



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD MÉRIDA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**Regiones preferenciales para el depósito selectivo de
ZnO/Zn(OH)₂ por baño químico**

Tesis presentada por:

Miguel Arcadio Rosado Mendoza

Para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias

en

Fisicoquímica

Director de Tesis:

Dr. Andrés Iván Oliva Arias

Mérida, Yucatán, México

Agosto 2017

DEDICATORIAS

A mi Esposa y mi Hija por creer en mí, por su amor y su apoyo durante estos años de estudio de posgrado.

A mis Padres por siempre estar dispuestos a ayudarme y motivarme a cumplir mis sueños.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización del doctorado.

Al Dr. Andrés Iván Oliva Arias, por su dirección, asesoría y apoyo en todos los aspectos durante la realización de esta tesis.

Al Ing. Emilio Corona Hernández y al M. en C. Mauricio Romero por su apoyo técnico.

A los compañeros del laboratorio, por su amistad y el buen ambiente de trabajo.

A las personas que me apoyaron con su experiencia técnica: Ing. Wilian Cauich, M.en C. Daniel Aguilar, M.en C. Dora Huerta y Dr. Andrés Oliva Avilés.

Mi agradecimiento a los Profesores del Departamento que con sus sugerencias y revisiones hicieron posible un trabajo de mayor calidad: Dra. Patricia Quintana Owen, Dra. Inés Riech Méndez, Dr. Pascual Bartolo Pérez y Dr. Gerko Oskam.

PRÓLOGO

El estudio de materiales semiconductores es de gran interés en la actualidad debido a su aplicación para los dispositivos electrónicos. En particular el óxido de zinc (ZnO) es uno de los materiales más estudiados ya que posee propiedades ópticas en el rango del ultravioleta que lo hacen un buen candidato ser utilizado como capa buffer en celdas solares de capa delgada.

La preparación de capas delgadas de ZnO con técnicas que utilizan temperaturas cercanas al ambiente es un reto fisicoquímico dada la dificultad implicada. Sin embargo, un análisis apoyado en los diagramas de distribución de especies y de solubilidad del sistema químico propuesto, nos pueden indicar el camino hacia su formación. Por ello, en este trabajo se discute la metodología implementada para determinar las regiones fisicoquímicas para la formación preferencial del ZnO para preparar películas delgadas de ZnO/Zn(OH)₂ por la técnica de baño químico y se detalla su caracterización morfológica, óptica y estructural donde el pH de la solución juega un papel clave en su formación.

El trabajo está dividido en cuatro capítulos. En el primer capítulo se discuten las características del material a depositar y su importancia. En el capítulo dos se discute con amplitud el análisis fisicoquímico de las reacciones químicas más probables para lograr el depósito del material, así como los diagramas de formación y de solubilidad para las condiciones particulares de nuestro proceso.

En los capítulos tres y cuatro, se discute el sistema experimental, las técnicas de caracterización utilizadas y se analizan los resultados obtenidos. Se presenta la morfología de las muestras, sus propiedades ópticas, su estructura cristalina, el análisis de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x y de microscopia de fuerza atómica, haciendo una comparación para las diferentes temperaturas de depósito utilizadas.

Por último, se presentan las conclusiones y las referencias utilizadas en el desarrollo de este trabajo.

RESUMEN

En este trabajo se presenta el análisis y la caracterización de películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) y/o hidróxido de zinc (Zn(OH)₂) depositadas sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico con temperaturas cercanas al ambiente: 25°C, 35°C y 45°C. Las condiciones experimentales para el depósito de las películas, tales como la concentración de los reactivos y la temperatura y pH del baño químico, se determinaron a partir de las predicciones de los diagramas de distribución de especies (SDDs, species distribution diagrams) y de las curvas de solubilidad (SCs, solubility curves). Los reactivos químicos utilizados para el baño químico fueron: sulfato de zinc (ZnSO₄), hidróxido de zinc (KOH) y nitrato de amonio (NH₄NO₃).

Se proponen los mecanismos fisicoquímicos implicados en la síntesis de las películas de ZnO y Zn(OH)₂. El análisis espectroscópico por fotoelectrones de rayos x y la difracción de rayos x indican la presencia de una mezcla de compuestos de ZnO/Zn(OH)₂, donde el depósito selectivo de cada material (o la coexistencia de ambos) muestra una fuerte dependencia con la temperatura y el pH del baño. Para valores de pH entre 12.00 y 13.00 se obtuvieron películas formadas principalmente de Zn(OH)₂; en el rango entre 11.70 y 12.00 se obtuvo una región de películas formadas por una mezcla de ZnO y Zn(OH)₂, mientras que en el rango de pH entre 11.35 y 11.70 se obtuvieron principalmente, películas de ZnO. La estructura cristalina dominante en las películas de ZnO fue hexagonal (zincita), así como una estructura ortorrómbica (wulffingita) para las películas formadas por Zn(OH)₂. El valor de la energía de banda prohibida de las películas depositadas con las diferentes temperaturas de depósito varió entre 3.32 y 3.51 eV.

Para una mejor comprensión del proceso de depósito se realizaron depósitos de capas delgadas de ZnO/Zn(OH)₂ bajo condiciones selectivas del pH del baño químico en el intervalo de 11.35 a 12.30, donde se definieron tres regiones dominantes del crecimiento. El análisis de difracción de rayos x mostró diferencias en las estructuras cristalinas de las películas depositadas, con fuerte

dependencia de los picos de difracción dominantes con el valor del pH. La energía de banda prohibida medida en las películas de este depósito selectivo varió entre 3.12 eV para Zn(OH)_2 y 3.40 eV para el ZnO, mostrando buen acuerdo con los resultados de las estructuras formadas. En las muestras depositadas con las condiciones de depósito preferencial del ZnO, se llevaron al cabo experimentos de envejecimiento durante 15 semanas posterior al proceso de depósito para evaluar la estabilidad del ZnO, mostrando pocos cambios estructurales.

ABSTRACT

Thin films of zinc oxide (ZnO) and zinc hydroxide (Zn(OH)₂) were deposited by the chemical bath technique on glass substrates at close room temperatures: 25°C, 35°C, and 45°C. Experimental conditions for the deposition, such as chemical reagent concentrations, bath temperature and pH of the chemical solution were determined from the predictions of the species distribution diagrams (SDDs) and the solubility curves (SCs). The chemical reagents used for the chemical bath are: zinc sulfide (ZnSO₄), potassium hydroxide (KOH), and ammonium nitrate (NH₄NO₃).

The physicochemical mechanisms involved in the synthesis of the ZnO and Zn(OH)₂ films are proposed. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and x-ray diffraction (XRD) analysis indicated the presence of a mix of ZnO/Zn(OH)₂ compounds, where the selective deposition of each material (or their coexistence) depends strongly on the bath temperature and the pH of the solution. For pH values between 12.00 and 13.00, deposited films were mainly formed of Zn(OH)₂, while in the range of 11.70 and 12.00 as pH value, a mixture of ZnO and Zn(OH)₂ compounds was found. The ZnO compound was mainly obtained in the range of pH between 11.35 and 11.70. The crystalline structure of the obtained ZnO films was hexagonal (zincite), meanwhile an orthorhombic structure (wulfingite) was observed for the Zn(OH)₂ compound. The bandgap energy of the films deposited at different temperatures ranged from 3.32 eV to 3.51 eV.

For a better understanding of the deposition process, a selective deposition of ZnO/Zn(OH)₂ was performed by obtaining samples at different pH values of the chemical bath in the range of 11.35 to 12.30, where three regions of growth were defined. X-ray diffraction analysis showed different crystalline structures on the deposited films with a strong dependence on the dominant diffraction peaks with the pH value. The bandgap energy measured in the selective deposited films ranged from 3.12 eV for Zn(OH)₂ to 3.40 eV for ZnO, in good agreement with the observed compounds. Aging experiments for evaluating the stability of ZnO were

conducted during 15 weeks after the deposition process in order to evaluate the stability with time of the ZnO, but reduced changes were detected in their structure.

OBJETIVOS

General

Determinar condiciones fisicoquímicas selectivas para depositar películas delgadas de ZnO y Zn(OH)₂ por medio de la técnica de baño químico, con temperaturas cercanas al ambiente y determinar sus propiedades morfológicas, ópticas y estructurales.

Específicos

- Obtener las condiciones fisicoquímicas del baño químico para el depósito selectivo de películas de ZnO y/o Zn(OH)₂ con el apoyo de los diagramas de formación de especies y las curvas de solubilidad
- Preparar con la técnica de baño químico, películas delgadas de ZnO y/o Zn(OH)₂ bajo diferentes condiciones de temperatura del baño y pH de la solución.
- Estudiar la estructura cristalina de las películas delgadas de ZnO/Zn(OH)₂ obtenidas como función de la temperatura y del pH del baño químico.
- Determinar las propiedades ópticas y morfológicas de las películas depositadas de ZnO y/o Zn(OH)₂ de manera selectiva.
- Estudiar la estabilidad en el tiempo de las películas de ZnO depositadas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurzita hexagonal. Las esferas grises corresponden al Zn y las esferas negras al O.

Figura 1.2 Algunas técnicas de preparación de películas delgadas.

Figura 2.1 Diagramas de distribución de especies (SDDs) obtenidos para tres temperaturas. Las concentraciones son: ZnSO_4 (0.02 M), NH_4NO_3 (1.5, 1.7, 2.0 M) y KOH (0.92, 1.05, 1.25 M) para 25°C, 35°C y 45°C, respectivamente. La línea punteada corresponde al valor de pH de la intersección de los iones complejos $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Zn}(\text{NH})_4^{2+}$.

Figura 2.2 Curvas de solubilidad (SCs) de los complejos OH^- y NH_3 de Zn para las temperaturas de 25°C, 35°C y 45°C. La línea punteada corresponde al punto de intersección correspondiente a la misma solubilidad

Figura 2.3 Gráficas de: a) cambio de entalpía, y b) cambio de energía libre de Gibbs de los complejos involucrados en la formación del ZnO y $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Figura 3.1. Sistema experimental implementado para el baño químico.

Figura 3.2 Visualización de la ley de Bragg.

Figura 3.3. Interacción de un haz de electrones con una muestra.

Figura 3.4 Esquema de medición de espesor.

Figura 3.5 Representación de: a) transición directa, b) transición indirecta.

Figura 3.6 Espectro de absorción para un semiconductor de transición indirecta.

Figura 3.7 Esquema de medición de muestras mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM).

Figura 4.1 Diagramas de distribución de especies (SDD) obtenidos para las tres temperaturas. Las concentraciones de ZnSO_4 , NH_4NO_3 y KOH fueron presentadas en la Tabla II. El intervalo de pH medido durante el depósito está delimitado por las zonas sombreadas.

- Figura 4.2** Espesor de las muestras depositadas a 25°C, 35°C y 45°C con un tiempo de 19 h.
- Figura 4.3** Difractogramas de las muestras de Zn(O,OH) depositadas a diferentes temperaturas durante 19 h.
- Figura 4.4** Espectro general de XPS de las muestras depositadas a 25°C durante 19 h.
- Figura 4.5** Ventanas de energía de Zn y O obtenidas por la técnica de XPS de las muestras de Zn(O,OH) depositadas con diferentes temperaturas de baño.
- Figura 4.6** Pico característico de Zn obtenido por la técnica de XPS para las muestras de Zn(O,OH) depositadas con diferentes temperaturas.
- Figura 4.7** Absorbancias de las muestras crecidas a 25°C, 35°C y 45°C.
- Figura 4.8** Gráficas de α^2 vs energía de las muestras de Zn(O,OH) depositadas durante 19 h y diferentes temperaturas de depósito. El valor estimado de E_g es señalado para cada temperatura.
- Figura 4.9** Imágenes SEM de las muestras de Zn(O,OH) preparadas a 25°C: a) 4000x, b) 10000x; a 35°C: c) 5000x, d) 30000x; y 45°C: e) 2000x, f) 30000x.
- Figura 4.10** Imágenes de AFM para las muestras de Zn(O,OH) depositadas con diferentes temperaturas: (a-b) 25°C, (c-d) 35°C, (d-e) 45°C.
- Figura 4.11** Gráfica de tiempo vs pH mostrando las regiones de crecimiento de las muestras de Zn(O,OH) depositadas por baño químico a 25°C.
- Figura 4.12** Patrones de XRD de las muestras en la región de hidróxidos. a) pH=12.30; b) pH=12.20; c) pH=12.10 y d) pH=12.00.
- Figura 4.13** Patrones de XRD de las muestras depositadas en la región de transición. a) pH=11.90, b) pH=11.80, and c) pH=11.70.
- Figura 4.14** Patrones de XRD de las muestras depositadas en la región del ZnO: a) pH=11.60, b) pH=11.50, c) pH=11.40, d) pH=11.35.
- Figura 4.15** Picos de XRD normalizados correspondientes al ZnO en función del pH de la solución.

Figura 4.16 Estudio del envejecimiento de las muestras de ZnO depositadas a un pH=11.40: a) recién depositada, y después de: b) 5, c) 10, y d) 15 semanas de depositadas.

Figura 4.17 Imágenes de AFM de películas de Zn(O,OH) depositadas a 25°C y diferentes valores de pH: a) and b) pH=12.10; c) and d) pH=11.90, and e) and f) pH=11.40.

Figura 4.18 Gráfica de α^2 vs energía de muestras representativas de cada región.

LISTA DE TABLAS

Tabla I Características ópticas de algunos compuestos semiconductores.

Tabla II. Cambio de la energía libre de Gibbs (ΔG), la entalpia (ΔH) y el logaritmo natural de la constante de equilibrio ($\ln K_{eq}$) a 25°C de las reacciones químicas para la formación del ZnO, a un pH=7.

Tabla III Concentraciones de los reactivos utilizados para las diferentes temperaturas de depósito propuestas.

CONTENIDO

PRÓLOGO	v
RESUMEN	vi
ABSTRACT	viii
OBJETIVOS	x
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABLAS.....	xiv
CAPITULO 1. CONCEPTOS GENERALES	1
1.1 Antecedentes	1
1.2. Características de las películas delgadas de ZnO.	3
1.3. Técnicas de depósito del ZnO.....	4
CAPÍTULO 2. Físicoquímica del ZnO depositado por baño químico	9
2.1 Reacciones químicas para la formación del ZnO	9
2.2 Físicoquímica de depósito del ZnO	11
2.3 Diagramas de formación de especies y curvas de solubilidad	13
2.3.1. Diagramas de especies	13
2.3.2. Curvas de solubilidad.....	17
2.4 Datos termodinámicos: cambios de entalpía y de energía libre de Gibbs....	19
CAPÍTULO 3. Sistema experimental y técnicas de caracterización	21
3.1 Sistema experimental.....	21
3.1.1 Concentración de los reactivos	21
3.1.2 Preparación del baño químico.	22
3.2 Técnicas de caracterización.....	24
3.2.1 Difracción de rayos x	24
3.2.2 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	25

3.2.3 Espectroscopia de rayos x por dispersión de energía (EDS).....	27
3.2.4 Perfilometría.....	27
3.2.5 Espectroscopía óptica.....	28
3.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS).	30
3.2.7 Microscopía de fuerza atómica.	32
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	35
4.1. Determinación de las mejores condiciones de depósito del ZnO.....	35
4.2. Variación del pH.....	35
4.3 Espesor de las películas.	37
4.4 Análisis de rayos x de las muestras.	38
4.5 Resultados de XPS.	40
4.6. Propiedades ópticas.....	43
4.7 Morfología de las muestras.	45
4.7.1 Imágenes de SEM de las muestras	45
4.7.2 Imágenes de AFM de las muestras	47
4.8 Depósito selectivo películas del Zn(O,OH).....	48
4.8.1 Análisis de difracción de rayos x (XRD).....	50
CONCLUSIONES.....	59
TRABAJOS FUTUROS	61
REFERENCIAS.....	63

CAPÍTULO 1

CONCEPTOS GENERALES

1.1 Antecedentes

Recientemente, la investigación para encontrar nuevos materiales y nanomateriales ha sido de gran interés para la ciencia y especialmente atractivo por su gran potencial de aplicación debido a las propiedades ópticas, magnéticas, electrónicas y químicas que pueden tener [1]. La fabricación de manera controlable y homogénea de las nanoestructuras ha sido el tema principal de investigaciones actuales por la necesidad de obtener materiales semiconductores, sensores y películas delgadas para su aplicación en celdas solares y dispositivos optoelectrónicos, etc.

Los dispositivos semiconductores han reemplazado a los tubos electrónicos de la industria tradicional. Por su enorme reducción de tamaño, consumo de energía y costo, acompañada de una mayor durabilidad y confiabilidad, los dispositivos semiconductores han significado un cambio revolucionario en las telecomunicaciones, la computación y la electrónica [2]. Diferentes materiales semiconductores han sido estudiados en los últimos años, tales como el sulfuro de zinc (ZnS), sulfuro de cadmio (CdS), y el óxido de zinc (ZnO) entre otros, que han tenido un gran impacto en el desarrollo actual de la tecnología [3,4].

Los semiconductores se clasifican en aquellos que poseen una brecha de energía bien definida entre las bandas de valencia y conducción, una región angosta de energía prohibida denominada energía de banda prohibida, E_g . Esta característica está relacionada con la longitud de onda de luz que puede ser absorbida por el semiconductor [5]. En la Tabla 1.1 se presentan valores de longitudes de onda y valores de E_g , relacionados con algunos semiconductores típicos.

Tabla I Características ópticas de algunos compuestos semiconductores.

Semiconductor	Ancho de banda prohibida (eV)	Longitudes de onda (nm)	Región del Espectro
CdTe	1.58	780	Infrarrojo
CdSe	1.730	700	Rojo
ZnTe	2.25	540	Verde
CdS	2.42	500	Azul
ZnSe	2.70	450	Azul
ZnO	3.37	380	Violeta

En la Tabla I podemos destacar la presencia del ZnO, cuyo valor de energía de banda prohibida corresponde a longitudes de onda en la región violeta del espectro electromagnético, es un compuesto químico soluble en agua y en ácidos, se caracteriza por su color blanco y por poseer una alta capacidad calorífica [6]. El ZnO es el cuarto mineral con mayor exportación en todo el mundo y tiene la ventaja de ser un compuesto no tóxico para el ser humano. Se utiliza principalmente como pomada o polvo antiséptico debido a que cierra los poros de la piel protegiéndola de agentes externos que pueden provocar inflamaciones o infectar heridas [7]. Gracias a su solubilidad en etanol y en ácidos, es utilizado para la fabricación de espejos y monedas, además de poseer características que permiten que pueda ser mezclado con otros metales. También se utiliza para la producción de componentes electrónicos y para el recubrimiento de piezas de acero que son propensas a la oxidación [8].

En la actualidad, el ZnO ha tomado un papel importante en el desarrollo de nuevas tecnologías, dado que se utiliza para la fabricación de láseres ultravioletas, biosensores para la detección del colesterol en la sangre, fabricación de pantallas planas, así como material para identificar huellas dactilares [9], es un compuesto muy utilizado de manera tópica en dermatología para el cuidado de la piel. En los Estados Unidos de Norteamérica es el principal componente de los protectores solares debido a sus propiedades reflejantes [10].

Es uno de los ingredientes más seguros para proteger la piel de los efectos nocivos de los rayos ultravioleta (UV) [11]. Los rayos UV penetran la piel y dañan el tejido, acelerando el proceso de envejecimiento y secando la piel. Junto con el aceite de linaza (un aceite de secado útil como vehículo), el ZnO es utilizado como pigmento desde el siglo XVIII lo que trajo una rápida expansión de la industria europea de la pintura [12]. Los pigmentos blancos básicos incluyen óxido de zinc, sulfuro de zinc y dióxido de titanio.

Un uso muy importante del ZnO es como capa de amortiguación en celdas solares del tipo CIGS (Cu-In-Ga-Se). Algunos trabajos actuales se centran en el efecto del espesor del ZnO para obtener una potencia máxima de salida de dichas celdas [13], ya que es un material de gran interés por su buena conductividad eléctrica, aunque los monocristales de ZnO de alta pureza resultan ser muy aislantes [14]. El ZnO cristaliza en la estructura wurtzita y su unión es una mezcla de enlaces iónicos y covalentes, posee una alta propiedad piezoeléctrica y es ampliamente utilizado como un transductor en dispositivos electrónicos. También es utilizado en xerografía como lámina fotoconductor [15].

1.2. Características de las películas delgadas de ZnO

Las películas delgadas de ZnO son estructuras sólidas, tan delgadas que se pueden despreciar muchos efectos físicos en su espesor. La mayoría de las películas delgadas interactúan con ondas electromagnéticas, por lo cual su espesor debe ser del orden de la longitud de onda de la perturbación con la señal que interacciona.

El ZnO es un compuesto semiconductor que presenta tres fases [16]: la fase sal de roca cúbica, la blenda de zinc cúbica y la wurzita hexagonal, ver Figura 1.1. La formación de estas fases depende del método de síntesis del material, así como de la temperatura utilizada para su obtención. A temperatura ambiente la fase más estable es la wurzita hexagonal. La estructura cristalina está compuesta por la combinación alterna de planos de átomos de oxígeno y de planos de

átomos de zinc que se apilan a lo largo del eje c. Los parámetros de red para el ZnO, en condiciones normales de presión y temperatura, son de: $a = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 5.213 \text{ \AA}$ [17]. El ZnO posee una energía de banda prohibida tipo directa de 3.37 eV [18].

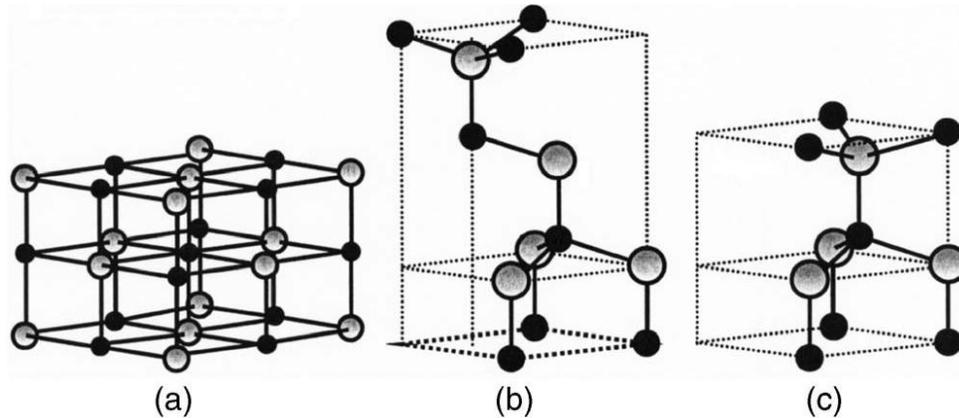


Figura 1.1 Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurzita hexagonal. Las esferas grises corresponden al Zn y las esferas negras al O.

Las películas delgadas de ZnO son de gran interés debido a sus propiedades físicas y ópticas las cuales son útiles para el desarrollo de componentes opto-electrónicos, entre otros [19]. Las películas semiconductoras de óxidos metálicos son consideradas como películas de relativa buena conductividad eléctrica y alta transparencia óptica, siendo el ZnO uno de los semiconductores más utilizados en pantallas planas y dispositivos piezoeléctricos [20]. Dentro de este grupo se incluye su uso en transductores acústicos [21], en sensores de gas [22], en fotodetectores [23] y como ventana óptica en celdas solares [24], entre otros.

1.3. Técnicas de depósito del ZnO

Las técnicas de preparación de películas delgadas utilizadas están basadas en el depósito físico (physical vapor deposition, PVD) o químico (chemical vapor deposition, CVD) de la fase vapor o por medio de un depósito en fase líquida. En

ambos casos, las técnicas están basadas en la formación de un vapor del material a depositar, con objeto de que éste se condense sobre la superficie del sustrato formando una capa delgada. La Figura 1.2 muestra un diagrama de las diferentes técnicas de preparación de una película delgada.

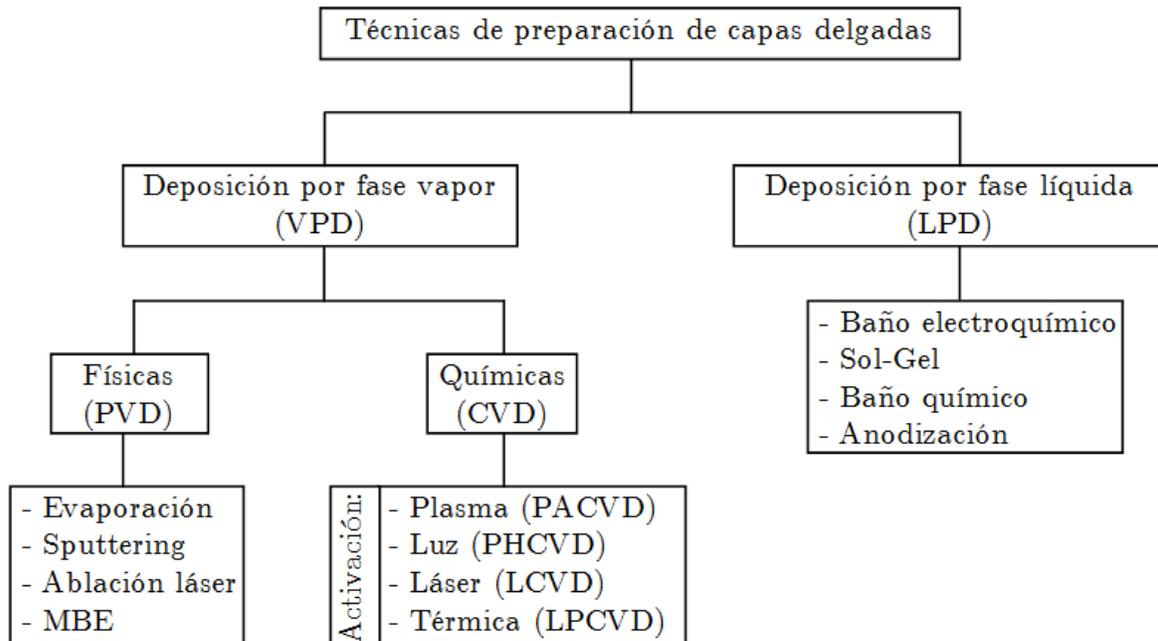
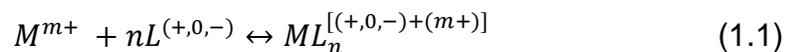


Figura 1.2 Algunas técnicas de preparación de películas delgadas.

De entre estas técnicas, las más comunes para sintetizar el ZnO son: el transporte por fase de vapor, el depósito por láser pulsado, sol-gel, y el depósito electroquímico, entre otros. Sin embargo, entre los inconvenientes más relevantes de las técnicas mencionadas puede citarse el requisito de equipos costosos para su implementación. Algunas técnicas, como sol-gel y depósito electroquímico, no representan un alto costo, pero la calidad de las películas obtenidas es baja cuando las condiciones son cercanas a la temperatura ambiente y generalmente se requiere un recocido térmico posterior para mejorar la calidad cristalina de las películas, lo cual incrementa su costo, así como la complejidad de la obtención del material. Por todo ello, obtener películas de ZnO de buena calidad a temperatura ambiente y en forma controlada por un método de bajo costo, representa un reto en la ciencia actual.

El depósito por baño químico (chemical bath deposition, CBD por sus siglas en inglés), es una técnica de bajo costo comúnmente utilizada para sintetizar compuestos semiconductores en forma de películas delgadas a temperaturas por debajo de 90 °C [25]. Debido a la temperatura relativamente baja utilizada en la técnica de CBD, la obtención de óxidos por este método no es muy común, puesto que generalmente tales materiales requieren el uso de mayor temperatura (regularmente por encima de 80 °C) [26]. El CBD se refiere al depósito de películas sobre sustratos sólidos a partir de una reacción que ocurre generalmente en solución acuosa. Se utiliza para depositar películas sobre un sustrato que puede ser conductor, semiconductor o aislante.

Cuando se mezcla un ion metálico M^{a+} en solución con un ion X^{b-} se forma el compuesto M_bX_a , hay una precipitación al superar la solubilidad de la solución; de otra manera, permanece disuelto en la solución como coloide. Por ello, en la técnica de CBD es primordial controlar la velocidad de las reacciones de manera que ocurran lo suficientemente lentas para permitir una formación gradual del material sobre el sustrato [27]. Este control de la velocidad de reacción puede ir acompañado con la generación lenta de los iones X^{b-} en solución, lo cual puede hacerse a través de parámetros como la concentración del precursor que forma a X, la temperatura del baño y el pH de la solución. La formación del compuesto M_bX_a puede darse por diferentes caminos (mecanismos de reacción); como la reacción simple entre el ión M^{a+} y X^{b-} , la conversión del hidróxido del ión metálico o la descomposición de un complejo que contiene tanto a M como a X [28]. Cuando se trabaja en medio alcalino es importante prevenir la precipitación de grandes cantidades de hidróxido por lo que el ión metálico debe ser acomplejado. Para tal fin, se adiciona un agente complejante al baño químico, el cual controla la concentración de iones metálicos libres, incrementando la solubilidad, por medio del equilibrio mostrado en la ecuación:



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

Los ligandos son moléculas o aniones que donan pares de electrones (bases de Lewis) a los iones metálicos de transición que tienen orbitales *d* vacíos (ácidos de Lewis), formando enlaces covalentes coordinados. Los compuestos resultantes se denominan compuestos de coordinación. El número de coordinación de un átomo o ión metálico es el número de átomos donadores con los cuales está coordinado. En soluciones acuosas, los iones H⁺ (hidronio, H₃O⁺) son los ligandos para los iones calcógenos y los iones hidroxilo OH⁻, son los ligandos para los cationes metálicos [29].

Entre las ventajas de esta técnica se encuentran [30]:

- Las temperaturas de crecimiento son mucho más bajas que las requeridas en otros métodos como la evaporación al vacío o el CVD (depósito químico en fase vapor), no superando los 100°C lo que evita oxidación y corrosión cuando se utilizan sustratos metálicos.
- Permite el uso de sustratos de puntos de fusión bajos como el vidrio y medios con puntos de ebullición bajos como las soluciones acuosas.
- La estequiometría del producto es alcanzada por el producto de solubilidad, lo cual conduce a obtener películas homogéneas.
- Se pueden introducir fácilmente agentes impurificantes (proceso de dopado) como un proceso posterior.
- El proceso es simple, reproducible a gran escala y de bajo costo.

CAPÍTULO 2

Fisicoquímica del ZnO depositado por baño químico

2.1 Reacciones químicas para la formación del ZnO

Para el depósito de películas delgadas de ZnO en soluciones básicas se necesitan esencialmente tres tipos de reactivos solubles en agua: un reactivo que sea la fuente de iones de zinc, un agente complejante que facilite la reacción y un reactivo que controle el pH de la solución y nos permita estar en una zona favorable de formación del ZnO.

Como reactivo que aporta los iones de zinc se usan principalmente las sales de cloruro de zinc (ZnCl_2) y de sulfato de zinc (ZnSO_4). En nuestro caso, elegimos utilizar la sal de ZnSO_4 debido a que se ha reportado que la calidad en las películas obtenidas es mejor que las obtenidas con ZnCl_2 [31].

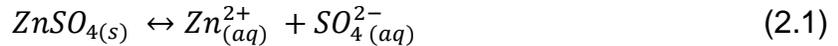
Un parámetro muy importante a controlar durante el depósito del ZnO es el valor del pH que alcanza el baño, ya que, aunque se ha reportado que es posible depositar el ZnO en un amplio rango de pH [32], en la zona de altos valores de pH ($\text{pH} > 9$), se han encontrado que las películas de ZnO resultan ser más uniformes. Para poder controlar el valor del pH y ubicarnos en la zona óptima de depósito utilizamos el hidróxido de potasio (KOH) como agente regulador del pH.

Respecto al agente complejante, se han reportado estudios utilizando compuestos de amoníaco [33], trietanolamina [34], ácido tartárico [35]. En nuestro caso, hemos elegido el uso del nitrato de amonio (NH_4NO_3).

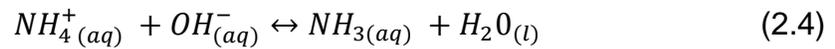
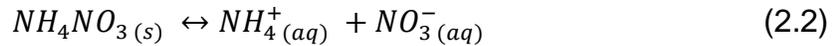
Durante el depósito del ZnO por baño químico es común encontrar la formación del hidróxido de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) simultáneamente, debido a que uno de los posibles mecanismos de depósito del ZnO es a través de la formación previa de los hidróxidos.

Para entender los mecanismos de depósito del ZnO, se deben considerar la serie de reacciones químicas más probables que pueden ocurrir simultáneamente durante el proceso de crecimiento de las películas. Utilizando los reactivos previamente seleccionados, las posibles reacciones son:

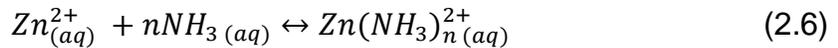
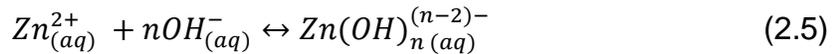
La disociación del $ZnSO_4$, para obtener los iones de Zn^{2+} ,



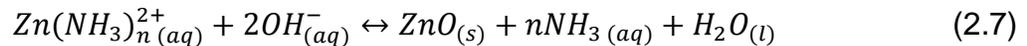
La disociación de los compuestos de NH_4NO_3 y KOH , para obtener los iones de NH_4^+ y OH^- de acuerdo con:



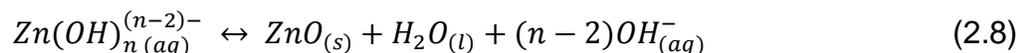
Los iones de Zn^{2+} (Ec. 2.1) reaccionan con el OH^- formado (Ec. 2.3) o con el NH_3 (Ec. 2.4) para obtener los iones de $Zn(OH)_n^{(n-2)-}$ o $Zn(NH_3)_n^{2+}$ a través de:



Finalmente, el ZnO es obtenido a través de la reacción con los iones complejos de $Zn(NH_3)_n^{2+}$ y $Zn(OH)_n^{(n-2)-}$ por medio de dos posibles mecanismos: (i) los iones de $Zn(NH_3)_n^{2+}$ (Ec. 2.6) que reaccionan con el OH^- (Ec. 2.3) para obtener el ZnO sólido por medio de la reacción,



y (ii) los iones de $Zn(OH)_n^{(n-2)-}$ (Ec. 2.5) que se disocian para obtener el ZnO sólido, por medio de la reacción,



2.2 Físicoquímica de depósito del ZnO

La técnica de CBD utiliza el principio de solubilidad y producto iónico, donde la formación de la película tiene lugar cuando el producto iónico excede el producto de solubilidad generando la nucleación heterogénea sobre el sustrato; además, esta reacción produce la formación no deseable de precipitados en la solución por la nucleación homogénea y pérdida en volumen del material [36].

Se denomina solubilidad de un compuesto, a la máxima cantidad del mismo que puede diluirse en un determinado volumen de disolvente y es altamente dependiente de la temperatura. Cuando un soluto se disuelve, se rompe su red cristalina, venciendo las fuerzas de atracción que mantienen unidos a los iones; para esto, es necesario superar la energía de enlace que se consigue con la hidratación (atracción entre los iones y las moléculas de agua). En general, la energía de hidratación es menor que la energía de enlace, por lo que el proceso de disolución es generalmente exotérmico. De cualquier modo, la relación entre los dos tipos de energía determina que un compuesto sea más o menos soluble [37].

Cuando la solución está sobresaturada se rompe el equilibrio iónico y se presenta la precipitación que produce que los iones y complejos aniónicos y catiónicos se depositen sobre el sustrato creando centros de nucleación. El producto de solubilidad (K_{ps}) es dependiente tanto de la temperatura del baño químico, como del tipo de solvente y del tamaño del complejo presente en la solución. En sistemas reales, los valores de K_{ps} pueden variar en unas pocas unidades donde su dependencia está relacionada con la fuerza iónica entre los constituyentes de la solución [38].

El pH es un indicador de la acidez o de la alcalinidad de una sustancia. El pH es uno de los factores primordiales para controlar y prevenir la formación de precipitados sobre los sustratos. El control de un adecuado valor de pH es uno de los parámetros que se deben controlar para conseguir obtener películas de buena calidad. El pH se define como el logaritmo de la actividad de los iones libres de hidrógeno en una solución; es decir, el resultado de una medición de pH viene

determinado por una relación entre el número de protones (iones H^+) y el número de iones hidroxilo (OH^-). Cuando el número de protones iguala al número de iones hidroxilo, la solución es neutra [39].

$$pH = -\log |H^+| \quad (2.9)$$

Muchas de las reacciones químicas que se producen en solución acuosa necesitan que el pH del sistema se mantenga constante para evitar que ocurran reacciones no deseadas. Las soluciones reguladoras o “*buffer*” son capaces de mantener la acidez o basicidad de un sistema dentro de un intervalo reducido de pH. Una vez formada la solución reguladora, el pH varía poco por el agregado de pequeñas cantidades de un ácido fuerte o de una base fuerte y pierde su capacidad reguladora por el agregado de agua (dilución) [40]. En nuestro sistema se utiliza la sal de NH_4NO_3 , la cual se disocia en el ion amonio (NH_4^+), que puede considerarse como un componente *buffer*; sin embargo, al tener un valor de $pK_a=9.24$ actúa como un *buffer* para mantener el pH entre valores de 8.2-10.2. Por el pH mayor utilizado en nuestro sistema, éste no estará actuando como amortiguador y no podrá evitar el cambio de pH en la solución. De manera similar, el amoniaco (NH_3) producido se utilizaría para la formación de los iones aminocomplejos, desfavoreciendo nuevamente la capacidad amortiguadora en la solución. El NH_3 posee una solubilidad de 89.9 g/100mL, a 25°C, en consecuencia, no se espera que haya liberación del gas durante el depósito.

El pH de la solución debería oscilar entre 11 y 12.3, ya que para pH mayores a 12.5 puede ocurrir una redilución de la película y para valores de pH menores a 11 se puede dar una precipitación descontrolada, que desfavorece el crecimiento de las películas de buena calidad [41].

La temperatura de la solución es otro factor de gran impacto para el depósito de ZnO , teniendo en cuenta que, al aumentar la temperatura, la formación del $Zn(OH)_2$ puede verse favorecido en lugar del ZnO [42]. Por ello, se propone realizar los depósitos a temperaturas cercanas al ambiente para intentar evitar la formación de grandes cantidades de hidróxido.

2.3 Diagramas de formación de especies y curvas de solubilidad

2.3.1. Diagramas de especies

Para determinar las zonas de mayor probabilidad de formación de ciertos compuestos para el depósito del Zn(O,OH) se utiliza la herramienta denominada diagrama de distribución de especies (SDDs en inglés, *species distribution diagrams*) que es muy útil para predecir la proporción en la cual son formadas las especies en función del pH. Esto es de gran importancia para seleccionar las condiciones químicas que se utilizarán en el proceso de depósito por CBD para obtener los compuestos deseados. Los diagramas de especies son generados por medio de un software de desarrollo propio [43], en el cual se consideran todas las posibles reacciones químicas que pueden ocurrir durante el proceso de depósito, tomando en consideración los tipos de reactivos a utilizar, su concentración y la temperatura a la cual ocurre el proceso. Así, en dichos diagramas, las probabilidades de formación de ciertos iones complejos son mostradas como función del pH.

Para la elaboración de los diagramas de especies, el software utilizado emplea la siguiente metodología: Una a constante de equilibrio K de cualquier reacción química en función de la temperatura se puede expresar como:

$$d \ln K = -\frac{\Delta H}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.10)$$

Donde, ΔH es la entalpía de la reacción en J/mol, T es la temperatura en Kelvin, y R es la constante ideal de los gases (8.3144 J/mol·K). Igualmente, el cambio de entalpía en función de la temperatura se puede aproximar como:

$$\Delta H = \Delta H_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3 + \dots + A_n T^n \quad (2.11)$$

Donde ΔH_0 es el cambio de la entalpía de reacción a 298 K, y A_n son constantes. Tomando los dos primeros términos de la ecuación (2.11) e integrando desde T0 hasta T, la ecuación (2.10) se convierte en:

$$\log K = A + \frac{B}{T} + C \log T \quad (2.12)$$

Ahora el logaritmo natural ha sido cambiado a logaritmo decimal, donde A, B y C son las constantes para cada reacción química, K es la constante de equilibrio.

Con el fin de obtener el pH inicial para el depósito selectivo de ZnO/Zn(OH)₂ a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente (25°C, 35°C y 45°C), se elaboraron los SDDs para cada temperatura. Para elaborar los SDDs, los reactivos químicos utilizados fueron ZnSO₄, NH₄NO₃ y KOH. De acuerdo con los mecanismos y reacciones químicas descritos anteriormente para la formación del ZnO, los amino-complejos y los hidroxio-complejos deben producirse en la proporción más alta posible para estimular el depósito del ZnO, véanse las Ecs. (2.7) y (2.8). La concentración de ZnSO₄ se fija en 0.02 M para todas las temperaturas estudiadas, mientras que las concentraciones de NH₄NO₃ y KOH se seleccionan dependiendo de la temperatura deseada. Las concentraciones de NH₄NO₃ fueron de 1.5 M, 1.7 M y 2.0 M; y las de KOH fueron 0.925 M, 1.05 M y 1.25 M, para las temperaturas de 25°C, 35°C y 45°C, respectivamente. En la Tabla II se presentan los valores del logaritmo natural de las constantes de equilibrio (LnK_{eq}) para los complejos involucrados en el sistema, para la formación del ZnO, estos valores son aproximaciones que fueron utilizadas por el programa para generar los diagramas de especies.

En la Figura 2.1 se muestran los SDDs generados para las temperaturas anteriores, donde se muestran la probabilidad de formación de especies (*r_i*) en función del pH de la solución. La línea punteada indica el valor de pH de la intersección de las líneas de probabilidad para los iones de Zn(OH)₃⁻ y Zn(NH₃)₄²⁺ (pH de 11.53, 11.28 y 11.04, respectivamente).

Las concentraciones de los reactivos fueron seleccionadas con el fin de obtener la mayor probabilidad de encontrar el complejo Zn(OH)₃⁻ presente con el pH inicial del depósito predicho por los SDDs.

Tabla II. Valores de logaritmo natural del equilibrio químico a 25 °C de las reacciones químicas para la formación del ZnO.

Reacciones químicas	$\ln K_{eq}$
$Zn(NH_3)^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow ZnO + NH_3 + H_2O$	-58.1
$Zn(NH_3)_2^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow ZnO + 2NH_3 + H_2O$	-87.9
$Zn(NH_3)_3^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow ZnO + 3NH_3 + H_2O$	-118.3
$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow ZnO + 4NH_3 + H_2O$	21.8
$Zn(OH)_2 \leftrightarrow ZnO + H_2O$	12.1
$Zn(OH)_3^- \leftrightarrow ZnO + H_2O + OH^-$	6.9
$Zn(OH)_4^{2-} \leftrightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$	4.8

2.3.2. Curvas de solubilidad

Las curvas de solubilidad (SCs del inglés, *solubility curves*) se determinan simultáneamente del mismo software desarrollado, como un complemento de los SDDs obtenidos y dan información sobre las condiciones de solubilidad preferentes para la formación del ZnO. Las SCs proporcionan información muy valiosa sobre la solubilidad de los complejos implicados en las reacciones como función del pH y predicen la precipitación preferencial de los compuestos de ZnO ($K_{sp}=3.8 \times 10^{-10}$) y $Zn(OH)_2$ ($K_{sp}=1.2 \times 10^{-17}$)[44]. La Figura 2.2 muestra las SCs de los amino e hidroxicomplejos en función del pH. Las líneas de OH^- y NH_3 representan la suma de todos los hidroxio- y amino-complejos de Zn, respectivamente, calculados con base a una aproximación de las concentraciones de las especies según la variación del pH, realizado por el software desarrollado. Según las SCs, al iniciar el depósito, la concentración de complejos OH^- necesita estar bajo la línea de OH^- para mantenerlos disueltos en la solución, evitando la precipitación de $Zn(OH)_2$ y permitiendo la formación de ZnO a través de la Ec. 2.8. Análogamente, la concentración de los complejos de NH_3 necesita estar debajo de la línea del NH_3 para obtener el ZnO (Ec. 2.7).

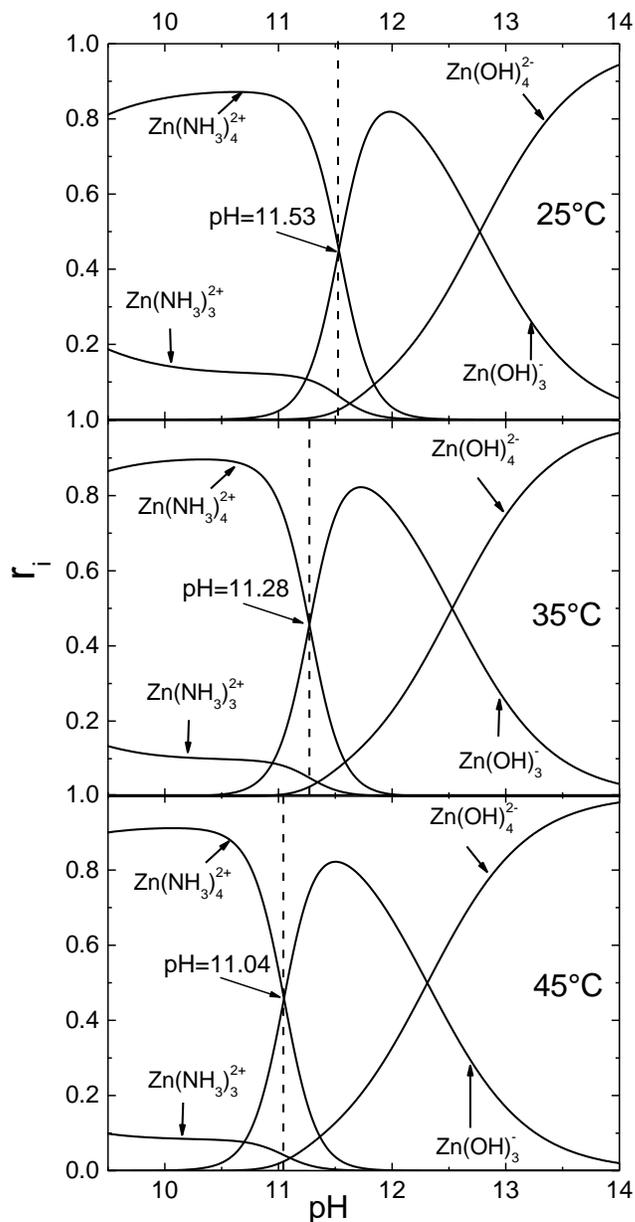


Figura 2.1 Diagramas de distribución de especies (SDDs) obtenidos para tres temperaturas. Las concentraciones son: $ZnSO_4$ (0.02 M), NH_4NO_3 (1.5, 1.7, 2.0 M) y KOH (0.92, 1.05, 1.25 M) para 25°C, 35°C y 45°C, respectivamente. La línea punteada corresponde al valor de pH de la intersección de los iones complejos $Zn(OH)_3^-$ y $Zn(NH_3)_4^{2+}$.

La línea punteada indica el punto de cruce donde cada complejo presenta una solubilidad idéntica. A partir de las predicciones de los SDDs y las SCs, puede sugerirse que el valor de pH en el punto de cruce representa el valor de pH idóneo

para ser utilizado como valor experimental inicial para depositar eficientemente el ZnO. Considerando las SCs, se puede predecir que las condiciones químicas a la izquierda del punto de cruce ($\text{pH} < 11.53$), para el caso de 25°C , dan una mayor probabilidad de ocurrencia de la reacción química (2.7), mientras que una mayor probabilidad de ocurrencia de la reacción química (2.8) se supone a la derecha de dicho valor ($\text{pH} > 11.53$).

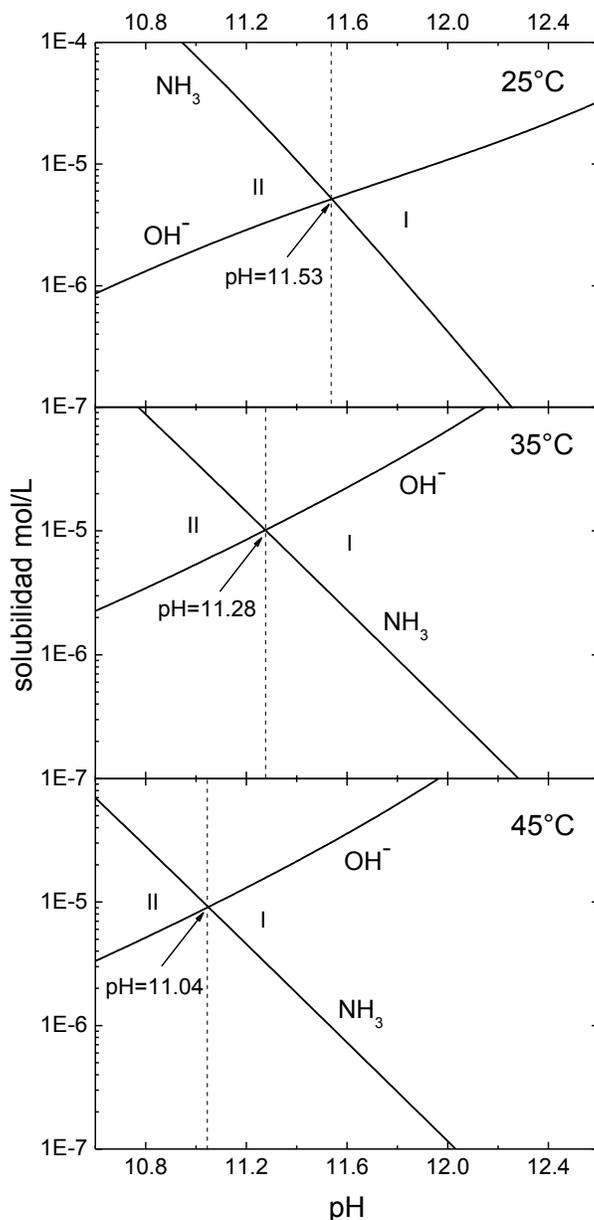


Figura 2.2 Curvas de solubilidad (SCs) de los complejos OH^- y NH_3 de Zn para las temperaturas de 25°C , 35°C y 45°C . La línea punteada corresponde al punto de intersección correspondiente a la misma solubilidad.

2.4 Datos termodinámicos: cambios de entalpía y de energía libre de Gibbs

El cambio de la entalpía (ΔH) y el cambio de la energía libre de Gibbs (ΔG) proporcionan información importante para evaluar la espontaneidad, o posibilidad de que ocurra una reacción determinada sin necesidad de adicionar energía [45]. Si el valor de ΔG es negativo, se produce una reacción espontánea y los productos se obtienen sin adición de energía. Por otra parte, si el valor de ΔG es positivo indica que la reacción es no espontánea y se produce, pero en sentido inverso, es decir, en dirección para obtener los reactivos. Los datos termodinámicos y las condiciones de equilibrio a temperatura ambiente se utilizarán para calcular los valores de ΔH y ΔG para las diferentes especies involucradas según las reacciones químicas propuestas basadas en la Ref. [46],

$$\Delta G = G_{\text{products}} - G_{\text{reagents}} \quad (2.13)$$

$$\Delta H = H_{\text{products}} - H_{\text{reagents}} \quad (2.13)$$

En la Tabla III se muestran los valores de ΔG y ΔH calculados para las diferentes reacciones químicas involucradas en la formación del óxido.

Tabla III. Cambio de la energía libre de Gibbs (ΔG), la entalpía (ΔH) a 25 °C de las reacciones químicas para la formación del ZnO, a un pH=7.

Reacciones químicas	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)
(1). $Zn(NH_3)^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow ZnO + NH_3 + H_2O$	144	-71
(2). $Zn(NH_3)_2^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow ZnO + 2NH_3 + H_2O$	218	-112
(3). $Zn(NH_3)_3^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow ZnO + 3NH_3 + H_2O$	293	-153
(4). $Zn(NH_3)_4^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow ZnO + 4NH_3 + H_2O$	-54	36
(5). $Zn(OH)_2 \leftrightarrow ZnO + H_2O$	-30	4
(6). $Zn(OH)_3^- \leftrightarrow ZnO + H_2O + OH^-$	-17	1
(7). $Zn(OH)_4^{2-} \leftrightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$	-12	1

De la Tabla III, se puede concluir que las reacciones químicas donde se involucran los hidrox-complejos, así como el $Zn(NH_3)_4^{2+}$ son espontáneas ($\Delta G < 0$). A partir de este resultado, la transformación de $Zn(OH)_2$ en ZnO se puede producir por el exceso de hidróxidos, que contribuyen a la solubilización del hidróxido de zinc cristalino, así como la formación de hidrox-complejos solubles de zinc. Por lo tanto, el exceso de iones hidróxido tiene un efecto catalítico sobre la formación de ZnO en solución acuosa, lo que favorece su formación, al igual que una gran presencia del $Zn(OH)_2$ [47].

Los cambios de la energía libre de Gibbs y los cambios de entalpía, en función del pH para los aminos e hidrox-complejos formados, se representan en la Fig. 2.3. Las concentraciones de los iones OH^- disueltos se calcularon usando los valores de pH. Luego, realizando un balance de materia y energía se estimaron los valores de ΔG y ΔH a través de las reacciones descritas en la Tabla II. Dos regiones importantes delimitadas por el valor de $pH = 11.7$ se pueden observar en la Fig. 2.3, donde el valor de ΔG para los iones $Zn(NH_3)_4^{2+}$, reacción (4) y $Zn(OH)_3^-$, reacción 6, son los mismos ($\Delta G \approx -0.018kJ$). La región con mayor probabilidad de formación de $Zn(O,OH)$ se encuentra para $pH < 11.7$, mientras que una región de transición (TR) con una probabilidad más alta de formación de $Zn(OH)_2$ que la de la formación de ZnO se produce en $pH > 11.7$, especialmente cuando el valor del pH oscila entre 12.00 y 12.30, para $25^\circ C$. Estas regiones y su comportamiento, serán discutidos más adelante junto con los resultados obtenidos de la experimentación.

En la Fig. 2.3a, se presenta un gráfico del cambio de la entalpía para los diferentes iones que se forman. Se observa un incremento en los valores de ΔH de los iones $Zn(NH_3)_4^{2+}$, reacción 4, y una disminución de los iones $Zn(NH_3)_3^{2+}$, reacción 3 cuando disminuye el pH. Los valores de ΔH para los demás complejos permanecen constantes con el pH. Al disminuir el valor de pH, se observa que el valor de ΔH toma valores positivos más altos.

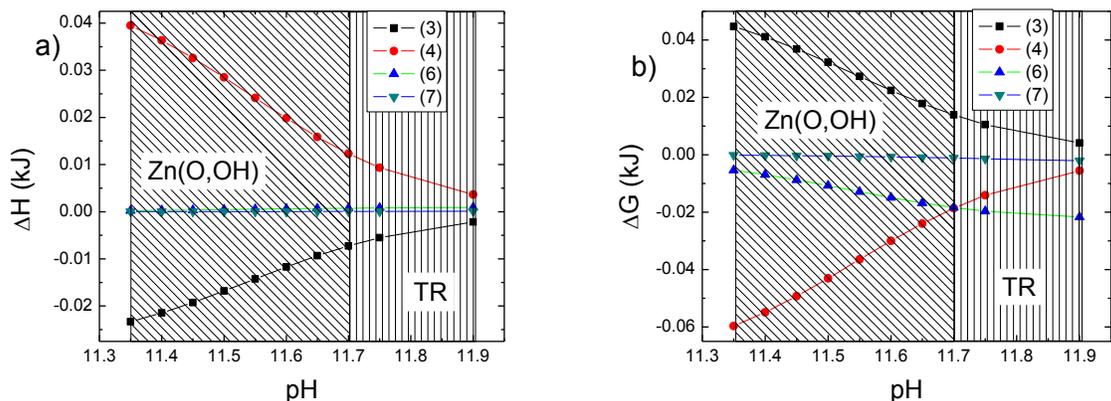


Figura 2.3 Gráficas de: a) cambio de entalpía, y b) cambio de energía libre de Gibbs de los complejos involucrados en la formación del ZnO y $Zn(OH)_2$.

El valor positivo en ΔH se asocia con procesos endotérmicos para determinadas reacciones de complejos de zinc [48]. En la Fig. 2.3b, se presenta el cambio de la energía libre de Gibbs para los complejos de zinc, se observan valores negativos de ΔG para los iones $Zn(NH_3)_4^{2+}$, (4) y $Zn(OH)_3^-$, (6), que son las especies que se ven favorecidas en la solución y asociadas al depósito de ZnO a través de las Ecs. (2.7) y (2.8), respectivamente. Ambos tipos de iones producen reacciones espontáneas para la formación del ZnO; sin embargo, para un pH <11.70, los iones $Zn(OH)_3^-$, (6), tienen un valor de ΔG más bajo en comparación con los iones $Zn(NH_3)_4^{2+}$, (4), favoreciendo la formación de ZnO principalmente por la Ec. (2.7), a medida que disminuye el pH. Por otro lado, para un pH > 11.70, el crecimiento preferencial de $Zn(OH)_2$ es más probable debido al exceso de hidroxicomplejos, particularmente los iones $Zn(OH)_3^-$, (6). Por lo tanto, en la región de $Zn(O,OH)$, la formación de ZnO es preferentemente debido a los amino-complejos.

CAPÍTULO 3

Sistema experimental y técnicas de caracterización

3.1 Sistema experimental

3.1.1 Concentración de los reactivos

Para el depósito de las películas delgadas de ZnO por baño químico se han reportado el uso de diversos reactivos, así como diferentes concentraciones de los mismos. Factores como temperatura, humedad, modo de agitación y el pH del depósito se tienen que tomar en consideración al momento de preparar el baño químico, ya que las reacciones químicas pueden variar dependiendo de las condiciones donde se realice el depósito [49]. Por esta razón, es importante determinar las concentraciones particulares para las cuales nuestro baño químico propuesto nos permitirá obtener los mejores resultados a las temperaturas de 25°C, 35°C y 45°C.

Los reactivos químicos propuestos y su volumen para la solución del baño son:

- a) Nitrato de amonio, (NH_4NO_3), 80 mL.
- b) Hidróxido de potasio, KOH, 200 mL.
- c) Sulfato de zinc, ZnSO_4 , 80 mL.
- d) Agua, H_2O , 80 mL.

Las concentraciones utilizadas para cada reactivo y temperatura se presentan en la Tabla III. La concentración de ZnSO_4 se mantuvo constante mientras que las concentraciones de NH_4NO_3 y KOH variaron de acuerdo a lo sugerido por los diagramas de formación de especies obtenidos del software desarrollado. El inicio del depósito se realizará de acuerdo con los valores de pH en la intersección de los iones de mayor probabilidad de formación del ZnO sugeridos en el Capítulo anterior.

Tabla III Concentraciones de reactivos utilizados para las diferentes temperaturas de depósito propuestas.

<i>Temperatura</i>	<i>[ZnSO₄]</i>	<i>[NH₄NO₃]</i>	<i>[KOH]</i>
25°C	0.02 M	1.5 M	0.92 M
35°C	0.02 M	1.7 M	1.05 M
45°C	0.02 M	2.0 M	1.25 M

3.1.2 Preparación del baño químico

Las películas de ZnO fueron depositadas sobre sustratos de vidrio Corning usando la técnica de baño químico para temperaturas del baño de 25°C, 35°C y 45°C y usando agitación magnética.

Los sustratos de vidrio fueron cortados en dimensiones de 15x20 mm² y marcados en una cara para su identificación antes de proceder a su limpieza. La limpieza de los sustratos es de gran importancia en el depósito de las películas para conseguir buena adherencia y una superficie libre y homogénea que pueda recibir la capa depositada. Los sustratos de vidrio se limpian usando la siguiente metodología [50]:

- a) Limpieza con agua jabonosa con un hisopo de algodón.
- b) Limpieza en tricloroetileno en baño ultrasónico.
- c) Limpieza en acetona en baño ultrasónico.
- d) Limpieza en alcohol isopropílico en baño ultrasónico.

Cada etapa de ultrasonido se realiza por 5 minutos, limpiando con agua destilada y secando con aire comprimido.

Los sustratos ya limpios, se colocan en los portasustratos de teflón y a su vez en la tapa del recipiente contenedor del baño de tal manera que presenten la cara de depósito hacia el centro de dicho recipiente. De esta manera, se coloca el sistema formado sobre la parrilla de calentamiento (Fig. 3.1). En cada baño

realizado, se colocan 5 sustratos que durante el depósito se van retirando, dependiendo de los tiempos de depósito o la variación de pH. Los depósitos se realizan dentro de una campana de extracción.



Figura 3.1. Sistema experimental implementado para el baño químico.

Para la preparación del baño químico se colocan secuencialmente en un cristizador de vidrio las soluciones de sulfato de zinc, de hidróxido de potasio y de nitrato de amonio. La temperatura de la solución formada del baño es medida y controlada con un sistema electrónico de control de temperatura de diseño propio que utiliza un termopar tipo K como sensor de la temperatura deseada. Con ello, es posible conseguir temperaturas con variaciones de ± 1 °C.

Al momento de ser retiradas las muestras depositadas, cada una recibe una limpieza ultrasónica en agua destilada por 30 s para eliminar los sólidos y residuos del baño que quedan superficialmente. Al inicio del depósito y al retirar cada una de las muestras, se midió el valor del pH de la solución del baño con un medidor de pH modelo (Oakton pH 700). Finalmente, con una solución de ácido clorhídrico diluido al 10% y un cotonete de algodón se elimina la película depositada en la parte posterior de los sustratos, tal que únicamente quede la película depositada en la cara anterior del sustrato. Las películas se almacenan en un desecador para su posterior caracterización.

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Difracción de rayos x

La estructura de un material cristalino se puede determinar usando la técnica de difracción de rayos x. Para ello utilizamos un difractómetro Siemens modelo D5000. Los efectos de difracción se observan cuando la radiación de pequeña longitud de onda incide sobre la estructura cristalina del material sujeto a estudio (en nuestro caso, $Cu(\alpha) = 0.15418 \text{ nm}$). El haz se difracta en diferentes direcciones (Fig. 3.2), pero solo se observan aquellas que cumplen con la ley de Bragg de acuerdo a la simetría del cristal, originando un patrón de intensidades que puede interpretarse según la posición de los átomos en la estructura cristalina. La ley de difracción de Bragg está dada por:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Donde el ángulo θ es el ángulo de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos x incidentes, n es un número entero que implica una interferencia constructiva del haz difractado y d es la distancia interplanar. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia de los haces incidente y refractado es de naturaleza destructiva y la señal resultante es de muy baja o nula intensidad.

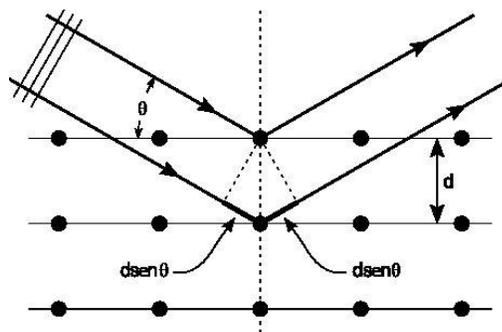


Figura 3.2 Visualización de la ley de Bragg

El difractómetro es un dispositivo utilizado para determinar los ángulos en los cuales ocurre la difracción de una muestra; en él, un detector móvil de rayos x registra los ángulos 2θ con los cuales se difracta el haz y se obtiene una gráfica

característica del fenómeno de difracción, conocida como difractograma, la cual permite determinar la orientación de los átomos del cristal que tiene el material, identificar las diferentes fases cristalinas presentes, y de ahí determinar el tamaño del cristalito, orientación preferencial, entre otros.

Existen diferentes métodos para producir la difracción de rayos x, en nuestro caso utilizaremos el método de haz rasante.

La técnica de difracción de rayos x con incidencia rasante (GIXRD) se usa fundamentalmente para caracterizar materiales depositados o crecidos sobre sustratos tanto amorfos como monocristalinos con espesores muy delgados, pudiendo realizar la identificación de fases, cálculo de tamaño del cristalito grano, las deformaciones de la red, esfuerzos intrínsecos y extrínsecos, estados de oxidación, entre otros [51].

3.2.2 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) JEOL 7600F, se obtienen imágenes de la superficie de las muestras. El microscopio electrónico de barrido (SEM), funciona mediante la emisión termoiónica de un haz de electrones provenientes de un filamento de tungsteno (cátodo), acelerándolos con un potencial eléctrico y haciéndolos incidir sobre el material a analizar en un medio al vacío. Este bombardeo de electrones provoca la respuesta de diferentes señales (ver Figura 3.3) que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información sobre la muestra analizada.

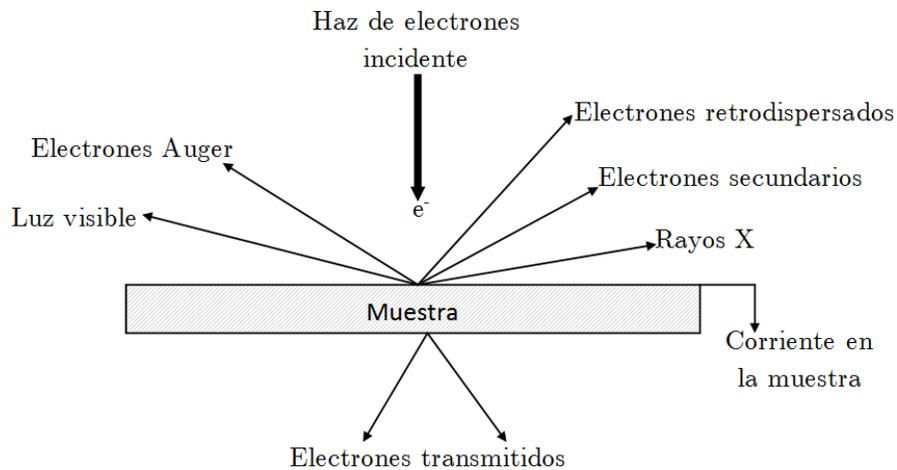


Figura 3.3. Interacción de un haz de electrones con una muestra.

Entre las señales provenientes de la muestra que podemos analizar están:

i) los electrones secundarios

Son electrones emitidos por la muestra como consecuencia de la incidencia de los electrones primarios provenientes del filamento. La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. La señal nos proporciona una imagen bidimensional de la superficie que se estudia basada en señales de voltaje. Se considera un electrón secundario aquel que proviene de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV.

ii) los electrones retrodispersados

La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que provienen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente (electrones primarios) que rebotan en el material después de sufrir diferentes interacciones.

La intensidad de la señal de los electrones retrodispersados para una determinada energía del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un área del material de diferente composición química y así realizar un mapeo de fases.

Las zonas con elementos de menor número atómico se verán más oscuras que las zonas que tienen elementos con mayor número atómico [52].

3.2.3 Espectroscopia de rayos x por dispersión de energía (EDS)

La resolución espacial de los electrones secundarios es mucho mejor que la de los rayos x. Como resultado de esto, una característica del área de la muestra a ser observada con la señal de electrones secundarios, puede no ser suficientemente grande como para contener todo el volumen de interacción del que emanan los rayos x. Con frecuencia, al penetrar el haz de electrones en la muestra causa la emisión de rayos x desde regiones de la superficie o de regiones cercanas, que tienen diferente composición que las del punto de incidencia del haz. La energía de los rayos x capturados provenientes de la muestra analizada, nos permite identificar la concentración de los elementos contenidos en la muestra. Esto nos ayuda a identificar posibles compuestos de que está formada la muestra analizada.

3.2.4 Perfilometría

Para la medición de los espesores de las películas depositadas se utiliza la técnica de perfilometría, usando un equipo equipo Dektak 8 Stylus Profiler. Este tipo de medición se lleva a cabo mediante una punta de diamante móvil la cual se pone en contacto con la muestra. La punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante (la longitud de barrido y la magnitud de la fuerza se pueden variar en función de las características de la muestra). La punta de diamante está conectada a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra. De esta forma, la altura del escalón entre un sustrato y la capa depositada que dibuja la punta, nos determina el valor del espesor. En varias ocasiones es necesario generar intencionalmente un escalón entre el sustrato y la muestra para poder barrer la punta y determinar la diferencia de alturas que nos da finalmente el valor del espesor.



Figura 3.4 Esquema de medición de espesor.

3.2.5 Espectroscopía óptica

Mediante la medición del espectro de absorción óptica de un material transparente es posible estudiar la energía de banda prohibida del mismo. Para ello, utilizamos un espectrofotómetro Horiba JobinYvon H10 con diodo de silicio y lámpara de xenón de 300W. En este proceso, un fotón con energía conocida excita a un electrón que se encuentra en la banda de valencia hacia los estados de mayor energía, o banda de conducción. Utilizando un espectrofotómetro UV-Vis se puede medir la transmitancia de las películas depositadas, la cual indica qué fracción de la energía radiante que incide en la superficie se trasmite a través del material, de ahí que se exprese en términos de porcentaje. De esta manera, es posible determinar las transiciones de energía que un electrón puede tener y con ello el ancho de banda prohibida del semiconductor. El coeficiente de absorción de un material es una medida de la cantidad de energía incidente que retiene cuando se propaga por el material. Su relación con los espectros de transmitancia se puede comprender mediante la ley de Beer:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\beta d} \quad (3.2)$$

Dónde: I es la irradiancia transmitida, I_0 es la irradiancia incidente, β es el coeficiente de absorción y d es el espesor del material estudiado. La razón entre la irradiancia transmitida y la irradiancia incidente es justamente la transmitancia. Así, es posible obtener el gráfico del coeficiente de absorción despejando β y a su

vez, el coeficiente de absorción puede emplearse para calcular el valor del ancho de banda prohibida.

Existen dos tipos de transiciones entre bandas que pueden tener lugar en el proceso de absorción fundamental:

- i) Transición directa: Se da cuando el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción para un mismo valor del vector de onda \mathbf{k} .
- ii) Transición indirecta: Se produce cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no coinciden para un mismo valor del vector de onda \mathbf{k} . Así, para lograr conservar la energía, se requiere disipar una energía adicional en la trayectoria.

Estas dos transiciones de energía se ilustran en la Figura 3.5

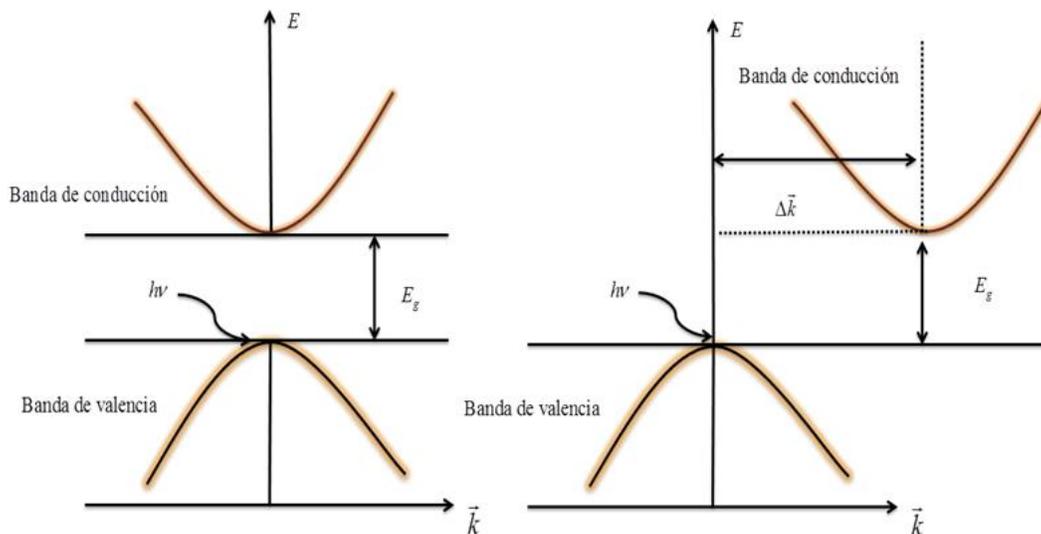


Figura 3.5 Representación de: a) transición directa, b) transición indirecta.

Para el caso del ancho de banda prohibida directo, como el ZnO y el Zn(OH)₂, el valor de E_g se obtiene mediante la relación:

$$E_g = h\nu \quad (3.3)$$

Para calcular el gap en el caso de las transiciones indirectas se tiene que considerar al fonón (cuántos asociados a las vibraciones de los átomos dentro del cristal). El coeficiente de absorción en todo el rango de energía de la radiación incidente consiste en la sumatoria de los coeficientes de absorción ($\beta^2_{\text{afonón}}$) y emisión ($\beta^2_{\text{efonón}}$) de un fonón y es de la forma:

$$\beta(h\nu) = \beta^2_{\text{afonón}}(h\nu) + \beta^2_{\text{efonón}}(h\nu) \quad (3.4)$$

El gráfico de $\beta^2(h\nu)$ debe de ser lineal con dos pendientes como se observa en la Figura 3.6.

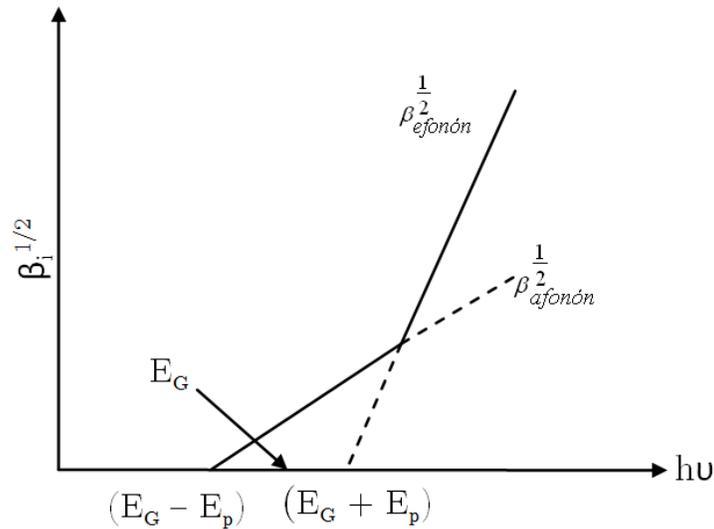


Figura 3.6 Espectro de absorción para un semiconductor de transición indirecta.

3.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS)

Esta técnica es utilizada para determinar la composición química de la superficie de películas delgadas. Se fundamenta en irradiar la muestra con rayos x de baja intensidad y analizar la energía de los electrones emitidos. Para ello utilizamos un equipo K-alpha Thermo Scientific.

Los electrones emitidos de la muestra se detectan con energías discretas, que son características para cada elemento y de su entorno químico. Así, es

posible obtener información elemental acerca del tipo de átomo y de su estado químico de enlace. La energía cinética E_{cin} del electrón fotoemitido viene dada por:

$$E_{cin} = KE = h\nu - E_B - \Phi \quad (3.3)$$

donde $h\nu$ es la energía de la radiación de excitación, E_B es la energía de enlace del electrón emitido y Φ es la función trabajo del espectrómetro

Debido a que los fotoelectrones emitidos tienen una energía cinética muy baja, la técnica XPS es una técnica de análisis superficial que permite detectar todos los elementos, a excepción del H y el He, presentes en las primeras monocapas atómicas de la superficie. Aunque la profundidad del análisis depende de esta energía cinética, en general se puede decir que no supera los 10 nm.

En un espectro de XPS pueden aparecer líneas Auger al llenarse el hueco que ha quedado vacío por fotoemisión de un electrón de las capas internas. Las transiciones Auger permiten también la identificación de los elementos presentes y compuestos formados en la muestra. La energía cinética del electrón Auger viene dada por:

$$E_{cin,Auger} = h\nu - E_B \quad (3.4)$$

La técnica XPS detecta la composición en función de la profundidad de la película. Para ello se utilizan dos métodos: el método no destructivo denominado “ángulo resuelto”, ARXPS, o el destructivo mediante “decapado iónico” de la muestra. El método ARXPS consiste en inclinar la muestra con el fin de variar el ángulo θ entre la superficie de la muestra y la dirección en la que salen los fotoelectrones. Aquellos electrones que salgan con ángulos muy rasantes respecto a la superficie de la muestra darán información superficial, mientras que cuando la muestra se encuentra en posición normal respecto al analizador, los electrones que llegan a éste serán aquellos que han sido arrancados desde posiciones más profundas del material. Con este método se puede obtener información sobre la variación de la composición de entre 5 y 10 nm de profundidad.

El método de *decapado iónico*, consiste en eliminar material de la superficie bombardeando la muestra con iones, generalmente de Ar^+ , dentro del mismo espectrómetro. Los resultados que se obtienen son intensidades de los elementos que quedan en la muestra frente al tiempo de decapado. Para convertir este tiempo en espesor de la muestra, se calibra el cañón iónico o se utiliza un patrón establecido que suele ser $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ con un espesor de óxido bien definido.

3.2.7 Microscopía de fuerza atómica

La técnica de microscopía de fuerza atómica técnica (AFM, del inglés *atomic force microscopy*) hace uso de un dispositivo mecánico-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanoNewtons, permitiendo obtener imágenes de alta resolución espacial de la topografía de la muestra mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas (de Van der Waals) de la interacción entre una punta fina y la superficie del material a estudiar, a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de una viga en cantiliver muy sensible terminada en una punta con un cristal de forma piramidal, usualmente duro, ver Figura 3.5. Cuando se realiza un barrido x-y de la superficie, manteniendo constante la fuerza, obtenemos una imagen de la topografía superficial con alta resolución. A partir de esta imagen, se determina el tamaño de grano y rugosidad de la superficie de la muestra analizada. Las imágenes de AFM de las muestras depositadas se obtuvieron mediante un microscopio SPM Ambios Universal.

El AFM puede realizar dos tipos de mediciones: imagen y fuerza. En el modo de imagen la superficie es barrida en el plano de la superficie (x-y) por la punta. Durante el barrido la fuerza débil interatómica entre los átomos de la punta y los átomos en la superficie provoca la deflexión de una viga que tiene en su extremo la punta fina. Esta deflexión es registrada por un sensor óptico (normalmente un fotodiodo) cuya señal se introduce en un circuito o lazo de realimentación. Éste último controla un actuador piezoeléctrico que determina la altura (z) de la punta sobre la muestra de forma que la deflexión de la viga se mantenga a un nivel constante (normalmente introducido por el operador).

Representando la altura de la punta (z) frente a su posición sobre la muestra (x, y) es posible trazar un mapa topográfico de la muestra $z=z(x,y)$. La fuerza interatómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra.

En las medidas de fuerza, la punta se hace oscilar verticalmente mientras se registra la deflexión de la viga. De esta manera, la medida se expresa representando la fuerza (F) frente a la altura (Z) sobre la muestra. Las medidas de fuerza son útiles en estudios de fuerzas de adhesión y permiten estudiar a nivel de una sola molécula interacciones específicas entre moléculas (ejemplo: interacción antígeno-anticuerpo, interacción entre hebras complementarias de ADN) o interacciones estructurales de las biomoléculas (plegado de proteínas) así como caracterizar la elasticidad de polímeros. También es útil en estudios de materiales blandos (polímeros) que permiten caracterizar propiedades elásticas de la muestra como el módulo de elasticidad o propiedades viscoelásticas.

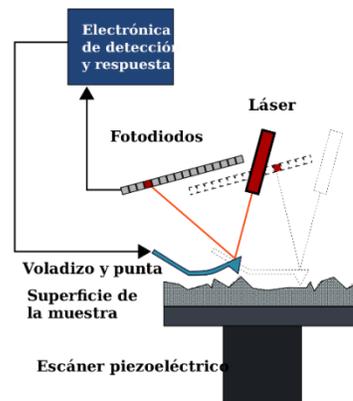


Figura 3.7 Esquema de medición de muestras mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1. Determinación de las mejores condiciones de depósito del ZnO

Se depositaron películas de Zn(O,OH) sobre sustratos de vidrio con temperaturas del baño de 25°C, 35°C y 45°C con el fin de determinar las condiciones de temperatura y pH con los cuales se obtienen las mejores películas de ZnO. Las condiciones son determinadas mediante los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras.

4.2. Variación del pH

Los valores iniciales y finales del pH del baño químico se registraron para cada grupo de muestras depositadas durante un tiempo de depósito de 19 h con diferentes temperaturas del baño. Este tiempo se determinó mediante estudios preliminares realizados con el apoyo de la información proporcionada por los SDDs y SCs. Para las muestras depositadas a 25°C, con valores de pH de 12.30 y de 11.25 se registraron como valores inicial y final, respectivamente, mostrando siempre un comportamiento decreciente con el tiempo transcurrido. Para las muestras depositadas a 35°C, estos valores de pH del baño fueron de 11.98 y 11.00, respectivamente. Finalmente, valores de pH inicial y final de 11.52 y 10.96, respectivamente, fueron medidos en el baño de las muestras depositadas a 45°C. De acuerdo con la Fig. 4.1, el rango experimental de pH a estas temperaturas puede correlacionarse con las condiciones más adecuadas propuestas a través de los SDDs. Se aprecia que las zonas de depósito involucran un valor de pH (en el caso de 25°C, pH=12), en donde la proporción de $Zn(OH)_3^-$ es máxima; de igual manera, se involucra el punto de cruce en donde las proporciones de $Zn(OH)_3^-$ y de $Zn(NH_3)_4^{2+}$ son iguales, durante la etapa final del depósito se encuentra en la zona donde la proporción de $Zn(OH)_3^-$ es menor que la de $Zn(NH_3)_4^{2+}$.

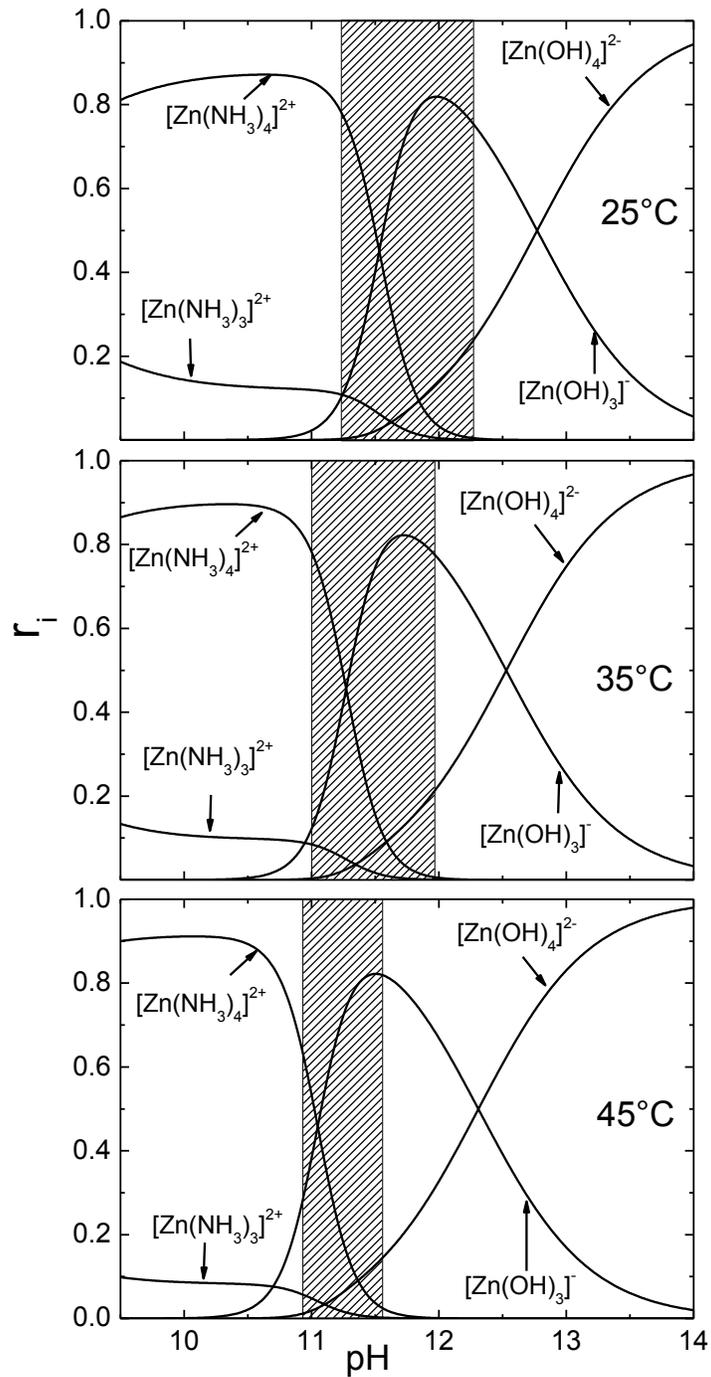


Figura 4.1 Diagramas de distribución de especies (SDD) obtenidos para las tres temperaturas. Las concentraciones de ZnSO_4 , NH_4NO_3 y KOH fueron presentadas en la tabla II. El intervalo de pH medido durante el depósito está delimitado por las zonas sombreadas.

4.3 Espesor de las películas

Los espesores medidos de las películas de Zn(O,OH) depositadas por CBD para las temperaturas mencionadas con un tiempo de depósito de 19h fueron de: 13.6, 39.6 y 85.3 nm para las temperaturas de baño de 25°C, 35°C y 45°C respectivamente, como se muestra en la Figura 4.2.

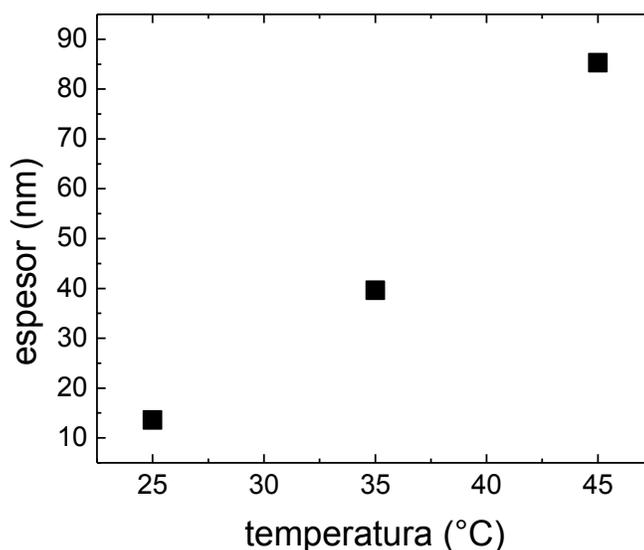


Figura 4.2 Espesor de las muestras depositadas a 25, 35 y 45°C con un tiempo de 19 h.

Debido a las temperaturas cercanas al ambiente utilizadas en los depósitos de las películas, es de esperarse que los espesores de las muestras sean reducidos, debido a la poca energía que se tiene en el baño durante su formación. En nuestro caso el valor promedio del espesor alcanzado estuvo entre 15 y 85 nm. Cabe mencionar que debido a que no se obtuvo una buena homogeneidad superficial en las muestras depositadas, los valores de espesor reportado tienen una alta variación y solo serán considerados como representativos de cada película.

Se puede apreciar que a medida que la temperatura aumenta, el valor del espesor también aumenta. Este es un efecto común para los procesos de baño químico [53].

4.4 Análisis por difracción de rayos x de las muestras

En la Figura 4.3 se muestran los resultados de la difracción de rayos x de las películas depositadas con diferentes temperaturas y un tiempo de depósito de 19 h, usando las condiciones químicas descritas anteriormente. Para las películas depositadas a 25°C correspondientes a la Fig. 4.3a, se aprecian tres picos principales de difracción del ZnO: (100), (002) y (101), en conjunto con los picos (102) y (110) secundarios, los cuales corresponden a una estructura hexagonal de ZnO (zincite, JCPDS 36-1451) [54].

De manera similar, se observan también los picos de difracción (111), (210) y (311) característicos del Zn(OH)₂ así como otros picos de menor intensidad correspondientes a la estructura ortorrómbica del Zn(OH)₂ (wulfangita, JCPDS 38-0385) [55]. A medida que la temperatura incrementa se observan variaciones en los picos y sus intensidades.

Para las muestras depositadas a 35°C, Figura 4.3b, la intensidad de los picos del ZnO se reduce, mientras que la intensidad de los picos del Zn(OH)₂ aumenta. Para las muestras depositadas con la temperatura mayor de 45°C, Figura 4.3c, los picos correspondientes al Zn(OH)₂ son evidentemente dominantes. Se puede notar que a medida que la temperatura aumenta el pH disminuye, una diferencia de 0.22 entre los valores de pH para 25°C y 35°C, con intensidad de picos similares entre las muestras, mientras que la diferencia de pH entre 35°C y 45°C es de apenas 0.04 sin embargo se notan picos de mayor intensidad para la muestra crecida a mayor temperatura.

A partir de los resultados de difracción de rayos x, se observa que la formación del Zn(OH)₂ es favorecida cuando la temperatura del baño incrementa, bajo las condiciones utilizadas. Éstos resultados coinciden con los valores

reportados por Rai, *et al.* [56] quienes reportaron estructuras de wurzita ZnO y de wulfingita en películas de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ preparadas por la técnica hidrotérmica a 200°C (10 h) y secadas a 40°C (10 h).

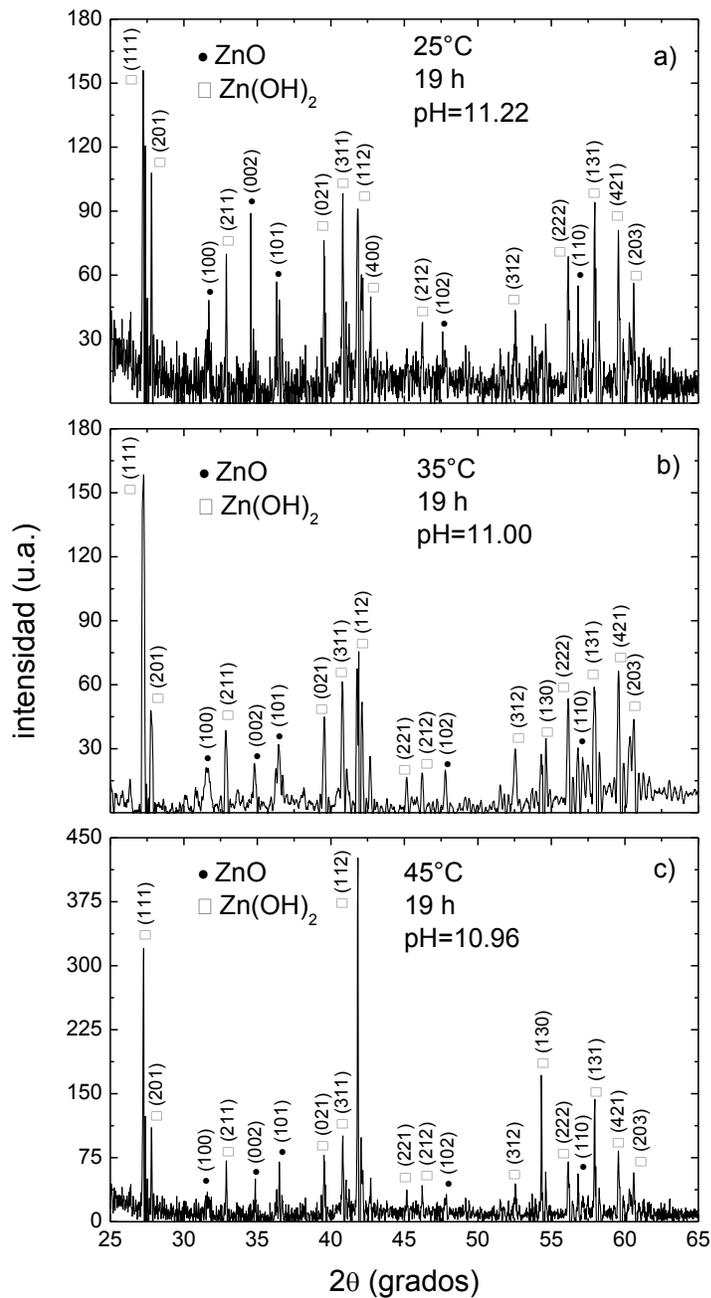


Figura 4.3 Difractogramas de las muestras de Zn(O, OH) depositadas a diferentes temperaturas durante 19 h.

4.5 Resultados de XPS

Los resultados del análisis general de XPS para las muestras depositadas a 25°C y 19 h se presentan en la Figura 4.4. Para las muestras depositadas a 35°C y a 45°C se observaron espectros generales muy similares. Se puede observar claramente los dos picos principales correspondientes al Zn (~1021 eV) y al O (~530 eV), lo que demuestra que la muestra analizada es rica en Zn y O. Estos resultados son comparados con los valores estándar del Zn (1021.75 eV) y del O (531.00 eV) según la Ref. [57].

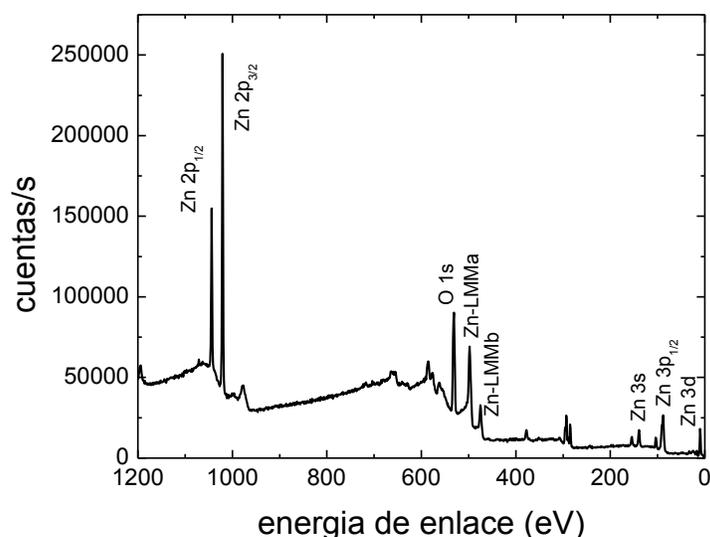


Figura 4.4 Espectro general de XPS de las muestras depositadas a 25°C durante 19 h.

En la Figura 4.5 se ilustran los detalles de las ventanas de energía correspondientes al Zn_{2p_{1/2}} (~1045 eV); Zn_{2p_{3/2}} (~1021 eV), y O1s (~530 eV) para cada temperatura del baño. Se puede observar un desplazamiento del pico de Zn hacia menores energías con el aumento de la temperatura del baño, muy similar a lo observado por González-Chan *et al.* [58]. Para las muestras depositadas a 25°C, se observa un único pico de O1s correspondiente al enlace de Zn-O. Con el aumento de la temperatura del baño, se aprecia la formación de un pico complejo alrededor del pico O1s, con energías de enlace de Zn-O (~530 eV) y Zn-OH (531.5

eV). La formación de este pico compuesto ha sido reportado también por Jayaram, et al. [59] para el crecimiento de muestras a muy alta temperatura (1000°C), quienes estudiaron la variación del pico de Zn-O (~530 eV) por el aumento de iones OH⁻.

Por lo tanto, para las condiciones de depósito utilizadas, la posibilidad de formación del Zn(OH)₂ es mayor para temperaturas más altas mientras que el ZnO se obtiene de manera mayoritaria para la menor temperatura de 25 °C, resultados que concuerdan con lo obtenido en los análisis de rayos x. Todos los picos XPS tienden a aumentar en su intensidad con el aumento de la temperatura del baño, siguiendo una tendencia similar a la observada por Dimitrov [60].

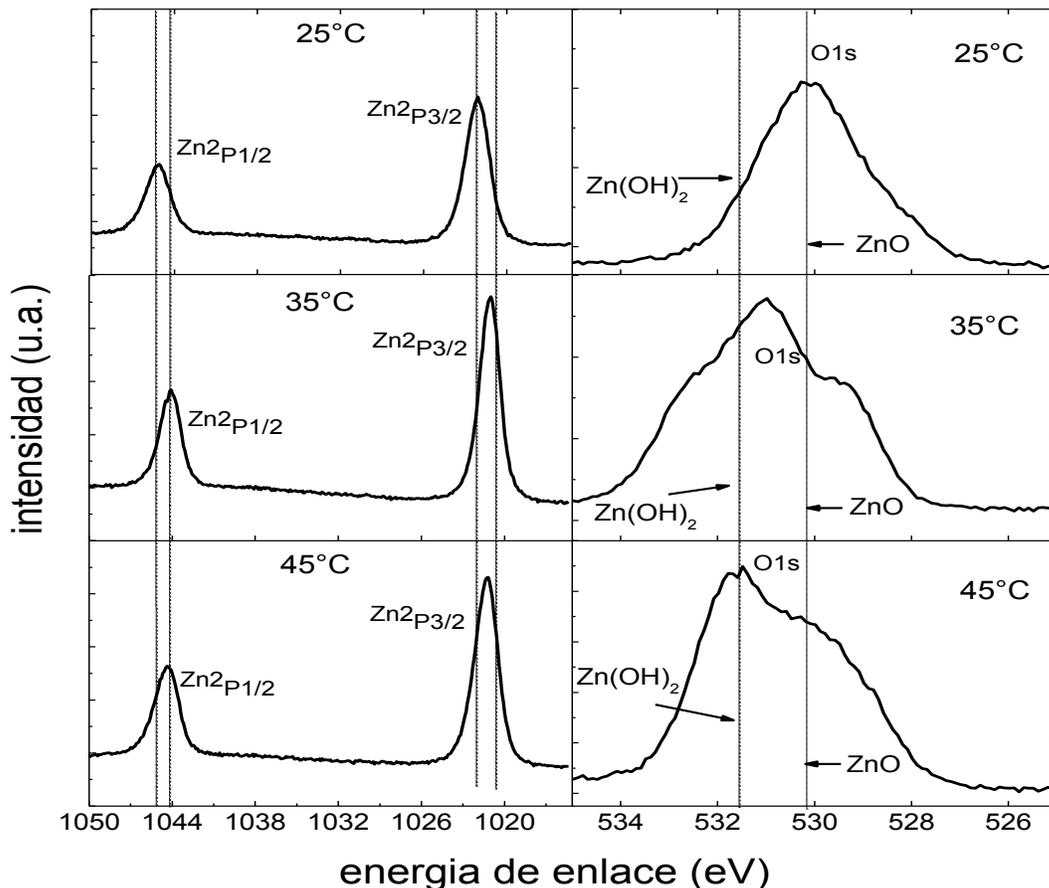


Figura 4.5 Ventanas de energía de Zn y O obtenidas por la técnica de XPS de las muestras de Zn(O,OH) depositadas con diferentes temperaturas de baño.

La presencia del compuesto de ZnO se confirma también por el pico de Zn-LMM detectado a 988 eV (Fig. 4.6a) para 25 °C y su equivalente en las muestras depositadas con las diferentes temperaturas como se observa en la Fig. 4.6 [61]. Se aprecia un desplazamiento del pico a una energía más baja (986 eV) a 35 °C (Fig. 4.6b). Una tendencia similar ocurre a 45 °C donde el pico presenta un cambio a 985 eV (Fig. 4.6c). Un cambio similar se presenta para el pico principal de Zn, véase la Fig. 4.5.

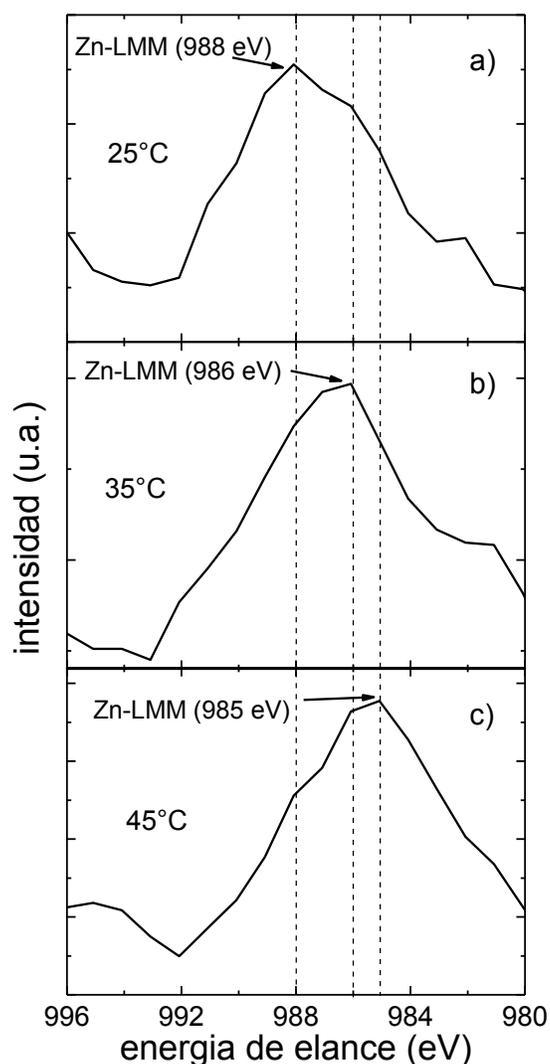


Figura 4.6 Pico característico de Zn obtenido por la técnica de XPS para las muestras de Zn(O, OH) depositadas con diferentes temperaturas.

4.6. Propiedades ópticas

Se determinaron los valores de la energía de banda prohibida (E_g) para las muestras de Zn(O,OH) depositadas a 25°C, 35°C y 45°C, a partir de los valores de absorbancia de las muestras (ver figura 4.7). La figura 4.8 muestra las gráficas de α^2 vs energía de las muestras. Los valores de E_g se estimaron a partir de la relación $\alpha^2 = A(h\nu - E_g)$, donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz incidente y A es una constante [62]. Por lo tanto, el valor de E_g de cada película se determina a partir de la intersección con el eje de energía en $\alpha^2 = 0$ de la línea trazada en el borde de absorción de cada curva.

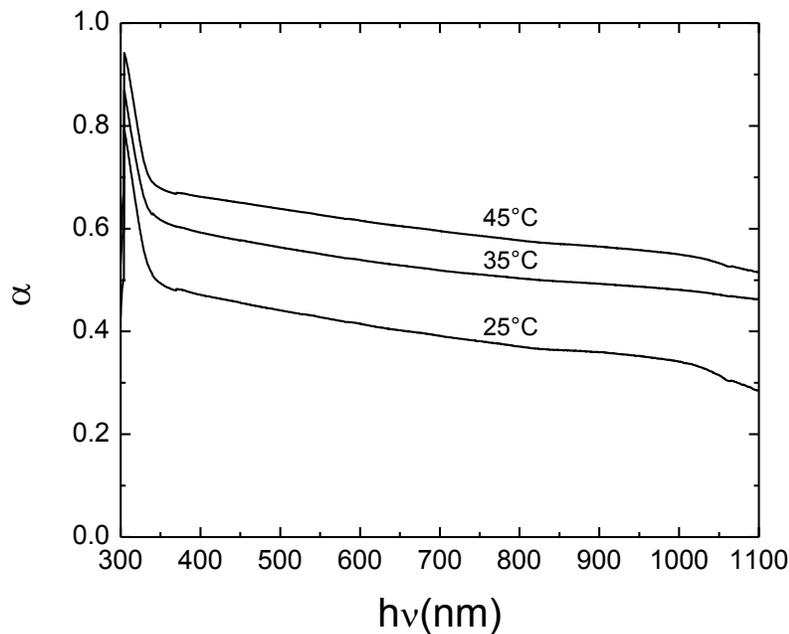


Figura 4.7 Absorbancias de las muestras crecidas a 25°C, 35°C y 45°C.

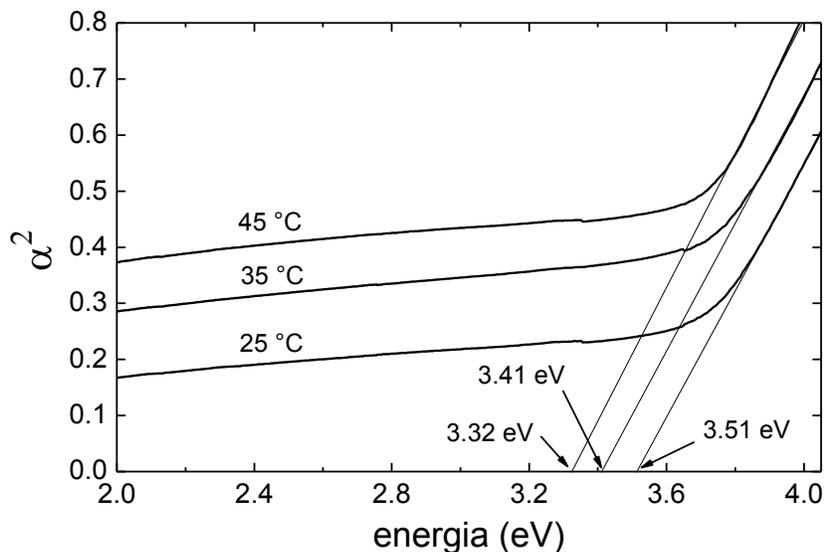


Figura 4.8 Gráficas de α^2 vs energía de las muestras de $Zn(O,OH)$ depositadas durante 19 h y diferentes temperaturas de depósito. El valor estimado de E_g es señalado para cada temperatura.

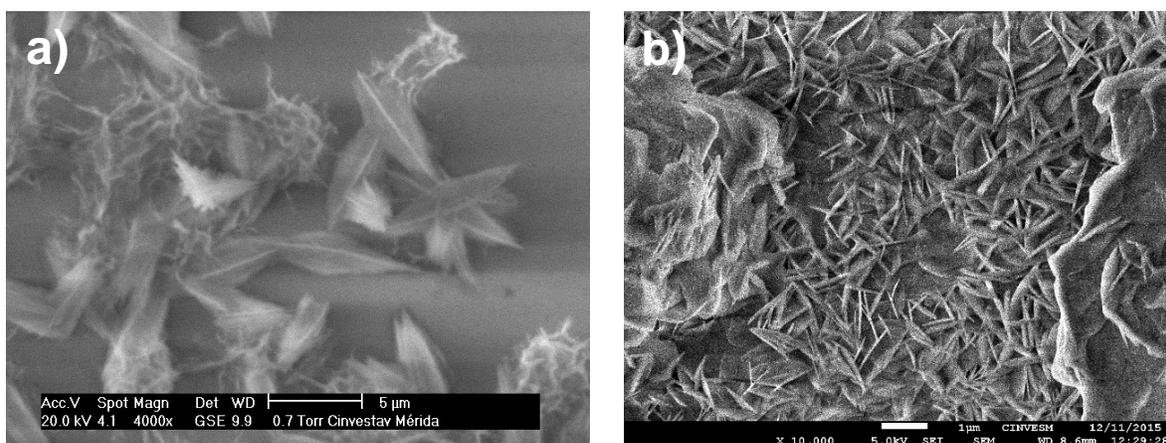
De la Fig. 4.8 se puede observar que el valor de la energía de banda prohibida de las muestras disminuye de 3.51 eV a 3.32 eV cuando la temperatura del baño aumenta de 25°C a 45°C. Los valores de E_g menores, correspondientes a las temperaturas más altas, se pueden explicar en términos de la presencia de mayor cantidad de $Zn(OH)_2$ en las muestras depositadas a temperaturas más altas ya que la energía de banda prohibida del $Zn(OH)_2$ (3.00 eV), es menor que el valor del ZnO [63]. Por lo tanto, una presencia importante de $Zn(OH)_2$ en la película depositada puede explicar el comportamiento decreciente de E_g con el aumento de la temperatura de depósito. Asimismo, se puede apreciar un aumento proporcional de α^2 con el aumento de la temperatura. El incremento en α^2 está asociado con el aumento del espesor de la película; por lo que, valores mayores de α^2 en la Figura 4.8 corresponden a mayor espesor de la muestra [64]. De manera paralela, este incremento puede deberse a un efecto de dispersión y reflexión durante la medición; sin embargo, al no contar con el valor preciso del espesor en la sección donde se midió la absorbancia, no es posible eliminar estos efectos, aunque se

espera que mantengan la proporción y los valores obtenidos y no haya afectación en el cálculo de la energía de banda prohibida.

4.7 Morfología de las muestras

4.7.1 Imágenes SEM de las muestras

Se obtuvieron imágenes SEM para las diferentes muestras de Zn(O,OH) depositadas con diferentes temperaturas. En la Figura 4.9 se muestran las imágenes SEM de las muestras representativas para cada temperatura estudiada. Se pueden apreciar diferencias significativas en la morfología de la superficie con las diferentes temperaturas. Se realizó también un análisis por espectroscopia de dispersión de energía (EDS) sobre la superficie de las muestras para determinar su estequiometría. Para la temperatura de 25°C, se puede apreciar la formación de nanocristales y nano-flores, Figs. 4.9a y 4.9b, donde el análisis EDS mostró una relación atómica $[Zn]/[O]=0.95$ para los nanocristales (Fig. 4.9a), lo que sugiere la formación del ZnO. Demoisson, *et al.* [65] han reportado estructuras similares en películas de ZnO obtenidas por síntesis hidrotérmica, en condiciones críticas tales como temperaturas superiores a 374°C y presiones superiores a 221 bar.



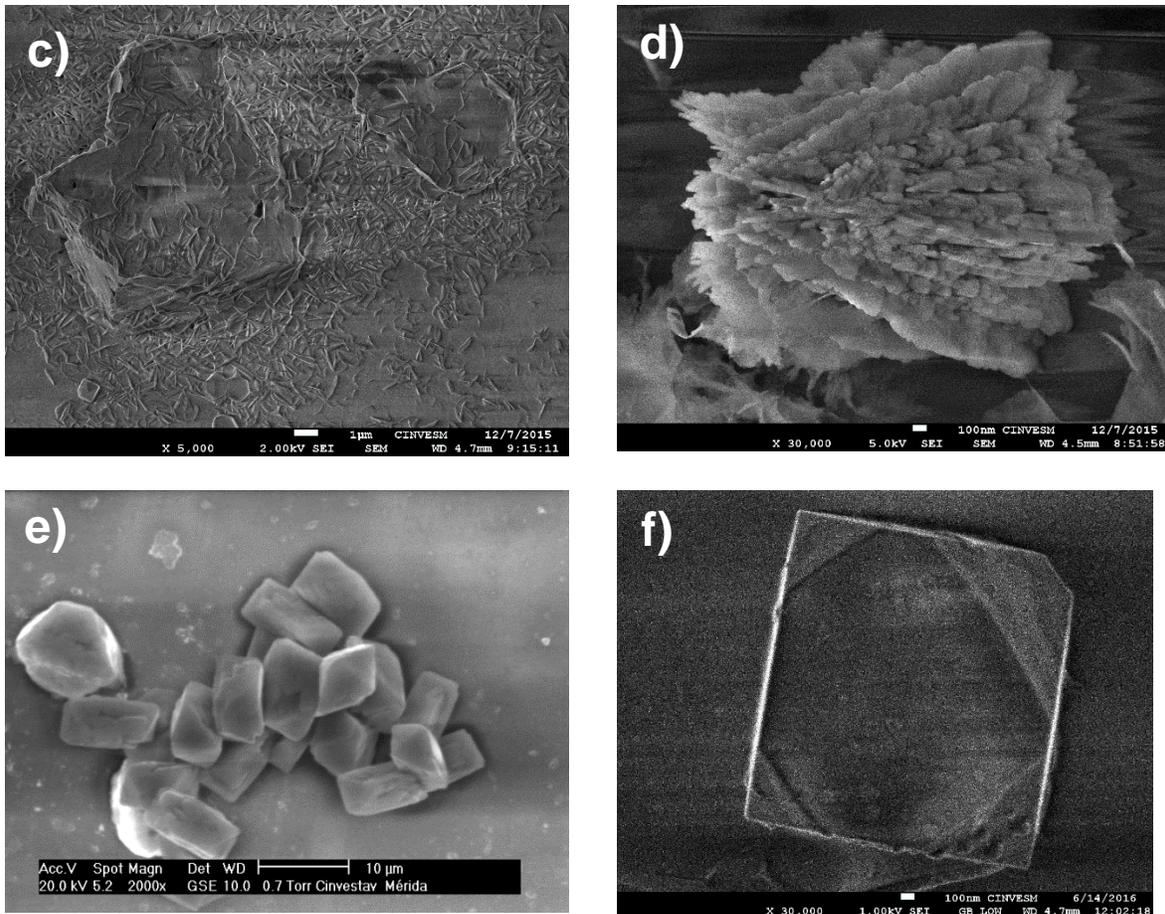


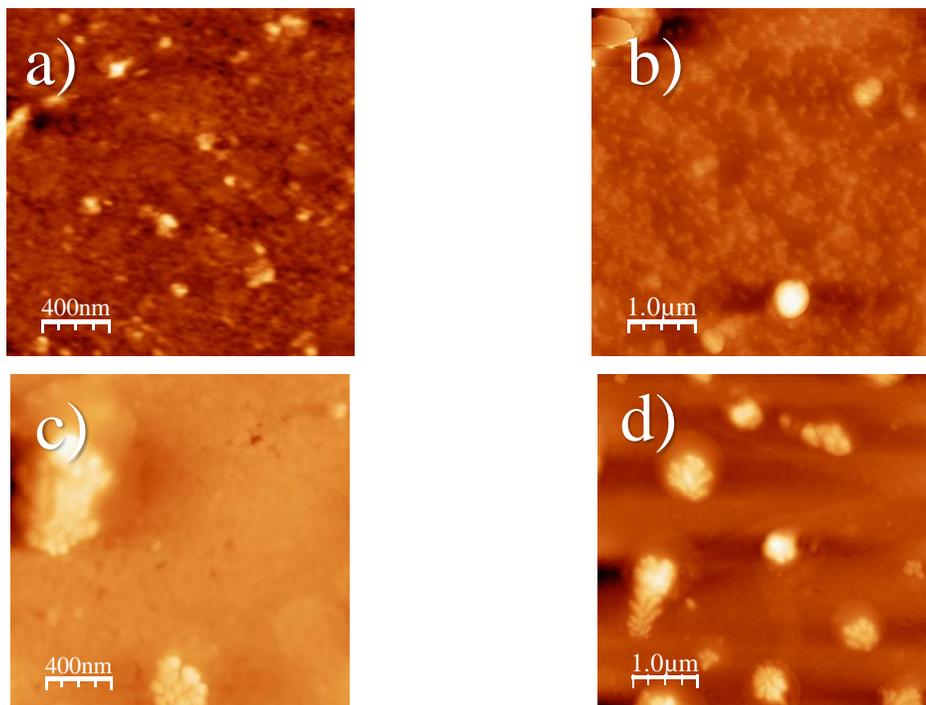
Figura 4.9 Imágenes SEM de las muestras de $Zn(O,OH)$ preparadas a 25 °C: a) 4000x, b) 10000x; a 35 °C: c) 5000x, d) 30000x; y 45 °C: e) 2000x, f) 30000x.

Para las muestras obtenidas a 35°C, la presencia de nanolaminas de ZnO y granos de material de $Zn(OH)_2$ intrínseco se muestran en las Figs. 4.9c y 4.9d, con una relación $[Zn]/[O]=0.94$ (correspondiente al ZnO) para las nanolaminas y $[Zn]/[O]=0.48$ (correspondiente al $Zn(OH)_2$) para los granos grandes. Para la temperatura mayor de 45°C, se observan de nuevo importantes diferencias en la morfología de la película. Las Figs. 4.9e y 4.9f muestran un grupo de grandes cristales de $Zn(OH)_2$ similares a los reportados en la Ref. [66]. La relación atómica $[Zn]/[O]$ para este grupo de cristales fue 0.47, correspondiente al $Zn(OH)_2$. Por lo tanto, a partir de los resultados del EDS se puede inferir que tanto los compuestos de ZnO como los de $Zn(OH)_2$ están presentes en la superficie de las muestras depositadas, lo cual reafirma los resultados de rayos x discutidos anteriormente y

que las características morfológicas de las muestras son dependientes de la temperatura del baño.

4.7.2 Imágenes de AFM de las muestras

Se obtuvieron imágenes de las muestras depositadas con la técnica de AFM. En la Fig.4.10 se muestran imágenes de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ y $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ obtenidas para las muestras depositadas a diferentes temperaturas. Para la muestra depositada a 25°C , Figs. 4.10a y 4.10b, se puede observar la presencia de granos finos del material depositado. Para las muestras a 35°C , Figs.4.10c y 4.10d, se observa la formación de estructuras parecidas a racimos de flores en la superficie de la muestra; y por último, para las muestras depositadas a 45°C , correspondientes a las Figs.4.10e y 4.10f, se presentan estructuras mayores y dispersas.



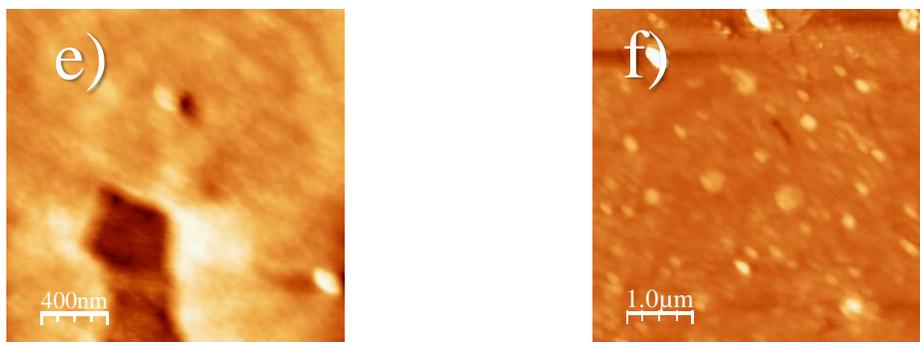


Figura 4.10 Imágenes de AFM para las muestras de Zn(O,OH) depositadas con diferentes temperaturas: (a-b) 25°C, (c-d); 35°C, (d-e) 45°C.

4.8 Depósito selectivo películas del Zn(O,OH)

Con el fin de explorar la bondad de la metodología propuesta para el depósito selectivo de compuestos de ZnO y/o Zn(OH)₂ y considerando los resultados obtenidos para las tres temperaturas del baño estudiadas y las predicciones de los SDDs y los SCs, se propuso un experimento específico para la temperatura de 25°C para obtener mayoritariamente el ZnO. Con ello se pretende obtener resultados experimentales más prometedores hacia el depósito controlado de exclusivamente el ZnO. El objetivo de este experimento es determinar las condiciones químicas para el depósito selectivo del ZnO. Se obtendrán películas delgadas donde mayoritariamente estén formadas por ZnO bajo ciertos valores de pH, debido a que, como ya se ha discutido, la formación del ZnO se obtiene principalmente a través de los amino-complejos, mientras que el Zn(OH)₂ se forma principalmente a través de hidroxí-complejos. Los reactivos químicos y las concentraciones son idénticos a los del experimento descrito anteriormente para 25°C, usando un pH = 12.30, como valor inicial de la solución.

Así, los SDDs y SCs son los mismos que se han presentado para el experimento anterior de 25°C. En este experimento, se extraerán muestras del baño con diferentes valores de pH para observar los cambios en la composición de

las muestras a lo largo del depósito. En otras palabras, se considerará el valor del pH como el parámetro de control del experimento.

La Figura 4.11 muestra la dependencia del tiempo de depósito de las muestras depositadas con el pH. Cada punto de la gráfica significa una muestra extraída en esa condición de tiempo y valor de pH. Con base en las predicciones de los SDDs y SCs, tres regiones de crecimiento pueden ser identificadas. Estas regiones están marcadas por zonas sombreadas en la Fig. 4.11 de acuerdo con el valor de pH. La primera región, corresponde a valores de pH comprendidos entre 12.00 y 12.30. Esta región es donde se predice una alta probabilidad de formación del $Zn(OH)_2$. La segunda región que va desde valores de pH de 11.70 hasta 12.00, corresponde a una región de transición (TR) donde puede formarse una mezcla del $Zn(OH)_2$ y del ZnO. La tercera región (pH de 11.35 a 11.70) corresponde a la formación de $Zn(O,OH)$ y representa la región de mayor interés, debido a que se predice la formación de material con presencia mayoritaria del ZnO.

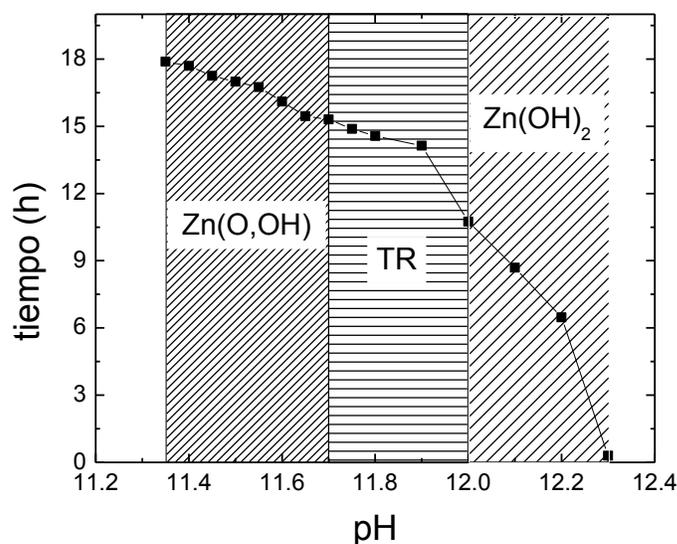


Figura 4.11 Gráfica de tiempo vs pH mostrando las regiones de crecimiento de las muestras de $Zn(O,OH)$ depositadas por baño químico a 25°C.

Para analizar el cambio en la composición de las películas depositadas de este experimento se optó por realizar el análisis detallado de difracción de rayos x, así como el análisis óptico, de espesores e imágenes de AFM de las muestras.

4.8.1 Análisis de difracción de rayos x (XRD)

El análisis de XRD se utilizó para evaluar la presencia de compuestos de ZnO y Zn(OH)₂ en las muestras de acuerdo a las tarjetas JCPDS [54, 55]. Para cada sección propuesta se discuten los cambios en los principales picos de difracción de las muestras obtenidas con diferentes valores de pH.

a) Región de los hidróxidos: pH de 12.00 a 12.30.

Los resultados de XRD de las películas representativas en el intervalo de pH de 12.00 a 12.30 se muestran en la Fig. 4.12. Para estos valores elevados de pH, se puede observar un gran número de picos de difracción correspondientes a los hidróxidos para todas las muestras, lo que indica una gran cantidad de iones OH⁻ disueltos en el baño químico y la saturación de los hidroxio-compuestos disueltos en el sistema. La naturaleza ruidosa de las señales puede explicarse en términos de la baja cantidad de material depositado (poco espesor) debido a los bajos tiempos de depósito asociados a este intervalo de pH. Estas condiciones de pH producen precipitaciones de hidróxidos, que se depositan sobre el sustrato como parte de la película formada. El espesor promedio medido en estas muestras fue de 70 nm.

Para las muestras retiradas cada determinado valor de pH, en la Fig. 4.12, muestran la presencia de diferentes orientaciones correspondientes principalmente al compuesto Zn(OH)₂. El pico de difracción característico (111) del Zn(OH)₂ ($2\theta=27.3^\circ$) se observa con claridad en dos muestras (los valores de pH más altos). Para valores de pH inferiores, Figs. 4.12c y 4.12d, se observa la presencia de picos de difracción débiles de ZnO con la orientación (100) ($2\theta=31.0^\circ$).

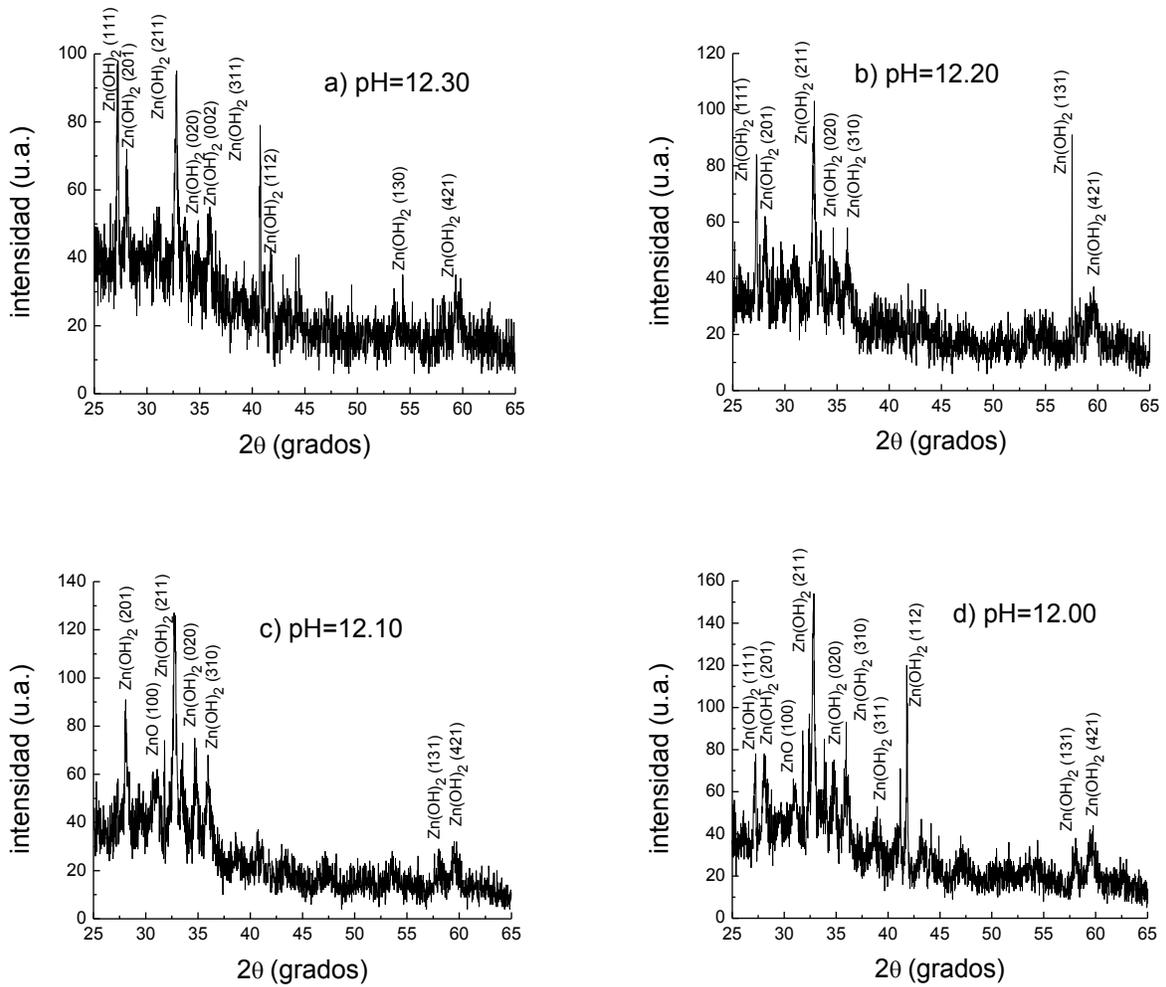


Figura 4.12 Patrones de XRD de las muestras en la región de hidróxidos. a) pH=12.30; b) pH=12.20; c) pH=12.10, y d) pH=12.00.

b) Región de transición: pH de 11.70 a 12.00.

La Figura 4.13 muestra los patrones de difracción de las muestras depositadas en la región de transición (TR), es decir desde pH = 11.70 hasta pH = 12.00, véase la Fig. 4.11. Como hallazgo general de esta zona, se observó una disminución de la intensidad de los picos de Zn(OH)₂ y un aumento de los de ZnO. La reducción de los picos de hidróxidos se puede explicar en términos de un re-depósito de la película de Zn(OH)₂ hacia el baño y una conversión parcial de los hidróxidos en ZnO [67]. En la Fig. 4.13a, se observa la presencia de varios picos de Zn(OH)₂, así como una mayor intensidad de las orientaciones (100) y (101) del ZnO. A medida

que el pH de la solución se va reduciendo, la mayoría de los picos de Zn(OH)_2 desaparecen y sólo se mantienen los picos (111), (211) y (112) (Fig. 4.12b).

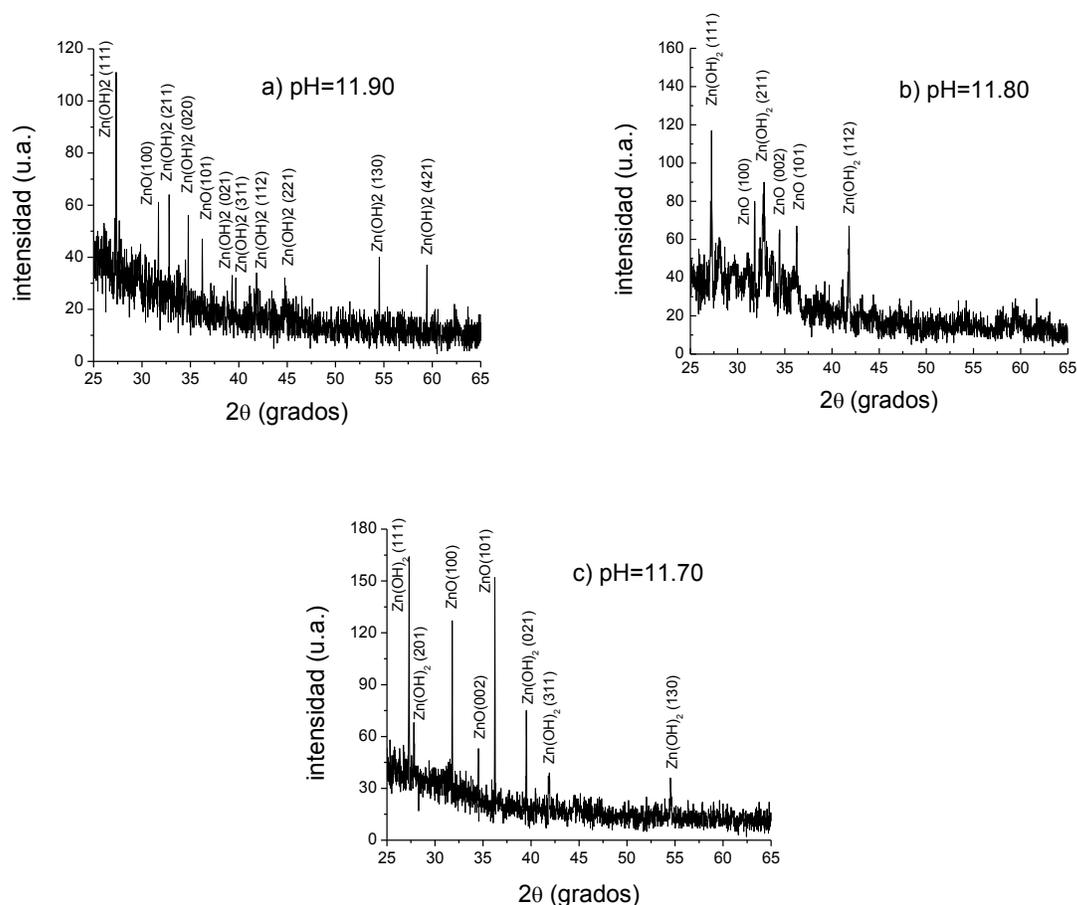


Figura 4.13 Patrones de XRD de las muestras depositadas en la región de transición. a) $\text{pH}=11.90$, b) $\text{pH}=11.80$, and c) $\text{pH}=11.70$.

Similarmente, la presencia de los picos (100), (002) y (101) del ZnO se observan con mayor intensidad en comparación con la Fig. 4.12. Finalmente, en la Figura 4.13c, se observa un ligero aumento en la intensidad de los picos de ZnO junto con una reducción en los picos de Zn(OH)_2 y observando los picos (100) y (101) bien definidos del ZnO. En estas muestras se midió un espesor promedio de 40 nm.

c) Región de Zn(O, OH): pH de 11.35 a 11.70.

Los difractogramas de las muestras representativas dentro de la región Zn(O,OH) (Fig. 4.11) se muestran en la Fig. 4.14. Los picos de difracción de los

hidróxidos disminuyen en intensidad, mientras que los picos principales de ZnO aumentan. El ruido de la señal de difracción es notoriamente reducido debido a la mayor cantidad de material depositado (espesor promedio de 60 nm).

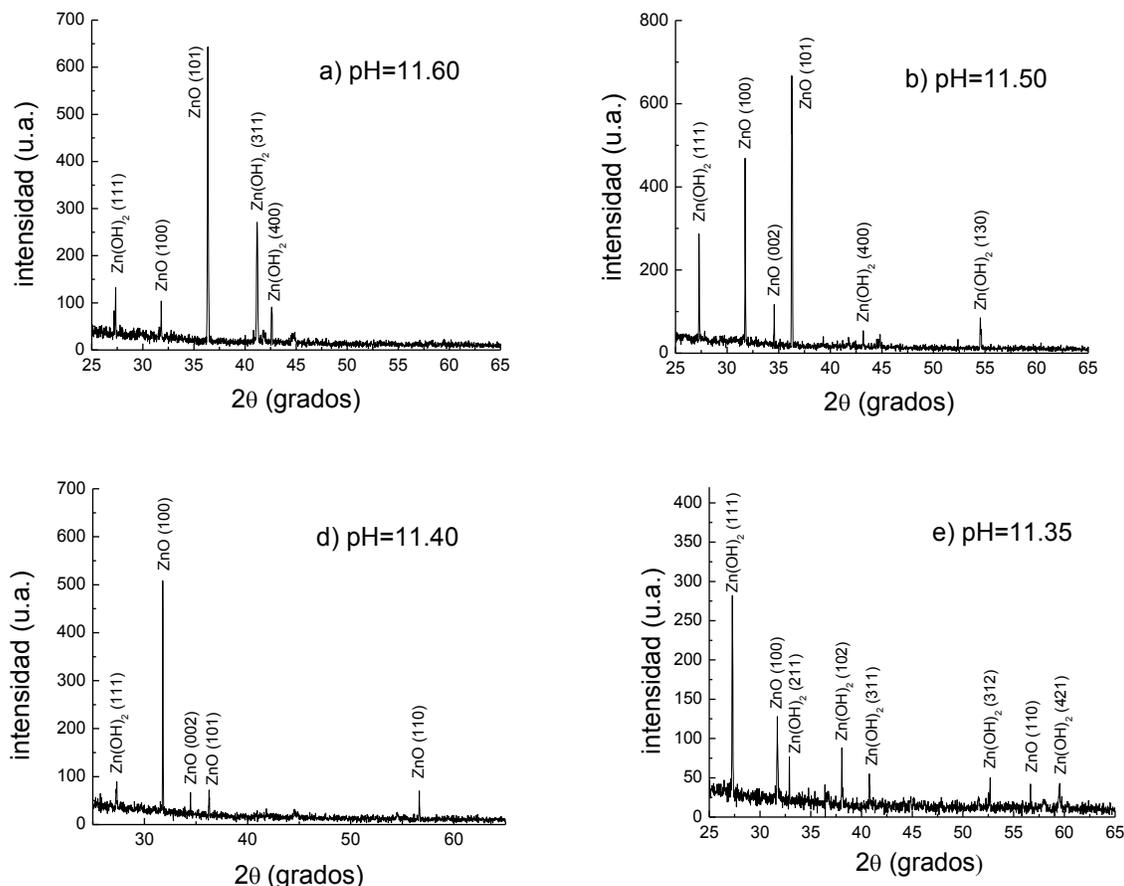


Figura 4.14 Patrones de XRD de las muestras depositadas en la región Zn(O,OH): a) pH=11.60, b) pH=11.50, c) pH=11.40, d) pH=11.35.

La Figura 4.14a muestra intensidades considerablemente más altas del pico (101) del ZnO y del (311) de Zn(OH)_2 . En la Fig. 4.14b, las intensidades del pico (111) del Zn(OH)_2 y del (100) de ZnO aumentan, al igual que aparece el pico (002) del ZnO. Para las muestras extraídas a pH = 11.40 (Fig. 4.14c) se observa de manera notoria una intensidad muy importante de los picos (100), (002), (101) y (110) correspondientes al ZnO. Finalmente, para un valor de pH ligeramente inferior de 11.35 (Fig. 4.14d) se observa de nuevo la presencia de los compuestos de ZnO y Zn(OH)_2 . Por lo tanto, a partir de los resultados anteriores, se puede

concluir que el crecimiento selectivo de estos compuestos está fuertemente determinado por el control preciso del pH en la solución, siendo $\text{pH} = 11.40$ el valor más adecuado para la formación selectiva de ZnO, en condiciones ambientales y con las condiciones usadas.

d) Picos de difracción de ZnO normalizados

Con el fin de apreciar mejor el cambio en las intensidades de los picos XRD durante la formación del ZnO, los picos principales del ZnO se normalizaron utilizando como referencia, la intensidad más alta de cada orientación. Por lo tanto, la intensidad normalizada de cada pico en función del valor de pH, se muestra en la Fig. 4.15 para las regiones Zn(O, OH) y TR, es decir, para el intervalo de pH de 11.35 a 12. La región de $\text{pH} > 12$ no está incluida en la Fig. 4.15 dado que el compuesto Zn(OH)_2 es notoriamente dominante en dicha zona y se observó una presencia despreciable del ZnO. Las orientaciones (100), (101), (110) y (002) del ZnO dominan en las diferentes regiones. La orientación (100) resulta ser la más dominante para valores de pH entre 11.35 y 11.45, mientras que la orientación (101) domina entre 11.50 y 11.70. Además, la orientación (100) presenta una intensidad relativamente alta en la región de transición, pero intensidad menor en la región Zn(O,OH).

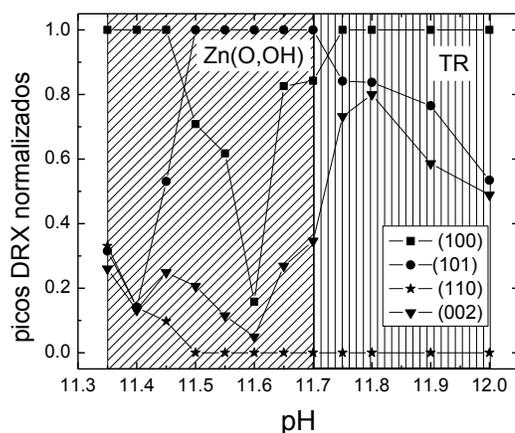
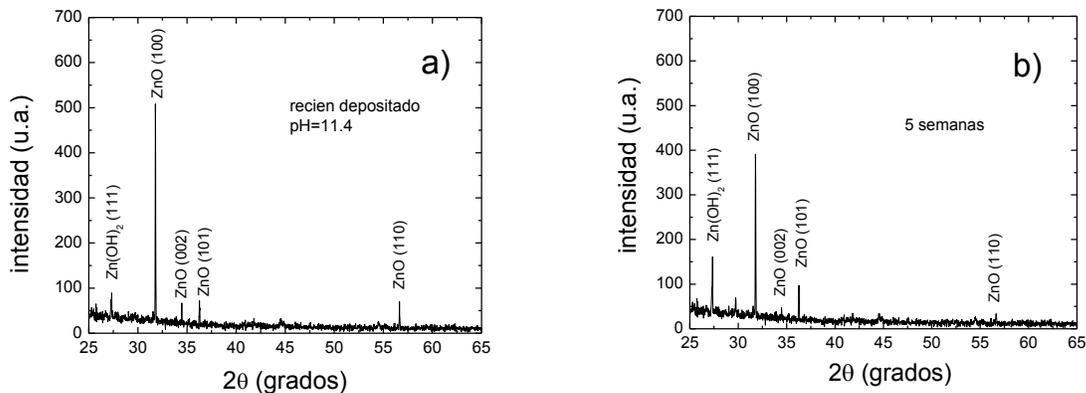


Figura 4.15 Picos de XRD normalizados correspondientes al ZnO en función del pH de la solución.

e) Estudio del envejecimiento de las películas de ZnO.

Para estudiar la estabilidad de las muestras de ZnO depositadas bajo la condición de pH=11.40 (mejor condición de crecimiento del ZnO), las muestras depositadas fueron analizadas después de 5, 10 y 15 semanas de depósito por la técnica XRD y sus resultados se muestran en la Fig. 4.16. Para efectos comparativos, las escalas en intensidad de los picos XRD son idénticas. Se observa una disminución en la intensidad de todos los picos del ZnO con el tiempo, mientras que se produce un aumento del pico (111) del Zn(OH)₂. Los difractogramas de las muestras después de 10 y 15 semanas parecen similares, lo que indica que la degradación con el tiempo del ZnO es insignificante. Los pequeños cambios en la estructura cristalina de las muestras se asocian a la humedad del ambiente, que reacciona para producir el compuesto Zn(OH)₂. Se puede concluir que las películas de ZnO depositadas por CBD a temperatura ambiente son bastante estables con el tiempo. Una solución habitual para reducir la formación del compuesto de Zn(OH)₂ con el tiempo es someter las muestras a un recocido térmico después del depósito.



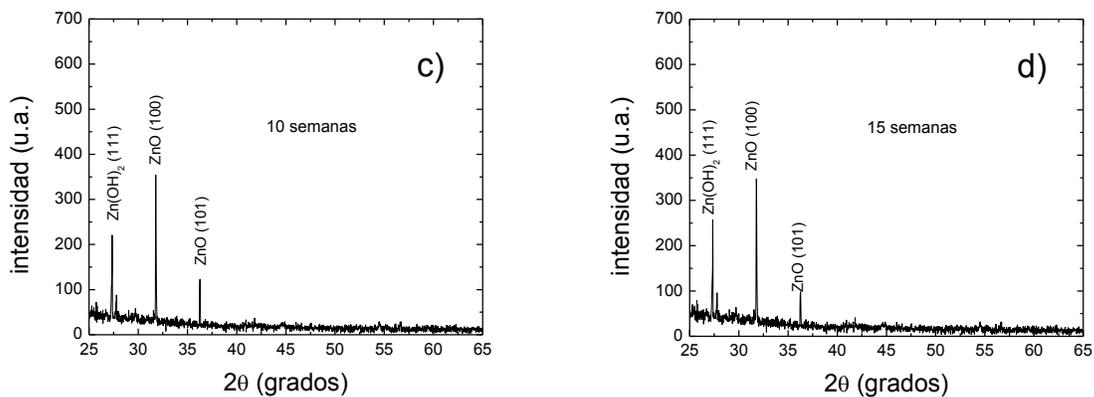


Figura 4.16 Estudio del envejecimiento de las muestras de ZnO depositadas a un pH=11.40: a) recién depositada, y después de: b) 5, c) 10, y d) 15 semanas de ser depositadas.

f) Morfología de las películas

Se obtuvieron imágenes de AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ y $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de la superficie de las películas las cuales son mostradas en la Fig. 4.17. Para la muestra preparada con pH=12.10 se puede observar una superficie homogénea (Figs. 4.17a y 4.17b). El espesor promedio de esta muestra es de 75.7 nm. Para una película preparada en la región de transición (pH=11.90), se midió un espesor de 41.2 nm, aunque se observó un desprendimiento del material (Figs. 4.17c y 4.17d), lo que sugiere un proceso de retorno de parte del material depositado a la solución. Este efecto del desprendimiento de material también ha sido descrito por Hone, *et al.* [68].

Para la muestra preparada a pH=11.40 (espesor de 62.5 nm), se aprecia una superficie formada de granos grandes (Figs. 4.17e y 4.17f), siendo esta morfología similar a los resultados reportados por Baydogan *et al.* [69] para nanoesferas de ZnO irradiadas.

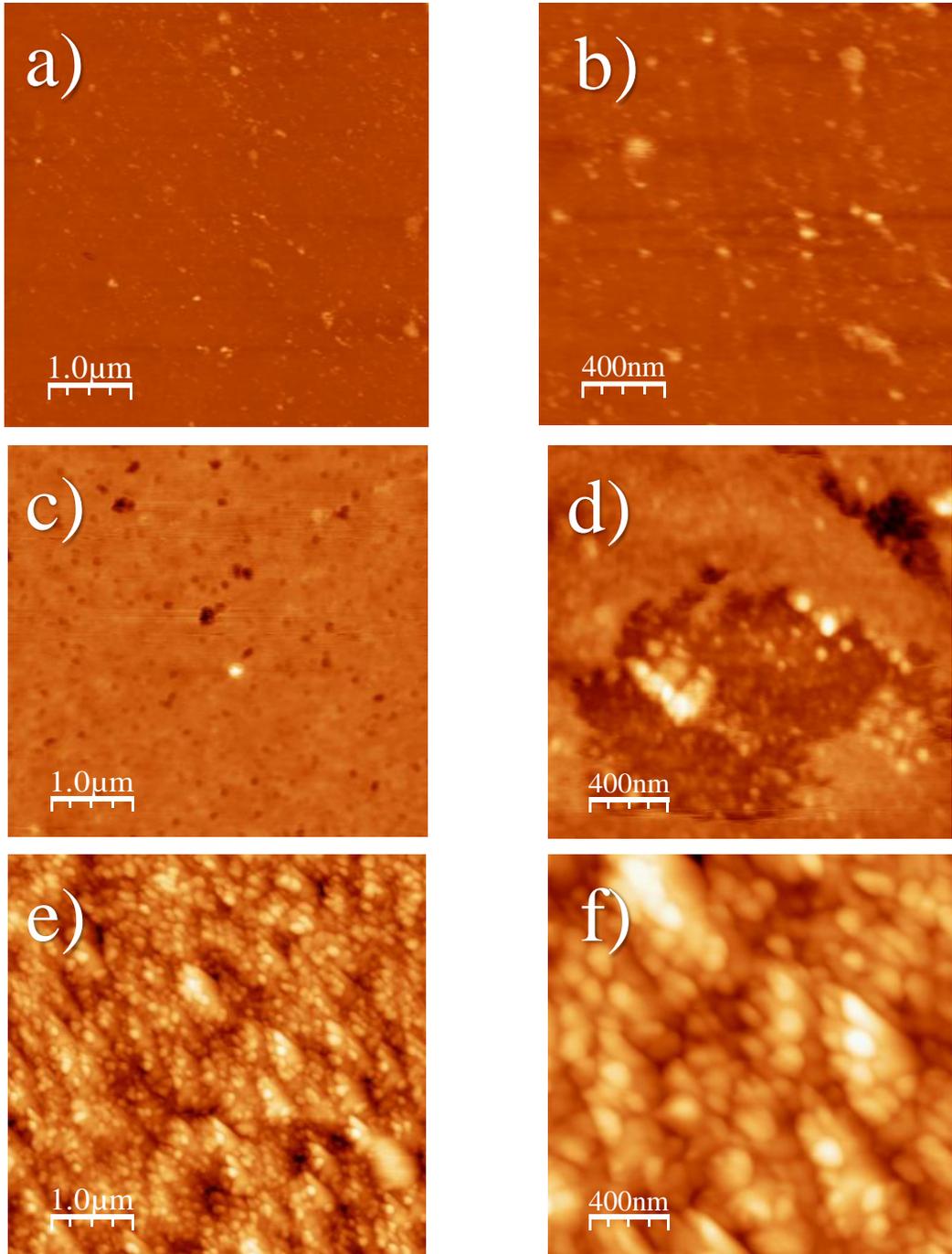


Figura 4.17 Imágenes de AFM de películas de Zn(O,OH) depositadas a 25°C y diferentes valores de pH: a) and b) pH=12.10; c) and d) pH=11.90, and e) and f) pH=11.40.

g) Caracterización óptica

En la Figura 4.18 se muestran las gráficas de α^2 vs energía de una película depositada representativa de cada región de pH definida.

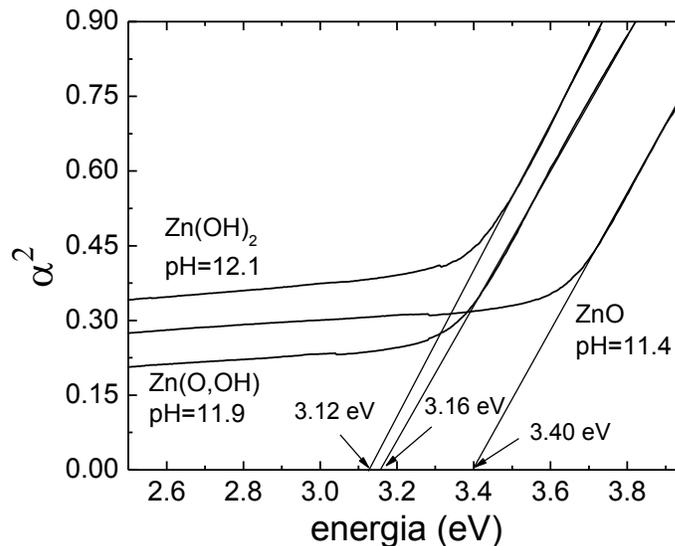


Figura 4.18 Gráfica de α^2 vs energía de muestras representativas de cada región.

El valor de E_g aumenta de 3.12 eV a 3.40 eV a medida que la muestra es crecida con valores de pH que van de 12.10 a 11.40, tendiendo al valor estándar del ZnO (3.37 eV). Las muestras preparadas con valores de pH de 11.90 y 12.10 presentan una mayor cantidad de Zn(OH)_2 y podría ser la causa de que el valor del E_g obtenido esté muy próximo al valor estándar del Zn(OH)_2 (3.06 eV) [70]. Por otra parte, una película preparada con pH = 11.40, presenta un valor de $E_g = 3.40$ eV, muy próximo al valor del ZnO. Este último valor de E_g corresponde a la muestra formada principalmente por ZnO con mayor cristalinidad.

CONCLUSIONES

- Considerando los diagramas de distribución de las especies y las curvas de solubilidad para cada temperatura, se identificaron condiciones químicas específicas y regiones de pH para depositar selectivamente compuestos de ZnO, Zn(O,OH) y/o Zn(OH)₂.
- Se depositaron películas delgadas de ZnO y/o Zn(OH)₂ con temperaturas cercanas al ambiente a 25 °C, 35 °C y 45 °C, mediante la técnica de depósito por baño químico.
- Las películas depositadas con la temperatura del baño de 25 °C mostraron una formación preferencial de ZnO cristalino, en comparación con las películas depositadas con temperaturas mayores (35 °C y 45 °C), conformadas mayoritariamente por el compuesto de Zn(OH)₂.
- Los resultados de difracción de rayos x muestran una disminución de la intensidad de los picos de difracción de ZnO y un aumento de la intensidad de dichos picos de Zn(OH)₂ a medida que aumenta la temperatura del baño.
- La energía de banda prohibida medida en las películas depositadas disminuye con el aumento de la temperatura del baño de 3.51 a 3.32 eV, esto se relaciona con una mayor presencia del Zn(OH)₂ y su energía de banda prohibida.
- Las imágenes SEM revelaron que la morfología es dependiente de la temperatura y el análisis estequiométrico por EDS muestra relaciones [Zn]/[O] cercanas a 1 y 0,5, lo que sugiere la formación de ZnO y Zn(OH)₂, respectivamente.
- A través del análisis XPS, se confirmó la presencia de los picos característicos de Zn y O, donde el pico Zn-LMM denota la presencia de formación de ZnO a la temperatura del baño de 25°C.
- Se llevaron a cabo experimentos específicos usando temperatura ambiente (25°C) en el baño para obtener el depósito selectivo del ZnO,

una mezcla de $Zn(O,OH)$ o del $Zn(OH)_2$, utilizando el valor de pH como parámetro para la extracción de sustratos.

- El análisis de difracción de rayos x demostró que es posible obtener ZnO , $Zn(OH)_2$ o ambos mediante la selección de un valor de pH inicial para la solución. El $Zn(OH)_2$ se deposita preferentemente en un rango de pH entre 12.00 y 12.30; mientras que la mezcla $Zn(OH)_2 + ZnO$ se deposita preferencialmente en el intervalo de pH comprendido entre 11.70 y 12.00.
- Los picos de difracción de mayor intensidad para el ZnO y de menor intensidad para el $Zn(OH)_2$ son obtenidos cuando el pH de la solución está entre 11.35 y 11.70.
- Experimentos de envejecimiento realizados a lo largo de 15 semanas sobre la muestra obtenida preferencialmente de ZnO , muestra que la película de ZnO es estable con el tiempo.
- Las imágenes de AFM revelaron la presencia de gran cantidad de granos en la superficie de las películas preparadas con la condición de $pH=11.40$, la más adecuada para el depósito preferencial del ZnO .
- Los valores de energía de banda prohibida medida en las películas se incrementan de 3.12 eV a 3.40 eV cuando disminuye el pH de la solución.

TRABAJOS FUTUROS

- Obtener películas de ZnO/Zn(OH)₂ con mayor espesor y homogéneas.
- Profundizar en el entendimiento de las reacciones involucradas en el ZnO para reducir tiempos de depósito.
- Sustituir reactivos (NaOH en lugar de KOH, por ejemplo) para determinar los mejores precursores para la obtención del óxido.
- Implementar metodologías que permitan mantener la solución en un pH determinado para favorecer el depósito del ZnO.

REFERENCIAS

1. J.W. Rasmussen, E. Martinez, P. Louka, and D.G. Wingett. *Expert Opinion of Drug Delivery*, **7**, 1063 (2010).
2. R.K. Pandey, S. Mishra, and P.K. Bajpai. *Journal of Electronic Materials*, **45**, 5822 (2016).
3. P. Chelvanathan, Y. Yusoff, F. Haque, M. Akhtaruzzaman, M. Alam, Z.A. Alothman, and N. Amin. *Applied Surface Science*, **334**, 138 (2015).
4. A. Rmili, F. Ouachtari, A. Bouaoud, A. Louardi, T. Chtouki, B. Elidrissi, and H. Erguig. *Journal of Alloys and Compounds*, **557**, 53 (2013).
5. A. B. Murphy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, 1326 (2007).
6. S. Singh, P. Thiyagarajan, K.M. Kant, D. Anita, S. Thirupathiah, N. Rama, and M.R. Rao. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40**, 6312 (2007).
7. E.H. Braue Jr, J.D. Boecker, B.F. Doxzon, R.L. Hall, R.T. Simons, T.L. Nohe, and S.T. Hobson. *Nanomaterials as active components in chemical warfare agent barrier creams*, **1**, 153 (2005).
8. X.G. Liu, D.Y. Geng, H. Meng, P.J. Shang, and Z.D. Zhang, *Applied Physics Letters*. **92**, 173117 (2008).
9. J. Kim, J.H. Ji, S.W. Min, G.H. Jo, M.W. Jung, M.J. Park, and J.H. Koh. *Ceramics International*, **43**, 3900 (2017).
10. P. K. Shetty, V. Venuvanka, H.V. Jagani, G.H. Chethan, V.S. Ligade, P.B. Musmade, and C.M. Rao. *International Journal of Nanomedicine*, **10**, 6477 (2015)
11. M.S. Ghamsari, S. Alamdari, W. Han, and H.H. Park. *International Journal of Nanomedicine*, **12**, 207 (2017).
12. H.E. Yong, K. Krishnamoorthy, K.T. Hyun, and S.J. Kim. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **29**, 39 (2015).
13. J.S. Hur, J.B. Song, J. Kim, D. Byun, C.S. Son, J.H. Yun, and K.H. Yoon. *Journal of the Korean Physical Society*, **53**, 437 (2008).

14. Y.M. Strzhemechny, H.L. Mosbacker, D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, N.Y. Garces, and L.J. Brillson. *Applied Physics Letters*, **84**, 2545 (2004).
15. K. Liang, E. Danielson, Z.E. Ooi, and A. Dodabalapur. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **62**, 2620 (2015).
16. U. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, and H. Morkoc. *Journal of Applied Physics*, **98**(4), 11 (2005)
17. J.A. Pérez Taborda, J.L. Gallego, W.S. Román, and H. Riascos, H.R. Landázuri. *Science Technology*, **39**, 416 (2008).
18. C. Jagadish, and S.J. Pearton. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier. (2011).
19. Q. Jia, H. Ji, Y. Zhang, Y. Chen, X. Sun, and Z. Jin, *Journal of Hazardous Materials*, **276**, 262 (2014).
20. J. Han, S. Yuan, L. Liu, X. Qiu, H. Gong, X. Yang, and B. Cao. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 5375 (2015).
21. E.B. Magnusson, B.H. Williams, R. Manenti, M.S. Nam, A. Nersisyan, M.J. Peterer, and P.J. Leek. *Applied Physics Letters*, **106**, 063509 (2015).
22. D. An, D., Y. Li, X. Lian, Y. Zou, and G. Deng. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **447**, 81 (2014)
23. C. Park, J. Lee, H.M. So, and W.S. Chang. *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 2737 (2015).
24. F. Tsin, A. Venerosy, J. Vidal, S. Collin, J. Clatot, I. Lombez, and S. Jaime, *Scientific Reports*, **5**, 8961 (2015)
25. B.A. Vessalli, C.A. Zito, T.M. Perfecto, D.P. Volanti, and T. Mazon. *Journal of Alloys and Compounds*, **696**, 996 (2017).
26. J. Lindahl, J. Keller, O. Donzel-Gargand, P. Szaniawski, M. Edoff, and T. Törndahl. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **144**, 684 (2016).
27. L.G. Sellen, and A.F. Martell. *Stability Constants, Supplement No. 1, Special Publication 25*, The Chemical Society, London, (1971).
28. C. D. Lokhande, A. Ennaoui, P. S. Patil, M. Giersig, M. Muller, K. Diesner, and H. Tributsch. *Thin Solid Films*, **330**, 70 (1998).

29. A. Kylner, R. Rockett, and L. Stoit. *Solid State Phenomena*, **51**, 533 (1996).
30. R. Foster, M. Ghassemi, and A. Cota. *Solar Energy: Renewable Energy and the Environment*. CRC Press. (2009).
31. N. Kamoun Allouche, T. Ben Nasr, N. Turki Kamoun, C. Guasch. *Materials Chemistry and Physics*, **123**, 620 (2010).
32. C. Badre, T. Pauporté, M. Turmine, and D. Lincot. *Nanotechnology*, **18**, 365705 (2007).
33. J.M. Doña, J. Herrero. *Journal of The Electrochemical Society*, **141**, 205 (1994).
34. P. O'Brien, D.J. Otway, D.S. Boyle. *Thin Solid Films*, **17**, 361 (2000).
35. P. Roy, J.R. Ota, K. Srivastava. *Thin Solid Films*, **515**, 1912 (2006).
36. K. Jacobs, D. Balitsky, P. Armand, and P. Papet. *Solid State Sciences*, **12**, 333 (2010).
37. H.J. Berendsen, J.P. Postma, W.F. van Gunsteren, and J. Hermans, *Intermolecular Forces*, **14**, 331 (1981).
38. T. Tanrisever, O. Okay, and I.C. Soenmezoğlu. *Journal of Applied Polymer Science*, **61**, 485 (1996).
39. F. Buchholt, and M. Kümmel, *Automatica*, **15**, 665 (1979).
40. R.J. Beynon, and J.S. Easterby. *Buffer solutions: The basics*. IRL Press at Oxford University Press (1996).
41. H. Lekiket, and M.S. Aida, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **16**, 1753 (2013).
42. S.Y. Park, H.Y. Jun, C.H. Chang, and S.O. Ryu. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, **10**, 588 (2015).
43. A.I. Oliva, P.E. Martin-Varguez, I.J. González-Panzo, and I.J. González-Chan. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, **15**, 209 (2016).
44. C. Hubert, N. Naghavi, B. Canava, A. Etcheberry, and D. Lincot. *Thin Solid Films*, **515**, 6032 (2007).
45. A. Moezzi, M. Cortie and A. McDonagha. *Dalton Transactions*, **40**, 4871 (2011).
46. Y. Zhang, and M. Muhammed. *Hydrometallurgy*, **60**, 215 (2001).

47. S. Wang, and H. Liu. *Catalysis Letters*, **117**, 62 (2007)
48. D. Waliszewski, I. Stępnia, H. Piekarski, and A. Lewandowski. *Thermochimica Acta*, **433**, 149 (2005).
49. A. Cortes, H. Gomez, R.E. Marotti, G. Riveros, and E.A. Dalchiele. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **82**, 21 (2004).
50. Y.A. Salazar, R. Patiño, J.L. Peña, W. Cauich, and A.I. Oliva. *Brazilian Journal of Physics*, **36**, 1058 (2006)
51. A.K. Zak, W.A. Majid, M.E. Abrishami, and R. Yousefi. *Solid State Sciences*, **13**, 251 (2011).
52. G. Koschek. *Journal of Microscopy*, **171**, 223 (1993).
53. H. Metin, and R. Esen. *Journal of Crystal Growth*, **258**, 141 (2003).
54. International Centre for Diffraction Data, Reference 36-1451, JCPDS.
55. International Centre for Diffraction Data, Reference 38-0385, JCPDS.
56. P. Rai, and Y. Yu. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **173**, 58 (2012).
57. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, USA (1992).
58. I.J. González-Chan, and A.I. Oliva. *Journal of The Electrochemical Society*, **163**, D421 (2016).
59. P. Jayaram, P.P. Pradyumnan, and S.Zh. Karazhanov. *Physica B*, **501**, 140 (2016).
60. O. Dimitrov, D. Nesheva, V. Blaskov, I. Stambolova, S. Vassilev, Z. Levi, and V. Tonchev. *Materials Chemistry and Physics*, **148**, 712 (2014).
61. J.B. Baxter, and E.S. Aydil. *Journal of The Electrochemical Society*, **156**, H52 (2009)
62. N.F. Mott, and E.A. Davis. *Electron Processes in Non-crystalline Materials*, Clarendon, Oxford, United States of America (1979).
63. S.M. Islam, and R. Alfano. *Frontiers in Optics*, Rochester, New York United States of America (2012).
64. P.B. Taunk, R. Das, D.P. Bisen, R.K. Tamrakar, and Nootan Rathor. *Karbala International Journal of Modern Science*, **1**, 159 (2015).

65. F. Demoisson, R. Piolet, and F. Bernard. *Crystal Growth Designer*, **14**, 5388 (2014).
66. M. Wang, Y. Zhou, Y. Zhang, S.H. Hahn, and E.J. Kim. *Crystalline Engineering Communications*, **13**, 6024 (2011).
67. K. Govender, D.S. Boyle, P.B. Kenway, and P. O'Brien. *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 2575-2591 (2004).
68. F.G. Hone, F.K. Ampong, T. Abza, I. Nkrumah, M. Paal, R.K. Nkum, and F. Boakyee. *Materials Letters*, **155**, 58-61 (2015).
69. N. Baydogan, O. Ozdemir, and H. Cimenoglu. *Radiation Physics and Chemistry*, **89**, 20 (2013).
70. Z. Islam, T. Gayen, M. Seredych, O. Mabayoje, L. Shi, T.J. Bandosz, and R.R. Alfano. *Journal of Applied Physics*. **114**, 043522 (2013).