

# **UNIVERSIDAD DE SONORA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA**

**Síntesis y morfología de películas de ZnO en  
presencia de sales de Cu, Al e In**

## **TESIS**

**Que para obtener el título de:**

**MAESTRO EN NANOTECNOLOGÍA**

**PRESENTA**

**JESÚS ANTONIO MALDONADO ARRIOLA**

Hermosillo, Sonora

SEPTIEMBRE 2017

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos  
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

# **UNIVERSIDAD DE SONORA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA**

**Síntesis y morfología de películas de ZnO en  
presencia de sales de Cu, Al e In**

**TESIS**

**Que para obtener el título de:**

**MAESTRO EN NANOTECNOLOGÍA**

**PRESENTA**

**JESÚS ANTONIO MALDONADO ARRIOLA**

**DIRECTOR:**

**Dr. TEMÍSTOCLES MENDIVIL REYNOSO**

Hermosillo, Sonora

Septiembre del 2017

## VOTOS APROBATORIOS

**DR. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS**  
Coordinador de Posgrado en Nanotecnología

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis de Maestría: "**Síntesis y morfología de películas de ZnO en presencia de diferentes sales Cu, Al, In**", presentada por:

**JESÚS ANTONIO MALDONADO ARRIOLA**

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos para la obtención del Título de Maestría en Nanotecnología:

---

DRA. JOSEFINA ALVARADO RIVERA

---

DR. DAINET BERMAN MENDOZA

---

DR. RAÚL SÁNCHEZ ZEFERINO

---

DR. DR. TEMÍSTOCLES MENDIVIL  
REYNOSO

---

DR. ULISES SINHUE CALDIÑO (EXTERNO)

## Resumen

En este trabajo se sintetizaron películas de ZnO con la técnica de depósito por baño químico. El análisis de dichas películas por las diferentes técnicas de caracterización que se emplearon, nos brindó información sobre su morfología por medio de SEM; la cual se presenta en forma de pilares hexagonales huecos, su estructura cristalina por medio de DRX, información de los modos vibracionales por espectroscopía Raman, entre otras técnicas como PL y EDS para caracterizar este material.

La morfología de las películas de ZnO fue modificada principalmente por medio de la introducción de sales de aluminio, cobre e indio durante el proceso de síntesis, el agregar estas sales logró que las estructuras hexagonales pasaran de estar huecas a estar sólidas, con este cambio también se logró reducir su tamaño en grandes proporciones.

Se utilizaron diferentes concentraciones de las sales con las que se pretendía modificar las películas de ZnO. Se encontró hasta qué punto se puede aumentar dichas concentraciones para afectar la morfología y mantener la estructura cristalina hexagonal característica que define al ZnO. Incluso se observaron cambios mínimos en las intensidades de los planos, además de mantener el mismo plano preferencial.

Por último, cabe mencionar que la fórmula utilizada para la síntesis de estas películas no se encuentra en reportes de la literatura hasta la fecha de este trabajo, así como también la ventaja de que se observa claramente la estructura cristalina sin necesidad de dar tratamiento térmico a las películas.

## DEDICATORIAS

A toda mi familia, la cual siempre me ha apoyado y me ha dado más confianza de la que me merezco, siempre estando al tanto de mí y viendo de qué forma me pueden extender la mano para ayudarme, que fue gracias a todo eso y más que logre concluir con este trabajo.

Además, quiero dedicar este trabajo para alguien que impactó fuertemente en mi vida, uno de los más grandes amigos que pude tener, pero que lamentablemente, ya no se encuentra con nosotros. La partida de mi amigo Luis fue un hecho que, no sólo me hizo darme cuenta de lo que en verdad significa tener un amigo, sino que también fue la razón por la cual decidí enfocarme en las cosas que amo hacer, retomar mis pasatiempos y a la vez mejorar otros aspectos de mi salud tanto física como mental, es gracias a esta última lección que me dio, que me encuentro donde estoy y que cuando siento que pierdo el enfoque, me logro recobrar. Agradeceré siempre todo lo que mi amigo me mostró en vida, este y muchos logros más serán gracias a su ejemplo. Que en paz descanse Luis Alberto Ballesteros Villegas.

# AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecer a mi madre, que sean cuales sean mis decisiones, siempre me está incentivando a seguir con el camino que yo piense correcto para mí. Todo su apoyo ha sido lo que me ha permitido llegar siempre hasta donde me lo proponga.

A mi director de tesis, Temístocles Mendivil Reynoso, que fue el que me indicó qué camino seguir y que siempre mostró sus mejores intenciones para ayudarme a sacar este trabajo adelante.

A todos los doctores que estuvieron involucrados en mi formación académica los cuales me permitieron absorber el conocimiento que fui necesitando para elaborar este proyecto.

A todos mis compañeros con los cuales recorrí este camino, gracias a ellos es que logré salir de situaciones difíciles y espero de igual manera, haber logrado ser de apoyo para ellos cuando me necesitaran.

A todos mis amigos, que a pesar de que suelo corresponderles mal con mis ausencias, espero y sepan que les tengo el más grande aprecio. Y aunque algunos no se encuentren cerca, son esos ratos en los que puedo intercambiar palabras ya sea por cualquier medio de comunicación o red social, que me permiten sentir que en este mundo globalizado las distancias ya no son una barrera.

A todo el personal del posgrado, que son los que mantienen andando las cosas que a veces damos por hechas. Que podamos seguir con nuestros trabajos de manera tranquila es gracias a su trabajo, cosa que a veces pasa desapercibido o desacreditado.

Por último, a CONACYT por otorgarme el apoyo económico que me permitió desarrollar este trabajo durante 2 años.

# I. Índice

INTRODUCCIÓN .....	1
MARCO TEORICO.....	5
1.1 ANTECEDENTES .....	5
1.1.1 Óxido de Zinc .....	5
1.1.2 Películas de ZnO.....	6
1.1.3 Depósito por baño químico de ZnO.....	7
1.1.4 Características peculiares del material base .....	8
1.1.5 Impurezas en el ZnO .....	8
1.2 CONCEPTOS BÁSICOS DE CRISTALOGRAFÍA.....	9
1.2.1 Celdas unitarias.....	9
1.2.2 Sistemas cristalinos.....	10
1.2.3 Redes de Bravais .....	12
1.2.4 Materiales amorfos .....	12
1.3.1 DEFECTOS EN CRISTALES .....	13
1.3.1 Tipos de defectos .....	13
1.4 TEORÍA DE SEMICONDUCTORES .....	15
1.4.1 Teoría de bandas .....	15
1.5 PORTADORES DE CARGA.....	18
1.5.1 Electrones y huecos .....	18
1.5.2 Inmovilización de portadores.....	19
1.6 SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS Y EXTRÍNSECOS .....	20
1.6.1 Intrínsecos.....	20

1.6.2 Extrínsecos.....	20
1.6.3 Efecto Hall.....	21
1.7 CONDUCTIVIDAD .....	22
1.7.1 Movilidad.....	23
1.7.2 Temperatura y dopantes .....	23
1.8 ABSORCIÓN ÓPTICA.....	24
1.8.1 Absorción en semiconductores .....	25
2 MÉTODO DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	28
2.1 DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO .....	28
2.1.1 Consideraciones fundamentales .....	28
2.1.2 Etapas de crecimiento de la película.....	30
2.1.2.1 Incubación .....	30
2.1.2.2 Nucleación.....	30
2.1.2.3 Crecimiento .....	31
2.1.2.4 Finalización .....	31
2.1.3 Características peculiares del método.....	31
2.2 TÉCNICAS de CARACTERIZACIÓN .....	32
2.2.1 Fotoluminiscencia.....	33
2.2.2 Espectroscopía Raman .....	34
2.2.3 Difracción de rayos X (XRD) .....	35
2.2.3.1 Interacción de los rayos X con la materia.....	35
2.2.3.2 Ley de Bragg .....	36
2.2.4 Microscopia electrónica de barrido.....	37
2.2.4.1 Fundamentos .....	38

2.2.4.2	Características peculiares de la técnica .....	38
2.2.5	Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva .....	40
2.2.5.1	Fundamentos .....	41
2.2.5.2	Características peculiares de la técnica .....	41
3	SÍNTESIS DE LOS MATERIALES .....	43
3.1	MECÁNICA DE LA REACCIÓN .....	43
3.2	PELÍCULAS DE ZNO .....	43
3.2.1	Formulación con sal de Cloruro de Zinc .....	44
3.2.2	Formulación con sal de nitrato de Zinc.....	44
3.2.3	Formulación con sal de sulfato de Zinc .....	45
3.2.4	Formulación con sal de acetato de Zinc .....	46
3.3	SÍNTESIS DE PELÍCULAS EN PRESENCIA DE SALES DE DIVERSOS METALES .....	46
3.3.1	Formulación con $ZnCl_2$ y $Al(NO_3)_3$ .....	47
3.3.2	Formulación con $ZnCl_2$ y $CuCl_2$ .....	48
3.3.3	Formulación con $ZnCl_2$ y $In(NO_3)_3$ .....	49
4	RESULTADOS .....	51
4.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	51
4.1.1	ZnO sintetizado con diferentes sales de Zn .....	52
4.1.2	Matriz de ZnO con sal de $ZnCl_2$ y sal de aluminio .....	54
4.1.3	Matriz de ZnO con sal de $ZnCl_2$ y sal de Cobre .....	56
4.1.4	Matriz de ZnO con sal de $ZnCl_2$ y sal de indio.....	58
4.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	60
4.2.1	Espectro de varias muestras de ZnO .....	60
4.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	62

4.3.1	Micrografías de las películas base de ZnO .....	62
4.3.1.1	Micrografías con análisis de EDS.....	64
4.3.2	Micrografías para matriz de ZnO con presencia de sal de aluminio.....	65
4.3.3	Micrografías para matriz de ZnO con presencia de sal de cobre .....	68
4.4	FOTOLUMINISCENCIA PARA LA MATRIZ DE ZNO.....	70
4.5	Calculo de la energía de brecha prohibida .....	71
4.5.1	Calculo de energía de brecha prohibida para películas de ZnO.....	72
4.5.2	Calculo de energía de brecha prohibida para películas de ZnO con sal Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	73
4.5.3	Calculo de energía de brecha prohibida para películas de ZnO con sal CuCl <sub>2</sub> .....	74
4.6	CONCLUSIONES.....	75
	Referencias .....	76

## LISTA DE TABLAS

1.1	Sistemas cristalinos y sus relaciones individuales .....	10
3.1	Fórmula principal para la síntesis de películas base de la matriz de ZnO.....	44
3.2	Fórmula para la síntesis de películas con sal de $Zn(NO_3)_2$ . .....	45
3.3	Fórmula para la síntesis de películas con sal de $ZnSO_4$ . .....	45
3.4	Fórmula para la síntesis de películas con sal de $ZnC_4H_6O_4$ .....	46
3.5	Fórmula para la síntesis de la primer película con sal de aluminio. ....	47
3.6	Proporciones de $Al(NO_3)_3$ y agua. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
3.7	Fórmula para la síntesis de la primer película con sal de cobre.....	48
3.8	Proporciones de $CuCl_2$ y agua. ....	49
3.9	Fórmula para la síntesis de la primer película con sal de indio. ....	50
3.10	Proporciones de $Al(NO_3)_3$ y agua. ....	50
4.1	Corrimientos Raman con los modos de vibración respectivos que se asocian para el ZnO. ....	61

## LISTA DE FIGURAS

1.1	Sistemas cristalinos.....	11
1.2	a) Brecha prohibida directa b) indirecta.....	17
1.3	Ilustración descriptiva para el efecto Hall. ....	22
1.4	Niveles generados por impurezas en un material extrínseco. ....	27
2.1	(a) Dispersión anti Stokes Raman (b) Dispersión Rayleigh y (c) Dispersión Stokes Raman.....	35
2.2	Rayos X interactuando con los átomos de un material. ....	36
2.3	Interferencia constructiva de acuerdo a la explicación de Bragg.....	37
2.4	Bosquejo de un equipo de SEM.....	40
4.1	Difractograma XRD de muestras sintetizadas con diversas sales de zinc, cada sal identificada como a) Nitrato, b) Cloruro, c) Sulfato y d) Acetato .....	52
4.2	Difractograma XRD de ZnO con diferentes concentraciones de sal de aluminio, donde a) Al1 (12ml), b) Alx (10ml), c) Al3 (8ml) y d) Al2 (16ml).....	54
4.3	Difractograma XRD de ZnO con diferentes concentraciones de sal de cobre, donde a) Cu1, b) Cu2, c) Cu3 y d) Cu4.....	56
4.4	Difractograma XRD de ZnO con diferentes concentraciones de sal de cobre, donde a) In1 y b) In2. ....	58
4.5	Micrografías de la película base de ZnO.....	63
4.6	a), b) y c) Micrografías SEM con mediciones de longitudes, d) Análisis de EDS, e) Fotografía de una de las películas de ZnO y f) Datos obtenidos por el análisis de EDS. ....	64
4.7	Micrografías de ZnO con a) y b) 8 ml de $Al(NO_3)_3$ , c) y d) 10 ml de $Al(NO_3)_3$ , e) y f) 12 ml de $Al(NO_3)_3$ , y por último g) y h) 16 ml de $Al(NO_3)_3$ . ....	66
4.8	Micrografías de películas con 12 ml de sal de $Al(NO_3)_3$ a diferentes escalas	67
4.9	a) y b) 4ml $CuCl_2$ , c) y d) 6ml $CuCl_2$ , e) y f) 8ml $CuCl_2$ , g) y h) 10ml $CuCl_2$ ...	69
4.10	Fotoluminiscencia de la película base de ZnO.....	70
4.11	Espectro de absorción y gráfica de Tauc. ....	71
4.12	Brecha prohibida obtenida para diversas muestras por medio del análisis Tauc donde a) 8hr, b) 13hr, c) 17hr.....	72

4.13 Brecha prohibida obtenida para diversas muestras por medio del análisis Tauc donde a) 16 ml, b) 8 ml, c) 12 ml y d) 10 ml de sal de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ respectivamente.....	73
4.14 Brecha prohibida obtenido para diversas muestras por medio del análisis Tauc donde a) 6, b) 8, c) 10, d) y e) 4 ml de $\text{CuCl}_2$ respectivamente.....	74

# INTRODUCCIÓN

La nanotecnología, se puede entender como el estudio para la manipulación de materiales nanoestructurados, o también, el diseño de aparatos o maquinas, los cuales nos permitan realizar dicha manipulación de estos materiales[1]. Para esta disciplina, es de suma importancia comprender las diferencias que se presentan en los materiales a escalas nanométricas con las que hay en el material en bulto[2].

Es necesario tener en mente que, al trabajar con escalas tan pequeñas, la materia no puede ser analizada con las leyes que nos denota la física clásica. Para la nanotecnología y cualquier otra ciencia que involucre el trabajo a estas escalas, es necesario comprender temas de mecánica cuántica; ya que es en base a sus principios que es posible, hasta cierto punto, describir los fenómenos que ocurren con la materia cuando se investiga con nanomateriales[3][4].

En un principio, los temas de la mecánica cuántica son difíciles de comprender ya que, comparándola a la física clásica, esta no puede ser comprendida de manera intuitiva, esta percepción no es solo por el hecho de que son temas de naturaleza matemática, también es debido a que los conceptos que se manejan resultan ser incomprensibles con solo uso del sentido común, sin embargo, sin estos conceptos no se lograría comprender, a manera de ejemplo, cómo interactúan los electrones con la estructura en un sólido.

Comprendiendo que para trabajar con materiales nanoestructurados se necesita, no solo bases en una mayor área de conocimientos, sino que también estos suelen ser más complicados, puede esperarse que al menos una característica o ventaja importante exista, la cual justifique porque investigar un material nanoestructurado. Dependiendo del material y del área en la que se aplique este, se pueden mencionar diversas propiedades, como las de una mejor absorción de luz, una respuesta más rápida a diversas formas de excitación, interacción directa con sistemas biológicos, entre otras características que pueden ser favorables dependiendo de cada área y que, de otra manera, no se podrían lograr si se trabajara con materiales en bulto[5]. Los materiales pueden ser clasificados de diversas formas, una de ellas los divide acorde a un comportamiento electrónico que los define como metales, aislantes y semiconductores, siendo este último el de interés para este trabajo, ya que es

gracias a estos materiales que los componentes electrónicos pueden realizar su función. Entre la gran variedad de componentes y dispositivos electrónicos que se producen con semiconductores están: Diodos, transistores, sensores e incluso de celdas solares [6].

Uno de los retos, no solo en semiconductores sino en casi cualquier material en general, es el de encontrar alternativas que, de alguna forma, muestren alguna ventaja sobre los materiales comerciales utilizados en la actualidad. Puede ser el caso de que se encuentre un método de síntesis más económico o más rápido. Otra posibilidad es la de que se logre cumplir con la función que brinda cierto material y que la alternativa o los precursores utilizados sean más fáciles de encontrar en la naturaleza.

Para modificar las propiedades de algún material, sin que pierda su estructura, una de las maneras más comúnmente utilizadas es realizando dopajes con otros elementos. Un dopaje se representa como agregar una impureza en una cantidad tan pequeña que no provoque un cambio de fase en el material, sin embargo, esta impureza es lo suficiente como para lograr cambios en las propiedades de este. Particularmente, para la mayoría de los semiconductores, se procura realizar cambios ventajosos en las propiedades electrónicas de estos [3].

Los óxidos metálicos que presentan características de semiconductores llevan tiempo siendo objeto de estudio para la nanotecnología, no solo en las áreas de los semiconductores, también se pueden ver usos de óxidos metálicos en temas biológicos y de medicina [7].

Un óxido metálico está constituido por dos partes: La primera está compuesta por iones metálicos, los cuales representan la parte positiva, la segunda parte serían los iones oxígeno, que representan a la parte negativa. Hay una interacción electrostática firme entre estos iones, lo cual les da estabilidad como compuesto. Entre otras ventajas que se pueden observar está que cuentan también con buena estabilidad térmica e incluso química, por lo que no reaccionan tan fácilmente al entrar en contacto con otras sustancias.

El óxido de Zinc (ZnO), siendo el material en el que se basa este trabajo, es un óxido metálico el cual presenta una inmensa cantidad de aplicaciones en áreas tales como

medicina, cuidado ambiental, cosméticos, suplementos alimenticios y particularmente en semiconductores. A pesar de que el ZnO ha sido ampliamente investigado durante muchos años, aun se pueden encontrar espacios en blanco, particularmente en la investigación que envuelve al dopar diversas nanoestructuras de ZnO, las cuales llevan como propósito el encontrar alternativas que resulten convenientes de alguna forma para las vastas aplicaciones del material [8].

Otro tema de relevancia que se aborda es el de las películas delgadas, las cuales son un sistema cuasi bidimensional, esto debido a que una de sus dimensiones resulta ser sumamente menor a las otras, llegando a las escalas nanométricas. Gracias a esta característica es que las películas delgadas son de interés para la nanotecnología, ya que, además de presentar propiedades diferentes a las del material en bulto, también pueden ser modificadas fácilmente por medio de dopajes para obtener cambios en las propiedades de estas, cosa que a un material en bulto no provocaría estos cambios en la misma magnitud.

Otra forma de catalogar los diversos tipos de materiales es como: Metales, cerámicos, polímeros y compósitos. Los compósitos son denominados como materiales compuestos de al menos dos de los otros tipos mencionados, intentando incorporar las características más convenientes de estos. La fibra de vidrio es un ejemplo común de lo que es un compósito. Tiene las características de dureza y resistencia que otorgan las fibras del vidrio y la flexibilidad del polímero en las que están embebidas, dando como resultado un material duro y considerablemente resistente el cual a la vez es un poco flexible y muy ligero [9].

Para trabajar con algún material, es muy normal pasar por procesos de síntesis, con los cuales se obtendrán estos materiales. Cuando se habla específicamente de nanomateriales, por lo general se hablan de dos formas de abordarlos. Una de ellas es conocida como top-down, la cual se refiere a trabajar con un material en bulto y a partir de ese punto, empezar a reducirse a las estructuras fundamentales que constituyen a este material. La otra forma es conocida como bottom-up, la cual se refiere a la manipulación y arreglo del material partiendo desde el acomodo de sus átomos, dando oportunidad de diseñar hasta cierto grado, las propiedades

magnéticas, eléctricas, mecánicas y entre otras las cuales no fueran posibles de manipular de otra forma.

Dentro de los diversos métodos de síntesis, se dará enfoque al método de depósito por baño químico. Esta técnica parte de un sustrato sólido, en el cual, a partir de una reacción de una solución, se crecerá una película de material. Se parte de una solución acuosa en la cual hay presentes sales de los elementos del compuesto que se desea obtener. El compuesto deberá ser insoluble en la solución y a la vez, químicamente estable, de este modo, en una reacción iónica, tendrá lugar una precipitación simple del compuesto. El sustrato estará inmerso en esta solución la cual será sometida a un calentamiento constante por un determinado periodo de tiempo, para finalmente, depositar una película del compuesto deseado sobre el sustrato [10].

Para confirmar que, en efecto una síntesis de un material dio como resultado el compuesto de elementos que se pretende obtener, así otras propiedades más, se realiza una caracterización de estos detalles. Dependiendo del material y del objetivo que se tiene con cada proyecto, las técnicas que se utilicen para caracterizar pueden variar, aplicando un conjunto de técnicas se complementa la información y se demuestra que el material presenta las propiedades que lo caracterizan, lo cual representa parte integral de toda investigación. Entre las diversas técnicas que se abordan en este trabajo se encuentran las espectroscopias de RAMAN, absorción, energía dispersiva (EDS), Difracción de Rayos-X (DRX) y Fotoluminiscencia (PL). Complementando también con imágenes obtenidas con Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

# CAPITULO 1

## MARCO TEÓRICO

### 1.1 ANTECEDENTES

A lo largo de las investigaciones que tratan sobre el ZnO, se encuentran muchos métodos de síntesis distintos, así como el uso de todo tipo de sales como precursores para obtener dicho óxido metálico. Sin embargo, lo novedoso en este trabajo, es la fórmula utilizada para la síntesis de este material base, la cual no está reportada con anterioridad con los materiales precursores utilizados y que demostró ser altamente reproducible durante diversas corridas que se realizaron en la parte experimental de este trabajo.

#### 1.1.1 Óxido de Zinc

El ZnO es un material utilizado ya desde hace muchos años atrás. En el siglo XIX se utilizaba el ZnO en el área de la medicina como agente terapéutico o para tratamientos relativos al sistema nervioso [11]. Incluso ya se planteaban dudas en algunas investigaciones respecto a la formación artificial de ZnO y observaciones respecto a impurezas que se encontraban en aquellos tiempos. Para inicios del siglo XX ya se encuentra literatura referente a la formación de ZnO cristalino y publicaciones en revistas de química [12].

El ZnO principalmente se ve como material en bulto, dándole poca o ninguna importancia a la estructura cristalina de este. Esto concuerda con las fechas en las cuales apenas estaban por definirse los principios de la física cuántica. Sin embargo, si hay reportes de la estructura cristalina de ZnO, así como la de otros óxidos metálicos desde la década de los treinta [13].

En publicaciones de la década de los treinta, los reportes hablan de diversos materiales etiquetándolos como semiconductores, son pocos, pero si se encuentran reportes que hablen un poco más a fondo del ZnO, particularmente respecto a la distribución de electrones del ZnO o de sus patrones de difracción [14].

Para la década de los cincuentas, se encuentran reportes de conductividad a bajas temperaturas en muestras policristalinas de ZnO y estudios de efecto Hall con y sin dopantes, donde ya se analizan sus propiedades más a fondo y se plantean modelos que sirven para interpretar la degeneración de electrones por intersticios de átomos de zinc y de las trampas que se generan debido a impurezas [15] [16]. Conforme nos acercamos a la actualidad, se pueden encontrar reportes de termo reflectancia en semiconductores y poco a poco, publicaciones más relevantes analizando más a fondo la presentación del ZnO en escala nanométrica, ya sea en forma de polvos, películas delgadas o de nanopartículas [17] [18].

### **1.1.2 Películas de ZnO**

Como material, se sigue viendo el ZnO en diversas aplicaciones, pero no es hasta mediados del siglo XX que este material es investigado en su forma de películas delgadas. Diversos métodos de síntesis se reportan en la literatura de esos años, en los sesentas se pueden encontrar reportes de películas delgadas de ZnO donde se mencionan propiedades ya bien conocidas hoy en día, como su estructura hexagonal típica, películas las cuales son obtenidas por medio de deposición al vacío para su aplicación en transductores ultrasónicos. De igual manera, también se puede encontrar algunos reportes en la literatura para la obtención de películas por medio de pulverización catódica en atmosferas con argón [19].

Un método peculiar que se utilizó en aquellas fechas es el de líquido fluctuante, que consiste de un equipo sencillo en el que se hace pasar un sustrato por el flujo de una solución, la cual contiene los precursores de la película que se pretende hacer crecer. Este método se utilizaba para diversos tipos de películas que se enfocaban en aplicaciones para semiconductores, como el sulfuro de cadmio (CdS), a semejanza del depósito por baño químico, se tiene una temperatura constante durante el crecimiento de la película sobre el sustrato. Con este método, para el ZnO se reportan resultados de películas policristalinas sustentado por análisis de difracción de rayos X. [20].

A finales de ese siglo, se aprecia mucho más desarrollo y se pueden encontrar una vasta cantidad de artículos que tratan a fondo las películas delgadas de ZnO para

sus aplicaciones como semiconductor en celdas solares, sensores de gas y modelados de su conductividad [21] [22].

Otra característica notoria en esa época es que se ve mayor diversidad en métodos de síntesis para obtener películas, como nebulización ultrasónica, pirolisis y deposición química de vapor (CVD) [23] [24].

Conforme se entra al siglo XXI y acercándonos a la fecha actual, las películas de ZnO dopadas con diversos elementos se vuelven más y más comunes, ya que en el caso de los materiales semiconductores siempre se intenta controlar deliberadamente las trampas que crean las impurezas de estos dopantes [25].

Cabe mencionar que el ZnO sin impurezas, en su forma de película delgada, se muestra transparente a la luz visible, cosa que cautivo la atención de la investigación que se enfoca al área de celdas solares, aunque en años recientes hay literatura que menciona películas más gruesas de ZnO que siguen siendo transparentes con valores aproximados de 80% de transmitancia [26].

### **1.1.3 Depósito por baño químico de ZnO**

Este método de síntesis viene desde inicios del siglo XX, principalmente para sintetizar películas de diferentes sulfuros, pero difícilmente se puede encontrar alguna referencia respecto al ZnO hasta la década de los ochentas, donde hay menciones de sus propiedades como semiconductor o en la década siguiente donde se percibe aumento en el interés de este material en actividades fotocatalíticas [27]. Particularmente, este método es ampliamente popular en la síntesis de materiales, principalmente sulfuros y óxidos, con aplicaciones enfocadas ampliamente en celdas fotovoltaicas [28].

En años recientes, se puede ver como aumentan las aplicaciones para diferentes tipos de dispositivos como sensores de gas y transistores, además, la literatura se complementa poco a poco con diversas técnicas de caracterización, algunas publicaciones sustentándose con las mismas técnicas ya bien establecidas y otras cuantas incorporando técnicas más novedosas, discutiendo morfologías que se pueden apreciar con resoluciones a escalas cada vez más pequeñas [5] [25].

#### **1.1.4 Características peculiares del material base**

Particularmente las películas de ZnO que se sintetizan en este trabajo, muestran la ventaja de no necesitar un tratamiento térmico previo a la síntesis. En la literatura que trata alrededor de la síntesis de películas de ZnO por medio de la técnica de depósito por baño químico, la estructura cristalina no se define hasta después de realizar los tratamientos térmicos, mostrando una gran policristalinidad o patrones de difracción que se podrían atribuir a un material amorfo. Agregando esta característica al hecho de que no hay reportes de la síntesis de ZnO con los precursores utilizados, surgieron grandes expectativas, así como el interés en realizar este trabajo centrado en estas películas base [29].

#### **1.1.5 Impurezas en el ZnO**

Cuando se utiliza un semiconductor para aplicarlo en algún dispositivo electrónico, es necesario introducir impurezas a propósito, ya que difícilmente un semiconductor como tal tendrá las propiedades ideales para la aplicación que se pretenda para este. Introducir impurezas como Cobre (Cu), Aluminio (Al), Plata (Ag) y otros metales, provocan cambios en la estructura electrónica los cuales, en pocas cantidades bien controladas, son utilizadas para manipular alguna característica de interés para el material base.

En el caso del ZnO, se pueden encontrar publicaciones referentes a dopajes desde la década de los cincuentas, las cuales no son necesariamente con metales de transición, se puede ver que se analizan diferencias en las densidades electrónicas tanto del ZnO con dopantes y sin ellos, así como de cambios en su conductividad eléctrica [15].

En fechas recientes, los temas en los que se emplea el ZnO impurificado abarca casi todas las áreas de investigación en las que se utilicen materiales, en donde ya no se intenta únicamente introducir impurezas para modificar propiedades ópticas o electrónicas, también se percibe el interés en manipular la morfología cuando se sintetiza el material, esto es porque en escalas nanométricas, la superficie comienza a tomar mayor importancia que el volumen de este, además, empieza a verse que

algunos semiconductores que eran utilizados principalmente para ciertas capas específicas en celdas solares, ahora también se aplican como contactos para estas [30].

## 1.2 CONCEPTOS BÁSICOS DE CRISTALOGRAFÍA

Para introducirse a este tema, uno de los primeros pasos es definir que es un cristal. Un cristal está formado por una repetición periódica de átomos, iones o moléculas en 3 dimensiones, los cuales pueden ser representados como una red, una red es un arreglo periódico de puntos que definen un espacio, en la cual se dice que todos sus nodos son iguales.

Es importante saber que los nodos no necesariamente se representan por un solo átomo, los nodos en realidad se asocian a lo que se conoce como motivo, el cual puede ser tanto un elemento, así como un conjunto de estos, este contiene la información de los átomos asociados al nodo. Dado el caso del cristal de una proteína se puede ver de manera más clara como es que el motivo puede estar asociado a un conjunto de varios elementos. A la figura que se define por las líneas (vectores) entre los nodos de la red, es a lo que se le conoce como celda unitaria. Por último, hay que definir el concepto de parámetros de red, en base a la estructura cristalina de la celda, estos nos darán la información de la dimensión de cada celda, por lo general medida en angstroms o en ocasiones en nanómetros. Esto último será abordado un poco más en la sección siguiente [31] [32].

### 1.2.1 Celdas unitarias

Cuando se habla de una estructura cristalina, la celda unitaria representa a la porción más simple de esta, es la subdivisión de la red cristalina que sigue conservando las características generales de toda la red. Para una red dada, es posible “designar” múltiples celdas unitarias, sin embargo, por convención se toma la de menor volumen, que refleje la simetría del cristal. De una manera básica, una celda unitaria se define por la longitud de sus lados **a**, **b** y **c** en la dirección de los

tres ejes espaciales y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  que los ejes de la red forman entre sí, en base a estas definiciones, se definen los parámetros de red[32].

## 1.2.2 Sistemas cristalinos

En base a los parámetros de red, se obtienen 7 sistemas cristalinos diferentes los cuales pueden ser definidos en la siguiente tabla:

Tabla 1.1 Sistemas cristalinos y sus relaciones individuales

Sistema cristalino	Relación de ejes	Relación de ángulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Los sistemas cristalinos se pueden ver ilustrados en la figura 1.1.

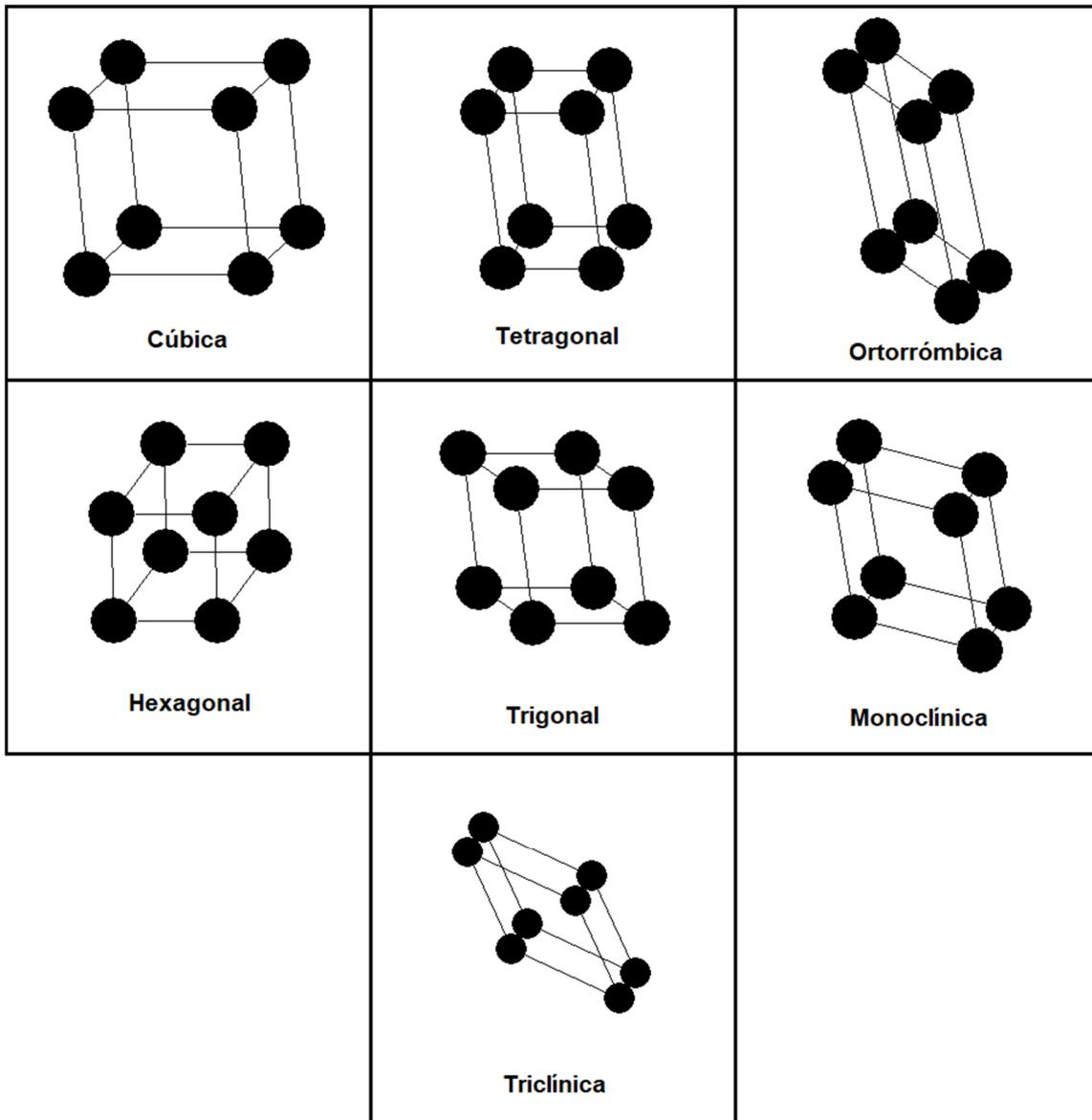


Fig. 1.1 Sistemas cristalinos

Para algunos sistemas cristalinos, es necesario definir las posiciones de los átomos en la celda, los cuales pueden estar en lugares distintos a los de los vértices. Para esto se utiliza la siguiente nomenclatura la cual identifica las posiciones de los átomos:

- **P** para celdas primitivas, donde los átomos se encuentran solo en los vértices.

- **F** para celdas centradas en las caras, donde sus átomos están centrados, además de en los vértices, también en todas las caras de la celda unitaria.
- **I** para celdas centradas en el cuerpo, donde se tienen átomos en los vértices y uno más en el centro de la celda.
- **C** para celdas centradas en las bases, donde a los átomos de los vértices se le suman dos más, uno en cada base de la celda.

Combinando esto con los sistemas cristalinos, se obtienen las redes de Bravais, las cuales son las 14 configuraciones básicas a partir de las cuales, se pueden obtener todas las demás.

### 1.2.3 Redes de Bravais

Antes de 1850, se pensaba que había 15 sistemas cristalinos en tres dimensiones. El físico cristalógrafo Auguste Bravais en este año descubrió que en realidad eran 14 redes, perteneciendo tres de estas al sistema cúbico (primitiva, centrada en el cuerpo y centrada en las caras), dos al tetragonal (primitiva y centrada en el cuerpo), cuatro al ortorrómbico (primitiva, centrada en las bases, centrada en el cuerpo y centrada en las caras) una al hexagonal (primitiva), dos al monoclinico (primitiva y centrada en las bases), una al triclinico (primitiva) y una al trigonal la cual, es la única a la que se le atribuye que está centrada romboédricamente, de aquí por qué también se le conoce como sistema romboédrico, el cual a su vez se dice que también es de la familia del sistema hexagonal [33] .

### 1.2.4 Materiales amorfos

Los materiales amorfos representan toda una línea de investigación propia, así como una gran cantidad de características peculiares, sin embargo, no son de mucha relevancia para este trabajo, por lo que solo se abordaran las características más básicas de estos.

En un cristal, se menciona la periodicidad en el ordenamiento de la red, sin embargo, hay sólidos los cuales no presentan ese ordenamiento periódico repetitivo, lo cual no significa que no exista ningún ordenamiento, si lo hay, solo que este no es periódico y difícilmente se podría encontrar un patrón repetitivo a lo largo de todo el sólido, por lo que su ordenamiento se dice que es de corto alcance, esta característica es comúnmente vista en vidrios y varios polímeros, así como en materiales nanoestructurados [34].

## **1.3 DEFECTOS EN CRISTALES**

Desde un punto de vista cristalográfico, un defecto se puede definir como una discontinuidad en una red cristalina. Un defecto comúnmente es imaginado como un elemento distinto, tomando algún lugar dentro de la red cristalina, pero también existen otro tipo de defectos, tal es el caso de las vacancias las cuales pueden ser vistas como ausencias de algún nodo en la red. Estas y otras características básicas se irán abordando conforme se siga desarrollando la teoría de este capítulo [35].

### **1.3.1 Tipos de defectos**

Los defectos se pueden encontrar clasificados en tres grupos, dependiendo de las dimensiones a las cuales estos afecten.

Los defectos puntuales, diciéndose que estos son en un punto por el que no se expanden, son los de particular interés para este trabajo, ya que cuando se está dopando un material (concepto que se definirá de mejor manera más adelante) la concentración de la impureza es tan baja que se espera que esta sólo se encuentre en ciertos lugares puntuales dentro de la estructura. En caso de encontrar continuidad de defectos puntuales, estos dejarían de serlo y se representan de manera lineal o incluso hasta dentro de un plano, los cuales son otro grupo de defectos. Dentro de los diversos efectos puntuales podemos mencionar los siguientes:

- Intersticios. Los cuales se representan cuando un átomo se encuentra en un lugar en el que no se espera la presencia de ningún átomo.

- Vacancias. Encontradas como un nodo vacío, donde la periodicidad de la red cristalina indica que debería encontrarse un elemento en específico de esta.
- Sustitución. Este defecto aparece cuando un elemento que no pertenece al cristal, ocupa uno de los nodos donde debería estar un elemento propio de la composición del cristal.
- Defecto Frenkel. Ocurre cuando un átomo que se encontraba en un nodo normal pasa a un lugar intersticial, se le puede encontrar con el nombre de *Par de Frenkel*, ya que el nodo queda inhabitado creando una vacancia y el elemento que se movió crea un intersticio.
- Defecto Schottky. Se asocia a la carga de la red cristalina. Si hay una vacancia de un anión (carga negativa), para intentar mantenerse estable, la red también dejará una vacancia en donde se debería encontrar un catión (carga positiva)

Continuando con el siguiente grupo, se encuentran los defectos lineares, los cuales ya se perciben en dos dimensiones, principalmente nombrados como dislocaciones, son apreciables cuando una secuencia de átomos de la red cristalina se encuentra “desalineada” [35].

Por último, los defectos planares, los cuales se muestran en áreas de hasta dos dimensiones, en este grupo podemos encontrar los siguientes tipos de defectos:

- Frontera de grano. Este se muestra cuando hay un cambio grande en la orientación del cristal. Durante el proceso de síntesis, el material “crece” a partir de semillas, las cuales difícilmente tendrán la misma orientación, cuando el crecimiento junta a ambos núcleos, es cuando es más fácil ver la formación de estos límites de grano.
- Superficie. Es donde se da la interface entre el material con el medio. En este defecto es donde se puede ver adsorción de otros elementos al ser la parte expuesta del cristal.

- Cristales gemelos. Donde dos cristales se juntan como si fueran espejo a lo largo del límite donde se juntan.

## **1.4 TEORÍA DE SEMICONDUCTORES**

Una de las explicaciones comunes que se escuchan para definir a un material semiconductor, es cuando se menciona que su conductividad eléctrica se encuentra entre un conductor y un aislante. Esta peculiaridad los vuelve candidatos por excelencia para dispositivos electrónicos, ya que su conductividad puede ser manipulada con cambios en la temperatura, con excitación óptica o controlando las impurezas en ellos. Los semiconductores que se pueden encontrar en la naturaleza se encuentran principalmente en el grupo 4 de la tabla periódica, incluyendo también a los grupos vecinos de la tabla. [36].

Antes de ver más características fundamentales de los semiconductores, es necesario abordar otros temas.

### **1.4.1 Teoría de bandas**

En general en la teoría de bandas, se considera que los electrones ocupan una serie de estados de energía. Viendo esto para un sólido, estos rangos de energía los cuales pueden ser ocupados por los electrones, es a lo que se le llama como banda de energía. Cuando una cantidad considerable de átomos idénticos forman una red cristalina, las orbitales se dividirán en varios niveles discretos, esto debido a que el principio de exclusión de Pauli nos dice que no podemos tener dos electrones que compartan exactamente el mismo número cuántico. Es esta división de niveles discretos lo que da lugar a las bandas de energía. La formación de bandas es una característica que se ve de manera clara en los electrones de las últimas capas, conocidos como los electrones de valencia.

Para comprender más acerca de esto, es esencial conocer lo que significa el nivel de Fermi. Siempre y cuando se esté en equilibrio térmico, el nivel de Fermi se podrá definir como un nivel de energía de un electrón el cual tendrá 50% de posibilidad de

ser ocupado. También es necesario tener en cuenta la banda de valencia y la banda de conducción, ambas bandas son las que se encuentran más cerca del nivel de Fermi, por lo tanto, son las que definirán las propiedades de conductividad eléctrica del sólido.

La estructura de bandas en metales, semiconductores y aislantes son distintas entre ellos. En general, la estructura de bandas y la variación entre estas es lo que les da sus propiedades eléctricas a todos estos materiales.

Para un metal conductor, se dice que las bandas de valencia y conducción se traslapan una sobre la otra, lo cual no es correcto completamente. Sin embargo, es la forma más general y sencilla de explicar lo que ocurre. Suponiendo que estas bandas están traslapándose, se podría decir también que los electrones tienen libertad entre ambas bandas, dando como resultado una buena conducción eléctrica para estos materiales.

Para los casos restantes, ambas bandas están separadas. Entre ellas se encuentran niveles de energía no disponibles o prohibidos para los electrones, por lo que es necesaria una cantidad energía que permita liberar un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción, dejando un hueco. Esta energía será igual a la diferencia entre el nivel de energía más bajo de la banda de conducción ( $E_c$ ) y el nivel más alto de la banda de valencia ( $E_v$ ). Al rango de estados de energía que no están disponibles para los electrones, que divide a las bandas de valencia y conducción, se les denomina como brecha prohibida o *band gap* en inglés ( $E_g$ ).

Un material aislante, en términos de  $E_g$ , la energía necesaria es grande, tal que por temperatura o excitación óptica no se podría alcanzar sin provocar otros fenómenos antes, sin embargo, hay más condiciones que dan como resultado a un material aislante, tal fuera el caso de que la banda de valencia estuviera completamente llena de electrones y que la banda de conducción este vacía, por lo que en la banda de valencia no habrán estados de energía disponibles o desocupados para que el transporte de cargas ocurra.

Para un semiconductor, también se da la condición de que la banda de valencia esté ocupada por electrones y la de conducción vacía, la diferencia es que esta energía es relativamente pequeña, la cual podría permitir que esta cantidad de  $E_g$

se dé por medio de temperatura o excitación óptica, este rango comúnmente puede ser visto entre los 0.5 y 4eV, sin embargo, hay materiales semiconductores con valor de  $E_g$  menores a 0.5eV (Como el PbS con  $E_g = 0.41\text{eV}$ ) [28].

Otra característica importante referente a la brecha prohibida, es si esta brecha es directa o indirecta, para el caso de un semiconductor con brecha directa, el electrón puede bajar de la banda de conducción a la banda de valencia hacia un estado vacío, emitiendo un fotón con valor de energía igual al de su  $E_g$  respectiva. Para un semiconductor indirecto, el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no solo tienen una brecha de energía de  $E_g$ , también es necesario un cambio de momento para el electrón, a grandes rasgos, esto representaría que no solo hay un fotón, sino que también el cambio de momento generará calor en la estructura cristalina.

En la siguiente figura se puede apreciar de manera gráfica la diferencia entre un semiconductor directo con uno indirecto:

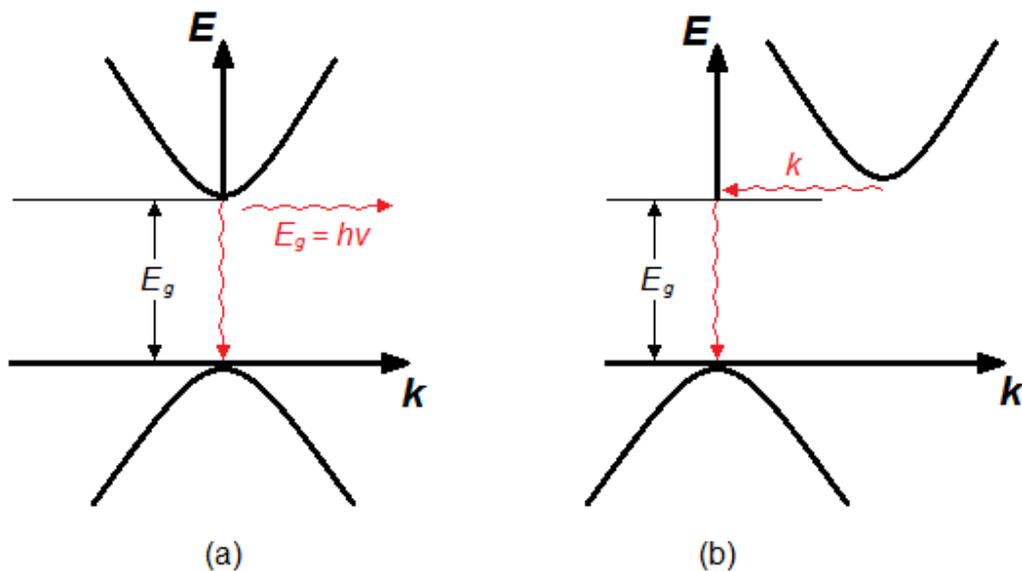


Fig. 1.2 a) Brecha prohibida directa b) indirecta

Con esta información se puede ver que un semiconductor con brecha prohibida directa tienen mayor facilidad a responder a excitaciones ópticas, a comparación de

los indirectos ya que estos requieren del cambio del momento en los electrones para que puedan hacer el salto de  $E_g$  [37].

## **1.5 PORTADORES DE CARGA**

Al hablar de un semiconductor a una temperatura de 0 K, tendremos una banda de conducción vacía de electrones y de una banda de valencia llena. Conforme elevamos la temperatura en estos materiales, hay una excitación térmica la cual provoca que algunos electrones pasen a la banda de conducción, esto da como resultado a que queden estados vacíos, lo que contribuye para el proceso de conducción del semiconductor, este estado vacío es conocido como hueco. Tanto electrones como huecos son portadores de carga.

### **1.5.1 Electrones y huecos**

Es bien conocido que un electrón cuenta con una carga negativa, por otro lado, los huecos no son tan conocidos, estos últimos representan a un estado de energía en el cual podría haber un electrón, la ausencia de un electrón en este hueco da como resultado una carga neta positiva en este nivel de energía vacío. Los huecos, así como los electrones, pueden moverse dentro de la estructura cristalina, como si fueran partículas con carga positiva, pero tomando en cuenta que los huecos son en realidad cuasi partículas. Cuando hueco es creado debido a la excitación de un electrón desde la banda de valencia, se dice que ambos crean un par electrón-hueco.

Ya se ha mencionado que la banda de conducción en un semiconductor tiene muchos estados de energía disponibles para los electrones, esto resultará en que, al momento de que un electrón sea excitado a esta banda, el electrón estará rodeado de una gran cantidad de estados de energía vacíos. Por lo que los pocos electrones en la banda de conducción podrán moverse fácilmente entre la gran cantidad de estados disponibles.

Cuando un campo eléctrico es aplicado a la estructura cristalina, habrá un movimiento en los electrones en la banda de conducción, hay que tener en mente que, para cualquier electrón que se está moviendo en una dirección a una velocidad dada, habrá otro electrón con dirección opuesta moviéndose a la misma velocidad, esto puede ser corroborado ya que si midiéramos la corriente neta obtendríamos un resultado igual a cero. Lo mismo podría decirse que sucede con los huecos, que se consideran como la compensación del electrón faltante en ese estado de energía, por lo que la manera más sencilla de considerar estas cuasi partículas es como si fueran portadores de carga con masa y carga positivas [38].

## 1.5.2 Inmovilización de portadores

Se puede dar el caso en el que se inmovilicen los portadores de carga debido a una saturación, lo que se analiza de manera relativamente sencilla viendo el caso de un compuesto con una estructura cristalina en el cual, se introduce una impureza la cual supongamos que es “compatible” con este compuesto y es capaz de sustituir uno de los átomos de este compuesto. Consideremos un caso en el cual un compuesto contiene un elemento **A** el cual es trivalente, ahora supongamos que otro elemento **B** tetravalente es introducido como impureza para sustituir a **A**, los principios de la termodinámica nos dicen que la energía libre siempre busca ser lo mínima posible, esto quiere decir que la energía interna intentará que los electrones permanezcan ligados a la impureza donadora lo que resultaría en una energía más baja que la que tendría el electrón libre, por otro lado, la entropía preferirá al estado libre del electrón, como la entropía es proporcional a la temperatura, a temperaturas bajas, los electrones preferirán el permanecer ligados, conforme aumente la temperatura, algunos comenzaran a ionizarse, llegando al punto en el que todos los donadores se ionicen, lo cual nos dice que la densidad de portadores libres será igual a la densidad de donadores, cuando se da esto es a lo que se llama la región de saturación [31].

## 1.6 SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS Y EXTRÍNSECOS

### 1.6.1 Intrínsecos

Cuando no hay defectos o impurezas en la red cristalina de un semiconductor, podremos llamar a este como un material semiconductor intrínseco. Si el semiconductor se encuentra a una temperatura de 0 K, presentará una banda de conducción y de valencia vacía y llena respectivamente. Cabe mencionar que este sería un caso ideal, ya que no se puede obtener un material completamente puro, aunque si es posible aproximarse al 100%.

En estos materiales puros, conforme aumenta la temperatura, los pares electrón-hueco siempre estarían apareados, ya que serían los únicos portadores de carga que se presenten en este material. Dándose las condiciones mencionadas se entiende que la concentración de electrones en la banda de conducción será igual a la concentración de huecos en la banda de valencia.

Cuando se habla de concentraciones de los portadores de carga, la nomenclatura para representar a la concentración de electrones es la letra  $n$  y para los huecos es la  $p$ . Dependiendo de que material se esté hablando, se agrega un subíndice, siendo la letra  $i$  para indicar que se trata de la concentración de un portador de carga en un material intrínseco [39].

### 1.6.2 Extrínsecos

De la manera más básica, son semiconductores con cierto grado de impurezas, en los que las concentraciones de portadores de carga no están en equilibrio. Por lo tanto, habrá mayor concentración de electrones o de huecos. Cuando se trabaja con semiconductores las impurezas suelen incorporarse a propósito y se intenta controlarlas. Si la impureza se introduce en proporciones pequeñas se le denomina dopaje, ya que no se alcanza un cambio de fase en la estructura cristalina, pero si se logran efectos reflejados en la estructura de bandas y en las propiedades ópticas del material. Dependiendo de la impureza que se introduzca en el material, esta podría aportar electrones o huecos a la estructura de bandas,

creando niveles permitidos para ser ocupados por un electrón. Por lo que la concentración de electrones dejará de estar en equilibrio con la de los huecos, a diferencia de los materiales intrínsecos en donde están en equilibrio. Las impurezas que donan un electrón, provocan que la concentración de portadores de carga mayoritarios sean los electrones, a estos materiales se les conoce como semiconductores de *tipo n*, donde es importante tener claro que es sustancialmente mayor la concentración de electrones a comparación de los huecos. Dado el caso opuesto, hay impurezas que funcionan provocando un nivel permitido, el cual es capaz de aceptar un electrón, aumentando entonces la concentración de huecos. Por lo que a los materiales con concentración mayor de huecos o de estados aceptores se les conoce como semiconductores de *tipo p* [39].

### **1.6.3 Efecto Hall**

En la sección de antecedentes se hace mención a estudios de efecto Hall, este método mide la concentración de los portadores de carga de manera directa. Para el diseño de un semiconductor hacia una aplicación en específico, contemplar la concentración de impurezas es algo primordial, esta información que puede ser obtenida midiendo el efecto Hall es también prueba de la existencia de lo que llamamos huecos.

Para comprender el efecto Hall de manera más concreta, supongamos el caso de una barra la cual está compuesta por un semiconductor de tipo p, por la cual es aplicado un campo magnético  $\beta$  con dirección perpendicular a la que se derivan los huecos, esto se puede ver mejormente ilustrado en la figura 1.3.

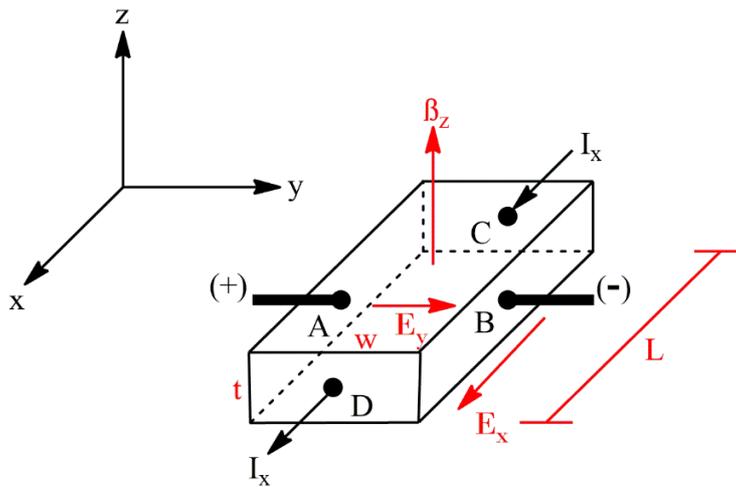


Fig. 1.3 Ilustración descriptiva para el efecto Hall.

La fuerza total para un hueco, debido a los campos magnético y eléctrico es:

$$F = q(E + V \times \beta)$$

En la dirección y, la fuerza es:

$$F = q(E_y + V_x \times \beta_z)$$

Para mantener un flujo estable de huecos a lo largo de la barra, el campo eléctrico  $E_y$  debe equilibrarse con el producto de  $V_x \beta_z$  para que la fuerza total en y sea igual a cero. Cuando esto ocurre, no se presentan fuerzas "laterales" para los huecos que derivan por la barra. Es este establecimiento del campo eléctrico  $E_y$  a lo que se le llama efecto Hall [36].

## 1.7 CONDUCTIVIDAD

Como tal, la conductividad en un material se define como el movimiento de los portadores de carga cuando estos son afectados por un campo eléctrico.

Suponiendo el caso de que no hay presencia de un campo eléctrico, se verá que los portadores de carga presentan un movimiento aleatorio, el cual, en un área determinada del material, se verá como si no se presentara ningún movimiento, ya

que estaríamos viendo el movimiento neto de todo el conjunto de portadores presentes en el área analizada [40].

### **1.7.1 Movilidad**

En un cristal, los electrones de valencia de los átomos, también llamados como electrones de conducción, tienen libertad de movimiento en el caso de un metal y podrían considerarse como cargas libres. Cuando un campo eléctrico es aplicado, los electrones experimentan un cambio en la dirección del campo eléctrico en un instante de tiempo, lo cual al promediarse en una cantidad amplia de electrones nos da a lo que se conoce como velocidad de deriva.

Un factor más es el de la facilidad que tienen los electrones de fluir bajo la influencia del campo eléctrico, lo cual es llamado como la movilidad de deriva, la cual depende del tiempo medio entre colisiones, el de dispersión, del tiempo libre y del de relajación de estos.

La movilidad es un dato de suma importancia para los semiconductores, ya que los caracteriza y es considerada al momento de diseñar el dispositivo en el que se planea aplicarlos.

En el caso de los huecos, estos también presentan movilidad la cual, para que el mecanismo físico de deriva ocurra, deberá de ser en dirección opuesta a la de los electrones [38].

### **1.7.2 Temperatura y dopantes**

La temperatura es un factor que provoca que la resistencia de un material conductor suba, pero para un semiconductor, hay que tener en consideración las dispersiones en la red cristalina y las dispersiones de impurezas, estas dispersiones provocan una disminución en la movilidad de los electrones.

Cada dispersión tendrá mayor impacto en diferentes rangos de temperatura. La dispersión de impurezas se vuelve de mayor relevancia en temperaturas bajas, ya que es donde se ve presente la dispersión de electrones de impurezas ionizadas las cuales limitarán el mecanismo de movilidad. También hay que considerar que,

a pesar de que esta dispersión sea la que tiene mayor efecto, este efecto será muy pequeño para estas temperaturas bajas, los átomos en la red se verán menos agitados, por lo que la dispersión de la red cristalina será de menor relevancia, caso contrario a la de impurezas. En un rango de temperaturas elevadas, el incremento en la vibración de los átomos provocará que sea mucho mayor la presencia de dispersiones por parte de la red cristalina, lo que será responsable de que disminuya la movilidad de los portadores de carga y ahora los efectos de las dispersiones de impurezas sea menor.

Conforme se aumente la cantidad de dopante, como es de esperarse, el efecto de la dispersión de impurezas se incrementa. Se mencionó que el efecto de los dopantes es el que predomina y también se mencionó que, a la vez, es muy pequeño su efecto debido a que, si consideramos que un electrón del donador se sitúa en uno de los niveles disponibles, a temperatura baja, este estaría restringido a quedarse en dicho nivel y no se vería ningún efecto en las propiedades electrónicas, dicho efecto es conocido comúnmente como inmovilización de portador de carga. Entonces se puede ver que, a pesar de que las dispersiones por impurezas sean predominantes a bajas temperaturas, donde se perciben mejor sus efectos y el aumento de las dispersiones de impurezas, será cuando se eleve la temperatura en donde los electrones donadores ya no estén limitados a residir en los niveles que los capturan [36].

## **1.8 ABSORCIÓN ÓPTICA**

Se ha mencionado sobre como los portadores de carga pasan entre las bandas de valencia y de conducción, para llevar a cabo esto, una de las formas comúnmente vistas es por medio de excitación óptica o, en otras palabras, bombardeando el material con fotones. Cuando en un material hay absorción de un fotón, ocurren diversos fenómenos, tales como el de fotoluminiscencia o el de fotoconductividad. Hay diversas técnicas basadas en los principios de absorción óptica las cuales se utilizan para caracterizar y se verá adelante un poco más de esto. Cabe aclarar que cuando se utiliza la palabra óptica, nos estamos refiriendo no solo a las longitudes de onda visibles, ya que hay técnicas que utilizan, por ejemplo, longitudes en el

ultravioleta las cuales son también consideradas como a lo que llamamos luz, a pesar de no estar dentro del rango que percibe el ojo humano [41].

### **1.8.1 Absorción en semiconductores**

Cuando un fotón incide sobre un semiconductor, los electrones de la banda de valencia intentaran absorber su energía, pero para que esto ocurra, es necesario que esta energía absorbida sea suficiente para hacer una transición a un nivel de energía mayor. Esto representa brincar a la banda de valencia, como estas bandas están separadas por una cantidad de energía específica del semiconductor, podemos concluir que el fotón incidente deberá tener una energía igual o mayor a la de dicha brecha de energía. Si la energía de un fotón incidente es menor a la de su brecha de energía prohibida, los electrones no podrán absorber su energía ya que no tendrán ningún nivel mayor permitido que les permita dar el salto, por lo que se dice que este fotón será transmitido.

Se puede entender que los semiconductores pueden ser entonces transparentes para ciertos rangos de longitudes de onda. Y es por eso que semiconductores con brecha de energía prohibida alta aparentan ser transparentes a la vista. Si se da el caso de que el fotón sea de mayor energía que la brecha prohibida y que tampoco sea tan grande como para ionizar a dicho electrón, entonces la energía sobrante se dispersa en la red cristalina en forma de calor.

Cuando un fotón provoca la transición de un electrón de la banda de valencia a la de conducción, se está generando la creación de un par electrón-hueco, al momento de que el material intenta volver a un estado de equilibrio, la aniquilación del par electrón-hueco liberará ese exceso de energía en forma de fotón. El que será igual a la brecha prohibida del semiconductor, por lo tanto, estos fotones emitidos por la relajación, serán de una cierta longitud de onda característica. Al proceso por el cual un fotón es emitido por la relajación del par electrón-hueco se le llama como luminiscencia, cuando la excitación es producida debido a la incidencia de un fotón previo, se llama fotoluminiscencia, llamado también como PL por su significado en el inglés (*Photoluminiscense*). Este proceso de emisión de un fotón puede ser provocado por calor, el cual es llamado como termoluminiscencia (TL) y a su vez, si

es provocado por la una corriente eléctrica, se llamará como cátodoluminiscencia (CL) las cuales son las principales formas de excitación estudiadas para este fenómeno.

En el caso de un semiconductor intrínseco, al ocurrir la recombinación, se puede inferir que este fotón tendrá una energía igual a la de la brecha prohibida del material, pero para un material extrínseco, dado que tenemos impurezas, es de esperarse que estas introduzcan niveles permitidos dentro del brecha prohibida los cuales, dependiendo de si son donadores o aceptores, tendrán un efecto distinto.

Incorporar una impureza normalmente tiene como objetivo que en el proceso de absorción se obtengan niveles de energía permitidos dentro de la brecha de energía prohibida. Esto se conoce como centros de recombinación en semiconductores y en óptica, se encuentran bajo el nombre de centros ópticos.

En la figura 1.4 se pueden apreciar los casos en los que, en uno habrá un nivel donador lo cual es de esperarse en un semiconductor de tipo n y en el otro, habrá un nivel aceptor, también predecible en un semiconductor tipo p. En el caso de un donador, donde hay un electrón en un nivel que estará por dentro del brecha prohibida, la energía necesaria para que este fotón pase a la banda de conducción será menor a la de la brecha prohibida, por lo que esta impureza permite absorción de fotones con energía menor a la del brecha prohibida para que estos electrones puedan subir y moverse por la banda de conducción. De esto podemos concluir que una impureza de este tipo permite absorber fotones de menor energía.

El caso de un nivel aceptor para un semiconductor tipo p, se dice que hay un hueco disponible, de forma similar a otro caso, se puede absorber una menor energía. Sin embargo, en vez de que los electrones suban hasta la banda de conducción, quedarán capturados en el centro óptico que está sobre la banda de valencia, lo cual deja un electrón poblando al nivel aceptor y a su vez, hace que el hueco “baje” a la banda de valencia y este quedará como un portador móvil dentro de dicha banda [41].

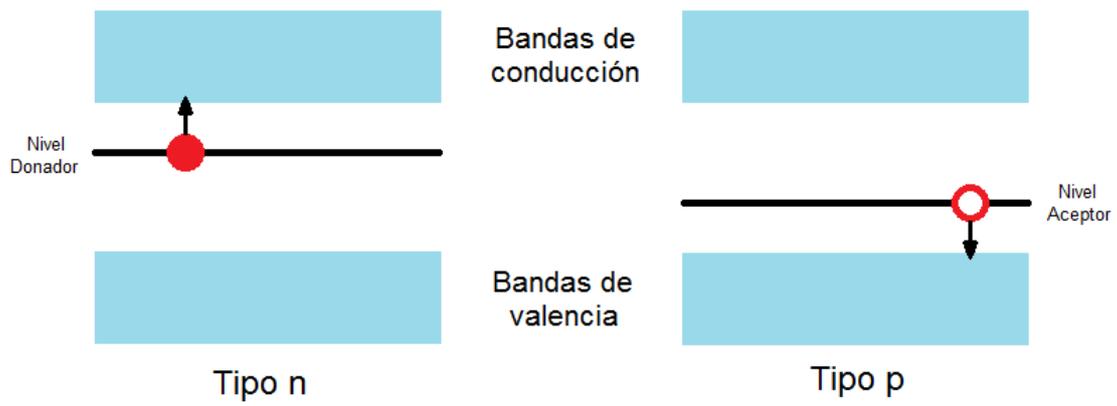


Fig. 1.4 Niveles generados por impurezas en un material extrínseco.

## **CAPITULO 2**

### **MÉTODO DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN**

Este capítulo cubrirá los fundamentos teóricos específicos para los métodos de síntesis que se utilizaron para hacer las muestras, así como las técnicas de caracterización que fueron aplicadas para obtener los resultados que se analizaran en los capítulos siguientes.

#### **2.1 DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO**

Método que utiliza equipo sencillo y de bajo costo de operación, con el que se pueden obtener películas delgadas sobre sustratos en áreas considerablemente amplias. Con esta técnica se introduce un sustrato dentro de una solución acuosa, la cual contiene materiales precursores que aportarán los elementos necesarios para formar el compuesto que se pretende obtener. La solución con el sustrato inmerso, son colocados en un baño maría donde con el que se fijará la temperatura una temperatura la cual será constante durante el proceso. En este método los parámetros que se suelen controlar son la temperatura, tiempo del baño, concentración de los precursores y el pH. Durante este capítulo, cuando sea propio, se hablará de cada técnica como si fueran utilizadas con óxidos metálicos [42].

##### **2.1.1 Consideraciones fundamentales**

Para sintetizar un material por esta técnica se ha mencionado que es necesario que los elementos del producto final estén presentes en los materiales precursores, sin embargo, esto no significa que los materiales precursores reaccionarán y formarán lo que se desea simplemente por colocarlos en una solución acuosa juntos. Se deberán considerar diversas características y no solo para los materiales precursores, también hay que tener cierta consideración para el sustrato, ya que es probable que este no sea “compatible” en cualquier condición con la película que se pretende crecer sobre él.

Cuando se va a utilizar esta técnica, es conveniente considerar los siguientes aspectos para que se dé el depósito de la película satisfactoriamente:

- Cierta grado de solubilidad de los materiales precursores en el medio acuoso.
- Procurar que la reacción de los precursores, de manera ideal, liberen únicamente los iones metálicos y los iones oxígeno.
- Estabilidad en la solución precursora a largo plazo.
- El compuesto final no deberá presentar cambios de fase en la temperatura de depósito, lo cual afectaría a que no se de una formación uniforme de este.
- No se deberán degradar las propiedades del sustrato durante su exposición al proceso de depósito.
- El sustrato deberá tener cierto grado de mojabilidad (facilidad con la que se adhiere un líquido) por el compuesto de la película que se está sintetizando.
- Que la difusión que se dé entre el sustrato y la película sean mínimos dentro de las condiciones a las que estarán expuestos durante el proceso de síntesis.
- El compuesto que se obtendrá deberá ser relativamente insoluble y químicamente estable para que se dé una precipitación simple.

Dependiendo de cómo ocurra la reacción con los precursores que se estén utilizando, el orden en el que estos se agreguen a la solución va a ser también de suma importancia. Suponiendo una reacción en la que se obtendrá un óxido metálico, por lo general se verá que se coloque el precursor de los iones metálicos, después se introduce el agente acomplejante, el cual será el que atrape estos iones y, por último, se agrega el precursor de los iones oxígeno o en ocasiones, antes de esto, un buffer que permita regular el pH de la solución. El pH es otro factor determinante de que el compuesto se adhiera o no al sustrato ya que dependiendo de esta variable es como se controla la precipitación de los iones de la solución. La

temperatura a la que se realice el depósito también es de gran relevancia, ya que esta es la que permite que se den las primeras etapas de crecimiento de la película que se está depositando [43].

## **2.1.2 Etapas de crecimiento de la película**

En general, el depósito de una película ya sea un óxido metálico u otro tipo de material, se dará en cuatro etapas: Incubación, nucleación, crecimiento y finalización. Cada una con características que requerirán un cierto número de condiciones para que ocurran de manera satisfactoria. Cabe aclarar que estas etapas ocurren después de que se agregan los precursores a la solución y de que son introducidos al baño, el cual se precalienta a la temperatura de la reacción.

### **2.1.2.1 Incubación**

Los reactivos participantes que están presentes en la solución llegarán a un equilibrio químico, en donde se disociarán las sales, liberando los iones metálicos los cuales serán atrapados por el agente acomplejante. Los iones oxígeno también son liberados durante esta etapa y es cuando se comienza la “incubación” del compuesto que conformará a la película deseada [43].

### **2.1.2.2 Nucleación**

Durante la segunda etapa llamada “nucleación”, es donde la superficie del sustrato comienza a recubrirse con los núcleos o semillas del óxido metálico, a partir de estos primeros núcleos es sobre lo que inicia la siguiente etapa. En esta etapa es donde entra en importancia las características como la mojabilidad del sustrato con el óxido metálico, además del pH y de la temperatura, que son otras variables las cuales permitirán que ocurra la adhesión de la película.

Para esta etapa hay dos mecanismos mediante los cuales ocurre el depósito de la película sobre el sustrato:

- Iones disueltos. Donde los iones se pegan uno por uno sobre el sustrato, lo cual da una nucleación heterogénea sobre el sustrato.
- Partículas coloidales. Las cuales se forman en la solución por medio de hidrólisis y condensación, partículas las cuales serán atraídas al sustrato por medio de interacciones electrostáticas, este mecanismo de nucleación suele dar arreglos policristalinos sin una orientación determinada.

Por último, cabe mencionar que un mecanismo no excluye al otro, ambos pueden ocurrir simultáneamente, controlar el mecanismo que se prefiera que se dé en esta etapa podría ser clave para el crecimiento de la película, dependiendo del fin que se le planea dar a esta[43].

### **2.1.2.3 Crecimiento**

Esta etapa se da una vez que se adhieren los núcleos al sustrato, la película comienza a crecer ya no adhiriéndose directamente al sustrato, si no que ahora lo hace sobre de los núcleos de la película que ahora recubren a este. Durante esta etapa, debido a que ahora el material está creciendo sobre sí mismo y ya no sobre el sustrato como tal, podría ser necesario manipular algunas variables, el caso más común es el de la temperatura ya que en algunas ocasiones la nucleación se da en una temperatura más baja a la de crecimiento [43].

### **2.1.2.4 Finalización**

Cuando llega el punto en el que se agotan los iones en la solución, se entra en esta etapa, en la que la reacción llega a su fin por lo que no habrá más iones disponibles para continuar con el crecimiento de la película [43].

## **2.1.3 Características peculiares del método**

Hay diversas características que pueden volver más sencilla la implementación de este método para la síntesis de una película dada, suponiendo que se está

sintetizando un material en el que están presentes dos elementos metálicos, será de mayor conveniencia que ambos precipiten a temperaturas y pH similares.

En cuanto al agente acomplejante, este al ser el que proporciona los ligandos para capturar los iones metálicos, este podría alentar la reacción de hidrólisis para generar el compuesto sólido, esto se dará entre mayor sea la afinidad del acomplejante con los iones metálicos en relación con la del calcogenuro. Para el caso de este trabajo, los iones metálicos son representados por el Zinc y para el calcogenuro serían los iones oxígeno [44].

## **2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

Cuando se sintetiza un material, en cualquier línea de investigación, es necesario demostrar que efectivamente se obtiene el material que se pretende obtener. Al aplicar técnicas de caracterización a un material, como la palabra lo implica, se pretende encontrar propiedades características que, al ser complementadas con diversos métodos, nos pueden confirmar que en efecto se obtuvo el material deseado con la síntesis que se realizó.

Es posible ver también casos en los que se sintetiza un material base el cual ya se ha reproducido y caracterizado con anterioridad, pero lo que se pretende ahora es agregar algún dopante, para estos casos las técnicas de caracterización permiten identificar también si se logró o no dopar el material, con técnicas en las que se puede apreciar morfologías se puede ver si la dispersión del dopante es homogéneo, entre otras características que se van “descubriendo” sobre el material dopado, conforme se van complementando diferentes técnicas.

Lo más normal es hacer incidir alguna forma de energía sobre el material, dicha interacción del material con la energía, dependiendo de la naturaleza de esta mostrará una respuesta característica, lo cual es sentido por los equipos y traducido en datos de información, los cuales pueden ser tratados en diferentes softwares para graficarse e identificar ciertas características, dando como ejemplo el caso de las técnicas de espectroscopía, en las que podemos analizar las bandas que muestre el espectro obtenido para sustentar el trabajo que se realiza.

## 2.2.1 Fotoluminiscencia

Técnica de espectroscopía en la cual, es importante recalcar que, si la creación de un par electrón-hueco es ocasionada por una excitación, que sea diferente a la de hacer incidir un fotón sobre el material, este proceso dejaría de ser fotoluminiscencia. Particularmente las impurezas son las que vuelven interesante al proceso de fotoluminiscencia, cuando hay una creación de par electrón-hueco debido a un centro óptico, si este fuera un nivel donador cerca de la banda de conducción, el electrón pasará la banda de conducción y cuando ocurra la recombinación, habrá una emisión de menor energía, la cual será igual a la diferencia de energía entre la banda de conducción y este centro óptico.

Cuando hay niveles aceptores, también se puede apreciar una absorción menor a la de la brecha prohibida, la cual ocurre cuando un electrón de la banda de valencia es excitado por un fotón y sube al nivel aceptor creado por la impureza.

Las impurezas provocan cambios que se pueden apreciar en las longitudes de onda tanto de absorción como en la emisión en el material, se mencionó que se pueden ver longitudes de onda nuevas con dopantes, pero también se puede dar el fenómeno de apagamiento o del inglés, *quenching*. Este fenómeno se puede presentar cuando hay un exceso en la concentración de dopantes, en el que las impurezas funcionan para “apagar” ciertas emisiones. Dado que las trampas pueden capturar los electrones excitados en la banda de conducción cuando estos se relajan, como ahora las trampas le dan la posibilidad de perder una menor cantidad de energía a los electrones para poder relajarse, esta energía deja de verse como un fotón y se termina dispersando en la red cristalina, diciéndose que esa longitud de onda la cual antes era emitida, ahora queda “apagada” [45] [46].

## 2.2.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman permite observar principalmente modos vibracionales en un sistema, lo que puede analizarse para obtener información química y estructural del material, se menciona que también es posible obtener información como la orientación cristalográfica para complementar otras técnicas más especializadas para la obtención de estos datos. Esta técnica obtuvo su nombre en base al científico Chandrasekhara Venkata Raman, el cual con su estudiante K. S. Krishnan descubrieron el efecto de dispersión Raman en líquidos, obteniendo en 1930 un premio Nobel por su trabajo sobre dispersión de luz.

Normalmente, cuando un fotón es dispersado por un átomo, la mayor cantidad de estos se dispersan de manera elástica, teniendo estos la misma energía que los fotones incididos, a esto se le conoce como dispersión Rayleigh, sin embargo, también se da que una porción de la luz se disperse de forma inelástica, esta será en proporción, mucho más pequeña que la dispersión Rayleigh. La dispersión inelástica será menor a la del fotón incidido, donde la diferencia de energía entre el fotón incidido y el fotón emitido corresponderá a la energía necesaria para excitar a una molécula del material a un modo vibracional mayor, iones y átomos enlazados en una molécula siempre estarán bajo movimientos vibracionales y rotacionales los cuales, tendrán una energía característica muy específica.

Tomemos de referencia un conjunto de estados electrónicos base, donde lo común sería pensar que sobre de estos, se pueden alcanzar otros estados electrónicos excitados, sin embargo, antes de pasar hasta ese punto, se pueden alcanzar unos niveles electrónicos virtuales. Cuando ocurre una dispersión inelástica Raman, este fenómeno puede darse de dos formas distintas, una de ellas es cuando partimos de un estado base, al incidir el fotón se pasa a un estado virtual de energía, para posteriormente bajar a un estado base menor al del inicio, esta ligera dispersión se le conoce como dispersión anti Stokes. El otro caso es cuando se parte igualmente de un estado base, al incidir el fotón se pasa también a un estado de energía virtual, para después volver a un estado base, solo que esta vez siendo a uno mayor, a lo que se le llama como dispersión Stokes. Estos dos fenómenos junto con la dispersión de Rayleigh son ilustrados a continuación en la figura 2.1 [47] [48].

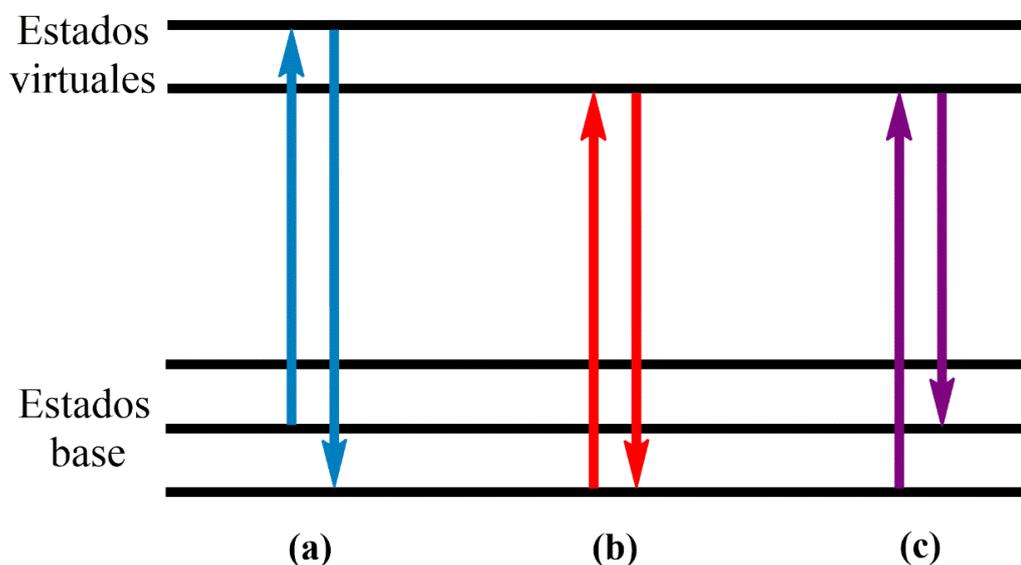


Fig. 2.1 (a) Dispersión anti Stokes Raman (b) Dispersión Rayleigh y (c) Dispersión Stokes Raman

## 2.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

Esta es una de las técnicas más conocidas, utilizada para determinar la estructura cristalina del material. Para explicar cómo operan los equipos de DRX, primero es conveniente comprender la ley de Bragg ya que es el fundamento principal para esta técnica, así como un poco del porque la utilización de rayos X en particular en vez de otras longitudes de onda [49].

### 2.2.3.1 Interacción de los rayos X con la materia

Cuando nos referimos a un cristal, estamos hablando de un arreglo ordenado periódico de átomos, las distancias entre estos átomos son comparables e incluso más grandes a las longitudes de onda de los rayos X utilizados en estas técnicas, por lo que es posible que estas ondas penetren en la estructura cristalina del material irradiado, ahora, la razón por la cual se quiere que los rayos X penetren es

debido a que podemos aplicar la ley de Bragg para obtener patrones de difracción, la cual se explicara un poco adelante.

Cuando los rayos X interactúan con la materia, como es de esperarse, provocan movimiento en la nube electrónica de esta. Esto es ilustrado en la figura 2.2, en la cual se explica cómo los rayos X producen patrones de difracción los cuales se asemejan a las de las ondas formadas por un objeto entrando a un líquido.

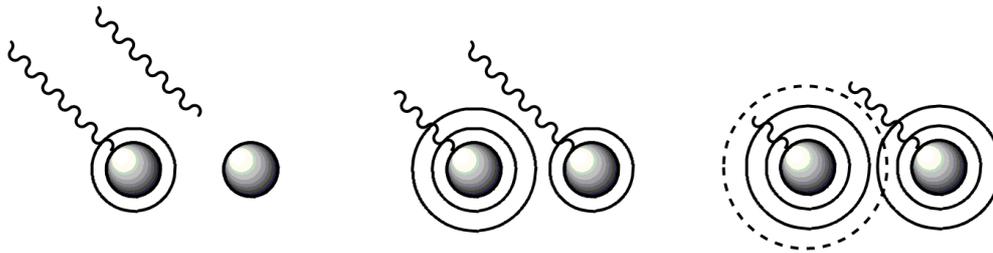


Fig. 2.2 Rayos X interactuando con los átomos de un material.

Cuando se veía estudiaba este fenómeno alrededor de 1913, Bragg se percató que, en ciertos ángulos se producían picos de intensidad, que es de donde surgió el concepto de la difracción de Bragg. Cabe mencionar que esta difracción aplica de igual manera para neutrones por lo que este mismo concepto aplica para las técnicas de difracción de neutrones [50].

### 2.2.3.2 Ley de Bragg

Para explicar dicha ley, Bragg presentó un modelo como el que se puede apreciar en la figura 2.3, en el que se aprecian dos planos paralelos de un cristal, separados por una distancia  $d$ . Cuando dos ondas de rayos X inciden sobre este cristal, ocurre la dispersión explicada en la sección anterior, esto sucede cuando la onda que penetra al plano inferior queda desfasada, de manera que estas provocan una interferencia destructiva entre sí. Para explicar las intensidades que se presentaban para ciertos ángulos, Bragg propuso que si la onda penetrante, al momento de salir permanecía en fase, estas generarían una interferencia constructiva, esto ocurrirá

cuando la diferencia del camino recorrido por la onda que penetró al plano interior sería igual a un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X.

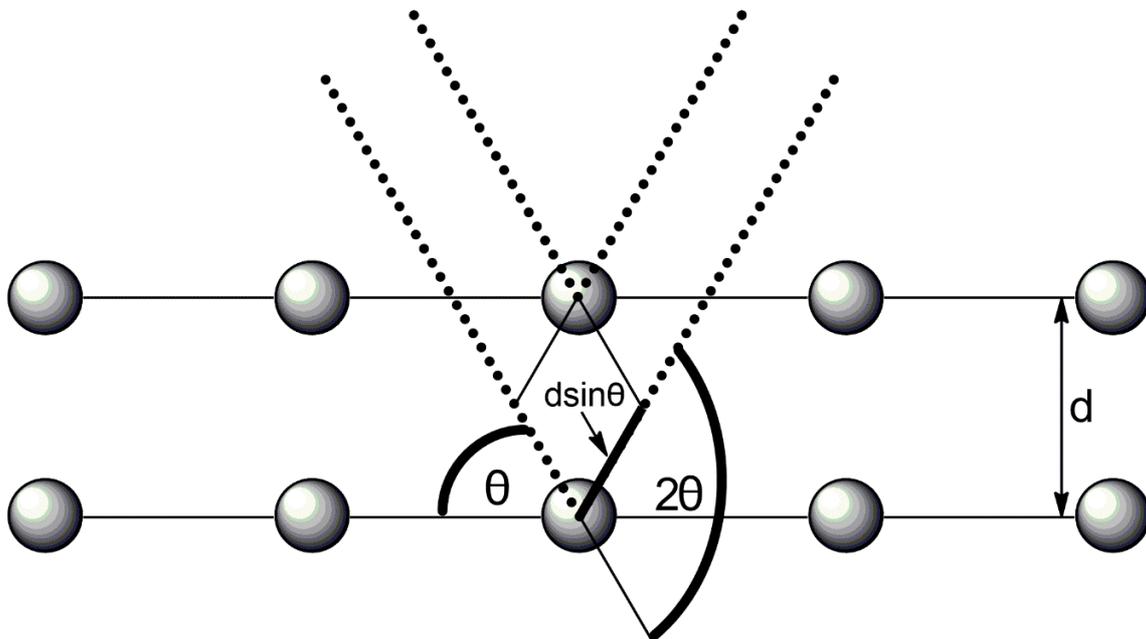


Fig. 2.3 Interferencia constructiva de acuerdo a la explicación de Bragg

Presentándose la ley de Bragg como:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Donde  $d$  representa al espacio entre los planos,  $\theta$  es el ángulo de incidencia,  $n$  un numero entero y por último  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X [51].

#### 2.2.4 Microscopia electrónica de barrido

Cuando se escucha la palabra microscopio, lo común es imaginar un microscopio óptico, sin embargo, estos tienen una desventaja, la cual yace en el límite hasta el cual estos pueden magnificar la escala que se pretende observar. Esta técnica difiere en dicha limitante a comparación con los microscopios ópticos, ya que permite observar morfologías y procesar imágenes de la muestra analizada en escalas nanométricas[52].

### **2.2.4.1 Fundamentos**

En esta técnica de microscopía, la imagen que se obtiene es “producida” por medio de la interacción de electrones que se hacen incidir sobre la muestra. Este haz de electrones, el cual es de alta energía, provoca diversas respuestas por parte del material, de las cuales, el equipo las sensa y analiza, entre estas respuestas las cuales son analizadas están la emisión de electrones secundarios, difracción de electrones e incluso emisiones de rayos X característicos por catodoluminiscencia. El análisis en base a la detección de electrones secundarios, siendo estos considerados de baja energía, son originados tan solo en los primeros pocos nanómetros de la superficie, estos son acelerados y después colectados por un sistema centellador y fotomultiplicador. Esta señal amplificada es procesada en base a las intensidades detectadas creando una imagen análoga la cual se convierte y se muestra posteriormente como una imagen digital.

Un análisis que se base acorde a los electrones difractados se refiere a que los electrones, esta vez de alta energía, son dispersados de manera elástica, en este tipo de análisis, es de esperarse que elementos pesados dispersen electrones con mayor fuerza, por lo tanto, esto puede ser aprovechado para contrastar diversos elementos dependiendo de la intensidad del brillo que muestra la imagen final que entrega el equipo.

En cuanto al análisis por catodoluminiscencia, los átomos al ser excitados por electrones de alta energía presentarán una emisión al momento de regresar a su estado basal, esta emisión la cual será de longitudes de onda características de cada elemento, puede ser mostrada en la imagen incluso con los colores reales emitidos, esto siendo conveniente suponiendo que las longitudes de onda emitidas pertenezcan a rangos dentro del espectro visible [52].

### **2.2.4.2 Características peculiares de la técnica**

Para analizar las muestras, estas se colocan al vacío, esto con el objetivo de que los gases que se puedan encontrar en la atmósfera no dispersen al haz de electrones. Esta misma razón es por la cual muestras biológicas requieren ser

previamente tratadas ya que por lo general presentan cierto grado de agua o aceites los cuales pueden generar vapor al estar expuestos al bombardeo de electrones. Dicho lo anterior, es necesario tener en mente que las muestras que sean analizadas por medio de esta técnica deberán de poder resistir tanto condiciones de vacío, así como también a un haz de alta energía de electrones.

Esta técnica suele tener la característica de que las micrografías que proporciona, presentan suficiente claridad a diferentes profundidades, por lo que la sensación de 3D en las imágenes y morfologías complejas son fáciles de ver. A pesar de tener esta ventaja, en el caso de que las muestras sean no conductivas, específicamente modos de análisis como el de electrones secundarios podrán mostrar imágenes con pocas deficiencias, por lo que a estas muestras se les suele analizar con voltajes relativamente bajos.

Se puede apreciar un bosquejo de los componentes básicos que conforman a un equipo de microscopía electrónica de barrido en la figura 2.4 [53].

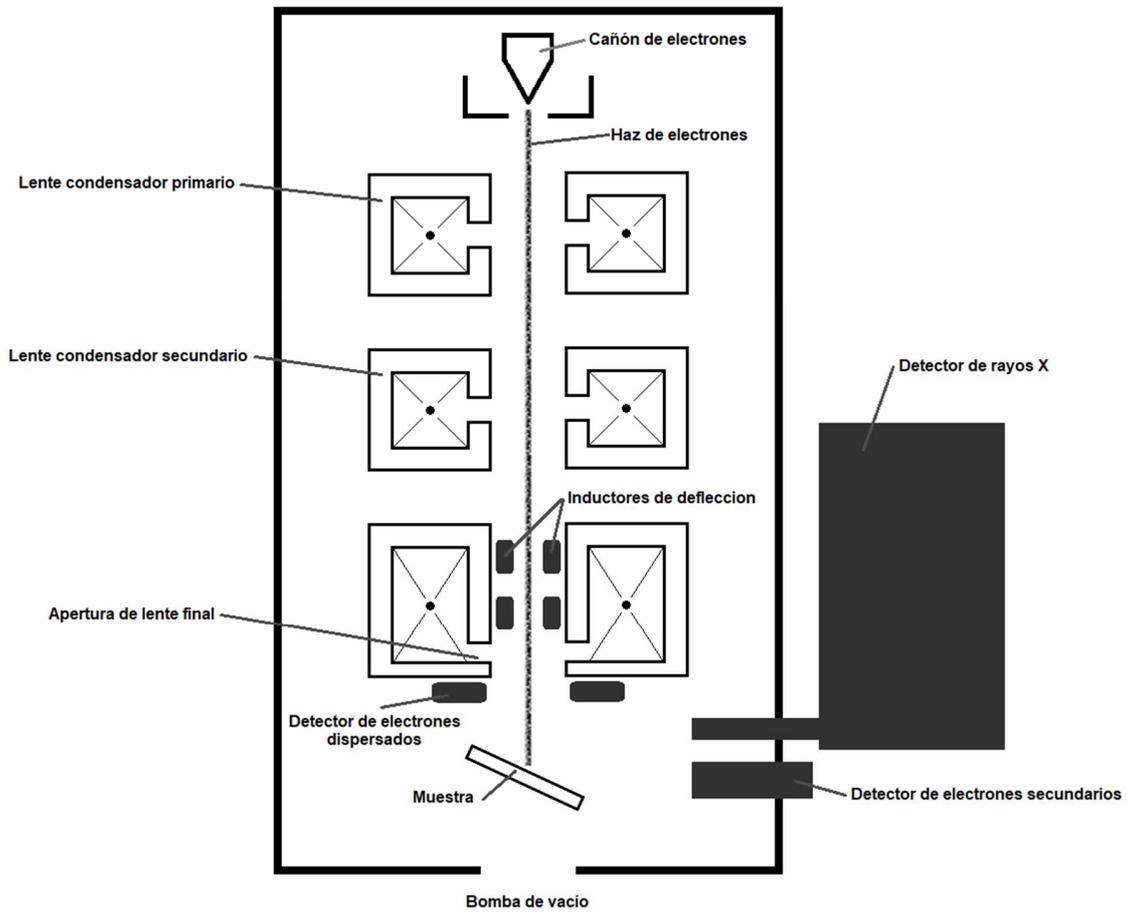


Figura 2.4 Bosquejo de un equipo de SEM

### 2.2.5 Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva

Esta técnica, dependiendo del proveedor del equipo, puede ser mencionada bajo diversas siglas, para el caso del equipo con el que se analizaron las muestras de este trabajo, se manejan las siglas EDS del inglés *Energy dispersive Spectroscopy*.

### **2.2.5.1 Fundamentos**

De los fundamentos presentes en esta técnica, el más esencial yace en que cada elemento tiene una estructura atómica característica, por lo que, como se ha visto con anterioridad, es posible obtener emisiones de rayos X que sean característicos de cada elemento que se encuentre presente en la muestra.

Para provocar la emisión de los rayos X, se suele utilizar algún haz de alta energía ya sea de protones, electrones, o incluso un haz de rayos X. Convenientemente, el SEM tiene como uno de sus componentes un haz de alta energía de electrones, por lo que es posible implementar esta técnica dentro de estos mismos equipos. La incidencia de este haz de alta energía provoca la emisión de electrones de las capas internas de los átomos que conforman la muestra, lo cual conlleva a que uno de los electrones de las capas externas de mayor energía “baje” para cubrir el hueco que deja el electrón emitido, para que este electrón de una capa de mayor energía baje a la capa de menor energía, será necesario liberar dicha diferencia de energía que hay entre ambas capas, lo cual ocurre en forma de rayos X. Los rayos X liberados de esta forma pueden ser sensados por un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X, lo cual nos otorga un espectro el cual nos puede dar tanto información cualitativa como cuantitativa de los elementos presentes en la muestra analizada.

### **2.2.5.2 Características peculiares de la técnica**

Debido a la forma en la que esta técnica analiza los rayos X que genera la muestra, los elementos que se podrán detectar deberán de ser más pesados que el berilio. Otra desventaja que puede presentarse para esta técnica es que conforme más pesado sea el átomo presente, menor será la resolución espacial, ya que entre mayor sea la nube electrónica, también será mayor la posibilidad de los rayos X sean absorbidos por esta. También se puede dar ciertos casos en los que los picos de emisión de rayos X de elementos distintos se sobre pongan, por lo que la efectividad de esta técnica disminuye cuando ocurren esa situación.

Normalmente un sistema de análisis de EDS cuenta con 4 componentes esenciales, la primera siendo la fuente del haz de electrones, segundo el detector de rayos X, tercero un procesador de pulsos y por último el sistema analizador de los datos.

En el caso de este trabajo, esta técnica es parte del equipo de SEM, por lo que la muestra también estará expuesta al vacío, así como también a un haz de electrones de alta energía.

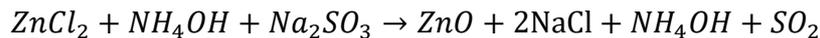
## **CAPITULO 3**

### **SÍNTESIS DE LOS MATERIALES**

Se realizó una cantidad de corridas, en las cuales se obtuvieron las películas las cuales se presentan en la sección de resultados. En este capítulo se presentan las condiciones de síntesis para cada una de ellas, así como observaciones realizadas durante y después de su obtención.

#### **3.1 MECÁNICA DE LA REACCIÓN**

La propuesta que se tiene para la mecánica de esta reacción es la siguiente:



El hidróxido de amonio actúa como regulador de pH, ayudando también para acomplejar el cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ). Teniendo disueltos y libres los iones de Zn y Cl en la solución, se agrega el sulfito de sodio. La solución ahora se expone a una temperatura de 70 grados, a la cual se atribuye que disocia el sulfito de sodio, lo que provoca que el  $SO_3$  busque como estabilizarse, donando un oxígeno a un ion de Zn, formando así el producto de ZnO y liberando como gas el  $SO_2$ , esto permitiendo que se formen 2 moléculas de cloruro de sodio (NaCl) y sin cambios en el hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ).

#### **3.2 PELÍCULAS DE ZNO**

Las primeras corridas fueron realizadas con el objetivo de obtener muestras de las películas base con la matriz de ZnO, de primera instancia para confirmar si hay formación de la película con diversas sales, utilizando el mismo agente acomplejante, así como el de observar diferencias que pueda presentar la morfología o la cristalinidad de estas con la literatura y entre ellas mismas [54].

### 3.2.1 Formulación con sal de Cloruro de Zinc

Los precursores utilizados se verán listados en la tabla 3.1, donde se puede apreciar el nombre del reactivo, su concentración molar y su cantidad en mililitros, todas las tablas de esta sección se presentarán de la misma manera.

Tabla 3.1 Fórmula principal para la síntesis de películas base de la matriz de ZnO.

Reactivo	Cantidad (ml)	Molaridad (M)
Cloruro de Zinc ( $ZnCl_2$ )	24	0.5
Hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ )	6	1
Sulfito de Sodio ( $Na_2SO_3$ )	10	0.1
Agua ( $H_2O$ )	60	1

Los precursores son agregados a la solución en el orden en el cual aparecen en la tabla 3.1 en un vaso de precipitados de 100ml.

Una vez lista la solución con los precursores, se introducen 2 porta muestras regulares de vidrio los cuales serán el sustrato para el depósito de la película, de manera ligeramente inclinada, esto se colocó en un baño maría, el cual fue precalentado a 70 °C, con el objetivo de que se realizara el crecimiento de la película dentro de un lapso de 2 horas. Terminado el tiempo, se apagó el baño y se dejaron las muestras reposar dentro de la solución durante toda la noche. En la mañana siguiente del baño, se sacan las muestras y se limpian cuidadosamente con agua.

Lo que se pudo observar a simple vista es que por la cara que queda volteando ligeramente hacia abajo, la película se ve más homogénea, a diferencia de la cara que queda volteando ligeramente al exterior, otra observación de primera instancia es que al final, queda un sobrenadante blanco en la interfaz de la solución con el aire, este sobrenadante se adhiere ligeramente al sustrato sin embargo al momento de limpiar la película con agua, se despega casi completamente.

### 3.2.2 Formulación con sal de nitrato de Zinc

Los precursores utilizados para esta película solo difieren en la sal de zinc, la cual para este caso será el nitrato de zinc  $Zn(NO_3)_2$ , estos se listan en la siguiente tabla:

Tabla 3.2 Fórmula para la síntesis de películas con sal de  $Zn(NO_3)_2$ .

Reactivo	Cantidad (ml)	Molaridad (M)
$Zn(NO_3)_2$	24	0.5
$NH_4OH$	6	1
$Na_2SO_3$	10	0.1
$H_2O$	60	1

Los precursores son agregados a la solución en el orden en el cual aparecen en la tabla 3.2 en un vaso de precipitados de 100 ml. Tanto la misma metodología como los mismos parámetros se utilizaron para esta síntesis, de igual manera, al final del proceso, se dejan las películas reposando en el vaso de precipitados y se limpia a la mañana siguiente.

### 3.2.3 Formulación con sal de sulfato de Zinc

Los precursores utilizados para esta película solo difieren en la sal de zinc, la cual para este caso será el sulfato de zinc  $ZnSO_4$ , estos se listan en la tabla que se ve a continuación:

Tabla 3.3 Fórmula para la síntesis de películas con sal de  $ZnSO_4$ .

Reactivo	Cantidad (ml)	Molaridad (M)
$ZnSO_4$	24	0.5
$NH_4OH$	6	1
$Na_2SO_3$	10	0.1
$H_2O$	60	1

Los precursores son agregados a la solución en el orden en el cual aparecen en la tabla 3.3 en un vaso de precipitados de 100 ml. Tanto la misma metodología como

los mismos parámetros se utilizaron para esta síntesis, de igual manera, al final del proceso, se dejan las películas reposando en el vaso de precipitados y se limpia a la mañana siguiente.

### 3.2.4 Formulación con sal de acetato de Zinc

Los precursores utilizados para esta película solo difieren en la sal de zinc, la cual para este caso será el acetato de zinc  $ZnC_4H_6O_4$ , estos se listan en la siguiente tabla:

Tabla 3.4 Fórmula para la síntesis de películas con sal de  $ZnC_4H_6O_4$ .

Reactivo	Cantidad (ml)	Molaridad (M)
$ZnC_4H_6O_4$	24	0.5
$NH_4OH$	6	1
$Na_2SO_3$	10	0.1
$H_2O$	60	1

Los precursores son agregados a la solución en el orden en el cual aparecen en la tabla 3.4 en un vaso de precipitados de 100 ml. Tanto la misma metodología como los mismos parámetros se utilizaron para esta síntesis, de igual manera, al final del proceso, se dejan las películas reposando en el vaso de precipitados y se limpia a la mañana siguiente.

## 3.3 SÍNTESIS DE PELÍCULAS EN PRESENCIA DE SALES DE DIVERSOS METALES

Algunas síntesis se realizaron agregando sales de diversos metales, con el objetivo de ver diferencias en el comportamiento de la formación de la película en presencia de estas, se utilizaron nitrato de aluminio ( $Al(NO_3)_3$ ), cloruro de cobre ( $CuCl_2$ ) y el nitrato de indio ( $In(NO_3)_3$ ), con el objetivo de ver cambios que se puedan comparar con la literatura [55].

### 3.3.1 Formulación con $\text{ZnCl}_2$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

En el caso de estas películas, se optó por disminuir las proporciones a la mitad de cantidad en ml, excepto para el caso de nuestro agente acomplejante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), con el objetivo de ahorrar material, los vasos de precipitados que se utilizaron en este caso fueron de 50 ml, sin embargo, la cantidad de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , que se agregaba para cada película, era sustraída de la cantidad de agua en mililitros. Los precursores utilizados se listan en la tabla que se ve a continuación:

Tabla 3.5 Fórmula para la síntesis de la primer película con sal de aluminio.

Reactivo	Cantidad (ml)	Molaridad (M)
$\text{ZnCl}_2$	12	0.5
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	4	0.1
$\text{NH}_4\text{OH}$	6	1
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	5	0.1
$\text{H}_2\text{O}$	23	1

Los precursores son agregados a la solución en el orden en el cual aparecen en la tabla 3.5 en un vaso de precipitados de 50 ml. Tanto la misma metodología como los mismos parámetros se utilizaron para esta síntesis, de igual manera, al final del proceso, se dejan las películas reposando en el vaso de precipitados y se limpia a la mañana siguiente.

Para estas muestras, se realizaron varias corridas, agregando cada vez una mayor cantidad de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y disminuyendo el agua de manera respectiva, así manteniendo la solución a 50 ml una vez agregados todos los precursores. La tabla 3.6 muestra las variaciones entre la proporción de moles de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  comparándolo con la sal principal que aporta los iones de Zn ( $\text{ZnCl}_2$ ). Recalcando que el volumen de agua utilizada para cada variación, se ajusta de modo que se completen 50 ml de solución total.

Tabla 3.6 Proporciones de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{ZnCl}_2$ .

Proporción de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ respecto a $\text{ZnCl}_2$
6:61
8:61
10:61
12:61
16:61

### 3.3.2 Formulación con $\text{ZnCl}_2$ y $\text{CuCl}_2$

En el caso de estas películas, se optó por disminuir las proporciones a la mitad de cantidad en ml, excepto para el caso de nuestro agente acomplejante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), con el objetivo de ahorrar material, los vasos de precipitados que se utilizaron en este caso fueron de 50 ml, sin embargo, la cantidad de  $\text{CuCl}_2$  que se agregaba para cada película, era sustraída de la cantidad de agua en mililitros. Los precursores utilizados se listan en la siguiente tabla:

Tabla 3.7 Fórmula para la síntesis de la primera película con sal de cobre.

Reactivo	Cantidad (ml)	Molaridad (M)
$\text{ZnCl}_2$	12	0.5
$\text{CuCl}_2$	4	0.05
$\text{NH}_4\text{OH}$	6	1
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	5	0.1
$\text{H}_2\text{O}$	23	1

Los precursores son agregados a la solución en el orden en el cual aparecen en la tabla 3.7 en un vaso de precipitados de 100 ml. Tanto la misma metodología como los mismos parámetros se utilizaron para esta síntesis, de igual manera, al final del proceso, se dejan las películas reposando en el vaso de precipitados y se limpia a la mañana siguiente.

Para estas muestras, se realizaron varias corridas, agregando cada vez una mayor cantidad de  $\text{CuCl}_2$  y disminuyendo el agua de manera respectiva, así manteniendo la solución a 50 ml una vez agregados todos los precursores. La tabla 3.8 muestra las variaciones entre la proporción de moles de  $\text{CuCl}_2$  comparándolo con la sal principal que aporta los iones de Zn ( $\text{ZnCl}_2$ ). Recalcando que el volumen de agua utilizada para cada variación, se ajusta de modo que se completen 50 ml de solución total.

Tabla 3.8 Proporciones de  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{ZnCl}_2$ .

Proporción de $\text{CuCl}_2$ respecto a $\text{ZnCl}_2$
2:62
3:61
4:61
5:61

### 3.3.3 Formulación con $\text{ZnCl}_2$ y $\text{In}(\text{NO}_3)_3$

En el caso de estas películas, se optó por disminuir las proporciones a la mitad de cantidad en ml, excepto para el caso de nuestro agente acomplejante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), con el objetivo de ahorrar material, los vasos de precipitados que se utilizaron en este caso fueron de 50 ml, sin embargo, la cantidad de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ , que se agregaba para cada película, era sustraída de la cantidad de agua en mililitros. Los precursores utilizados se listan en la tabla que se ve a continuación:

Tabla 3.9 Fórmula para la síntesis de la primera película con sal de indio.

Reactivo	Cantidad (ml)	Molaridad (M)
ZnCl <sub>2</sub>	12	0.5
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	0.1
NH <sub>4</sub> OH	6	1
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5	0.1
H <sub>2</sub> O	23	1

Los precursores son agregados a la solución en el orden en el cual aparecen en la tabla 3.9 en un vaso de precipitados de 100 ml. Tanto la misma metodología como los mismos parámetros se utilizaron para esta síntesis, de igual manera, al final del proceso, se dejan las películas reposando en el vaso de precipitados y se limpia a la mañana siguiente.

Para estas muestras, se realizaron varias corridas, agregando cada vez una mayor cantidad de In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y disminuyendo el agua de manera respectiva, así manteniendo la solución a 50 ml una vez agregados todos los precursores. La tabla 3.10 muestra las variaciones entre la proporción de moles de In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> comparándolo con la sal principal que aporta los iones de Zn (ZnCl<sub>2</sub>). Recalcando que el volumen de agua utilizada para cada variación, se ajusta de modo que se completen 50 ml de solución total.

Tabla 3.10 Proporciones de In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y agua.

Proporción de In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> respecto a ZnCl <sub>2</sub>
1:62
3:61
5:61

# **CAPITULO 4**

## **RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos en este trabajo de investigación de tesis. Mostrando las diversas caracterizaciones que proporcionan información estructural, morfológico-superficial, y óptica del material fundamental investigado (películas de ZnO).

Cada técnica tiene base en fundamentos los cuales son descritos en el capítulo 2, por lo que este capítulo desarrollará las interpretaciones y los análisis de los resultados dando como hecho que se conocen estos fundamentos descritos con anterioridad.

### **4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Diversas muestras fueran analizadas mediante la técnica de DRX, entre estas se pueden apreciar películas de ZnO las cuales fueron sintetizadas variando las sales de Zn para su obtención, así como también, el análisis de películas dopadas con aluminio, cobre e indio.

### 4.1.1 ZnO sintetizado con diferentes sales de Zn

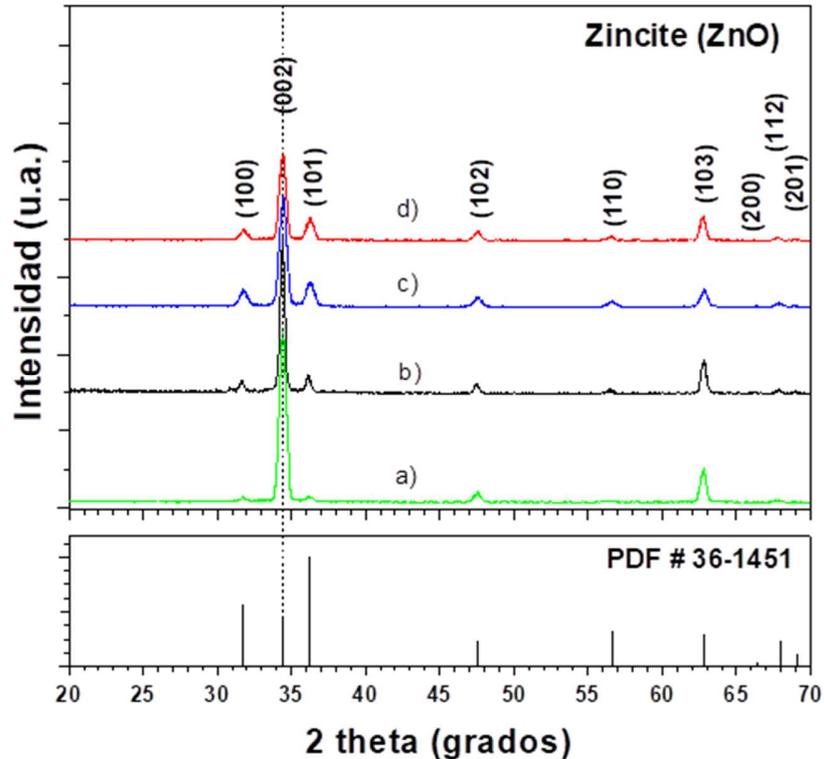


Fig. 4.1 Difractogramas DRX de muestras sintetizadas con diversas sales de zinc, cada sal identificada como a) Nitrato, b) Cloruro, c) Sulfato y d) Acetato

En la figura 4.1 se puede observar el espectro de difracción de Rayos X para las películas de ZnO sintetizadas con diferentes sales de Zinc a) Nitrato de Zinc, b) Cloruro de Zinc, c) Sulfato de Zinc y d) Acetato de Zinc comparando con el patrón de difracción de polvos de referencia PDF#36-1451 que corresponde a un ZnO hexagonal. Como puede observarse existe una correspondencia muy precisa en los 8 índices de Miller etiquetados, siendo los principales (102), (002) y (103), siendo el 002 el más agudo y definido de las 4 formulaciones. Como es de esperarse, se pueden apreciar variaciones en las intensidades de los picos menos prominentes (100), (101) y (110), sin embargo todas mantienen los mismos planos para los mismos ángulos de 2 theta [56].

Una característica que se presenta en todas las películas sintetizadas con las diferentes sales es que todas tienen como plano preferencial el (0 0 2), lo cual se interpreta como una preferencia de crecimiento sobre el eje C para la estructura.

En la figura se encuentran en orden de mayor a menor la película más orientación preferencial. a) Nitrato de Zinc, b) Cloruro de Zinc, c) Sulfato de Zinc y d) Acetato de Zinc.

También de estos patrones de DRX calculamos el tamaño de grano para el plano principal (0 0 2) que justifica la naturaleza policristalina de las capas de ZnO, la realización de estos cálculos se hizo empleando la ecuación de Debye-Scherrer, la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, conforme a:

$$\tau = \frac{K\lambda}{B\cos(\theta_B)}$$

Donde  $K$  = factor de forma,  $\lambda = 1.5406$  (Cu),  $B$  es el ancho medio del pico considerado para el cálculo y  $\theta_B$  es el ángulo correspondiente con el máximo del pico ( $2\theta_B$ ). En orden de mayor a menor la película más orientación preferencial el tamaño de cristalito y anchura a media altura ( $B$ ) respectivamente tenemos: a) Nitrato de Zinc 18.1 nm y 0.470, b) Cloruro de Zinc 26.1 nm y 0.334, c) Sulfato de Zinc 16.0 nm y 0.56 d) Acetato de Zinc 18.8 nm y 0.453. Los tamaños de cristalito pueden apreciarse ordenados en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Tamaños de cristalito para las muestras con diferentes sales de Zn.

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño de cristalito</b>
Sal nitrato	18.1 nm
Sal cloruro	26.1 nm
Sal sulfato	16.0 nm
Sal acetato	18.8 nm

#### 4.1.2 Matriz de ZnO con sal de $ZnCl_2$ y sal de aluminio

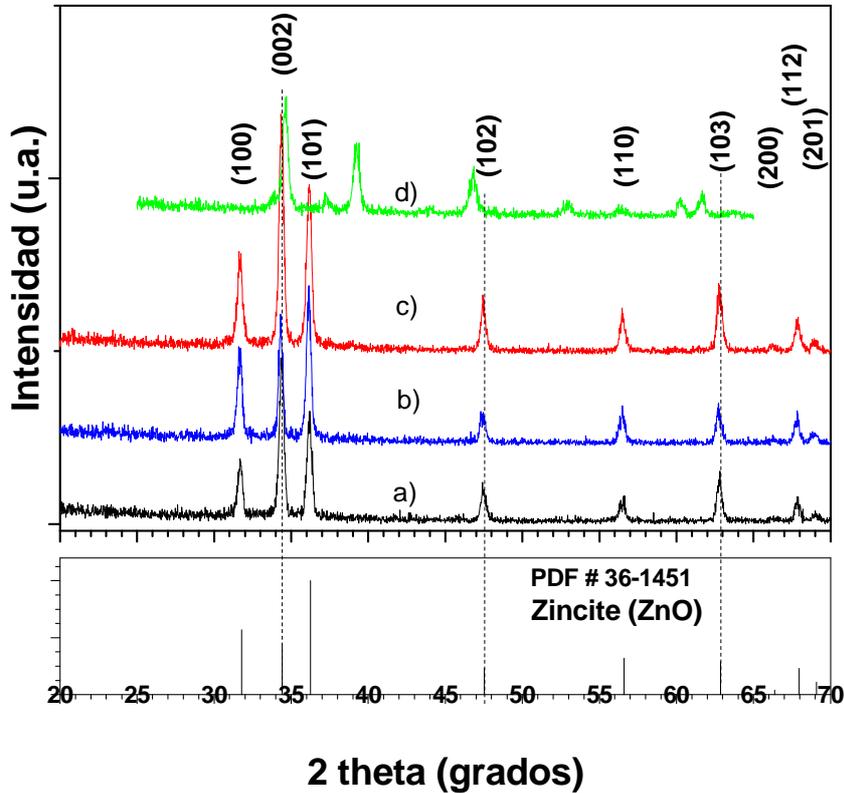


Fig. 4.2 Difractogramas DRX de ZnO con sal de aluminio, donde a) 8 ml  $Al(NO_3)_3$ , b) 10 ml  $Al(NO_3)_3$ , c) 12 ml  $Al(NO_3)_3$  y d) 16 ml  $Al(NO_3)_3$ .

En la figura 4.2 se puede observar el espectro de difracción de Rayos X para las películas de ZnO sintetizadas a base de Cloruro de Zinc y además en presencia de una sal de aluminio ( $Al(NO_3)_3$  a 0.1M) en diferentes cantidades en cada reacción a) 12 ml  $Al(NO_3)_3$ , b) 10 ml  $Al(NO_3)_3$ , c) 8 ml  $Al(NO_3)_3$  y d) 16 ml  $Al(NO_3)_3$  comparando con el patrón de difracción de polvos de referencia PDF#36-1451 que corresponde a un ZnO hexagonal. Como puede observarse existe una correspondencia muy precisa en los 8 índices de Miller etiquetados, manteniéndose como principal el plano 002 siendo el más agudo y definido de las opciones a), b) y c) los tres con menor presencia de la sal de Aluminio. La presencia de la sal de Aluminio provoca que otros

picos compitan con él más intenso (002), se pueden apreciar variaciones en las intensidades en los picos (100), (101), (102) y (112) para los tres espectros que menor concentración de sal de Aluminio presente en su reacción correspondiente. Sin embargo, todas mantienen los mismos planos para los mismos ángulos de 2 theta correspondientes al patrón de ZnO con el que se compara en la figura 4.2. Por otra parte, el espectro de difracción d) el que corresponde a la mayor cantidad de sal de Aluminio presente en la reacción, ya no corresponde con el patrón de difracción del ZnO mostrado. Este más bien corresponde a un hidroxicarbonato de Zinc.

También de estos patrones de DRX calculamos el tamaño de grano para el plano principal (0 0 2). En orden de a), b), c) y d) el tamaño de cristalito y anchura a media altura (B) respectivamente tenemos: a) 26.0 nm y 0.335, b) 30.0 nm y 0.293, c) 27.2 nm y 0.322 d) 23.3 nm y 0.371. Los tamaños de cristalito pueden apreciarse ordenados en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Tamaños de cristalito en relación a la figura 4.2 para  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño de cristalito</b>
a)	26.0 nm
b)	30.0 nm
c)	27.2 nm
d)	23.3 nm

### 4.1.3 Matriz de ZnO con sal de $\text{ZnCl}_2$ y sal de Cobre

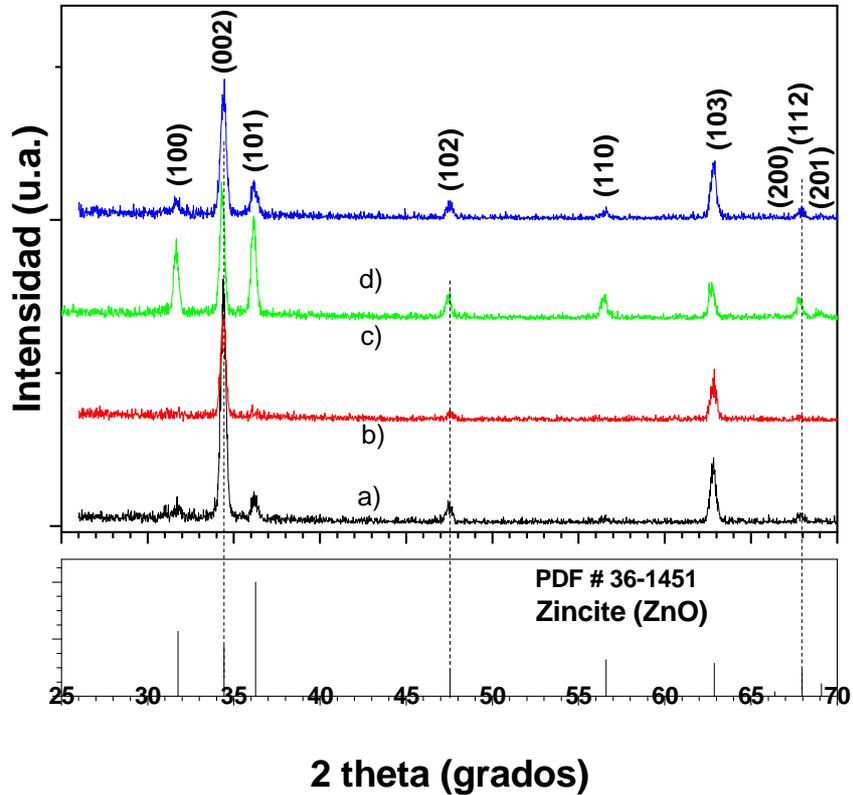


Fig. 4.3 Difractogramas DRX de ZnO con diferentes concentraciones de sal de cobre, donde a) 4 ml  $\text{CuCl}_2$ , b) 6 ml  $\text{CuCl}_2$ , c) 8 ml  $\text{CuCl}_2$  y d) 10 ml  $\text{CuCl}_2$ .

En la figura 4.3 se pueden observar los patrones de difracción de Rayos X para las películas de ZnO sintetizadas a base de Cloruro de Zinc y además en presencia de una sal de aluminio ( $\text{CuCl}_2$  a 0.05M) en diferentes cantidades en cada reacción a) 10 ml  $\text{CuCl}_2$ , b) 8 ml  $\text{CuCl}_2$ , c) 6 ml  $\text{CuCl}_2$  y d) 4 ml  $\text{CuCl}_2$  comparando con el patrón de difracción de polvos de referencia PDF#36-1451 que corresponde a un ZnO hexagonal. Como puede observarse existe una correspondencia muy precisa en los 8 índices de Miller etiquetados, manteniéndose como principal el 002 siendo el más agudo y definido de las opciones a), b), c) y d).

La presencia de la sal de cobre provoca que otros picos compitan con él más intenso (002), sin embargo, este se mantiene como el más intenso y agudo. Se pueden apreciar variaciones en las intensidades en los picos (100), (101), (102), (110), (103) y (112). Todos los espectros de difracción mantienen los mismos planos para los mismos ángulos de 2 theta correspondientes al patrón de ZnO con el que se compara en la figura 4.3 [56] [57].

También de estos patrones de DRX calculamos el tamaño de grano para el plano principal (0 0 2). En orden de a), b), c) y d) el tamaño de cristalito y anchura a media altura (B) respectivamente tenemos: a) 23.2 nm y 0.372, b) 28.5 nm y 0.309, c) 27.6 nm y 0.317 d) 26.2 nm y 0.333. Los tamaños de cristalito pueden apreciarse ordenados en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Tamaños de cristalito en relación a la figura 4.3 para CuCl<sub>2</sub>.

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño de cristalito</b>
a)	23.2 nm
b)	28.5 nm
c)	27.6 nm
d)	26.2 nm

#### 4.1.4 Matriz de ZnO con sal de $ZnCl_2$ y sal de indio

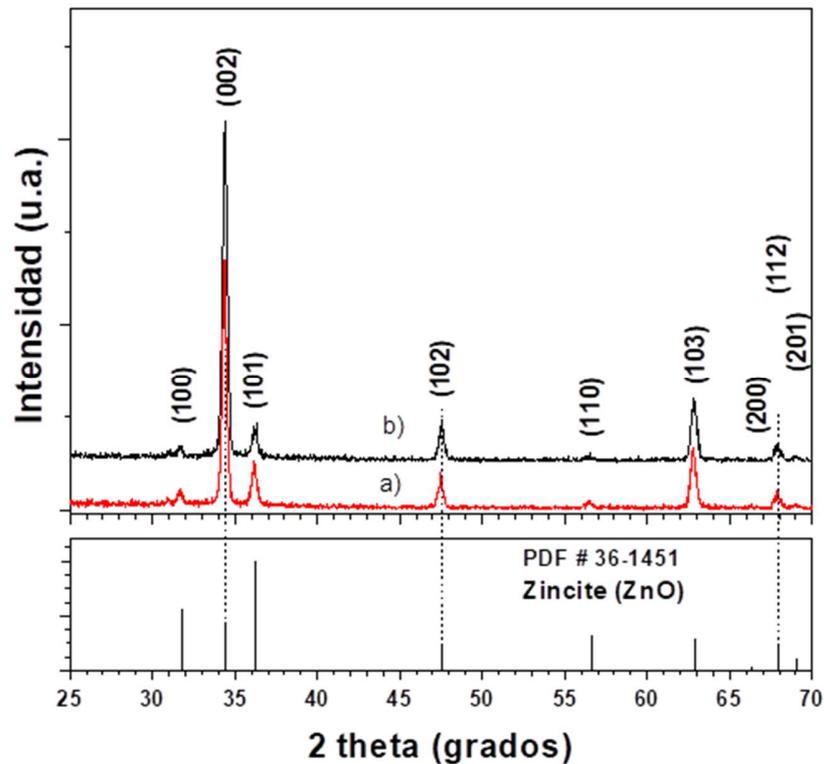


Fig. 4.4 Difractogramas DRX de ZnO con diferentes concentraciones de sal de cobre, donde a) 1 ml  $In(NO_3)_3$  y b) 3 ml  $In(NO_3)_3$ .

En la figura 4.4 se puede observar el espectro de difracción de Rayos X para las películas de ZnO sintetizadas a base de Cloruro de Zinc y además en presencia de una sal de indio ( $In(NO_3)_3$ ) en diferentes cantidades en cada reacción a) 1 ml  $In(NO_3)_3$ , b) 3 ml  $In(NO_3)_3$ , comparando con el patrón de difracción de polvos de referencia PDF#36-1451 que corresponde a un ZnO hexagonal. Como puede observarse existe una correspondencia muy precisa en los 8 índices de Miller etiquetados, manteniéndose como principal el 002 siendo el más agudo y definido de las opciones a) y b). Se observa que los cambios de las intensidades de los picos son mínimas para cada espectro, particularmente, el plano (1 1 0) es el que muestra mayor cambio en la muestra a) a comparación de b), sin embargo, comparando esto con las películas base, este plano se mantiene en esas intensidades bajas, otra

comparación con las películas base es que el plano (1 0 0) pierde considerable intensidad [56].

Para estos patrones de DRX calculamos el tamaño de grano para el plano principal (0 0 2). En orden de a), b), c) y d) el tamaño de cristalito y anchura a media altura (B) respectivamente tenemos: a) 27.2 nm y 0.322, b) 27.7 nm y 0.317. Los tamaños de cristalito pueden apreciarse ordenados en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Tamaños de cristalito en relación a la figura 4.4 para  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ .

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño de cristalito</b>
a)	27.2 nm
b)	27.7 nm

## 4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Con esta técnica de caracterización se analizaron las películas base de ZnO, con el propósito de encontrar los modos vibracionales que definan a dicho material.

### 4.2.1 Espectro de varias muestras de ZnO

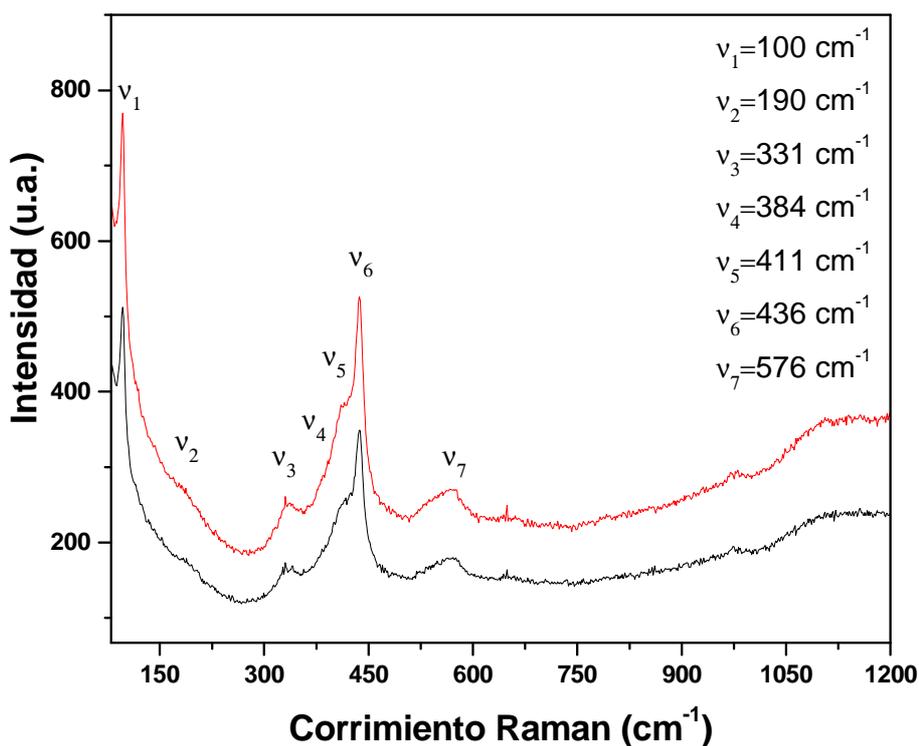


Fig. 4.4 Espectros Raman de 2 muestras de películas base de ZnO

Al analizar diversas muestras de las películas base de ZnO, el primer objeto a notar fue que todas presentaban un espectro con bandas de intensidades similares, así como en los mismos valores de corrimiento. En base a esto, se obtiene una prueba de que el procedimiento de síntesis es reproducible, ya que las películas analizadas fueron sintetizadas en corridas independientes [58].

En cuanto a las bandas identificadas, la primera identificada en 100 cm<sup>-1</sup> con la etiqueta v<sub>1</sub> se atribuye al modo vibracional E<sub>2L</sub> de baja frecuencia del átomo pesado (Zn). Identificada en 190 cm<sup>-1</sup> está la banda etiquetada como v<sub>2</sub> la cual se atribuye

al modo  $2E_{2L}$  el cual es un modo de baja frecuencia de segundo orden similar al primero, pero de segundo orden. La banda en  $331\text{ cm}^{-1}$  bajo el nombre de  $\nu_3$  se asocia al modo  $3E_{2H}$  como dispersión de multifonón de alta frecuencia. En el corrimiento  $384\text{ cm}^{-1}$  la banda etiquetada como  $\nu_4$  se asocia a la rama polar del modo óptico transversal  $A_1$  (TO). Continuando con la banda  $\nu_5$  en  $411\text{ cm}^{-1}$  se identifica como el modo  $E_1$  (TO) como un modo transversal óptico de primer orden. Siguiendo con la banda identificada en  $436\text{ cm}^{-1}$  bajo el nombre de  $\nu_6$  está el modo de alta frecuencia del átomo ligero (Oxígeno)  $E_{2H}$ . Por último, en el corrimiento de  $576\text{ cm}^{-1}$  se asocia a la rama polar del modo vibracional óptico longitudinal  $A_1$  (LO). A continuación, en la tabla 4.1, se presentan todas las bandas con los modos identificados en el espectro de corrimiento Raman:

Tabla 4.5 Corrimientos Raman con los modos de vibración respectivos que se asocian para el ZnO.

Corrimiento Raman $\text{cm}^{-1}$	Modo
100	$E_{2L}$
190	$2E_{2L}$
331	$3E_{2H}$
384	$A_1$ (TO)
411	$E_1$ (TO)
436	$E_{2H}$
576	$A_1$ (LO)

## 4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Diversas muestras que fueron sintetizadas agregando sales de diferentes metales fueron analizadas por SEM para identificar si estas causaban algún cambio en la morfología de las películas base de ZnO, primero se presentan los análisis de la película base y después se presentan las micrografías con las diferentes sales.

### 4.3.1 Micrografías de las películas base de ZnO

En la figura 4.5 se pueden observar las micrografías de las películas de ZnO con la formulación principal sin adición de alguna otra sal, las cuales presentan una morfología similar a la encontrada en diversas publicaciones [57] [59].

Se aprecia que la película crece en forma de túbulos hexagonales, aparentemente huecos, en las escalas más grandes (*a* y *b*) se puede apreciar que la orientación de crecimiento de estas estructuras apunta con preferencia perpendicular del sustrato. Otra característica es que los tamaños de los hexágonos son bastante homogéneos, aunque los tamaños en sí son bastante grandes como para ser consideradas nanoestructuras como tal, suponiendo que se tome en cuenta la longitud que hay del diámetro que se forma entre las aristas más alejadas. En las imágenes *c* y *e*, se puede apreciar una parte de la película que se dañó de manera deliberada, intentando lograr visualizar de lado las estructuras tubulares, se puede observar que, para los parámetros de síntesis, los túbulos alcanzan longitudes ligeramente arriba de 1  $\mu\text{m}$ .

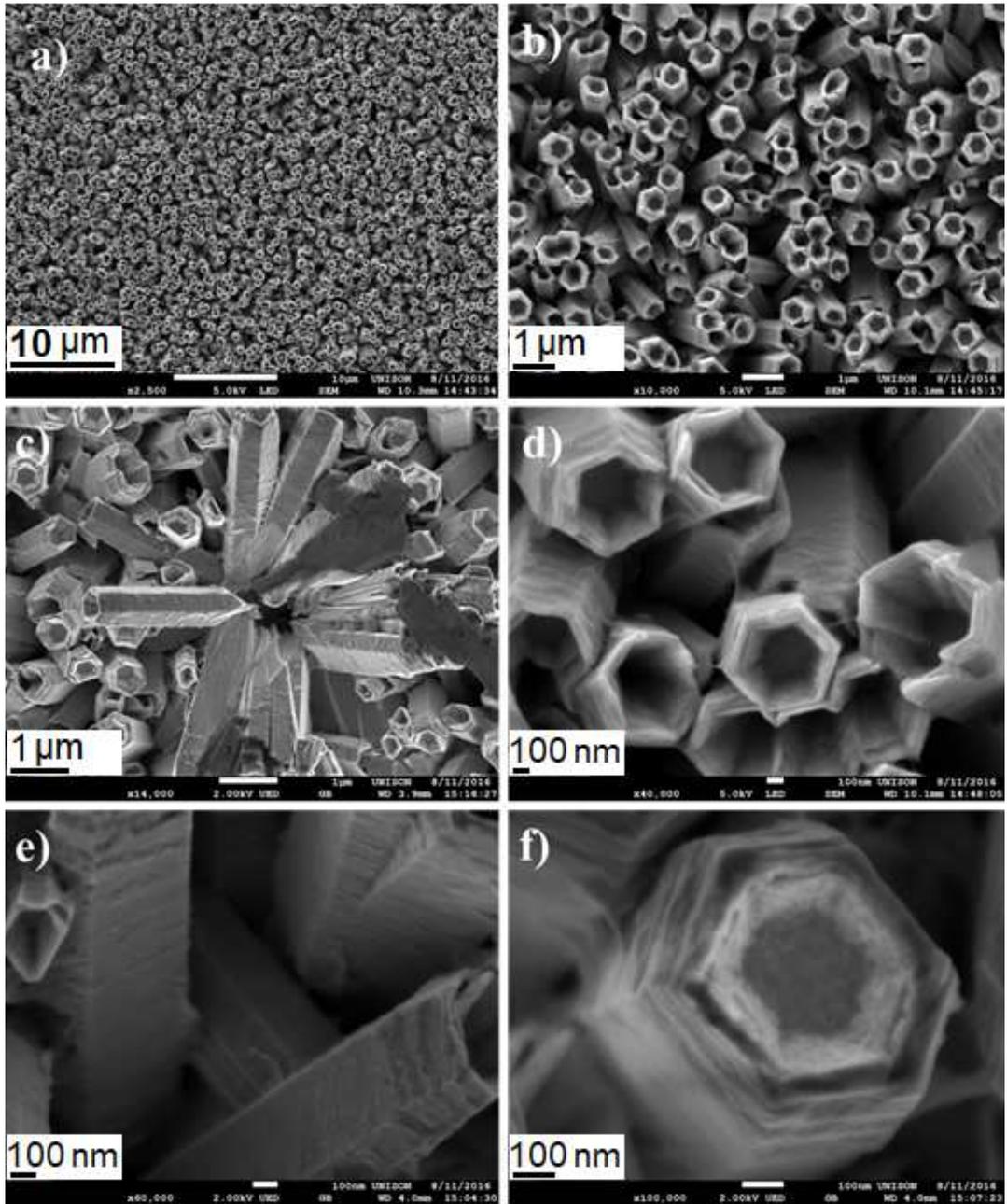


Fig. 4.5 Micrografías de la película base de ZnO

### 4.3.1.1 Micrografías con análisis de EDS

En la figura 4.6 se pueden apreciar mediciones de algunas de las longitudes de las estructuras hexagonales, así como el análisis de EDS que se realizó que nos complementa para afirmar que la película está conformada por ZnO.

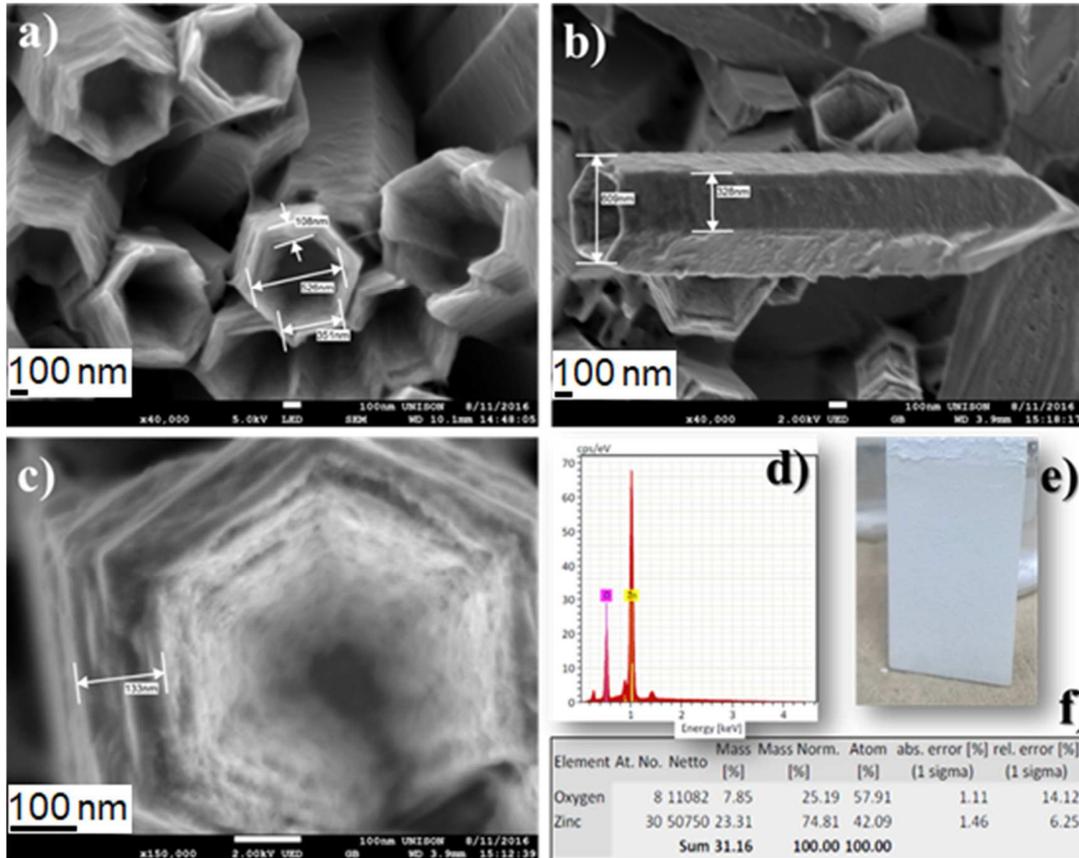


Fig. 4.6 a), b) y c) Micrografías SEM con mediciones de longitudes, d) Análisis de EDS, e) Fotografía de una de las películas de ZnO y f) Datos obtenidos por el análisis de EDS.

Con el análisis EDS presentado, es posible complementar que la composición de la película base sintetizada, está conformada por los elementos que componen al ZnO, ya que los porcentajes atómicos están en un rango aceptable para ello.

### 4.3.2 Micrografías para matriz de ZnO con presencia de sal de aluminio

En la figura 4.7 se puede apreciar el cambio en las estructuras hexagonales, donde, primeramente, se distingue que las estructuras dejan de estar huecas, lo cual concuerda con la literatura [60] por lo que se puede apreciar que la sal de aluminio afecta en cierto grado a la morfología de la película, además, comparando con las micrografías de la película base, se puede ver que en esta película la orientación perpendicular es un poco más dispersa, esto se puede ver de mejor forma en la imagen *b*. En *a* y *b* que pertenecen a muestras con 8 ml de la sal de aluminio  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , estas son las que muestran comportamiento más homogéneo. Las imágenes *c* y *d* pertenecen a películas sintetizadas con presencia de la misma sal de aluminio, esta vez con 10 ml, se puede apreciar que se mantienen las estructuras hexagonales sólidas, sin embargo, en algunos lugares se percibe que empiezan a abultarse, creciendo algunos pilares como si estuvieran conformados de varias estructuras hexagonales pegadas. En el caso de las imágenes *e* y *f* que fueron hechas con 12 ml de la sal de Al, se puede observar unas pequeñas aglomeraciones de las estructuras hexagonales e incluso algunos espacios considerablemente mayores entre ellas a comparación de las concentraciones pasadas. Finalmente, para *g* y *h*, se observa que se pierde la morfología completamente, lo cual concuerda también con el análisis en DRX el cual arroja una estructura distinta a la del ZnO a la cantidad de 16 ml de la sal de aluminio.

A simple vista, las películas que fueron sintetizadas agregando la sal de Al, se ven iguales a las que son únicamente de ZnO, sin embargo, con las micrografías es posible ver que dicha sal provocó que el tamaño de las estructuras hexagonales disminuyera dramáticamente a comparación de las primeras películas de ZnO.

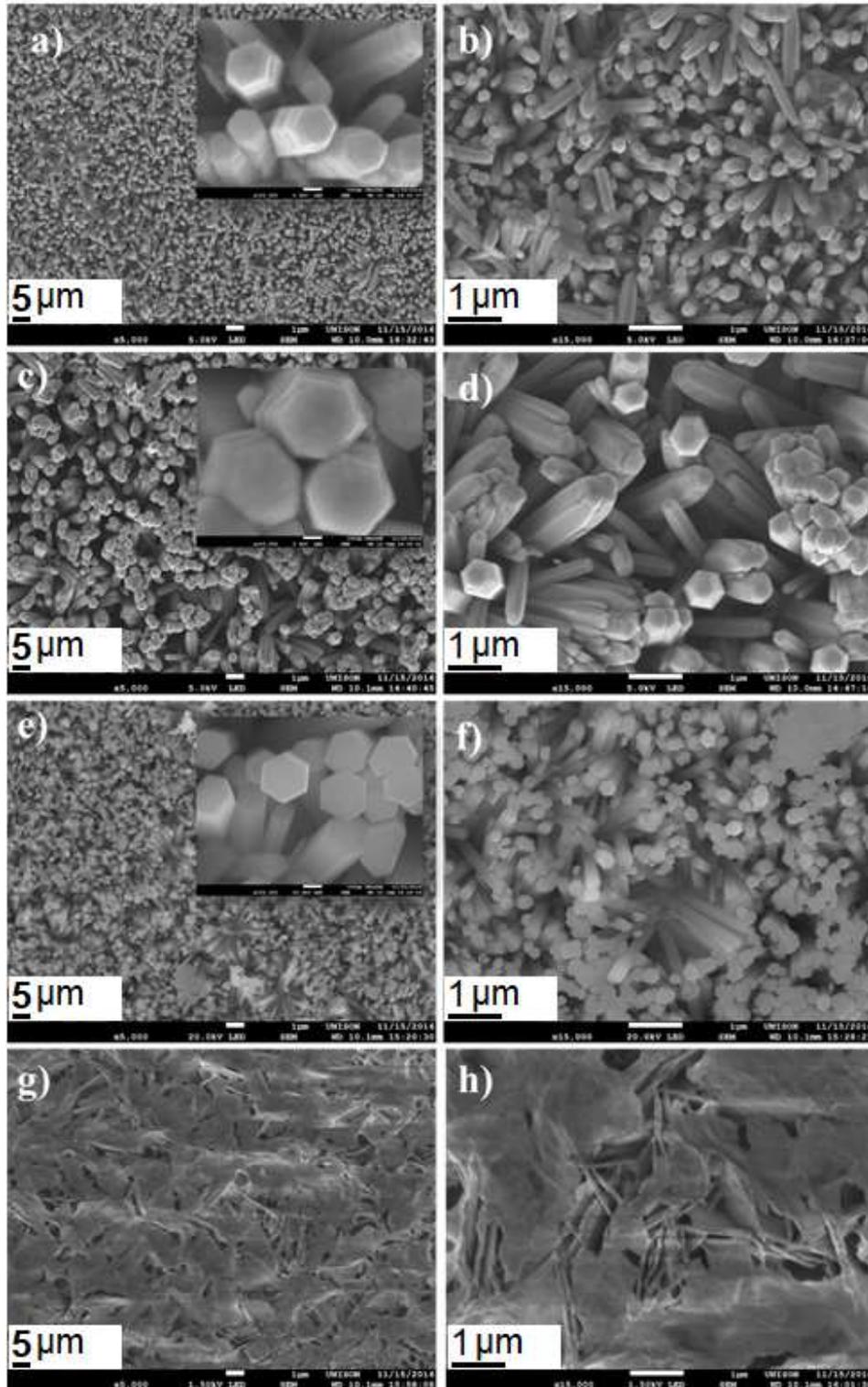


Fig. 4.7 Micrografías de ZnO con a) y b) 8 ml de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, c) y d) 10 ml de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, e) y f) 12 ml de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, y por último g) y h) 16 ml de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

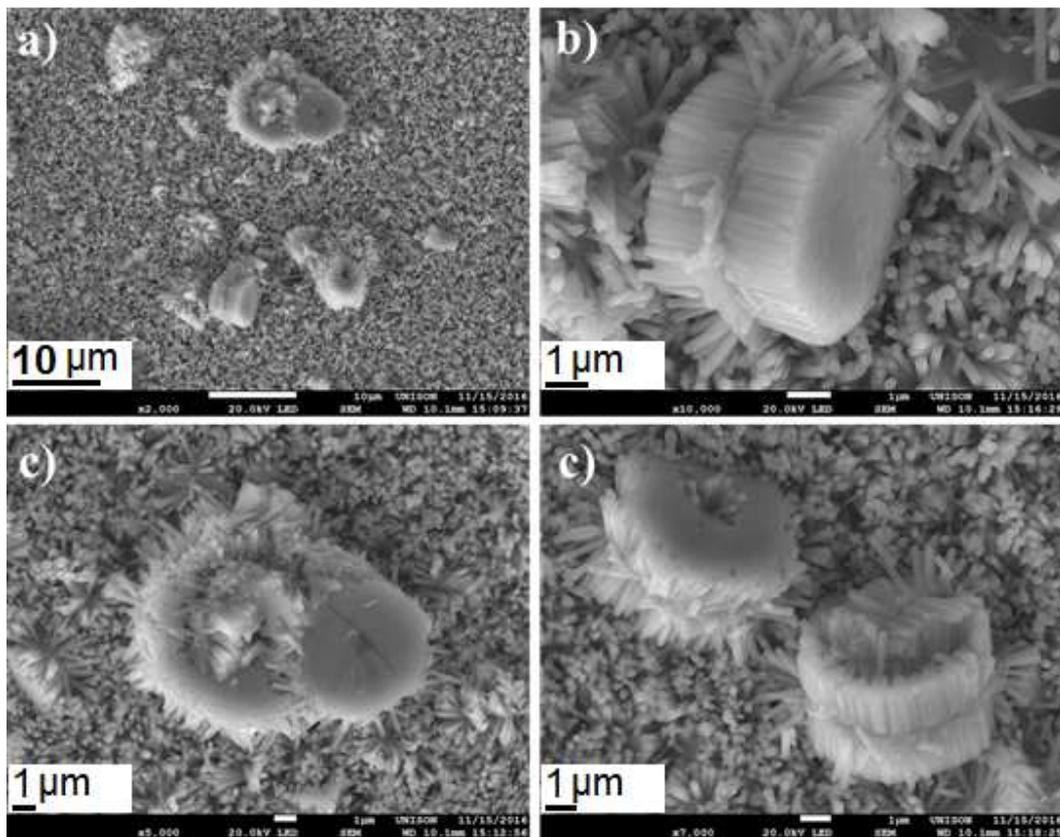


Fig. 4.8 Micrografías de películas con 12 ml de sal de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  a diferentes escalas

Observando la figura 4.8 es apreciable que se empiezan a observar agregados conformados por las estructuras hexagonales, también se ve que aumenta el desorden en la orientación de crecimiento de estas, por lo que el seguir aumentando la cantidad de sal de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  resulta inconveniente para los objetivos a los que se pretende llegar.

### **4.3.3 Micrografías para matriz de ZnO con presencia de sal de cobre**

En la micrografía obtenida para estas muestras, se puede observar algunas similitudes a comparación de las de aluminio, primeramente, que las estructuras hexagonales dejan de estar huecas, sin embargo, en cuanto al tamaño, el caso del cobre no redujo el tamaño como las de aluminio, el diámetro entre las aristas más alejadas se mantiene alrededor de las mismas dimensiones que las películas base de ZnO.

Si se compara la orientación con la que crecen las estructuras en presencia de la sal de cobre, se puede ver que estas se ven preferentes a crecer de manera perpendicular al sustrato, lo cual es similar al comportamiento de las películas base, por lo que la respuesta de las películas con esta sal tiene, las características de orientación más homogénea y los tamaños que se ven presentes en las películas base y la característica de que las estructuras dejan de estar huecas, como se puede observar en las películas con sal de aluminio.

Otra característica que se puede apreciar, que es similar hasta cierto punto con lo visto en las morfologías con Al, es que aumentando la cantidad de sal de Cu también se empiezan a formar cúmulos, esta vez con forma de estrellas, conformados por las estructuras hexagonales. Se puede ver que estos se forman principalmente en la superficie de la película y difícilmente se ve que se inicie la formación de dichos cúmulos en la interfaz que hay con el sustrato, lo que podría significar que estos no se formen durante la nucleación y que tengan alguna preferencia a formarse sobre el mismo ZnO durante la etapa de crecimiento, acercándose a la finalización de la reacción.

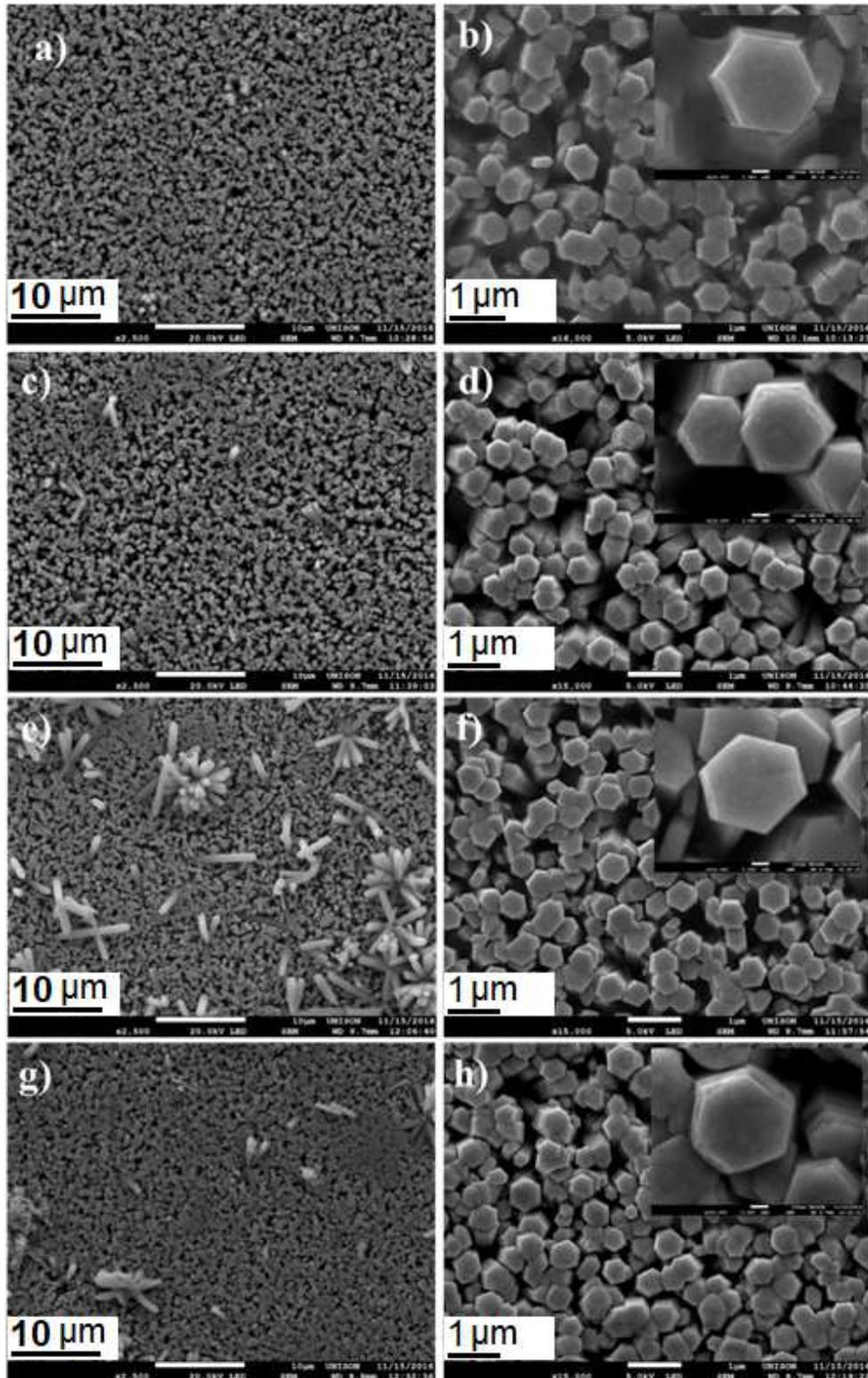


Fig. 4.9 a) y b) 4ml CuCl<sub>2</sub>, c) y d) 6ml CuCl<sub>2</sub>, e) y f) 8ml CuCl<sub>2</sub>, g) y h) 10ml CuCl<sub>2</sub>

#### 4.4 FOTOLUMINISCENCIA PARA LA MATRIZ DE ZNO

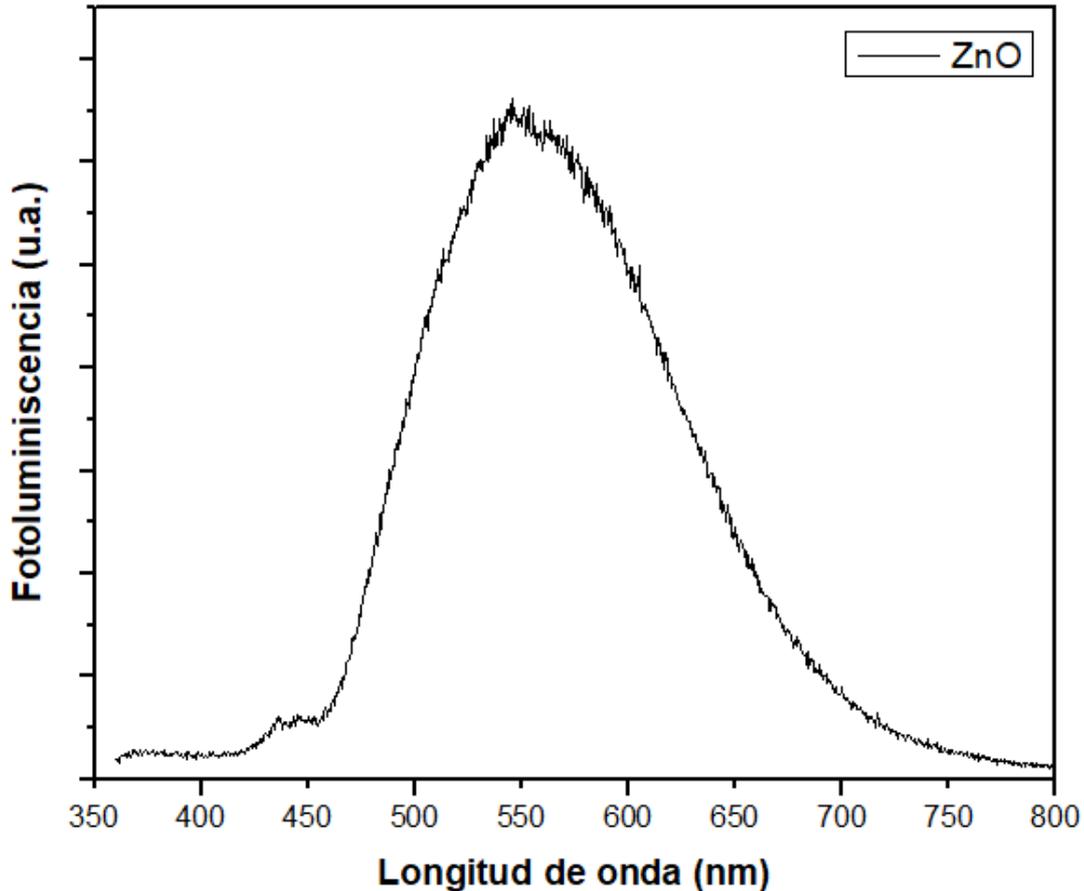


Fig. 4.10 Fotoluminiscencia de la película base de ZnO

En el espectro que se puede observar en la figura anterior, se distingue un hombro que inicia alrededor de los 430nm, emisiones en esta región pueden ser atribuidas a la recombinación de un electrón de un intersticio de Zinc en un hueco de la banda de valencia [61]. La banda amplia de mayor intensidad, se percibe que inicia alrededor de los 470 nm, desde esta longitud hasta los 527 nm, se atribuyen a diferentes defectos provocados por vacancias de estados de carga del oxígeno, las emisiones a mayores longitudes de onda, se atribuyen a intersticios de oxígeno para el ZnO en bulto, cosa que es de esperarse, ya que los grosores de las películas de ZnO son del rango de las micras.

## 4.5 CALCULO DE LA ENERGÍA DE BRECHA PROHIBIDA

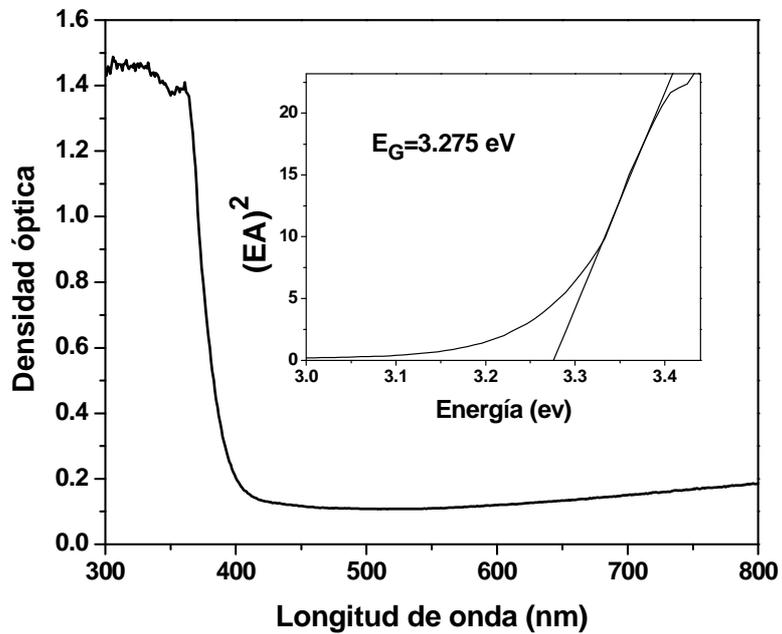


Fig. 4.11 Espectro de absorción y gráfica de Tauc.

La absorción abarca la región del ultravioleta, hasta llegar a los 370 nm, utilizando el método de Tauc para obtener la energía de la brecha prohibida, se obtiene un valor de 3.275 eV, lo cual concuerda con los valores de 3.3 eV que se reportan en la literatura [62].

#### 4.5.1 Cálculo de energía de brecha prohibida para películas de ZnO

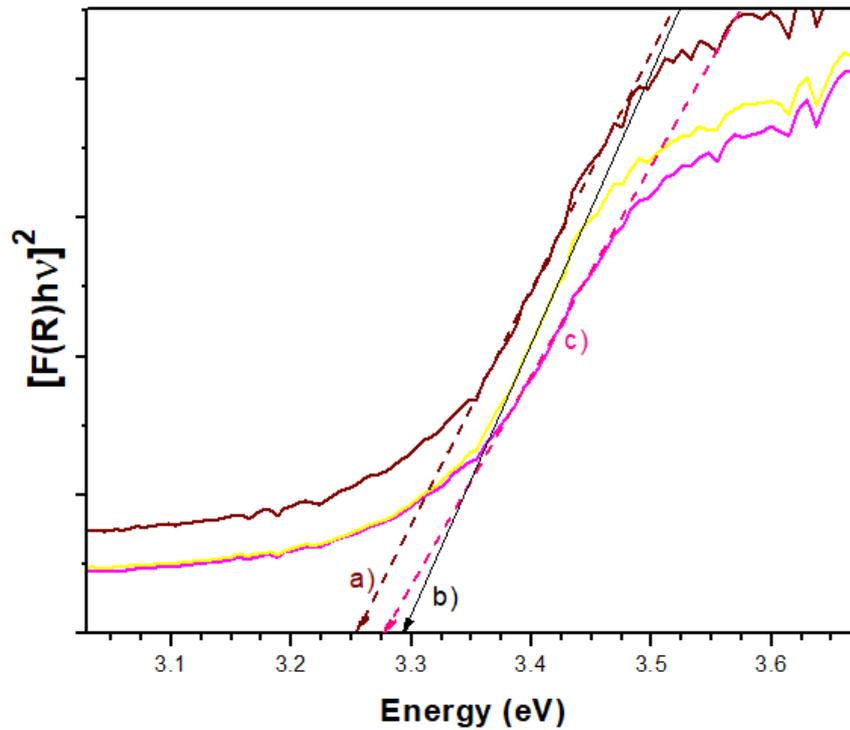


Fig. 4.12 Brecha prohibida obtenida para diversas muestras por medio del análisis Tauc donde a) 8hr, b) 13hr, c) 17hr.

Para esta gráfica, las películas de ZnO descritas en vez de apagar el baño al final del tiempo de síntesis, se mantuvieron a 50 °C por la cantidad de horas especificadas. Aplicando el método de Tauc se observa que se mantiene un valor de brecha prohibida entre 2.25 y 2.3 eV, lo cual sirve para corroborar los otros resultados que indican la obtención de ZnO.

#### 4.5.2 Cálculo de energía de brecha prohibida para películas de ZnO con sal $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

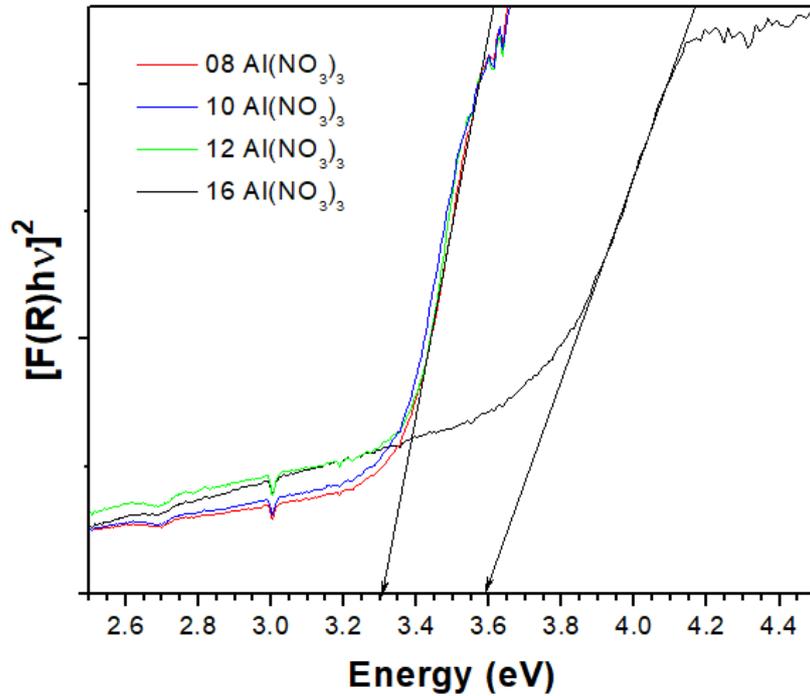


Fig. 4.13 Brecha prohibida obtenida para diversas muestras por medio del análisis Tauc donde a) 16 ml, b) 8 ml, c) 12 ml y d) 10 ml de sal de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  respectivamente.

Para la brecha prohibida de 3.6 eV que se observa para a), la diferencia es muy grande como para atribuirlo al ZnO, lo cual concuerda con las micrografías de SEM y con los difractogramas de DRX para dicha muestra. Las demás concentraciones permanecen acordes al valor de 3.3 eV [62].

### 4.5.3 Cálculo de energía de brecha prohibida para películas de ZnO con sal $\text{CuCl}_2$

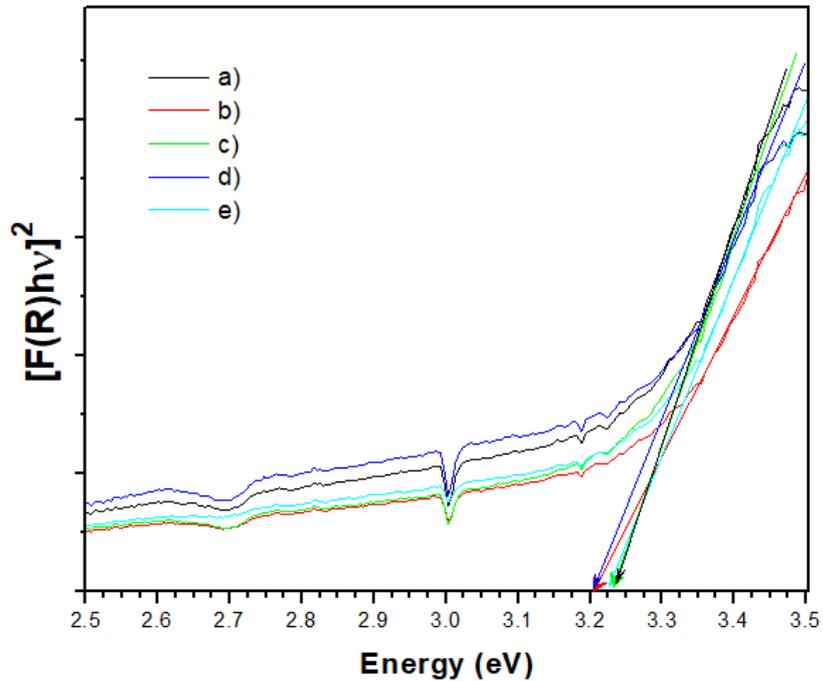


Fig. 4.14 Brecha prohibida obtenida para diversas muestras por medio del análisis Tauc donde a) 6, b) 8, c) 10, d) y e) 4 ml de  $\text{CuCl}_2$  respectivamente

Para el comportamiento de esta gráfica, observamos que el comportamiento de la brecha prohibida se mantiene en valores cercanos a los 3.3 eV característicos de ZnO [62], con una pequeña tendencia a la disminución de este en presencia de la sal de  $\text{CuCl}_2$ . Esto también nos sirve para confirmar que se obtiene ZnO junto a la información que obtenemos con las otras técnicas.

## 4.6 CONCLUSIONES

- Se pueden sintetizar películas de ZnO mediante depósito por baño químico, con una estructura cristalina definida, altamente orientadas, sin necesidad de dar tratamiento térmico posterior a la síntesis.
- La fórmula utilizada por el método de síntesis de depósito por baño químico es reproducible, siendo esto comprobable con los espectros obtenidos de diferentes muestras de diferentes corridas.
- Es posible modificar la morfología superficial, la dirección preferencial de los cristalitos que forman las películas de ZnO además del diámetro de las varillas hexagonales, agregando sales de otros metales a bajas concentraciones durante el proceso de síntesis.
- No hay cambio en la estructura hexagonal característica del ZnO cuando la síntesis se realiza en presencia de concentraciones bajas de las sales de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ .
- En base a los resultados obtenidos no se cuenta con evidencia contundente de dopado al sintetizar en presencia de concentraciones bajas de las sales de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ .
- La presencia de concentraciones cada vez más altas de las sales de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  promueve la formación de agregados de diferentes formas.
- Se encontró la concentración hasta la que se puede agregar la sal de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  sin que se pierda la estructura hexagonal característica del ZnO.

## Referencias

- [1] B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, and G. M. Whitesides, "New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques," *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 4, pp. 1171–1196, 2005.
- [2] A. S. Robin Augustine, Ansuja Mathew, "Metal Oxide Nanoparticles as Versatile Therapeutic Agents Modulating Cell Signaling Pathways: Linking Nanotechnology with Molecular Medicine," *Appl. Mater. Today*, vol. 7, pp. 91–103, 2017.
- [3] Z. Ma, M. Kuhn, and D. C. Johnson, "Analytical challenges of determining composition and structure in small volumes with applications to semiconductor technology, nanostructures and solid state science," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 3, p. 30201, 2017.
- [4] P. Vijayan P., D. Puglia, M. A. S. A. Al-Maadeed, J. M. Kenny, and S. Thomas, "Elastomer/thermoplastic modified epoxy nanocomposites: The hybrid effect of 'micro' and 'nano' scale," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 116, pp. 1–29, 2017.
- [5] N. Tyagi, N. K. Jaiswal, G. Kovačević, and P. Srivastava, "On the evolution and electronic properties of self-assembled gold nanowires," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 130, pp. 222–231, 2017.
- [6] G. Wei, D. A. Czaplewski, E. J. Lenferink, T. K. Stanev, I. W. Jung, and N. P. Stern, "Valley Polarization in Size-Tunable Monolayer Semiconductor Quantum Dots," no. May, pp. 1–8, 2015.
- [7] M. Amde, J.-F. Liu, Z.-Q. Tan, and D. Bekana, "Transformation and bioavailability of metal oxide nanoparticles in aquatic and terrestrial environments. A review," *Environ. Pollut.*, vol. 230, 2017.
- [8] A. Zeuner *et al.*, "Structural and optical properties of epitaxial and bulk ZnO," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 12, pp. 2078–2080, 2002.
- [9] P. Kumar, K. Vellingiri, K.-H. Kim, R. J. C. Brown, and M. J. Manos, "Modern progress in metal-organic frameworks and their composites for diverse applications," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 253, 2017.

- [10] S. R. Deo, A. K. Singh, L. Deshmukh, and M. Abu Bin Hasan Susan, "Metal Chalcogenide Nanocrystalline Solid Thin Films," *J. Electron. Mater.*, vol. 44, no. 11, 2015.
- [11] W. Marcet, "On the treatment of affections of the nervous system with oxide of zinc." .
- [12] Y. Ota, "クに関わる要因 in By," p. 113, 2010.
- [13] J. Herapath, "HERAPATH. It," no. 42, pp. 42–45.
- [14] H. M. James and V. A. Johnson, "Electron distribution in ZnO crystals [1]," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 1, 1939.
- [15] A. R. Hutson, "Hall effect studies of doped zinc Oxide single crystals," *Phys. Rev.*, vol. 108, no. 2, 1957.
- [16] G. P. Mohanty and L. V. Azároff, "Electron density distributions in ZnO crystals," *J. Chem. Phys.*, 1961.
- [17] R. M. Malbon, D. J. Walsh, and D. K. Winslow, "Zinc-oxide film microwave acoustic transducers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 10, no. 1, 1967.
- [18] E. Matatagui, A. G. Thompson, and M. Cardona, "Thermoreflectance in semiconductors," *Phys. Rev.*, vol. 176, no. 3, 1968.
- [19] G. A. Rozgonyi and W. J. Polito, "Preparation of zno thin films by sputtering of the compound in oxygen and argon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 8, no. 9, 1966.
- [20] K. Ito and K. Nakamura, "Preparation of ZnO thin films using the flowing liquid film method," *Thin Solid Films*, vol. 286, no. 1–2, 1996.
- [21] C. D. Lokhande, P. M. Gondkar, R. S. Mane, V. R. Shinde, and S.-H. Han, "CBD grown ZnO-based gas sensors and dye-sensitized solar cells," *J. Alloys Compd.*, vol. 475, no. 1, pp. 304–311, 2009.
- [22] M. Robles, J. Taguena-Martinez, and J. A. Del Rio, "Effective conductivity modelling of polycrystalline ZnO thin films," in *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 1996, vol. 403.
- [23] P. Wu, Y.-M. Gao, J. Baglio, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, "Growth of zinc oxide films by a novel ultrasonic nebulization and pyrolysis method," *Mater. Res. Bull.*, vol. 24, no. 7, 1989.
- [24] P. Souletie, S. Bethke, B. W. Wessels, and H. Pan, "CVD Growth and

characterization of heteroepitaxial ZnO thin films by organometallic chemical vapor deposition,” *J. Cryst. Growth*, vol. 86, no. 1–4, 1990.

- [25] M. Ortel, T. Balster, and V. Wagner, “Transistor Chemical composition and temperature dependent performance of ZnO-thin film transistors deposited by pulsed and continuous spray pyrolysis,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 23, 2013.
- [26] T. Morita *et al.*, “Fabrication of Transparent ZnO Thick Film with Unusual Orientation by the Chemical Bath Deposition,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, no. 7, 2015.
- [27] M. R. De Guire, L. P. Bauermann, H. Parikh, and J. Bill, “Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films,” pp. 319–339, 2013.
- [28] S. A. McDonald *et al.*, “Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 138–142, 2005.
- [29] M. Ortega-Lopez and A. Morales-Acevedo, “Properties of ZnO thin films for solar cells grown by chemical bath deposition,” in *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1997.
- [30] N. Cavallari *et al.*, “Low temperature deposition of bifacial CIGS solar cells on Al-doped Zinc Oxide back contacts,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 412, 2017.
- [31] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford University Press, 2001.
- [32] C. Giacovazzo, *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press, 2002.
- [33] J. Patterson and B. C. Bailey, *Solid-State Physics: Introduction to the Theory*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [34] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*. Wiley, 2008.
- [35] R. J. D. Tilley, *Defects in Solids*. Wiley, 2008.
- [36] B. G. Streetman, *Solid State Electronic Devices*. 2005.
- [37] J. Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solids*. OUP Oxford, 2001.
- [38] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 2006.
- [39] P. Safa O. Kasap, *Principles of Electronic Materials and Devices*. McGraw-Hill

Education, 2017.

- [40] D. K. Roy, *Physics of Semiconductor Devices*. Universities Press, 2004.
- [41] B. Pajot and B. Clerjaud, *Optical Absorption of Impurities and Defects in Semiconducting Crystals: Electronic Absorption of Deep Centres and Vibrational Spectra*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [42] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films*, vol. 125, no. 22. 2002.
- [43] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. Springer Vienna, 2014.
- [44] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films*. CRC Press, 2002.
- [45] C. S. S. R. Kumar, *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [46] L. Ozawa, *Cathodoluminescence and Photoluminescence: Theories and Practical Applications*. CRC Press, 2007.
- [47] W. H. Weber and R. Merlin, *Raman Scattering in Materials Science*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [48] I. R. Lewis and H. Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*. CRC Press, 2001.
- [49] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley, 2006.
- [50] C. Suryanarayana and M. G. Norton, *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. Springer US, 2013.
- [51] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*. Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [52] J. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. Springer US, 2012.
- [53] P. Echlin, *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer US, 2011.
- [54] S. A. Gawali, S. A. Mahadik, F. Pedraza, C. H. Bhosale, H. M. Pathan, and S. R. Jadkar, "Synthesis of zinc oxide nanorods from chemical bath deposition at

- different pH solutions and impact on their surface properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 704, pp. 788–794, 2017.
- [55] C. Seyda and A. Cangul, “EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials,” vol. 62, 2017.
- [56] S. Ullah *et al.*, “XRD patterns of ZnO nanorods, Inside ZnO (PDF 36–1451).,” 2013.
- [57] B. S. Mwankemwa, M. J. Legodi, M. Mlambo, J. M. Nel, and M. Diale, “Structural, morphological, optical and electrical properties of Schottky diodes based on CBD deposited ZnO:Cu nanorods,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 107, pp. 163–171, 2017.
- [58] M. Schumm, “ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures, Doctoral dissertation, Julius–Maximilians University,” *Dr. Diss.*, pp. 21–23, 2008.
- [59] A. Rodrigues, M. V. Castegnaro, J. Arguello, M. C. M. Alves, and J. Morais, “Development and surface characterization of a glucose biosensor based on a nanocolumnar ZnO film,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 402, pp. 136–141, 2017.
- [60] S. Patil, N. Ramgir, S. Mukherji, and V. R. Rao, “PVA modified ZnO nanowire based microsensors platform for relative humidity and soil moisture measurement,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 253, 2017.
- [61] P. K. Samanta, S. K. Patra, a Ghosh, and P. R. Chaudhuri, “Visible Emission from ZnO Nanorods Synthesized by a Simple Wet Chemical Method,” *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 1, no. 1, pp. 81–90, 2009.
- [62] V. Multian, A. Uklein, A. Zaderko, and V. Kozhanov, “Synthesis, Characterization, Luminescent and Nonlinear Optical Responses of Nanosized ZnO.” *Nanoscale Research Letters*, 2017.