



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



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

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DE
PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC IMPURIFICADO ($Zn_{1-x}M_xO$,
M: Ce, In, Eu) PRODUCIDAS POR 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 para obtener el grado de:**

**DOCTOR EN CIENCIAS
EN
INGENIERIA QUIMICA**

**Asesor:
Dr. Ricardo Ragel Segura**

Morelia, Michoacán

Febrero 2018.

RESUMEN

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOLUMINISCENTES DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC IMPURIFICADO ($Zn_{1-x}M_xO$, M: Ce, In, Eu) PRODUCIDAS POR DEPÓSITO ATÓMICO EN CAPAS

Por

José Luis Cervantes López

Enero del 2018

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. J. Ricardo Rangel Segura

La formación de nanobarras de ZnO impurificadas y verticalmente alineadas que presentan diferentes relaciones de longitud contra diámetro fueron sintetizadas mediante la combinación de dos métodos de síntesis. En primera instancia se utilizó el depósito atómico en capas (ALD), seguido por un proceso hidrotérmico asistido por microondas. La primera etapa se empleó para producir una película texturizada de ZnO, la cual dio lugar a una capa semilla sobre la superficie de un cristal monocristalino de silicio con orientación (100). De esta forma, esta capa texturizada de ZnO con orientación preferencial normal al eje "c" se formó sobre los sustratos a través de la descomposición de dietil zinc (DEZn) a una temperatura de 190°C y una presión de 10 mbar (0.00098 atm). Este proceso proporcionó sitios de nucleación para el crecimiento de nanobarras. Los parámetros de ALD tales como el tiempo de exposición y el número de ciclos de depósito fueron variados para modular la naturaleza cristalográfica de la capa semilla. Posteriormente, el crecimiento vertical alineado de las nanobarras fue producido en las mismas superficies por medio de síntesis solvotérmica utilizando una solución de $Zn(NO_3)_2$ como promotor, mientras que para promover el crecimiento de nanobarras impurificadas, $Zn_{1-x}Ce_xO$, $Zn_{1-x}In_xO$ o $Zn_{1-x}Eu_xO$, sobre los sustratos se emplearon sales de $Eu(NO_3)_3$, $Ce(C_2H_3O_2)_3 \cdot H_2O$ y $In(CH_3COO)_3$. Estas películas fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Ambas

metodologías aquí expuestas demuestran la capacidad de crecimiento de películas delgadas de ZnO y $Zn_{1-x}M_xO$ con alta calidad. El presente trabajo, basado en un método mixto de síntesis, puede ser útil en la optimización de sistemas para el desarrollo de películas con dimensiones precisas de espesor y tamaño. Además, el método aquí expuesto de impurificación permite obtener estructuras que pueden tener aplicación directa en el desarrollo de materiales fotoluminescentes, sensores de gases o catalizadores.

Palabras clave: óxido de zinc, crecimiento preferencial, hidrotérmico, depósito atómico en capas, impurificadas.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF DOPED ZINC OXIDE ($Zn_{1-x}M_xO$) WITH PHOTOLUMINISCENCE PROPERTY, PRODUCED BY METHOD OF ATOMIC LAYER DEPOSITION WITH NEXT HYDROTHERMAL TREATMENT

by

José Luis Cervantes López

January 2018

Supervisor: Dr. J. Ricardo Rangel Segura

Doped and vertically aligned ZnO nanorod arrays with different aspect ratio were synthesized by combining atomic layer deposition (ALD) followed by microwave hydrothermal processing. Firstly the growing of a ZnO textured ALD film, from which a surface containing a seed on glass or silicon single crystals (100) is produced. Thus, a textured ZnO layer with preferential orientation normal to the *c*-axis is formed on substrates through the decomposition, at 190°C and 10 mbar (0.00098 atm) of diethylzinc (DEZn). This process provides nucleation sites for vertical nanorod growth. ALD parameters such as exposure time and number of deposition cycles were varied to modulate the crystallographic nature of the seeded layer. Subsequently the nanorod array growth was produced on the same surfaces through solvothermal synthesis using a solution of $Zn(NO_3)_2$ as promoter. Doped ZnO nanorods (ZnO-NRs) growth over the substrates were produced by using $Eu(NO_3)_3$, $Ce(C_2H_3O_2)_3 \cdot H_2O$ and $In(CH_3COO)_3$ as doping agents. Both methodologies herein exposed demonstrate the capability of growing of high quality ZnO and $Zn_{1-x}M_xO$ thin films.

Keywords: Nanorods; Zinc Oxide; Preferential Growth; Atomic Layer Deposition.

Índice general

RESUMEN	I
ABSTRACT	III
Índice general	IV
Índice de figuras	VI
Índice de tablas	VII
AGRADECIMIENTOS	VIII
DEDICATORIA	IX
1. Antecedentes	1
2. Marco Teórico	6
2.1. Estructuras nano	6
2.2. Películas delgadas	8
2.3. Depósito por Capas Atómicas (ALD)	12
2.3.1. Requisitos para reacciones autolimitantes	16
2.3.2. Precursores	18
2.4. Método de síntesis Solvotérmico	19
2.5. Mecanismo de calentamiento por Microondas	24
3. Aporte de conocimiento	27
4. Hipótesis	27
5. Objetivo general	27
5.1. Objetivos particulares	28
6. Metodología Experimental	28
6.1. Obtención de películas de ZnO por deposito atómico en capas	28
6.2. Síntesis por Método Solvotérmico asistido por Microondas	30
6.2.1. Obtención de nanobarras epitaxiales	30
6.2.2. Diseño de experimentos con impurificación de Eu	31
6.3. Condiciones de caracterización de las películas	33
7. Análisis de Resultados	34

7.1. Microscopía Electrónica de Barrido.....	34
7.1.1. Semilla sintetizada a través del método ALD	34
7.1.2. Obtención de nanobarras epitaxiales	34
7.1.3. Diseño de experimentos con impurificación de Eu	36
7.2. Difracción de rayos X	39
7.2.1. Semilla sintetizada a través del método de ALD	39
7.2.2. Obtención de nanobarras epitaxiales	42
7.2.3. Diseño de experimentos con impurificación de Eu	44
7.3. Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X.....	46
7.3.1. Obtención de nanobarras epitaxiales	46
7.3.2. Diseño de experimentos con impurificación de Eu	51
7.4 Fotoluminiscencia	53
7.4.1. Obtención de nanobarras epitaxiales	54
7.4.2. Diseño de experimentos con impurificación de Eu	56
7.5. Mecanismo de crecimiento.....	58
7.5.1. Obtención de nanobarras epitaxiales	58
7.5.2. Diseño de experimentos con impurificación de Eu	60
8. Conclusiones.....	61
Bibliografía	63
Apéndice A	70
Apéndice B	80
Apéndice C.....	82
Apéndice D.....	85

Índice de figuras

Figura 1. Fenómeno de fotoluminiscencia.....	2
Figura 2. Estructura cristalina de ZnO	5
Figura 3. Etapas de depósito atómico en capas	14
Figura 4. Ventana de ALD.....	16
Figura 5. Monocapa de película de ALD.....	18
Figura 6. Etapas de la síntesis hidrotérmica.....	21
Figura 7. Etapas de reacción del ZnO	22
Figura 8. Rol de la hexametil-tetra-amina.....	23
Figura 9. Diferentes tipos de crecimiento de ZnO.....	24
Figura 10. Calentamiento por convencional y por microondas.	25
Figura 11. Efecto del gradiente invertido de temperatura.	26
Figura 12. Formación de monocapa de ZnO por ALD.....	29
Figura 13. Esquema del reactor de ALD BENEQ.....	29
Figura 14. Equipo de microondas utilizado en la síntesis hidrotérmica.....	30
Figura 15. Vial de microondas para síntesis hidrotérmica.....	31
Figura 16. Viales utilizados para síntesis por microondas.....	33
Figura 17. ZnO crecido mediante ALD sobre silicio (100)	34
Figura 18. Nanobarras de ZnO impurificadas con Ce	35
Figura 19. Nanobarras de ZnO impurificadas con In	36
Figura 20. Imágenes de nanobarras de ZnO de diseño de experimentos.....	37
Figura 21. Mecanismo de crecimiento diseño de experimentos.....	38
Figura 22. Coeficiente de textura de películas ALD	40
Figura 23. Rugosidad de películas de ALD	40
Figura 24. Difractograma de ZnO a través del método ALD.....	41
Figura 25. Difractograma de ZnO sintetizado a través del método ALD con tratamiento térmico.....	42
Figura 26. Difractograma de ZnO impurificado con Ce	43
Figura 27. Difractograma de ZnO impurificado con In	44
Figura 28. Difractogramas de nanobarras de ZnO de diseño de experimentos	45
Figura 29. Análisis de XPS para ZnO impurificado con Ce	47
Figura 30. Ventana O1s de ZnO impurificado con Ce.....	47
Figura 31. Ventana Ce3d de ZnO impurificado con Ce	48
Figura 32. Análisis de XPS para ZnO impurificado con In	49
Figura 33. Ventana O1s de ZnO impurificado con In	50

<i>Figura 34. Ventana In3d para ZnO impurificado con In.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 35. Análisis de XPS para diseño de experimentos.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 36. Ventana de alta resolución para Eu 3d5 y O1s.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 37. Fotoluminiscencia de ZnO impurificado con Ce.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 38. Fotoluminiscencia de ZnO impurificado con In.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 39. Resultados de fotoluminiscencia para el Diseño de Experimentos.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 40. Resultados de fotoluminiscencia para el Diseño de Experimentos.....</i>	<i>58</i>

Índice de tablas

<i>Tabla 1 Características de la adsorción física y química.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabla 2 Variables para diseño de experimentos.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabla 3 Condiciones de operación del diseño.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 4 Variables de respuesta.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabla 5. Coeficiente de textura películas ALD.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 6. Coeficiente de textura a partir de los datos de difracción para diseño de experimentos.....</i>	<i>45</i>

AGRADECIMIENTOS

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

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

Al CENTRO INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, Unidad Monterrey, por las facilidades brindadas y el apoyo de equipos que se emplearon en la estancia de investigación. Especialmente al Dr. Eduardo Martínez Guerra por la invitación a realizar la estancia de investigación.

A la UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON departamento de Física, por las todas facilidades obtenidas y el apoyo para la utilización de equipos para el avance de la investigación. Especialmente al Dr. Eduardo Pérez Tijerina y Dr. Manuel García Méndez por la invitación a realizar la estancia de investigación.

Al CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL IPN, Unidad Mérida, por las comodidades y soporte ofrecido durante el periodo de la estancia de investigación. Especialmente al Dr. Pascual Bartolo Pérez, Dra. Patricia Quintana y Dr. Juan José Alvarado Gil por la invitación realizada para la estancia.

Al CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA, Unidad Ensenada, por toda la apertura y apoyo para concluir las actividades realizadas durante la estancia de investigación. Especialmente al Dr. Oscar Edel Contreras López, Dr. Hugo Tiznado Vázquez y Donald Homero Galván Martínez.

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

Del mismo modo, la ayuda y soporte de los técnicos: M. en C. D. Aguilar (DRX), Ing. W. Cauich (SEM, XPS), M. en C. Dora A. Huerta (SEM), del CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida.

A mi DIRECTOR de tesis: Dr. Ricardo Rangel por todo el apoyo brindado para realizar este tema de investigación.

Al COMITÉ TUTORAL DE TESIS por las aportaciones hechas para fortalecer este trabajo y recomendaciones.

DEDICATORIA

A mi FAMILIA por el apoyo brindado incondicionalmente a lo largo de esta nueva etapa de estudios.

A todos mis AMIGOS y COMPAÑEROS del posgrado (generalizo para no excluir a alguien) por contribuir en el desarrollo de mi persona durante esta etapa de formación.

1. Antecedentes

La naturaleza de la luz es un fenómeno que ha ocupado la atención de los hombres desde tiempos remotos. Ya durante la Grecia clásica se empezaron a formular teorías sobre la naturaleza de la luz. Demócrito y su escuela de atomistas consideraban la luz como un flujo de partículas. Aristóteles rechazó la idea, considerando la luz como algún tipo de interacción entre el ojo y el objeto visto. Para Euclides la luz era un tentáculo lanzado por el ojo hacia el objeto.

Entre los fenómenos luminosos han despertado interés aquellos que desprenden luz sin liberar calor, o que lo hacen sin una causa aparente, como un incendio, una hoguera o el paso de una corriente eléctrica. Desde tiempos pasados se conocían sustancias y animales que resplandecían en las sombras, por lo que despertaban la curiosidad y las supersticiones.

La luminiscencia de los sólidos fue reportada por primera vez en 1603 por Vincenzo Cascariolo de Bolonia, quien calentó polvos de barita natural (sulfato de bario, BaSO_4) con carbón y encontró que la mezcla resultante en forma de torta brillaba en la noche. En 1640, Fortuni Liceti escribió la primera monografía acerca de la piedra de Bolonia a la que los griegos llamaban litosforo o piedra de fósforo, donde fósforo significa “dador de luz”. A partir de Cascariolo se designó como fosforescentes a las sustancias que presentaban la propiedad de brillar durante largo tiempo después de ser excitadas. El término luminiscencia fue introducido en 1888 por el químico alemán Eilhard Wiedemann para abarcar los dos fenómenos, la fluorescencia y la fosforescencia. Definió a la luminiscencia como el conjunto de fenómenos luminosos no causados solamente por el aumento de la temperatura, de esta manera se sentaron las bases para entender el fenómeno.

El principio básico de la fotoluminiscencia es simple: los electrones que orbitan alrededor del núcleo 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 que duran ambos fenómenos. En el proceso de fluorescencia el ciclo completo es muy breve, transcurre en tiempos del orden de los nanosegundos, debido a esto, puede considerarse prácticamente instantáneo. Por el contrario, en el fenómeno de fosforescencia hay un retraso temporal entre la absorción y la reemisión de los fotones de energía, emitiendo luz durante un tiempo mucho más prolongado liberando la energía absorbida de forma lenta y continua; incluso muchas horas después de terminado el estímulo.

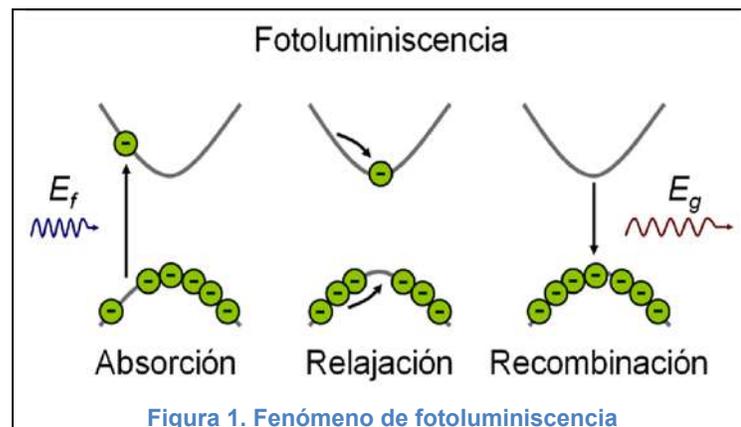


Figura 1. Fenómeno de fotoluminiscencia

La fluorescencia y la fosforescencia tienen muchas aplicaciones prácticas. La pantalla de los receptores de televisión se cubren con materiales fluorescentes que brillan cuando es excitado por los rayos catódicos.

Desde mediados de los noventa hasta la actualidad, existe un interés creciente en la industria electrónica por obtener dispositivos con dimensiones cada vez más pequeñas. Esto se ve reflejado en el desarrollo de métodos de fabricación más rápidos y precisos, dentro de los cuales se encuentran los procesos de obtención de películas delgadas. Las cuales se enfocan en obtener materiales con características particulares de tamaño y desempeño deseados. En este contexto, es probable que los materiales más

importantes hechos como películas delgadas, hoy en día, sean las estructuras de multicapas que tienen aplicación en circuitos integrados.

Uno de estos materiales es el ZnO, el cual ha sido investigado desde comienzos de 1920, sus aplicaciones semiconductoras se enfocaron para construir un aparato de radio, para lo cual un alambre fino de cobre se ponía en contacto con puntos sensibles del cristal de ZnO. Debido a sus propiedades físicas [1] el ZnO ha llamado mucho la atención hacia la aplicación de dispositivos electrónicos, foto-electrónicos y fotoluminiscentes, como foto-detector UV, celdas solares, diodos emisores de luz y láser de diodo.

En años recientes el Dr. Roberto López y colaboradores [2] realizaron estudios de las propiedades fotoluminiscentes de composites de ZnO: a-SiO_x. Los crecimientos se hicieron a 900°C, 1000°C y 1100°C, encontrando diferencias de emisión entre las temperaturas de síntesis: las muestras obtenidas a 900°C, exhibe una banda en el espectro cercana a 550 nm cercana al verde, originada por defectos intrínsecos; las muestras crecidas a 1000°C presenta una disminución de la intensidad de señal, observando un ligero corrimiento hacia el rojo cercana a 600 nm; para la temperatura de depósito de 1100°C, la emisión se hace notablemente más amplia desde el verde hasta el infrarrojo teniendo su mayor intensidad centrada en 750 nm, este fenómeno es relacionado a la influencia que ejerce el sustrato de silicio sobre el ZnO originando centros radiativos. Los resultados anteriores pueden explicar la dependencia de la temperatura de crecimiento sobre la emisión fotoluminiscente. La presencia del silicio en el ambiente de crecimiento propicia la probabilidad de que pueda integrarse con los átomos de oxígeno, dando lugar a que el Zn nucleee en forma de aglomerados.

L. S. Parashina y colaboradores [3] 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 de depósito por láser pulsado utilizada, 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.

Asimismo, Paritosh Mohanty [4] y su equipo de trabajo efectuaron la síntesis de nanohilos de óxido de zinc impurificados con Eu^{3+} en una atmosfera oxidante. La síntesis se realizó por el método de transporte y condensación de vapor sobre obleas de Si (111) monocristalino con nanopartículas de 5nm dispersas de oro. Los nanohilos monocristalinos producidos cuentan con un crecimiento en la dirección [0001]. En los resultados obtenidos pudieron observar un desplazamiento en el patrón de difracción en la orientación (100), teniendo un incremento en los parámetros de red debido a la incorporación del Eu en la red. Los análisis realizados mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos x comprobaron la presencia del impurificante en una concentración por debajo del 1% atómico.

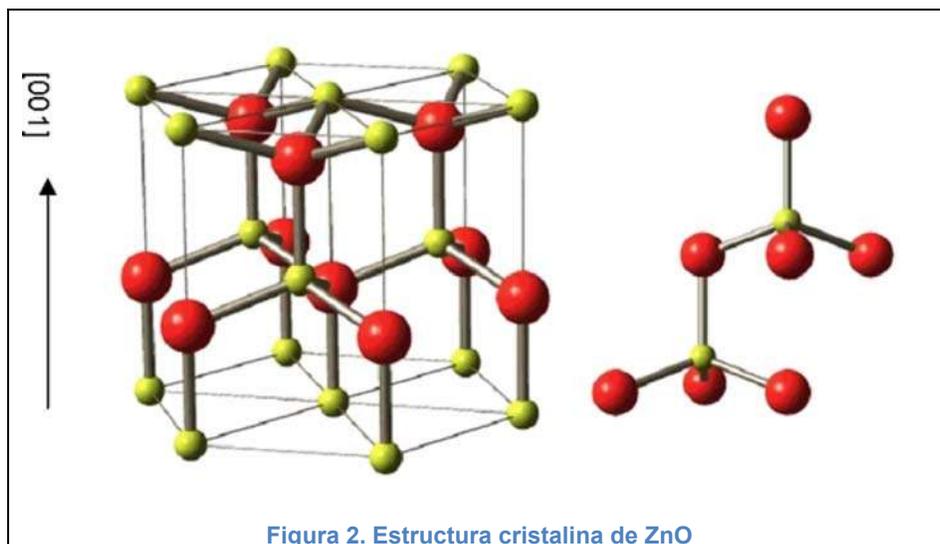
En este mismo rubro de impurificaciones M. Zubkins [5] realizó estudios con la incorporación de iridio a la estructura del ZnO. Los resultados obtenidos presentaron una modificación en la configuración electrónica, convirtiéndolo de un semiconductor tipo "n" a un semiconductor tipo "p". Por otro lado, continuando con las impurificaciones S. A. Al Rifai [6] sintetizó a través del método de depósito químico de vapor, estructuras de ZnO impurificadas con Eu en forma de nanotetrápodos. Los estudios encontraron la presencia de emisiones cercanas al rojo que son atribuidas a la presencia de iones Eu^{3+} en la estructura. Teniendo modificaciones de parámetros de red, pudiendo corroborar el incremento mediante microscopía de transmisión.

Al mismo tiempo, C. X., Xu [7] y colaboradores estudiaron las propiedades fotoluminiscentes de nanohilos de ZnO impurificados con Cu. Estos hilos fueron fabricados sobre sustratos de silicio recubierto de cobre. La incorporación del cobre se dio durante el crecimiento de las estructuras, además contribuyó en el crecimiento de los nanocables funcionando como catalizador. Los espectros de excitación

fotoluminiscente manifestaron múltiples picos amplios y continuos de absorción, que se extiende desde el ultravioleta a la región del rojo. La incorporación del Cu en la red de ZnO generó defectos que se ven reflejados en la modificación de la banda prohibida, los cuales juegan un papel importante en los procesos de excitación y emisión de fotoluminiscencia.

Todas las propiedades que presenta el ZnO 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 es la hexagonal [8].

Los dos defectos más comunes en ZnO son las vacancias de zinc y oxígeno [9], estos le otorgan excelentes propiedades fotoluminiscentes. Estas vacancias permiten transiciones electrónicas y recombinaciones que generan emisiones en el material.



2. Marco Teórico

2.1. Estructuras nano

Las nano-partículas son estudiadas por grupos interdisciplinarios como lo son: química, física y ciencia de los materiales. Las nanoestructuras con una geometría única pueden tener varias aplicaciones tecnológicas como la fabricación de micro y nano circuitos electrónicos, sensores, dispositivos piezoeléctricos, celdas de combustible para energía limpia, recubrimiento para pasivación de superficies contra desgaste, contra esfuerzo mecánico, corrosión y reacciones catalíticas. Una aplicación reciente de la nanotecnología es el crecimiento de nanoestructuras con mejores propiedades fisicoquímicas comparadas con sus propios materiales en bulto o en estado puro. Estas modificaciones en sus propiedades en nanoescala son debido a los cambios de sus dimensiones, las cuales generan rearrreglos en su estructura atómica.

En la actualidad existen varias técnicas (métodos físicos y químicos) para preparar nanoestructuras como por ejemplo: 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 demás configuraciones a nivel nanométrico con el propósito de que sigan conservando igual o mejores propiedades del material. El óxido de zinc no ha sido la excepción, el cual se ha estudiado por Pijus Kanti [9] y colaboradores logrando obtener nanoestructuras de ZnO sintetizadas químicamente, las cuales generaron emisiones fotoluminiscentes en verde, además los análisis de morfología del material determinaron que las partículas se distribuyeron aleatoriamente en la película delgada. Los tamaños de grano fueron alrededor de 700-800 nm, sin homogeneidad en el tamaño de las mismas. Los espectros de fotoluminiscencia presentan señal en regiones que van de 528-580 nm, y las emisiones cercanas a los 528 nm se relacionaron con vacancias de oxígeno. La emisión de verde es el resultado de la recombinación de una vacancia de oxígeno con

un estado ionizado simple. Las emisiones alrededor de 580 nm se relacionan a vacancias de oxígeno dobles.

Por otra parte Ilan Shalish [10] estudió la dependencia de la luminiscencia con el tipo de superficie en la nanoestructuras en forma de tubos de ZnO. Los resultados muestran que la luminiscencia aumenta a medida que disminuye el radio del nanoalambre a expensas de la emisión de borde de banda, dando mejores resultados los radios de 30 nm. Otro análisis similar lo hizo Tamar Andelman [11] dedicándose a controlar la morfología de nanocristales de ZnO para observar su comportamiento fotoluminiscente, las estructuras controladas fueron nanotubos, nanoprismas triangulares y nanopartículas esféricas sintetizados por un método de descomposición térmica simple. Los resultados muestran que en las estructuras de forma esférica se tiene un desplazamiento en el pico de emisión cercano al UV recorriéndose ligeramente hacia el rojo. Las estructuras con apariencia de nanotriángulos y nanotubos revelaron la aparición de una emisión en verde amplia. Estas emisiones en la banda de verde son atribuidas a varios tipos de vacancias de oxígeno.

Los trabajos antes descritos y posteriores reportes de investigación relacionadas con el ZnO demuestran la dependencia de la morfología y tamaño de la estructura cristalina con las propiedades que presenta el material como su brecha energética, alta conductividad, estabilidad térmica y transmisión óptica [12–14]. Las diferentes variantes en la fotoluminiscencia que presenta el ZnO se deben a los distintos defectos existentes en la estructura cristalina, tales como vacancias de oxígeno, zinc intersticial, etc. Estas vacancias permiten generar emisiones en el visible que incluyen al violeta, azul y verde [13]. Así también, cuando se emplean diferentes sustratos para el crecimiento de estructuras cristalinas, estos pueden servir para obtener un crecimiento preferencial hacia alguna cara o morfología específica. Por ejemplo, las nanobarras obtenidas por Meléndrez [15] se vieron favorecidas gracias al crecimiento de una película de ZnO sintetizada por medio del método de depósito atómico en capas que se empleó como soporte para poder modular el crecimiento de la estructura cristalina.

Con el desarrollo de la electrónica, dispositivos ópticos, pantallas de emisión y dispositivos de almacenamiento de datos, ha sido necesario el desarrollo de materiales con mejores cualidades y desempeño. Un camino elegido para mejorar las propiedades que tiene un material es la incorporación de impurificaciones en estructuras puras y utilizar sustratos que favorezcan el desempeño del material. Un ejemplo de lo anterior son las investigaciones de R. García [1] quien sintetizó nano-polvos de ZnO impurificados con In producidos por medio de síntesis por combustión y encontró que al aumentar la concentración en la impurificación con Indio, disminuye el pico de emisión de la región del espectro en el amarillo. Esto es atribuible a que los átomos de indio ocupan sitios intersticiales en la red de ZnO, que no tienen ninguna contribución a la recombinación radiactiva y sólo permite ampliar el parámetro de red y deteriora la calidad del material. También se observa que el indio no tiene ningún efecto de impurificación sólo tiene influencia en la generación de oxígeno intersticial para conservar la neutralidad de la carga, este evento provoca un cambio profundo en el nivel de emisión de verde a amarillo.

Dependiendo de la sustancia dispuesta para impurificar, esta transfiere diferentes propiedades a la estructura cristalina. Los semiconductores pueden ser transformados a materiales ferromagnéticos con el reemplazo parcial de alguno de sus elementos por iones metálicos magnéticos de transición. Petra Lommens [16] impurificó nanocristales de ZnO con Co^{2+} estudiando sus efectos en sus propiedades fotoluminiscentes. La presencia de Co^{2+} en la estructura del ZnO generó una banda adicional con una emisión en 1.8 eV. El tamaño de los cristales se vió afectado en sus magnitudes variando de 2.5 a 3.5 nm. Cuando el porcentaje de impurificación con Co^{2+} se encuentra en el intervalo de 1 al 10%, los valores de emisión no se ven afectados.

2.2. Películas delgadas

Las películas delgadas de ZnO han sido estudiadas extensamente debido a su potencial en aplicaciones, tales como piezoeléctricos, guías de onda óptica, sensores

de gases, electrodos conductores, etc. Cristales de ZnO con orientación preferencial son deseables para varias aplicaciones, donde la anisotropía cristalina es un prerrequisito como diodos láser, superficies acústicas o dispositivos opto-acústicos. Muchos métodos han sido usados para la síntesis de películas de ZnO orientadas, incluyendo crecimiento por haz epitaxial molecular (molecular beam epitaxy, MBE), depósito por láser pulsado (PLD), depósito de vapor químico metal-orgánico, *sputtering* (erosión), erosión catódica por magnetrón, evaporación reactiva por haz de electrones, pirolisis por esparado, depósito atómico en capas y electrodeposición. 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 controlados. Un ejemplo de ello es las investigaciones hechas por Jaime Andrés [8] donde utilizó la síntesis de depósito 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, también tienen 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 [17] fabricó películas de ZnO fotoluminiscentes con emisión en verde y naranja sintetizadas a través del método de síntesis de spray pirolisis, sus estudios 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 las sinterizadas a 400°C redujeron su intensidad de luminiscencia en la banda cercana al rojo a un orden de magnitud igual donde aparece el pico de emisión 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 fabricación del material óptima es fundamental para los resultados buscados.

En este mismo rubro existen estudios por el Dr. Roberto López y colaboradores [2] quien realizó 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 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 Si.

Continuando con los efectos de la temperatura en el material, Deisy Ramírez [18] hizo una revisión bibliográfica de trabajos de investigación efectuados sobre películas delgadas de óxido de zinc impurificadas con manganeso ($Zn_{1-x}Mn_xO$). Encontrando que el método de síntesis de las películas delgadas de $Zn_{1-x}Mn_xO$ generó diferentes propiedades, dependiendo del método de crecimiento que se eligiera; los cuales tienen influencia en las 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 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 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.

Un interés creciente por materiales constituidos por más de un componente, se ha acentuado en los últimos años debido a las propiedades que en conjunto éstos presentan. Típicamente las películas de ZnO tiene 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 [19]. Otros elementos empleados con estos fines son los del grupo V, con los cuales se han reportado la fabricación de semiconductores tipo “p” dedicados para la creación de dispositivos láser [3]. Una variante de este, es utilizar sustratos para ejercer algún tipo de influencia en la capa subyacente con la que tiene contacto. Los diferentes sustratos donde se colocan las películas delgadas confieren al ZnO diferentes propiedades, las cuales afectan la orientación de crecimiento del cristal y modifican el pico de emisión fotoluminiscente. Trilochan Sahoo [20] reportó los resultados de las propiedades de películas de ZnO fabricadas por medio de la técnica de síntesis hidrotérmica, las cuales presentan una mejora en actividad fotoluminiscente. Las películas fueron soportadas sobre sustrato de zafiro (0001), recubierto con una capa de GaN. Sus resultados mostraron que las emisiones de fotoluminiscencia fueron señales intensas con picos angostos; estos resultados están estrechamente relacionados con la buena calidad cristalina de la película delgada de ZnO. La buena calidad de la estructura cristalina del material se debe al perfecto acoplamiento que hubo entre ambas redes del sustrato y la película. Los resultados de fotoluminiscencia se encuentran dominadas principalmente por recombinaciones excitónicas en el material. Se observó que la energía de emisión fotoluminiscente presentó una variación no lineal con la temperatura.

También se han probado otro tipo de sustratos como lo son vidrio y silicio para soportar películas de ZnO, las cuales mostraron la influencia del sustrato para modificar el crecimiento de la película y alterar las emisiones fotoluminiscentes [21]. Otros sustratos empleados son óxidos de indio estaño (ITO), la cual parece ser una capa adecuada para la aparición de orientaciones preferentes en las películas de ZnO con una buena calidad. Presentando influencia en las emisiones fotoluminiscentes, incrementando la

intensidad de UV [22]. Por otro lado, cuando se trabaja con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) como sustrato, la cristalinidad de la película se ve afectada, así como el comportamiento de las emisiones fotoluminiscentes [14]. Comprobando que los sustratos empleados pueden promover mejoras en las propiedades que tiene un material, al tiempo que favorecen el desempeño y modulan el crecimiento preferencial hacia una orientación deseada.

2.3. Depósito por Capas Atómicas (ALD)

Desde los principios de la era moderna de la química, uno de los objetivos importantes de las investigaciones ha sido el descubrimiento y desarrollo de materiales con propiedades útiles para la humanidad. Los científicos han inventado sustancias y también formas de procesar materiales para elaborar fibras, películas, recubrimientos, adhesivos y sustancias con propiedades eléctricas, magnéticas u ópticas especiales. En los últimos años la investigación sobre la estructura y propiedades de los materiales han ido en aumento, esto ha ocasionado que el campo del conocimiento se haya dividido en distintas áreas definidas y diferentes unas de otras; tal es el caso del área que estudia los procesos físicos asociados a las películas delgadas. Esta área se refiere a estructuras cuya propiedad en común es tener un espesor generalmente menor que $1\ \mu$. La tecnología de depósito de películas delgadas ha experimentado un impresionante avance en los últimos años. Este avance se ha debido en primer lugar a la necesidad de alcanzar nuevos productos y dispositivos aplicables en las industrias ópticas y electrónicas.

Básicamente las técnicas de síntesis de películas delgadas se pueden clasificar en tres rubros: puramente físicos, puramente químicos o combinación de los anteriores dando lugar a los métodos físico-químicos. No obstante hay un gran número de procesos basados en los anteriormente mencionados dentro de los que destacan:

- Físicos
 - Evaporación

- Epitaxia de haces moleculares
- Físico-Químicos
 - Sputtering
 - Procesos de plasma
 - Procesos térmicos de formación
- Químicos
 - Electrodeposición
 - Epitaxia en fase líquida
 - Epitaxia en fase vapor
 - Implantación iónica
 - Depósito Químico en fase vapor

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 mono-molecular 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.

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

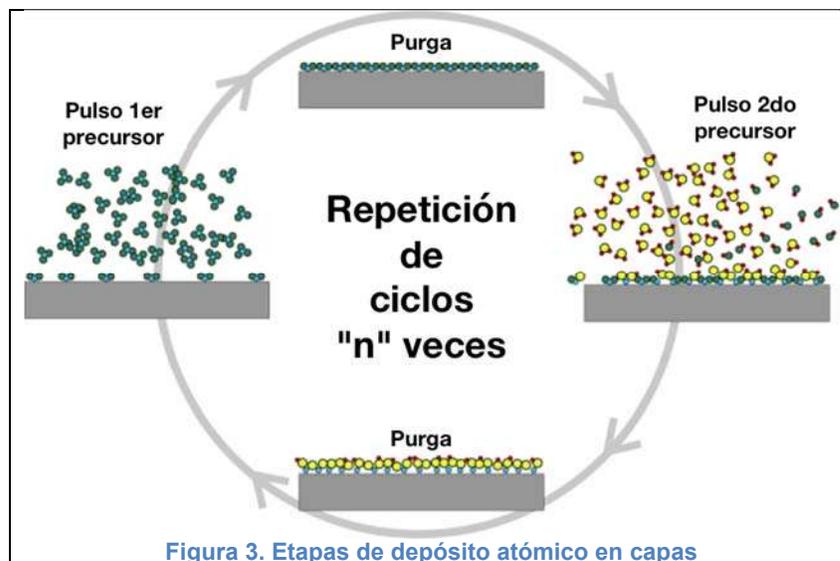


Figura 3. Etapas de depósito atómico en capas

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 ocupar como gas de acarreo o como gas de purga [23]. 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 geometrías complejas en su superficie tales como relieves y vados que son propias de la naturaleza del material recubierto.

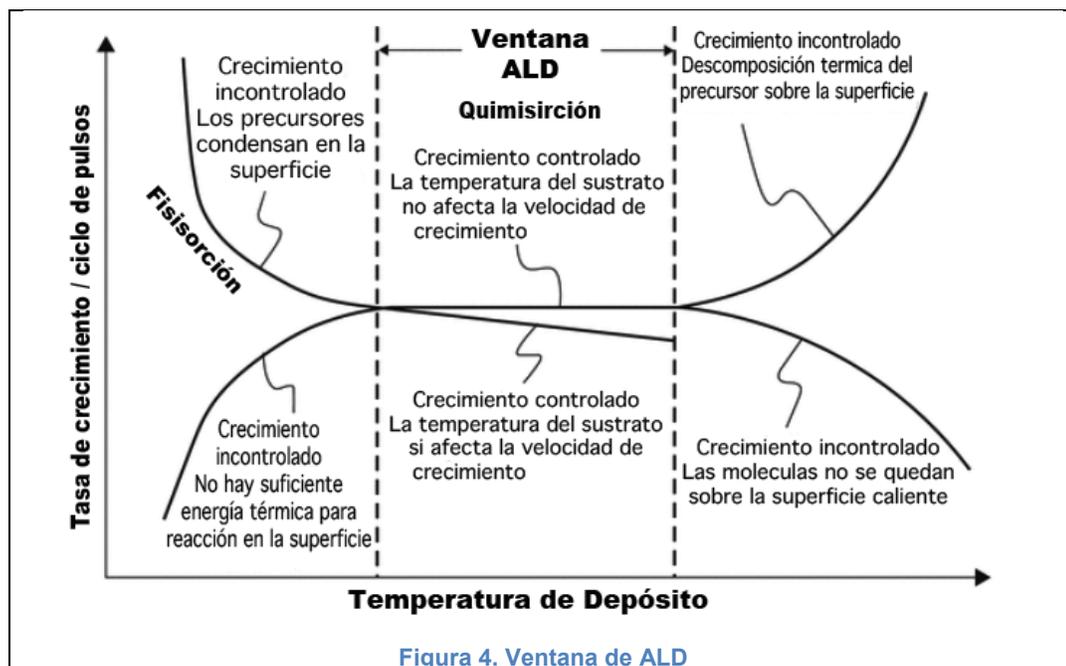
La dependencia de la temperatura con la velocidad de crecimiento de las películas es otro aspecto importante de ALD. Dependiendo de los fenómenos mecánicos y químicos que tienen lugar durante la deposición de la película, la tasa de crecimiento puede variar considerablemente, a veces con la pérdida del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

- 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.



2.3.1. Requisitos para reacciones autolimitantes

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 de conducir a un aumento adicional de la película [23]. Esto es logrado debido a que la técnica ALD se basa en un proceso 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:

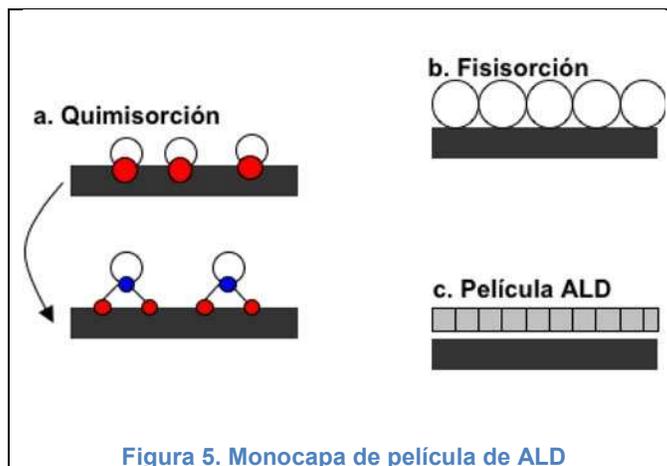
- Adsorción física: La unión es débil y solo se da por fuerzas tipo Van Der Waals, no hay una significativa redistribución de la densidad electrónica entre la molécula y la superficie del sustrato. Se pueden presentar multicapas. Se propicia preferentemente a temperaturas bajas. No necesita activar el 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

Característica	Quimisorción	Fisorción
Rango de temperatura (sobre la que se produce la adsorción)	Prácticamente ilimitado (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 (típicamente 40-800 kJ mol ⁻¹)	Relacionada con factores como la masa o polaridad (típicamente 5-40 kJ mol ⁻¹)
Especificidad cristalográfica (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 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 una monocapa de película crecida mediante la técnica ALD [24].



- 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.

2.3.2. 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 hacia el 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 liberación a la cámara de depósito de ALD. Las temperaturas bajas de volatilización pueden ayudar a facilitar

temperaturas de depósito más bajas. La temperatura exacta de trabajo depende considerablemente de la configuración del sistema a sintetizar. 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.

2.4. Método de síntesis 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 un interés considerable 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:

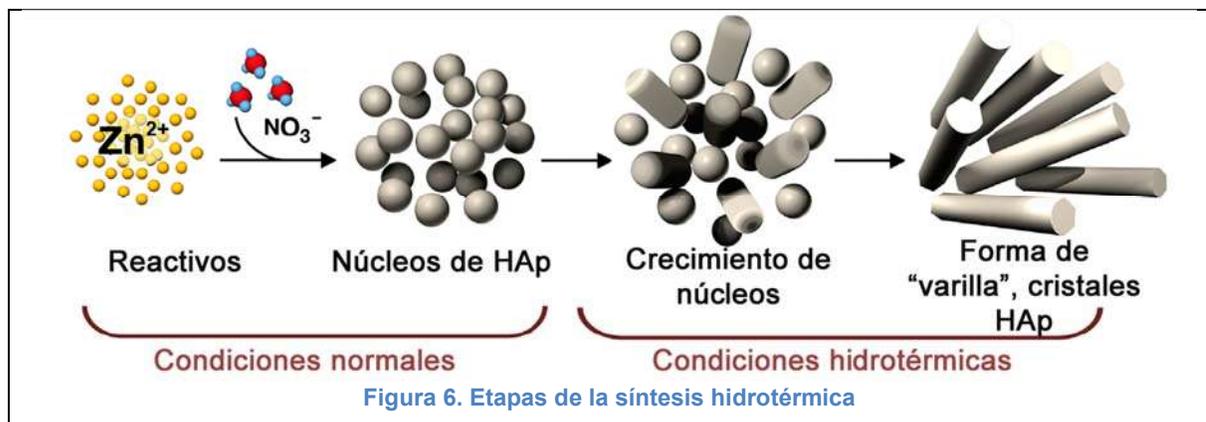
1. Acetato de zinc hidratado (ZAH) derivado de una ruta nano-coloidal sol-gel
2. ZAH en solución alcohólica con hidróxido de sodio o hidróxido de tetrametilamonio(TMAH).
3. Crecimiento asistido por una estructura-semilla sobre un sustrato determinado (template)
4. Crecimiento de películas delgadas con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

b. Síntesis en fase gas: Es una síntesis que contiene 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 comunes 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., 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 (p. ej., la sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros) en condiciones habituales generando una mejor síntesis de los productos (Figura 6) [25]. Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como “mineralizadores”, tanto básicos (carbonatos, hidróxidos) como ácidos (nitríco, 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 utilizados en crecimientos de cristales de ZnO, sin embargo sigue siendo una fuente continua de fascinación. Una diversidad remarcada de estructuras de ZnO, con morfologías diferentes y controladas 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 empleando el método hidrotérmico para el crecimiento de nanoestructuras de ZnO es el realizado por Andres-Verges y colaboradores [26]. Pero este método no cobró mayor interés hasta las investigaciones hechas por Vayssiers [27] el cual obtuvo exitosamente la fabricación controlada de nano-hilos de ZnO sobre sustratos de vidrio y silicio por descomposición térmica de nitrato de zinc y hexametilamina. La hexametiltetramina (HMTA) es altamente soluble en agua, su degradación térmica libera iones hidroxilo que reaccionan con los iones Zn^{2+} para formar el ZnO [28]. La reacción de crecimiento de las nanoestructuras reportada por otros autores se puede resumir mediante la secuencia de reacciones siguientes [29]:

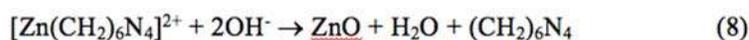
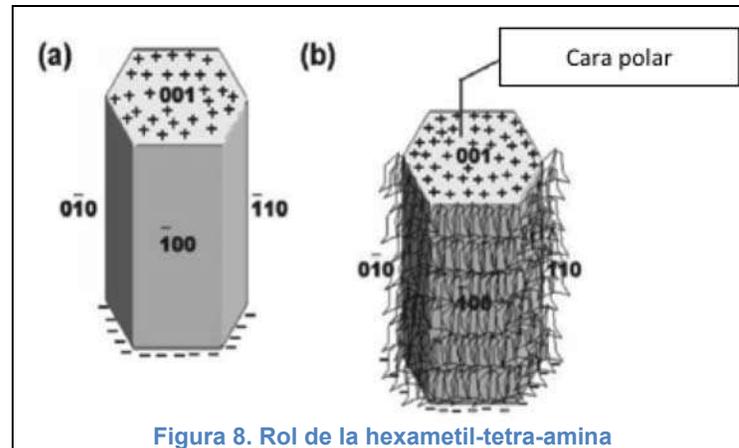


Figura 7. Etapas de reacción del ZnO

Un rol de la HMTA aceptado de forma general en las investigaciones reportadas es que además de suministrar iones hidroxilo para la precipitación, también funciona como solución buffer, de acuerdo a los estudios realizados por Ashfold *et al.* [30]. 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.* [31] y Lang *et al.* [32] dieron un enfoque diferente al papel que realiza la HMTA. Se propuso que, siendo una cadena larga polimérica y agente polar quelante, se

adhiera 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 HMTA actúa más como un surfactante polimérico que como un agente buffer.



Zhang *et al.* [33] 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.

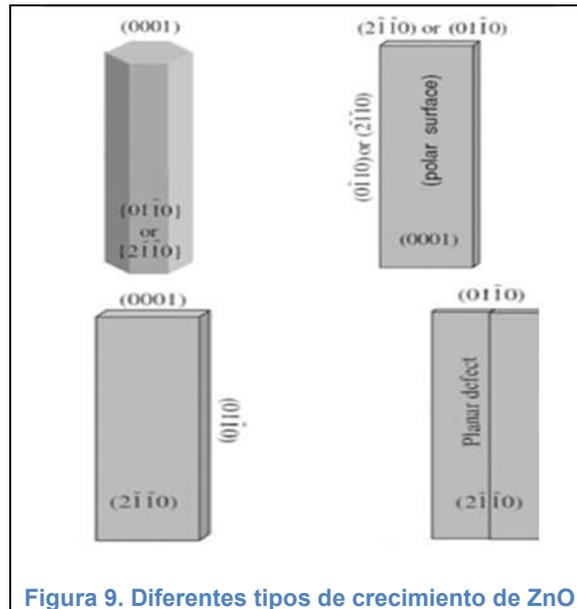
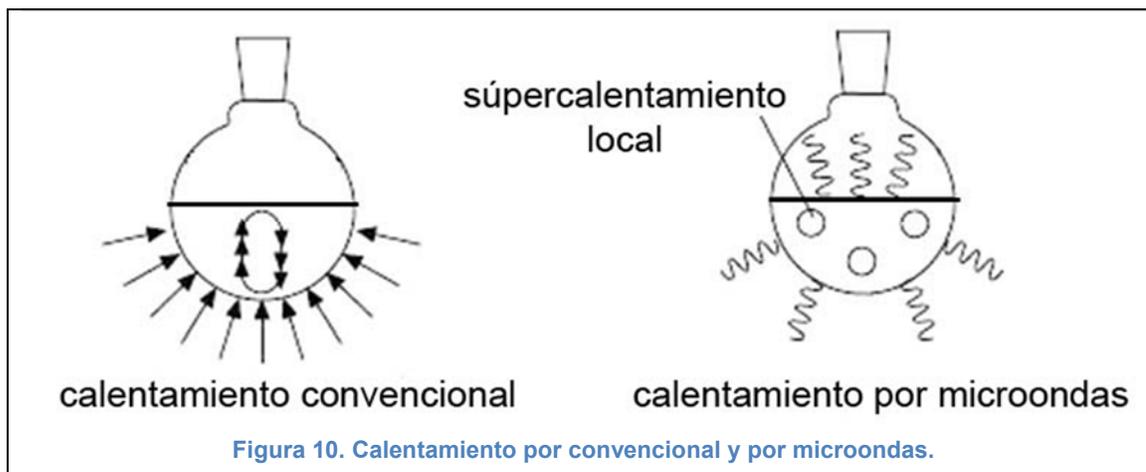


Figura 9. Diferentes tipos de crecimiento de ZnO

2.5. Mecanismo de calentamiento por Microondas

En un procesos convencional, por ejemplo parrilla de calentamiento o por baño de algún aceite, el calentamiento es dirigido a través de la sustancia pasando por las paredes del recipiente, para finalmente llegar a la solución madre con los precursores para la síntesis. Con este sistema de calentamiento la transferencia de energía es lenta y no con la mejor eficiencia, ya que la temperatura del recipiente es más alta que la de la mezcla de reacción (Figura 10).



Por el contrario, el calentamiento por microondas produce una irradiación de calentamiento interno eficiente desde el núcleo, teniendo como consecuencia una irradiación directa en las moléculas reactivas. Haciendo que el proceso de calentamiento quede independiente de la conductividad térmica del material del recipiente.

En el calentamiento empleando un agente solvotérmico asistido por microondas se lleva a cabo un fenómeno llamado “gradiente invertido de temperatura”, en el cual, el calentamiento de la mezcla se inicia del centro de la solución hacia las paredes del recipiente [34]. Obteniéndose un calentamiento homogéneo en la solución reaccionante como se muestra en la Figura 11. Lo anterior genera una disminución considerable del tiempo y temperatura de reacción, además, se tiene la ventaja de un calentamiento rápido, uniforme y volumétrico.

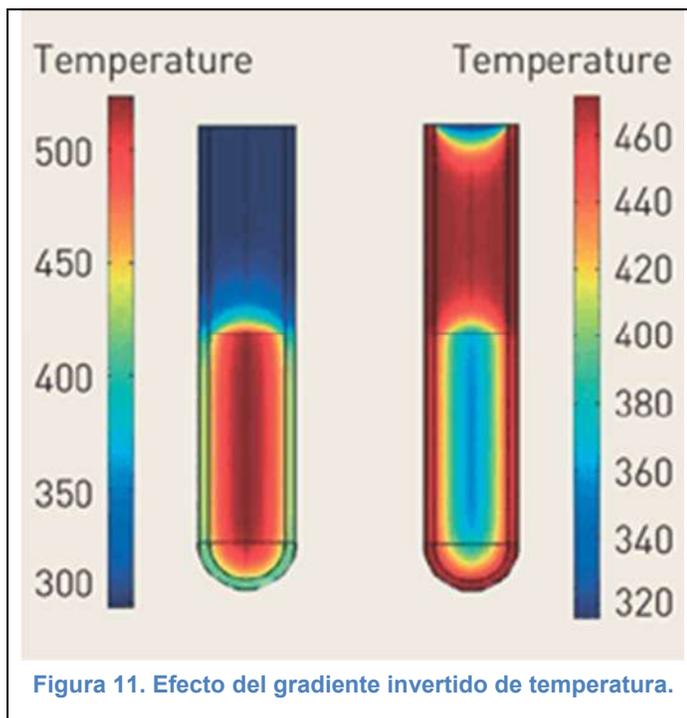


Figura 11. Efecto del gradiente invertido de temperatura.

En nuestro caso, la irradiación de microondas parece aumentar la velocidad de hidrólisis del nitrato de zinc, proporcionando una nucleación efectiva de los nanocristales de óxido de zinc. Cuando una pequeña porción de los núcleos iniciales tiene éxito en el crecimiento, el consumo de precursores se reduce. Conforme avanza el tiempo, una mayor concentración de precursores conduce a más semillas con diámetros más bajos. Un papel importante de la irradiación de microondas es que la velocidad de calentamiento es tan alta que los iones iniciales en la solución generan principalmente núcleos de crecimiento. El gran número de núcleos de crecimiento da como resultado tamaños finales más pequeños junto con una distribución de tamaño estrecha que permite una mejor formación de nanoestructuras, en comparación con las muestras producidas por un método hidrotérmico convencional.

3. Aporte de conocimiento

En fechas recientes existe especial atención por materiales con un mejor desempeño, propiedades y rendimiento en el área de sensores [35], materiales piezoeléctricos [36], dispositivos eléctricos y electrónicos [37]. Esto ha dado pie a la búsqueda constante de ampliar el conocimiento de los métodos de obtención de compuestos, este interés está alentado por encontrar métodos de síntesis sencillos, fáciles y con la producción de nanoestructuras de alta calidad que satisfagan las especificaciones requeridas, esto incluye el ZnO. Dejando 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 al depósito atómico en capas combinado posteriormente con una síntesis solvotérmica, técnica que posibilita obtener películas homogéneas, de dimensiones precisas y altamente reproducibles.

4. Hipótesis

A través de un método mixto de síntesis de depósito atómico en capas, asistido por un posterior tratamiento solvotérmico, será posible preparar películas delgadas con fórmula química $Zn_{1-x}M_xO$, donde M representa a los metales cerio, indio y europio, con características fotoluminiscentes superiores en comparación con el óxido de zinc.

5. Objetivo general

Obtener películas delgadas de composición homogénea de ZnO impurificadas con europio, cerio e indio a través de un método mixto de depósito atómico en capas asistido por síntesis solvotérmica, con el propósito de modificar favorablemente las propiedades fotoluminiscentes del ZnO.

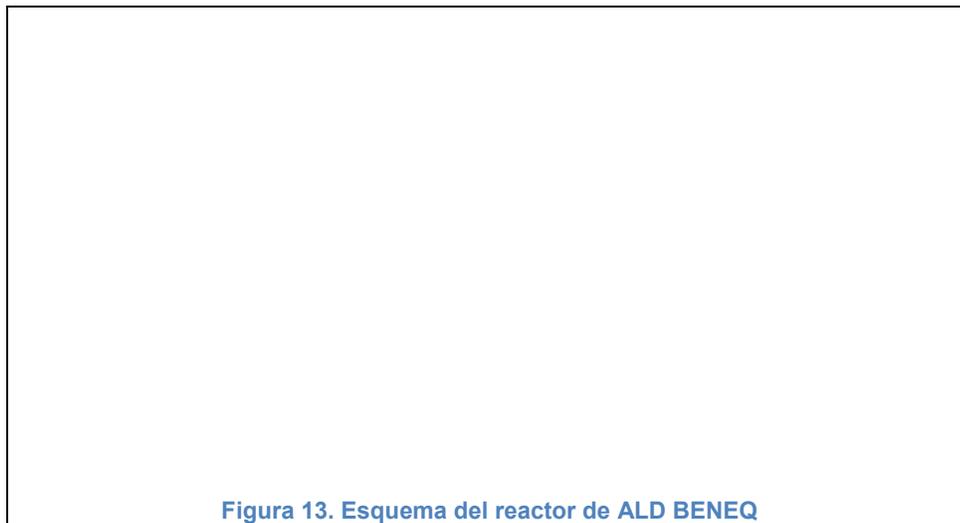
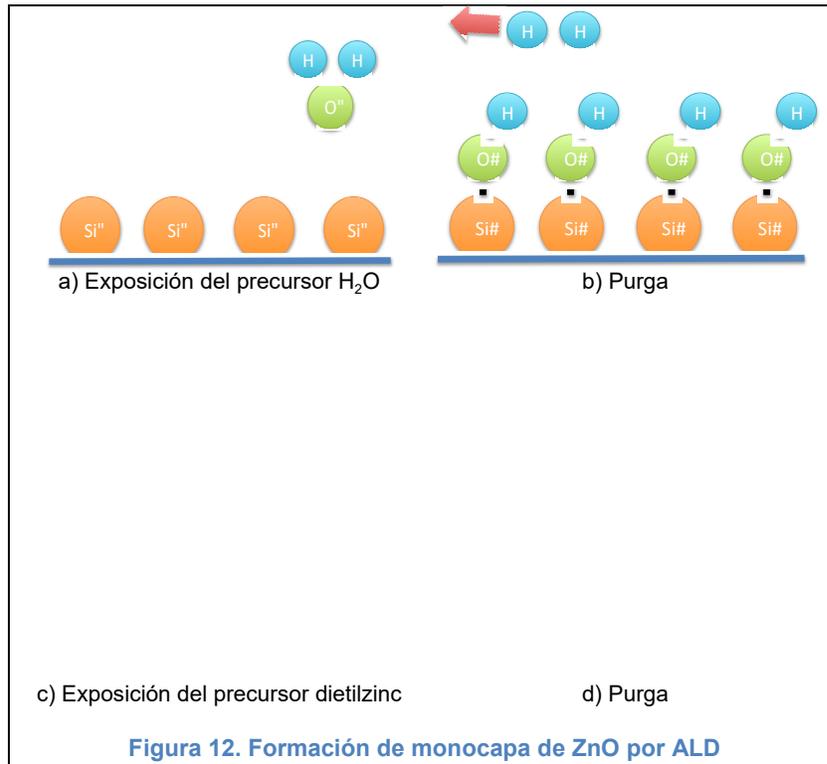
5.1. Objetivos particulares

1. Obtener películas delgadas de composición $Zn_{1-x}M_xO$ impurificados con europio, cerio e indio.
2. Promover el crecimiento de nanoestructuras columnares en forma de nanobarras en estos sistemas mediante un proceso de síntesis solvotérmico.
3. Determinar la composición química de los sistemas para conocer su estequiometría real.
4. Determinar estados de oxidación de los elementos que constituyen las películas de los compuestos obtenidos.
5. Determinar las características morfológicas superficiales de las películas con el propósito de relacionar estas con las variables elegidas en la síntesis.
6. Realizar estudios de fotoluminiscencia sobre las películas obtenidas.
7. Proponer un modelo que describa el crecimiento de las estructuras mixtas $Zn_{1-x}M_xO$.

6. Metodología Experimental

6.1. Obtención de películas de ZnO por deposito atómico en capas

Los cuatro pasos más simples para la formación de una monocapa de ZnO se muestran a continuación (Figura 12), estos pasos se repiten durante 600 ciclos para obtener un espesor de película de ZnO aproximada de 100 nm. El último ciclo de ALD debe de terminar con la exposición de H_2O ; 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 [38].



Los depósitos de material se realizaron en un reactor de ALD “BENEQ-TFS200” (Atomic Layer Deposition System), con un flujo de nitrógeno de 250 sccm (centímetro cúbico por minuto estándar) como gas inerte de acarreo de precursores, para el flujo de la purga de los materiales que no reaccionaron, fue de 300 sccm. El vacío alcanzado dentro de