respecto a la segunda banda localizada en el rango del visible, una dependencia con la temperatura de oxidación es notoria, el valor de longitud de onda donde se encuentra el máximo de la banda en el visible disminuye conforme se incrementa la temperatura de oxidación, como se observa en la tabla 3.4.

Para estas películas, al elevar la temperatura de oxidación arriba de 400°C se observa una disminución en la intensidad de la banda ultravioleta y, al elevar la temperatura por encima de 425°C la banda en el visible incrementa su intensidad considerablemente. Este fenómeno se puede deber a la presencia de estados superficiales, que a su vez son debidos a una mayor relación superficie a volumen [44].

La relación superficie a volumen está relacionada con las dimensiones del material nanoestructurado que puede influir en las propiedades de fotoluminiscencia, así a menor tamaño en las nanoestructuras es mayor la relación superficie a volumen y, por lo tanto, será más fuerte la contribución de los estados superficiales en los espectros de fotoluminiscencia [42,46].

En la figura 3.5.1 y tabla 3.5 se presentan los resultados de las muestras que fueron depositadas con un tiempo de 25 min y diferentes temperaturas de oxidación, el máximo de la banda ultravioleta considerando todas las películas de ZnO se encuentra entre 382 a 387 nm de longitud de onda (3.25-3.20 eV respectivamente).

La película que presenta la mayor intensidad en la banda del ultravioleta es la que fue oxidada a 425°C, mientras que el valor de la intensidad de esta banda para las dos películas restantes es similar.

La posición del máximo para la banda en el visible es el mismo en todas las películas depositadas a 25 minutos, siendo este valor 534 nm de longitud de onda, que corresponde con una energía de 2.32 eV. Las películas oxidadas a las temperaturas de 425 y 450°C presentan un valor similar en la intensidad de la banda en el visible, por otro lado, la intensidad de esta banda es muy baja para la película con una temperatura de oxidación de 400°C.

Ya se ha mencionado que el origen de la banda en el ultravioleta se debe a transiciones de tipo excitónico que ocurren cerca del borde del ancho de banda prohibido del material, de acuerdo con los resultados obtenidos de las gráficas de Tauc empleando el modelo de Kubelka-Munk, se obtienen valores de ancho de banda prohibido de 3.25 eV y, los valores del máximo de la banda en el ultravioleta son de aproximadamente 3.22 eV, por lo tanto, se tiene una mayor probabilidad de esta banda tenga su origen debido a las transiciones banda a banda.

Además de esto el valor del ancho de banda prohibido el ZnO volumétrico se encuentra alrededor de 3.37 eV, la posible explicación de la disminución de

este valor para las películas nanoestructuradas es por las condiciones de defectos superficiales del material [45], esta condición se vuelve razonable por el proceso de formación de reacción rápida y su gran relación superficie a volumen [42,47]. Esta misma condición desempeña un papel importante en el espectro de fotoluminiscencia para las películas nanoestructuradas como ya se había mencionado.

Los defectos puntuales son la explicación más recurrente en la literatura para explicar la banda luminiscente en el espectro visible. Todos los defectos nativos se pueden encontrar como estados cargados o neutros, estos introducen niveles profundos en diferentes puntos del ancho de banda prohibido del material y, por lo tanto, se pueden observar una mayor cantidad de líneas de luminiscencia con diferentes energías que van desde el azul hasta el rojo [46, 48].

Un punto importante concerniente a este tema, es dar una explicación del origen de la emisión luminiscente en el verde, por lo que se ha vuelto un fenómeno bastante estudiado a lo largo de los años, donde se han empleado desde trabajos experimentales hasta trabajos teóricos y se han dado varias propuestas, por ejemplo las vacancias de oxígeno y de zinc, anti sitios de oxígeno y defectos superficiales, e incluso se proponen defectos extrínsecos como impurezas de cobre y de carbono [51].

Dentro de los cálculos teóricos que se han realizado se encuentran la teoría funcional de densidad (DFT Density Functional Theory), la aproximación de densidad local (LDA Local Density Approximation) y la aproximación de gradiente generalizada (GGA Generalized Gradient Approximation), todos estos cálculos están basados en la concentración y energía de formación de los defectos puntuales [48,50].

La energía de formación es diferente para cada defecto, experimentalmente depende de ciertos parámetros como el tratamiento térmico y ambiente de

crecimiento que para el caso del ZnO puede ser abundante en oxígeno, abundante en zinc o una condición intermedia [48].

La ecuación 3.11 muestra como la concentración de los defectos está en función de la energía de formación y que los defectos con energía de formación alta solo se pueden encontrar en bajas concentraciones [50].

$$c = N_{sites} \exp\left(-\frac{E^f}{k_B T}\right) \dots \dots \dots (3.11)$$

Donde E^f es la energía de formación, N_{sites} es el número de defectos incorporados en algún sitio de la red, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

Sea han considerado a las vacancias de oxígeno y los intersticios de zinc que son donores poco profundos, como las fuentes de la conducción tipo n del ZnO considerando un ambiente de crecimiento rico en zinc, sin embargo un estudio teórico reveló que la energía de formación de las vacancias de oxígeno son bastante altas (3.27 eV) por lo que solo aparecen en bajas concentraciones y en condiciones de equilibrio [48, 50].

La hipótesis más recurrente en la literatura son las vacancias de oxígeno, sin embargo, esta propuesta se hizo bajo suposiciones erróneas, la mayoría de los argumentos se han basado en pruebas circunstanciales, en ausencia de observaciones experimentales [50]. Por lo que no sería una explicación viable a la emisión en el verde para el material de ZnO [51].

El zinc intersticial presenta una alta energía de formación incluso en condiciones de abundancia de zinc (6 eV). El oxígeno intersticial puede ser inactivo o activo y en ambos casos presenta una energía de formación alta, excepto bajo condiciones extremadamente abundantes de oxígeno para el

caso del oxígeno intersticial, por lo que no se espera que aparezcan en grandes concentraciones. [48,50]. Los antisitios de zinc y de oxígeno se forman en condiciones de no equilibrio. [48]

Por otro lado, las vacancias de zinc son aceptores profundos y presentan la menor energía de formación de todos los defectos nativos en el ZnO tipo n. pueden crecer en condiciones abundantes de oxígeno y se pueden encontrar a 0.9 eV arriba del máximo de la banda de valencia, lo que puede producir una transición desde la banda de conducción dando lugar a una luminiscencia alrededor de 2.4 eV (luminiscencia en el verde) [48,50].

Las vacancias de zinc introducen estados parcialmente ocupados dentro del ancho de banda prohibida, derivados de los enlaces rotos de los cuatro oxígenos vecinos cercanos localizados cerca del máximo de la banda de valencia, pueden aceptar electrones adicionales causando que las vacancias de zinc sean defectos de tipo aceptor, la energía de formación de estos defectos decrece con el incremento del nivel de Fermi, es por esta razón que este tipo de defectos se puedan formar más fácil en las muestras tipo n en condiciones de crecimiento de abundancia de oxígeno [48, 50].

3.5.1 Mediciones de Fotoluminiscencia a baja temperatura.

La fotoluminiscencia dependiente de la temperatura es uno de los métodos de caracterización óptica más poderosos y eficaces, es ampliamente utilizado para investigar el transporte de portadores y estados localizados en los semiconductores [41]. En particular la dependencia de la intensidad de PL con la temperatura, la forma de la banda y la posición proveen información valiosa sobre los defectos y ayuda a identificarlos. [52].

A temperaturas muy bajas (15K) las líneas excitónicas en los semiconductores de banda prohibida directa de alta calidad son estrechas, mientras que las bandas relacionadas con defectos suelen ser amplias

debido al fuerte acoplamiento de electrones y fonones típico de los defectos de nivel profundo. Conforme se incrementa la temperatura las bandas cambian ligeramente su forma y posición, sin embargo, la intensidad de estas puede cambiar en órdenes de magnitud. [52].

Los análisis de fotoluminiscencia dependientes de la temperatura para este trabajo se realizaron a una temperatura de 10K. En las gráficas 3.4.3 y 3.4.4 se muestran los espectros de fotoluminiscencia y, en las tablas 3.4 y 3.5 se presentan los valores de longitud de onda donde se localiza la máxima intensidad luminiscente, así como su valor asociado a energía y la relación de intensidades entre las bandas (I_{UV} / I_{vis}).

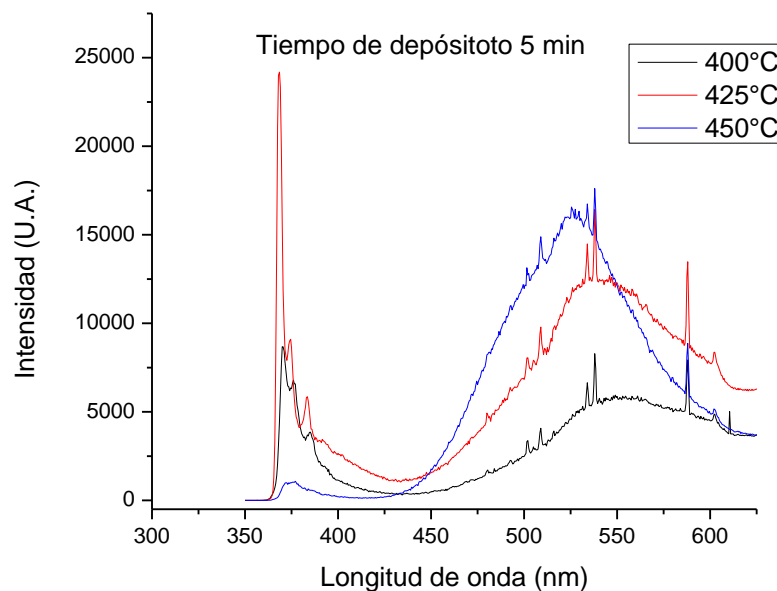


Figura 3.4.3 Espectros de Fotoluminiscencia a baja temperatura (10K) de las muestras crecidas con tiempo de depósito de 5 min a diferentes temperaturas de recido

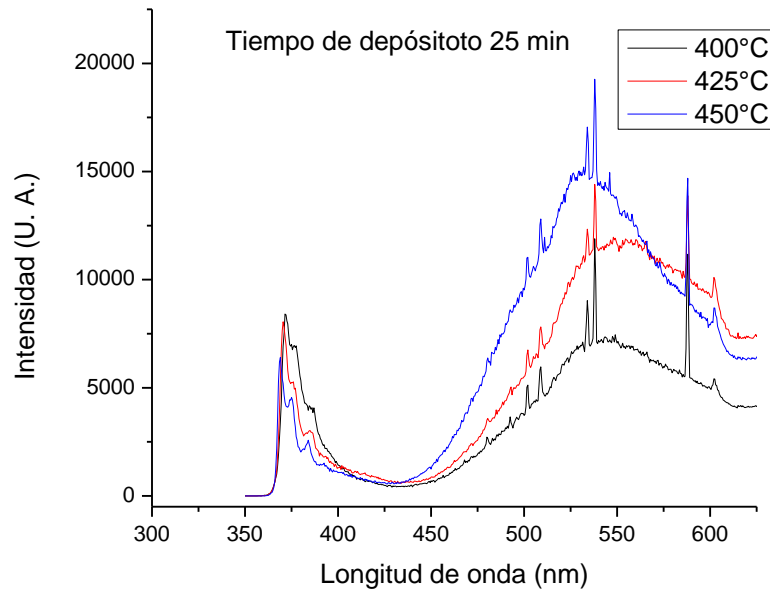


Figura 3.4.4 Espectros de Fotoluminiscencia a baja temperatura (10K) de las muestras crecidas con tiempo de depósito de 5 min a diferentes temperaturas de recocido

Tabla 3.5 la siguiente tabla presenta los valores de longitud de onda/energía de las dos bandas características del ZnO obtenidas del estudio de fotoluminiscencia a baja temperatura con tiempo de depósito de 5 minutos con

Temperatura °C	Longitud de onda (nm)/energía (eV)	Intensidad (A.U)	Longitud de onda (nm)/energía (eV)	Intensidad (A.U)	I_{UV}/I_{vis}
400	370 / 3.35	8678	549 / 2.25	5946	1.45
	376 / 3.30	6792			
	385 / 3.22	3862			
425	368.5 / 3.36	24189	546 / 2.27	12708	1.90
	374.5 / 3.31	9101			
	383.5 / 3.23	5858			
450	377 / 3.29	1079	525.5 / 2.36	16570	0.065

Tabla 3.5 la siguiente tabla presenta los valores de longitud de onda/energía de las dos bandas características del ZnO obtenidas del estudio de fotoluminiscencia a baja temperatura con tiempo de depósito de 25 minutos

Temperatura °C	Longitud de onda (nm)/ energía (eV)	Intensidad I_{UV}	Longitud de onda (nm)/ energía (eV)	Intensidad I_{vis}	I_{UV}/I_{vis}
400	371.5 / 3.34	8407	549 / 2.26	7452	1.12
	377.5 / 3.28	6939			
	384.5 / 3.22	4166			
425	370.5 / 3.34	8051	548 / 2.26	11962	0.67
	376 / 3.30	5272			
	385 / 3.22	3022			
450	369 / 3.36	6397	532 / 2.33	15207	0.42
	375 / 3.30	4551			
	384 / 3.23	2579			

Como lo predice la teoría al disminuir la temperatura en los análisis de fotoluminiscencia existe un incremento en la intensidad de ambas bandas, además de un corrimiento de la banda en el UV hacia mayores energías (corrimiento hacia el azul), caso contrario para la banda en el visible donde ocurre un ligero corrimiento hacia energías menores (corrimiento hacia el rojo), este comportamiento se ve tanto para las muestras con un tiempo de

depósito de 5 minutos como para las muestras con un tiempo de depósito de 25 minutos.

El corrimiento hacia el azul de la banda UV en el espectro de fotoluminiscencia a baja temperatura puede deberse a la relación alta de superficie a volumen de las películas nanoestructuradas de ZnO [53].

En comparación con los espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente, el cambio más significativo que presentan los espectros a baja temperatura es en la banda del UV, la única banda estrecha que aparecía en los espectros a temperatura ambiente ahora presenta tres bandas aún más estrechas.

Esta descomposición de la banda del UV a bajas temperaturas se puede apreciar con mayor claridad para las muestras con un tiempo de depósito de 5 minutos, con excepción de la película con una temperatura de oxidación de 450°C.

Varios grupos de trabajo han detectado las diferentes bandas que aparecen en el espectro UV y las relacionan con fenómenos que involucran picos de emisión debido a excitones.

Dentro de las señales identificadas se encuentran los excitones libres (FX) a 3.376 eV, excitones ligados a donores neutrales D^0_2X y D^0_4X que se encuentran a 3.362 y 3.366 eV, transiciones de dos electrones satélite (TES Two electron satellite) a 3.324 eV y las transiciones del par donor-aceptor (DAP Donor-acceptor pair) a 3.216 eV, además de estas señales también se han identificado sus réplicas de fonones longitudinales ópticos de primer orden (1LO) que pueden ocurrir con una energía de separación de 71-73 meV de las bandas originales [54]. En la tabla 3.5 se presentan los valores en energía de las bandas del espectro de fotoluminiscencia a temperatura de 10K asociados con las transiciones ópticas de excitones.

Tabla 3.5 Transiciones ópticas y energías de las bandas del espectro de fotoluminiscencia en la región del UV medidas a una temperatura de 10K.

Temperatura °C	5 minutos depósito		25 minutos depósito	
	Energía (eV)	Transición Óptica	Energía (eV)	Transición Óptica
400	3.35	D^0_2X	3.34	D^0_2X
	3.30	FX-1LO	3.28	D^0X -1LO
	3.22	FX-2LO / DAP	3.22	FX-2LO / DAP
425	3.36	D^0_2X	3.34	D^0_2X
	3.31	FX-1LO	3.30	FX-1LO
	3.23	FX-2LO	3.22	FX-2LO / DAP
450	3.29	D^0X -1LO	3.36	D^0_2X
			3.30	FX-1LO
			3.23	FX-2LO

3.6 Caracterización por TEM

Se tomaron imágenes con el microscopio electrónico de transmisión de las muestras con tiempos de depósito de 5 y 25 minutos a una temperatura de oxidación de 425°C.

La figura 3.6.1 presenta las micrografías de la muestra con un tiempo de depósito de 5 minutos, se puede observar que las estructuras son alargadas, en otros casos las nanoestructuras están compuestas de nanopartículas con dimensiones que van de 25 a 46 nm.

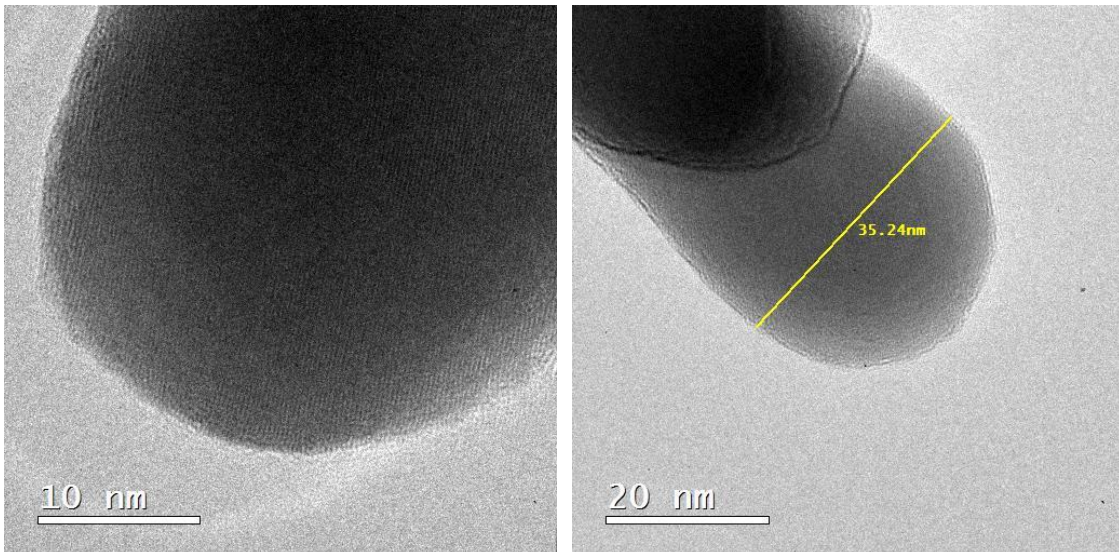


Figura 3.6.1 Micrografías de TEM de la muestra depositada a un tiempo de 5 minutos y oxidada a una temperatura de 425°C.

En la figura 3.6.2 se puede observar que hay zonas más oscuras que otras, lo que denota la superposición de varias nanopartículas, además se puede ver que las muestras presentan cavidades del orden de 30 nm, esta característica permite denominar al material como mesoporoso.

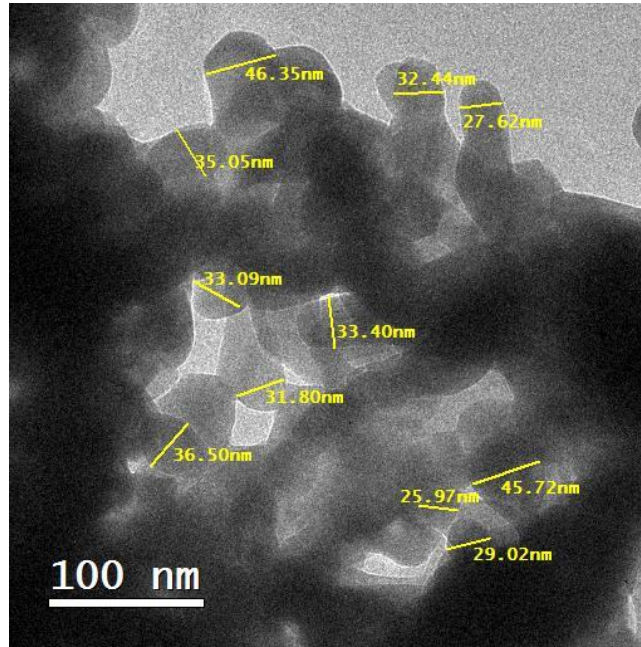


Figura 3.6.2 Micrografías de TEM de la muestra depositada a 5 minutos y oxidada a 425°C, que presenta las estructuras compuestas por granos de tamaño nanométrico.

La imagen 3.6.3 presenta las micrografías de la muestra con un tiempo de depósito de 25 minutos oxidada a 425°C, en esta imagen se puede apreciar al igual que las micrografías anteriores que las estructuras están conformadas nanopartículas con tamaños en un rango de 30 a 60 nm.

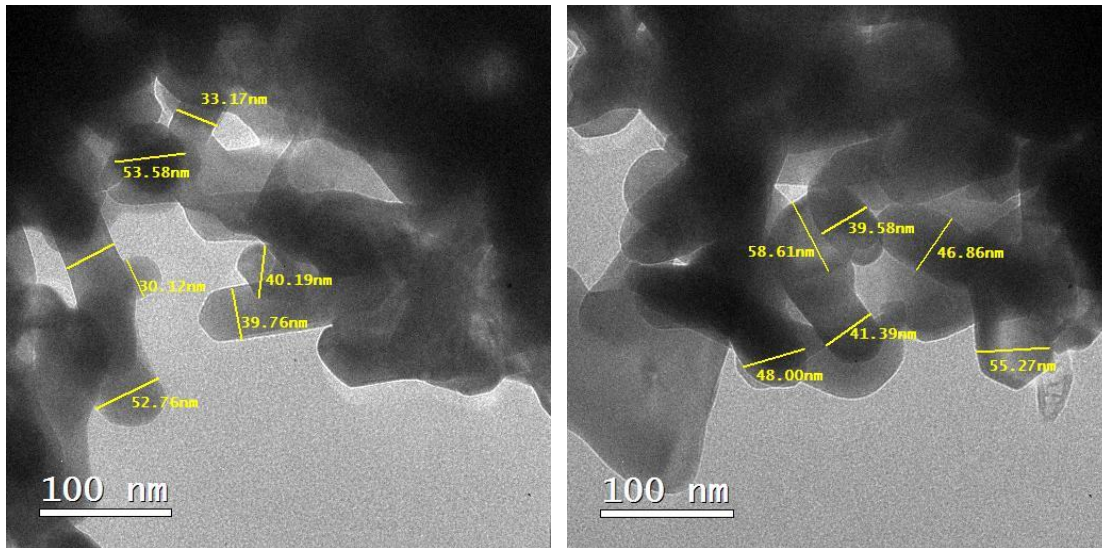


Figura 3.6.3 Micrográficas de la muestra crecida con un tiempo 25 minutos a una temperatura de 425°C

Los tamaños de las nanopartículas que conforman las estructuras de la muestra con un tiempo de depósito de 25 minutos presentan un rango mayor que para el caso de la muestra con un tiempo de depósito de 5 minutos.

Tomando en cuenta estos resultados, se puede decir que se encuentran en el mismo orden que los valores de tamaño de cristal de los análisis obtenidos por el ajuste del método de Williamson-Hall, donde los valores en promedio se encuentran entre 36 y hasta 40 nm, existe una concordancia.

Como ya se había mencionado con anterioridad, estas estructuras están formadas por una gran cantidad de nanopartículas de varios tamaños dispuestas en forma de cadena, debido a esta condición, se ha reportado que este tipo de muestras presentan un área superficial activa relativamente más alta en comparación con las estructuras uno-dimensionales como los nanoalambres [56].

En la figura 3.6.4 se muestran los espectros de difracción de electrones de área selecta (SAED), en estos espectros presentan puntos brillantes

dispuestos en una configuración de anillos concéntricos, estos puntos brillantes denotan la naturaleza de alta calidad del material.

Cada uno de los anillos concéntricos está asociado con una dirección de crecimiento, al medir la distancia del centro del espectro hacia un punto brillante de cualquier anillo y calculado su valor inverso, se obtiene la distancia interplanar que corresponde a una determinada dirección de crecimiento. De esta forma se logró identificar la mayor cantidad de direcciones de crecimiento en el espectro SAED.

En la literatura está reportado que el patrón de difracción de electrones de área seleccionada de una muestra cuando presenta varios anillos brillantes uniformes sugiere que las nanoestructuras de ZnO tienen una orientación preferencial en lugar de aleatoria [47,55].

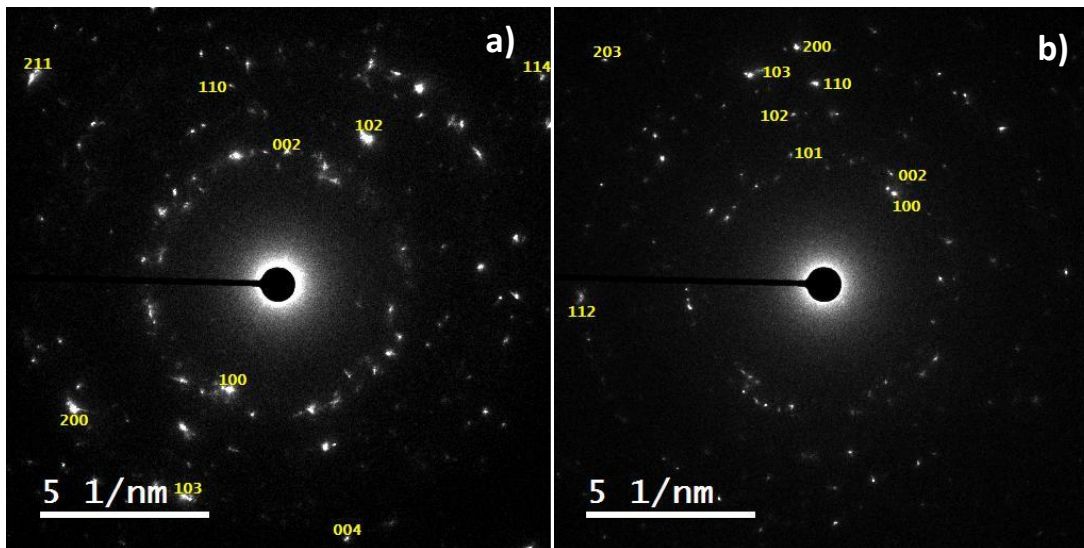


Figura 3.6.4 Patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED) de las muestras crecidas con un tiempo de a) 5 y b) 25 minutos ambas a una temperatura de 425°C

Conclusiones

Se obtuvieron películas nanoestructuradas de ZnO, empleando dos simples procesos, el primer paso consistió del depósito de capas nanoestructuradas de zinc por la técnica de CSVT, el segundo fue su oxidación térmica en aire a diferentes temperaturas.

Este enfoque mostro ser simple, sin la necesidad del uso de compuestos peligrosos o complejos, además, permite la posibilidad de depositar el material sobre áreas específicas.

En las imágenes de la microscopia electrónica de barrido se logró observar que las películas de ZnO están conformadas por una gran cantidad de estructuras en forma de alambre, a su vez, estos alambres están conformados por cadenas de granos del orden de 35 a 50 nm, las estructuras en forma de alambres se encuentran retorcidas o curvadas, alineadas aleatoriamente e incluso enredadas, de tal manera que las películas presentan una característica de alta porosidad. Con lo anterior se puede asumir que las películas presentan una relación superficie a volumen alta, lo cual es una característica importante que se utiliza en diversas aplicaciones.

Las características estructurales de las películas se estudiaron por difracción de rayos X, se logró indexar los picos de difracción del material nanoestructurado de ZnO, estos picos corresponden a la fase cristalina hexagonal de tipo wurtzita, en los patrones de difracción no hay evidencia de la presencia de otras fases o señales asociadas al zinc metálico, por lo tanto, este procedimiento provee una transformación completa del material nanoestructurado de zinc a óxido de zinc después del tratamiento realizado. La aparición de la mayoría de las señales de difracción correspondientes a las direcciones de crecimiento confirma el carácter policristalino de las muestras, esta característica se reafirma con los cálculos de coeficientes de textura.

Empleando el método de Williamson-Hall se obtuvo el valor del tamaño de cristal de las muestras, los valores promedio se encuentran entre 36 a 40 nm para todas las muestras, estos resultados concuerdan los resultados obtenidos en la microscopia electrónica de transmisión. Utilizando el mismo método se obtuvieron los valores de micro-deformación, estos se encuentran en el orden de 1×10^{-3} para todas las muestras, sin embargo, los valores más bajos de deformación se presentan cuando la oxidación de las capas de zinc se realizó a una temperatura de 425°C para los dos tiempos de depósito.

La espectroscopia Raman confirma los resultados obtenidos por difracción de rayos X, al identificar los modos de vibración de los subplanos de los elementos que conforman al ZnO. En los espectros de Raman aparecen dos señales en 97 cm^{-1} y 436 cm^{-1} que están asociados a los modos de vibración $E_2(\text{low})$ y $E_2(\text{high})$ respectivamente, estos modos de vibración son característicos del material y son activos solamente en los espectros Raman. Además, los valores del ancho medio de pico revelan la buena calidad cristalina del material.

Para determinar el ancho de banda prohibido del material, se emplearon los espectros de reflectancia difusa, mediante la teoría de Kubelka-Munk, el valor de ancho de banda prohibido para todas las muestras fue de 3.25 eV.

Dos bandas características aparecen en los espectros de fotoluminiscencia, la primera banda de alta energía alrededor de 3.22 eV, esta banda está asociada a transiciones de tipo excitónica o transiciones banda a banda, esto se puede corroborar con los valores obtenidos del ancho de banda prohibido de los espectros de reflectancia difusa, por lo que este tipo de transiciones se vuelven bastante probables.

La segunda banda se encuentra en el espectro visible, con un valor energético de 2.5 eV, existe una gran controversia a la hora de analizar la banda en el visible, ya que en la literatura se reportan varios orígenes de esta asociados con los defectos puntuales en el material, sin embargo, las

vacancias de zinc debido a su baja energía de formación son más probables. Aunado a esto, en la literatura se reporta un pico en el espectro de Raman ubicado alrededor de 580 cm^{-1} de los modos de vibración E1 (LO) normalmente asociado a defectos estructurales como son las vacancias de oxígeno e intersticios de zinc [47]. Correlacionando este hecho y la no presencia de este pico en los espectros Raman obtenidos, se puede concluir que al menos para las muestras reportadas en este trabajo, las vacancias de oxígeno no son la luminiscencia verde, sino más bien se debe a las vacancias de zinc.

Para complementar los análisis se realizó fotoluminiscencia a una temperatura de 10K, ambas bandas presentan un incremento en la intensidad y se recorren hacia valores de mayor energía. Además, la banda de mayor energía presenta una descomposición en tres bandas más estrechas, estas bandas están asociadas con excitones ligados a donores neutrales para las bandas más energéticas, de igual manera se logró identificar las réplicas fonónicas de los excitones y en algunos casos las transiciones del par donor-aceptor.

Finalmente, las micrografías obtenidas por TEM confirman la presencia de partículas conformadas por granos de tamaño nanométrico, con diámetros que van de 25-40 nm para la muestra con un tiempo de depósito de 5 minutos y de 35-58 nm para la muestra con un tiempo de 25 min, estos resultados son consistentes con los valores promedio de tamaño de cristal obtenidos por el método de Williamson-Hall.

Los patrones de difracción de electrones (SAED) muestran anillos concéntricos, característicos de los materiales nanoestructurados, cada uno de estos anillos corresponde a una dirección de crecimiento, se logró indexar la mayoría de estos anillos y al igual los picos de difracción de rayos X confirman que las muestras son policristalinas.

Con lo expuesto anteriormente se puede afirmar que se han obtenido películas nanoestructuradas de ZnO de alta calidad por medio de una ruta sencilla que ha sido poco explorada y, debido a las características que presentan se pueden emplear en una variedad de aplicaciones, entre las cuales destacan los dispositivos optoelectrónicos.

Referencias

1. Eranna G. (2012). Metal oxide nanostructures as gas sensing devices. CRC Press, Taylor y Francis Group United States of America.
2. Xin Li (2014) "Fabrication of Vertical Well-aligned Zinc Oxide Nanostructures for Photovoltaic Application". Kochi University of Technology.
3. J.K. Dangbégnon et al. "Effect of annealing and hydrogen plasma treatment on the luminescence of hydrothermally grown bulk ZnO". *Optical Materials* 34, (2012), 920–925.
4. Ruiqun Chen. (2011). "Synthesis of zinc oxide nanostructures by wet oxidation process" University of Auckland. New Zealand.
5. Z. L. Wang. "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications". *J. Phys. Condense. Matter* 16 (2004) 829–858.
6. T. Guo et al. "A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructures". *CrystEngComm*, 17, (2015), 3551-3586.
7. M.A. Villagrán Ocádiz (2014) "Estudio Comparativo en las propiedades de sensado al hidrógeno de sensores a base de películas de WO₃-NW's con diferentes estructuras" Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. México.
8. D. Yuvaraj et al. "Deposition of ZnO nanostructured film at room temperature on glass substrates by activated reactive evaporation". *Appl Nanosci* 4 (2014) 801–808.
9. R. Vittal, Kuo-Chuan Ho. "Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 70, (2017), 920–935.
10. Hsin-Ming, Wei-Hao, Chia-Hua Lee, Song-Yeu Tsai, Wen-Feng Hsieh. "Formation of Branched ZnO Nanowires from Solvothermal Method and Dye-Sensitized Solar Cells Applications", *J. Phys. Chem. C*, 112 (42) (2008), 16359–16364.

11. Adriano Sacco et al. "High efficiency dye-sensitized solar cells exploiting sponge-like ZnO nanostructures", *Phys. Chem*, 14, (2012), 16203-16208.
12. J. A. Anta, E. Guillén, and R. Tena-Zaera, "ZnO- based dye-sensitized solar cells" *J. Phys. Chem. C* 116, (2012), 11413-11425.
13. Q. F. Zhang, et al "ZnO nanostructures for Dye sensitized solar cells", *Adv. Mater.* 21, 4087 (2009).
14. N. Sakai, R. Usui, T.N. Murakami Optimum "Particle size of ZnO for dye-sensitized solar". *Cells Chem Lett*, 42 (8) (2013) 810–812.
15. Y. H. Hsu, et al, "ZnO nanorods for solar cells: hydrothermal growth versus vapor deposition" , *Appl. Phys. Lett.* 92, (2008) 133507.
16. R. Katoh, et al. "Efficiencies of electron injection from excited N3 dye into nanocrystalline semiconductor films" *J. Phys. Chem. B* 108, (2004), 4818.
17. J. Britt, C. Ferekides. "Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency". *Appt. Phys. Lett.* 62 (22) (1993) 2851.
18. S. N. Alamri "The growth of CdTe thin film by close space sublimation system". *Phys. Stat. Sol.* 200, 2, (2003), 352–360.
19. F. Chávez et al. "Epitaxial GaAs by close space vapor transport". *Journal of Applied Physics* **54**, 6646 (1983) 6646-6651.
20. M. Zapata et al. "Grown of InTe films by close spaced vapor transport", *Superficies y Vacío* **13**, (2001), 69-71.
21. Reyes Figueroa (2016) "Depósito y caracterización de películas de CuInSe₂ mediante múltiples técnicas de depósito" Cinvestav México.
22. Sajjad Hussain (2008). "Investigation of Structural and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO" Linköpings University, Sweden.
23. V. Henao Granada (2010). "Producción y caracterización de películas semiconductoras de ZnO sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico". Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Colombia.

24. D. K. Schroder, *Semiconductor material and Device Characterization*, third edition. Wiley-Interscience Publication. United States of America.
25. A. Mortezaali et al. "Thickness effect of nanostructured ZnO thin films prepared by spray method on structural, morphological and optical properties". *Microelectronic Engineering* 151 (2016) 19–23.
26. B. Pruneda de la Fuente. (2012). "Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi_2YNbO_7 ". Universidad de Santiago de Chile. Chile.
27. Mote et al. "Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles", *Journal of Theoretical and Applied Physics* 2012, 6:6.
28. M. Schumm (2008). "ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semi magnetic alloying, doping, and nanostructures". Universität Würzburg.
29. E. Muchuweni et al. "Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications" *Heliyon* 3 (2017) e00285.
30. P. Bindu, S. Thomas, J. "Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis" *Theor Appl Phys* 8, (2014), 123–134.
31. Z. Peng et al. "Photoluminescence and Raman analysis of novel ZnO tetrapod and multipod nanostructures". *Applied Surface Science* 256 (2010) 6814–6818.
32. R. Raji and K.G. Gopchandran. "ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing". *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 2 (2017) 51-58.
33. H. Morkoç and Ü. Özgür. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. (2009) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-40813-9.
34. P. Das et al. "Photochemical performance of ZnO nanostructures in dye sensitized solar cells". *Solid State Sciences*. 48 (2015) 237-243.

35. P. Karnati et al. "A Systematic Study on the Structural and Optical Properties of Vertically Aligned Zinc Oxide Nanorods Grown by High Pressure Assisted Pulsed Laser Deposition Technique". *Nanomaterials* 8, (2018), 62.
36. R.A.A. Madlol. "Structural and optical properties of ZnO nanotube synthesis via novel Method". *Results in Physics* 7 (2017) 1498–1503.
37. EL Houcine et al. "Structural and Optical Properties of the Nanocrystalline ZnO Films Prepared by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction". 978-1-4673-6374-7/13/\$31.00 ©2013 IEEE.
38. Wisz et al. "Structural, Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide Layers Produced by Pulsed Laser Deposition Method". *Nanoscale Research Letters* 12 (2017) 253.
39. <https://es.slideshare.net/tango67/nanomateriales-17839251>
40. Kamarulzaman et al. "Band Gap Narrowing and Widening of ZnO Nanostructures and Doped Materials". *Nanoscale Research Letters* 10, (2015), 346.
41. T.Lu et al "Temperature-dependent photoluminescence in light-emitting diodes" *Scientific Reports*. 4, (2014), 6131.
42. Romero-Gómez et al. "Tunable Nanostructure and Photoluminescence of Columnar ZnO Films Grown by Plasma Deposition". *J. Phys. Chem. C*, 114, 49, (2010) 20933.
43. S. Venkataprasad Bhat et al. "Photoluminescence and photoconducting properties of ZnO nanoparticles". *Solid State Communications* 149 (2009) 510-514.
44. Cao et al. "Different ZnO Nanostructures Fabricated by a Seed-Layer Assisted Electrochemical Route and Their Photoluminescence and Field Emission Properties" *J. Phys. Chem.* 111, (2007), 2470-2476.
45. Rui-qun CHEN, et al. "Zinc oxide nanostructures and porous films produced by oxidation of zinc precursors in wet-oxygen atmosphere". *Progress in Natural Science: Materials International* 21(2011) 81–96.

46. Liao *et al.* "Surface effects on photoluminescence of single ZnO nanowires" *Physics Letters A* 372 (2008) 4505–4509.
47. P.B. Taunk. "Structural characterization and photoluminescence properties of zinc oxide nano particles synthesized by chemical route method", *Journal of Radiation Research and Applied Science* (2015) 433-438.
48. Magnus Willander. "Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices". *Materials* 3, (2010), 2643-2667.
49. Y. Feng *et al.* "Photoluminescence spectra of nano-structured ZnO thin films". *Journal of Luminescence* 119-120 (2006) 233–236.
50. A. Janotti and C.G. Van de Walle. "Native point defects in ZnO Physical" review B 76, (2007), 165202.
51. Y.H. Leung *et al.* "Green emission in ZnO nanostructures— Examination of the roles of oxygen and zinc vacancies". *Applied Surface Science* 271 (2013) 202–209.
52. M.A. Reshchikov. "Temperature dependence of defect-related photoluminescence in III-V and II-VI semiconductors". *Journal of Applied Physics* 115, (2014) 012010.
53. Gu *et al.* "Temperature dependent photoluminescence from ZnO nanowires and nanosheets on brass substrate". *Appl. Phys. Lett.* 93, (2008) 203117.
54. K. Sakai *et al.* 2009 "Low-Temperature Photoluminescence of Nanostructured ZnO Crystal Synthesized by Pulsed-Laser Ablation" *Jpn. J. Appl. Phys.* 48, (2009), 085001.
55. O. Abd Elkader. "Preparation and Characterization of Nanostructured Zinc Oxide Thin Films" H. AIP Conf. Proc. 1482,(2012), 539.
56. N. Le Hung *et al.* "A simple fabrication method of randomly oriented polycrystalline zinc oxide nanowires and their application to gas sensing". *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 2, 1, (2011), 15002.

57. R. Raji, K.G. Gopchandran. "ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing". *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 2 (2017) 51-58.
58. F.A. Selim. "Nature of Native Defects in ZnO". *Physical review letters*, 99, (2007), 085502.
59. Applications in forensic chemistry of diffuse reflectance spectroscopy techniques for the characterization of authenticity of Spanish stamps. *Gac. int. cienc. forense* ISSN 2174-9019.
60. R. López, R. Gomez. "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study". *J Sol-Gel Sci Technol.* 61, (2012), 1-7.
61. Andrea García Alonso (2016) "Estudio de la reflectancia espectral y modelos de predicción de color en mosaicos vítreos" Universidad de Cantabria.