



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

---



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC IMPURIFICADO ( $Zn_{1-x}M_xO$ ) CON  
PROPIEDADES FOTOLUMINICENTES, PRODUCIDAS A TRAVÉS DEL  
MÉTODO DE DEPÓSITO ATÓMICO EN CAPAS**

TESIS presentada por:

**JOSÉ LUIS CERVANTES LÓPEZ**

A la División de Estudios de Posgrado de la  
Facultad de Ingeniería Química como  
requisito parcial para obtener el  
grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Director de tesis: **Doctor en Física José Ricardo Rangel Segura**

Codirector de tesis: **Doctor en Ciencias en Ingeniería Química Rafael  
Maya Yescas**

Codirector externo de tesis: **Doctor en Física Eduardo Martínez Guerra**

**Morelia, Mich.**

**Febrero 2014**

---

## RESUMEN

### PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC IMPURIFICADO ( $Zn_{1-x}M_xO$ ) CON PROPIEDADES FOTOLUMINICENTES, PRODUCIDAS A TRAVÉS DEL MÉTODO DE DEPÓSITO ATÓMICO EN CAPAS

Por

José Luis Cervantes López

Febrero del 2014

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. J. Ricardo Rangel Segura

Co-Dirigida por: Dr. Rafael Maya Yescas

La síntesis de nanoestructuras unidimensionales de cristales de ZnO ha sido de gran interés debido a su potencial en aplicaciones a nanoescala. Nanobarras impurificadas alineadas verticalmente con diferentes relaciones aspecto fueron sintetizadas por un método mixto. En este estudio, fue posible crecer nanobarras verticalmente alineadas usando una ruta que consiste en dos etapas: i) primeramente un crecimiento de textura usando una película de ZnO crecida por Depósito Atómico en Capas (ALD), aplicadas en una superficie de vidrio y monocristal de silicio (111); ii) subsecuentemente el crecimiento verticalmente alineado de las nanobarras impurificadas por síntesis solvotérmica. El recubrimiento texturizado de ZnO con crecimiento preferencial en la dirección del eje-c se forma sobre los sustratos por la descomposición del precursor dietilzinc a 190°C y  $\sim 2.51 \text{ E-1 torr}$  para promover la nucleación de sitios en el crecimiento vertical de barras. Los parámetros utilizados en el tiempo de exposición de ALD fueron 0.05 segundos y 400 ciclos, con la finalidad de modular la naturaleza de la capa semilla. En el crecimiento de nanobarras impurificadas (ZnO-NRs) sobre los dos sustratos (vidrio y silicio) se utilizaron como principales precursores la hexametiltetraamina ( $[CH_2]_6N_4$ ) y el nitrato de zinc ( $Zn[NO_3]_2$ ). Los impurificantes utilizados en cada sistema fueron  $C_6H_9O_6In$ ,  $Ru_3(CO)_{12}$  and  $Ce(C_2H_3O_2)_3 \cdot 1.5H_2O$ .

Palabras clave: óxido de zinc, nanobarra, películas, fotoluminiscencia, depósito atómico en capas.

---

## ABSTRACT

ZINC OXIDE FILMS DOPED ( $Zn_{1-x}M_xO$ ) WITH PHOTOLUMINESCENCE PROPERTY,  
PRODUCED BY METHOD OF ATOMIC LAYER DEPOSITION

by

José Luis Cervantes López

February 2014

Master in Sciences in Chemical Engineering

Supervisor: Dr. J. Ricardo Rangel Segura

Co-Supervisor: Dr. Rafael Maya Yescas

The synthesis of one-dimensional single crystalline ZnO nanostructures has been of increasing interest due to their promising applications in nanoscale. Doped and vertically aligned ZnO nanorod arrays with different aspect ratios were synthesized by mixed method. In this study, it was possible to obtain vertically aligned nanorods using a method that consists in two steps: i) firstly the growing of a textured ALD film to grow a ZnO seeded surface on glass and silicon single crystals (111). ii) subsequently the nanorod array growth by solvothermal synthesis. The textured ZnO layer with preferential direction in the normal *c*-axis is formed on substrates by the decomposition at 190°C and  $\sim 2.51E-1$  torr of diethylzinc (DEZn) to provide nucleation sites for vertical nanorod growth. ALD parameters such as exposure time of 0.05 s and number of cycles 400 were varied to modulate the crystallographic nature of seed layer. Doped ZnO nanorods (ZnO-NRs) growth over the substrates was performed by wet chemical procedure in which  $Zn(NO_3)_2$  and hexamethylenetetramine were used as the main precursors.  $C_6H_9O_6In$ ,  $Ru_3(CO)_{12}$  and  $Ce(C_2H_3O_2)_3 \cdot 1.5H_2O$  compounds were used for doping.

Key words: zinc oxide, nanorod, films, photoluminescence, atomic layer deposition.

---

## Índice

|  |             |
|--|-------------|
| <b>RESUMEN</b>                                     | <b>II</b>   |
| <b>ABSTRACT</b>                                    | <b>III</b>  |
| <b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>                           | <b>VI</b>   |
| <b>ÍNDICE DE TABLAS</b>                            | <b>VIII</b> |
| <b>AGRADECIMIENTOS</b>                             | <b>IX</b>   |
| <b>1. INTRODUCCIÓN</b>                             | <b>1</b>    |
| <b>2. JUSTIFICACION</b>                            | <b>6</b>    |
| <b>3. OBJETIVOS</b>                                | <b>7</b>    |
| 3.1 OBJETIVO GENERAL                               | 7           |
| 3.2 OBJETIVOS PARTICULARES                         | 8           |
| <b>4. HIPOTESIS</b>                                | <b>8</b>    |
| <b>5. MARCO TEORICO</b>                            | <b>9</b>    |
| 5.1 ESTRUCTURAS NANO                               | 9           |
| 5.2 PELÍCULAS DELGADAS                             | 13          |
| 5.3 DEPÓSITO POR CAPAS ATÓMICAS (ALD)              | 18          |
| 5.3.1 REQUISITOS PARA REACCIONES DE AUTOLIMITACIÓN | 21          |
| 5.3.2 PRECURSORES                                  | 23          |
| 5.4 MÉTODOS HIDROTÉRMICO Y SOLVOTÉRMICO            | 24          |
| <b>6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>                 | <b>28</b>   |
| 6.1 LIMPIEZA DE SUSTRATOS                          | 28          |
| 6.2 DEPÓSITO POR CAPAS ATÓMICAS (ALD)              | 29          |
| 6.2.1 EQUIPO SAVANNAH                              | 30          |
| 6.3 MÉTODOS HIDROTÉRMICO Y SOLVOTÉRMICO            | 31          |

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>7. ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>  | <b>34</b> |
| <b>7.1 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO PARA LAS PELÍCULAS CRECIDAS MEDIANTE EL MÉTODO HIDROTÉRMICO.</b>        | <b>34</b> |
| 7.1.1 ZNO CRECIDO MEDIANTE LA TÉCNICA DE ALD (SEMILLA)  | 34        |
| 7.1.2 ZNO IMPURIFICADO CON CE   | 36        |
| 7.1.3 ZNO IMPURIFICADO CON IN   | 37        |
| 7.1.4 ZNO IMPURIFICADO CON RU   | 38        |
| <b>7.2 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO PARA LAS PELÍCULAS CRECIDAS MEDIANTE EL MÉTODO SOLVOTÉRMICO.</b>        | <b>40</b> |
| 7.2.1 ZNO CRECIDO MEDIANTE LA TÉCNICA DE ALD (SEMILLA)  | 40        |
| 7.2.2 ZNO IMPURIFICADO CON CE   | 41        |
| 7.2.3 ZNO IMPURIFICADO CON IN   | 43        |
| 7.2.4 ZNO IMPURIFICADO CON RU   | 45        |
| <b>7.3 RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LAS PELÍCULAS CRECIDAS MEDIANTE EL MÉTODO HIDROTÉRMICO.</b>                     | <b>47</b> |
| 7.3.1 ZNO CRECIDO MEDIANTE LA TÉCNICA DE ALD  | 47        |
| 7.3.2 ZNO IMPURIFICADO CON CERIO  | 48        |
| 7.3.3 ZNO IMPURIFICADO CON INDIO  | 50        |
| 7.3.4 ZNO IMPURIFICADO CON RUTENIO  | 52        |
| <b>7.4 RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LAS PELÍCULAS CRECIDAS MEDIANTE EL MÉTODO SOLVOTÉRMICO.</b>                     | <b>55</b> |
| 7.4.1 ZNO CRECIDO MEDIANTE ALD  | 55        |
| 7.4.2 ZNO IMPURIFICADO CON CERIO  | 56        |
| 7.4.3 ZNO IMPURIFICADO CON INDIO  | 58        |
| 7.4.4 ZNO IMPURIFICADO CON RUTENIO  | 60        |
| <b>7.5 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X PARA LAS PELÍCULAS CRECIDAS MEDIANTE EL MÉTODO HIDROTÉRMICO.</b> | <b>63</b> |
| 7.5.1 ZNO IMPURIFICADO CON CERIO  | 63        |
| 7.5.2 ZNO IMPURIFICADO CON INDIO  | 64        |
| 7.5.3 ZNO IMPURIFICADO CON RUTENIO  | 66        |
| <b>7.6 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X PARA LAS PELÍCULAS CRECIDAS MEDIANTE EL MÉTODO SOLVOTÉRMICO.</b> | <b>68</b> |
| 7.6.1 ZNO IMPURIFICADO CON CERIO  | 68        |

---

|  |           |
|--|-----------|
| 7.6.2 ZnO IMPURIFICADO CON INDIO           | 70        |
| 7.6.3 ZnO IMPURIFICADO CON RUTENIO         | 72        |
| <b>7.7 RESULTADOS DE FOTOLUMINISCENCIA</b> | <b>74</b> |
| 7.7.1 IMPURIFICACIÓN CON CERIO             | 74        |
| 7.7.2 IMPURIFICACIÓN CON INDIO             | 75        |
| 7.7.3 IMPURIFICACIÓN CON RUTENIO           | 76        |
| <b>8. CONCLUSIONES</b>                     | <b>78</b> |
| <b>8.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.</b>        | <b>78</b> |
| <b>8.2 CONCLUSIONES</b>                    | <b>79</b> |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b>                        | <b>81</b> |
| <b>ÁPENDICE A</b>                          | <b>86</b> |
| <b>ÁPENDICE B</b>                          | <b>88</b> |

## Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| <i>Figura 1 Estructura cristalina de ZnO</i>                                | 4  |
| <i>Figura 2 Ciclo ALD</i>   | 19 |
| <i>Figura 3 Ventana de ALD</i>  | 21 |
| <i>Figura 4 Diferentes tipos de monocapas</i>                               | 23 |
| <i>Figure 5 Rol de hexametil-tetra-amina</i>                                | 27 |
| <i>Figura 6 Diferentes tipos de crecimiento</i>                             | 28 |
| <i>Figura 7 Representación de ciclo ALD para ZnO</i>                        | 30 |
| <i>Figura 8 Esquema de reactor ALD Savannah</i>                             | 31 |
| <i>Figura 9 Vial y soporte para síntesis por microondas</i>                 | 32 |
| <i>Figura 10 Equipo de microondas utilizado en la síntesis hidrotérmica</i> | 32 |
| <i>Figura 11 Microscopio Electrónico de Barrido modelo Nova NanoSEM200</i>  | 34 |
| <i>Figura 12 ZnO crecido por ALD sobre silicio</i>                          | 35 |
| <i>Figura 13 ZnO crecido por ALD sobre vidrio</i>                           | 35 |
| <i>Figura 14 ZnO impurificación con Ce sobre silicio</i>                    | 36 |
| <i>Figura 15 ZnO impurificación con Ce sobre vidrio</i>                     | 36 |

---

|   |    |
|---|----|
| Figura 16 Microanálisis de estructura crecida con impurificación de Cerio   | 37 |
| Figura 17 ZnO impurificado con In sobre silicio                             | 37 |
| Figura 18 ZnO impurificado con In sobre vidrio                              | 38 |
| Figura 19 ZnO impurificado con Ru sobre silicio                             | 38 |
| Figura 20 ZnO impurificado con Ru sobre vidrio                              | 39 |
| Figure 21 Microanálisis de estructura crecida con impurificación de Rutenio | 39 |
| Figura 22 ZnO crecido por ALD sobre silicio                                 | 40 |
| Figura 23 ZnO crecido por ALD sobre vidrio                                  | 41 |
| Figura 24 ZnO impurificado con Ce sobre silicio                             | 42 |
| Figura 25 ZnO impurificado con Ce sobre vidrio                              | 42 |
| Figura 26 Microanálisis de estructura crecida con impurificación de Ce      | 43 |
| Figura 27 ZnO impurificado con In sobre silicio                             | 44 |
| Figura 28 ZnO impurificación con In sobre vidrio                            | 45 |
| Figura 29 ZnO impurificado con Ru sobre silicio                             | 45 |
| Figura 30 ZnO impurificado con Ru sobre vidrio                              | 46 |
| Figura 31 Difractograma de ZnO sintetizado por ALD sobre silicio            | 47 |
| Figura 32 Difractograma de ZnO sintetizado por ALD sobre vidrio             | 48 |
| Figura 33 Difractograma ZnO impurificado con Ce sobre silicio               | 49 |
| Figura 34 Difractograma ZnO impurificado con Ce sobre vidrio                | 50 |
| Figura 35 Difractograma ZnO impurificado con In sobre silicio               | 51 |
| Figura 36 Difractograma ZnO impurificado con In sobre vidrio                | 52 |
| Figura 37 Difractograma ZnO impurificado con Ru sobre silicio               | 53 |
| Figura 38 Difractograma ZnO impurificado con Ru sobre vidrio                | 54 |
| Figura 39 Difractograma de ZnO sintetizado por ALD sobre silicio            | 55 |
| Figura 40 Difractograma de ZnO sintetizado por ALD sobre vidrio             | 56 |
| Figura 41 Difractograma ZnO impurificado con Ce sobre silicio               | 57 |
| Figura 42 Difractograma ZnO impurificado con Ce sobre vidrio                | 58 |
| Figura 43 Difractograma ZnO impurificado con In sobre silicio               | 59 |
| Figura 44 Difractograma ZnO impurificado con In sobre vidrio                | 60 |
| Figura 45 Difractogramas ZnO impurificado con Ru sobre silicio              | 61 |
| Figura 46 Difractograma ZnO impurificado con Ru sobre vidrio                | 62 |
| Figura 47 Análisis XPS de ZnO impurificado con Ce sobre silicio             | 63 |
| Figura 48 Análisis XPS de ZnO impurificado con Ce sobre vidrio              | 64 |
| Figura 49 Análisis XPS de ZnO impurificado con In sobre silicio             | 65 |
| Figura 50 Análisis XPS de ZnO impurificado con In sobre vidrio              | 66 |
| Figura 51 Análisis XPS de ZnO impurificado con Ru sobre silicio             | 67 |
| Figura 52 Análisis XPS de ZnO impurificado con Ru sobre vidrio              | 67 |

---

---

|   |    |
|---|----|
| <i>Figura 53</i> Análisis XPS de ZnO impurificado con Ce sobre silicio                            | 68 |
| <i>Figura 54</i> Ventana XPS de oxígeno en ZnO  | 69 |
| <i>Figure 55</i> Ventana XPS de cerio en ZnO  | 69 |
| <i>Figura 56</i> Análisis XPS de ZnO impurificado con Ce sobre vidrio                             | 70 |
| <i>Figura 57</i> Análisis XPS de ZnO impurificado con In sobre silicio                            | 71 |
| <i>Figura 58</i> Análisis XPS de ZnO impurificado con In sobre vidrio                             | 71 |
| <i>Figura 59</i> Análisis XPS de ZnO impurificado con Ru sobre silicio                            | 72 |
| <i>Figura 60</i> Análisis XPS de ZnO impurificado con Ru sobre vidrio                             | 73 |
| <i>Figura 61</i> Resultados de fotoluminiscencia para nanobarras de ZnO impurificadas con Cerio   | 75 |
| <i>Figura 62</i> Resultados de fotoluminiscencia para nanobarras de ZnO impurificadas con Indio   | 76 |
| <i>Figura 63</i> Resultados de fotoluminiscencia para nanobarras de ZnO impurificadas con Rutenio | 77 |

## Índice de Tablas

|   |    |
|---|----|
| <i>Tabla 1</i> Características de la adsorción física y química         | 22 |
| <i>Tabla 2</i> Etapas de lavado sustratos de silicio                    | 28 |
| <i>Tabla 3</i> Etapas de lavado sustratos vidrio                        | 29 |
| <i>Tabla 4</i> Diámetros de cristales hidrotérmico                      | 35 |
| <i>Tabla 5</i> Rugosidad de películas                                   | 40 |
| <i>Tabla 6</i> Diámetros de cristales obtenidos por método solvotérmico | 40 |
| <i>Tabla 7</i> Diámetros de cristales esféricos                         | 41 |
| <i>Tabla 8</i> Diámetros de barras de Ce                                | 41 |
| <i>Tabla 9</i> Diámetros de barras In                                   | 43 |
| <i>Tabla 10</i> Diámetros de barras In                                  | 44 |

---

## AGRADECIMIENTOS

A la UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO mediante la división de estudios de posgrado de la facultad de Ingeniería Química.

AI POSGRADO DE INGENIERÍA QUÍMICA por la gran oportunidad de aceptarme en este plan de estudios para poder seguir mi formación académica.

AI CENTRO INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADO Unidad Monterrey, por las facilidades brindadas y el apoyo de equipos usados durante mi estancia de investigación. Especialmente al Dr. Eduardo Martínez Guerra por la invitación a realizar mi estancia de investigación.

AI CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL IPN Unidad Mérida, por las facilidades y apoyo durante mi estancia de investigación. Especialmente al Dr. Pascual Bartolo Pérez por la invitación realizada para la estancia.

AI CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA por la beca otorgada durante los dos años de Maestría, sin la cual hubiera sido muy complicado terminarla.

A la COORDINACIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO de la UMSNH, por la beca otorgada para concluir la terminación de la Maestría.

A mis DIRECTORES de tesis: Dr. Ricardo Rangel y Dr. Rafael Maya Yescas, por el apoyo brindado para realizar este tema de investigación.

AI COMITÉ TUTORAL DE TESIS por las aportaciones hechas para fortalecer este trabajo.

A mi FAMILIA por el apoyo brindado incondicionalmente.

A mis AMIGOS por contribuir en el desarrollo de mi persona durante la Maestría.

---

## 1. INTRODUCCIÓN

El principio básico de la fotoluminiscencia es simple: los electrones que orbitan alrededor de los átomos o las moléculas absorben energía debido a la colisión con fotones durante la excitación. A continuación, ese mismo exceso de energía se emite en la misma forma (normalmente luz visible) durante cierto tiempo. Existen dos tipos de fotoluminiscencia: la fluorescencia y la fosforescencia. La diferencia entre ellos es el tiempo.

El concepto de fotoluminiscencia no es nuevo; ya que en las antiguas guerras se utilizaban estos productos impregnados en las manos para poder leer mapas y señalar en la oscuridad. Posteriormente se utilizaron como materiales para sistemas de seguridad en edificios, o para indicar situaciones de emergencia y evacuación.

El campo de la fotoluminiscencia se encuentra inmerso en diversas áreas como:

- Ciencia de materiales
- Física de superficie y láminas delgadas
- Microelectrónica
- Optoelectrónica
- Nanotecnología
- Medioambiente
- Biomedicina
- Mineralogía

Actualmente los avances tecnológicos están permitiendo un fuerte desarrollo, con el uso de sofisticados materiales con características de productos fotoluminiscentes. Con alto rendimiento en sistemas de seguridad, emergencia y evacuación, salud, electrónica.

Muchos materiales orgánicos e inorgánicos exhiben luminiscencia, es decir, emiten luz visible o invisible durante y después de ser expuestos a la excitación de una fuente de

---

energía. Para los materiales fotoluminiscentes la fuente de excitación es la energía de la región visible o invisible (generalmente la ultravioleta).

Algunos de los materiales que más ampliamente se han usado en fechas recientes son los que contienen elementos del grupo III: Un ejemplo de ello es una mezcla ternaria de InGaP (T. Prutskij, 2013). Este material permite obtener emisiones de fotoluminiscencia en un intervalo amplio de temperaturas, esto gracias a que en su subred cristalina los átomos no están ubicados aleatoriamente, sino que tienden a tener cierto orden a larga y corta escala. Otras estructuras luminiscentes están basadas en GaN (Rafael Garcia, 2006); (Joachim Piprek, 2011); (Guiquan Pan, 1998) las cuales presentan emisiones centradas en la banda de rojo aproximadamente en 668 nm, que son usados para la fabricación de diodos luminiscentes. Una variante de estos es cuando el GaN es crecido en sustratos que les proporcionen algunas características definidas (Feng Shi, 2011), tales como las nanoestructuras de GaN soportadas en Si. En este caso el Si se utiliza para obtener una cara preferencial de crecimiento (100), debido a que esta cara es la que mejores propiedades fotoluminiscentes presenta.

Otras estructuras que también se han estado utilizando son: nanocristales impurificados de  $ZrO_2$  (V. H. Romero, 2010), los cuales facilitan la emisión en las bandas de azul, verde y naranja cuando se les coloca Tm, Tb y Eu. Por su parte las películas de  $CeO_2$  (Chai Chunlin, 2003) presentan fotoluminiscencia en regiones de violeta y azul dependiendo de las vacancias de oxígeno formadas en la estructura. Asimismo los cubos de nitruro de Berilio (BN) se usan para generar fotoluminiscencia (E. M. Shishonok, 2009). Cuando estos son soportados sobre Nd modifican la estructura en dos centros luminiscentes los cuales pueden ser excitados selectivamente, mostrando señales en longitudes de 765, 787, 795, 800, 803, 808, 814 para el primer centro y 757, 765, 803, 808, 817 nm para el segundo.

Algunos de los materiales anteriormente mencionados pueden presentar inconvenientes al momento de sintetizarlos si la técnica no presenta repetitividad, esto es debido a que una pequeña variación en ella genera un acomodamiento diferente de su subred cristalina ocasionando distintas propiedades ópticas y que sean difíciles de reproducir (T. Prutskij, 2013), aunado a que es muy costosa su obtención. Lo anterior junto con el desarrollo de

---

la electrónica, dispositivos ópticos, pantallas de emisión y dispositivos de almacenamiento de datos, a sido necesario el desarrollo de materiales con mejores cualidades y desempeño (Mingzai Wu, 2004).

Uno de estos materiales es el ZnO, el cual ha sido investigado desde comienzos de 1920 donde se explotaron sus propiedades semiconductoras para construir un aparato de radio, donde un alambre fino de cobre se ponía en contacto con puntos sensibles del cristal de ZnO. El ZnO ha llamado mucho la atención hacia la aplicación de dispositivos electrónicos, foto-electrónicos y foto-luminiscentes, como foto-detector UV, celdas solares, diodos emisores de luz y láser de diodo debido a sus propiedades físicas (R. Garcia, 2011). Una característica singular de este material es que cuando sus dimensiones se reducen a escalas nanométricas, algunas de sus propiedades características cambian, debido a las modificaciones que sufren como resultado de los efectos de tamaño (confinamiento cuántico). Las nanopartículas de ZnO dependiendo del tamaño de molécula que exhiban, ya sea como átomos individuales o en volumen (bulto) su comportamiento físico y químico es diferente, porque al reducir las dimensiones del material se ve afectada la estructura de bandas lo que conduce a cambios en la estructura atómica.

Los estudios de ZnO como nanoestructura se enfocan en formas de nanotubos, nanobarras, nanocables, nanohilos, nanocintas, estimulando un interés especial en elucidar el buen establecimiento de los fundamentos físicos y aplicaciones potenciales. El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor transparente atractivo para posibles aplicaciones novedosas en circuitos integrados de electrónica transparente, diodos láser de color azul, biosensores etc (Roger Nix, 2000).

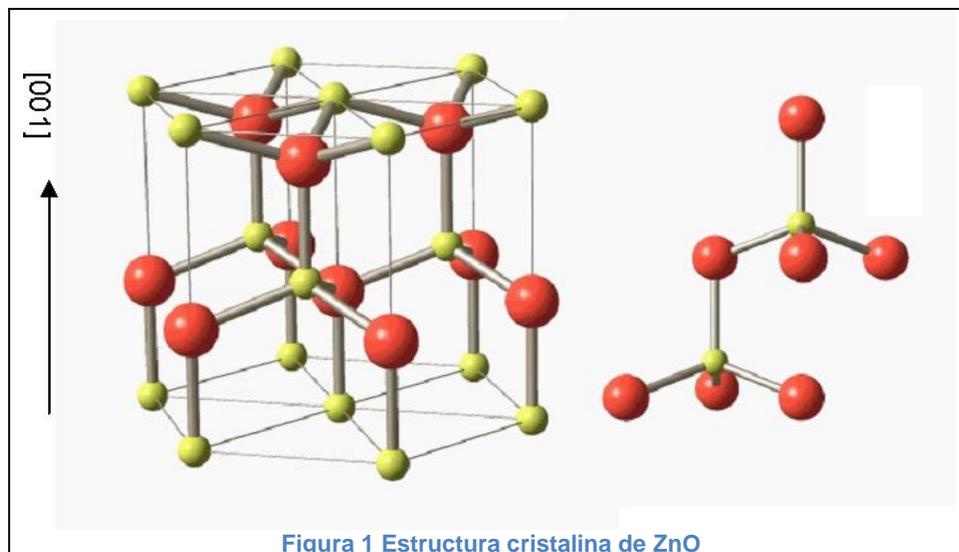
Entre las características que han llevado al óxido de zinc a ser investigado caben destacar una banda prohibida ancha de 3.35 eV y un Gap directo a temperatura ambiente (S. Parshina, 2011), alta conductividad eléctrica, buena estabilidad térmica y química, alta transmisión óptica, alta reflectancia en infrarrojo.

Todas estas propiedades se deben a la peculiaridad que tiene en su estructura cristalina, en la cual la diferencia de electronegatividad entre el Zinc y el oxígeno

---

produce un alto grado de ionicidad en su enlace; esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que sus átomos se encuentren suficientemente alejados, esto con el fin de compensar dicha repulsiones, por lo que su estructura más estable sea hexagonal (J. A. Perez-Taborda, 2008). Existiendo dos sitios intersticiales posibles: uno está coordinado de manera tetraédrica y el otro de manera octaédrica, así, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa, formando de esta manera una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc (ver figura 1). Los valores de los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son  $a = 3.253 \text{ \AA}$  y  $c = 5.213 \text{ \AA}$ .

Los dos defectos más comunes en ZnO son las vacancias de zinc y oxígeno (Pijus Kanti Samanta, 2009), estos le otorgan excelentes propiedades fotoluminiscentes.



Desde 1960, la síntesis de películas delgadas ha sido un campo activo debido a sus diversas aplicaciones. El interés por obtener películas delgadas surge al desear proporcionar características particulares a materiales usados en aplicaciones de alta tecnología. Muchas veces se requiere que estos materiales combinen propiedades que son difíciles de obtener en compuestos puros. Depositando alternadamente capas de distintos materiales se pueden lograr efectos útiles e interesantes como recubrimientos antirreflejantes, microestructuras con características especiales, etc. Los materiales

---

modernos más importantes hechos con películas delgadas hoy en día, son las estructuras que se usan en circuitos integrados y electrónica en general.

Existe una variedad de técnicas para depositar capas delgadas en las que se involucran fenómenos físicos y químicos muy distintos. Estas partículas se pueden mover a través de un medio líquido o gaseoso los cuales pueden ser reactivos o inertes, o simplemente vacío. En su camino, las partículas pueden ser ionizadas deliberadamente y luego aceleradas con campos eléctricos o magnéticos para finalmente depositarse sobre un sustrato.

El depósito por ALD es un método alternativo de depósito de películas en fase química gaseosa basado en la reacción de la superficie saturada. A diferencia de las técnicas de depósito por vapor químico, en ALD los vapores de origen son pulsados en el reactor, alternadamente, uno por uno, separados por periodos de purga. Cada paso de la exposición el precursor satura la superficie con una capa monomolecular. Esto da como resultado una serie de características ventajosas, como excelente acomodo, uniformidad en la superficie y un control preciso en el espesor de la película (Mikko Ritala, 2002).

El espectro fotoluminiscente del ZnO presenta bandas de emisión comúnmente centradas en el verde, pero estudios demuestran la presencia de dos bandas: una es en la región del ultravioleta (UV) cerca del borde de emisión la cual es atribuida a los estados excitónicos y la otra banda es en la región del visible y es debido a los defectos estructurales y a las impurezas (Aleksandra B. Djuricic, 2004).

Existen estudios que demuestran una mejora o modificación del pico de emisión de la banda de fotoluminiscencia del ZnO al impurificar la estructura (G. Kenanakis, 2007), cuando ésta se impurifica con elementos del grupo III tales como Al, Ga y I (H. Y. Yang, 2010) los defectos en vacancias de oxígeno decrecen generando una modificación en la señal de emisión del azul y verde alrededor de 2.64 eV.

Debido a la estrecha relación que hay entre el método de preparación y las características de la estructura cristalina, el procedimiento de preparación se debe elegir cuidadosamente para obtener las propiedades físicas y químicas del material que uno desea.

---

ZnO ha llamado mucho la atención hacia la aplicación de dispositivos electrónicos y foto-electrónicos, como foto-detector UV, células solares, diodos emisores de luz y láser de diodo debido a sus propiedades física. Las propiedades fotoluminiscentes de ZnO son muy sensitivas a la estructura del cristal y los defectos, por lo que es de gran relevancia la síntesis de obtención así como los materiales de impurificación, los cuales modifican los picos de emisión.

Las diferentes técnicas de preparación permiten controlar tamaño de partícula, rugosidad y preferencias en el crecimiento del cristal. Todas ellas se ven reflejadas en las propiedades fotoluminiscentes que le queremos dar al material. Por lo que el procedimiento de preparación se debe elegir cuidadosamente debido a que repercute directamente en las propiedades físicas y químicas de un material. Un método mixto de síntesis de películas delgadas como ALD y crecimientos solvotérmicos dan ventaja al momento de preparación de estructuras cristalinas, permitiendo modular el desarrollo de estructuras a nivel nano. Esto aunado al hecho que investigaciones prueban una mejora o modulación en las intensidades fotoluminiscentes al usar metales para impurificar la estructura cristalina abre un campo de investigación interesante para la síntesis de películas delgadas con mejor desempeño.

## 2. JUSTIFICACION

El óxido de zinc es un material semiconductor muy importante debido a sus propiedades fisicoquímicas y a sus características morfológicas y superficiales, por lo que es ampliamente utilizado en la producción de elementos ópticos, sensores de gases, catalizadores y celdas solares. Existe un interés considerable en la aplicación del ZnO como material para la creación de diodos, láser y estructuras que emiten energía dentro de intervalos del espectro azul y ultravioleta (S. Parshina, 2011). En la actualidad se dispone de una gran variedad de técnicas para depositar capas delgadas en las que se involucran diferentes fenómenos físicos y químicos de diversa naturaleza. Por lo tanto, es deseable el desarrollo de vías rápidas, sencillas y prácticas para la síntesis de la estructura cristalina de ZnO, para poder explorar sus diversas aplicaciones.

---

Investigaciones realizadas demuestran mejoras en las emisiones fotoluminiscentes del ZnO al impurificar su estructura, como los estudios que realizó R. García (R. Garcia, 2011) descubriendo incrementos en la intensidad de emisión fotoluminiscente. En este mismo ámbito S. Parishina (S. Parshina, 2011) logró la modulación del espectro de emisión fotoluminiscente del ZnO. Del mismo modo los estudios de Francisco Solis (Francisco Solis-Pomar, 2011) demostraron un aumento en los tiempos de emisión luminiscente. Por lo que se desprende que existe una búsqueda constante en ampliar el conocimiento de los métodos de obtención del ZnO y de sus derivados. Otra vertiente es hacer que este compuesto sea más versátil en cuanto a sus aplicaciones a través de la inclusión de otros elementos dentro de su estructura, ya sea de manera sustitucional o intersticial.

De manera paralela es deseable que los materiales producidos, en este caso como películas delgadas, resulten homogéneos y con características específicas. Esto se puede lograr empleando métodos de depósito muy precisos, dentro de los cuales podemos mencionar la técnica del depósito atómico en capas (ALD por sus siglas en inglés) la cual es una técnica que permite obtener películas con una composición muy homogénea, reproducible y con una cantidad mínima de defectos.

En este sentido, con el desarrollo del presente proyecto se propuso modificar la estructura del ZnO impurificándolo con rutenio, Cerio o con indio, para formar soluciones sólidas de la forma  $Zn_{1-x}M_xO$ , (donde M representa al rutenio o al indio), con el propósito de modificar favorablemente las propiedades fotoluminiscentes mencionadas anteriormente. Lo cual se llevó a cabo a través de una técnica novedosa de depósito como lo es el depósito atómico en capas (ALD).

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo general**

Obtener películas delgadas de ZnO impurificado con Cerio, Indio y Rutenio a través de un método mixto (Deposito Atómico en Capas y Solvotérmico, Deposito Atómico en

---

Capas e Hidrotérmico) con el propósito de modificar las propiedades fotoluminiscentes del ZnO, obteniendo películas con una superficie y composición homogénea.

### 3.2 Objetivos particulares

1. Producir películas delgadas de gran calidad de composición  $Zn_{1-x}M_xO$ , impurificadas con Ce, In y Ru a través de un método mixto (ALD+ Síntesis hidrotérmica, ALD+Síntesis solvotérmica).
2. Determinar su estructura mediante la técnica de difracción de rayos X.
3. Determinar composición y estados de oxidación de los elementos impurificantes usados a través de la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.
4. Determinar la morfología superficial a través de las técnicas de Microscopía de Barrido y Transmisión, así como microscopía de fuerza atómica (AFM).
5. Realizar estudio de fotoluminiscencia de las películas obtenidas.

## 4. HIPOTESIS

Se asume que a través de un método mixto de síntesis, que combine la producción de una película delgada mediante la técnica de depósito atómico en capas, seguido por un posterior tratamiento a través de la síntesis hidrotérmica o bien solvotérmica (ALD+Hidrotérmico, ALD+Solvotérmico), sea posible preparar compuestos basados en la estructura del óxido de zinc, de fórmula química  $Zn_{1-x}M_xO$ , (donde M representa a los elementos Indio, Cerio y Rutenio). Se desea que a través de la inclusión de estos elementos se modifiquen favorablemente las características fotoluminiscentes, tomando como base de comparación al óxido de zinc.

---

## 5. MARCO TEORICO

### 5.1 Estructuras nano

Inicialmente las investigaciones de nanotubos fue propulsando la búsqueda de una estructura cuasi unidimensional cuántica para aplicaciones de láser de diodo. Más tarde se demostró que los semiconductores se podían fabricar a escalas nanométricas originando una búsqueda de más alternativas de producción. En la actualidad existen varias técnicas y métodos físicos dirigidos a crear nano-estructuras de ZnO: el método de alta temperatura vapor-líquido-sólido, depósito por láser pulsado, depósito electroquímico en membranas porosas, crecimiento químico acuoso, depósito atómico en capa etc. Estas técnicas son empleadas en la fabricación de películas, nanotubos, nanoprismas y de más configuraciones a nivel nano que sigan conservando igual o mejores propiedades del material para poder emplearlo en producción de catalizadores, pantallas, leds (diodo emisor de luz), laser etc. Pijus Kanti (Pijus Kanti Samanta, 2009) obtuvo nano-estructuras de ZnO sintetizadas químicamente que generaron emisiones fotoluminiscentes en verde, los análisis de morfología del material determinaron que las partículas se distribuyeron aleatoriamente en la película delgada. Los tamaños de partículas fueron alrededor de 700-800 nm, sin homogeneidad en el tamaño de las mismas. Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron en picos que van de 528-580 nm, y las emisiones cercanas a los 528 nm se relacionaron a vacancias de oxígeno. La emisión de verde es el resultado de la recombinación de una vacancia de oxígeno con un simple estado ionizado. Las emisiones alrededor de 580 nm se relacionan a dobles vacancias de oxígeno.

Una parte que no se debe de perder de vista en el método de síntesis es la habilidad para controlar la morfología de las partículas, ya que esta es muy importante en la síntesis de nanocristales, el tamaño y la forma que estos tienen influencia para varias propiedades. G. Kenanakis (G. Kenanakis, 2007) creció nanoestructuras de ZnO por medio de la técnica de crecimiento químico acuoso, logrando crecer nanotubos uniformes con diámetros alrededor de 700-800 nm. Con lo que respecta a los resultados de fotoluminiscencia de las nanoestructuras los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente en un intervalo de 350 a 650 nm. Las características de

---

geometría también dependen del tiempo de crecimiento que se les da a las estructuras, esto se ve reflejado en la fotoluminiscencia que exhiben las películas las cuales presentan un pico en espectro UV a una baja temperatura de 18 K.

En investigaciones similares Ilan Shalish (Ilan Shalish, 2004) estudió la dependencia de la luminiscencia con el tipo de superficie en nanotubos de ZnO. Los resultados muestran que la luminiscencia aumenta a medida que disminuye el radio del alambre a expensas de la emisión de límite de banda, dando como mejores resultados los radios obtenidos a 30 nm.

Otro análisis similar lo hizo Tamar Andelman (Tamar Andelman, 2005) para el cual controló la morfología de nanocristales de ZnO observando su comportamiento de fotoluminiscencia, las estructuras controladas fueron nanotubos, nanoprismas triangulares y nano-partículas esféricas sintetizados por un simple método de descomposición térmica. Para los nanocristales esféricos se observa que el pico de UV se desplaza relativamente hacia el rojo con valores cercanos a 200meV. El espectro de UV de los nanotriángulos revelan una amplia emisión en verde. Finalmente los nanotubos también presentan una gran banda ancha en verde. Se ha sugerido que las emisiones de la banda de verde son debido a varios tipo de vacancia de oxígeno y agujeros fotogenerados en la participación de recombinaciones, hechas lejos de la banda de conducción o valencia.

Seung Chul Lyu (Se Hun Park, 2009) creció a baja temperatura nanocables de óxido de zinc alineados revisando su comportamiento de fotoluminiscencia. A bajos niveles de intensidad de excitación ( $60 \text{ W/cm}^2$ ) se observan espectros de fotoluminiscencia con bandas en UV de 3.26 eV y picos en la banda de verde en 2.44 eV, estas emisiones pueden ser atribuidas al efecto de confinamiento cuántico radial de nanocables de ZnO. Con un incremento en la intensidad de excitación de 60 a  $1000 \text{ W/cm}^2$  fortalece la emisión en UV pero la banda de emisión verde es casi igual. Esto indica que la banda de emisión verde alcanza la saturación con intensidad de excitación baja porque la densidad de energía de los centros de emisión verde es menor que la de los excitones libres.

---

El método de crecimiento que mejores resultados a arrojado de acuerdo a los estudios reportados en artículos es el estudiado por M. F. Meléndez (M. F. Meléndez, 2011) donde probó el crecimiento de nano barras de ZnO soportadas en electrodos transparentes, fabricados por medio de Deposito atómico en capa. Ya que este método de síntesis le permite una manipulación mejor al crecer las películas y así obtener sustratos más rugosos lo que le facilitó el crecimiento de las nanobarras junto con evitar la reacción entre los reactivos y la capa conductora de los sustratos. Los resultados experimentales obtenidos mostraron que las películas con mayor espesor y con más rugosidad fueron las que mejor resultados dieron en el crecimiento de las nanobarras. Un aspecto importante a resaltar es que esta técnica de síntesis es efectiva para evita la degradación y el daño de la capa conductora de uno de los sustratos por el medio de reacción ya que ésta película actúa como semilla de crecimiento y también promueve una mejor adhesión entre las nanobarras.

Con el desarrollo de la electrónica, dispositivos ópticos, pantallas de emisión y dispositivos de almacenamiento de datos, ha sido necesario igualmente el desarrollo de materiales con mejores cualidades y desempeño. Un camino elegido para mejorar las propiedades que tiene un material es el uso de impurificaciones de estructuras puras y uso de sustratos que favorezcan el desempeño del material. Un ejemplo de ello son las investigaciones de R. García (R. Garcia, 2011) que sintetizó nano-polvos de ZnO impurificados con In producidos por medio de síntesis de combustión. Encontró que conforme hay un aumento de la concentración en la impurificación con Indio existe una disminución del pico de emisión de amarillo. Esto es atribuible a que los átomos de indio ocupan sitios intersticiales en la red de ZnO, que no tiene ninguna contribución a la recombinación radiactiva y sólo ampliar el parámetro de red y deteriora la calidad del material. Así también el indio no tiene ningún efecto de impurificación sólo tiene influencia en la generación de oxígeno intersticiales para conservar la neutralidad de la carga, en este evento provoca un cambio profundo en el nivel de emisión de verde a amarillo.

Con lo que respecta al uso de sustratos para el crecimiento de películas Mingzai WU (Mingzai Wu, 2004) preparó por deposición electroquímica matrices de nanohilos de

---

ZnO crecidos ordenadamente soportados en óxido de aluminio anódico, a las cuales se les midieron sus valores de fotoluminiscencia. Los nanohilos poseen una distribución de diámetro uniforme cerca de 100 nm. La intensidad de la luminiscencia está atribuida a las vacancias individuales de oxígeno, estas vacancias de acuerdo a los estudios, se encontró que en la interface entre los nanohilos de ZnO y los poros de óxido de aluminio fue donde más se generaron. Esto dio como resultado una fuerte emisión en verde y un enorme ensanchamiento de la emisión de fotoluminiscencia.

Análisis semejantes se lograron con H.Y. Yang (H. Y. Yang, 2010) que efectuó nanohilos de ZnO por acción láser aleatoria montados al azar con recubrimiento de MgO, se descubrieron dos efectos en los rendimientos de los nanohilos de ZnO: 1) La presencia de MgO mejora la calidad óptica de los nanohilos, esto es debido a que la capa de MgO suprime los centros de recombinación no radiativa en la superficie de ZnO dejando que prevalezcan los procesos de recombinación radiativa, dando como resultado una mejora en la intensidad de la radiación UV y estas también pueden ser mantenidas a temperaturas de 500K. 2) Una capa gruesa de MgO en los nanohilos de ZnO deteriora el rendimiento de la acción láser, esto debido a que el aumento del recubrimiento de MgO reduce el índice de refracción efectivo de los nano-hilos de ZnO.

Dependiendo de la sustancia usada para impurificar, esta trasfiere diferentes propiedades a la estructura cristalina. Los semiconductores pueden ser transformados a materiales ferromagnéticos con el remplazo parcial de alguno de sus elementos por iones metálicos magnéticos de transición. Petra Lommens (Petra Lommens, 2007) impurificó nano-cristales de ZnO con  $\text{Co}^{2+}$  estudiando sus efectos en sus propiedades fotoluminiscentes, la presencia de  $\text{Co}^{2+}$  en la estructura del ZnO generó una banda adicional con una emisión en 1.8 eV. El diámetro de los cristales se ve afectado en sus magnitudes variando de 2.5 a 3.5 nm. Cuando el porcentaje de impurificación con  $\text{Co}^{2+}$  se encuentra en el intervalo de 1 al 10%, los valores de emisión no se ven afectados.

Las diferentes variantes en fotoluminiscencia que presenta el ZnO se deben a los diferentes defectos que presenta la estructura cristalina, tales como vacancias de oxígeno, zinc intersticial etc. Estas vacancias permiten generar emisiones en el visible que van del violeta, azul y verde. En años recientes se han concentrado investigaciones

---

en la realización de dispositivos de emisión de luz UV y laser usando nanohilos de ZnO. Aleksandra B (Aleksandra B. Djuricic, 2004) llevó a cabo estudios de fotoluminiscencia y resonancia paramagnética electrónica de estructuras tetrapodo de ZnO. Para todas las muestras fabricadas se observó fotoluminiscencia verde, esto respalda la teoría de que la emisión en verde de la estructura es originada por la transición entre huecos fotoexcitados y vacancias individuales de oxígeno. Se realizaron síntesis a diferentes temperaturas y medios tales como aire, argón seco, argón húmedo, nitrógeno seco y nitrógeno húmedo. Las muestras que se realizaron a 11 K mostraron emisiones en la región UV. Para las emisiones en el espectro visible se encontraron diferencias más significativas entre las diferentes técnicas de preparación, las muestras preparadas con argón seco exhiben un pico centrado en los 510 nm. Las muestras fabricadas con flujo de aire y argón húmedo no muestran una fuerte dependencia con la temperatura para el pico de emisión verde. Las muestras fabricadas en argón seco exhiben un pico de emisión en azul y para las hechas con nitrógeno seco y húmedo el pico es en rojo. Esto puede ser atribuido a la formación de una gran variedad de tamaños de nano estructuras formadas por la evaporación que presenta cada medio.

## **5.2 Películas delgadas**

Las propiedades que presentan las películas de ZnO dependen en gran medida de la técnica de síntesis que se elija así como de los parámetros seleccionados. Henry Rascos (Jaime Andrés Pérez Taborda, 2008) utilizó la síntesis por deposición por láser pulsado para hacer películas nanoestructuradas y posteriormente analizar sus propiedades fotoluminiscentes y ópticas. Esta investigación revela que las propiedades fotoluminiscentes de ZnO son muy sensibles a la estructura del cristal y los defectos así como tener una fuerte dependencia del procedimiento de preparación. En lo que respecta a las propiedades ópticas la investigación muestra una correlación cualitativa entre las propiedades eléctricas y las medidas de absorción óptica, ya que el ZnO con menos concentración de portadores es el que presentaba una absorción más débil para energías menores al gap.

Una de las variables de gran relevancia para su control en la síntesis de películas es la

---

temperatura, ésta permite obtener determinada fase cristalina en el material así como afectar significativamente la calidad cristalina a obtener. Por consiguiente, repercute en las propiedades que tenga el material. Studenikin (S. A. Studenikin, 2000) fabricó películas fotoluminiscentes con emisión en verde y naranja de ZnO usando el método de síntesis de spray pirolisis, sus estudios le indicaron que la intensidad de luminiscencia depende fuertemente de la temperatura de síntesis. Las películas sinterizadas a 700 y 750°C mostraron luminiscencia en 640 nm, mientras que los sinterizados a 400°C redujeron su intensidad de luminiscencia roja a un orden de magnitud donde aparece el pico verde. Otro aspecto a resaltar es que las mejores películas con luminiscencia en verde fueron las que poseían estructuras porosas, esto es debido a que con las altas temperaturas de síntesis se favorece la formación de gas el cual se ve reflejado en la creación de vacancias en las películas. Por lo que una óptima fabricación del material es fundamental para los resultados buscados.

En los estudios del Dr. Roberto López (Roberto López, 2011) también se realizaron modificaciones en la temperatura de síntesis analizando sus efectos en las propiedades fotoluminiscentes. Él utilizó la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD) para el crecimiento de películas de ZnO soportadas sobre sustratos de silicio. Las temperaturas de síntesis utilizadas en este trabajo fueron 900, 1000 y 1100°C; para las que encontró que para temperaturas alrededor de los 900°C, se obtienen principalmente estructuras policristalinas con espectros de emisión en la banda verde, para la temperatura de 1000°C los centros de emisión se redujeron. Este efecto causa una disminución en la intensidad de la banda verde. Finalmente para 1100°C la emisión de fotoluminiscencia es influenciada por dos mecanismos diferentes y que son asociados a cada una de las fases presentes de la película. Esto sugiere que a temperaturas próximas y por arriba de los 1000°C, las características de luminiscencia comienzan a ser influenciadas por la fase presente de SiO<sub>x</sub>.

Continuando con los efectos de temperatura en el material, Henry Rascos (Jaime Andrés Pérez Taborda, 2008) hizo una revisión bibliográfica de trabajos de investigación efectuados sobre películas delgadas de óxido de zinc impurificadas con manganeso (Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O). Encontrando que el método de síntesis de las películas delgadas de Zn<sub>1-x</sub>

---

$x\text{Mn}_x\text{O}$  mostraron diferentes propiedades dependiendo del método de crecimiento que se elija los cuales tienen diferentes variaciones en los parámetros de red, el porcentaje de impurificación, propiedades magnéticas, calidad cristalina y propiedades típicas de un semiconductor tipo n. Cuando las películas delgadas de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  con el mismo porcentaje atómico son crecidas a diferentes temperaturas de sustrato se observa que a medida que aumenta la temperatura las intensidades de los picos correspondientes a las regiones de UV y visible aumentan.

Otro estudio adicional lo realizó S. A. Studenikin (S. A. Studenikin, 2000) donde sintetizó películas policristalinas de ZnO preparadas por spray pirólisis estudiando los límites de banda fotoluminiscente. La temperatura de síntesis usada aumentó la densidad de los electrones de conducción permitiendo fotoluminiscencia a bajas temperaturas. La fotoluminiscencia es el resultado de un tipo de recombinación excitónica en el óxido de zinc. Dos series de líneas fuertes se observaron debido a los complejos de excitones ligados y transiciones de dos electrones. En películas crecidas con conductividad baja se encontraron oscilaciones en la estructura revelando picos en 108 meV, esto se atribuye a emisiones simultáneas de dos fonones ópticos transversales.

El interés actual por materiales constituidos por más de un componente, se ha incrementado en los últimos años debido a las propiedades que en conjunto éstos presentan. Típicamente las películas de ZnO tienen una conductividad baja ocasionado por su baja densidad de portadores de carga. Esta se puede aumentar mediante la impurificación de la película con elementos del grupo III, tales como Aluminio Galio y Yodo. Se Hun (Se Hun Park, 2009) caracterizó películas de ZnO impurificadas con Al usando la técnica Direct Current magnetron sputtering, sus resultados indican que la energía de banda prohibida incrementa con el contenido de Al pero para el número de defectos en vacancias de oxígeno y zinc intersticial que naturalmente presenta la estructura se redujo. La transmitancia que se obtuvo fue mayor del 85% en la región visible y la banda prohibida también se incrementa con el aumento de Al. La rugosidad promedio de las películas de ZnO decrece con el incremento de Al.

L. S. Parashina y colaboradores (S. Parshina, 2011) analizaron películas de ZnO impurificadas con fósforo y nitrógeno revisando el aporte que estos tenían en las

---

propiedades fotoluminiscentes. Los cristales naturales de ZnO solo representan un semiconductor de tipo n. La técnica de síntesis utilizada por Parashina de depósito por láser pulsado permite fabricar semiconductores tipo p con la introducción de impurezas de la fase sólida o gas, ya que ambos materiales tipo n y p son necesarios para la creación de los dispositivos láser. En este trabajo demostraron que la intensidad de fotoluminiscencia de las películas de ZnO y las posiciones del pico en el espectro UV depende del nivel de impurificación con nitrógeno y fósforo.

Un sustrato tiene la función de ejercer algún tipo de influencia en la capa subyacente con la que tiene contacto. Los diferentes sustratos donde se colocan las películas delgadas le dan diferentes propiedades, las cuales afectan la orientación de crecimiento del cristal, modifican el pico de emisión fotoluminiscente. Trilochan Sahoo (Trilochan Sahoo, 2010) reportó las propiedades de fotoluminiscencia de películas de ZnO usando la técnica de síntesis hidrotérmica, las cuales tenían un sustrato de zafiro (0001) con una capa de GaN. Sus resultados arrojan que las emisiones de fotoluminiscencia a bajas temperaturas fueron dominadas por las recombinaciones obligadas de sus electrones por la excitación. Las intensidades de fotoluminiscencia se redujeron significativamente cuando la temperatura de síntesis se acercaba a los 300 K, esta dependencia de la intensidad se observa en los semiconductores ya que el ensanchamiento o estrechamiento de la banda gap depende también de la temperatura.

Ming Wang (Ming Wang, 2009) probó otro tipo de sustrato para películas de ZnO, él realizó estudios de la influencia de la orientación en el comportamiento de la fotoluminiscencia en películas de ZnO obtenidas por depósito químico en solución, los sustratos para el crecimiento fueron vidrio y silicio. Las conclusiones a las que llegó fueron que el nitrato de cobalto es un efectivo compuesto para modificar el crecimiento de películas de ZnO. Estas películas poseen una buena calidad cristalina y exhiben fuertes emisiones en la región UV debido a la orientación obtenida(0001).

X. M. Teng (X. M. Teng, 2006) efectuó películas delgadas de ZnO en sustratos de Si con y sin óxido de indio estaño, a las cuales analizaron sus propiedades fotoluminiscentes. Se encontró un solo pico atribuido a la difracción del plano 0002 de la estructura hexagonal tipo wurzita. Todo indica que el óxido de indio estaño parece ser una capa adecuada

---

para la aparición de orientaciones preferentes en las películas de ZnO con una buena calidad, debido a un desajuste que surge en la red entre los óxidos. Cuando se usa como sustrato el Si se logra registrar un pico agudo en la emisión de UV alrededor de 380 nm, esto debido a las recombinaciones excitónicas. La influencia que presenta el sustrato de óxido de indio estaño en la emisión es que la intensidad de UV se incrementa cuando de forma paralela se incrementa la intensidad de excitación. La intensidad de difracción disminuye cuando la temperatura de sinterización es de 800°C, lo que podría deberse a que se logra una difusión entre los dos óxidos (ZnO y Oxido de indio estaño).

Por otro lado Kyoung-Kook Kim (Kyoung-Kook Kim, 2001) produjo películas delgadas de ZnO crecidas epitaxialmente sobre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0001) mediante la técnica de erosión iónica (rf magnetron sputtering). En el espectro de fotoluminiscencia las películas crecidas a temperaturas de 550°C muestran una posición del pico alrededor de 3.3 eV. La cristalinidad de las películas de ZnO crecidas a 80 W fue superior a las crecidas a 120 W, mientras que las propiedades fotoluminiscentes de las películas depositadas a 120 W fueron mejores que las depositadas a 80 W. Para las películas crecidas a 600°C sus valores de espectro de fotoluminiscencia se redujeron entre 75-90 meV. El comportamiento de fotoluminiscencia cuando aparecen pequeños cristales se vuelve no homogénea, esto se cree que provienen de defectos extendidos en el interior del grano y el tamaño del sitio de emisión de banda a banda se correlaciona con tamaños de grano de ángulo bajo.

La atención actual que existe por materiales con un mejor desempeño, propiedades y rendimiento a incrementado en los últimos años una búsqueda constante en ampliar el conocimiento de los métodos de obtención de compuestos, incluyendo el ZnO, que satisfagan las demandas requeridas. Esto deja abierta la posibilidad de seguir desarrollando técnicas de producción de materiales más versátiles o con propiedades únicas. Las síntesis que deben destacar dentro de las demás son aquellas que permitan la construcción de un material muy preciso y repetible. Los métodos mixtos permiten tener esta versatilidad, dentro del cual podemos mencionar ALD + solvotérmico, técnica que posibilita obtener películas homogéneas, de dimensiones precisas y reproducibles.

---

### 5.3 Depósito por Capas Atómicas (ALD)

El depósito por capas atómicas o ALD (Atomic Layer Deposition) por sus siglas en inglés, es una variante de la técnica de depósito químico en fase vapor (CVD). Esta técnica fue inventada por Suntola y colaboradores en Finlandia en 1970. La motivación detrás del desarrollo de ALD fue el deseo de hacer películas delgadas electroluminiscentes. Este método que en un principio se le nombró crecimiento epitaxial de capas atómicas (ALE) permite que las películas delgadas se depositen teniendo un control atómico en el crecimiento y composición química.

El depósito de capa atómica es un método alternativo del depósito de películas en fase gaseosa, basado en la reacción de la superficie hasta saturarla. A diferencia de las técnicas de depósito de vapor químico, en ALD los vapores de origen son pulsados en el reactor alternadamente, de uno en uno, separados por periodos de purga y evacuación. En cada paso se expone el precursor hasta saturar la superficie con una capa monomolecular del mismo. Esto da como resultado un sistema de auto-limitación para el crecimiento de la película, se dice que es auto-limitado porque la reacción *sólido-gas* ocurre tan rápidamente en cada punto de la superficie sin posibilidad de reaccionar nuevamente. Obteniendo características ventajosas como uniformidad en la película, crecimiento a bajas temperaturas, tener un espesor pequeño y preciso.

En el método de ALD, el crecimiento de la película se lleva a cabo de una manera cíclica. En el caso más simple, un ciclo consta de cuatro pasos:

1. La exposición del primer precursor
2. Purga de la cámara de reacción
3. La exposición del segundo precursor
4. Purga o evacuación.

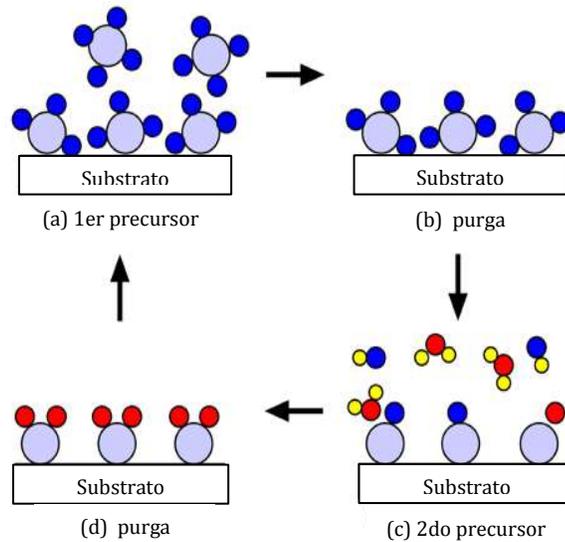


Figura 2 Ciclo ALD

Este ciclo se repite tantas veces hasta obtener el espesor deseado de la película.

Las reacciones que tienen lugar en cada paso de exposición dependen en gran medida de la presencia o ausencia de grupos funcionales en la superficie de la película. Dependiendo del diseño del proceso de ALD se puede combinar con las purgas, la inyección de un gas inerte con vacío, ya sea como fases de purga o continuo. El gas inerte también se puede usar como gas de acarreo o como gas de (Dezelah, 2012). La etapa de purga debe ser suficientemente larga y eficaz para asegurar que no haya reacciones en fase gas entre precursores.

A medida que el crecimiento de la película procede de una manera espontánea, cada ciclo deposita la misma cantidad de material, y por lo tanto el espesor de la película puede ser controlado con precisión, simplemente por el número de ciclos de depósito.

Ventajas del uso de ALD:

- Las reacciones en fase gaseosa son evitadas.
- Solo se quimisorbe en la superficie la especie expuesta.
- Las quimisorciones se hacen en el orden de alimentación de los precursores.
- El crecimiento en cada exposición es autolimitado.
- En cada ciclo de depósito se controla el crecimiento capa por capa.

---

En régimen de ALD las películas adoptan la forma de la superficie del sólido con el que reaccionan (conformalidad), esto es, a través de la técnica de ALD es posible recubrir sustratos con características difíciles en su superficie tales como relieves y vados que son propias de la naturaleza del material recubierto.

La dependencia de la temperatura con la velocidad de crecimiento de las películas es otro aspecto importante de ALD. Dependiendo de los fenómenos mecánicos y químicos que tienen lugar durante la deposición de la película, la tasa de crecimiento puede variar considerablemente, a veces con la pérdida del crecimiento auto-limitante necesario para ALD.

Existe un concepto de ventana de ALD donde hay un intervalo de temperaturas en el cual la velocidad de crecimiento no cambia. La ventana de ALD se considera una característica atractiva, ya que ofrece un mayor grado de reproducibilidad mediante la mitigación de la influencia de pequeñas variaciones en la temperatura. Cabe señalar que no todos los procesos ALD cuentan con una ventana.

Existe con frecuencia un cambio en la velocidad de crecimiento cuando la temperatura se mueve:

- a) A bajas temperaturas, el proceso puede someterse a una disminución considerable en la tasa de crecimiento ocasionando que el grado de activación térmica se convierta en insuficiente para sostener las reacciones superficiales eficaces.
- b) A altas temperaturas, muy a menudo una energía excesiva dará lugar a una disminución sustancial de la tasa de crecimiento cuando la temperatura es tal que favorece la desorción del precursor de la superficie o en casos extremos la descomposición del precursor, además puede llegar a causar la generación de la auto-reacción que se convierte en un modo importante de crecimiento de la película afectando la uniformidad.

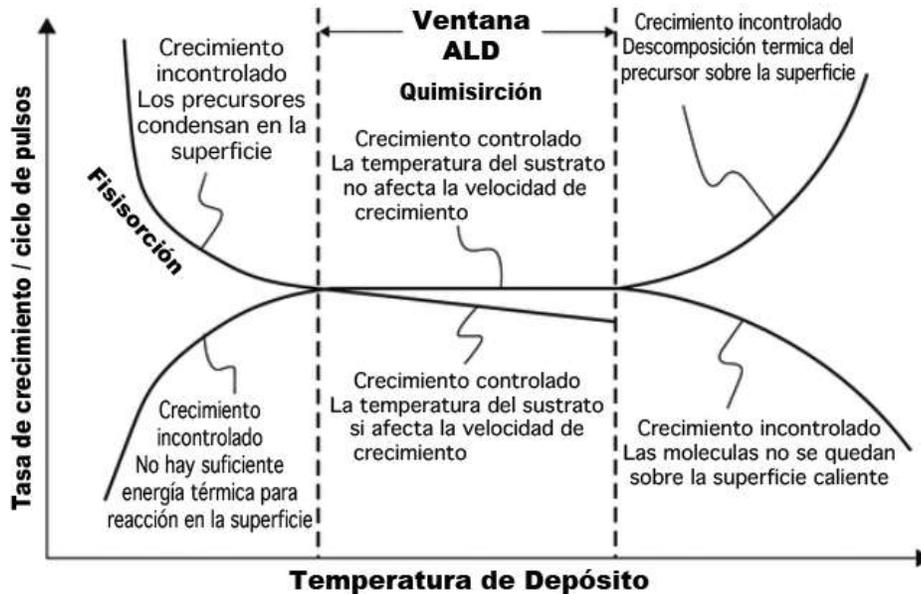


Figura 3 Ventana de ALD

### 5.3.1 Requisitos para reacciones de autolimitación

Un aspecto a resaltar es el crecimiento saturado que presenta el régimen de ALD ya que la presencia de un exceso de precursor más allá de la cantidad de sitios disponibles no debe conducir a un aumento adicional de la película (Dezelah, 2012). Esto es logrado ya que ALD se basa en el uso secuencial de reacciones de auto-terminación gas-sólido. Para que un compuesto gaseoso reaccione con la superficie sólida, primero debe ser adsorbido en ella. Al mismo tiempo, los átomos que no reaccionan pueden ser retirados en forma gaseosa para evitar la generación de subproductos parásitos. La adsorción se puede dividir en dos clases generales clasificadas en base a la fuerza de interacción entre la molécula de adsorción y la superficie sólida:

- Adsorción física: La unión es débil y solo se da por fuerzas tipo Van Der Waals, no hay una significativa redistribución de densidad electrónica entre la molécula y la superficie del sustrato. Se pueden presentar multicapas. Se propicia preferentemente a temperaturas bajas. No necesita activar el proceso.
- Adsorción Química: Hay presencia de enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie, hay un reordenamiento sustancial de la densidad de electrones, puede

presentar enlaces desde tipo covalente hasta completamente iónico. Limitada a presentar una monocapa.

Las características típicas del proceso de adsorción se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 1 Características de la adsorción física y química**

| <b>Característica</b>  | <b>Quimisorción</b>   | <b>Fisorción</b>  |
|--|---|---|
| Rango de temperatura<br>(sobre la que se produce la adsorción)                                       | Prácticamente ilimitado<br>(pero hay moléculas que se adsorben en una escala pequeña) | Cerca o por debajo del punto de condensación del gas  |
| Entalpia de adsorción  | Rango Amplio<br>(típicamente 40-800 kJ mol <sup>-1</sup> )                            | Relacionada con factores como la masa o polaridad<br>(típicamente 5-40 kJ mol <sup>-1</sup> ) |
| Especificidad cristalográfica<br>(variación entre diferentes planos superficiales del mismo cristal) | Marcada variación entre planos cristalinos  | Prácticamente independiente de la geometría de la superficie atómica                          |
| Naturaleza de adsorción  | A menudo disociativa<br>Puede ser irreversible  | No-Disociativa reversible   |
| Cantidad Admitida de Saturación  | Limitada a una monocapa   | La formación de multicapas es posible   |
| Cinética de adsorción  | Muy variable – a menudo un proceso activado   | Rápida – el proceso no necesita activarse   |

Para el proceso de ALD la naturaleza de la formación de las monocapas no es similar, hay que darnos cuenta que hay diferencias entre: una monocapa de la especie adsorbida, una monocapa de moléculas reactantes y de una monocapa de película ALD (Roger Nix, 2000).

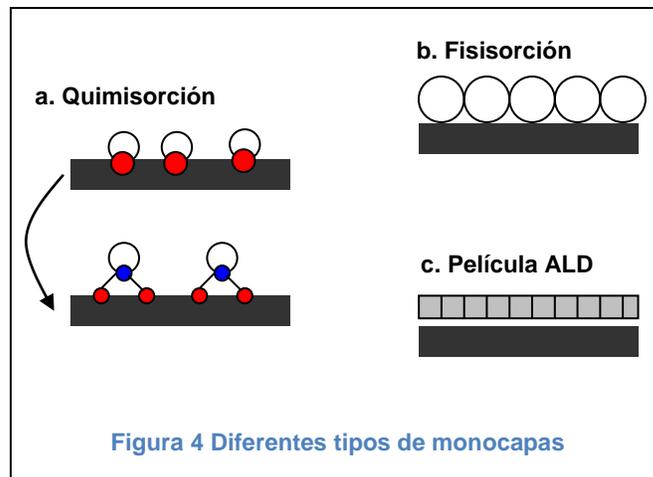


Figura 4 Diferentes tipos de monocapas

- Monocapa de quimisorción se define como la cantidad de adsorbato que se necesita para ocupar todos los sitios de adsorción determinados por la estructura de la superficie adsorbente y la naturaleza química del material adsorbido.
- Monocapa de fisisorción se define como la cantidad necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas en una matriz de empaquetamiento compacto.
- Monocapa de ALD puede ser definido como la cantidad de adsorbato formado por dos elementos A y B, donde A es el metal y B es el oxígeno. La monocapa del sistema binario AB puede exhibir una orientación preferencial de crecimiento.

### 5.3.2 Precursores

Son varios factores a considerar para elegir un precursor, uno de ellos es la volatilidad. Si el precursor no se vaporiza efectivamente y permite liberarse en fase gas al sustrato será imposible proceder el ciclo de ALD.

Una curva de presión de vapor es una herramienta muy útil para determinar si un compuesto es adecuado para su suministro. Muchos precursores requieren ser calentados para generar una presión de vapor adecuada para su entrega a la cámara de depósito de ALD. Las temperaturas bajas de volatilización pueden ayudar a facilitar temperaturas de depósito más bajas. La temperatura exacta a usar depende considerablemente de la configuración del sistema usado. Un buen precursor posee

---

suficiente presión de vapor a temperatura ambiente para asegurar una adecuada dosis de ALD.

Con la finalidad de que se cumplan todos los mecanismos de ALD, los precursores deben de reaccionar rápidamente y por completo con la especie quimisorbida. Una reactividad baja puede resultar en la disminución de la tasa de crecimiento, el aumento de contenido de impurezas e incluso la aparición de grupos funcionales que no han reaccionado y afectar la uniformidad del espesor.

La tercera y más esencial es la estabilidad térmica del precursor, esto es la incapacidad del precursor de descomponerse o autoreaccionar de tal manera que afecte a la calidad del crecimiento de la película. La falta de una estabilidad térmica óptima puede dar lugar a un crecimiento estilo Depósito por Vapor Químico (CVD) y perder el crecimiento ALD. Además de las tres características esenciales de un precursor de ALD, se debe considerar una serie de factores, tales como la disponibilidad, costo, facilidad de manejo, la presencia de elementos no deseados, el volumen estérico de las moléculas precursoras y su impacto en la tasa de crecimiento de la película, la reactividad y la volatilidad de los subproductos de la reacción superficial junto con sus efectos sobre la película y el sustrato, así como problemas de seguridad ambiental y de salud.

#### **5.4 Métodos Hidrotérmico y Solvotérmico**

Uno de los objetivos centrales de la nanociencia es la construcción de pequeñas estructuras para el diseño de materiales avanzados; nanodispositivos de alto rendimiento y miniaturización de dispositivos electrónicos.

Los materiales nanoestructurados han recibido considerable interés de los científicos debido a su remarcado rendimiento en electrónica, óptica y fotónica. En las últimas décadas, el estudio de materiales unidimensionales ganó importancia en la nanociencia y nanotecnología. Con la reducción de tamaño nuevas propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas resultan sobre la superficie, así como efectos de confinamiento cuántico.

---

Los diferentes métodos de síntesis de nanoestructuras pueden clasificarse de forma general en:

a. Síntesis en fase solución: por este método de síntesis, el proceso de crecimiento es llevado a cabo en un líquido. Como ejemplos comunes están:

1. Acetato de zinc hidratado (ZAH) derivado de una ruta nano-coloidal sol-gel
2. ZAH en solución alcohólica con hidróxido de sodio o hidróxido de tetrametilamonio (TMAH).
3. Crecimiento asistido por una estructura-semilla sobre un sustrato determinado (template)
4. Crecimiento de películas delgadas con Pirólisis por aerosol
5. Electroforesis
6. Crecimiento por síntesis solvotérmica

b. Síntesis en fase gas: Es una síntesis que usa gases ambientales en una cámara cerrada. Normalmente la síntesis es llevada a cabo a altas temperaturas de 500°C a 1500°C. Algunos métodos en fase de gas de uso común son:

1. Transporte en fase vapor, que incluye crecimiento vapor de sólidos y vapor líquido
2. Depósito de vapor físico
3. Depósito de vapor químico
4. Depósito de vapor metal-orgánico
5. Oxidación térmica de Zn puro y condensación
6. Descomposición térmica asistida por microondas

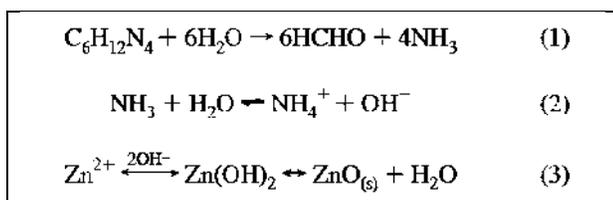
Con el nombre general de síntesis solvotérmica se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de "síntesis hidrotérmica"; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotérmica. La síntesis hidrotérmica se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. Una característica distintiva de la síntesis hidrotérmica es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así lograr disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (p. ej., la sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros)

---

(Rodolfo Zanela, 2012). Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como “mineralizadores”, tanto básicos (carbonatos, hidróxidos) como ácidos (nitrato, clorhídrico, sales amónicas) oxidantes o reductores, etc., que potenciarán la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección.

Los métodos hidrotérmicos son ampliamente usados en crecimientos de cristales de ZnO, sin embargo sigue siendo una fuente continua de fascinación. Una remarcada diversidad de estructuras de ZnO, con diferentes y controladas morfologías pueden ser obtenidas simplemente cambiando el precursor químico, las concentraciones y la temperatura. Los mecanismos y hábitos de crecimiento de los cristales de ZnO por métodos hidrotérmicos han sido investigados ampliamente; las propuestas de mecanismos de crecimiento involucran fenómenos diluciones/recristalización y orientación agregada.

El primer reporte que hay del uso del método hidrotérmico para el crecimiento de nanoestructuras de ZnO es el realizado por Andres-Verges y colaboradores (M. A. Vergés, 1990). Pero este método no cobró mayor interés hasta las investigaciones hechas por Vayssiers (Lionel Vayssieres, 2001) el cual obtuvo exitosamente la fabricación controlada de nanohilos de ZnO sobre sustratos de vidrio y silicio por descomposición térmica de nitrato de zinc y hexametilamina (Lionel Vayssieres, 2001). La hexametiltetramina (HMT) es altamente soluble en agua, su degradación térmica libera iones hidroxilo que reaccionan con los iones  $Zn^{2+}$  para formar el ZnO (Sunandan Baruah, 2009). La reacción de crecimiento de las nanoestructuras se puede resumir de la siguiente manera:

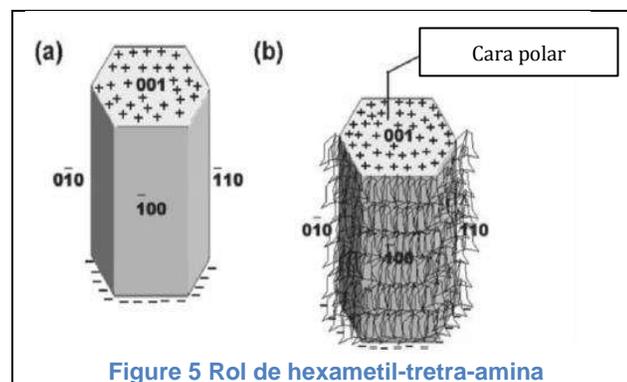


Un rol de la HMT aceptado de forma general en las investigaciones es que además de suministrar iones hidroxilo para la precipitación, también funciona como solución buffer, de acuerdo a los estudios realizados por Ashford et al (Michael N.R. Ashfold, 2007). En

---

la etapa inicial de crecimiento, la concentración de iones  $Zn^{2+}$  es tal que el crecimiento será a través de  $Zn(OH)_2$ .

Dentro del proceso de crecimiento de nanoestructuras (nanohilos, nanobarras) Sugunan et al (Abhilash Sugunan, 2006) (Jihui Lang, 2010) dieron un enfoque diferente al papel que realiza la HMT. Se propuso que, siendo una cadena larga polimérica y agente polar quelante, se adhiere preferentemente a las caras no polares del cristal, cortando el acceso a los iones  $Zn^{2+}$  a todas las caras dejando solamente descubierta la cara polar (0001) dando como resultado un crecimiento epitaxial de la estructura. Argumentando así que la HMT actúa mas como un surfactante polimérico que un agente buffer.



Zhang y colaboradores se dedicaron a investigar las velocidades relativas de crecimiento a lo largo de las diferentes direcciones del cristal bajo condiciones de crecimiento hidrotérmico, encontrando los siguientes patrones:  $V(0001) > V(1011) > V(1010)$ . Este crecimiento preferencial a lo largo de la dirección polar (0001) permite obtener como productos finales nanobarras y nanohilos.

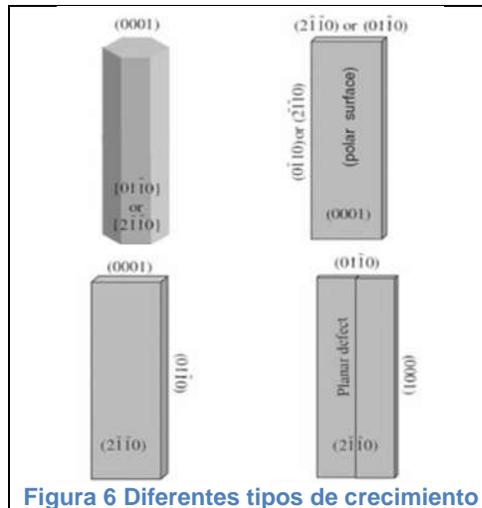


Figura 6 Diferentes tipos de crecimiento

## 6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 6.1 Limpieza de sustratos

En la fabricación de dispositivos semiconductores es de extrema importancia la limpieza del sustrato. Esto es porque la producción, la confiabilidad y el rendimiento de los dispositivos de circuitos integrados son críticamente afectados por contaminantes y partículas sobre la superficie del sustrato. El objetivo principal de la etapa de limpieza es la remoción de los contaminantes. Actualmente las soluciones acuosas para limpieza son las más utilizadas debido a sus amplias ventajas sobre otros procesos alternativos.

Los sustratos utilizados fueron silicio monocristalino (111) y vidrio. El procedimiento que se siguió para la limpieza de cada sustrato consistió en:

- **Silicio**

Los pasos de limpieza para las obleas de silicio se dividen en cuatro etapas principales con lavados intermedios de agua desionizada en ultrasonido como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 2 Etapas de lavado sustratos de silicio

| Reactivos                   | Relación   | Temperatura | Tiempo  |
|-----------------------------|------------|-------------|---------|
| 1) $H_2SO_4 + H_2O_2$       | [4:1]      | ambiente    | 10 min  |
| 2) HF + DI                  | [1% : 99%] | ambiente    | 30-60 s |
| 3) $NH_4OH + H_2O_2 + H_2O$ | [1:1:5]    | 75-80°C     | 10 min  |
| 4) $HCl + H_2O_2 + H_2O$    | [1:1:5]    | 75-80°C     | 10 min  |

---

Los objetivos de limpieza de cada etapa son:

- 1) Remover todos los compuestos orgánicos que se encuentren en la superficie.
- 2) Remoción la formación de óxidos.
- 3) Retirar una porción de orgánicos y regenerar el óxido nativo.
- 4) Remover cationes metálicos y cationes alcalinos.

- **Vidrio**

Las etapas de limpieza para los sustratos de vidrio se dividen en dos, cada una con pasos intermedios de enjuague con agua desionizada en ultrasonido como se muestra en la siguiente tabla:

**Tabla 3 Etapas de lavado sustratos vidrio**

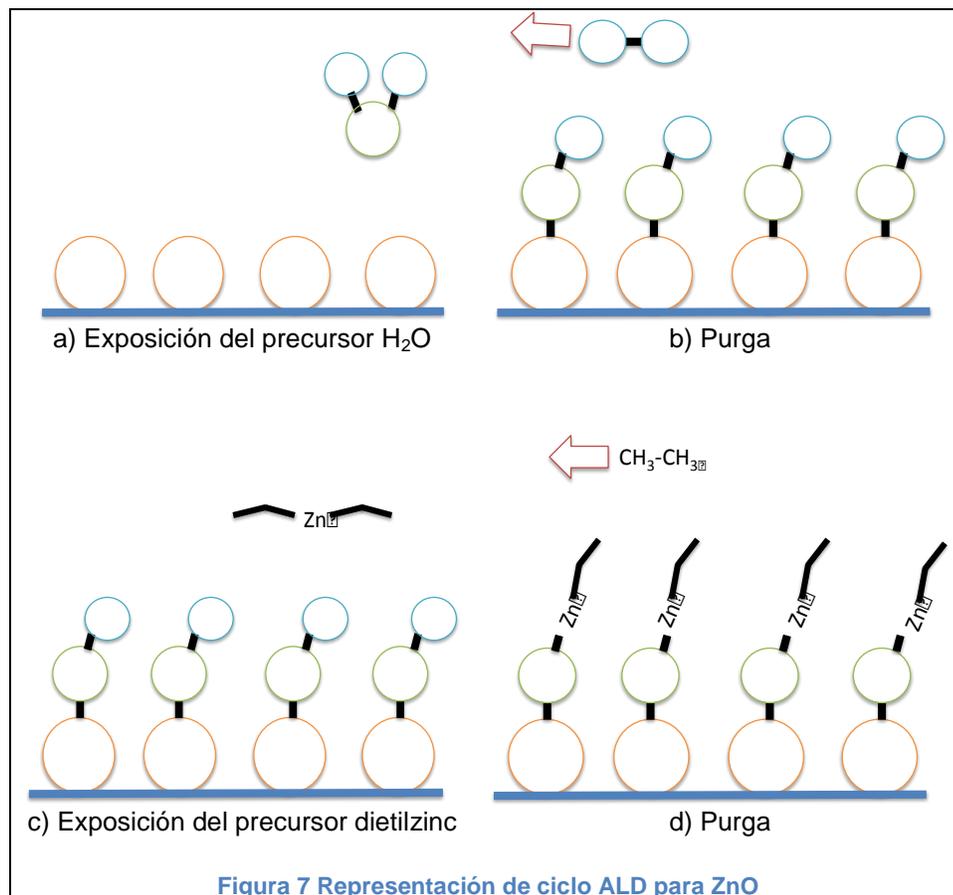
| <b>Reactivos</b>        | <b>Temperatura</b> | <b>Tiempo</b> |
|-------------------------|--------------------|---------------|
| 1) Acetona              | ambiente           | 10 min        |
| 2) Alcohol Isopropílico | ambiente           | 10 min        |

Finalmente una vez terminada la etapa de limpieza los sustratos son secados con Nitrógeno gaseoso ( $N_2$ ) a baja presión.

## **6.2 Depósito por Capas Atómicas (ALD)**

En el presente trabajo se desea obtener una capa ultradelgada de ZnO sobre sustratos de silicio (111) y vidrio, que será la semilla para el crecimiento de nuestras barras. Los compuestos empleados para la obtención de este óxido fueron como precursor del zinc el reactante organometálico dietilzinc, y para el O como precursor el agua. Para dar inicio al ciclo de ALD se comienza con el precursor de  $H_2O$  con la finalidad de estabilizar la superficie con especies OH (ver figura 7 sección a y b) y así garantizar tener sitios reactivos para colocar el Zn. La saturación efectiva de la superficie determinará el crecimiento ideal de la primer monocapa. La quimisorción del  $H_2O$  en el sustrato de silicio da lugar a la funcionalización de la superficie con OH, generando como subproducto la liberación de hidrógeno en forma gaseosa. Expuesto el primer precursor se purga la cámara de reacción para evitar reacciones en fase gaseosa.

Posteriormente se procede a la exposición del segundo precursor; el dietilzinc se libera de uno de sus radicales etilo para unirse al oxígeno de la superficie y de esta manera se produzca una capa de oxígeno unida a otra capa de zinc. Como subproducto de esta etapa se forma etano. Expuesto el segundo precursor se purga la cámara de reacción para evitar reacciones en fase gaseosa.



### 6.2.1 Equipo SAVANNAH

En la figura 7 se muestran los cuatro pasos más simples para la formación de una monocapa de ZnO, estos pasos se repetirán durante 400 ciclos para obtener un espesor de película de ZnO aproximada de 40 nm. El último ciclo de ALD debe de terminar con la exposición de  $H_2O$  esto para propiciar las condiciones adecuadas de crecimiento por el método hidrotérmico (técnica de crecimiento de nanobarras), las superficies terminadas en átomos de O son más propensas a formar grupos OH (Ye Sun, 2006).

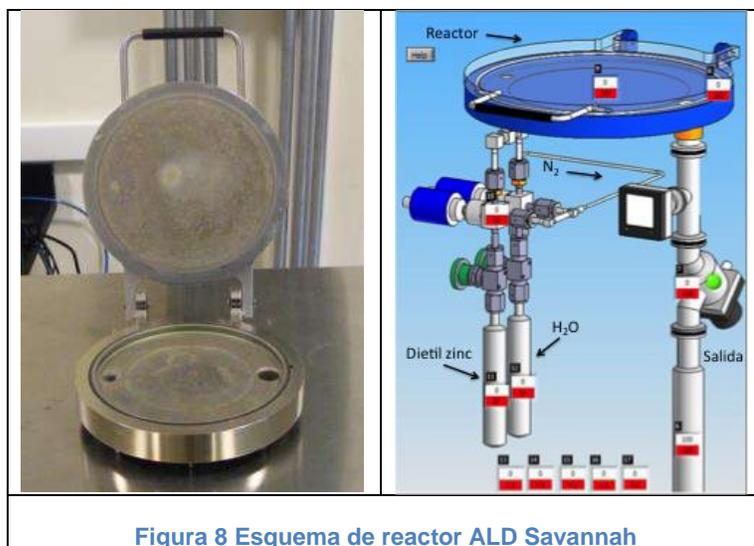


Figura 8 Esquema de reactor ALD Savannah

Los depósitos de material se realizaron en un reactor de ALD “Savannah-100” (Atomic Layer Deposition System), con un flujo de 20 sccm (centímetro cúbico por minuto estándar) como gas inerte de acarreo de precursores, este flujo también es conservado para la purga de los materiales que no reaccionaron. El vacío alcanzado dentro de la cámara del reactor fue  $\sim 2.5 \times 10^{-1}$  Torr. La temperatura dentro de la cámara del reactor fue de 190°C. El tiempo de exposición de los precursores fue de 30 ms para el dietilzinc y de 500 ms para el agua, seguidos de 5 s de tiempo de purga.

### 6.3 Métodos Hidrotérmico y Solvotérmico

Una vez obtenidos los sustratos con semilla depositada por ALD, la síntesis de las nanobarras se realizó por medio del método Hidrotérmico asistido con Microondas. La preparación de la solución madre (ver apéndice A) para la síntesis de las nanobarras consistió en:

1. Disolver sal de zinc en 20 mL de agua en ultrasonido por 10 min.
2. Disolver la hexametiltetraamina en 20 mL de agua por 10 min en ultrasonido.
3. Disolver la sal del impurificante por 10 min en agua para In y Ce, en alcohol etílico para la de Ru.
4. Mezclar las tres soluciones y agitar en ultrasonido por 5 min.

---

Terminada la etapa de mezclado de las sales precursoras, se colocan en el vial que se usara en el microondas (ver figura 9). Previamente dentro están colocados los sustratos con semilla donde se crecerán las barras.



La síntesis de las nanobarras de ZnO se realizó en un Microondas MARS de la marca CEM, a una temperatura de 120°C y 21 Psi con una potencia de trabajo de 400W. La rampa de calentamiento fue de 5°C/min, manteniendo la temperatura de reacción por una hora.



Posterior al crecimiento vía microondas los recubrimientos obtenidos se colocaron en una estufa de secado a 60°C una noche, para retirar el exceso de humedad.

---

Para el caso del método solvotérmico este fue hecho a presión atmosférica y a una temperatura de 90°C. El calentamiento se hizo en una parrilla eléctrica con autocontrol de temperatura, y la síntesis realizada dentro de un cristizador.

---

## 7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 7.1 Resultados de microscopía electrónica de barrido para las películas crecidas mediante el método hidrotérmico.

Con esta técnica uno puede obtener la morfología y topografía de la superficie de la nuestra muestra, así como realizar estudios microanálisis de los elementos presentes. Las imágenes se tomaron en un equipo de Emisión de Campo Modelo Nova NanoSEM 200 Marca FEI, con resolución de 1nm a 30kV al alto-vacío, usando un voltaje de aceleración de 200-30 kV. El análisis se realizó a cuatro ampliaciones 30 000x, 60 000x, 120 000x y 240 000x.



Figura 11 Microscopio Electrónico de Barrido modelo Nova NanoSEM200

#### 7.1.1 ZnO crecido mediante la técnica de ALD (semilla)

A continuación se presentan las micrografías de la película obtenida por ALD (semilla) de ZnO puro. Las condiciones de crecimiento para este sistema fueron 30 milisegundos de exposición de precursor y 400 ciclos.

En las imágenes de la figura 12 y 13 podemos observar cómo el crecimiento hecho por ALD muestra una alta densidad superficial de cristales con un recubrimiento muy homogéneo de la superficie, donde se pueden distinguir dos formas de crecimiento: nanocristales esféricos y nanocristales anisotrópicos(forma de arroz).

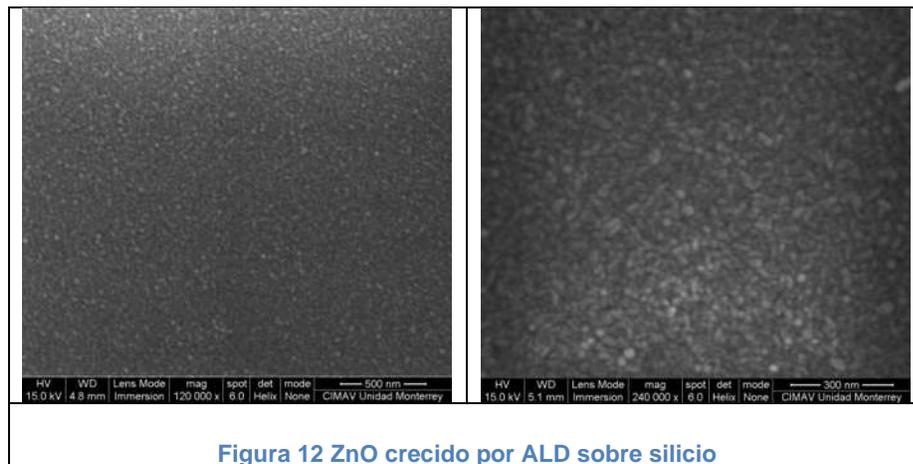


Figura 12 ZnO crecido por ALD sobre silicio

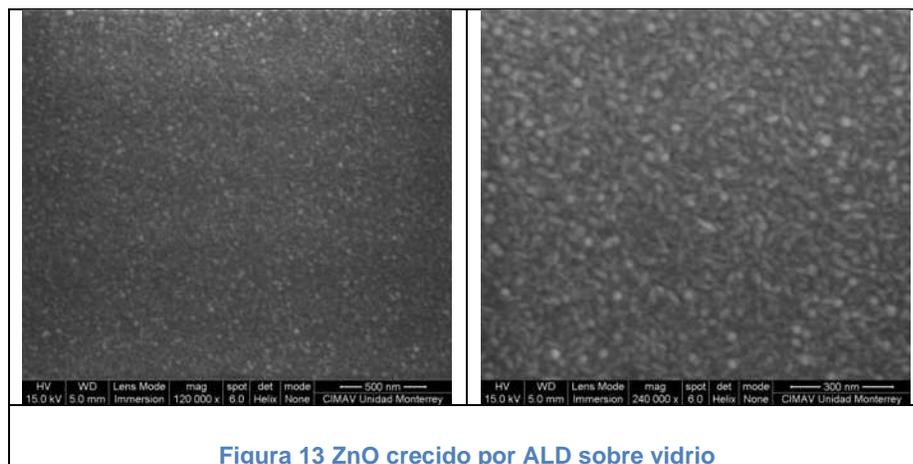


Figura 13 ZnO crecido por ALD sobre vidrio

Las dimensiones de estas estructuras en forma de arroz son muy semejantes en ambos sustratos teniendo los siguientes resultados:

Tabla 4 Diámetros de cristales hidrotérmico

| (nm)         | Vidrio | Silicio |
|--------------|--------|---------|
| <b>Largo</b> | 48.4   | 46.6    |
| <b>Ancho</b> | 24.2   | 24.5    |

El diámetro de las esferas es de 24.2 nm en promedio.

### 7.1.2 ZnO impurificado con Ce

Las imágenes del ZnO impurificado con Ce nos muestran que no se pudieron obtener nanobarras crecidas epitaxialmente, esta condición se presenta tanto en el sustrato de silicio y vidrio como en todas las concentraciones de impurificación. En la superficie lograron quedar adheridas dos tipos de estructuras: unas en forma de barras hexagonales y otras con apariencia de esferas. Haciendo mediciones de microanálisis (EDS) nos pudimos percatar que estas microbarras son de ZnO (las cuales fueron generadas en la solución madre) y que las esferas son de óxido de cerio.

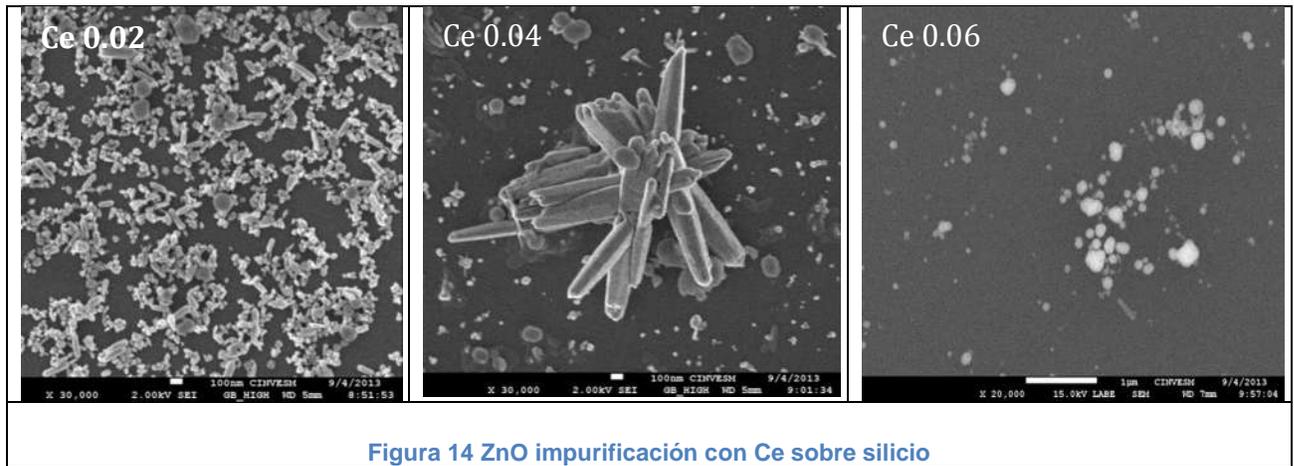


Figura 14 ZnO impurificación con Ce sobre silicio

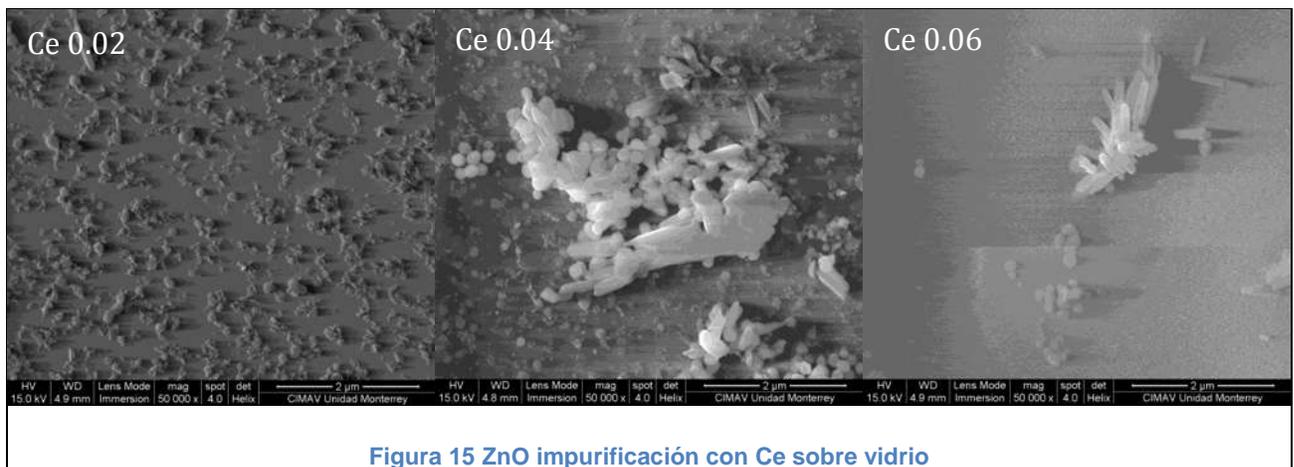


Figura 15 ZnO impurificación con Ce sobre vidrio

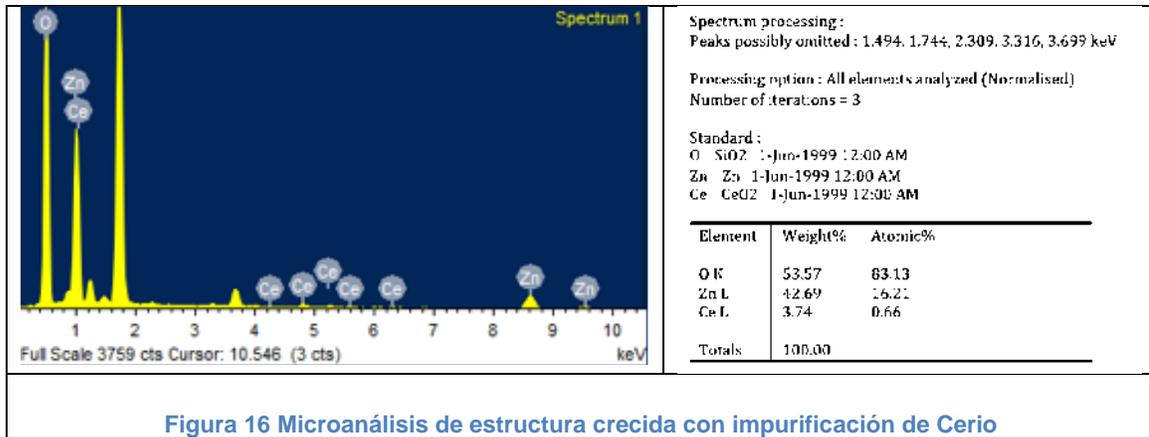


Figura 16 Microanálisis de estructura crecida con impurificación de Cerio

### 7.1.3 ZnO impurificado con In

Las micrografías que corresponden al ZnO impurificado con Indio presentan crecimiento en forma de nanobarras en todos los casos. Las muestras que se crecieron sobre silicio a la concentración de  $x=0.02$  son las que permiten exponer las imágenes más nítidas, teniendo éstas crecimiento de nanobarras con longitudes entre 99.5nm-182.5nm y diámetros de 28.9nm-55.5nm. En las concentraciones de 0.04 y 0.06 se puede apreciar que la superficie tiene residuos orgánicos, siendo éstos un subproducto de la reacción de síntesis, la cual no permite apreciar de forma limpia la estructura de las nanobarras junto con interferencias al momento de generar el barrido.

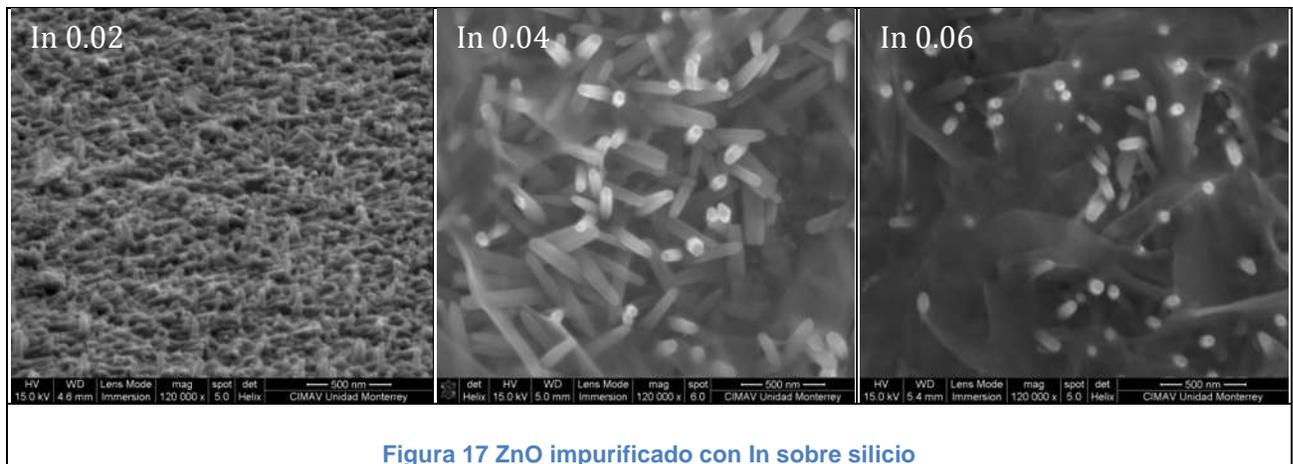


Figura 17 ZnO impurificado con In sobre silicio

La síntesis sobre vidrio exhibe mejores crecimientos epitaxiales. Las nanobarras impurificadas con concentración de 0.04 de Indio, tienen en promedio una longitud de

527.7nm (muestra de 20) y un diámetro de 62.4nm (muestra de 39). Las nanobarras hechas con este impurificante presentan un cuerpo con forma hexagonal y una terminación con la punta redondeada. La base de las nanobarras es de mayor diámetro que la punta, con una diferencia de 11nm. En los depósitos que corresponden a las concentraciones restantes siguen apareciendo los residuos orgánicos que no permiten ver la longitud de las estructuras de las nanobarras.

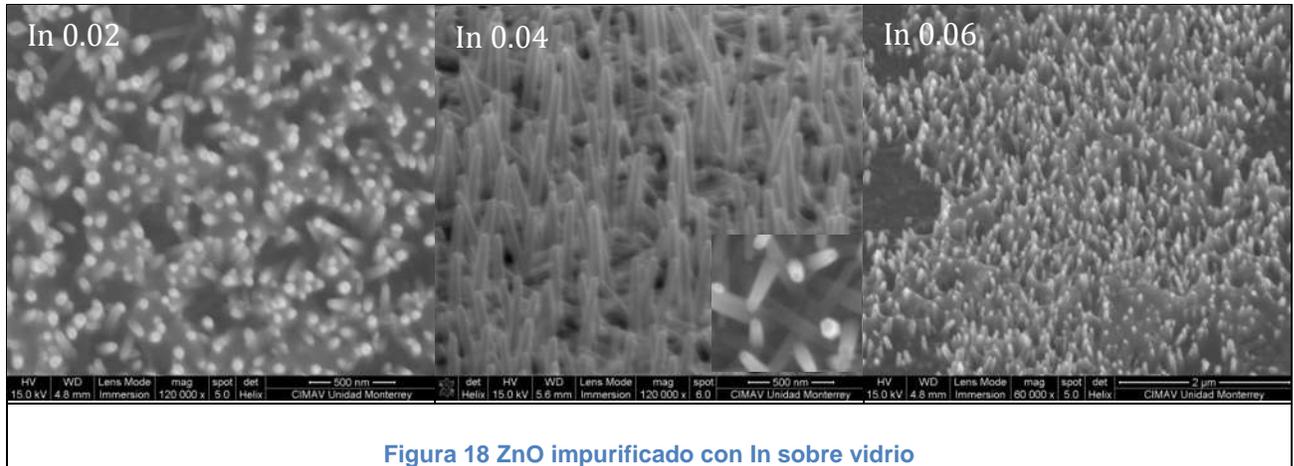


Figura 18 ZnO impurificado con In sobre vidrio

#### 7.1.4 ZnO impurificado con Ru

Cuando se impurificó con Rutenio tampoco hubo crecimiento de cristales hexagonales perpendiculares a la superficie, en su lugar se logró obtener un crecimiento de estructuras en forma de dendritas. Este comportamiento se muestra en los dos sustratos y todas las concentraciones de impurificación.

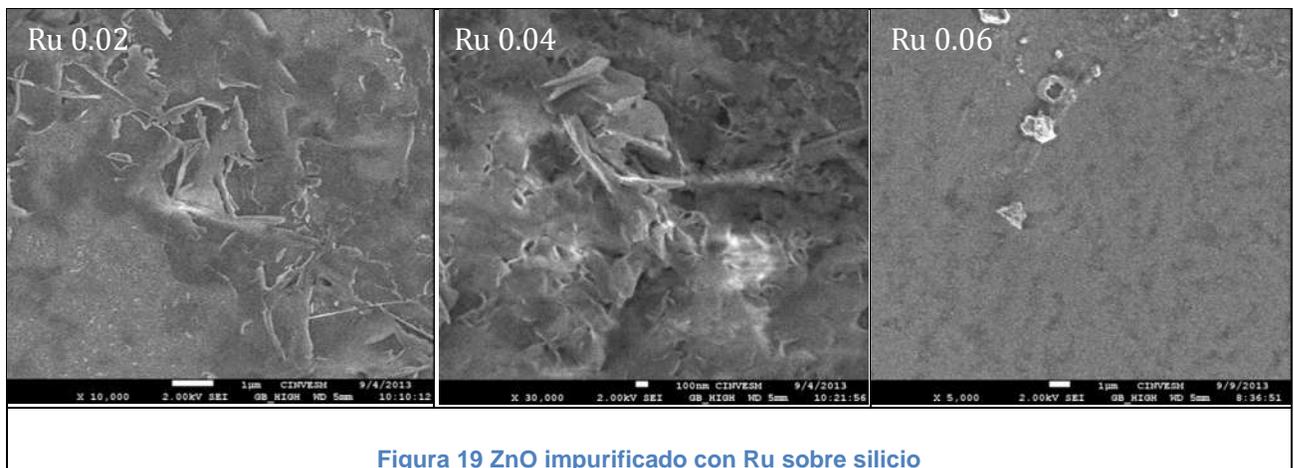


Figura 19 ZnO impurificado con Ru sobre silicio

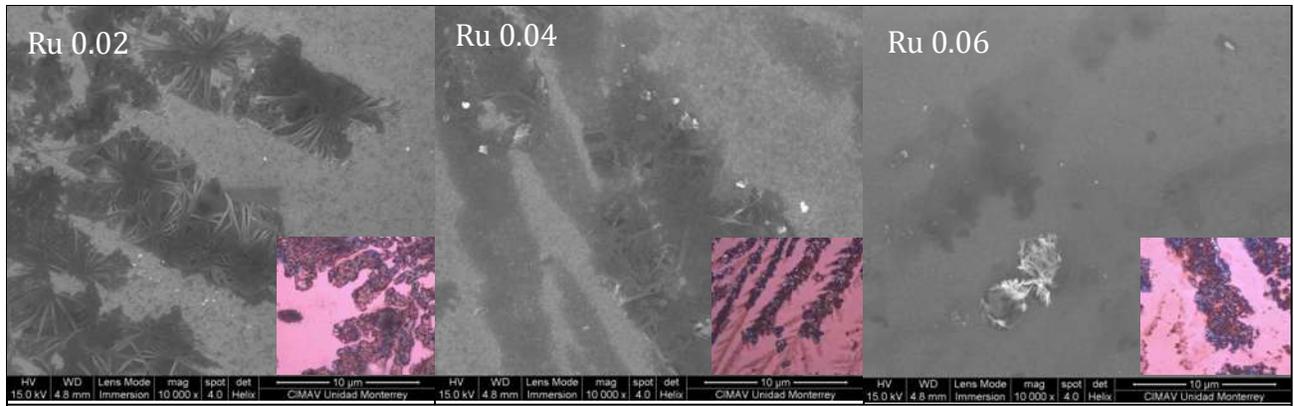


Figura 20 ZnO impurificado con Ru sobre vidrio

Un análisis de elementos por EDS nos indicó que las dendritas eran estructuras de ZnO. No se detectó señal de Ru debido a la concentración baja de impurificación usada.

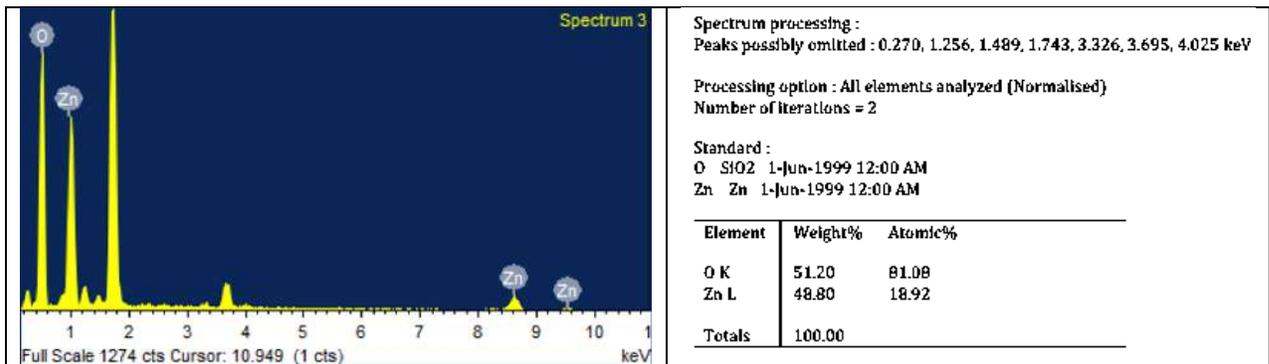


Figure 21 Microanálisis de estructura crecida con impurificación de Rutenio

---

## 7.2 Resultados de microscopía electrónica de barrido para las películas crecidas mediante el método solvotérmico.

### 7.2.1 ZnO crecido mediante la técnica de ALD (semilla)

Las micrografías obtenidas para la película de ZnO puro sintetizada por depósito por capas atómicas tienen un recubrimiento homogéneo y con alta densidad superficial. Las condiciones de crecimiento para este sistema fueron 50 milisegundos de exposición de precursor y 400 ciclos.

A diferencia de la semilla con 30 milisegundos la de 50 tiene valores menores de rugosidad, siendo los siguientes los resultados para cada sustrato:

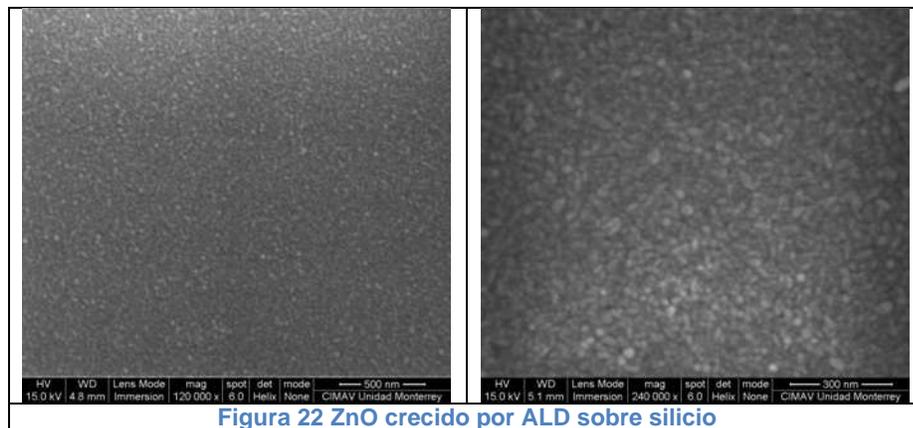
**Tabla 5 Rugosidad de películas**

| Sustrato      | Vidrio | Silicio |
|---------------|--------|---------|
| <b>30-400</b> | 3.3nm  | 4.6nm   |
| <b>50-400</b> | 2.6nm  | 2.8nm   |

En las imágenes de la figura 22 y 23 se pueden distinguir dos formas de crecimiento en la película de ZnO: nanocristales esféricos y nanocristales anisotrópicos (forma de arroz). Las dimensiones de estas estructuras en forma de arroz en ambos sustratos son las siguientes (muestras; largo=54, ancho=59):

**Tabla 6 Diámetros de cristales obtenidos por método solvotérmico**

| (nm)         | Vidrio | Silicio |
|--------------|--------|---------|
| <b>Largo</b> | 34.3   | 48.6    |
| <b>Ancho</b> | 17.9   | 21.7    |



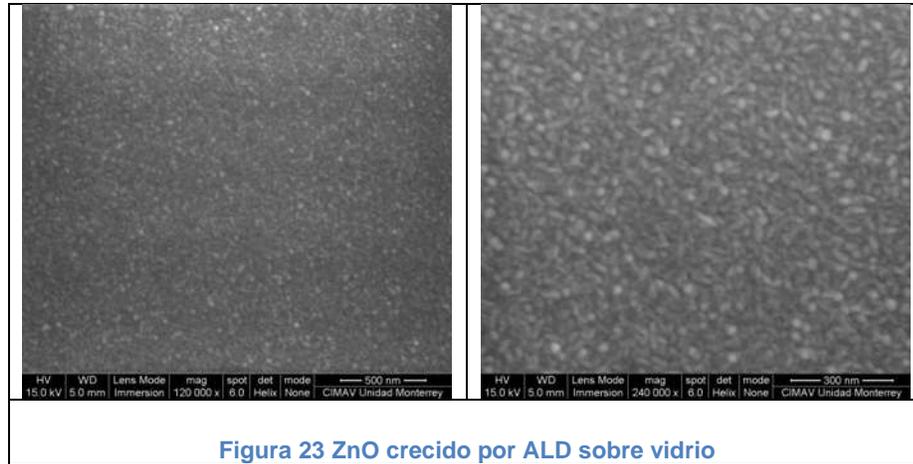


Figura 23 ZnO crecido por ALD sobre vidrio

En lo que respecta a las estructuras en forma de esferas el promedio de sus diámetros (vidrio=30 muestras y silicio=23 muestras) es de:

Tabla 7 Diámetros de cristales esféricos

| (nm)            | Vidrio | Silicio |
|-----------------|--------|---------|
| <b>Diámetro</b> | 19.2   | 20.8    |

### 7.2.2 ZnO impurificado con Ce

El sistema impurificado con Ce por método solvotérmico sí presenta crecimientos epitaxiales con todas las concentraciones de impurificación. En las nanobarras crecidas sobre Silicio con 0.02 y 0.04 el cuerpo es hexagonal y la punta ésta redondeada, conservando el mismo diámetro la base y el cuerpo. Para la última concentración de impurificación la base es más grande que la punta con una diferencia de 36.4nm entre ellas. Las longitudes y diámetros para los sustratos de vidrio (vidrio=30 muestras) y silicio (silicio=23 muestras) se resume en las siguientes tablas.

Tabla 8 Diámetros de barras de Ce

| <i>Silicio</i>        | <i>L</i> | <i>D</i> | <i>Vidrio</i>         | <i>L</i> | <i>D</i> |
|-----------------------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|
| <b><i>Ce 0.02</i></b> | 447.2    | 84.7     | <b><i>Ce 0.02</i></b> | 506.3    | 120.2    |
| <b><i>Ce 0.04</i></b> | 477.5    | 98.7     | <b><i>Ce 0.04</i></b> | 704.1    | 87.9     |
| <b><i>Ce 0.06</i></b> | 640.1    | 71.4     | <b><i>Ce 0.06</i></b> | 630.4    | 83.2     |

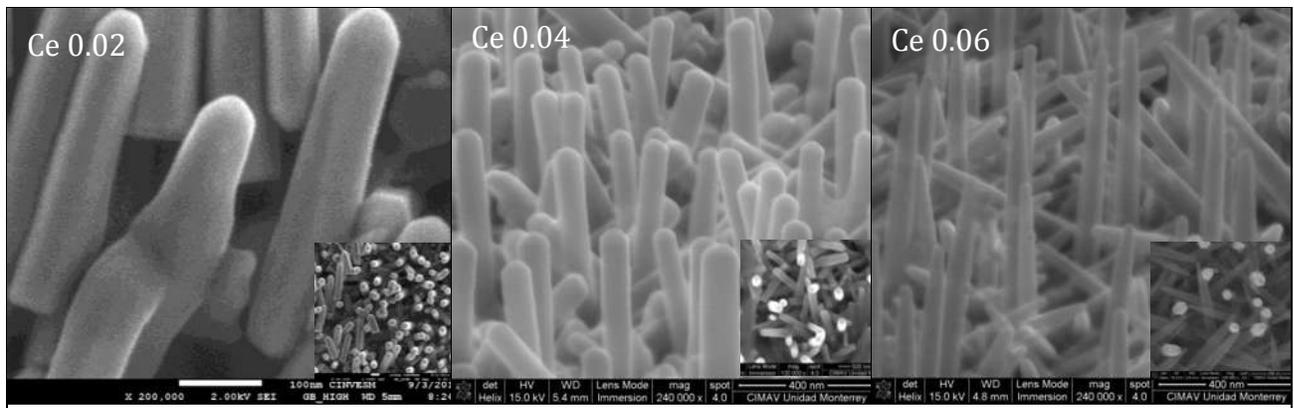


Figura 24 ZnO impurificado con Ce sobre silicio

Cuando el crecimiento se desarrolló sobre vidrio, en la concentración de Ce 0.02 el recubrimiento no fue homogéneo en toda la superficie exponiendo áreas sin recubrir; otra característica de la morfología de las nanobarras es que sus cuerpos son hexagonales con terminación en forma de tapas planas con poca densidad de crecimiento perpendicular a la superficie. Las otras dos concentraciones de impurificación sí tienen la superficie casi completamente recubierta, la forma de estas nanobarras es de cuerpo hexagonal con aristas redondeadas y con alta densidad de las mismas producidas epitaxialmente.

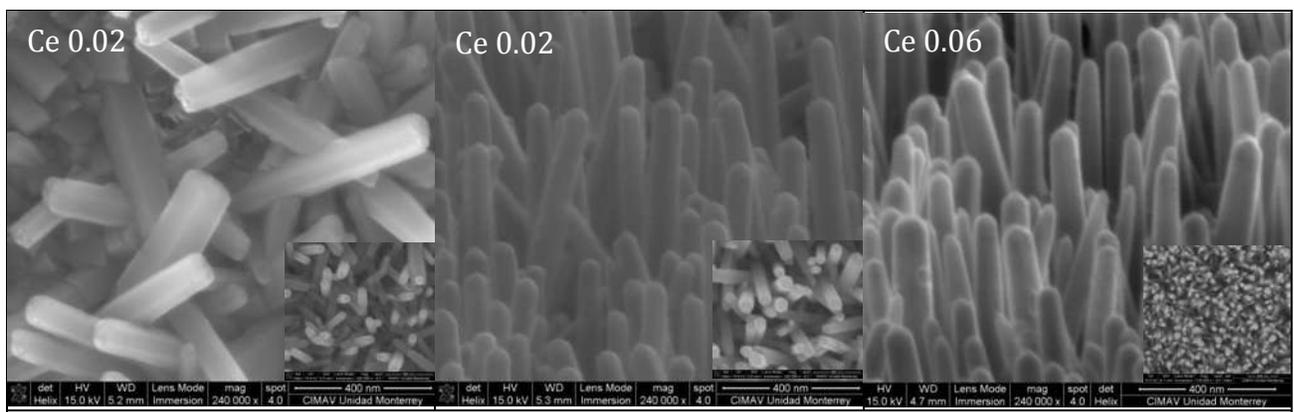


Figura 25 ZnO impurificado con Ce sobre vidrio

Un microanálisis hecho en las muestras detectó la presencia del impurificante de Ce pero sólo para la concentración de  $Zn_{0.94}Ce_{0.06}O$ , en las otras dos concentraciones el porcentaje es muy pequeño debido a la limitación en la sensibilidad para esta técnica.

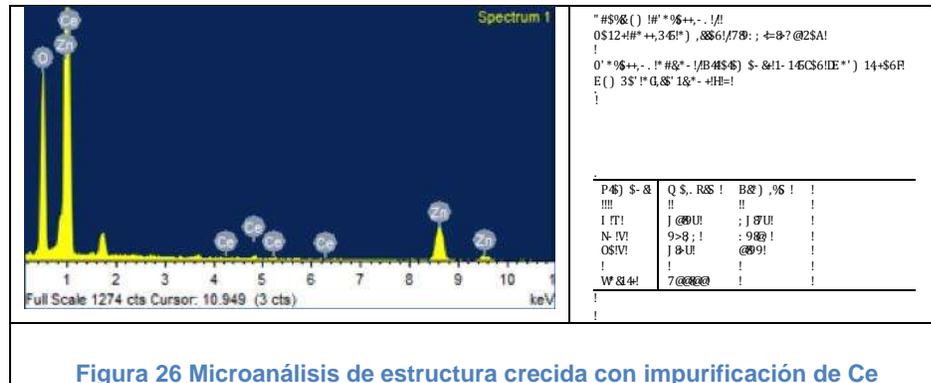


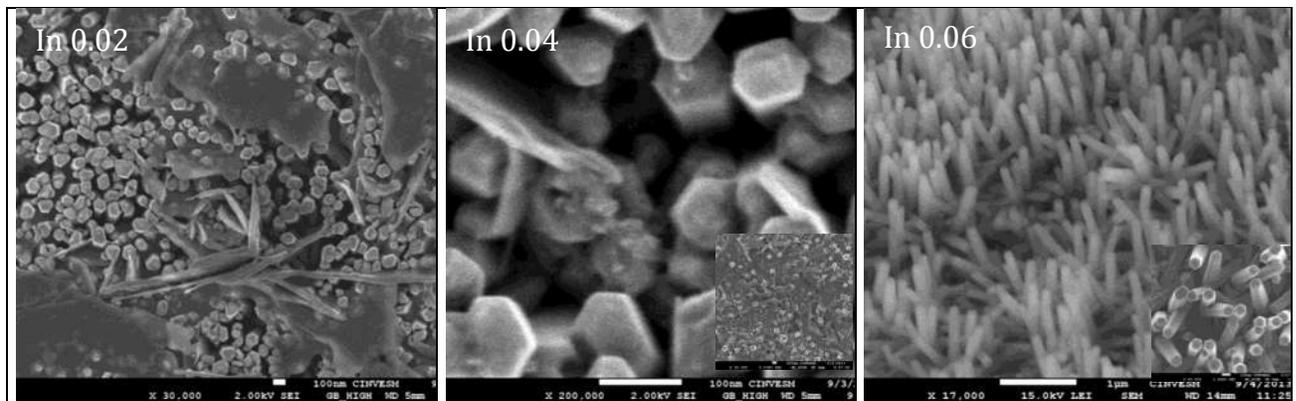
Figura 26 Microanálisis de estructura crecida con impurificación de Ce

### 7.2.3 ZnO impurificado con In

El sistema con impurificación de Indio sobre silicio tiene crecimiento de nanobarras en las tres concentraciones 0.02, 0.04 y 0.06. Sólo el compuesto  $Zn_{0.94}In_{0.06}O$  tiene un crecimiento sin residuos de la solución madre, lo cual permite ver perfectamente el crecimiento epitaxial de las estructuras. Las concentraciones restantes ostentan sobre las nanobarras una concentración alta de residuos de la solución madre, dejando percibir las barras sintetizadas sólo entre las grietas de este remanente. Las dimensiones promedio de éstos se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 9 Diámetros de barras In

| Silicio | L     | D     |
|---------|-------|-------|
| In 0.02 | -     | 93.2  |
| In 0.04 | -     | 90.8  |
| In 0.06 | 764.4 | 154.1 |



**Figura 27 ZnO impurificado con In sobre silicio**

El sustrato de vidrio presenta crecimientos más irregulares en cada concentración. Para In 0.02 muestra la existencia de nanobarras que cubren homogéneamente la superficie además de tener un crecimiento coalescente entre ellos. La impurificación 0.04 de In tiene barras llenas de residuos en toda su superficie, cubriendo casi por completo las estructuras que sólo pueden ser vistas en algunas grietas presentes, donde se alcanza a apreciar un crecimiento epitaxial de las nanobarras con estructuras hexagonales y terminaciones planas. También la concentración In 0.06 expone estructuras de nanobarras pero éstas no tienen un crecimiento perpendicular a la superficie, son hexagonales con tapas planas con longitudes cortas. Las dimensiones de las nanobarras para el sustrato de vidrio se resumen en la siguiente tabla:

**Tabla 10 Diámetros de barras In**

| Vidrio  | L     | D     |
|---------|-------|-------|
| In 0.02 | -     | 241.4 |
| In 0.04 | -     | 73.6  |
| In 0.06 | 301.1 | 92.34 |

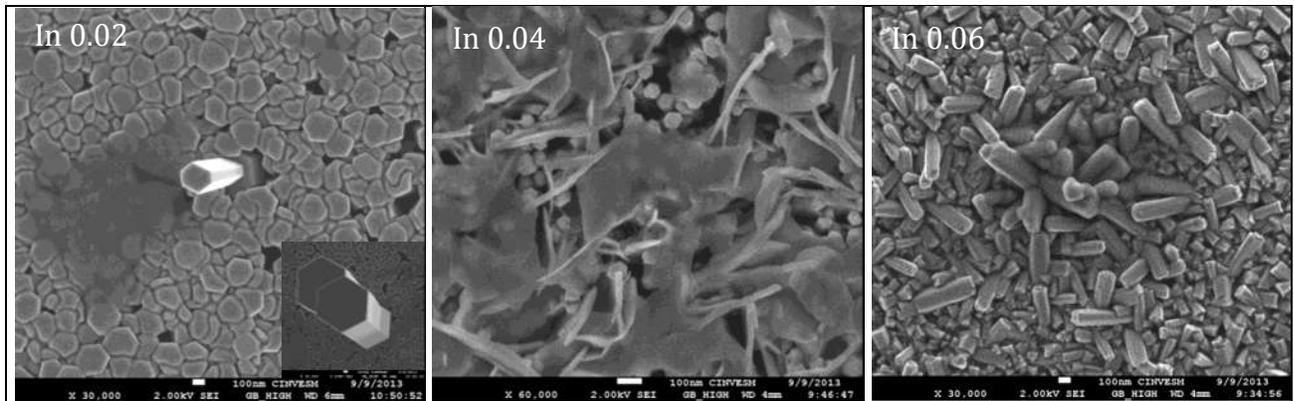


Figura 28 ZnO impurificación con In sobre vidrio

### 7.2.4 ZnO impurificado con Ru

La última síntesis que se realizó con rutenio únicamente reveló la formación de nanobarras en la concentración menor de rutenio  $Zn_{0.98}Ru_{0.02}O$ , en ambos sustratos (silicio y vidrio). Para Ru 0.04 y Ru 0.06 tanto en vidrio como en silicio no se observan crecimientos de nanobarras, exclusivamente exhibieron aparición de residuos de la solución precursora.

En relación al crecimiento sobre silicio, las barras tienen un promedio de diámetro de 147 nm y longitudes de 159.3 nm. El crecimiento epitaxial se manifiesta en pocas estructuras, en una proporción aproximada de 539 barras por  $\mu m^2$ . Su cuerpo es hexagonal con tapas elípticas. La película tiene un recubrimiento constante y homogéneo.

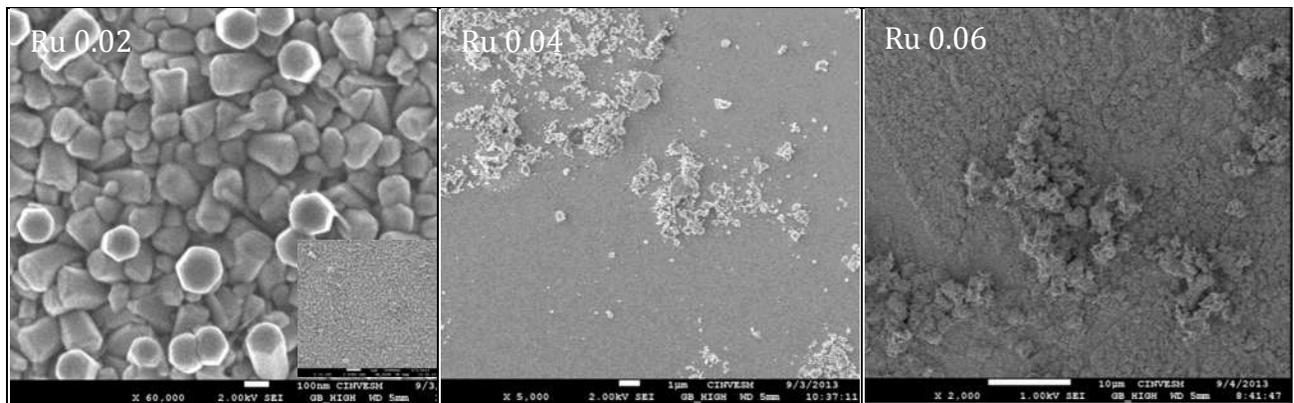


Figura 29 ZnO impurificado con Ru sobre silicio

---

Las estructuras crecidas sobre vidrio permiten ver que sus diámetros son de 113.7 nm y la longitud promedio es 93.2 nm. El cuerpo tiene estructura hexagonal y la terminación de sus extremos es de forma elíptica. Presentan alta densidad superficial y un recubrimiento homogéneo en la superficie.

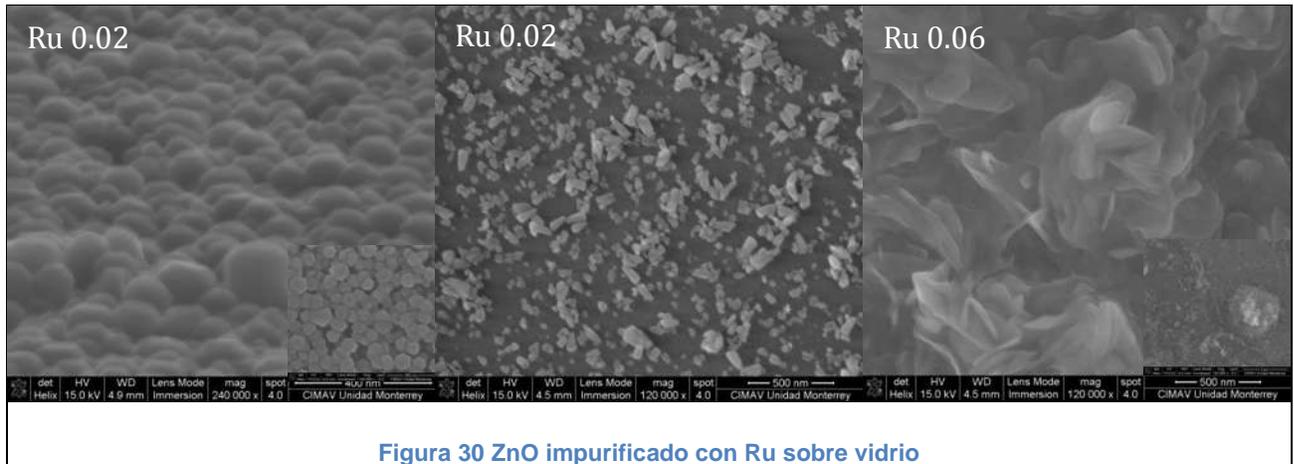


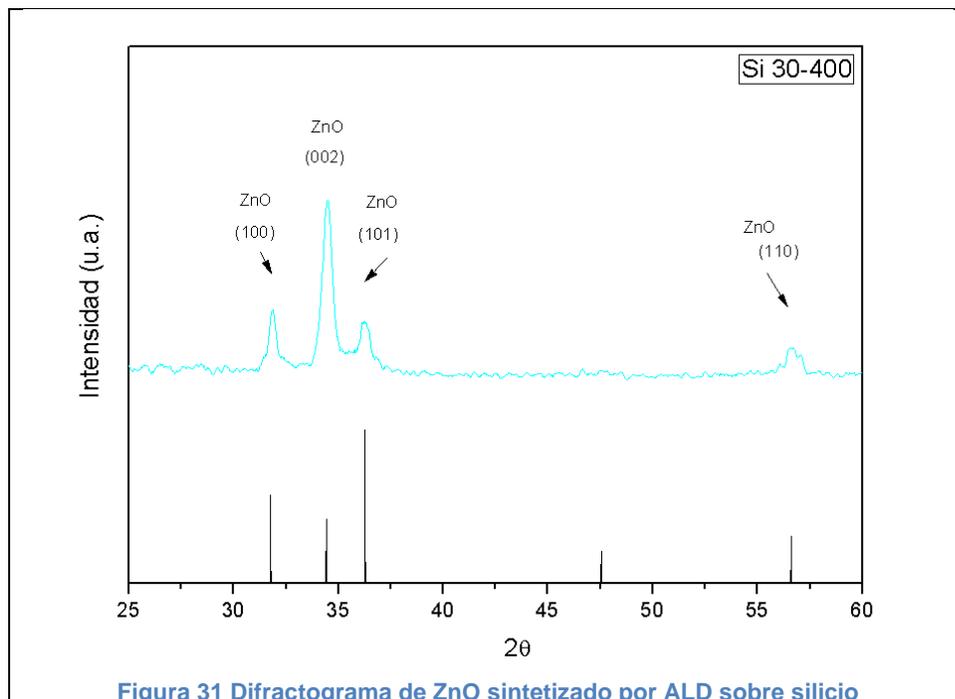
Figura 30 ZnO impurificado con Ru sobre vidrio

---

## 7.3 Resultados de difracción de rayos X para las películas crecidas mediante el método Hidrotérmico.

### 7.3.1 ZnO crecido mediante la técnica de ALD

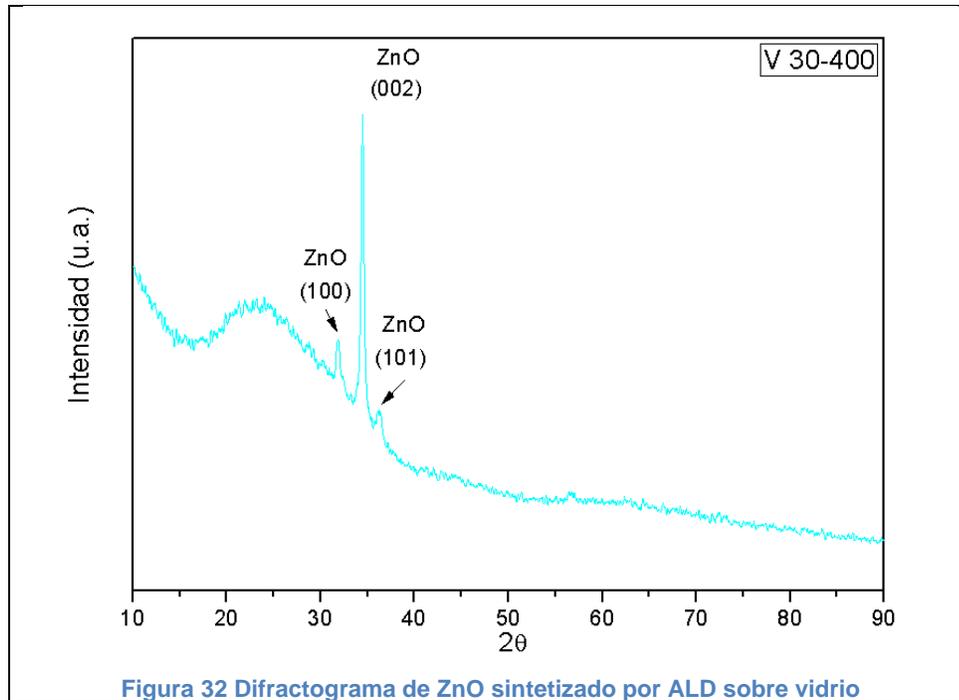
En la figura 31, se aprecia el espectro de difracción de ZnO sintetizado por ALD (30 milisegundos con 400 ciclos) donde se observan las reflexiones de Bragg correspondientes a los planos: (100) (002) (101), confirmando la formación de la estructura wurzitica del ZnO (JCPDS 36-1451), en ambos tipos de sustratos (vidrio y silicio). La capa de material semilla resultó en ambos casos monofásica con crecimiento preferencial en la dirección perpendicular al plano basal (texturizada). El carácter texturizado de la película en ambos casos se argumenta con base a la reflexión más intensa 002 de nuestro material, que para el caso de material policristalino es el (101). Para el sustrato de Si fue necesario realizar la medición por medio de la técnica de haz rasante, esto debido a la interferencia que generaba el haz con el sustrato monocristalino.



Para el caso del vidrio se distingue la banda amorfa correspondiente al sustrato, revelando el carácter ultra delgado de la película (40 nm). El grado de crecimiento en la

---

cara 002 es más alto en vidrio que en el Si, a pesar del carácter monocristalino que presenta el silicio. Un fuerte desacople reticular entre los planos (111) del Si y el plano basal de la wurzita pueden condicionar el ligero desorden ocurrido en el caso del Si.



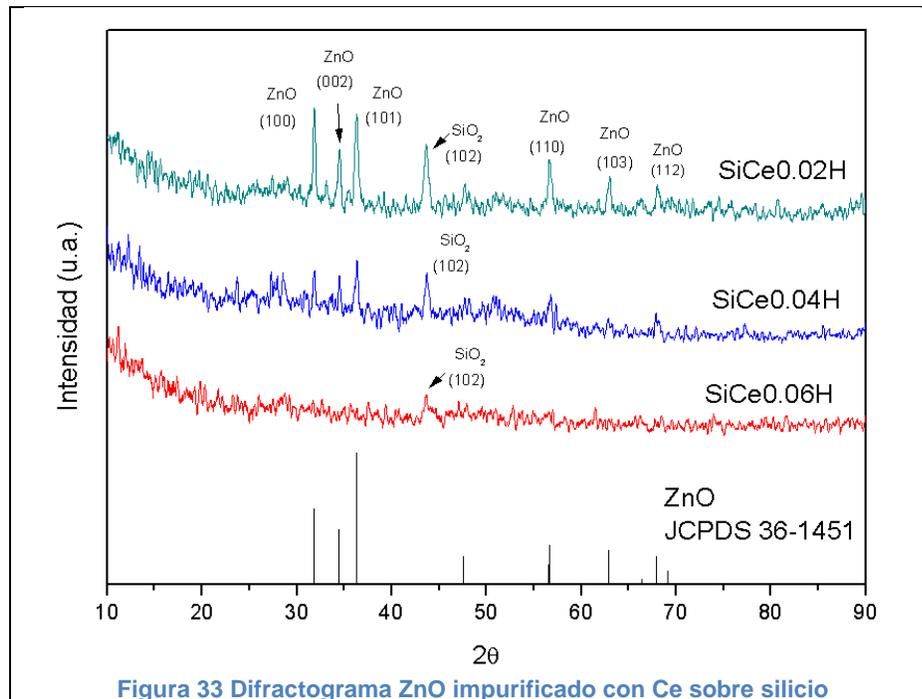
El orden de crecimiento de la película es modulado a partir del crecimiento autolimitado de la técnica de ALD, en contraste con las características de crecimiento que presentan otras técnicas como sol-gel o coprecipitación. Este resultado es importante debido a que permite el crecimiento ulterior de las nanobarras que se crecerán sobre esta película.

### 7.3.2 ZnO Impurificado con Cerio

En el sistema de impurificación con Ce no se generó crecimiento de nanobarras en alguno de los dos sustratos. Los difractogramas nos muestran la presencia de las tres principales reflexiones de Bragg correspondientes a los planos: (100) (002) (101).

Para las dos primeras concentraciones (0.02 y 0.04) sobre silicio logramos encontrar los picos que corresponden a la formación de la estructura wurzítica del ZnO (JCPDS 36-1451) sin un crecimiento texturizado en el plano (002). En las tres concentraciones de

impurificación se logra ver un pico del  $\text{SiO}_2$  perteneciente el plano (102), indicando que se oxidó la superficie del sustrato monocristalino.



La impurificación de 0.06 de Ce no se puede apreciar ningún pico de la estructura cristalina del ZnO, solo presenta el plano (102) de  $\text{SiO}_2$ .

En vidrio los difractogramas tienen la banda amorfa característica de este sustrato, la única concentración que cuenta con las reflexiones de los planos: (100) (002) (101) de la estructura hexagonal del ZnO es la 0.02. Mientras que en las otras dos concentraciones no están presentes algún pico. Para la concentración más alta aparece una reflexión que pertenece al precursor orgánico (aminas) que se emplea en la síntesis de las nanobarras.

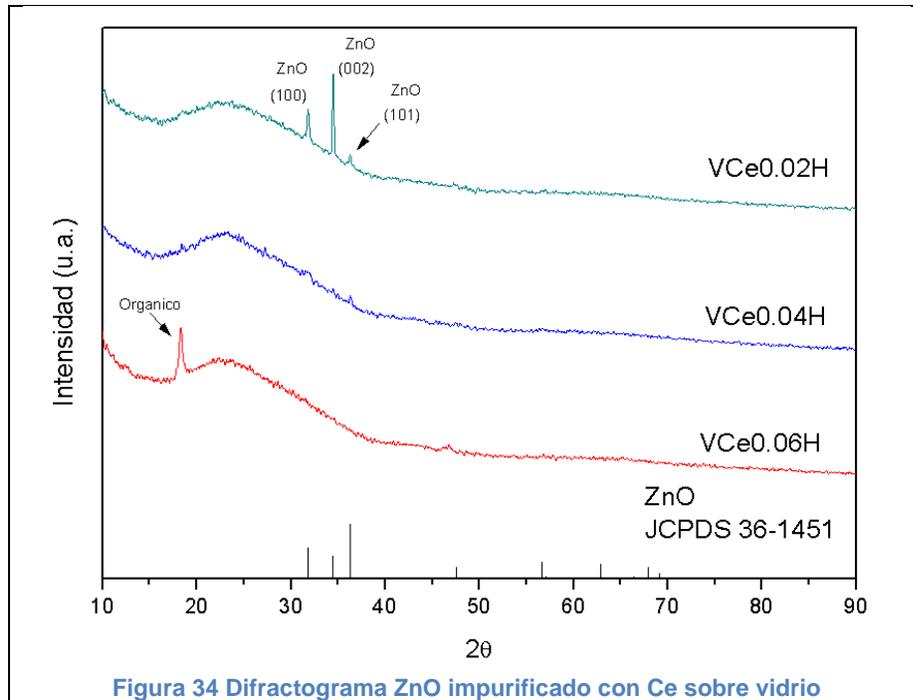


Figura 34 Difractograma ZnO impurificado con Ce sobre vidrio

### 7.3.3 ZnO impurificado con Indio

La impurificación de ZnO sobre silicio con Indio presenta reflexiones de la fase hexagonal que pertenecen a la estructura tipo wurzita. La concentración de 0.02 con In tiene una señal perteneciente al plano (102) del SiO<sub>2</sub>. Para las otras dos concentraciones aparecen las dos señales del óxido de zinc pero con crecimiento mayor en el plano 002 a diferencia del comportamiento del material policristalino en (101), mostrando un carácter texturizado en el recubrimiento. Estas dos últimas también poseen el pico del precursor orgánico en el crecimiento de las nanobarras.

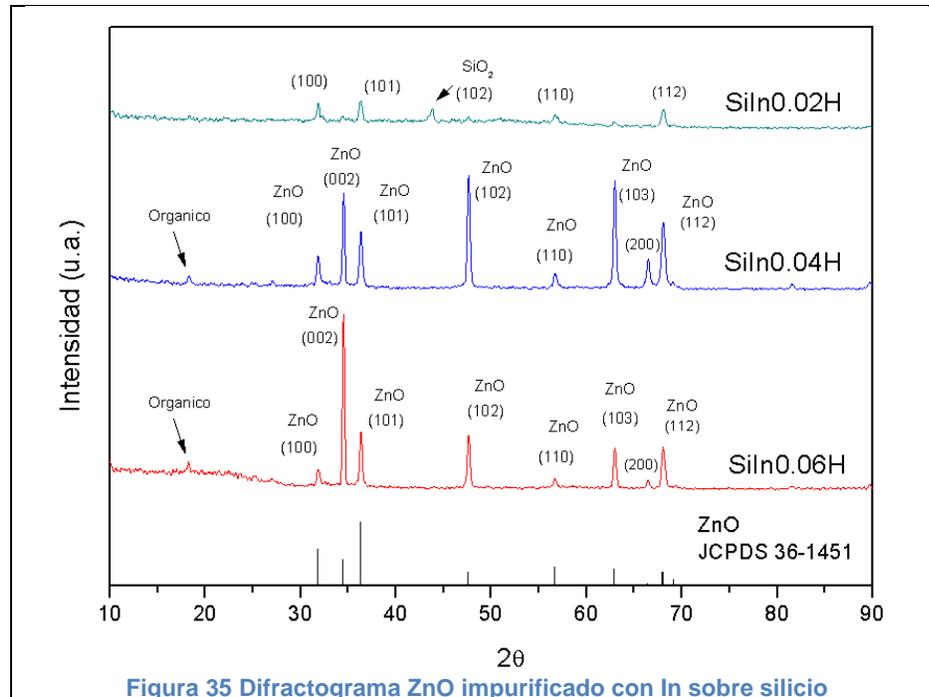


Figura 35 Difractograma ZnO impurificado con In sobre silicio

Para el caso del vidrio los difractogramas muestran mayor intensidad el plano cristalino 002 que las recubiertas sobre silicio, siendo esto atribuido al desacople reticular entre la superficie del monocristal del silicio (111) y el plano basal de la wurzita. Estableciendo comparación entre ellas la concentración 0.06 de In, tiene mayor cristalinidad que las dos menores concentraciones, ya que sus picos son más intensos y más agudos. Presentan la curva característica de un material amorfo y el pico perteneciente al subproducto del precursor orgánico. Para las tres concentraciones se promovió un crecimiento texturizado en la cara polar de la nanobarra (002).

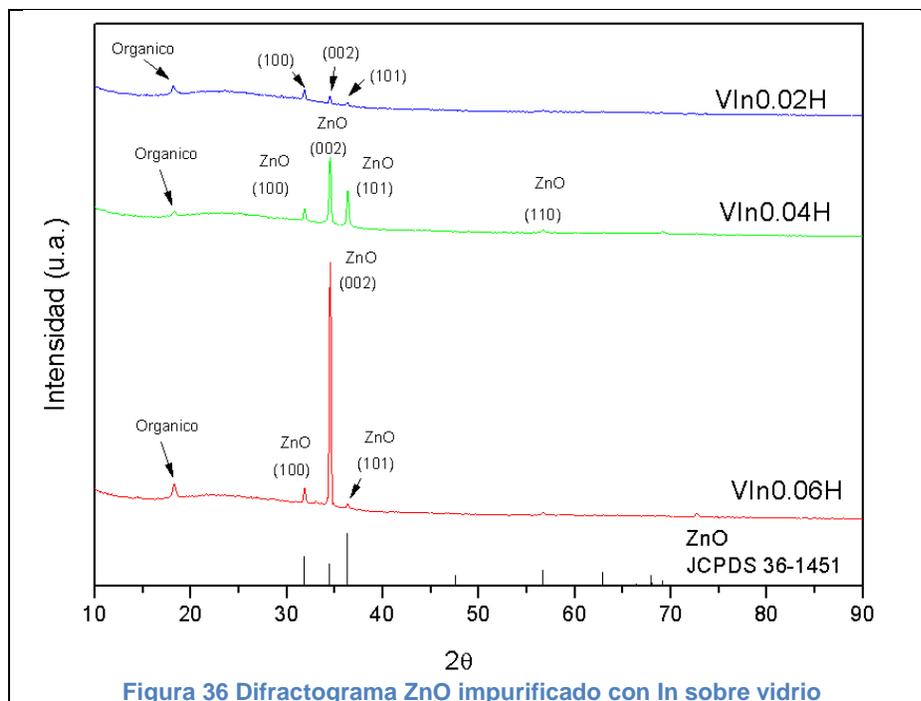


Figura 36 Difractograma ZnO impurificado con In sobre vidrio

#### 7.3.4 ZnO impurificado con Rutenio

El sistema de crecimiento impurificado de Ru tiene en ambos sustratos vidrio y silicio un pico muy intenso que pertenece a la amina generada como subproducto en la síntesis de las nanobarras, siendo más intenso que la señal de ZnO, con excepción de Ru 0.06 crecido sobre silicio. Los dos sustratos utilizados conservan reflexiones pertenecientes a los planos (100) (002) (101) de la estructura hexagonal tipo wurzita del ZnO (JCPDS 36-1451), con crecimiento preferencial en la dirección epitaxial al plano basal.

En silicio para las concentraciones 0.02 y 0.04 de Ru contienen una reflexión del plano (102) perteneciente a la oxidación del sustrato. La señal de la amina es más intensa para la concentración 0.04 que en las otras dos, siendo esta casi tres veces mayor que el pico principal de ZnO. En la concentración 0.06 solo se logran apreciar 2 picos de los 3 principales que pertenecen a la estructura hexagonal del ZnO.

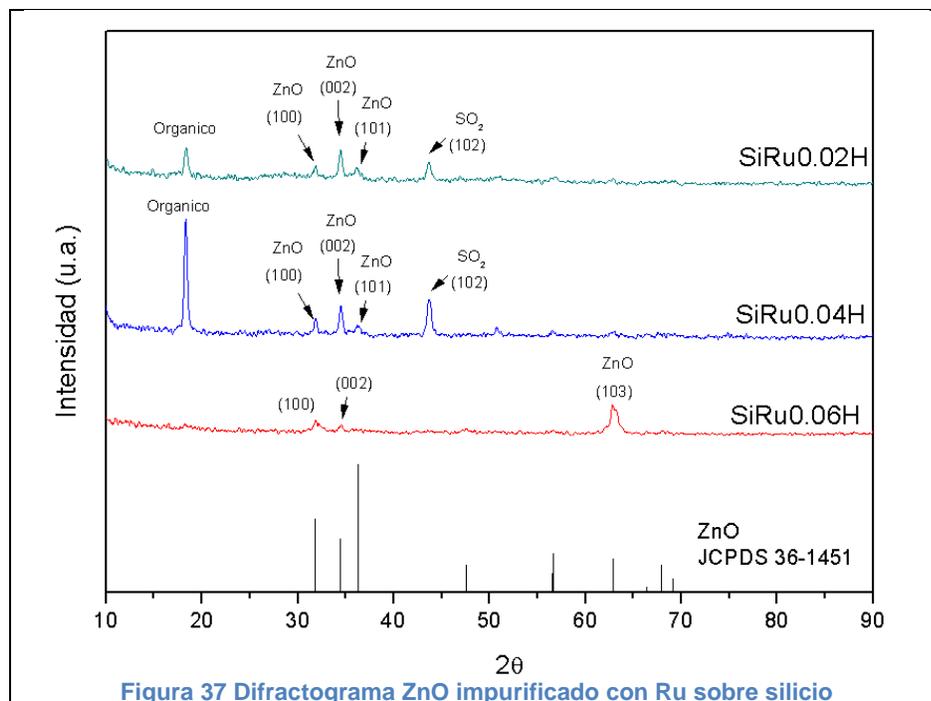


Figura 37 Difractograma ZnO impurificado con Ru sobre silicio

En el vidrio aparece la curva característica de un material amorfo. Las señales de la estructura hexagonal del ZnO tienen un comportamiento similar para las tres concentraciones, tanto en intensidad como en ancho de pico. La señal de la amina es de mayor intensidad en la concentración 0.02 ( $0.02 > 0.06 > 0.04$ ).

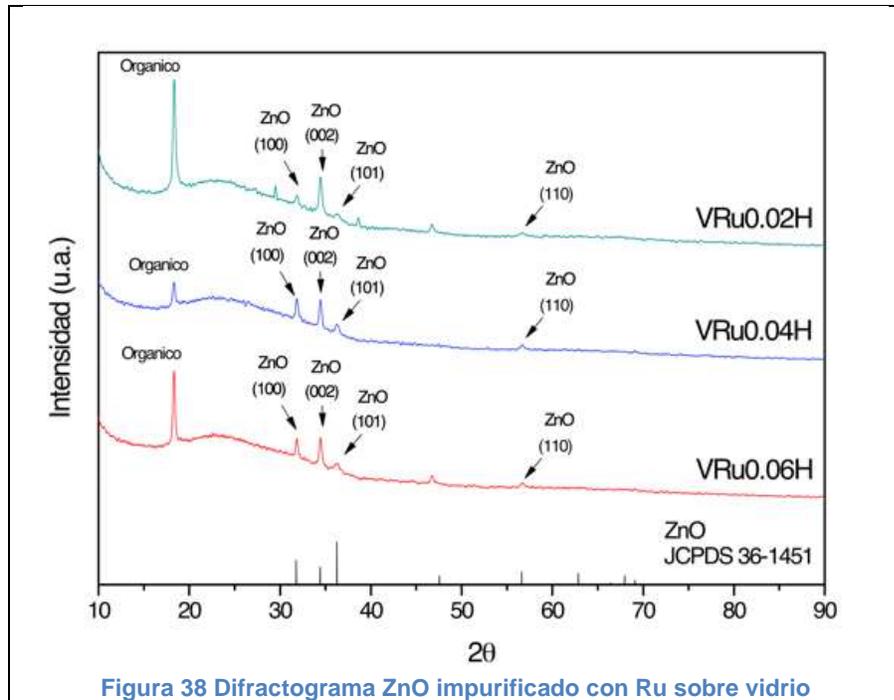


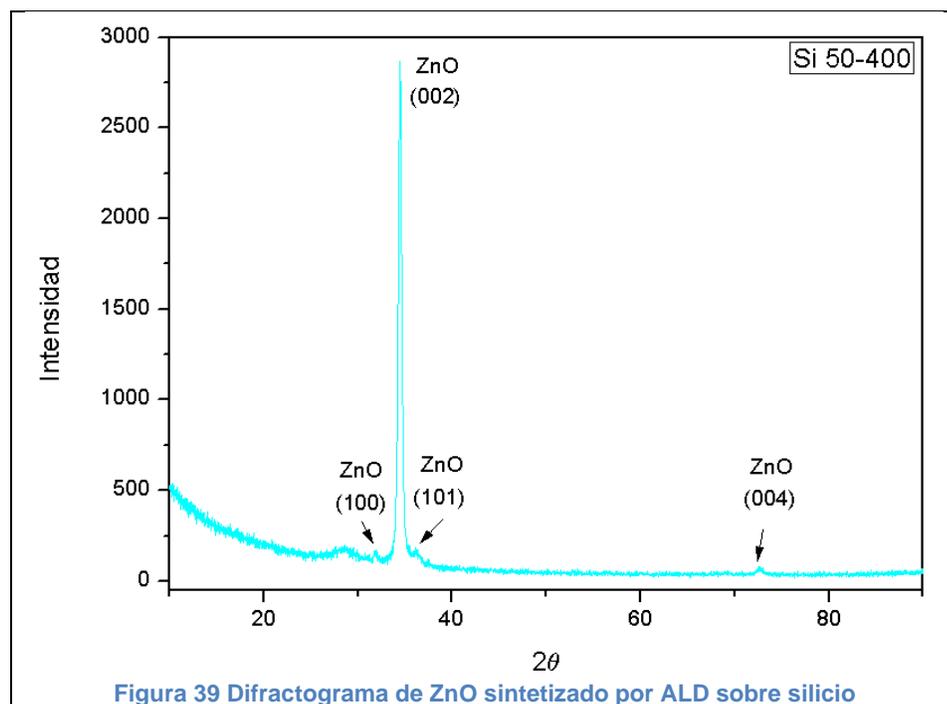
Figura 38 Difractograma ZnO impurificado con Ru sobre vidrio

---

## 7.4 Resultados de difracción de rayos X para las películas crecidas mediante el método Solvotérmico.

### 7.4.1 ZnO crecido mediante ALD

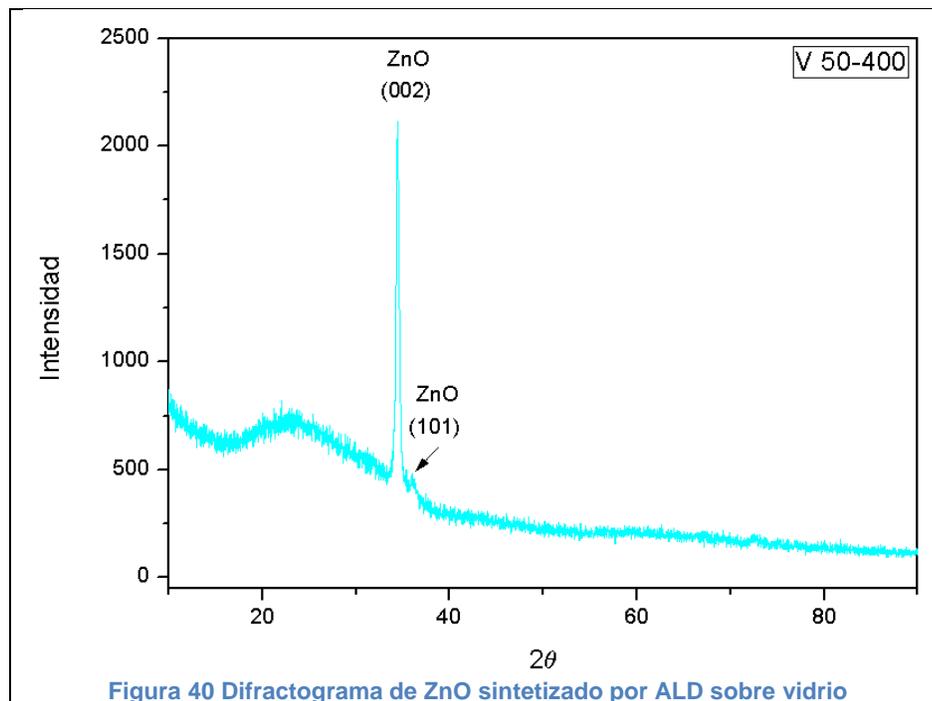
A continuación mostramos la figura 40 del espectro de difracción de ZnO sintetizado por ALD (50 milisegundos con 400 ciclos) la cual contiene reflexiones de Bragg correspondientes a los planos: (100) (002) (101) del ZnO, confirmando la formación de la estructura hexagonal tipo wurzítica (JCPDS 36-1451) en ambos tipos de sustratos (vidrio y silicio). La capa semilla en ambos casos fue monofásica con crecimiento preferencial en la dirección perpendicular al plano basal, el carácter texturizado de la película en ambos casos se argumenta con base a la reflexión más intensa 002 de nuestro material contrastando en el caso del material policristalino (101). Para el sustrato de Si fue necesario realizar la medición por medio de la técnica de haz rasante, esto debido a la interferencia que generaba el haz con el sustrato monocristalino.



Para caso del vidrio se distingue la banda amorfa correspondiente al sustrato, revelando el carácter ultra delgado de la película (40 nm aproximadamente). El grado de

---

crecimiento en la cara 002 es más alto en la técnica de síntesis solvotérmica que en la síntesis hidrotérmica.



El orden de crecimiento de la película es modulado a partir del crecimiento autolimitado de ALD, en contraste con las características de crecimiento que presentan otras técnicas como sol-gel o coprecipitación. Este resultado es importante debido a que permite el crecimiento ulterior en las nanobarras que se crecerán sobre esta película.

#### 7.4.2 ZnO impurificado con Cerio

Para este sistema de impurificación a diferencia del hidrotérmico si se generó crecimiento de nanobarras para los dos sustratos. Los difractogramas que corresponden a ambos sustratos nos muestran la presencia de las tres principales reflexiones de Bragg correspondientes a los planos: (100) (002) (101) que corresponden a la formación de la estructura wurzítica del ZnO (JCPDS 36-1451). Todos con un crecimiento texturizado en el plano (002).

En silicio la concentración que mantiene mayor intensidad en la señal correspondiente a la cara 002 es la 0.06 de Ce. Este también presenta un pico que pertenece al precursor orgánico utilizado en la síntesis de las nanobarras. Para las dos primeras concentraciones la intensidad del pico (100) es más pequeña que las otras dos principales (002 y 101), estos dos últimos difractogramas son muy parecidos en intensidad y amplitud así como en la cantidad de picos presentes.

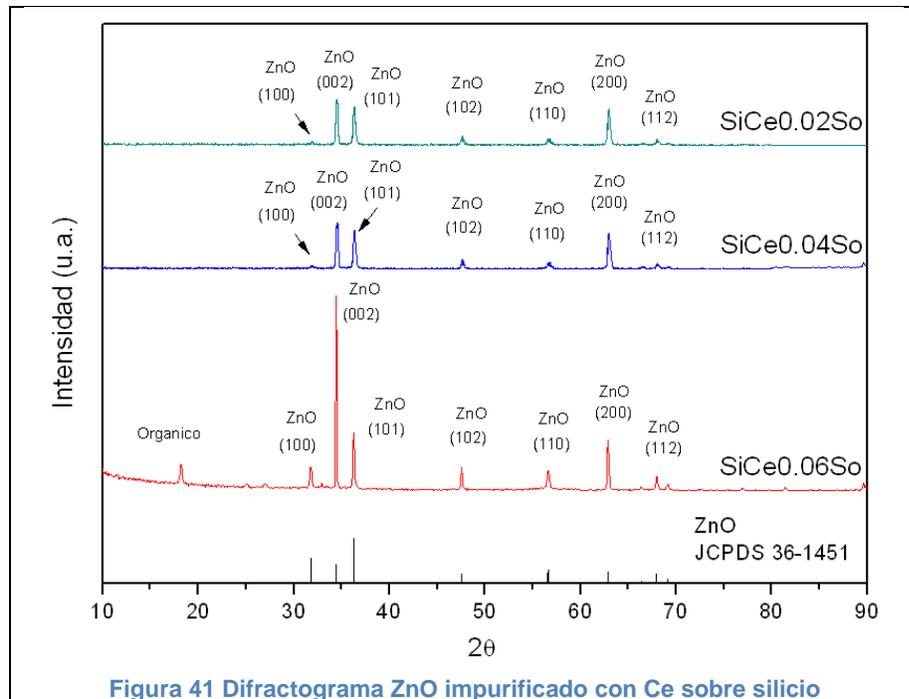


Figura 41 Difractograma ZnO impurificado con Ce sobre silicio

Los crecimientos de nanobarras impurificadas de Ce en vidrio presentan una señal amorfa característica de este sustrato. Estos cuentan con las reflexiones de los planos: (100) (002) (101) de la estructura hexagonal del ZnO. Las intensidades de los planos principales incrementan su intensidad conforme aumenta la concentración del impurificante. La concentración más alta de impurificante tiene la intensidad mayor del plano 002, confirmando su superior grado de textura que las otras dos concentraciones.

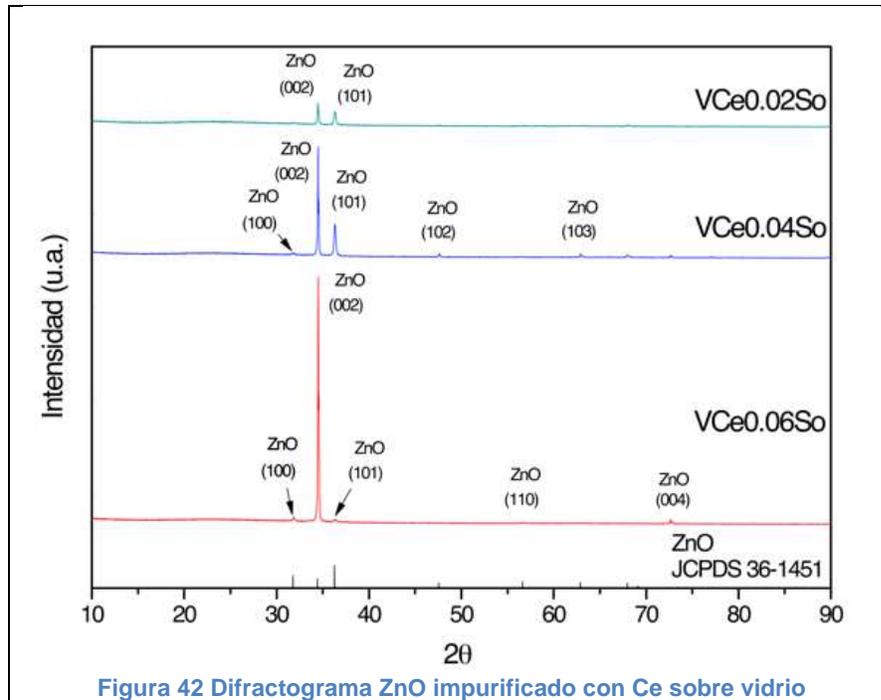


Figura 42 Difractograma ZnO impurificado con Ce sobre vidrio

#### 7.4.3 ZnO impurificado con Indio

La impurificación de ZnO sobre silicio con Indio presenta reflexiones de la fase hexagonal que pertenecen a la estructura wurzítica. Las tres concentraciones revelan reflexiones correspondientes a los planos: (100) (002) (101) pertenecientes a la formación de la estructura wurzítica del ZnO (JCPDS 36-1451). Este material en sus tres concentraciones de impurificación muestra un crecimiento preferencial, en base al análisis de la reflexión más intensa 002, en comparación a la carta cristalográfica del ZnO en la reflexión (101).

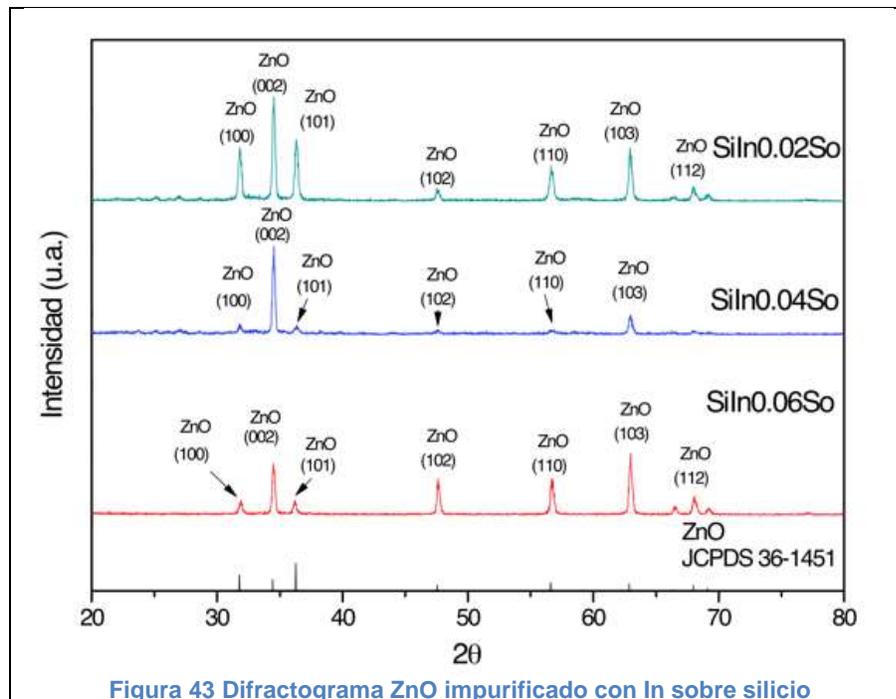


Figura 43 Difractograma ZnO impurificado con In sobre silicio

Para el caso del vidrio muestran mayor intensidad y pico más angosto en el plano cristalino 002 que las recubiertas en silicio, siendo esto atribuido al desacople reticular entre la superficie del monocristal del silicio (111) y el plano basal de la wurzita. La concentración 0.06 de In tiene mayor cristalinidad que las dos menores sobre este sustrato, ya que sus picos son más intensos y más agudos. Para las tres concentraciones se existe un crecimiento texturizado en la cara polar de la nanobarra (002). Solo para las concentraciones 0.02 y 0.04 de impurificación se logra ver el pico perteneciente al subproducto orgánico de la reacción de síntesis de las nanobarras.

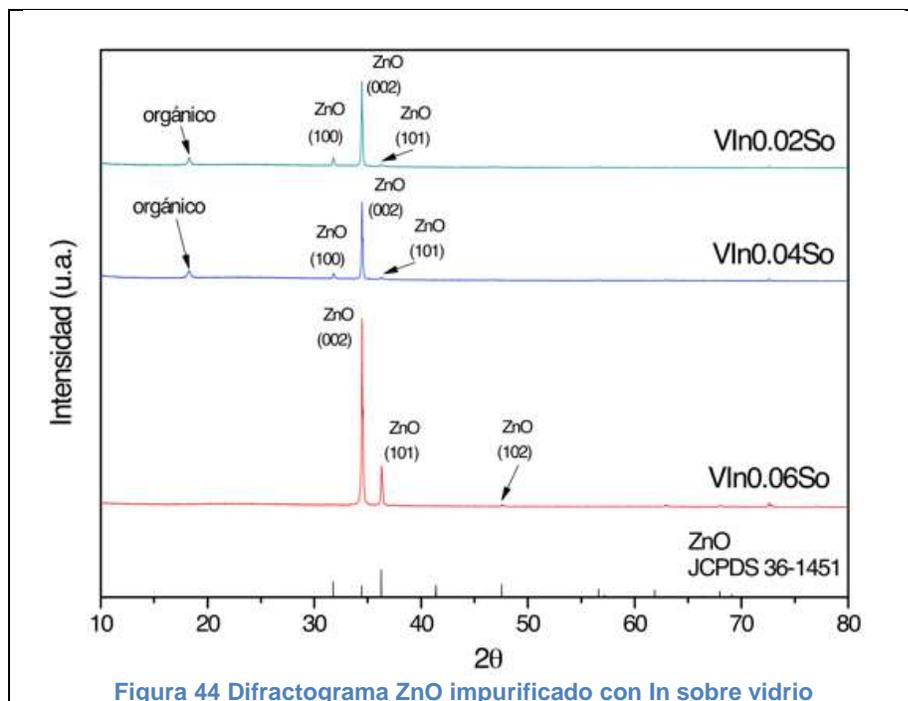


Figura 44 Difractograma ZnO impurificado con In sobre vidrio

#### 7.4.4 ZnO impurificado con Rutenio

En silicio la concentraciones 0.02 de Ru es la única que contienen reflexiones pertenecientes a los planos (100) (002) (101) de la estructura hexagonal tipo wurzita del ZnO (JCPDS 36-1451), con crecimiento preferencial en la dirección epitaxial al plano basal. Para las otras dos concentraciones no se percibe alguna reflexión característica, apareciendo solamente la línea base.

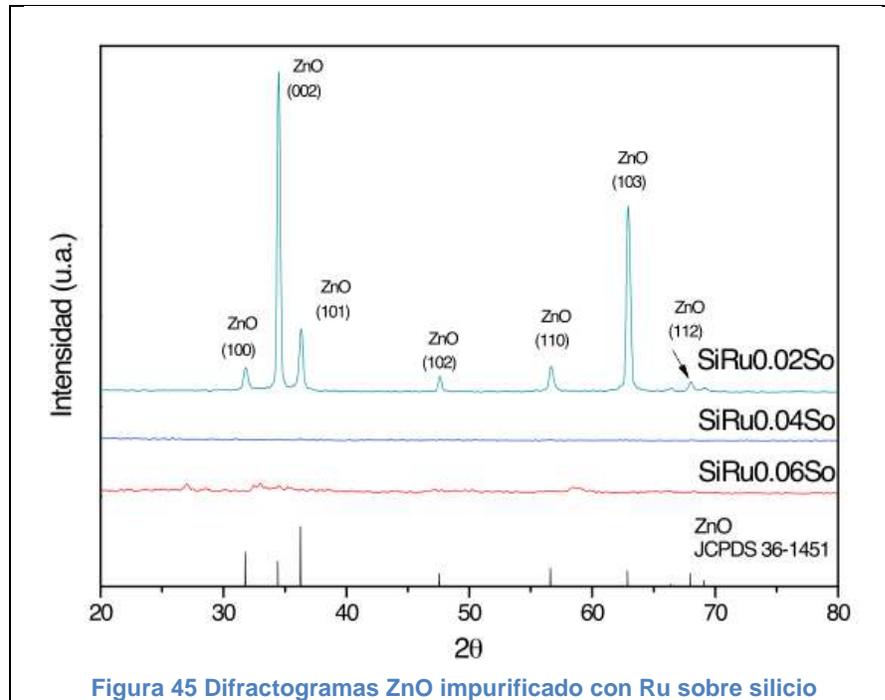


Figura 45 Difractogramas ZnO impurificado con Ru sobre silicio

En el vidrio se logra apreciar ligeramente la curva característica de un material amorfo. Únicamente la menor concentración de impurificación es la que conserva reflexiones pertenecientes a los planos (100) (002) (101) de la estructura hexagonal tipo wurzita del ZnO (JCPDS 36-1451). La concentración 0.06 presenta la reflexión (002) junto con la perteneciente al producto orgánico de la reacción de síntesis. Para la concentración perteneciente a 0.04 de Ru no se percibe ningún pico.

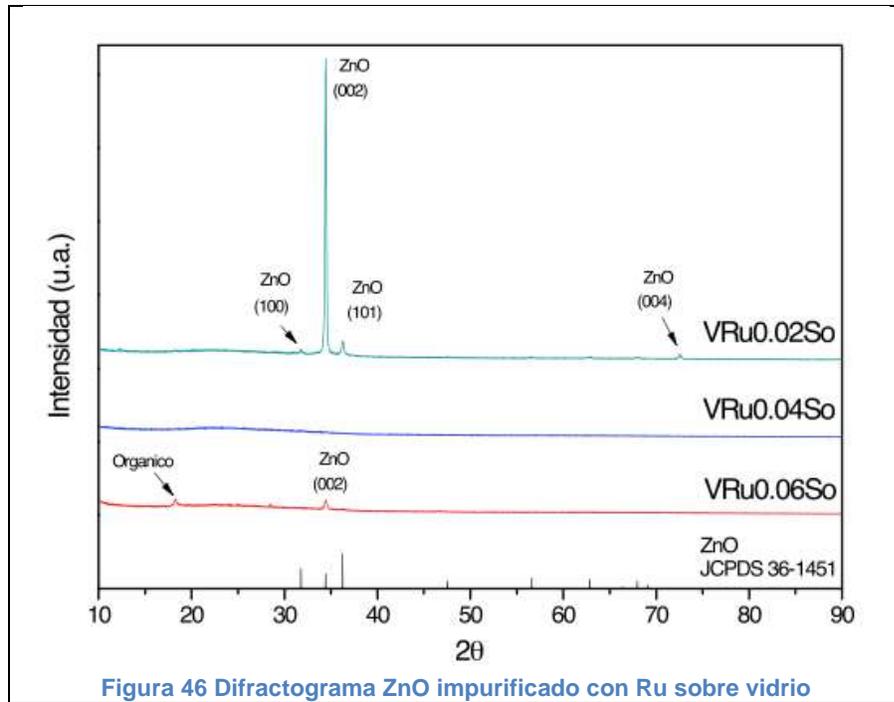


Figura 46 Difractograma ZnO impurificado con Ru sobre vidrio

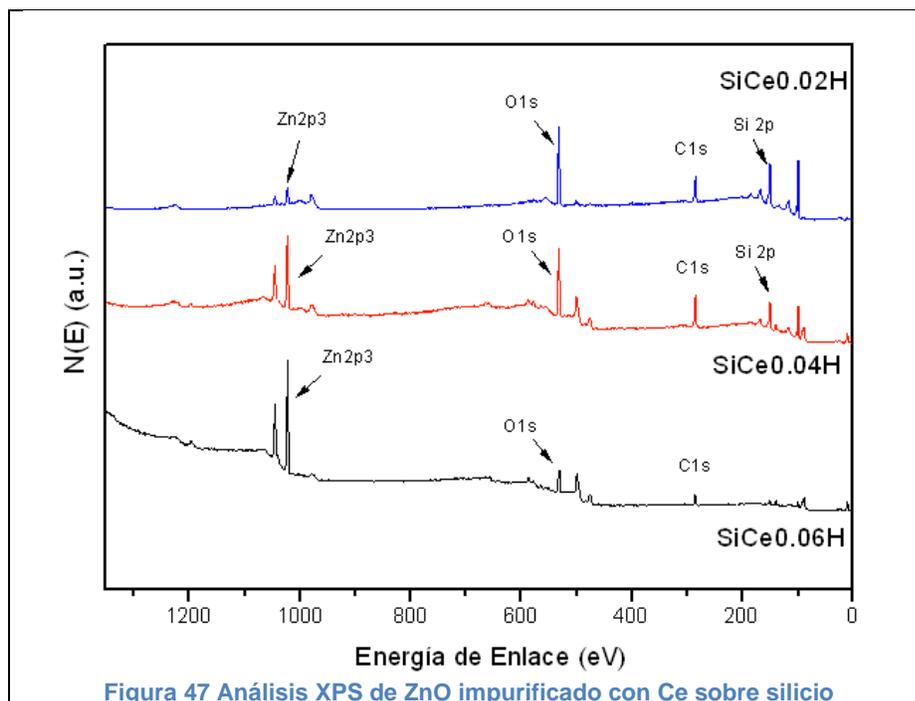
## 7.5 Resultados de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X para las películas crecidas mediante el método hidrotérmico.

En esta sección se presentan los resultados del análisis hecho por la técnica XPS, para establecer la presencia de los elementos impurificantes empleados y conocer sus estados de oxidación.

### 7.5.1 ZnO impurificado con Cerio

En el sistema de impurificación con Ce para los dos sustratos usados presentan la energía de enlace correspondiente a los picos principales para Zn y O de acuerdo a la Standard Spectra for Identification and Interpretation (SII) de XPS Data. Todos los picos fueron calibrados tomando la señal del pico de C 1s (285.5 eV) como referencia.

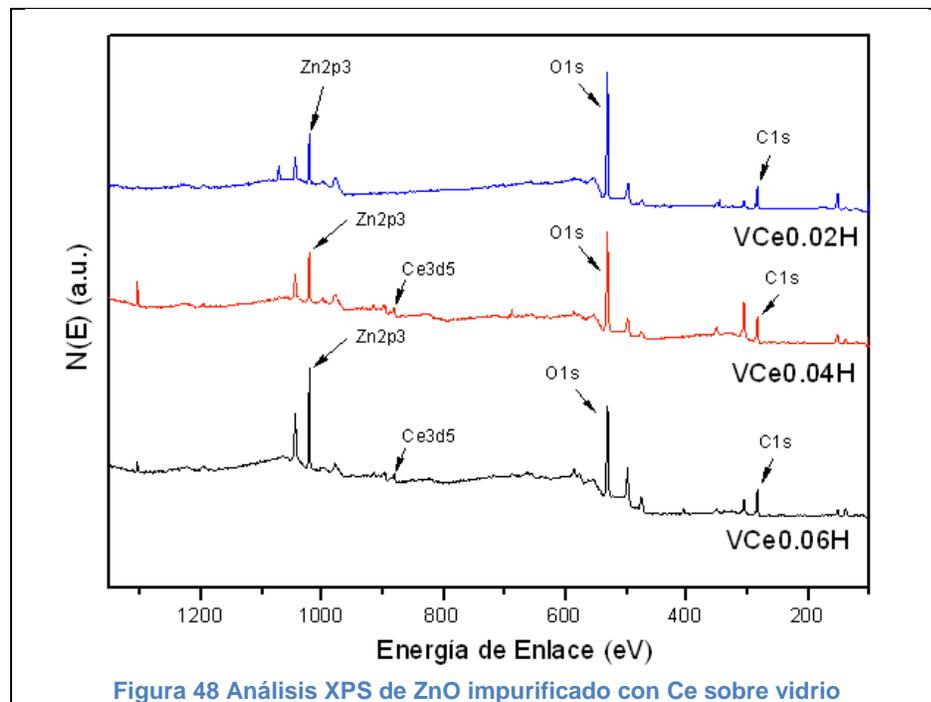
Para las muestras soportadas sobre silicio los espectros nos dejan ver componentes a baja energía en 99.08 eV que son correspondientes a enlaces Si-O del sustrato usado. También están presentes compuestos con alta energía en 532.08 eV que son asociados a especies quimisorbidas de oxígeno, pertenecientes a señales del orbital O1s. Los picos localizados a 1023.08 y 1046.08 eV son relacionados al Zn 2p<sub>3/2</sub> y Zn 2p<sub>5/2</sub>, respectivamente.



---

En lo que respecta a rastros del material impurificante solo hay señal para la concentración 0.06 de Ce. Es la única cantidad de impurificación que es lo suficientemente grande para permitir cuantificación, teniendo valores por de bajo del 5%. Recordemos que en este método de síntesis no se pudieron crecer barras por lo que la señal que tenemos es de óxido de cerio.

A diferencia de los sustratos soportados en silicio, para el vidrio la señal del oxígeno es más intensa. Las señales aparece en 532.08 eV, perteneciente al orbital O1s. Encontramos picos localizados a 1023.08 y 1046.08 eV que corresponden a la especie química Zn<sup>2+</sup>.



### 7.5.2 ZnO impurificado con Indio

En silicio el barrido general nos muestra la presencia de señales de alta energía localizadas en 532.08 eV que son asociadas a enlaces con el oxígeno propios de del orbital O1s. También están presentes en las altas energías un pico localizado en 1023.08 eV correspondiente a Zn 2p<sub>3/2</sub> y otro en 1046.08 eV perteneciente a Zn 2p<sub>5/2</sub>.

Las energías de enlace obtenidas para el sistema Zn<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>O muestra la señal de impurificación más intensa en los materiales soportados en silicio que los que están en

vidrio. La señal de In aparece en 443.9 eV correspondiente a  $3d_{5/2}$  y otra en 436.36 eV atribuida a  $3d_{3/2}$ . Pudiendo utilizar únicamente para cuantificación los picos de la mayor concentración de impurificación, teniendo como resultado un contenido del 1.1%.

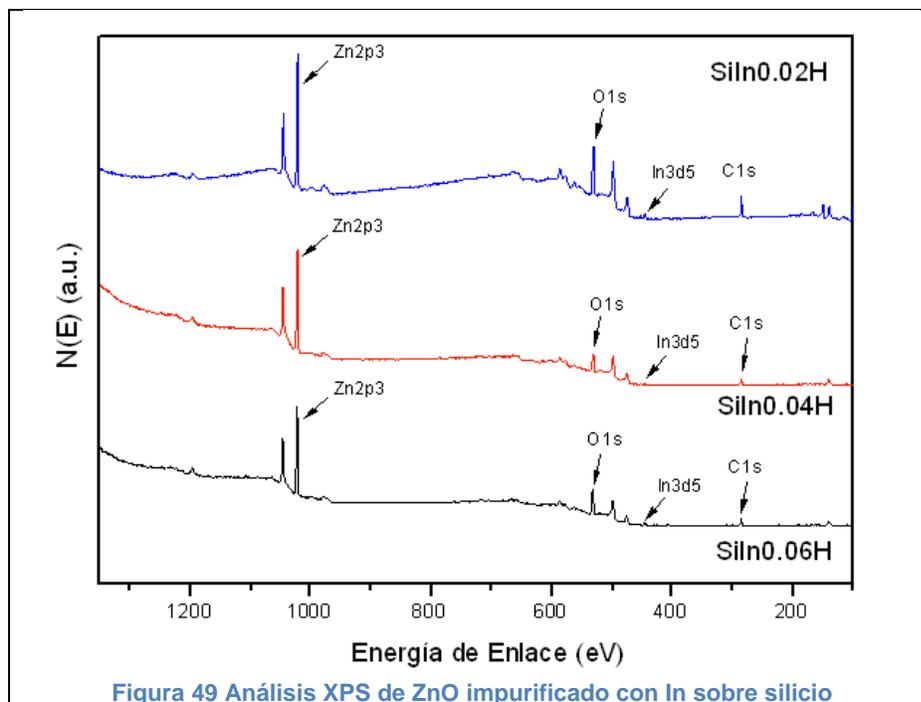


Figura 49 Análisis XPS de ZnO impurificado con In sobre silicio

En vidrio también encontramos señales a 532.08 eV que son asociados a enlaces con el oxígeno. Se encuentran presentes de igual manera picos pertenecientes al  $Zn^{2+}$ , localizados en 1023.08 y 1046.08 eV asociados a orbitales  $Zn 2p_{3/2}$  y  $Zn 2p_{5/2}$  respectivamente.

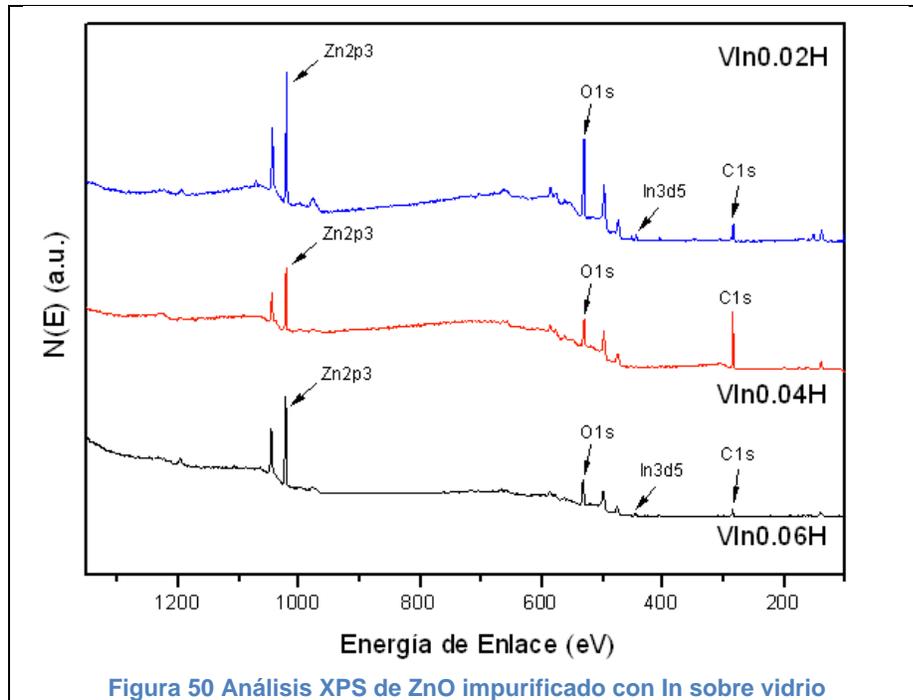


Figura 50 Análisis XPS de ZnO impurificado con In sobre vidrio

### 7.5.3 ZnO impurificado con Rutenio

Las energías de enlace obtenidas por XPS para los sustratos de silicio y vidrio muestran la presencia del elemento  $Zn^{2+}$  con picos localizados en 1023.08 y 1046.08 eV. Otro elemento presente es el oxígeno encontrando su señal en 532.08 eV, perteneciente al orbital O1s.

Tomemos en cuenta que para este sistema no se lograron crecer estructuras epitaxiales. En su lugar hay crecimientos en forma de dendritas que corresponden a estructuras cristalinas de ZnO.

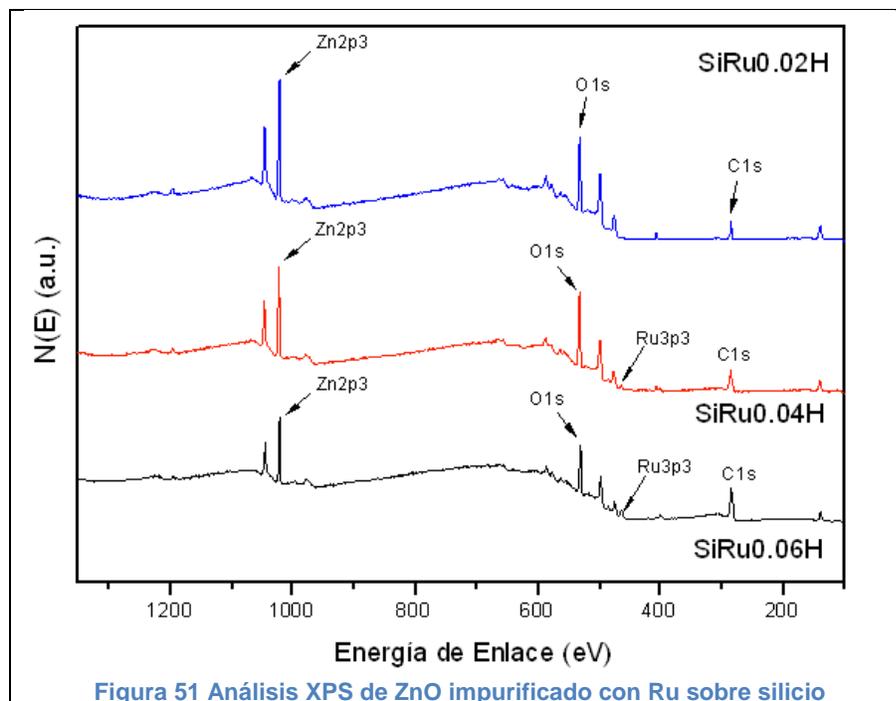


Figura 51 Análisis XPS de ZnO impurificado con Ru sobre silicio

Los mejores resultados de cuantificación de rutenio se lograron con la máxima cantidad de impurificante ( $Zn_{0.94}Ru_{0.06}O$ ). El contenido de Ru en ambos sustratos está en concentraciones cercanas al 5% atómico.

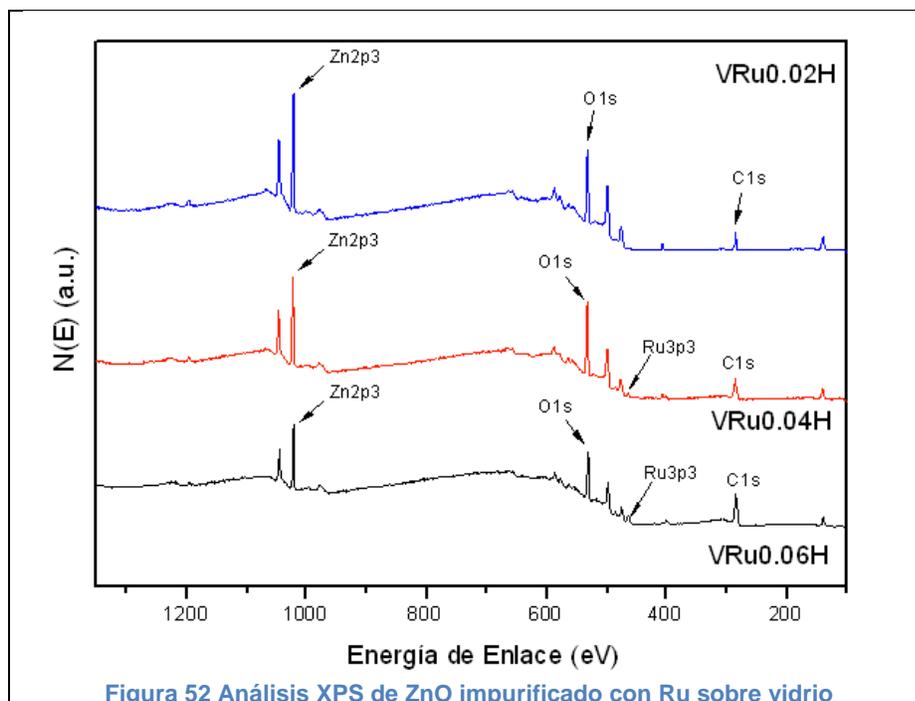


Figura 52 Análisis XPS de ZnO impurificado con Ru sobre vidrio

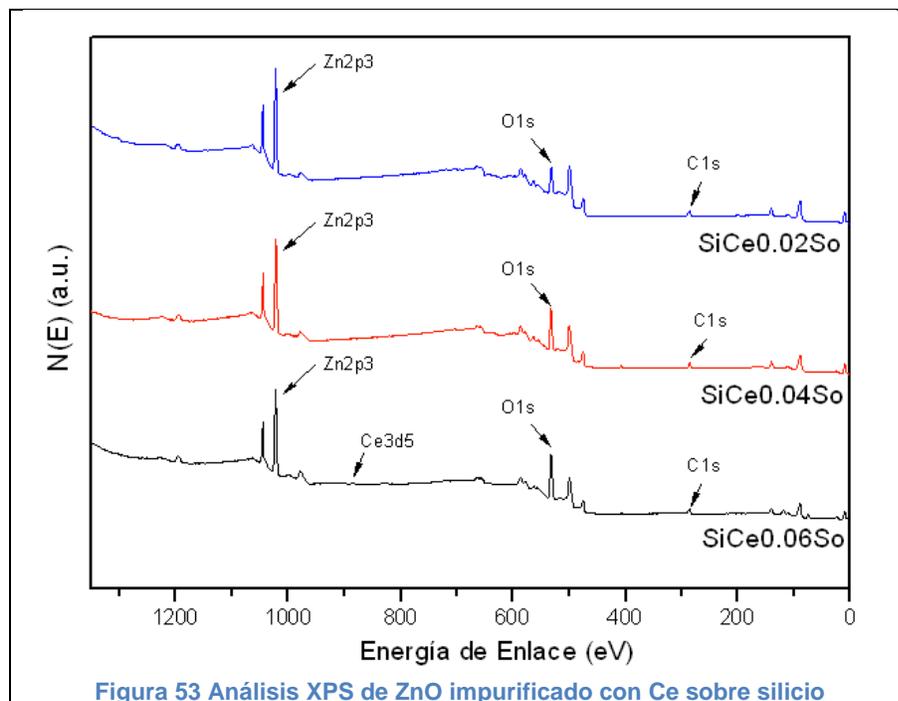
---

## 7.6 Resultados de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X para las películas crecidas mediante el método solvotérmico.

Todos los espectros de XPS fueron calibrados tomando la energía de enlace del pico de carbón C 1s (285.5 eV).

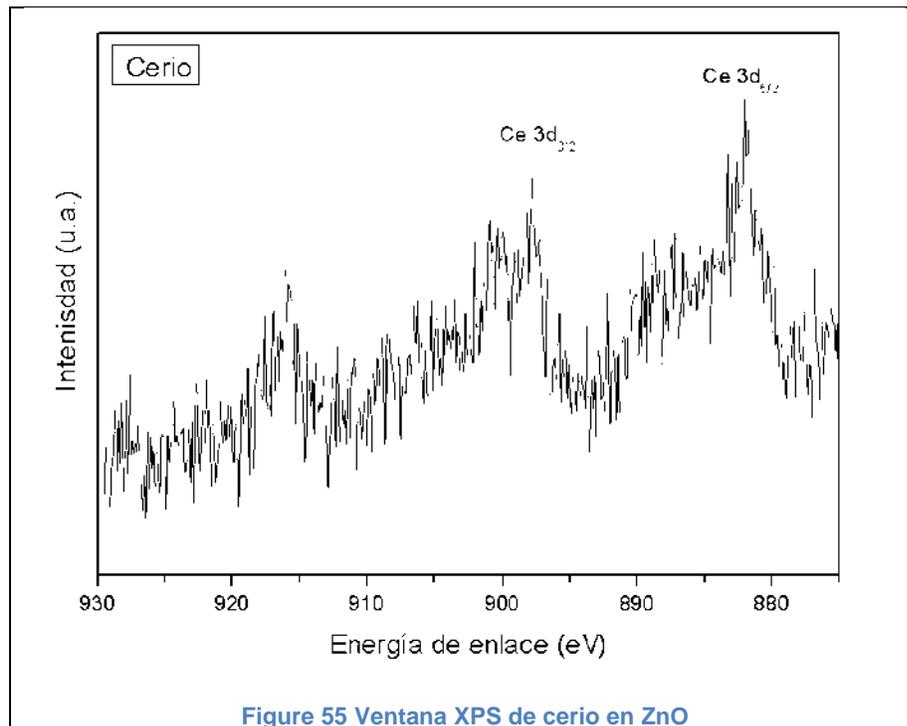
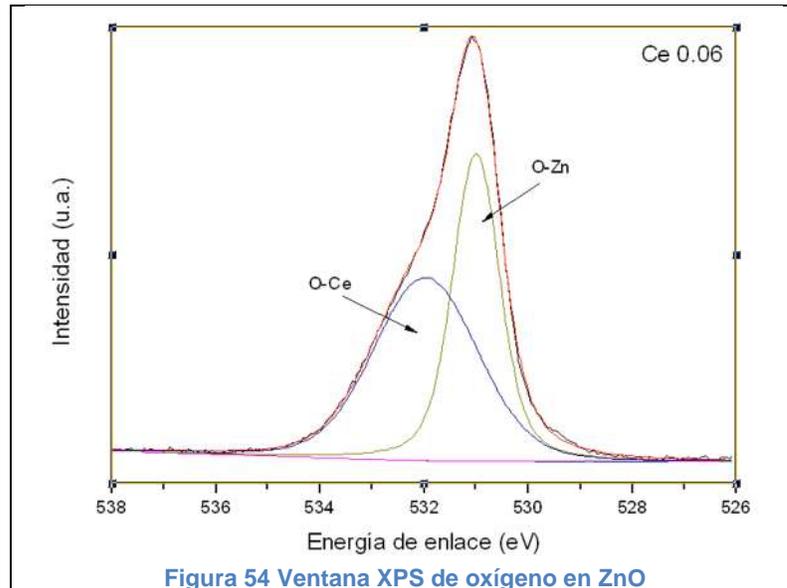
### 7.6.1 ZnO impurificado con Cerio

Los resultados de XPS para ambos sustratos muestran componentes a 530.9 eV que son asociados a enlaces Zn-O en la película. Así mismo, están presentes compuestos en la región de alta energía localizados en 1023.08 y 1046.08 eV, concernientes a Zn  $2p_{3/2}$  y Zn  $2p_{5/2}$ .



En la región de O 1s (ver figura 55), se observaron distintos componentes asociados al enlace con el oxígeno: un pico a 530.9 eV que se relaciona con enlace O-Zn y otro a 531.9 eV que se relaciona con enlace O-Ce. Un estudio de alta resolución en la muestra, revela energías de enlace del Ce  $3d_{5/2}$  localizadas a 881.9, 897.7 y 915.8 eV (ver figura 56), pertenecientes a iones Ce con estado de oxidación 4+ (Jihui Lang, 2010). Recordando que la incorporación del cerio al material se hizo como Ce 3+, este adquirió su estado más estable como Ce<sup>4+</sup> cuando se encuentra en presencia de

oxígeno. La energía de enlace del Ce 3d5 de este material exhibe un ligero desplazamiento hacia el azul comparado con la localización del pico estándar de XPS (883,8 eV). Este desplazamiento al azul indica que el enlace Ce-O en el ZnO cambia debido a la incorporación en la red del ZnO (Jihui Lang, 2010).



Para los compuestos que fueron soportados en vidrio también encontramos señales a 530.9 eV que son asociadas a enlaces con el oxígeno. De igual manera existen picos pertenecientes al  $Zn^{2+}$ , localizados en 1022.08 y 1045.08 eV asociados a orbitales  $2p_{3/2}$  y  $2p_{5/2}$  respectivamente. Las mediciones de XPS realizadas en las muestras con concentraciones de  $x = 0.06$  dieron como resultado concentraciones menores al 1% atómico.

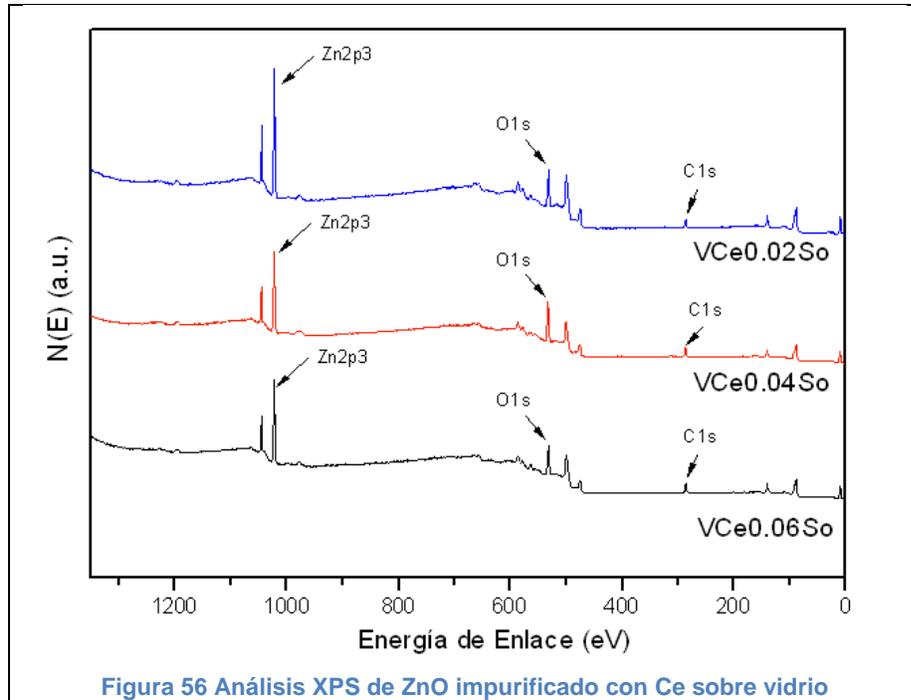


Figura 56 Análisis XPS de ZnO impurificado con Ce sobre vidrio

### 7.6.2 ZnO impurificado con Indio

Los análisis de composición realizados arrojan resultados de energía de enlace a 531.8 eV que se asocian a enlaces O-Zn (del orbital O1s). Además aparecen señales localizadas en 1022.08 eV correspondientes a  $Zn 2p_{5/2}$  y 1045.08 eV a  $Zn 2p_{3/2}$ .

La cuantificación del impurificante para ambos sustratos en  $x=0.06$  se encuentran por debajo del 2% atómico. Los valores de intensidad en el sustrato de silicio son mayores que los del sustrato de vidrio.

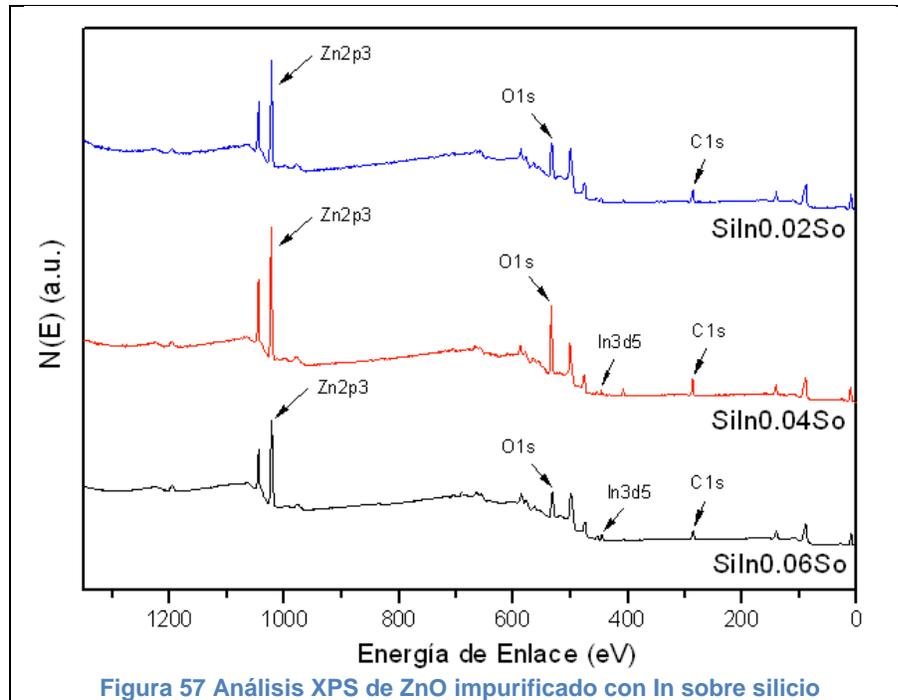


Figura 57 Análisis XPS de ZnO impurificado con In sobre silicio

Con el depósito de vidrio ocurre algo similar al silicio con la señal en 531.8 eV para el orbital O1s. Igualmente se localizan los picos pertenecientes al  $Zn^{2+}$  en 1022.08 y 1045.08 eV.

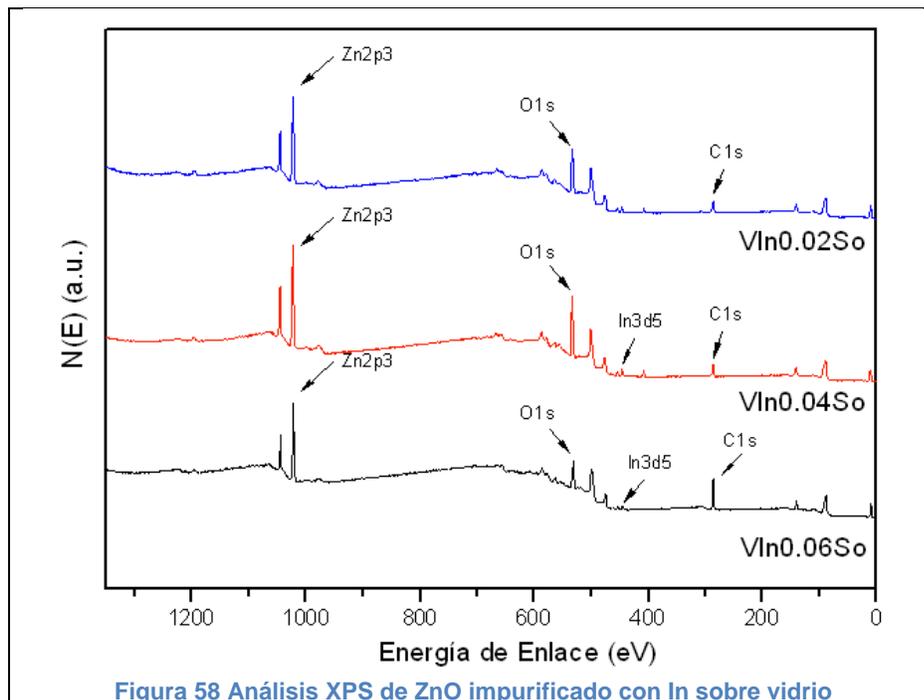
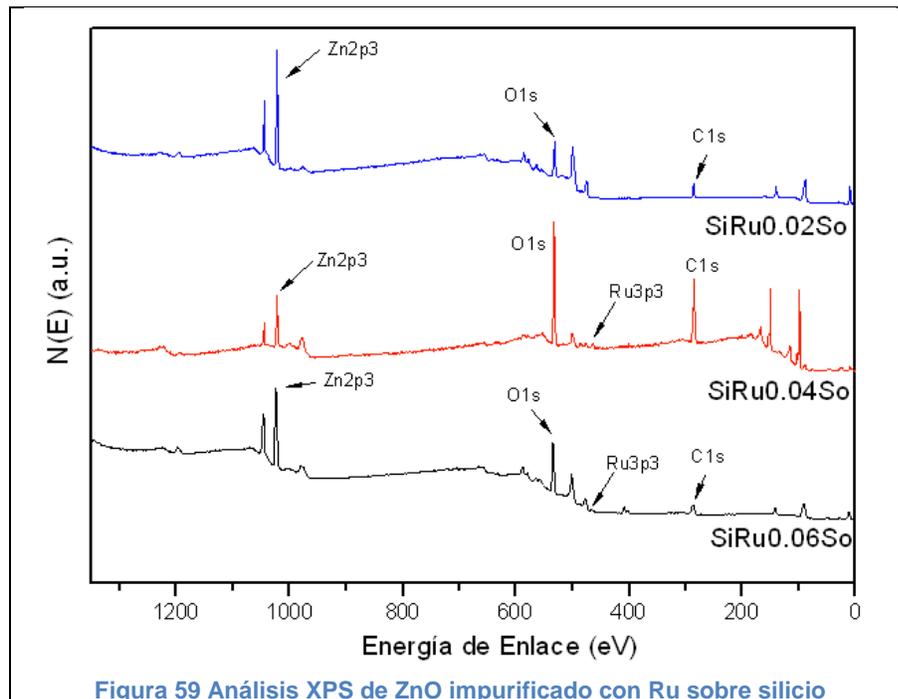


Figura 58 Análisis XPS de ZnO impurificado con In sobre vidrio

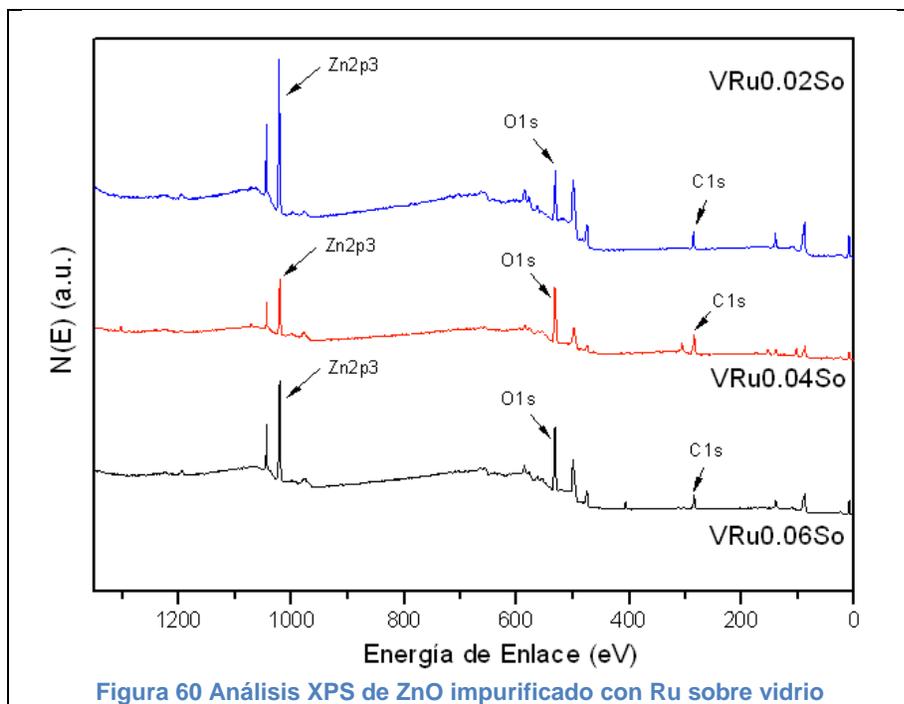
### 7.6.3 ZnO impurificado con Rutenio

El barrido general de XPS para los sustratos de silicio y vidrio impurificados con Ru muestran la presencia de dos picos localizados en 1023.08 y 1046.08 eV los cuales son asignados a Zn 2p<sub>5/2</sub> y Zn 2p<sub>3/2</sub> respectivamente. Otra energía de enlace presente es la señal en 532.08 eV, perteneciente al orbital O1s.

El análisis de composición revela un contenido de Ru<sup>3+</sup> para valores de x=0.06 menor al 4% atómico.



En las estructuras sobre vidrio la señal del impurificante fue de menor intensidad que las del sustrato de silicio. Esto se ve reflejado en el contenido de Rutenio para este sustrato que está por debajo del 1.5% atómico.



---

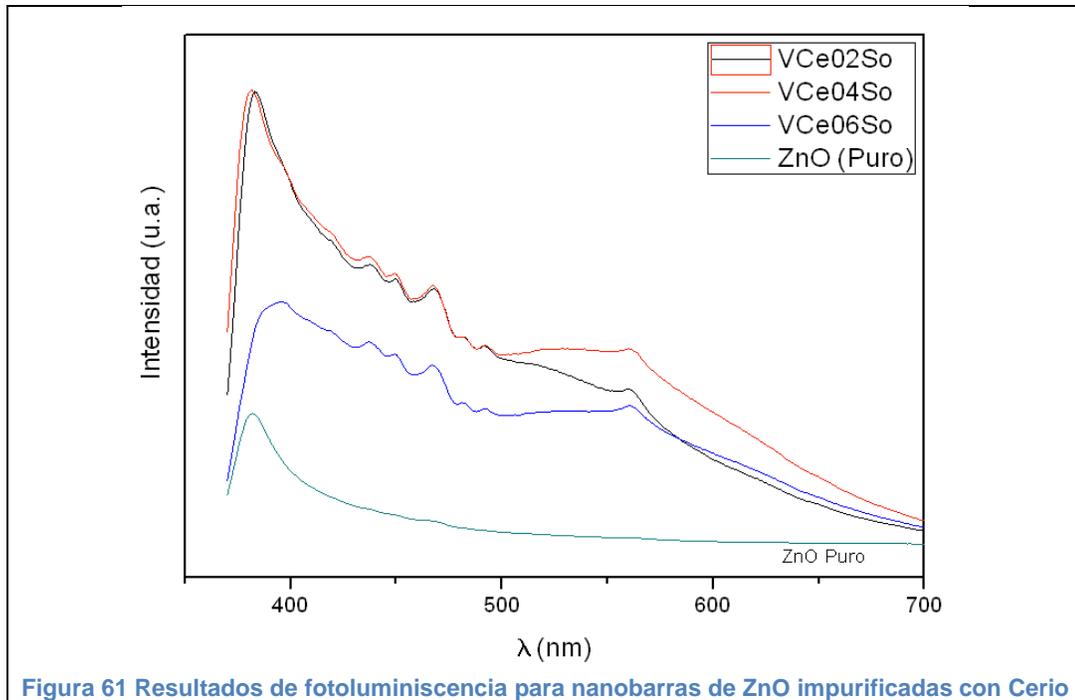
## 7.7 Resultados de Fotoluminiscencia

A continuación se presentan los resultados de los análisis de fotoluminiscencia practicados a aquellos depósitos que mostraron las mejores características de homogeneidad y de crecimiento. El método de crecimiento solvotérmico fue el que arrojó las mejores características.

### 7.7.1 Impurificación con Cerio

Los resultados de fotoluminiscencia para el material puro tienen una banda, centrada en la región de UV a 382 nm. Cuando se adiciona el cerio aparecen tres bandas de emisión: una cercana al UV alrededor de 382 nm, la segunda hacia el verde en 467, la tercera se ubica en 560nm. Comparando la emisión en la región del UV del material puro con el material impurificado existen ligeros desplazamientos que van de 1 a 14 nm. Estos desplazamientos pueden ser atribuidos a la incorporación de Ce en la red de ZnO, junto con el ensanchamiento de la banda de emisión en verde (S. Muthu Kumaran, 2012).

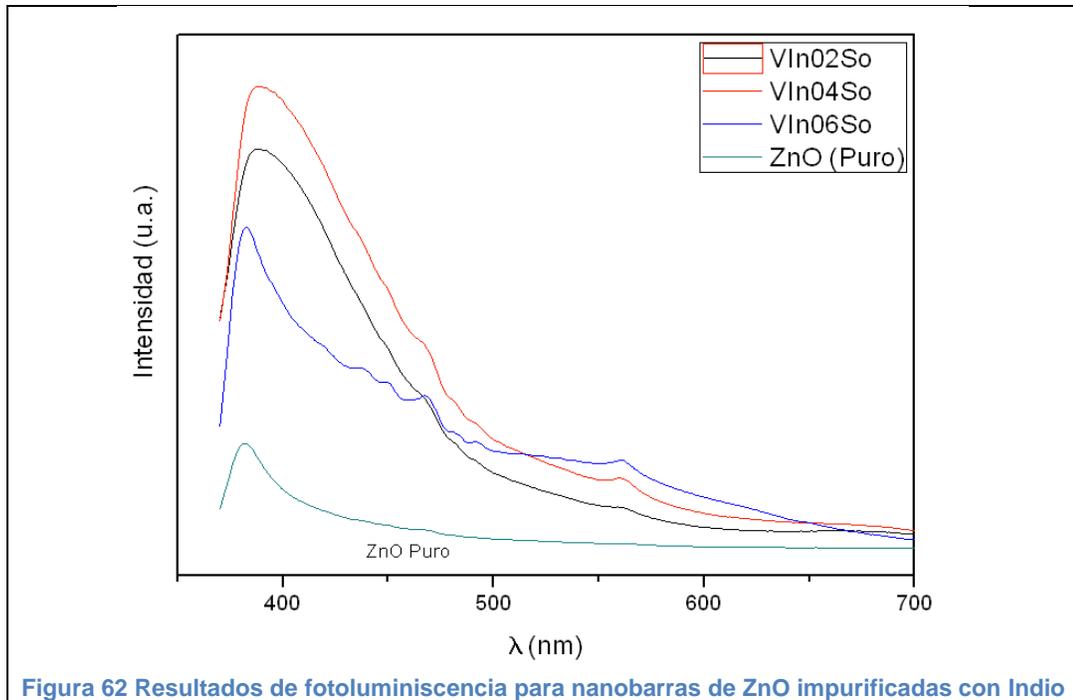
Las tres concentraciones de impurificación empleadas muestran una mayor intensidad que el material puro. Si se establece una comparación entre ellas se observa que la intensidad presenta el orden:  $Zn_{0.96}Ce_{0.04}O > Zn_{0.98}Ce_{0.02}O > Zn_{0.94}Ce_{0.06}O$ . Donde el comportamiento de compuesto con  $x=0.04$  y  $x=0.02$  es muy similar en el intervalo de 382nm hasta 500nm, después de los 500nm las gráficas se separan quedando notoriamente por debajo la concentración de 0.02 de cerio. Esto podría ser un indicio de que existe una concentración óptima de impurificación donde se localiza un máximo para la intensidad fotoluminiscente.



### 7.7.2 Impurificación con Indio

Como mencionamos anteriormente el material puro tienen una banda, centrada en la región de UV (382 nm). Las emisiones con la impurificación de In ahora presentan dos bandas: una cercana al UV centrada en 385 nm, la segunda hacia el verde 561nm. Al comparar las tres concentraciones de impurificación con el material puro en la región de UV tenemos un desplazamiento de 7 nm. La incorporación del In en la red de ZnO tiene mayores efectos en la región del verde-amarillo alrededor de 560 nm que en la cercana al UV (382 nm) (R. Garcia, 2011). Los desplazamientos del ZnO impurificado con In son de menor magnitud que los que se tuvieron con la impurificación de Ce.

Las tres concentraciones de impurificación muestran una intensidad mayor que la del material puro. La comparación de intensidades en la región del UV para las tres concentraciones de impurificación muestran un comportamiento donde la concentración de  $x=0.04$  es la mayor, seguida de  $x=0.02$  y al final la impurificación  $x=0.06$ .



La concentración de indio en  $x=0.06$  exhibe un comportamiento diferente a las otras dos. Después de 500nm supera a las otras dos concentraciones en intensidad pero sufre una caída a partir de 650nm quedando por debajo de todas de nuevo.

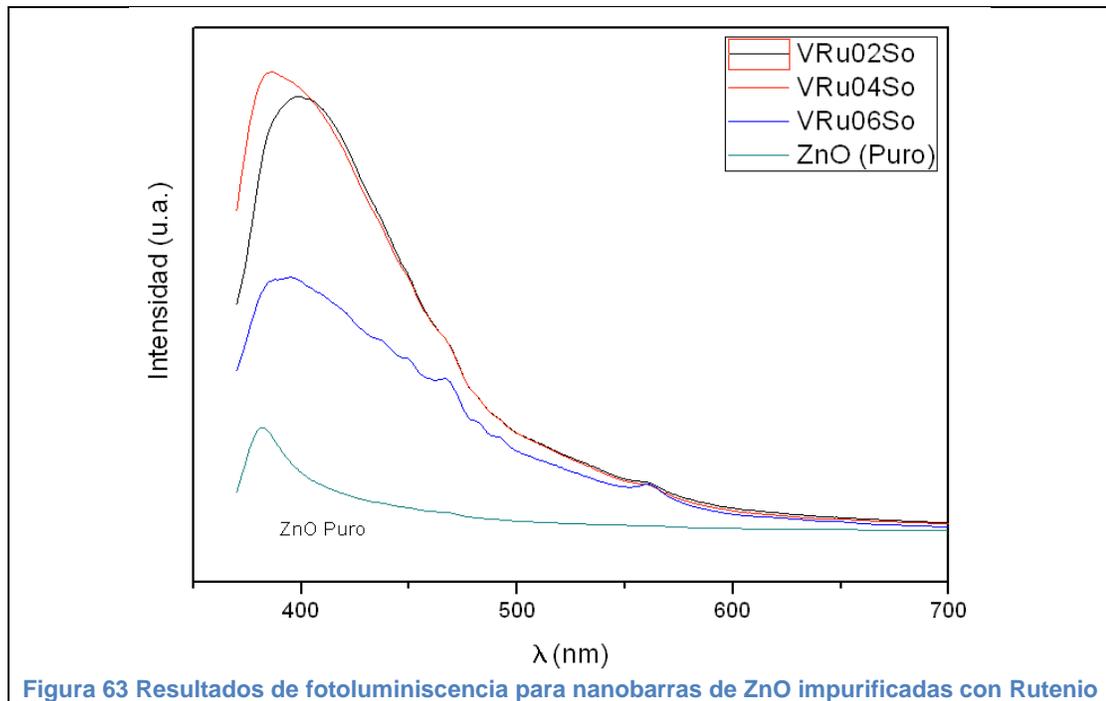
### 7.7.3 Impurificación con Rutenio

En esta impurificación las bandas que aparecen solamente son dos: la primera está cercana al UV aproximadamente en 386nm, la segunda hacia el verde en aproximadamente 762nm. Estableciendo una comparación de las muestras en la región del UV con respecto al material puro, encontramos un desfaseamiento en la posición del banda de emisión, que van de 4nm hasta 17nm y se presume que estos desplazamientos ocurren por la incorporación del impurificante a la estructura de la wurzita.

Las intensidades de fotoluminiscencia del material impurificado son mayores que el material puro. Un análisis a lo largo del espectro obtenido, podemos encontrar que la concentración  $Zn_{0.96}Ru_{0.04}O$  es la más intensa. La impurificación con menor intensidad

---

es  $Zn_{0.94}Ru_{0.06}O$ . En el intervalo que va de 550 a 700nm las gráficas del material impurificado tienen prácticamente el mismo comportamiento.



---

## 8. CONCLUSIONES

### 8.1 Discusión de resultados.

Los mejores crecimientos de nanobarras se dieron empleando el método de síntesis solvotérmico, mediante el cual se crecieron nanoestructuras en los tres sistemas de impurificación. A diferencia del método hidrotérmico, para el que únicamente se obtuvieron nanobarras en el sistema impurificado con Ce.

Para el método de síntesis solvotérmico los mayores desarrollos se dieron en la impurificación con cerio, donde se obtuvieron estructuras con crecimientos aproximados a 650nm de longitud con diámetros menores a 120nm. El siguiente sistema con mejor crecimiento de nanobarras le corresponde a la impurificación efectuada con In, con longitudes cercanas a los 760nm y con diámetros alrededor de los 160nm. Para este sistema en particular se encontraron residuos de algunos precursores de la solución inicial. Lo cual podría deberse, a que se requiera un mayor tiempo en la etapa de síntesis. Finalmente para el Zn-Ru se observó que se crecieron barras epitaxiales con longitudes inferiores a 160nm, ocurriendo esto en la impurificación correspondiente a  $x=0.02$ . En la concentración  $x=0.04$  y  $x=0.06$  no hay nanobarras verticales, en su lugar existen estructuras con crecimientos en forma de dendritas. Lo cual indica que probablemente faltó tiempo de síntesis para promover su crecimiento.

De forma general se obtuvieron mejores crecimientos en el vidrio, en el cual las nanoestructuras son más cristalinas de acuerdo al comportamiento observado en los difractogramas obtenidos, mostrando señales más intensas y agudas en comparación a los depósitos crecidos sobre silicio. Esto se puede atribuir a desacoples reticulares que hay entre el monocristal de Silicio (111) y la estructura hexagonal de la nanobarra. De los tres sistemas de impurificación, aquel que promovió el mejor crecimiento de estructuras cristalinas epitaxiales fue el perteneciente al Ce.

Todos los sistemas impurificados muestran mayores valores de intensidad de fotoluminiscencia que el material puro, alcanzando resultados hasta cuatro veces más que el ZnO sin impurificar. Los sistemas con impurificación con In y Ru son los más intensos con comportamientos muy similares entre ellos teniendo un 28% más que el de

---

Ce. De manera global la concentración  $x=0.04$  de impurificación ( $Zn_{[1-x]} M_x O$ ,  $x=0.04$ ) tiene las mayores intensidades en los espectros de fotoluminiscencia, seguidas con valores muy cercanos la composición de  $x=0.06$ .

Un comportamiento común en los resultados obtenidos en Espectroscopía Fotoelectrónica se observa en la medición de la concentración del material impurificante, donde la concentración  $x=0.06$  ( $Zn_{[1-x]} M_x O$ ) fue lo suficientemente intensa para hacer los cálculos de porcentaje atómico. Las concentraciones debajo de  $Zn_{0.94} M_{0.06} O$ , exhibieron intensidades pequeñas en tal grado que su señal se confunde con el ruido del equipo. De esta manera, no permite realizar un cálculo correcto de concentraciones. Asimismo, para el método de síntesis solvotérmico en ambos sustratos de crecimiento usados, el comportamiento de las deconvoluciones hechas en el pico de oxígeno exponen dos tipos de enlace: uno asociado a oxígeno con zinc y otro enlace atribuido a oxígeno unido al impurificante (Ce, In y Ru).

La práctica nos ha demostrado que la técnica de ALD produce películas de alta calidad. Esto puede estar relacionado con el hecho de que su síntesis está dividida en etapas, las cuales permiten tener el tiempo suficiente para alcanzar las mejores condiciones de reacción. ALD presenta una gama relativamente amplia de temperaturas de síntesis, haciendo posible depositar estructuras de múltiples capas de una manera continua con condiciones diferentes, siendo esta una ventaja ante otras técnicas de crecimiento.

Aún quedan áreas de oportunidad por mejorar en este trabajo, siendo una el encontrar las mejores condiciones de crecimiento de nanobarras epitaxiales en cada sistema de impurificación (presión, temperatura, concentración). Igualmente, descubrir el sustrato que favorezca el crecimiento de las estructuras hexagonales epitaxiales. De igual modo cambiar el elemento de impurificación buscando que promocióne las propiedades del material.

## **8.2 CONCLUSIONES**

Es posible fabricar estructuras nanométricas crecidas epitaxialmente a través del método híbrido ALD – Hidrotérmico/Solvotérmico con el cual se obtuvieron estructuras hexagonales tipo wurtzita con buena calidad cristalina.

---

Las estructuras que muestran las mejores cualidades con respecto al crecimiento fueron aquellas crecidas sobre sustratos de vidrio en comparación con estructuras crecidas sobre sustratos de silicio (111); lo cual podría ser debido a desacoples reticulares. El uso de Ce como material impurificante genera las mejores nanobarras hexagonales epitaxiales, junto con un recubrimiento homogéneo de la superficie.

Se observa que la incorporación de Ce, In y Ru como elementos impurificantes tuvo un efecto positivo en las propiedades fotoluminiscentes, aumentando significativamente las emisiones cercanas al UV, cuando se comparan estos con el material puro de ZnO. Existe una tendencia marcada en la concentración 0.04 de impurificación donde se exponen los mejores valores de intensidad de fotoluminiscencia, observable en los tres metales empleados, lo que podría implicar que hay un valor óptimo de impurificación.

Por otro lado a pesar que la impurificación con Ce tiene las mejores nanobarras no son estas las de mayor intensidad fotoluminiscente, mostrando mejores valores aquellas que contienen In o Ru. Los mejores resultados en emisiones fotoluminiscentes se obtuvieron con el impurificante Ru, superando al sistema de In aproximadamente en 1.3% y al sistema con Ce en un valor cercano con un 22%.

En base a los resultados hasta aquí expuestos, es posible concluir que un método híbrido que combine las técnicas de depósito atómico en capas y los métodos hidrotérmico o solvotérmico puede dar como resultado películas delgadas  $Zn_{1-x}Ce_xO$  de gran calidad y con características adecuadas como material fotoluminiscente. Una posibilidad no explorada en este trabajo es que estos sistemas podrían ser empleados como sensores de gases dado que el ZnO es un material que se reporta con estas cualidades.

---

## Bibliografía

- X. M. Teng, H. T. (2006). Photoluminescence of ZnO thin films on Si substrate with and without ITO buffer layer. *JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS* .
- Ye Sun, D. J. (2006). Mechanism of ZnO nanotube growth by hydrothermal methods on ZnO films-coated Si. *J. Phys. Chem.* , 15186-15192.
- V. H. Romero, E. d.-C. (noviembre de 2010). Brilliant blue, Green and orange-red emission band on Tm<sup>+3</sup>, Tb<sup>+3</sup> y Eu<sup>+3</sup> doped ZrO<sub>2</sub> nanocrystals. *JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS* , 1-8.
- Abhilash Sugunan, H. C. (2006). Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* , 39 (1), 49-56.
- Aleksandra B. Djuricic, W. C. (septiembre de 2004). Photoluminescence and Electron Paramagnetic Resonance of ZnO Tetrapod Structures. *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS* , 856-864.
- Chai Chunlin, Y. S. (junio de 2003). Violet/blue photoluminescence from CeO<sub>2</sub> thin film. *CHINESE SCIENCE BULLETIN* , 1198-1200.
- E. M. Shishonok, S. V. (2009). Photoluminescence Investigations of Cubic Boron Nitride Doped with Neodymium during High-Pressure Synthesis. *PHYSICS OF THE SOLID STATE* , 1828-1835.
- D. Ramírez-Vinasco, L. P.-L. (mayo de 2009). Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O thin Films. *SCIENTIA ET TECHNICA* , 273-278.
- Dezelah, C. L. (2012). Atomic Layer Deposition. *Science Business Media B.V.* , 1-25.
- Feng Shi, C. X. (febrero de 2011). Effect of ammoniating temperature on microstructure of one-dimensional GaN nanorods with Tb intermedial layer. *J Mater Sci* , 1366-1371.
- Francisco Solis-Pomar, E. M.-T. (2011). Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films. *Nanoscale Research Letters* .

---

Guiquan Pan, M. E. (1998). Room-Temperature Synthesis of GaN Nanopowder. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* , 2287-2294.

G. Kenanakis, M. A. (mayo de 2007). Photoluminescence of ZnO nanostructures grown by the aqueous chemical growth technique. *SUPERLATTICE AND MICROSTRUCTURES* , 473-478.

Ilan Shalish, H. T. (2004). Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires. *PHYSICAL REVIEW* , 245401-1, 245401-4.

H. Y. Yang, S. F. (junio de 2010). Random lasing action of randomly assembled ZnO Nanowires with MgO coating. *OPTICS EXPRESS* , 13647-13654.

J. A. Perez-Taborda, J. L.-R. (septiembre de 2008). Zinc oxide nanostructured thin films. *SCIENTIA ET TECHNICA Año XIV* , 416-421.

Jaime Andrés Pérez Taborda, J. L. (2008). Zinc oxide nanostructured thin films. *Scientia et Technica Año XIV* , 416-421.

Jihui Lang, Q. H. (2010). Fabrication and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods. *Applied Physics* , 107 (7).

Joachim Piprek, S. L. (2011). Electron leakage effects on GaN-based light-emitting diodes. *Science Business Media* , 89-90.

Kyoung-Kook Kim, J.-H. S.-J.-K. (2001). Photoluminescence and heteroepitaxy of ZnO on sapphire substrate (0001) grown by rf magnetron sputtering. *J. VAC. SCI. TECHNOL.* , 2864-2868.

Lionel Vayssieres, K. K.-E. (2001). Three-Dimensional Array of Highly Oriented Crystalline ZnO Microtubes. *Chemistry of Materials* , 13, 4395–4398.

M. A. Vergés, A. M. (1990). Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions. *Journal of the Chemical Society* , 86, 959-963.

M. F. Meléndez, K. H.-D.-P.-T.-Y. (octubre de 2011). Grow Aligned ZnO Nanorods on Transparent Electrodes by Hybrid Methods. *J MATER SCI* , 2025-2032.

---

Michael N.R. Ashfold, R. P.-A. (2007). The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Thin Solid Films* , 515 (24), 8679–8683.

Mikko Ritala, M. L. (2002). *Deposition and Processing of Thin Films*. Finland: Academic Press.

Mingzai Wu, L. Y. (2004). Preparation and Photoluminescence of Ordered ZnO Nanowire Arrays. *J. MATER. SCI. THECNOL.* , 20, 11-13.

Ming Wang, L. Z. (2009). The influence of orientation on the photoluminescence behavior of ZnO thin films obtained by chemical solution deposition. *MATERIALS LETTER* , 301-303.

Petra Lommens, P. F.-T. (2007). Photoluminescence properties of Co<sup>+2</sup>doped ZnO nanocrystals. *JOURNAL OF LUMINESCENCE* , 245-250.

Pijus Kanti Samanta, S. K. (noviembre de 2009). Green Photoluminescence from Chemically Synthesized Zinc Oxide Nanostructures. *INTERNATIONAL JOURNAL OF MATERIALS SCIENCES.* , 239-242.

Sunandan Baruah, J. D. (2009). Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Sci. Technol. Adv. Mater.* , 1-17.

S. A. Studenikin, M. C.-W. (2000). Band-edge photoluminescence in polycrystalline ZnO films at 1.7 K. *JOURNAL OF LUMINESCENCE* , 223-232.

S. Muthu Kumaran, R. G. (2012). Structural, optical and photoluminescence properties of Zn<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O (x=0.05 and 0.1) nanoparticles by sol-gel method annealed under Ar atmosphere. *J Sol-Gel Sci Technol* , 193-200.

S. Parshina, O. A. (2011). Photoluminescence Properties of Thin Nitrogen and Phosphorus-Doped ZnO Films Fabricated Using Pulsed Laser Deposition. *LASER PHYSICS* , 790-795.

Seung Chul Lyu, Y. Z.-J.-W.-K. (2003). Low temperature growth and photoluminescence of well-aligned zinc oxide nanowires. *CHEMICAL PHYSICS LETTER* , 134-138.

---

Se Hun Park, S. E. (marzo de 2009). Photoluminescence Characterization of Al-doped ZnO films Deposited by Using DC Sputtering. *JOURNAL OF THE KOREAN PHYSICAL SOCIETY* , 1344-1347.

Rut Diamant. (1998). *Depósito de capas delgadas por ablación con laser pulsado*.

R. Garcia, R. N.-G.-M.-F. (abril de 2011). Syntesis and characterization of In-doped ZnO nano-powder produced by combustion synthesis. *REVISTA MEXICANA DE FISICA* , 10-12.

R. Rangel, L. C.-C. (2011). Cex-1MxO2, {M=Ru, In} Solid solution as novel gas sensor for NO2 detection.

R. Rangel, L. C.-C.-P. (2011). Ce1-xMxO2 {M=Ru, In} Solido Solutions as novel gas sensors for CO detection. *J. Nanoresearch* , 14, 137-145.

R. Rangel, L. C.-C.-P. (2011). Structural and transport propierties study of nanostructured CeO2, Ce1-xRuxO2 and Ce1-xInxO2 thin films.

R. Rangel, P. B. (2011). Novel [Ce1-xLaxO2, La2-ySeyO3]/Bi2Mo0.9W0.01O6 catalyts for CO2 oxidation at low temperature. *Catalysis Science and Technology* .

Rafael Garcia, G. A. (abril de 2006). Structure and luminescence of nanocrystalline gallium nitride syntesized by novel polymer pyrolysis route. *OPTICAL MATERIALS* , 19-23.

Roberto López, T. D. (junio de 2011). Propiedades fotoluminiscentes de películas ZnO: A-SiOx obtenidas por la técnica CVD asistido por filamento caliente. *REVISTA LATINOAMERICANA DE METALURGIA Y MATERIALES* , 0255-0258.

Rodolfo Zanela, .. (2012). Metodologias para la sintesis de nanoperticula controlando forma y tamaño. *Mundo Nano* , 5 no.1.

Roger Nix, .. (2000). *An Introduction to Surface Chemistry*. London.

---

T. Prutskij, P. D.-A. (junio de 2013). Estudio de la fotoluminiscencia de películas de InGaP crecidas sobre sustratos de GaAs por el método de epitaxia de fase líquida. *REVISTA MEXICANA DE FISICA* , 224-230.

Tamar Andelman, Y. G. (junio de 2005). Morphological Control and Photoluminescence of Zinc Oxide Nanocrystals. *J. PHYS. CHEM.* , 14314-14318.

Trilochan Sahoo, L.-W. J.-W.-S.-H. (2010). Photoluminiscnce propieties of ZnO thin films grow by using the Hydrothermal Technique. *JOURNAL OF THE KOREAN PHYSICAL SOCIETY* , 56 (3), 809-812.

## ÁPENDICE A

### Cálculo de cantidad de precursores e impurificantes para las nanobarras de ZnO

In

| Cálculos para 0.1 M y 20 ml de solución ZnO puro   |  | Pesos Moleculares (g/mol)  |  |
|--|--|--|--|
| Reacción: $Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O + (CH_2)_6N_4 \rightarrow ZnO$<br>volumen = 0.02<br>Molaridad = 0.1<br>$g Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O = M \cdot PM \cdot L = 0.5948$<br>$g (CH_2)_6N_4 = M \cdot PM \cdot L = 0.2800$<br>$g ZnO = 0.162816$   |  | PM ZnO = 81.408<br>PM $Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O = 297.411$<br>PM $(CH_2)_6N_4 = 140$<br>PM $In(C_2H_3O_2)_3 = 291.914$<br>PM $Zn_{0.98}In_{0.02}O = 82.3972$<br>PM $Zn_{0.96}In_{0.04}O = 83.3852$<br>PM $Zn_{0.94}In_{0.06}O = 84.3735$   |  |
| <b>Cálculos para ZnO impurificado con In (0.02)</b><br>Reacción: $0.98 Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O + 0.02 In(C_2H_3O_2)_3 \rightarrow Zn_{0.98}In_{0.02}O$<br>Base de cálculo: 0.162816 (gramos de $Zn_{0.98}In_{0.02}O$ )<br>$g Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O = 0.5759$<br>$g In(C_2H_3O_2)_3 = 0.0115$<br>Para la hexamina: Vol. necesario = 0.0194<br>$g (CH_2)_6N_4 = M \cdot PM \cdot L = 0.2711$ |  | <b>Cálculos para ZnO impurificado con In (0.04)</b><br>Reacción: $0.96 Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O + 0.04 In(C_2H_3O_2)_3 \rightarrow Zn_{0.96}In_{0.04}O$<br>Base de cálculo: 0.162816 (gramos de $Zn_{0.96}In_{0.04}O$ )<br>$g Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O = 0.5575$<br>$g In(C_2H_3O_2)_3 = 0.0228$<br>Para la hexamina: Vol. necesario = 0.0187<br>$g (CH_2)_6N_4 = M \cdot PM \cdot L = 0.2624$ |  |
| <b>Cálculos para ZnO impurificado con In (0.06)</b><br>Reacción: $0.94 Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O + 0.06 In(C_2H_3O_2)_3 \rightarrow Zn_{0.94}In_{0.06}O$<br>Base de cálculo: 0.162816 (gramos de $Zn_{0.94}In_{0.06}O$ )<br>$g Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O = 0.5395$<br>$g In(C_2H_3O_2)_3 = 0.0338$<br>Para la hexamina: Vol. necesario = 0.0181<br>$g (CH_2)_6N_4 = M \cdot PM \cdot L = 0.2539$ |  |  |  |

Ce

| Cálculos para 0.1 M y 20 ml de solución ZnO puro   |  | Pesos Moleculares (g/mol)  |  |
|--|--|--|--|
| Reacción: $Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O + (CH_2)_6N_4 \rightarrow ZnO$<br>volumen = 0.02<br>Molaridad = 0.1<br>$g Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O = M \cdot PM \cdot L = 0.5948$<br>$g (CH_2)_6N_4 = M \cdot PM \cdot L = 0.2800$<br>$g ZnO = 0.162816$   |  | PM ZnO = 81.408<br>PM $Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O = 297.411$<br>PM $(CH_2)_6N_4 = 140$<br>PM $Ce(CH_3CO_2)_3 = 311.1796$<br>PM $Zn_{0.98}Ce_{0.02}O = 82.903$<br>PM $Zn_{0.96}Ce_{0.04}O = 84.3971$<br>PM $Zn_{0.94}Ce_{0.06}O = 85.8914$  |  |
| <b>Cálculos para ZnO impurificado con Ce (0.02)</b><br>Reacción: $0.98 Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O + 0.02 Ce(CH_3CO_2)_3 \rightarrow Zn_{0.98}Ce_{0.02}O$<br>Base de cálculo: 0.162816 (gramos de $Zn_{0.98}Ce_{0.02}O$ )<br>$g Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O = 0.5724$<br>$g Ce(CH_3CO_2)_3 = 0.0122$<br>Para la hexamina: Vol. necesario = 0.0192<br>$g (CH_2)_6N_4 = M \cdot PM \cdot L = 0.2695$ |  | <b>Cálculos para ZnO impurificado con Ce (0.04)</b><br>Reacción: $0.96 Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O + 0.04 Ce(CH_3CO_2)_3 \rightarrow Zn_{0.96}Ce_{0.04}O$<br>Base de cálculo: 0.162816 (gramos de $Zn_{0.96}Ce_{0.04}O$ )<br>$g Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O = 0.5508$<br>$g Ce(CH_3CO_2)_3 = 0.0240$<br>Para la hexamina: Vol. necesario = 0.0185<br>$g (CH_2)_6N_4 = M \cdot PM \cdot L = 0.2593$ |  |
| <b>Cálculos para ZnO impurificado con Ce (0.06)</b><br>Reacción: $0.94 Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O + 0.06 Ce(CH_3CO_2)_3 \rightarrow Zn_{0.94}Ce_{0.06}O$<br>Base de cálculo: 0.162816 (gramos de $Zn_{0.94}Ce_{0.06}O$ )<br>$g Ni_2O_3 \cdot Zn + 6H_2O = 0.5299$<br>$g Ce(CH_3CO_2)_3 = 0.0354$<br>Para la hexamina: Vol. necesario = 0.0178<br>$g (CH_2)_6N_4 = M \cdot PM \cdot L = 0.2495$ |  |  |  |

# Ru

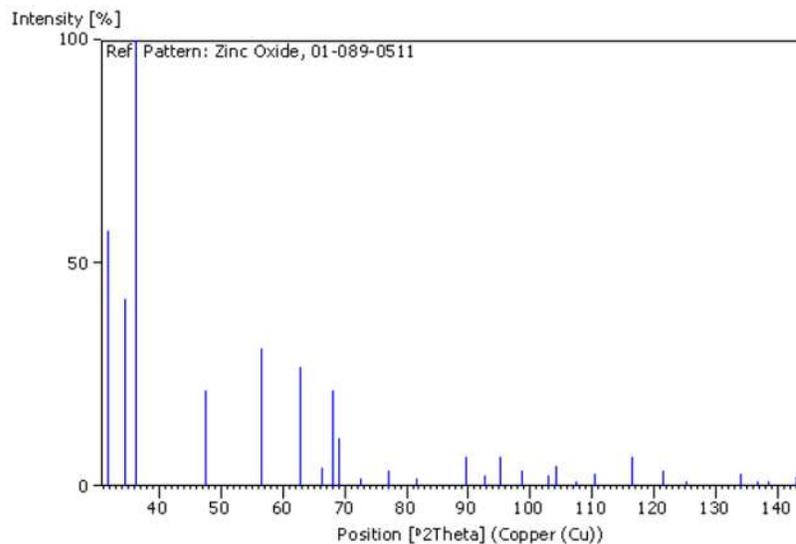
| Cálculos para 0.1 M y 20 ml de solución ZnO puro   |  | Pesos Moleculares (g/mol)  |  |
|--|--|--|--|
| Reacción: $N_2O_4Zn+6H_2O+(CH_2)_6N_4 \rightarrow ZnO$<br>volumen = 0.02<br>Molaridad = 0.1<br>g $N_2O_4Zn+6H_2O = M \cdot PM \cdot L = 0.5948$<br>g $(CH_2)_6N_4 = M \cdot PM \cdot L = 0.2800$<br>g ZnO = 0.162816   |  | PM ZnO = 81.408<br>PM $N_2O_4Zn+6H_2O = 297.411$<br>PM $(CH_2)_6N_4 = 140$<br>PM $Ru_3(CO)_{12} = 639.402$<br>PM $Zn_{0.98}Ru_{0.02}O = 82.1221$<br>PM $Zn_{0.96}Ru_{0.04}O = 82.8353$<br>PM $Zn_{0.94}Ru_{0.06}O = 83.5477$   |  |
| <b>Cálculos para ZnO impurificado con Ru (0.02)</b><br>Reacción: $3 \cdot 0.98 N_2O_4Zn+6H_2O + 0.02 Ru_3(CO)_{12} \rightarrow 3 Zn_{0.98}Ru_{0.02}O$<br>Base de cálculo: 0.162816 (gramos de $Zn_{0.98}Ru_{0.02}O$ )<br>g $N_2O_4Zn+6H_2O = 0.5779$<br>g $Ru_3(CO)_{12} = 0.0085$<br>Para la hexamina: Vol. necesario = 0.0194<br>g $(CH_2)_6N_4 = M \cdot PM \cdot L = 0.2720$ |  | <b>Cálculos para ZnO impurificado con Ru (0.04)</b><br>Reacción: $3 \cdot 0.96 N_2O_4Zn+6H_2O + 0.04 Ru_3(CO)_{12} \rightarrow 3 Zn_{0.96}Ru_{0.04}O$<br>Base de cálculo: 0.162816 (gramos de $Zn_{0.96}Ru_{0.04}O$ )<br>g $N_2O_4Zn+6H_2O = 0.5612$<br>g $Ru_3(CO)_{12} = 0.0168$<br>Para la hexamina: Vol. necesario = 0.0189<br>g $(CH_2)_6N_4 = M \cdot PM \cdot L = 0.2642$ |  |
| <b>Cálculos para ZnO impurificado con Ru (0.06)</b><br>Reacción: $3 \cdot 0.94 N_2O_4Zn+6H_2O + 0.06 Ru_3(CO)_{12} \rightarrow 3 Zn_{0.94}Ru_{0.06}O$<br>Base de cálculo: 0.162816 (gramos de $Zn_{0.94}Ru_{0.06}O$ )<br>g $N_2O_4Zn+6H_2O = 0.5448$<br>g $Ru_3(CO)_{12} = 0.0249$<br>Para la hexamina: Vol. necesario = 0.0183<br>g $(CH_2)_6N_4 = M \cdot PM \cdot L = 0.2565$ |  |  |  |

## ÁPENDICE B

### ZnO

#### Peak list

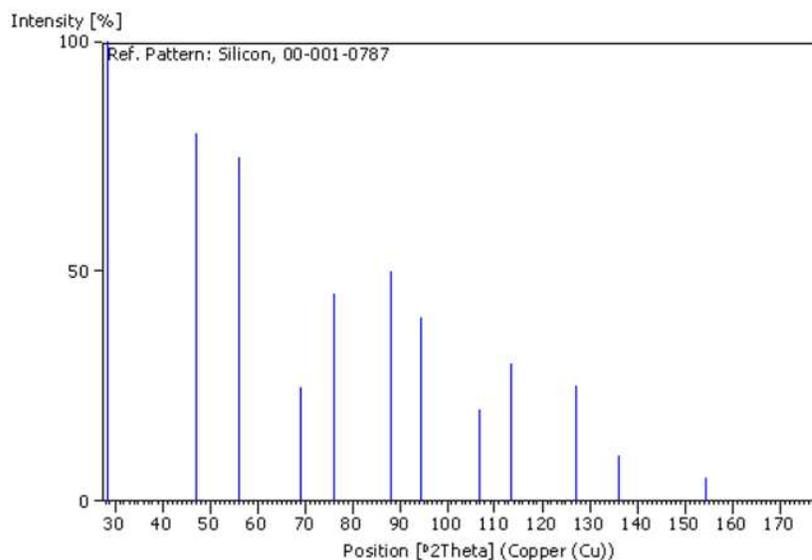
| No. | h | k | l | d [Å]   | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1   | 1 | 0 | 0 | 2.81370 | 31.777      | 57.4  |
| 2   | 0 | 0 | 2 | 2.60260 | 34.432      | 41.8  |
| 3   | 1 | 0 | 1 | 2.47520 | 36.264      | 100.0 |
| 4   | 1 | 0 | 2 | 1.91060 | 47.553      | 21.3  |
| 5   | 1 | 1 | 0 | 1.62450 | 56.612      | 30.5  |
| 6   | 1 | 0 | 3 | 1.47680 | 62.879      | 26.4  |
| 7   | 2 | 0 | 0 | 1.40690 | 66.394      | 4.0   |
| 8   | 1 | 1 | 2 | 1.37810 | 67.968      | 21.6  |
| 9   | 2 | 0 | 1 | 1.35810 | 69.109      | 10.6  |
| 10  | 0 | 0 | 4 | 1.30130 | 72.591      | 1.7   |
| 11  | 2 | 0 | 2 | 1.23760 | 76.985      | 3.3   |
| 12  | 1 | 0 | 4 | 1.18110 | 81.414      | 1.6   |
| 13  | 2 | 0 | 3 | 1.09280 | 89.641      | 6.5   |
| 14  | 2 | 1 | 0 | 1.06350 | 92.822      | 2.2   |
| 15  | 2 | 1 | 1 | 1.04200 | 95.335      | 6.5   |
| 16  | 1 | 1 | 4 | 1.01560 | 98.659      | 3.4   |
| 17  | 2 | 1 | 2 | 0.98450 | 102.967     | 2.4   |
| 18  | 1 | 0 | 5 | 0.97640 | 104.169     | 4.4   |
| 19  | 2 | 0 | 4 | 0.95530 | 107.480     | 0.7   |
| 20  | 3 | 0 | 0 | 0.93790 | 110.431     | 2.7   |
| 21  | 2 | 1 | 3 | 0.90670 | 116.329     | 6.6   |
| 22  | 3 | 0 | 2 | 0.88240 | 121.609     | 3.5   |
| 23  | 0 | 0 | 6 | 0.86750 | 125.234     | 0.5   |
| 24  | 2 | 0 | 5 | 0.83680 | 134.008     | 2.9   |
| 25  | 1 | 0 | 6 | 0.82900 | 136.618     | 0.7   |
| 26  | 2 | 1 | 4 | 0.82350 | 138.585     | 0.9   |
| 27  | 2 | 2 | 0 | 0.81220 | 143.032     | 2.0   |

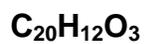


# Si

## Peak list

| No. | h | k | l | d [Å]   | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1   | 1 | 1 | 1 | 3.13000 | 28.494      | 100.0 |
| 2   | 2 | 2 | 0 | 1.93000 | 47.046      | 80.0  |
| 3   | 3 | 1 | 1 | 1.64000 | 56.029      | 75.0  |
| 4   | 4 | 0 | 0 | 1.36000 | 68.999      | 25.0  |
| 5   | 3 | 3 | 1 | 1.25000 | 76.084      | 45.0  |
| 6   | 4 | 2 | 2 | 1.11000 | 87.889      | 50.0  |
| 7   | 5 | 1 | 1 | 1.05000 | 94.381      | 40.0  |
| 8   | 4 | 4 | 0 | 0.96000 | 106.719     | 20.0  |
| 9   | 5 | 3 | 1 | 0.92000 | 113.709     | 30.0  |
| 10  | 6 | 2 | 0 | 0.86000 | 127.196     | 25.0  |
| 11  | 5 | 3 | 3 | 0.83000 | 136.273     | 10.0  |
| 12  | 4 | 4 | 4 | 0.79000 | 154.356     | 5.0   |
| 13  | 7 | 1 | 1 | 0.76000 |             | 10.0  |
| 14  | 6 | 4 | 2 | 0.73000 |             | 20.0  |
| 15  | 7 | 3 | 1 | 0.71000 |             | 15.0  |
| 16  | 8 | 2 | 2 | 0.64000 |             | 5.0   |
| 17  | 7 | 5 | 1 | 0.63000 |             | 5.0   |





**Peak list**

| No. | h | k | l | d [Å]   | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1   | 1 | 1 | 0 | 4.75500 | 18.646      | 100.0 |
| 2   | 1 | 1 | 1 | 4.30050 | 20.637      | 40.0  |
| 3   | 2 | 0 | 0 | 3.83500 | 23.175      | 70.0  |
| 4   | 2 | 1 | 1 | 3.08510 | 28.916      | 20.0  |

