

Efectos de Tratamientos Térmicos en la Fotoconductividad de Microhilos de ZnO

Tesis de Grado - Licenciatura en Física

B.U.F. Darío Javier Zamora
Tesisista

Dr. Manuel Villafuerte
Director

Dr. Jorge Ferreyra
Co-director

Laboratorio de Física del Sólido
Departamento de Física
Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología
Universidad Nacional de Tucumán

Febrero 2016

*En el segundo patio
la canilla periódica gotea,
fatal como la muerte de César.
Las dos son piezas de la trama que abarca
el círculo sin principio ni fin,
el ancla del fenicio,
el primer lobo y el primer cordero,
la fecha de mi muerte
y el teorema perdido de Fermat.
A esa trama de hierro
los estoicos la pensaron de un fuego
que muere y que renace como el Fénix.
Es el gran árbol de las causas
y de los ramificados efectos;
en sus hojas están Roma y Caldea
y lo que ven las caras de Jano.
El universo es uno de sus nombres.
Nadie lo ha visto nunca
y ningún hombre puede ver otra cosa.*

La Trama
Jorge Luis Borges

A mis padres,
A Germán Bridoux.

Índice general

Índice de figuras	III
Índice de tablas	V
Abreviaturas	VII
Constantes	IX
Símbolos	XI
Resumen	XIII
1. Introducción	1
1.1. Motivaciones	1
1.2. Óxido de Zinc: propiedades generales	2
1.2.1. Estructura cristalina	2
1.2.2. Estructura de bandas electrónicas	4
1.2.3. Propiedades vibracionales	8
1.2.4. Propiedades ópticas	9
1.2.5. Propiedades eléctricas	11
2. Procedimientos experimentales	15
2.1. Crecimiento de microhilos de ZnO	15
2.2. Tratamientos térmicos	16
2.3. Hidrogenación	17
2.4. Contactos eléctricos	18
2.5. Microscopía óptica	20
2.6. Microscopía electrónica	20
2.7. Espectroscopía Raman	22
2.8. Fotoluminiscencia	23
2.9. Mediciones de transporte	24
3. Resultados y discusiones	29
3.1. Caracterización óptica y morfología	29
3.2. Espectroscopía Raman	31
3.3. Fotoluminiscencia	33

3.4. Mediciones de transporte	35
3.4.1. Curvas corriente vs. tensión	35
3.4.2. Barridos en longitudes de onda	36
3.4.3. Aumento y decaimiento de fotoconductancia	38
3.4.4. Fotoresistencia vs resistividad a oscuras	41
3.4.5. Dependencia de conductividad con la temperatura	45
4. Conclusiones	49
4.1. Perspectivas	51
4.2. Trabajos presentados en congresos en el marco de esta tesis	51
A. Detalles de los instrumentos de medición de transporte	53
B. Criterio para la determinación del <i>gap</i> a partir de BLODs	55
Bibliografía	57
Agradecimientos	61

Índice de figuras

1.1. Estructura hexagonal tipo Wurtzita	3
1.2. Tipos de defectos puntuales en una red cristalina	4
1.3. BC y BV en un metal, semiconductor y aislante.	4
1.4. Estructura de bandas electrónicas del ZnO	5
1.5. Transiciones banda a banda en un semiconductor	6
1.6. BB en la superficie de un semiconductor debido a desbalance de carga: (a) banda plana, (b) acumulación, (c) reducción.	7
1.7. Algunos modos de vibración de la red tipo wurtzita del ZnO y sus nombres.	8
1.8. Espectro Raman típico del ZnO	9
1.9. Esquema que presenta los defectos intrínsecos en ZnO y las transiciones ópticas que dan lugar a las bandas de luminiscencia observadas en ZnO.	11
2.1. Horno eléctrico O.R.L.	16
2.2. Muestra dentro del horno tubular en el momento de crecimiento de microhilos.	16
2.3. Detalle de rampas de temperatura de TT	17
2.4. Plaqueta con 3 microhilos contactados en ella.	19
2.5. Microscopio metalográfico Olympus BX60M. LaFiSo.	20
2.6. Microscopio electrónico de barrido marca Philips SEM 505. CINDECA.	21
2.7. Esquema de funcionamiento de un microscopio SEM.	21
2.8. Diagrama de nivel de energía mostrando los estados implicados en la señal de Raman.	22
2.9. Microscopio Raman Thermo Scientific DXR.	23
2.10. Diagrama de bandas esquemático de fotoluminiscencia.	24
2.11. Esquema representativo de la disposición de los elementos para la medición de fotoluminiscencia.	24
2.12. Mesa óptica donde se ve el láser de HeCd y el detector.	24
2.13. Esquema de conexiones de la muestra con los equipos de medición de transporte.	25
2.14. A la derecha: lámpara de Xe. A la izquierda: monocromador.	25
2.15. Sistema criogénico para mediciones de transporte.	26
2.16. Esquema de las partes del sistema criogénico y sus conexiones.	26
2.17. Esquema del portamuestras del criogenerador y sus partes.	27
3.1. Muestra en navecilla de alúmina tal como sale del horno	29

3.2. Microhilos de ZnO dentro de un ramillete. Aumento 12.5x.	29
3.3. Fotografía de la zona de cascarón.	30
3.4. Fotografía de microhilo con microscopio SEM donde se puede apreciar la estructura hexagonal del mismo.	30
3.5. Microhilos contactados en plaquetas.	30
3.6. Histograma de diámetros de microhilos.	31
3.7. Espectros Raman de microhilos puros sin TT, con 2hs de TT, 5hs de TT e hidrogenados.	32
3.8. Zoom del pico $E_2(\text{High})$ para las distintas muestras.	33
3.9. Espectro de fotoluminiscencia (PL) de un microhilo de ZnO sin TT y con distintos TT.	34
3.10. Curva corriente vs. tensión eléctrica de microhilo contactado con In.	35
3.11. Barrido en longitudes de onda decrecientes (BLOD).	36
3.12. Barrido en longitudes de onda crecientes (BLOC).	37
3.13. Esquema del nivel de Fermi en ZnO puro.	38
3.14. Ensanchamiento del <i>gap</i> efectivo debido al nivel de Fermi en ZnO dopado con H	38
3.15. Ciclado de aumentos y decaimientos de fotoconductancia en microhilo sin TT.	39
3.16. Ajuste con dos exponenciales en decaimiento de fotoconductancia de un microhilo sin TT.	39
3.17. Caída de fotoresistencia a 1hs de iluminación con UV versus resistividad en oscuro.	42
3.18. Esquema cualitativo de densidad de defectos donores (en rojo) y aceptores (en negro) en función de resistividad en oscuras según el modelo propuesto. La recta verde es la densidad de defectos donores introducidos por los TT.	44
3.19. Esquema cualitativo de: en negro, densidad de defectos aceptores en función de la resistividad a oscuras según el modelo propuesto. En verde y azul, densidad de defectos donores generados con 5hs y 2hs de TT respectivamente. En línea punteada roja y violeta, resultado de la compensación de los defectos aceptores y donores para muestras tratadas 5hs y 2hs respectivamente.	45
3.20. Dependencia de la resistividad de microhilos en función de la temperatura.	46
3.21. Dependencia de la conductividad de microhilos en función de la temperatura graficado como $\ln(\sigma/\sigma_{298})$ en función de $1000/T$	47
A.1. Fuente de tensión eléctrica Agilent 6634B.	53
A.2. Nanovoltímetro Keithley 182.	53
B.1. Barrido en longitudes de onda decrecientes para microhilo de ZnO hidrogenado.	55
B.2. Derivada de la figura B.1.	56

Índice de tablas

1.1. Parámetros de red de ZnO tipo wurtzita.	3
3.1. Picos de espectros Raman de microhilos de ZnO.	33
3.2. Energía de formación en eV de vacancias de oxígeno y zinc según dos referencias distintas.	35
3.3. Promedio de las longitudes de onda correspondiente al <i>gap</i> de cada tipo de muestra.	37
3.4. Tiempos de relajación en vacío y aire para distintas muestras de microhilos.	40
3.5. Energías de activación de mecanismo de conducción por banda de defectos y por saltos para microhilos sin TT y tratados.	47
3.6. Distancia media entre defectos y densidad de defectos para microhilos sin TT y tratados.	48
A.1. Características del nanovoltmetro Keithley 182.	53

Abreviaturas

BB	Flexión de Banda (<i>Band Bending</i>)
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de Valencia
BLOC	Barrido en Longitud de Onda Creciente
BLOD	Barrido en Longitud de Onda Decreciente
EDX	Difracción de Rayos X Dispersivo en Energía (<i>Energy-dispersive X-ray Diffraction</i>)
LED	Diodo Emisor de Luz (<i>Light Emission Diode</i>)
PC	Fotoconducción (<i>PhotoConduction</i>)
PL	Fotoluminiscencia (<i>PhotoLuminiscence</i>)
PR	Fotoresistencia Relativa (<i>relative PhotoResistance</i>)
SEM	Microscopio de barrido electrónico (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TT	Tratamiento Térmico
UV	Ultravioleta
VRH	Modelo de Salto de Rango Variable (<i>Variable-Range Hopping</i>)
XRD	Difracción de Rayos X (<i>X-Ray Diffraction</i>)

Constantes

Velocidad de la luz	$c = 2,997\ 924\ 58 \times 10^8\ m/s$
Constante de Planck	$h = 6,626\ 069\ 57 \times 10^{-34}\ J.s$
	$h = 4,135\ 667\ 33 \times 10^{-15}\ eV.s$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,380\ 648\ 81 \times 10^{-23}\ J/K$
	$k_B = 8,617\ 332\ 48 \times 10^{-5}\ eV/K$

Símbolos

Símbolo	Magnitud	Unidad
D	Diámetro	μm
E	Energía	$eV; J$
f	Frecuencia	$Hz = 1/s$
G	Conductancia	$S = 1/\Omega$
I	Corriente eléctrica	A
k	Número de onda	cm^{-1}
m	Masa	kg
n	Densidad de portadores	$1/cm^3$
q	Carga	C
PR	Fotoresistencia relativa	%
R	Resistencia	Ω
t	Tiempo	s
T	Temperatura	$^{\circ}C; K$
V	Tensión eléctrica	V
λ	Longitud de onda	nm
μ	Movilidad	$cm^2/V.s$
ρ	Resistividad	$\Omega.cm$
σ	Conductividad	$S/cm = 1/\Omega.cm$
τ	Tiempo de relajación	s

Resumen

El óxido de Zinc (ZnO) es un semiconductor de banda prohibida o *gap* ancho (3,34eV), considerado como un material promisorio para aplicaciones en espintrónica, biomedicina y en especial optoelectrónica.

El objetivo general de esta tesis fue el estudio de la influencia de los defectos intrínsecos y extrínsecos en las propiedades fotoconductoras del ZnO. Bajo la hipótesis de que podemos modificar la concentración de portadores intrínsecos mediante tratamientos térmicos (TT) en atmósferas reductoras se estudió la respuesta eléctrica, fotoconductoras (PC) y de fotoluminiscencia (PL).

Se fabricaron microhilos puros de ZnO por el proceso carbotérmico directo y se realizaron TT posteriores en atmósferas reductoras controladas, con el fin de modificar la concentración de defectos intrínsecos. También se realizaron tratamientos difusivos de hidrogenación en los cuales se controló la presión y temperatura.

Se caracterizaron los microhilos obtenidos por microscopía óptica, midiendo sus diámetros y realizando un histograma de dispersión de estos. Con estos factores geométricos fuimos capaces de evaluar la resistividad de los microhilos, obteniéndose una gran dispersión en sus valores en el rango entre 10^2 y 10^4 Ωcm . También se caracterizaron los microhilos en un microscopio SEM con el que se puede observar su morfología hexagonal.

Además se caracterizaron los mismos por espectroscopía Raman pudiéndose identificar todos los picos presentes con algún modo vibracional del ZnO, por lo que concluimos que las muestras no presentan cantidades significativas de impurezas. En los microhilos con TT se observa una disminución en la intensidad de los picos $E_2(\text{High})$ y $A_1(\text{TO})$ correspondientes a la red de oxígenos. Esto se debe a que al realizar los TT y quitar átomos de oxígeno a la red disminuimos la emisión en estos picos.

Los microhilos se caracterizaron por fotoluminiscencia en la que se observa que el pico en la zona del verde correspondiente a los defectos aumenta con respecto al pico ultravioleta del *gap* del ZnO para mayores tiempos de tratamientos térmicos reductores por lo que concluimos que los tratamientos efectivamente generan vacancias de oxígeno, las cuales aumentan la emisión en la zona del verde.

Se estudió la respuesta fotoconductoras con diferentes longitudes de onda, de esta forma podemos determinar la longitud de onda correspondiente a la energía del *gap* del material para distintas muestras que en promedio es de $(3,33 \pm 0,02)\text{eV}$. En las muestras hidrogenadas se observa el ensanchamiento del *gap* efectivo, llamado efecto Burstein-Moss.

A partir de mediciones de resistencia en función del tiempo al exponer a las muestras a radiación de 370nm se extrajo información sobre los tiempos característicos en los mecanismos de transporte del material. Se determinaron los tiempos característicos de dos mecanismos: transiciones directas de banda de valencia a banda de conducción y a vaciamientos de trampas. Los tiempos resultan ser mayores para muestras tratadas en ambos casos. Además las mismas mediciones realizadas en vacío y en aire muestran que los tiempos característicos en el segundo caso son menores que en el primero.

Estos resultados pudieron ser explicados bajo modelos utilizados en la bibliografía.

Entre los objetivos específicos nos propusimos estudiar la relación entre la resistividad de oscuro de los microhilos, con su respuesta fotoconductor. Se constataron diferencias en el comportamiento fotoconductor entre los microhilos de ZnO puros y los que tenían tratamientos térmicos. Mientras los primeros aumentan su fotoconductividad relativa cuando aumenta su resistividad a oscuras, los microhilos tratados disminuyen su fotoconductividad. Se desarrolló un modelo cualitativo para explicar estos comportamientos.

Por último, se midió la resistencia como función de la temperatura y se ajustaron los resultados con modelos adecuados de conducción eléctrica en semiconductores. A partir de ellas se pudo determinar la densidad de defectos en los microhilos, siendo mayor en las muestras tratadas que sin tratamientos.

Palabras clave: *Óxido de Zinc, microhilos, tratamientos térmicos*

Capítulo 1

Introducción

En éste capítulo se describen las motivaciones existentes para el estudio de las propiedades fotoconductoras de microestructuras de ZnO. Luego se realiza una descripción de las propiedades generales conocidas del ZnO y se definen conceptos que se utilizan a lo largo de esta tesis.

1.1. Motivaciones

Desde hace un poco más de una década hubo un renovado interés en el estudio del ZnO debido a sus propiedades que lo hacen un buen candidato para aplicaciones en electrónica transparente, espintrónica [1] y biomedicina, para lo cual es clave contar con ZnO tipo p y junturas p-n de alta calidad.

Prácticamente todas estas aplicaciones dependen sensiblemente de la capacidad de controlar la síntesis de las estructuras y sus propiedades electrónicas y ópticas, así como del entendimiento de su interrelación con la estructura y parámetros de fabricación. Una de estas propiedades es la fotoluminiscencia (PL), esencial para el estudio de los procesos de recombinación de portadores que se llevan a cabo en los materiales optoelectrónicos [2]. La posibilidad de excitar electrones ópticamente con fotones de energía e intensidad controlada constituye una herramienta casi ideal para el estudio detallado no sólo del sistema de estados electrónicos presentado por el material en cuestión, sino también de la dinámica de los portadores fuera del equilibrio.

El ZnO puro crece generalmente con carácter tipo n debido a la presencia de centros donores nativos que usualmente se identifican con intersticiales de Zn, vacancias de oxígeno y también por la presencia de hidrógeno intersticial en estado donador, H⁺ [3, 4, 5, 6, 7, 8]. Esto hace que el dopado tipo p del ZnO sea uno de los mayores retos en este momento debido justamente a la auto-compensación por los defectos nativos.

Actualmente, existe un amplio consenso que un objetivo mas prometedor pero de más largo plazo es el desarrollo de la espintrónica de semiconductores, que podrá combinar el potencial de los semiconductores (propiedades ópticas y de transporte) con el de los conductores ferromagnéticos (propiedades de magneto-transporte dependientes del espín).

Dentro del espectro de compuestos semiconductores, la perspectiva de incorporar pro-

propiedades magnéticas en óxidos de *gap* de banda ancha ha atraído mucho la atención [9]. Entre los óxidos de *gap* de banda ancha [10, 11], el ZnO dopado es considerado como un candidato prominente para aplicaciones en optoelectrónica y electrónica transparente debido a su *gap* (3,34 eV) y una energía de enlace de excitón grande (60 meV) a temperatura ambiente [11].

Por estos motivos, el estudio de los defectos intrínsecos y extrínsecos en el ZnO tienen mucho interés dentro de la comunidad científica. Este interés no sólo se debe a las posibles aplicaciones mencionadas arriba, sino también desde el punto de vista de la física básica debido a la evidencia de orden magnético en óxidos con defectos que intrínsecamente serían no magnéticos [12, 13, 14]. En particular, ha despertado considerable interés el dopado o codopado con hidrógeno debido a que se ha demostrado que induce ferromagnetismo en el ZnO [15, 16, 17].

El estudio de los sistemas en baja dimensionalidad permite amplificar los efectos superficiales en las propiedades físicas de los mismos. Debido a que se estima que la mayor parte de los defectos se segregan hacia la superficie, donde se producirían los nuevos efectos. Por otro lado, el estudio de microhilos de ZnO ha probado ser una alternativa viable para estudiar el sistema, sin la alta complejidad requerida para estudiar las nanoestructuras [18], con la salvedad de que algunas características del material no son las mismas en las últimas que en las microestructuras, debido a los ya mencionados efectos de superficie que en nanoestructuras son predominantes.

1.2. Óxido de Zinc: propiedades generales

1.2.1. Estructura cristalina

En los materiales sólidos cristalinos los átomos se presentan empaquetados de una manera ordenada y con patrones de repetición que se extienden en las tres dimensiones espaciales. Por lo tanto, existe una estructura elemental, la *celda unidad*, que trasladada genera toda la red cristalina. Los *parámetros de red* que definen el tamaño de esta celda unidad dependen de cada material.

El ZnO es un compuesto semiconductor II-VI. Muchos semiconductores binarios del tipo II-VI cristalizan tanto en la estructura de blenda de zinc como en wurtzita hexagonal, en donde cada anión se encuentra rodeado de cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa. Esta coordinación tetraédrica es la típica del enlace covalente con hibridación sp^3 . Sin embargo, estos materiales también poseen un carácter sustancialmente iónico [11]. En condiciones ambientales normales la fase más estable es la wurtzita (Fig. 1.1).

Los parámetros de red de un material cristalino suelen obtenerse midiendo XRD (*X-ray Diffraction*) o EDX (*Energy-dispersive X-ray Diffraction*). En una red hexagonal el parámetro a mide el largo de una arista de la base y c la altura del hexágono. La tabla 1.1 muestra los parámetros de red medidos y calculados para la fase wurtzita del ZnO [19].

Las redes cristalinas no suelen ser perfectas, sino que presentan defectos puntuales, de línea, superficie o volumétricos.

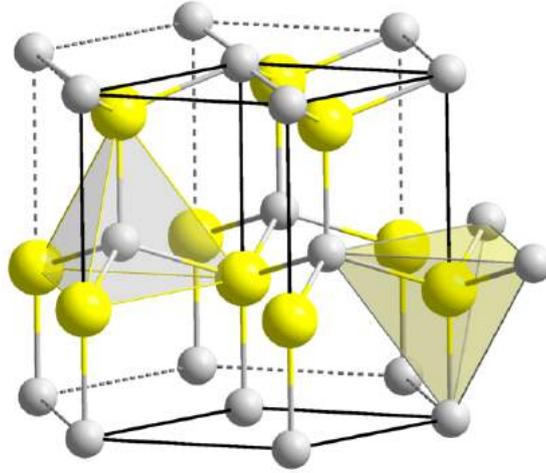


Figura 1.1: Estructura hexagonal tipo Wurtzita. Los átomos amarillos y blancos son Zn y O respectivamente.

Tabla 1.1: Parámetros de red de ZnO tipo wurtzita.

a (Å)	c (Å)	
3,2497	5,206	Medido por XRD
3,2498	5,2066	Medido por EDX
3,286	5,241	Calculado <i>ab initio</i> usando método LCAO

Entre los defectos puntuales se pueden nombrar las vacancias (ausencia de un átomo), los defectos sustitucionales (reemplazo de un átomo por otro) y los defectos intersticiales (presencia de un átomo en los espacios vacíos entre nodos de la red cristalina) (fig. 1.2). Como se ve en la figura estos defectos deforman la red, produciendo esfuerzos de compresión (en el caso de intersticial y sustitucional por un átomo de mayor tamaño) o de tracción (en el caso de vacancia y sustitucional por un átomo de menor tamaño) en las inmediaciones del defecto.

Existen dos sitios intersticiales posibles en ZnO tipo wurtzita: uno está coordinado de manera tetraédrica y el otro de manera octaédrica. Dependiendo de la presión parcial de Zn durante la fabricación, los dos defectos más comunes en ZnO son las vacancias de zinc y oxígeno. Las vacancias de oxígeno (V_O) tienen una energía de formación menor comparada con la que poseen los intersticios de Zn (Zn_i), por lo que serán más predominantes en condiciones de abundancia de Zn. En condiciones de abundancia de O, las vacancias de Zn (V_{Zn}) serán dominantes [11].

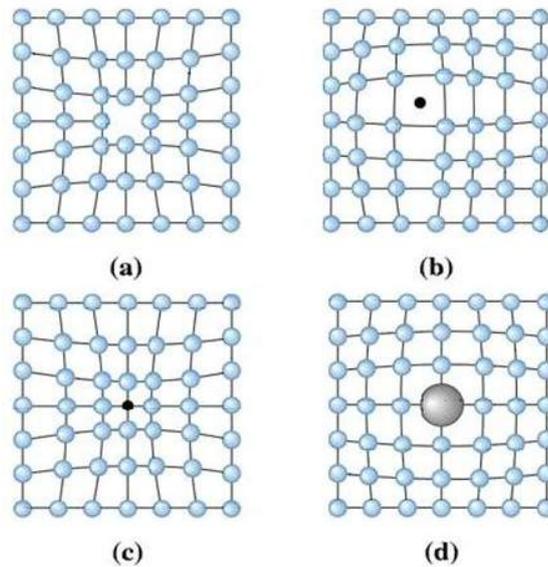


Figura 1.2: Tipos de defectos puntuales en una red cristalina. (a) Vacancia, (b) intersticial, (c) y (d) sustitucional.

1.2.2. Estructura de bandas electrónicas

Cuando una gran cantidad de átomos se unen, como en las estructuras sólidas, el número de orbitales de valencia (los niveles de energía más altos) es tan grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos tan pequeña que se puede considerar como si los niveles de energía conjunta formaran bandas continuas más que niveles de energía como ocurre en los átomos aislados. Sin embargo, debido a que algunos intervalos de energía no contienen orbitales, independientemente del número de átomos agregados, se crean ciertas brechas energéticas (*gap*) entre las diferentes bandas.

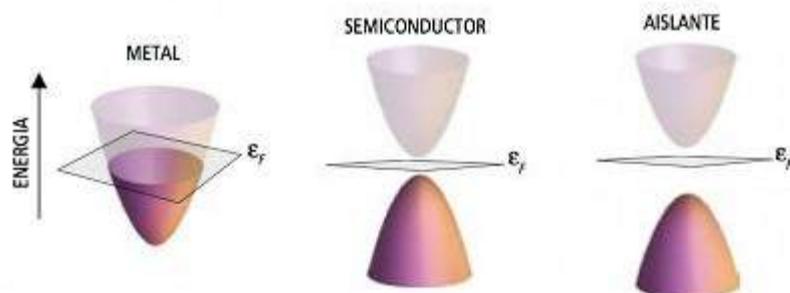


Figura 1.3: BC y BV en un metal, semiconductor y aislante. El nivel de Fermi ϵ_F define el último nivel ocupado por electrones.

La banda de valencia (BV) está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no

intervienen en la conducción eléctrica. La banda de conducción (BC) está ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente, por lo que son responsables de la conducción eléctrica.

En consecuencia, para que un material sea buen conductor de la corriente eléctrica debe haber poca o ninguna separación entre la BC y la BV (que pueden llegar a solaparse), de manera que los electrones puedan saltar entre las bandas. Cuando la separación entre bandas sea mayor, el material se comportará como un aislante. En ocasiones, la separación entre bandas permite el salto entre las mismas de solo algunos electrones. En estos casos, el material se comportará como un semiconductor (Fig. 1.3).

El conocimiento de la estructura de bandas de un dado semiconductor es primordial para determinar su potencial utilidad. Los métodos básicos para determinar esta estructura generalmente miden la diferencia de energía induciendo transiciones entre niveles electrónicos, por ejemplo, desde el nivel más alto de la banda de valencia hasta el nivel más bajo de la banda de conducción, transición que determina el *gap* del material.

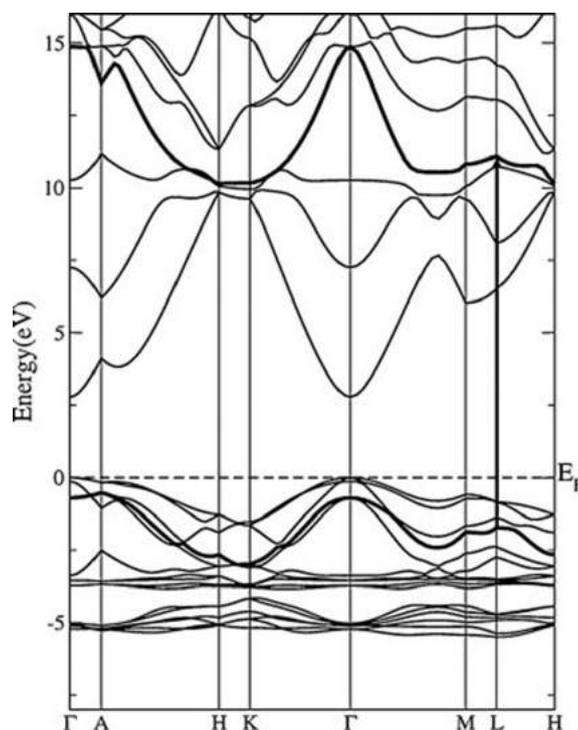


Figura 1.4: Estructura de bandas electrónicas del ZnO. Se puede apreciar un *gap* directo en Γ .

En la figura 1.4 se muestran las bandas del ZnO, sobre la línea Γ se observa que el ZnO presenta un *gap* de 3,34eV. Ésta energía corresponde a radiación ultravioleta de longitud de onda de 371nm. Es de mucha importancia notar que el *gap* es del tipo directo, es decir, que el mínimo de energía de la banda de conducción tiene el mismo *número de onda k* que el máximo de energía de la banda de valencia. Esto hace que al realizar una transición banda a banda un electrón emita sólo un fotón de energía del *gap*, sin necesidad de cambiar su *k*. Si el *gap* fuera indirecto, además de un fotón se debería emitir un *fonón* para que se

conservar el número de onda, como se observa en la figura 1.5 [20]. Un fonón es la cuasi-partícula correspondiente a las ondas vibracionales cuantizadas de la red cristalina, como se verá en la sección 1.2.3. La emisión de un fonón conlleva, por lo tanto, una pérdida de energía en forma de disipación térmica. El hecho de que el ZnO tenga un *gap* directo lo hace un material promisorio y eficiente para desarrollar dispositivos optoelectrónicos, tales como LED's (de las siglas en inglés *Light Emission Diode* o Diodo Emisor de Luz).

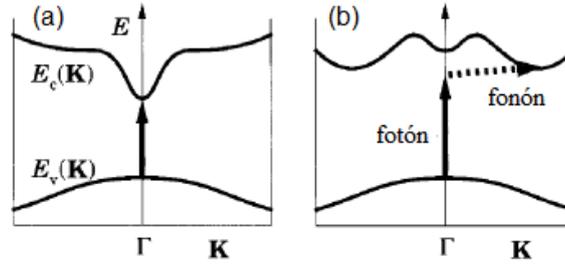


Figura 1.5: Transiciones banda a banda en un semiconductor. (a) Absorción de un fotón en un *gap* directo. (b) Absorción de un fotón y un fonón en un *gap* indirecto.

La energía del *gap* está relacionada con la frecuencia de la radiación emitida por la ecuación

$$E = hf \quad (1.1)$$

Donde: E es la energía, $h = 4,13566733 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$ la constante de Planck y f la frecuencia.

Entonces la relación entre la energía del *gap* y la longitud de onda de la luz emitida es:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.2)$$

Donde: $c = 299792458 \text{ m/s}$ es la velocidad de la luz y λ la longitud de onda. c y h son constantes universales, por lo que la ecuación 1.2 se puede expresar como:

$$E(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (1.3)$$

Band bending

Band bending (BB) o flexión de banda se refiere a los cambios locales en la energía de la estructura de bandas de un semiconductor cercana a una juntura o superficie debida a una distribución espacial de carga.

La causa del BB dentro de un semiconductor es la distribución espacial de carga, la cual produce un desbalance localizado de la neutralidad. Se espera que un material homogéneo tenga neutralidad de carga en cualquier parte de su interior, pero éste no es un requerimiento para las interfaces. Prácticamente todos los tipos de interfaces producen un desbalance de carga, como pueden ser:

1. Junturas de dos tipos diferentes del mismo semiconductor (como junturas p-n), en estos casos existen dopantes que están distribuidos en el material y son los causantes del desbalance de carga.
2. En la juntura entre dos semiconductores diferentes existe un cambio abrupto entre las bandas de energía de un material a otro que las deforma.
3. En la juntura entre un semiconductor y un metal las bandas del semiconductor se alinean con el nivel de Fermi del metal.
4. Superficie de un semiconductor: En estos casos el nivel del vacío (debido al potencial electrostático) está dado por la función trabajo del material y su nivel de Fermi. Generalmente esto también vale para la juntura entre un semiconductor y un aislante. En la figura 1.6 se muestra el BB en la superficie de un semiconductor. L_a y L_d son las longitudes de acumulación y reducción (*depletion*) respectivamente.

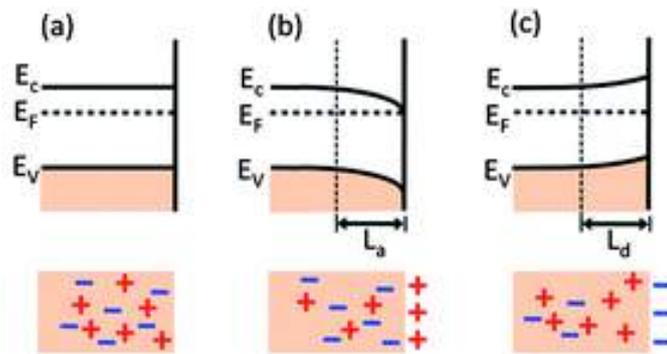


Figura 1.6: BB en la superficie de un semiconductor debido a desbalance de carga: (a) banda plana, (b) acumulación, (c) reducción.

El grado de flexión de la banda depende de los niveles relativos de Fermi y de la concentración de portadores de los materiales que forman la juntura. Es importante notar que el BB no se debe a campos magnéticos ni a gradientes de temperatura, surgen solo con la aplicación de un campo eléctrico.

En el caso del ZnO, y especialmente en microhilos, donde la superficie del material tiene influencia en las propiedades de transporte, tener en cuenta el BB es importante. En un semiconductor intrínsecamente tipo n como el ZnO, la energía de Fermi del volumen, o *bulk*, está más cercana a la BC, la cual es más alta que la energía de Fermi en la superficie en desequilibrio. Los electrones se transferirán del *bulk* a la superficie, la energía de Fermi del *bulk* bajará y la de la superficie crecerá hasta alcanzar el equilibrio. En el equilibrio, entonces, las bandas de energía se flexionan hacia arriba cuando uno se mueve hacia la superficie (fig. 1.6 (c)) [21]. La longitud de reducción del BB en ZnO es de $\sim 100\text{nm}$ [22].

Al iluminar una muestra el BB de ésta varía en el tiempo. En un principio, antes de la iluminación, tiene una energía inicial asociada ϕ_0 debida a la densidad de carga superficial inicial n_{s0} antes de iluminar la muestra. Cuando la perturbación actúa en el

material se crean pares electrón-hueco fotogenerados. Debido al BB los huecos migran a la superficie y los electrones se alejan de ésta en la BC. Este incremento de portadores en la BC resulta en un incremento de la conductividad. Los huecos fotogenerados neutralizan la carga superficial negativa, disminuyendo la energía ϕ del BB [23].

1.2.3. Propiedades vibracionales

El entendimiento de las propiedades eléctricas de un material requiere el conocimiento de las propiedades vibracionales del mismo. Los modos de vibración son muy sensibles a los defectos cristalinos y dopantes por lo que pueden ser usados para extraer información importante sobre el semiconductor.

Las ondas pueden ser longitudinales (denotadas L) o transversales (T). Existen 2 modos de vibración transversales por cada modo longitudinal.

Además, los modos de vibración de un cristal pueden clasificarse en ópticos y acústicos. En un modo *acústico* de vibración los átomos se mueven en fase, es decir, la celda vibra como un todo y el movimiento es sobre todo intercelda. En cambio, en un modo de vibración *óptico* los átomos se mueven en oposición de fase, de modo que el centro de masas está inmóvil y el movimiento es intracelda. En una red tridimensional 3 modos serán acústicos y el resto ópticos.

El número total de modos de una red tridimensional es tres veces el número de átomos por celda. En el caso del ZnO wurtzita existen 4 átomos por celda por lo que hay 12 modos de vibración totales: 1 acústico longitudinal (LA), 2 acústicos transversales (TA), 3 ópticos longitudinales (LO) y 6 ópticos transversales (TO). Algunos de los movimientos de la red debido a estos modos se muestran en la figura 1.7.

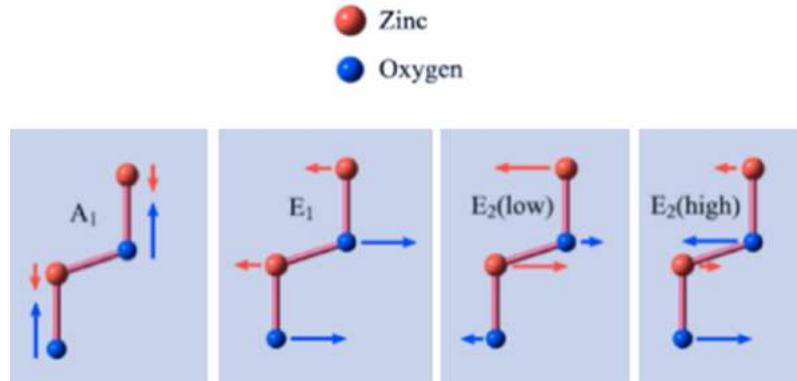


Figura 1.7: Algunos modos de vibración de la red tipo wurtzita del ZnO y sus nombres.

Los modos en los cuales el movimiento de los átomos se da a lo largo del eje c , son nombrados con la letra “A”, mientras que los modos en los que el movimiento se dá perpendicular al eje c , es decir, en el plano basal, son nombrados con la letra “E”. Algunos de éstos modos son polares y otros no: dependiendo de como es el movimiento de unos átomos respecto a otros los centros de carga pueden distribuirse asimétricamente dando como resultado un momento dipolar eléctrico. Los modos en los que esto ocurre llevan el subíndice “1”, y los modos no polares se denotan con el subíndice “2”.

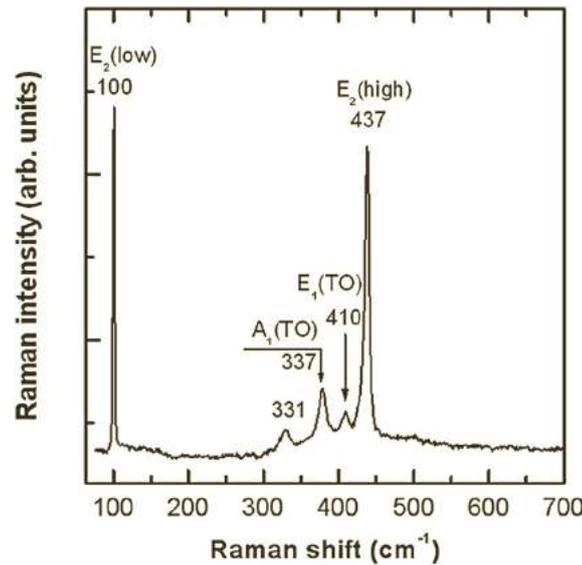


Figura 1.8: Espectro Raman típico del ZnO [24].

El modo E_2 de baja frecuencia, $E_2(\text{Low})$, está asociado con la vibración de la red pesada de Zn, mientras que el modo de alta frecuencia, $E_2(\text{High})$, involucra sólo a los átomos de O.

Debido a su naturaleza polar, los modos A_1 y E_1 se separan en un modo óptico longitudinal, $A_1(\text{LO})$ y $E_1(\text{LO})$, y uno óptico transversal, $A_1(\text{TO})$ y $E_1(\text{TO})$, respectivamente.

Cuando se realizan experimentos, tales como espectroscopía Raman, para determinar los modos de vibración pueden aparecer, además, otros picos que se deben a resonancias y a transiciones de segundo orden, como por ejemplo $E_2(\text{High})$ - $E_2(\text{Low})$, que como su nombre indica tiene lugar entre los niveles $E_2(\text{High})$ y $E_2(\text{Low})$.

Lo útil de las propiedades vibracionales es que cada material tiene sus modos de vibración característico y por lo tanto su espectro único. Es por ello que se pueden utilizar espectros Raman para determinar que materiales tenemos presentes en una muestra. En la figura 1.8 se muestra el espectro Raman típico del ZnO [24].

1.2.4. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de un semiconductor tienen sus orígenes en propiedades intrínsecas y extrínsecas del material. Las transiciones ópticas intrínsecas tienen lugar entre los electrones de la BC y los huecos en la BV, incluyendo efectos excitónicos causados por interacción coulombiana. Las propiedades extrínsecas están relacionadas a impurezas o dopantes y a defectos puntuales, los cuales generalmente crean estados electrónicos dentro de la banda prohibida y por lo tanto influyen los procesos de absorción y emisión.

Cuando la recombinación de un par electrón-hueco resulta en la emisión de un fotón, el proceso es llamado *recombinación radiativa*. Una recombinación que no produce fotones es llamada *recombinación no-radiativa*, en la cual la energía es intercambiada con la red como calor a través de emisiones de fonones.

La emisión de luz a través de cualquier proceso que no sea la radiación de cuerpo negro

es llamada *luminiscencia* y debido a que es un proceso de no-equilibrio requiere de una excitación externa. Esta excitación puede darse de diversas formas.

Cuando una diferencia de potencial es aplicada en una juntura p-n, como en el caso de un LED y un láser, los electrones y huecos que son inyectados en el medio se recombinan emitiendo luz. Esta es la llamada *electroluminiscencia*. El fotón emitido tiene una energía igual a la diferencia de energías de los estados ocupados por los electrones y los huecos antes de la recombinación. En semiconductores de *gap* indirecto, sin embargo, el proceso de relajación dominante es debido a los fonones, lo que hace que estos semiconductores sean materiales ineficientes en la emisión de luz.

La emisión de luz puede también ser inducida por temperatura (*termoluminiscencia*) o irradiando la muestra con electrones (*catodoluminiscencia*) u otra partícula de alta energía.

La *fotoluminiscencia* (PL) es el resultado de la incidencia y absorción de un fotón que genera un par electrón-hueco y produce emisión de un fotón de menor energía. Cuando los fotones incidentes son absorbidos excitan electrones de la BV hacia la BC. Los electrones y huecos termalizan al nivel de energía más bajo de sus respectivas bandas antes de recombinarse en transiciones banda a banda o entre alguna banda y niveles introducidos por defectos y emitiendo fotones con la correspondiente energía.

Fotoluminiscencia de ZnO

La PL del ZnO ha sido estudiada intensamente por muchos autores (por ejemplo ver: [22, 24, 25, 26, 27]). En especial, la PL en el rango del visible ha sido tema de controversia por muchos años, perdurando aún en la actualidad. En el ZnO pueden coexistir muchos defectos simultáneamente y estos suelen ser los causantes de la PL en el visible. Por estas razones, es muy complicado conocer exactamente el origen de la PL y existen un sinnúmero de reportes que dan diversos orígenes para una misma PL.

Nos centraremos especialmente en la banda de emisión del verde, la cual ha sido ampliamente reportada en ZnO de distintas morfologías [28]. Durante mucho tiempo la emisión verde fue asociada con estados de impurezas debidas al cobre en la red cristalina. Dicha luminiscencia, centrada en 2.5 eV presentaba una estructura fina que se correspondía con las diversas transiciones ópticas en la impurezas. En otros tipos de muestras de ZnO, sin embargo, se observó luminiscencia verde sin ninguna estructura fina bien determinada. La ausencia de estructuras en la PL sugiere que los procesos de recombinación son diferentes a los planteados en el caso de tener impurezas de Cu.

Los mecanismos frecuentemente sugeridos para explicar dichas bandas de luminiscencia verde involucran diversos estados de defectos en el interior de la banda prohibida. En su mayoría dichos estados se deben a defectos intrínsecos como vacancias de oxígeno (V_O), oxígeno intersticial (O_i), zinc intersticial (Zn_i), vacancias de zinc (V_{Zn}), oxígeno sustitucional (O_{Zn}) y zinc sustitucional (Zn_O). Llamamos defectos profundos (o *deep*) a aquellos niveles que tienen una energía mucho menor respecto a la BC. En cambio, los defectos rasantes (llamados *shallow* en inglés) son aquellos que tienen poca diferencia de energía respecto a la BC. Traduciremos *shallow* como “rasante” y no como “superficial” para evitar confundir los primeros con un defecto que se encuentra en la superficie del material. La

PL verde suele asociarse con defectos profundos de V_O y el proceso comúnmente sugerido es el de transiciones desde los estados dadores rasantes debidos a Zn_i o incluso desde la banda de conducción hasta niveles profundos generados por V_O (fig. 1.9).

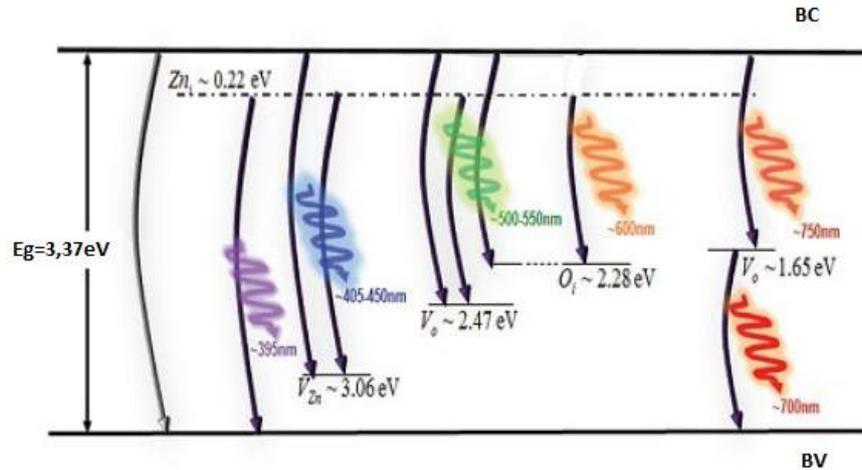


Figura 1.9: Esquema que presenta los defectos intrínsecos en ZnO y las transiciones ópticas que dan lugar a las bandas de luminiscencia observadas en ZnO.

Sin embargo, también suele vincularse a estados energéticos asociados con grupos OH-atrapados en la red cristalina o en la superficie. El proceso sugerido en este caso involucra la recombinación de los portadores desde un nivel dador (ocasionado por el OH y V_{Zn}).

A pesar de la gran cantidad de reportes que indican distintos orígenes y mecanismos para la banda de luminiscencia verde, existe una gran correlación entre la concentración de defectos de V_O y la luminiscencia verde. En particular, cabe destacar la dependencia que muestra la banda de luminiscencia verde con procesos de tratamientos térmicos después de la preparación de las muestras.

Puede concluirse que la PL verde se debe principalmente a dos tipos de mecanismos. Estos serían las transiciones desde la BC a estados de defectos asociados a V_O y desde un estado rasante debido a Zn_i a V_O .

1.2.5. Propiedades eléctricas

A campos eléctricos suficientemente bajos la energía ganada por los electrones por el campo eléctrico es pequeña comparada con la energía térmica y por lo tanto la distribución de energía no se ve afectada por el campo aplicado. Debido a que las probabilidades de dispersión, las cuales determinan la movilidad electrónica (μ), dependen de la función distribución, la movilidad permanece independiente del campo eléctrico aplicado y se cumple la Ley de Ohm.

Cuando los portadores viajan a través de un semiconductor, encuentran varios mecanismos de dispersión que gobiernan la movilidad de los portadores. El parámetro que caracteriza a los distintos mecanismos de dispersión es el tiempo de relajación τ , el cual determina el cambio en el momento de un electrón cuando se mueve en un semiconductor.

La movilidad está relacionada al tiempo de relajación mediante la expresión,

$$\mu = \frac{q \langle \tau \rangle}{m^*} \quad (1.4)$$

Donde m^* es la masa efectiva del electrón, q es la carga electrónica y $\langle \tau \rangle$ es el tiempo de relajación promediado sobre la distribución de energía de los electrones.

El tiempo total de relajación, τ_T , cuando varios mecanismos de dispersión están operando, está dado por la regla de Matthiessen:

$$\frac{1}{\tau_T} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (1.5)$$

donde i representa cada proceso de dispersión. Se ha supuesto que mientras un electrón se encuentra bajo acción de un mecanismo de dispersión no está siendo afectado por otro simultáneamente.

Los mecanismos de dispersión que generalmente gobiernan el transporte en semiconductores II-VI como el ZnO son:

1. Impurezas ionizadas: los centros cargados de átomos de dopantes ionizados influyen en los portadores libres debido a un potencial coulombiano de largo alcance.
2. Fonones ópticos longitudinales polares: es causado por la interacción del movimiento de carga con un campo eléctrico inducido por la polarización eléctrica asociada a la vibración de la red.
3. Fonones acústicos: éstos producen una tensión en la red que trae consigo una deformación en el potencial eléctrico.
4. Defectos intrínsecos: si la densidad de dislocaciones y defectos nativos son altas en un semiconductor estos se convierten en un mecanismo de dispersión a tener en cuenta. La dispersión por dislocaciones está dada por el hecho de que los centros aceptores se concentran en la línea de dislocación, la cual captura electrones de la BC en un semiconductor tipo n. Las líneas de dislocación se cargan negativamente y dispersa los electrones que viajan a través de las dislocaciones, reduciendo su movilidad.

Experimentos de transporte en función de temperatura pueden ser usados para determinar parámetros fundamentales del material y entender los mecanismos de dispersión de portadores.

Hasta hoy en día, las propiedades eléctricas del ZnO son difíciles de determinar experimentalmente debido a la variedad de estructuras y formas de crecimiento que se pueden lograr con este material. Sin embargo, los valores de concentración de portadores generalmente rondan entre 1×10^{16} y $5 \times 10^{17} \frac{1}{\text{cm}^3}$, mientras que la movilidad entre 120 y $440 \frac{\text{cm}^2}{\text{V.s}}$ [19].

El entrapamiento es un proceso fundamental para almacenar energía en la mayoría de los sólidos. Esta energía se debe a la localización espacial de un electrón o hueco excitado, por lo que le está prohibido moverse libremente a través del cristal sin alguna excitación óptica o térmica. Las regiones del cristal que son capaces de capturar electrones o huecos,

y mantenerlos en un volumen restringido, son llamadas *trampas*. Cuando un electrón o hueco atrapado es liberado, se mueve libremente hasta recombinarse o ser capturado por otra trampa.

Aquellas trampas que se llenaron durante una excitación se vaciarán, al quitar la fuente de excitación, luego de un tiempo dependiente de la sección eficaz y la energía de ionización. Excepto en ciertos semiconductores donde los efectos de atrapamiento pueden ser despreciados, un análisis del crecimiento y decaimiento de la fotoconductancia debe incluir la contribución de las trampas. Si asumimos la hipótesis de que la cantidad de “recapturas” de portadores libres es despreciable, entonces se esperaría un decaimiento exponencial de la densidad de portadores y por lo tanto de la conductancia.

La probabilidad por unidad de que un electrón escape de una trampa con profundidad E y sección eficaz S_t a una temperatura T , es:

$$P = N_{ef} \cdot v \cdot S_t \cdot e^{-E/kT} = \frac{1}{\tau} \quad (1.6)$$

Donde N_{ef} es la densidad efectiva de portadores en la BC. Si despreciamos la posibilidad de recaptura de electrones libres por trampas vacías la tasa de cambio de electrones atrapados durante el decaimiento será:

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t \cdot P \quad (1.7)$$

Cuya solución es:

$$n_t = n_{t0} \cdot e^{-Pt} \quad (1.8)$$

La fotoconductancia (proporcional de la densidad de portadores) también viene dada por una expresión exponencial. Si muchos tipos diferentes de trampas están presentes en el cristal, con distintas secciones eficaces y energías de ionización, la curva de decaimiento tendrá una dependencia en el tiempo que puede ser expresada generalmente por la ecuación [25, 29]:

$$G = \sum_i G_i e^{-t/\tau_i} \quad (1.9)$$

Por lo tanto la detección de trampas y sus tiempos de relajación característicos pueden ser detectados al medir el decaimiento de conductancia en función del tiempo luego de quitar la fuente de excitación.

Cuando un semiconductor se encuentra a bajas temperaturas, y existen en el *gap* niveles localizados introducidos por defectos la conducción eléctrica se puede dar a través de otros mecanismos que no sean portadores libres. En la conducción por saltos los electrones capturados en una trampa “saltan” a otra trampa mediante efecto túnel. La probabilidad de que un electrón “salte” de una trampa a otra depende de la distancia media entre trampas y de la energía de activación.

Capítulo 2

Procedimientos experimentales

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales que se llevaron a cabo, como el crecimiento de microhilos, tratamientos térmicos e hidrogenación posteriores, y se describen las caracterizaciones realizadas a las muestras detallando los instrumentos utilizados.

2.1. Crecimiento de microhilos de ZnO

Método Carbotérmico Directo

En este trabajo se fabricaron microestructuras cristalinas de ZnO con geometría de hilo, llamados *microhilos*, los diámetros de los cuales tienen dimensiones del orden de micrometros. Para lograr la microestructuración del material se utilizó el método carbotérmico directo [18, 30], consistente en la descomposición de ZnO, el cual tiene una alta temperatura de fusión (1.975°C), en Zn de bajo punto de fusión ($\approx 419^{\circ}\text{C}$) descrito por las siguientes reacciones:



El procedimiento consiste en:

1. Mezclar el ZnO en polvo de alta pureza con grafito en relación 1:1 en peso. La masa total de cada mezcla es de 200mg. Para esta tesis se utilizó ZnO en polvo Puratronic (Alfa Aesar) del 99,9995 % de pureza y grafito en polvo 200 mesh (74 μm) de 99,9995 % de pureza (Alfa Aesar).
2. Colocar la mezcla en una prensa hidráulica a 3 Tn durante 25 min para formar una pastilla.
3. Esta pastilla se sitúa en una navecilla de alúmina (Al_2O_3) y, a su vez, ésta en un tubo de cuarzo.

4. Previamente se calienta un horno eléctrico tubular hasta 1150°C (a razón de 20°C por minuto). En el Laboratorio de Física del Sólido se cuenta con un horno O.R.L (fig. 2.1), el cual aplica corrientes de hasta 30A a un resistencia que produce el calor necesario. Para controlar los pulsos de corriente el horno tiene un controlador de temperatura DHacel DH-101. Una vez que el horno llega a esta temperatura se introduce el tubo de cuarzo de tal forma que la navecilla de alúmina con la muestra quede en el centro, que es donde la temperatura es máxima. Se deja la muestra allí durante 45 min en aire a presión atmosférica y a 1150°C (fig. 2.2). Es durante este tiempo en el que se produce la microestructuración del ZnO. Al realizar el proceso en aire, el carbono se evapora dejando solamente las microestructuras de ZnO en la navecilla.
5. La muestra se deja enfriar dentro del horno libremente hasta temperatura ambiente y luego se retira.



Figura 2.1: Horno eléctrico O.R.L.

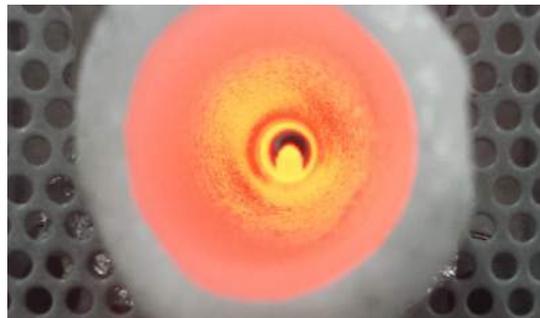


Figura 2.2: Muestra dentro del horno tubular en el momento de crecimiento de microhilos.

2.2. Tratamientos térmicos

Algunas muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos (TT) posteriores al crecimiento en atmósferas reductoras controladas con el objetivo de generar vacancias en el material. Estos defectos afectan las propiedades del ZnO [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37] y en particular su respuesta fotoconductor, cuya relación es el objeto de estudio de esta tesis. Al mantener la muestra a altas temperaturas durante un tiempo en un ambiente de baja presión se espera que por mecanismos de difusión el oxígeno reticular de las zonas más superficiales del cristal se desorba, generando vacancias de oxígeno (V_{O}). Hay autores que determinan que la longitud de penetración es del orden de 10 nm [38].

Los microhilos ya crecidos en la navecilla de alúmina se colocan nuevamente en el tubo de cuarzo y éste a su vez es colocado en el horno tubular con el cual podemos controlar la temperatura y los tiempos del tratamiento.

Los tratamientos realizados fueron (ver fig. 2.3):

1. TT de 2 hs a 700°C en atmósfera de Argón a un flujo de 100cm³/min: se utilizó Ar N50 (certificado por Air Liquid), de 99,9999 % de pureza y un controlador de flujo Aalborg GFC17.
2. TT de 2 hs a 700°C en vacío de 150mTorr.
3. TT de 5 hs a 700°C en vacío de 150mTorr.
4. TT de 45 min a 600°C en vacío de 150mTorr.

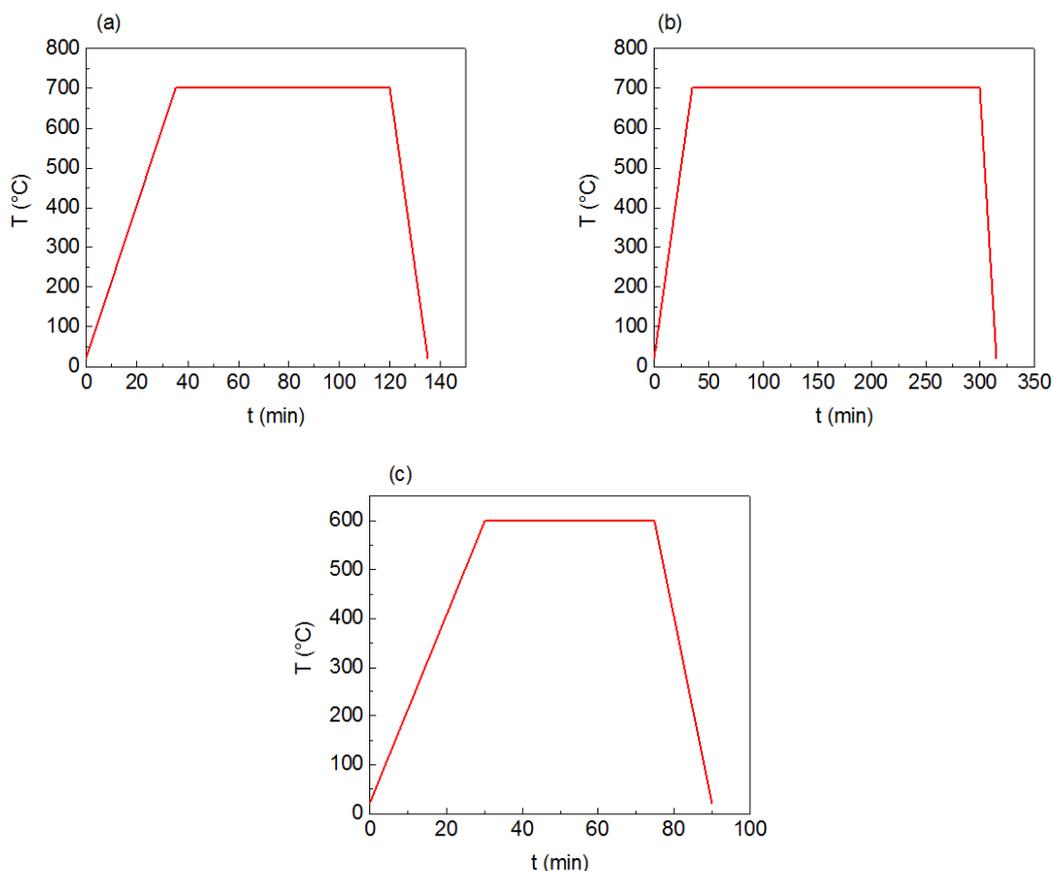


Figura 2.3: Detalle de rampas de temperatura de los TT 1 y 2 (a), 3 (b), y 4 (c).

Sistema de vacío

El sistema de vacío está constituido por una bomba mecánica de vacío medio Varian modelo DS-202. La presión es medida por un manómetro de termocuplas cuyo rango de medición abarca desde presión atmosférica hasta 1mTorr.

2.3. Hidrogenación

Se doparon otras muestras con hidrógeno en un proceso de difusión controlando presión y temperatura con el fin de modificar el número de portadores, ya que se estima que el

átomo de H al ingresar a la red cristalina cede su electrón y el protón se ubica como una impureza intersticial; por lo que el número de portadores debería aumentar, aumentando también la conductividad de la muestra [6, 7, 8].

Las hidrogenaciones fueron realizadas en colaboración con el Dr. Meyer del Instituto de Física de La Plata (UNLP-CONICET) quien posee experiencia en los procesos de absorción y desorción de hidrógeno en sólidos. Allí cuenta con un dispositivo para el dopaje de hidrógeno en sólidos de construcción propia.

Se realizaron dos hidrogenaciones:

1. Hidrogenación de 100min a 300°C y 30bar de presión
2. Hidrogenación de 12 hs a 450°C y 40bar de presión

Para ambos casos el procedimiento es el mismo (con las diferencias ya citadas en las condiciones anteriores):

- a) Se introduce la muestra en la cámara.
- b) Lavajes: se realizan varios llenados de la cámara con H_2 y evacuaciones para eliminar la atmósfera ambiente y lograr que haya principalmente hidrógeno. Esos lavajes se hacen con un vacío de bomba mecánica y una presión entre 3 y 5 bar. A temperatura ambiente y esas presiones, las muestras no sufren ninguna hidrogenación.
- c) Aumento de presión: luego de los lavajes se aumenta la presión del reactor hasta el valor deseado (30 y 40 bar en las hidrogenaciones 1 y 2 respectivamente).
- d) Se enciende un horno y se aumenta la temperatura hasta la deseada (300 y 450°C), dejándolo el tiempo estipulado (100 min y 12 hs respectivamente). La presión aumenta levemente porque se trata de un calentamiento a volumen constante (el volumen de la cámara y alguna parte de la tubería).
- e) Enfriamiento lento: Se enfría la muestra, bajando la temperatura muy lentamente, unos 100°C por día.

2.4. Contactos eléctricos

Para poder realizar las mediciones de transporte es necesario realizar contactos eléctricos en un microhilo individual, que conecten a éste con los instrumentos de medición.

Un contacto eléctrico es una unión entre dos superficies con el propósito de transferir cargas permitiendo una conveniente conexión del circuito. Es por ello que a la hora de realizar mediciones de transporte eléctrico de un material es importante contar con resistencias de contacto lo más bajas posible.

Cuando se juntan las superficies de dos materiales, debido a las irregularidades de éstas, el área real de contacto es menor que el área aparente. Es por ello que en una conexión eléctrica el área total de contacto debe ser tan grande como sea posible para minimizar la resistencia. Una manera de maximizar el área real de contacto es asegurándose de que la

superficie de la muestra está limpia. En nuestro caso sometimos a la misma a limpiezas con alcohol etílico primero, y luego con acetona.

Además se considera que un contacto eléctrico es bueno si es inerte, posee una impedancia despreciable respecto a la del circuito, es óhmico y asegura fijación mecánica.

Debido a que estamos tratando con un semiconductor como el ZnO, al realizar un contacto eléctrico con un metal se produce una barrera de potencial en la interface llamada *barrera Schottky*, que tiene propiedades de rectificación y por lo tanto no es un contacto óhmico, produciendo ruido eléctrico en las mediciones. Por ello es necesario seleccionar el metal de contacto de tal forma que disminuya esta barrera.

Para poder medir la resistencia primero se selecciona un microhilo de la muestra bajo un microscopio óptico y manualmente se lo traslada con una pinza hasta la superficie donde se realizará el contacto: una plaqueta de Pértinax, sobre la cual se diseñaron pistas de cobre. Ésta tiene la ventaja de que es posible contactar hasta tres microhilos sobre ella, los cuales se pueden medir por separado según cuales sean los bornes en los que se conecten los instrumentos de medición.

Los microhilos son contactados por soldadura en frío en la plaqueta entre dos pistas de Cu, a modo de puente, como se ve en la figura 2.4. Sobre las pistas se pega mecánicamente una capa de indio, ya que la interfaz ZnO/In produce menos ruido eléctrico que la interfaz ZnO/Cu o ZnO/Ag, este último es material comunmente utilizado para realizar contactos eléctricos. El In es un metal maleable a temperatura ambiente, por lo que, con una pinza, se puede extender y pegar sobre la pista de Cu. El microhilo es depositado sobre las capas de In, y luego se lo fija mecánicamente con otra capa de In. Este procedimiento se realiza en forma manual bajo una lupa.

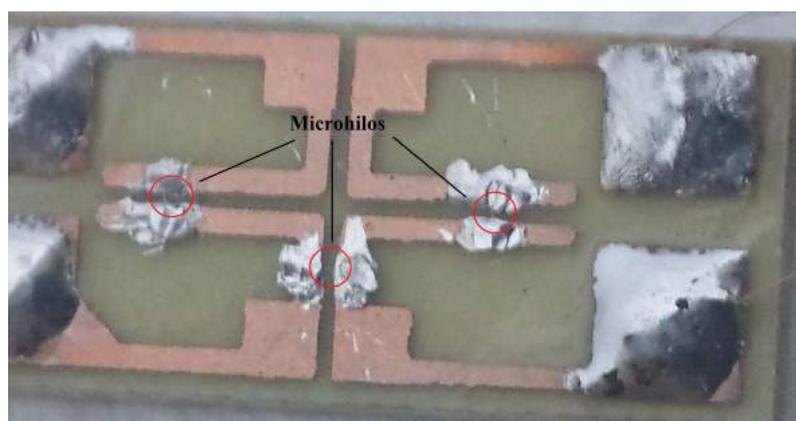


Figura 2.4: Plaqueta con 3 microhilos contactados en ella.

Las pistas están soldadas con aleación Sn60-Pb40 a cables de Cu, los cuales conectan la plaqueta con la bornera del aparato de medición.

2.5. Microscopía óptica

Las muestras de microhilos obtenidos fueron caracterizadas bajo un microscopio óptico perteneciente al Laboratorio de Física del Sólido: un microscopio metalográfico frontal Olympus BX60M (fig. 2.5).



Figura 2.5: Microscopio metalográfico Olympus BX60M. LaFiSo.

Se trata de un microscopio de reflexión. Básicamente un haz de luz proveniente de la fuente es reflejada en un vidrio plano, colocado a 45° , hacia donde se ubica la muestra. La radiación reflejada por la muestra pasa a través de un sistema de lentes (el objetivo), continúa a través del vidrio plano y luego es amplificada al pasar por un sistema superior de lentes (el ocular).

Este microscopio cuenta con cinco objetivos de distintos aumentos (5X, 10X, 20X, 50X y 100X). Además el microscopio es trinocular: uno de los oculares (2,5X) está conectado a una cámara filmadora con conexión a una PC que permite obtener imágenes digitales.

Con las imágenes obtenidas se midió el diámetro y largo promedio de crecimiento de las muestras, permitiéndonos realizar un histograma y calcular la resistividad de un microhilo individual.

2.6. Microscopía electrónica

Para estudiar la morfología de los microhilos obtenidos se utilizó también un microscopio electrónico de barrido marca Philips SEM 505, con capacidad analítica a través del Sistema de Microsonda Apex 2 EDAX modelo Apollo X para análisis cualitativo/cuantitativo.

Éste se encuentra en el Centro de Investigación y Desarrollo de Ciencias Aplicadas (CINDECA), Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata-CONICET (figura 2.6).



Figura 2.6: Microscopio electrónico de barrido marca Philips SEM 505. CINDECA.

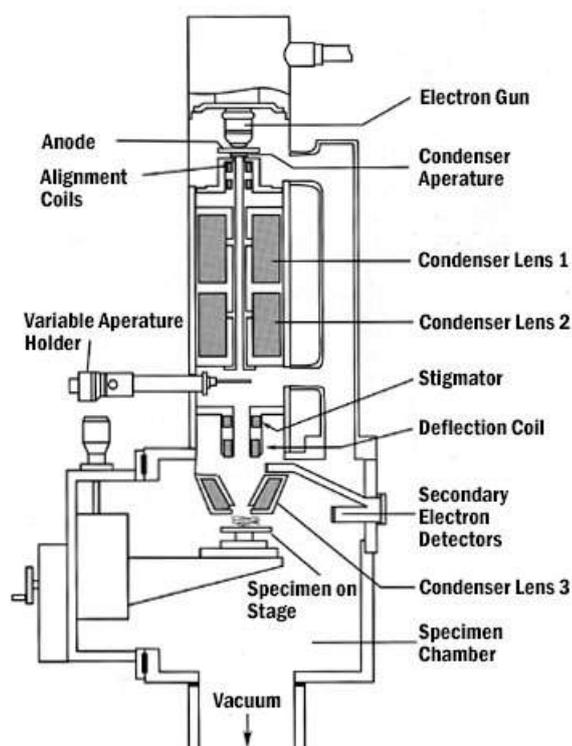


Figura 2.7: Esquema de funcionamiento de un microscopio SEM.

El microscopio electrónico de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de objetos sólidos. Una de las razones para ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å) y

otra característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación) y la sencilla preparación de las muestras. La técnica ha sido perfeccionada con las facilidades derivadas de la digitalización y tratamiento de las imágenes.

Estos microscopios funcionan con un haz de electrones acelerados por una gran diferencia de potencial. Cuando el haz de electrones tiene una energía suficiente como para arrancar electrones de los átomos de la muestra, estos últimos pueden ser aprovechados para formar una imagen usando el principio de escaneo (*scanning*): los electrones incidentes son enfocados en una pequeña región y utilizando bobinas deflectoras se lo hace barrer sobre una zona de interés. Si se recolecta estos electrones emitidos, y en función de su cantidad se modula la intensidad de electrones en un tubo de rayos catódicos, se obtiene en una pantalla una imagen correspondiente a la topografía de la superficie. En la figura 2.7 se muestra un esquema del dispositivo descrito.

2.7. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica usada para estudiar modos vibracionales de baja frecuencia. Se hace incidir la luz de un láser monocromático en el rango del visible, la cual interactúa con los fonones, produciendo que la luz dispersada experimente un corrimiento en su longitud de onda, el cual nos da información de los modos vibracionales del material.

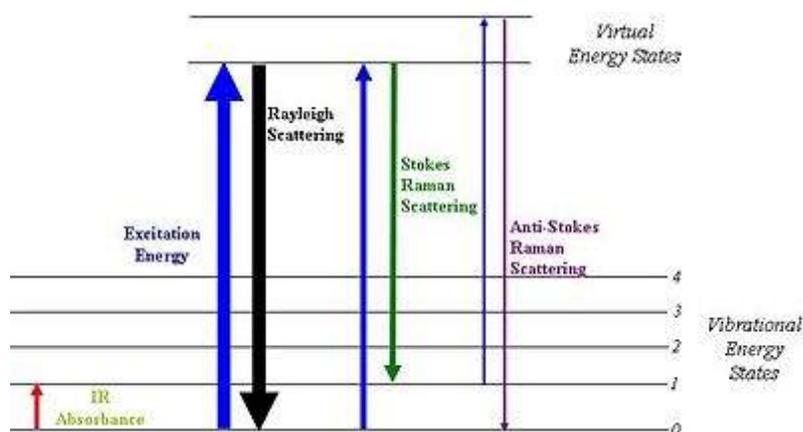


Figura 2.8: Diagrama de nivel de energía mostrando los estados implicados en la señal de Raman. El grosor de la línea es proporcional a la fuerza de la señal de las diferentes transiciones.

El efecto de Raman se produce cuando un fotón incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula. El fotón incidente excita la molécula a un estado virtual. En el efecto Raman espontáneo, la molécula es excitada desde el estado fundamental a un estado de energía virtual y se relaja desde el estado vibracional excitado, lo que genera la llamada dispersión Raman-Stokes. Si la molécula

ya estaba en un estado vibracional excitado, la dispersión Raman se denomina dispersión Raman anti-Stokes (fig. 2.8).

Para exhibir el efecto Raman, la molécula requiere con respecto a la coordenada vibracional, un cambio en el potencial molecular de polarización o cantidad de deformación de la nube electrónica. En vista de que el desplazamiento Raman es igual al nivel vibratorio que está implicado, la cantidad del cambio de polarizabilidad determinará la intensidad de dispersión Raman, por lo que el patrón de frecuencias de desplazamiento es determinado por estados vibracionales y rotacionales típicos de la muestra bajo estudio.

El sistema general para experimentos de espectroscopía Raman consiste de una fuente de luz monocromática, generalmente un láser, equipamiento óptico para hacer incidir el haz de luz en la muestra y recolectar la luz difractada, un espectrómetro para analizar la luz difractada y un detector para colectar la señal.

Se realizaron estudios de espectroscopía Raman a los microhilos en el Instituto de Química Física perteneciente al Instituto de Química del Noroeste Argentino (INQUINOA-CONICET-UNT), el cual cuenta con un Microscopio Raman Thermo Scientific DXR equipado con un detector CCD (figura 2.9). Este instrumento nos permite focalizar el haz incidente en un microhilos y tomar el espectro Raman a temperatura ambiente en el rango 3500 a 50 cm^{-1} empleando un láser verde de estado sólido (532nm) de 9 mW de potencia. Se obtiene una resolución de 1 cm^{-1} con una densidad de 900 ranuras/mm. Se utiliza una ranura confocal de $50\text{ }\mu\text{m}$ y se realizan 60 exposiciones de 2 s cada una para conseguir suficiente relación señal-ruido.



Figura 2.9: Microscopio Raman Thermo Scientific DXR.

2.8. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (PL, *photoluminescence*) es la emisión de luz de un material mientras es excitado por fotones incidentes. En la mayoría de los casos la excitación se produce por medio de luz ultravioleta (UV) y la emisión se produce en el rango visible del espectro.

Se considera que la fotoluminiscencia se produce básicamente en tres pasos:

1. Absorción de energía de excitación y estímulo de los átomos hacia un estado excitado.
2. Transferencia de la energía de excitación mediante proceso no radiativo

3. Emisión de luz y relajación a un estado no excitado.



Figura 2.10: Diagrama de bandas esquemático de fotoluminiscencia.

En la figura 2.10 podemos observar el diagrama de bandas de la PL, donde un estímulo excita a un electrón de la BV hacia la BC, desde donde decae no radiativamente hasta un nivel E_2 el cual es llamado nivel metaestable (trampa dentro de la banda prohibida). Donde después de un período de tiempo se empiezan a acumular electrones y llegan a un punto donde este estado contiene más electrones que la banda de valencia y entonces éstos decaen radiativamente emitiendo un fotón con una longitud de onda mas grande. De esta forma la intensidad de la luz emitida es proporcional a la intensidad de la luz estimulante.

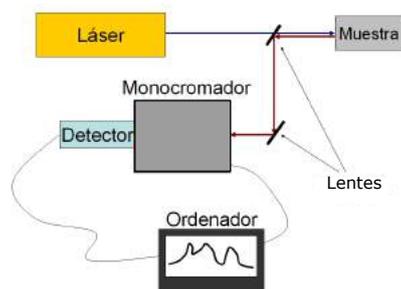


Figura 2.11: Esquema representativo de la disposición de los elementos para la medición de fotoluminiscencia.



Figura 2.12: Mesa óptica donde se ve el láser de HeCd y el detector.

La PL de las muestras se midió en un equipo que cuenta con espectrómetro y láser de HeCd (325 nm) de Kimmon Electric modelo IK5452R-E perteneciente al Laboratorio de Física del Sólido. Se cuenta con un juego de lentes que se encuentran ubicadas de tal forma que el haz del láser incida en la muestra, y que la luz emitida por ésta llegue al detector. En la figura 2.11 se observa un esquema representativo de la disposición de los elementos del sistema. El láser, el detector y el juego de lentes se encuentran montados en una mesa óptica (fig. 2.12).

2.9. Mediciones de transporte

La resistencia de las muestras es medida indirectamente al medir la tensión en una resistencia patrón (de 9800Ω) conectada en serie a la muestra cuando se aplica un voltaje

(en nuestro caso de 4V) a ambas. Se utilizó el método de dos puntas, ya que la resistencia de un microhilo es del orden de magnitud de 1 a 100 M Ω , por lo que las contribuciones que pueda realizar el cableado a la medición son despreciables, siendo ésta una de las principales razones para utilizar otros tipos de conexiones como el método de cuatro puntas. En la figura 2.13 se puede observar las conexiones utilizadas entre los equipos y la muestra.

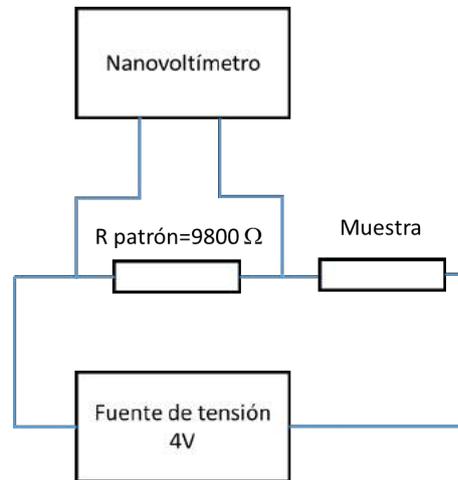


Figura 2.13: Esquema de conexiones de la muestra con los equipos de medición de transporte.

Los detalles de los instrumentos utilizados para las mediciones de transporte pertenecientes al LaFiSo se pueden encontrar en el apéndice A.

Medición de respuesta fotoconductor: lámpara de Xe y monocromador

En esta tesis se realizaron mediciones de la respuesta fotoconductor de los microhilos: se midió la resistencia de las muestras como función del tiempo cuando se ilumina con una dada longitud de onda o cuando se pone en oscuro. También se estudió la evolución de la resistencia mientras se barre la longitud de onda incidente.



Figura 2.14: A la derecha: lámpara de Xe. A la izquierda: monocromador.

La iluminación se realizó con una lámpara de Xenón Newport 66921 y un monocroma-

dor Newport 74000 en el rango de 250 a 650nm (fig. 2.14). El monocromador nos permite seleccionar y filtrar la longitud de onda deseada de la luz proveniente de la lámpara.

Sistema criogénico

Para realizar las mediciones de transporte a distintas temperaturas se cuenta con un sistema criogénico de ciclo cerrado de Helio, marca Janis, modelo CCR-350 (fig. 2.15), que nos permite disminuir la temperatura hasta 10 K. Este sistema consta de un cabezal y un compresor, conectados mediante mangueras de presión. El He gaseoso a alta presión proveniente del compresor se expande en un cilindro, produciendo una disminución de la temperatura en la región en la que se encuentra la muestra (fig. 2.16).



Figura 2.15: Sistema criogénico para mediciones de transporte.

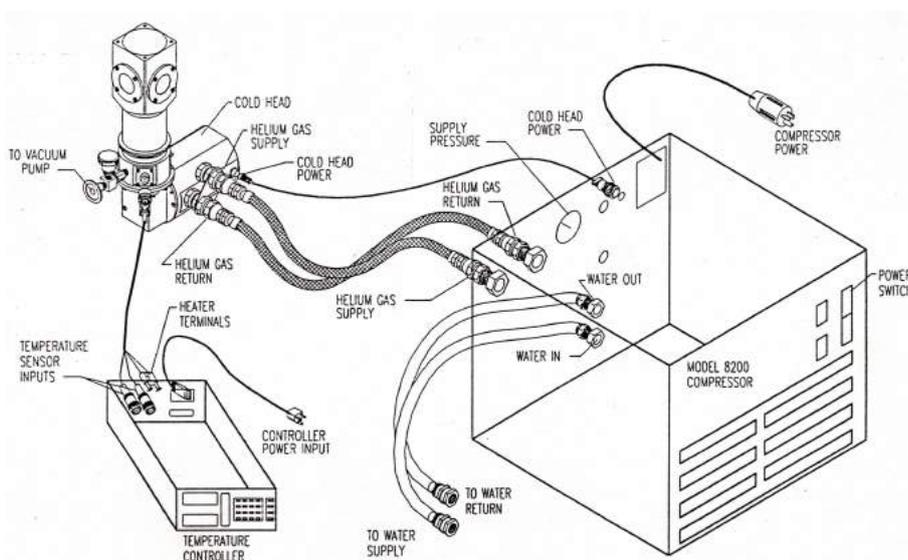


Figura 2.16: Esquema de las partes del sistema criogénico y sus conexiones.

El He es comprimido por un compresor marca CTI modelo 8200. El cabezal se aísla térmicamente para controlar su temperatura. Para ello, el mismo dispone de una doble

pared de acero inoxidable dentro de la cual se realiza alto vacío con el objeto de minimizar la transferencia de calor por convección. La pared interna es una pantalla de radiación.

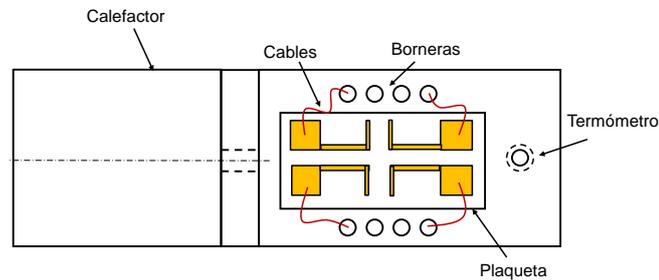


Figura 2.17: Esquema del portamuestras del criogenerador y sus partes.

Los sensores de temperatura se encuentran cerca de la muestra (fig. 2.17). El cabezal tiene además un calefactor el cual permite (i) aumentar la temperatura hasta 325K, (ii) mantener constante la temperatura o (iii) controlar la tasa de variación de temperatura. Para realizar esto se cuenta con un sistema de control de temperatura el cual consta de:

1. Sensores de temperatura TG-120-CU-4L: son dos diodos de GaAlAs, cuya relación tensión-temperatura es muy conocida y estable. Estos sensores están calibrados en un rango de temperatura de 10 a 325 K.
2. Calefactor: es una resistencia de 25Ω , enrollada en el brazo del portamuestras.
3. Dispositivo electrónico de control de temperatura LakeShore 330. Es el encargado de variar la potencia del calefactor. Es capaz de realizar un control de temperatura tipo P (proporcional), PI (proporcional e integral) y PID (proporcional, integral y derivativo).
4. El sistema de vacío permite que el cabezal del criogenerador se encuentre a una presión baja garantizando el aislamiento del cabezal del medio externo. El sistema utilizado es el mismo que el descrito en la sección 2.2.

Capítulo 3

Resultados y discusiones

En este capítulo se presentan, discuten y comparan con la bibliografía los resultados obtenidos en las distintas mediciones realizadas.

3.1. Caracterización óptica y morfología

Se caracterizaron ópticamente las muestras obtenidas mediante un microscopio metalográfico y un microscopio SEM.

Los microhilos crecen aglomerados en ramilletes que surgen de un cascarón (figuras 3.1 y 3.2). En el cascarón el ZnO se presenta en forma de polvo y no se observa crecimiento de microhilos en esta zona (figura 3.3). Los microhilos tienen una estructura hexagonal como puede verse en la fig. 3.4 y generalmente crecen con un largo entre 0,5 mm y 2 mm.



Figura 3.1: Muestra en navcilla de alúmina tal como sale del horno. En el centro se observa el cascarón y a cada lado un ramillete de microhilos.



Figura 3.2: Microhilos de ZnO dentro de un ramillete. Aumento 12.5x.

Una vez que los microhilos fueron contactados en la plaqueta para las mediciones de transporte fueron fotografiados con un microscopio metalográfico (figuras 3.5). A partir de estas fotografías y con un software para medición de distancias en imágenes digitales se midieron el diámetro y largo efectivo (esto es, entre los contactos de In) de los microhilos.

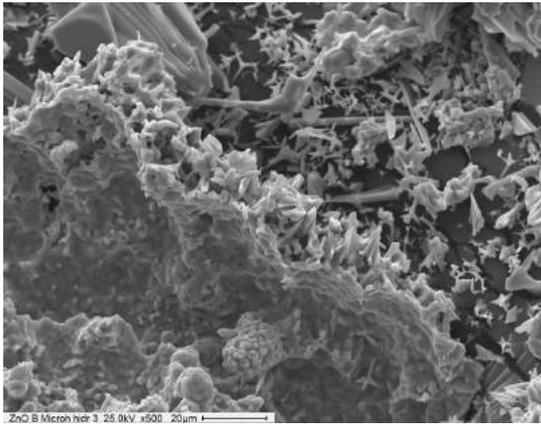


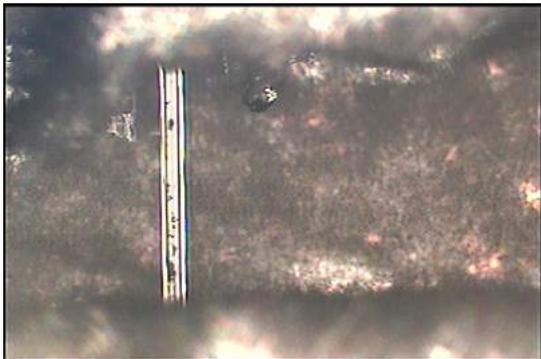
Figura 3.3: Fotografía de la zona de cascarón con microscopio SEM. No se observan microhilos en esta zona.



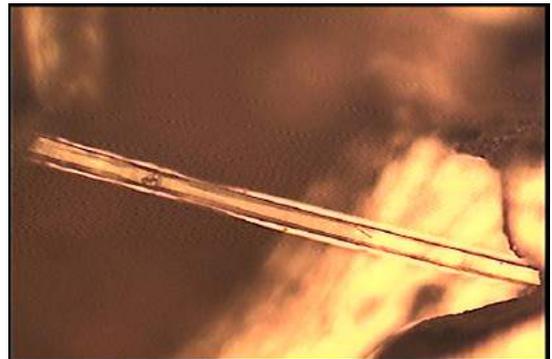
Figura 3.4: Fotografía de microhilo con microscopio SEM donde se puede apreciar la estructura hexagonal del mismo.

(a)

(b)



(c)



(d)

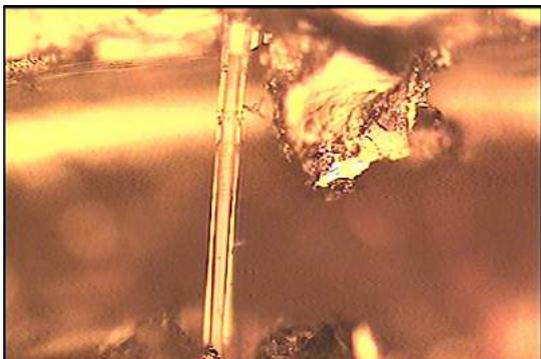


Figura 3.5: Microhilos contactados en plaquetas. (a), (b) y (c) con aumento de 50x; (d) con aumento de 25x.

Con estos datos calculamos los factores geométricos que luego utilizamos para determinar las resistividades de los microhilos.

Con las mediciones de diámetros de los microhilos se realizó un histograma (fig. 3.6), con un total de 27 mediciones. En el histograma se observa que mediante el método carbotérmico directo de crecimiento logramos obtener microhilos de $25,8\mu\text{m}$ de diámetro promedio con una desviación estandar de $16,6\mu\text{m}$. El error con que se miden los diámetros es de $0,6\mu\text{m}$ y está dado por la apreciación con que se puede medir mediante el software en las fotografías digitales tomadas.

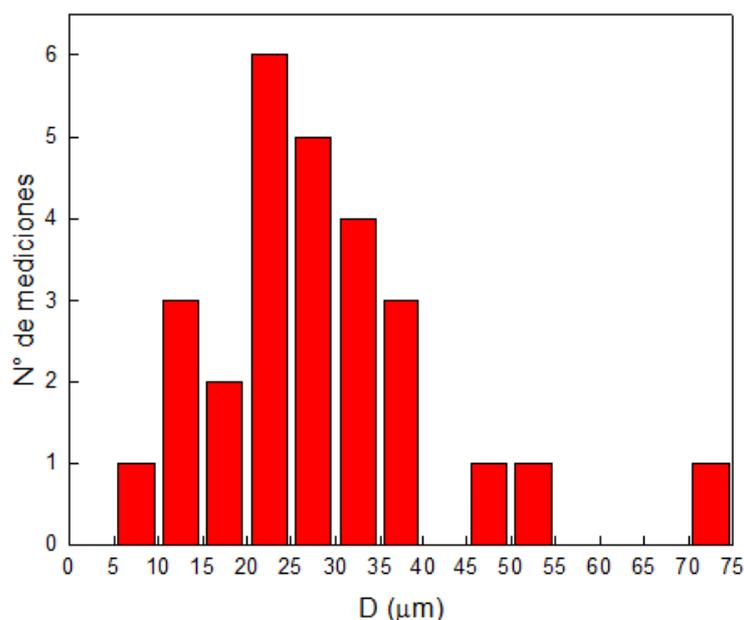


Figura 3.6: Histograma de diámetros de microhilos.

3.2. Espectroscopía Raman

Se obtuvieron espectros Raman de muestras de microhilos individuales sin tratamientos, con TT de 2hs en vacío, con TT de 5hs en vacío y con 12hs de hidrogenación. Se muestra en la figura 3.7 como ejemplo algunos de los espectros tomados. Las intensidades se encuentran normalizadas al pico $E_2(\text{Low})$.

En todas las muestras se observan los mismos picos, los cuales fueron identificados basándonos en la bibliografía. Todos los picos pudieron ser identificados como algún modo de vibración del ZnO, por lo que podemos concluir que las muestras son de este material y no presentan impurezas en cantidades apreciables, como carbono que podría haber quedado en la muestra durante el crecimiento de los microhilos debido al método utilizado en el que se mezcla el ZnO en polvo con grafito.

Estos resultados se presentan en la tabla 3.1. Todos los valores están expresados en cm^{-1} y con un error de 1cm^{-1} . En la última columna se encuentran las referencias en las cuales nos basamos para identificar los picos.

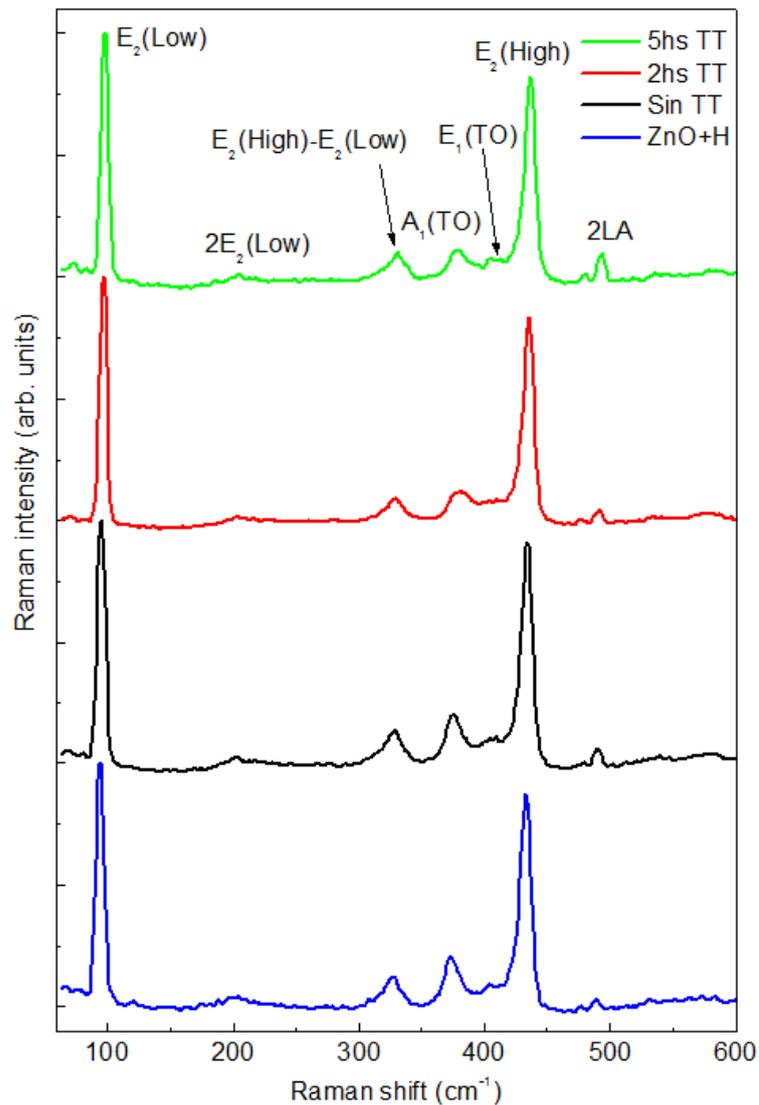


Figura 3.7: Espectros Raman de microhilos puros sin TT, con 2hs de TT, 5hs de TT e hidrogenados.

Se observa una disminución de la intensidad de algunos picos, específicamente el $E_2(\text{High})$ y el $A_1(\text{TO})$ en las muestras tratadas e hidrogenadas respecto a las muestras puras sin tratamiento.

En la figura 3.8 se muestra el pico $E_2(\text{High})$ para las distintas muestras, donde se aprecia la disminución de la intensidad para las muestras a las cuales se les realizó TT, en estas se observa una disminución del 8% en la intensidad, mientras que en la muestra hidrogenada la disminución es de 4%.

Ambos picos en los que se observa el decaimiento de la intensidad pertenecen a la subred más liviana del oxígeno. Los TT producen mayormente vacancias de oxígeno (V_O), es decir, se quitan átomos de este elemento a la red, disminuyendo la intensidad para los picos relacionados a su subred.

Tabla 3.1: Picos de espectros Raman de microhilos de ZnO.

ZnO puro	2hsTT	5hsTT	ZnO+H	Modo	Referencia
96	98	99	95	E_2 (Low)	[19, 24, 39, 40, 41, 42]
204	204	204	204	$2E_2$ (Low)	[41, 43]
328	329	331	328	E_2 (High)- E_2 (Low)	[41, 43]
375	381	381	373	A_1 (TO)	[19, 39, 40, 41, 42]
407	407	408	407	E_1 (TO)	[19, 24, 39, 40, 41, 42]
434	435	436	433	E_2 (High)	[19, 24, 39, 40, 41, 42, 43]
490	492	493	489	2LA	[41]

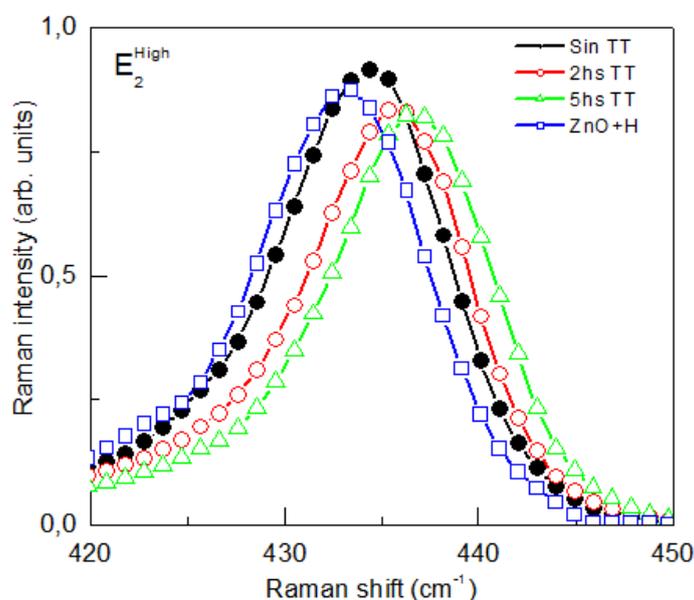


Figura 3.8: Zoom del pico E_2 (High) para las distintas muestras. Se observa una disminución de la intensidad para las muestras tratadas térmicamente.

3.3. Fotoluminiscencia

En general los espectros de PL del ZnO presentan un pico agudo en 370 nm aproximadamente y un lomo con su máximo alrededor de 500 nm. El primero de ellos corresponde a transiciones BC-BV y el segundo a transiciones de las cuales participan niveles dentro el *gap*. La intensidad relativa de los mismos cambia según características particulares de la muestra: pasivación en superficie, dopaje, etc.

Se utilizó un láser de HeCd (325nm) para estudiar la fotoluminiscencia de las muestras sin tratamiento y con distintos grados de TT. Las tres presentan un máximo a 500 nm (2,48 eV), que corresponde a niveles de energía introducidos por los defectos en la región

visible del verde. Las curvas están normalizadas en el pico máximo.

En la figura 3.9 se puede observar que el pico correspondiente al *gap* del ZnO (370nm) es mucho mayor en la muestra sin TT que en la de 2hs de TT, y en la muestra con 5hs directamente no se observa este pico. Esto significa que la intensidad del pico de emisión correspondiente a los niveles energéticos producidos por los defectos es relativamente mayor que la intensidad del pico de emisión del *gap* y se hace aún mayor cuanto más tiempo de tratamiento tiene la muestra. Esto nos indica que los tratamientos efectivamente producen defectos en forma gradual y refuerza el resultado de la disminución en la intensidad de los picos asociados al oxígeno en los espectros Raman de la sección 3.2.

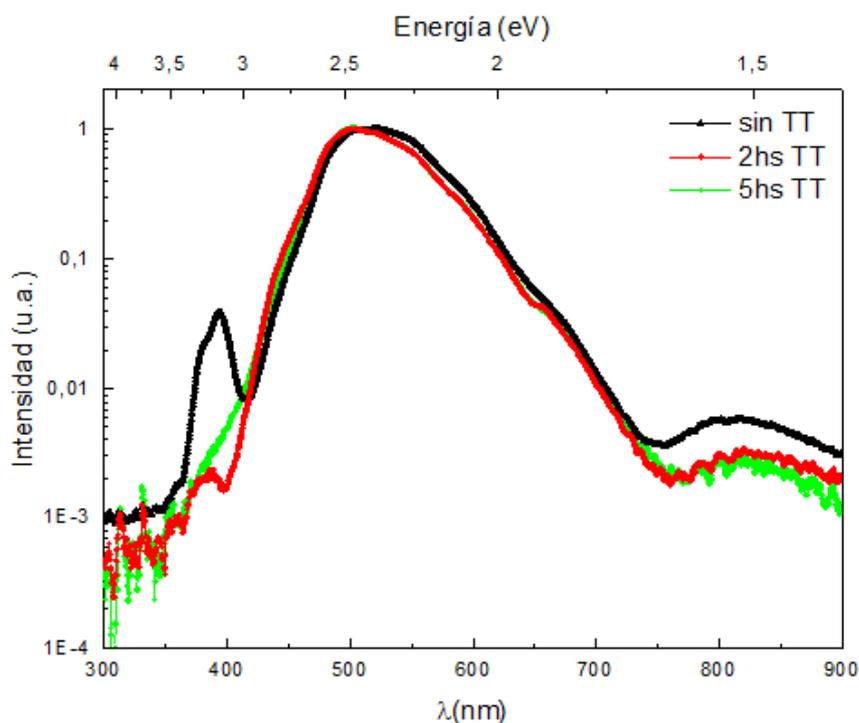


Figura 3.9: Espectro de fotoluminiscencia (PL) de un microhilo de ZnO sin TT y con distintos TT.

De todas las transiciones entre niveles introducidos por defectos que emiten fotones en la zona del verde (figura 1.9 de la sección 1.2.4) podemos decir que la fotoluminiscencia verde de las muestras se deben principalmente a vacancias de oxígeno (V_O). Debido a que los TT que se realizaron en esta tesis son todos del tipo reductores, es más probable que la PL verde se deba a transiciones desde la BC a niveles introducidos en el *gap* por vacancias de oxígeno, a las transiciones entre la BC y niveles de oxígeno intersticial. Además las temperaturas a las que se realizaron los TT son de alrededor de 700°C , y por lo tanto se espera menor concentración de vacancias de zinc que de oxígeno, pues las primeras tienen una energía de formación mayor como puede verse en la tabla 3.2 y necesitarían de mayores temperaturas para formarse.

Tabla 3.2: Energía de formación en eV de vacancias de oxígeno y zinc según dos referencias distintas.

Defecto	Carga	E_F [44]	E_F [45]
V_{Zn}	-2	6,60	6,94
V_{Zn}	-1	5,82	6,49
V_{Zn}	0	5,47	6,39
V_O	0	0,02	1,34
V_O	+1	0,15	0,81
V_O	+2	-0,32	-0,60

3.4. Mediciones de transporte

3.4.1. Curvas corriente vs. tensión

Como se mencionó en la sección 2.4 es importante conseguir contactos ohmicos para realizar mediciones de transporte, esto es, que exista una relación lineal entre la corriente circulante en un circuito y la tensión aplicada. De esta manera nos aseguramos de no tener ruido en las mediciones y sabemos que la resistencia del circuito es independiente de la tensión aplicada.

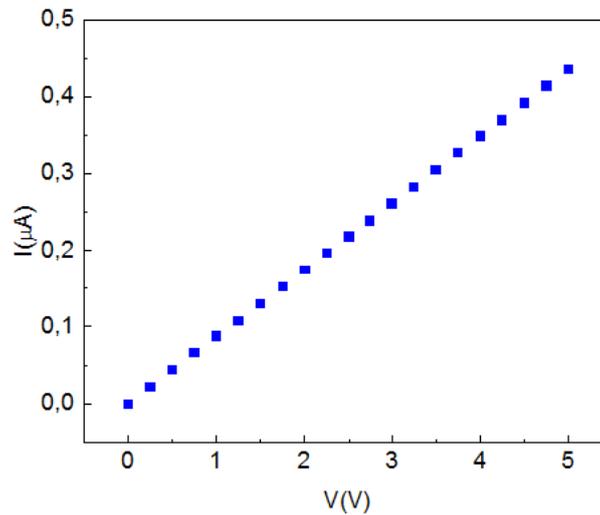


Figura 3.10: Curva corriente vs. tensión eléctrica de microhilo contactado con In.

En esta sección se presenta a modo de ejemplo una curva corriente-tensión (IV) que se obtuvo en un microhilo de ZnO contactado en una plaqueta con In. Se aplicaron tensiones en el rango de 0 a 5V a pasos de 0,25V cada 1s. En la figura 3.10 se puede observar que la dependencia corriente-tensión es lineal, y por lo tanto los contactos son ohmicos.

3.4.2. Barridos en longitudes de onda

Se realizaron mediciones de resistencia en función de longitudes de onda en el rango 250-650nm. A partir de estas mediciones es posible determinar la energía del *gap*.

Las figuras 3.11 y 3.12 muestran un ejemplo de la fotoresistencia relativa (PR) en función de la longitud de onda aplicada sobre un microhilo a temperatura ambiente y en vacío de bomba mecánica. Todas las mediciones de transporte fueron realizadas luego de dejar la muestra en oscuro durante 12hs para que la resistencia establezca a un valor R_o , la *resistencia a oscuras*. PR está definida como $PR(\%) = \frac{(R_i - R_o)}{R_o} \cdot 100$, donde R_i es la *resistencia bajo iluminación*.

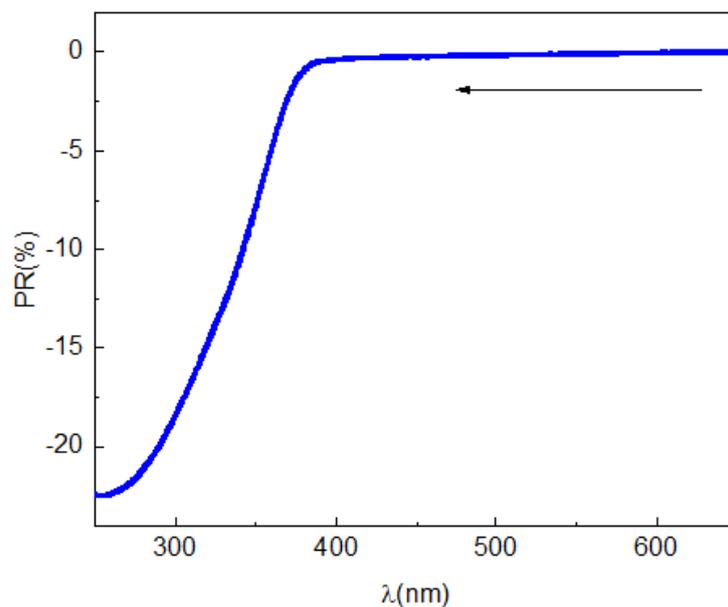


Figura 3.11: Barrido en longitudes de onda decrecientes (BLOD).

En el barrido de longitudes de onda decreciente, BLOD, (figura 3.11) se expone la muestra a luz monocromática de 650nm y ésta se barre a una tasa de 0,5nm/s en sentido decreciente (de 650nm a 250nm) y por lo tanto en energías crecientes. Al principio del barrido la resistencia del microhilo se muestra constante, ya que la energía no es suficiente para excitar los electrones de la BV a la BC. Para un valor de longitud de onda dado, cuando la energía de la radiación incidente se iguala a la del *gap*, los electrones comienzan a transicionar, aumentando la densidad de portadores y por lo tanto disminuyendo la resistencia. En la tabla 3.3 se muestran los valores promedio de longitud de onda y las energías correspondientes al *gap* para las distintas muestras utilizando el criterio de máxima derivada descrito en el apéndice B.

La longitud de onda y la energía están relacionadas por la ecuación 1.3. Se encuentra que mediante este método de determinación del *gap* existe mucha dispersión en el valor medido en el rango 360-390nm. Promediando todos los valores mostrados en la tabla 3.3 determinamos que el valor promedio es de (372 ± 2) nm, correspondiente a una energía

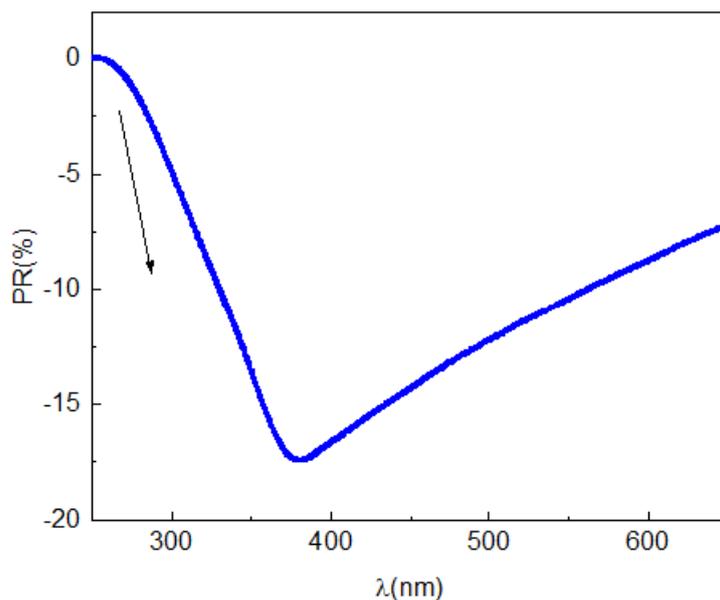


Figura 3.12: Barrido en longitudes de onda crecientes (BLOC).

Tabla 3.3: Promedio de las longitudes de onda correspondiente al *gap* de cada tipo de muestra.

Long. de onda (nm)	Energía (eV)	Muestra
(368 ± 2)	$(3,37 \pm 0,02)$	ZnO+H 12 hs
(369 ± 2)	$(3,36 \pm 0,02)$	ZnO+H 100min
(375 ± 2)	$(3,31 \pm 0,02)$	Sin TT
(362 ± 2)	$(3,43 \pm 0,02)$	Ar TT
(376 ± 2)	$(3,30 \pm 0,02)$	40min TT
(371 ± 2)	$(3,34 \pm 0,02)$	2hs TT
(379 ± 2)	$(3,27 \pm 0,02)$	5hs TT

de $(3,33 \pm 0,02)$ eV. Se puede observar que el *gap* de las muestras hidrogenadas es mayor, esto es debido a que al agregar impurezas donoras como el H, la densidad de portadores aumenta, y los electrones ocupan los niveles más bajos de la BC subiendo el nivel de Fermi por encima de la BC (figuras 3.13 y 3.14). Este es el llamado efecto Burstein-Moss. Al excitar un electrón mediante iluminación para que pase a la BC, éste verá un *gap efectivo* mayor, ya que los niveles de menor energía de la BC ya están ocupados.

En el barrido de longitudes de onda creciente, BLOC, (figura 3.12) se expone la muestra a radiación de longitud de onda menor al *gap* y se barre hacia longitudes de onda mayor. Por ello desde el momento en que se empieza el barrido los electrones son excitados con una energía mayor a la del *gap* y la resistencia cae. La interpretación del BLOC es de

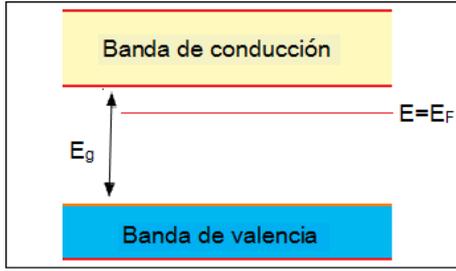


Figura 3.13: Esquema del nivel de Fermi en ZnO puro.

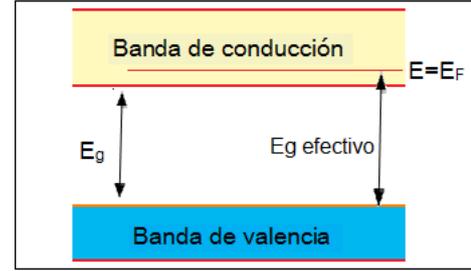


Figura 3.14: Ensanchamiento del gap efectivo debido al nivel de Fermi en ZnO dopado con H

mayor complejidad que el BLOD pues depende de procesos dinámicos y de los tiempos de vida medio de cada nivel. De todas maneras se puede tomar el valor de longitud de onda en la que se dá la mínima resistencia como una caracterización de la muestra. Los mínimos en el BLOC caen entre 360 y 400 nm en su mayoría, se encuentra una mayor dispersión y un corrimiento hacia longitudes de onda mayores en el mínimo respecto al valor del gap en todas las muestras. El valor promedio es (386 ± 2) nm.

3.4.3. Aumento y decaimiento de fotoconductancia

Se realizaron mediciones de aumento y decaimiento de fotoconductancia consecutivos en el tiempo al excitar y desexcitar un microhilo con luz monocromática. La conductancia es calculada como la inversa de la resistencia medida.

Dados los resultados de los BLOD se seleccionó luz monocromática de 370nm de longitud de onda para iluminar la muestra pues, al corresponder a la energía del gap , los electrones transicionarán de banda a banda y el aumento de conductancia será más apreciable.

En la figura 3.15 se muestra un ejemplo de dos ciclos consecutivos de aumento y decaimiento en un microhilo puro sin TT. Al incidir la luz en el microhilo la conductancia aumenta y al apagarla disminuye. El primer ciclo se realizó en vacío de bomba mecánica (~ 150 mTorr) y el segundo en aire.

El decaimiento puede ser ajustado con una suma de funciones exponenciales, como se vió en la sección 1.2.5. En la figura 3.16 se muestra un ejemplo de una curva de decaimiento en la cual se realizó un ajuste con una suma de dos exponenciales:

$$G = G_0 + G_1 e^{-t/\tau_1} + G_2 e^{-t/\tau_2} \quad (3.1)$$

Se encontró que la ecuación 3.1 ajusta con un alto coeficiente de correlación (R^2) en todas las curvas de decaimiento obtenidas experimentalmente. En la tabla 3.4 se muestra un resumen de los tiempos de relajación de microhilos sin TT y tratados. En los microhilos con 40min de tratamiento en vacío y en Ar no se encontraron cambios apreciables con respecto al comportamiento de las muestras sin TT y por ello no se muestran en la tabla.

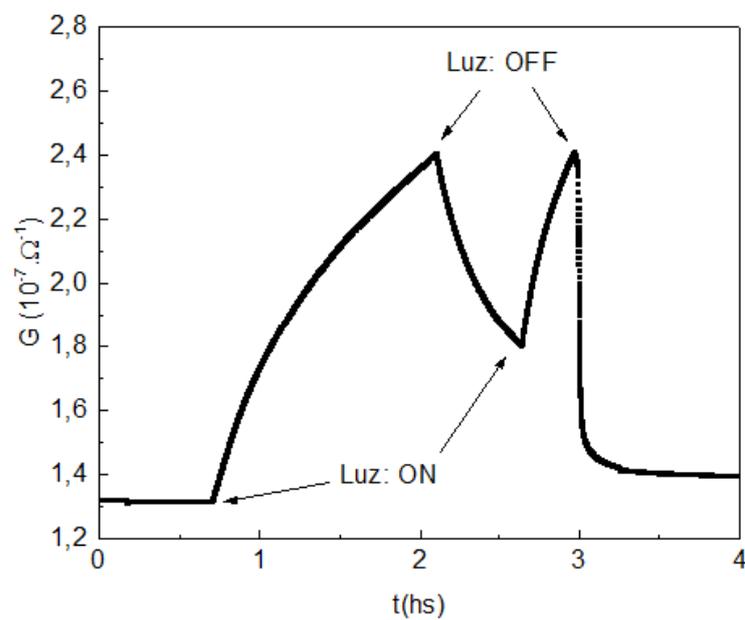


Figura 3.15: Ciclado de aumentos y decaimientos de fotoconductancia en microhilo sin TT.

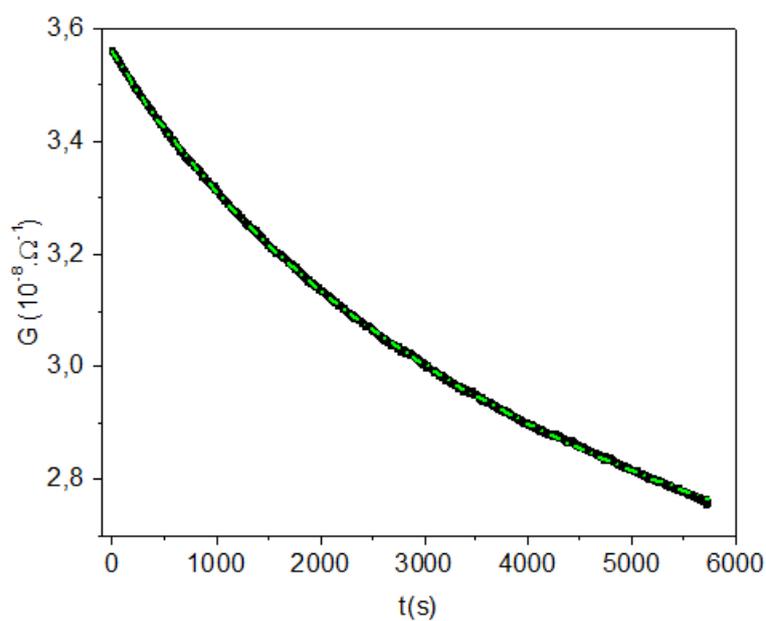


Figura 3.16: Ajuste con dos exponenciales en decaimiento de fotoconductancia de un microhilo sin TT.

Tabla 3.4: Tiempos de relajación en vacío y aire para distintas muestras de microhilos.

En vacío		En aire		Muestra
τ_1 (10^3 s)	τ_2 (10^3 s)	τ_1 (10^3 s)	τ_2 (10^3 s)	
$0,76 \pm 0,01$	$4,437 \pm 0,003$	$0,333 \pm 0,003$	$3,17 \pm 0,01$	ZnO sin TT
$2,868 \pm 0,006$	$8,25 \pm 0,06$	$0,426 \pm 0,009$	$1,06 \pm 0,01$	ZnO 5hs TT

El decaimiento de la fotoconductancia luego de quitar la excitación en el material puede ser analizado a partir de las siguientes componentes, presentadas en orden creciente de tiempos de relajación [25]:

1. Recombinación directa de electrones libres con huecos, sin ningún proceso de entrapamiento involucrado.
2. Vaciamiento de trampas rasantes y posterior recombinación de los electrones liberados con huecos.
3. Vaciamiento de trampas profundas y posterior recombinación.

La importancia de estas tres componentes en una medición depende de la intensidad de luz utilizada.

El τ_1 medido corresponde a recombinaciones directas electrón-hueco, y el τ_2 , mayor que τ_1 , se debe a vaciamiento de trampas. Como se puede observar los tiempos de relajación en las muestras tratadas son mayores que en las muestras no tratadas. Esta cuestión puede ser explicada teniendo en cuenta la influencia de la zona de reducción del *band bending* (BB). Como se vió en la sección 1.2.2, las bandas en el ZnO se encuentran flexionadas hacia arriba en la superficie, y consecuentemente existe una fuerte separación espacial de los pares electrón-hueco, ya que los primeros ven en el BB una barrera y los segundos un pozo de potencial. Al realizar los TT generamos defectos donores en la red que aportan electrones a la BC al excitar la muestra y consecuentemente se produce un aumento del BB. Cuando la separación del par electrón-hueco aumenta el tiempo medio de relajación, τ_1 , aumenta debido a que el solapamiento de las funciones de onda del electrón y el hueco es pequeña, disminuyendo la probabilidad de recombinación.

La profundidad por debajo de la superficie en la que se dan todos estos efectos es de ~ 100 nm [22], siendo ésta la longitud de reducción del BB. Ésta longitud es del mismo orden que la longitud a la que penetra la luz UV [18] y aún mayor a la longitud de difusión de O en ZnO [38]. Podemos ver que tanto el BB como el proceso de reducción del ZnO y la penetración de la radiación UV se dan en zonas superficiales del microhilo pero influyen apreciablemente en las propiedades de transporte de éste.

Cuando las mediciones de aumento y decaimiento de fotoconductancia se realizan en aire los tiempos de relajación son menores, como puede apreciarse en la fig. 3.15. En la tabla 3.4 se comparan los tiempos de relajación medidos en aire y en vacío.

Las diferencias en la persistencia de la fotoconductividad dependen de la disponibilidad de oxígeno en el ambiente. La región de reducción del BB está altamente relacionada a la densidad superficial de carga negativa de oxígenos adsorbidos.

La iluminación con UV causa la desorción de los átomos de oxígeno de la superficie mediante el siguiente mecanismo: al iluminar la muestra con luz UV se crean pares electrón-hueco y debido al BB los primeros se alejan de la superficie y los segundos son atraídos por esta. Allí los huecos fotogenerados se recombinan con los electrones de los oxígenos, produciendo la desorción de éstos. En vacío, la probabilidad de que los oxígenos desorbidos sean reemplazados por otro del ambiente es mucho menor que en aire, donde abunda el oxígeno. Por lo tanto, el estado reducido de la superficie persiste durante el tiempo en el que el vacío es mantenido.

La captura de electrones asociada a oxígenos adsorbidos puede ser descripta por la siguiente reacción:



Donde $O_2(g)$ y $O_2^-(ad)$ denotan oxígeno en su estado libre y adsorbido respectivamente. El proceso inverso, la desorción de oxígeno de la superficie, requiere un hueco fotogenerado:



Como los huecos ya se recombinaron con los electrones de los átomos de oxígeno, existen más electrones que huecos en el interior del material al momento de retirar la perturbación, y por lo tanto los tiempos de recombinación aumentan.

En aire, en cambio, al desorberse un oxígeno, su sitio es reemplazado por otro del ambiente, capturando un electrón (o equivalentemente liberando un hueco) en el proceso. Es por ello que al momento de retirar la perturbación externa, los electrones y huecos se recombinan más rápidamente.

La densidad de átomos adsorbidos en la superficie en vacío es mucho menor que en aire y por lo tanto se espera que bajo la misma intensidad de luz UV la conductividad del ZnO sea un poco más alta en la primera situación que en la segunda [26].

3.4.4. Fotoresistencia vs resistividad a oscuras

La resistencia de los microhilos tiene una gran dispersión (entre $1M\Omega$ y $100M\Omega$). Con los factores geométricos medidos con el microscopio óptico se pudo determinar la resistividad, siendo ésta:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{L} \quad (3.4)$$

Donde S es el área transversal de un microhilo y L es el largo efectivo entre los contactos. Se encuentra también una gran dispersión (entre 10^2 y $10^4\Omega.cm$) en los valores de resistividad.

En la figura 3.17 se muestra una gráfica del valor absoluto de PR en función de la resistividad en oscuro para cada microhilo de muestras tratadas y sin tratamiento. De las

curvas de caída de resistencia (aumento de fotoconductancia) al iluminar la muestra con luz de 370nm, se tomó para cada microhilo su valor de PR luego de 1hs de iluminación. Para otros tiempos de iluminación no se ven diferencias significativas con la figura 3.17.

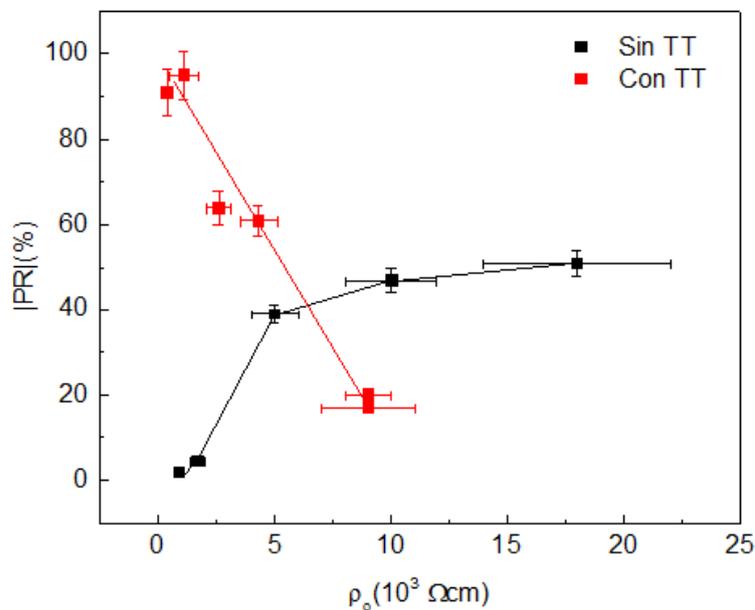


Figura 3.17: Caída de fotoresistencia a 1hs de iluminación con UV versus resistividad en oscuras.

Se observa una relación entre fotoresistencia relativa y la resistividad de la muestra en oscuras, que es distinta para los microhilos sin tratamientos que los que sí tienen. Al aumentar la resistividad a oscuras en las primeras PR aumenta y en las segundas disminuye. De los puntos rojos correspondientes a muestras tratadas, los cuatro de menor resistividad son de 5hs de TT en vacío y los dos puntos de mayor resistividad (ambos de $9 \times 10^3 \Omega.cm$) son de microhilos con 2hs de tratamiento en vacío.

Se realizó un modelo cualitativo para explicar este comportamiento. Primero debemos tener en claro que el hecho de que una muestra sea poco resistiva nos da una idea de que tiene una densidad de portadores grande en la BC cuando el microhilo no se encuentra perturbado por una radiación externa (densidad de portadores a oscuras, n_o). La relación entre ambas magnitudes es:

$$\rho_o = \frac{1}{n_o \cdot |e| \cdot \mu} \quad (3.5)$$

Donde e es la carga del electrón y μ la movilidad.

La curva de PR en función de resistividad a oscuras para los microhilos puros sin TT muestra que existe de alguna forma una correlación entre estas. Podemos pensar que los microhilos de ZnO crecen con defectos intrínsecos que influyen, al mismo tiempo, en las propiedades de fotoresistencia y resistividad a oscuras. De todos los defectos que se forman en el momento de crecimiento la mayoría deben ser donores pues los microhilos tienen un comportamiento tipo n.

Nos basamos en cinco hipótesis:

1. Los defectos aceptores mayoritarios presentes en las muestras puras que se forman durante la microestructuración son vacancias de Zn (V_{Zn}).
2. Los defectos donores presentes en los microhilos luego del crecimiento de estos son rasantes y no aportan a la PR.
3. No existen otros defectos (de línea, de superficie, etc.) que influyan en el comportamiento de transporte de los microhilos.
4. Los defectos producidos durante los TT son vacancias de oxígeno (V_O), esta hipótesis es plausible como se explicó en la sección 3.3.
5. La densidad de V_O producida es la misma para todos los microhilos que reciben el mismo tratamiento.

En un microhilo sin TT, tenemos presentes defectos tanto aceptores como donores, los cuales se compensan entre sí. Podemos expresar dicha compensación como:

$$n_o = n_D - n_A \quad (3.6)$$

Donde n_D es la densidad de defectos donores y n_A la de defectos aceptores.

Como se mencionó en las hipótesis, suponemos que los defectos aceptores mayoritarios son V_{Zn} . El hecho de que estas vacancias seanceptoras implica que cuantas más haya presentes, la densidad de portadores libres que aportan a la conductividad (n_o) será menor y la resistividad aumentará.

Reemplazando la ecuación 3.6 en la 3.5 obtenemos:

$$\rho_o = \frac{1}{(n_D - n_A) \cdot |e| \cdot \mu} \quad (3.7)$$

Además, las V_{Zn} entrapan electrones y por lo tanto tienen un carácter activo en cuanto a la PR: cuando iluminamos, los niveles introducidos por los defectos aportan sus electrones a la fotoconductividad, resultando que PR aumenta cuantas más V_{Zn} haya.

Bajo iluminación la densidad de portadores libres aumenta: a la densidad de portadores que había en la BC a oscuras (n_o) se le suma el aporte realizado por los electrones que transicionan banda a banda (n_{BB}) y por los electrones que estaban entrapados en los defectos aceptores (n_A). Podemos, entonces, escribir la relación:

$$\rho = \frac{1}{(n_o + n_A + n_{BB}) \cdot |e| \cdot \mu} = \frac{1}{(n_D + n_{BB}) \cdot |e| \cdot \mu} \quad (3.8)$$

Por lo tanto, cuantos más V_{Zn} haya en un microhilo, mayor será su resistividad y mayor también será su respuesta fotoconductora. Esto describe cualitativamente el comportamiento de PR en función de ρ observado en la curva negra de la figura 3.17

Como se muestra en la sección 3.3, cuando se realiza un TT creamos vacancias de oxígeno (V_O). La cantidad generada de éstas vacancias (Δn_D) depende del tiempo y

temperatura del tratamiento reductor, por lo que suponemos que es la misma para todos los microhilos que reciben el mismo tratamiento. Las V_O agregadas por el TT también son activas para la PR, es decir, aportan a la fotoresistencia al iluminar la muestra.

O sea que PR crece con la presencia de V_{Zn} y con la presencia de V_O pero, al combinar ambos tipos de defectos, PR no depende de la suma de ambos, sino de la diferencia. Ésto es porque las V_O son defectos donores (entrampan huecos) y por lo tanto la presencia de una V_O en las proximidades de una V_{Zn} hace que ambas se compensen.

La figura 3.18 muestra la densidad de defectos donores (n_D) y la densidad de defectos aceptores (n_A) en función de la resistividad en oscuro de forma cualitativa. Como se mencionó anteriormente, las primeras son rasantes y no aportan a la PR, mientras que las segundas si son activas para la PR. La dependencia de n_A con ρ_0 se propone de acuerdo a la expresión 3.7 y los puntos experimentales de la figura 3.17.

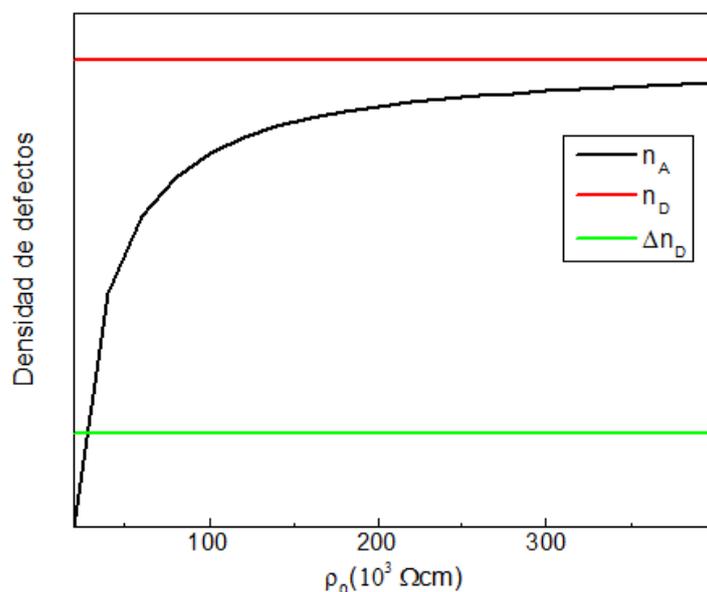


Figura 3.18: Esquema cualitativo de densidad de defectos donores (en rojo) y aceptores (en negro) en función de resistividad en oscuras según el modelo propuesto. La recta verde es la densidad de defectos donores introducidos por los TT.

Δn_D es la densidad de defectos donores que se generan con los TT, la cual puede ser mucho menor que n_D y es igual para todos los microhilos bajo el mismo tratamiento, por lo que es representada como una constante. El hecho de que el modelo sea cualitativo no nos permite predecir valores para la densidad de defectos.

En la figura 3.19 se presenta un zoom de la zona inferior izquierda de la figura 3.18.

La curva negra describe la densidad de defectos aceptores (V_{Zn}), que es creciente con la resistividad en oscuro. La recta verde es la densidad de defectos donores (Δn_D^{5hs}) creados con tratamiento de 5hs en vacío, que es mayor a la densidad generada por un tratamiento de 2 hs (Δn_D^{2hs} , recta azul). La curva roja punteada, que tiene la tendencia de los puntos experimentales para muestras tratadas de 5hs, resulta del valor absoluto de la diferencia

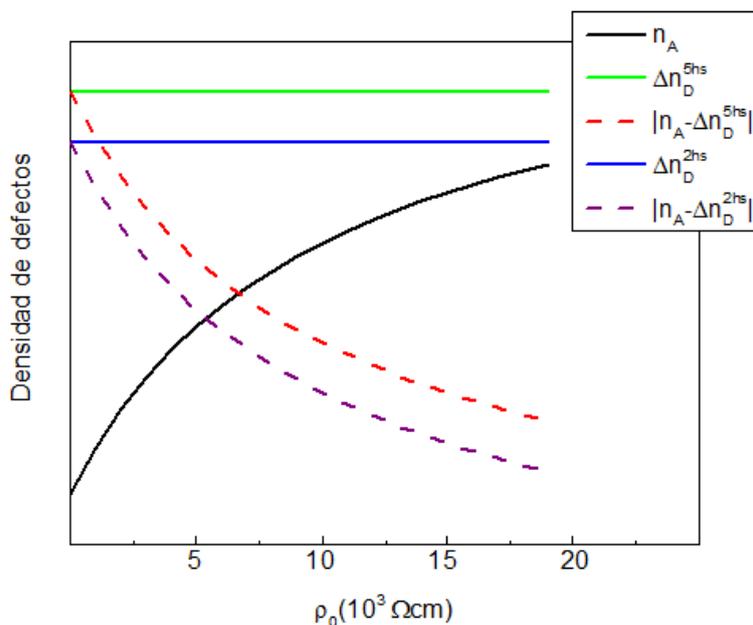


Figura 3.19: Esquema cualitativo de: en negro, densidad de defectos aceptores en función de la resistividad a oscuras según el modelo propuesto. En verde y azul, densidad de defectos donores generados con 5hs y 2hs de TT respectivamente. En línea punteada roja y violeta, resultado de la compensación de los defectos aceptores y donores para muestras tratadas 5hs y 2hs respectivamente.

entre la curva negra y la verde, ya que representa la densidad de defectos (donores o aceptores) que quedan luego de la compensación. De igual manera se obtiene una curva similar para las muestras tratadas 2 hs.

En la figura 3.19 los defectos donores que aportan a PR son mayoritarios en las muestras tratadas, por lo que luego de la compensación quedan V_O sin compensar y resultan ser las responsables de la respuesta fotoconductor.

En el caso de microhilos hidrogenados la gráfica PR vs ρ_o muestra una dispersión de puntos, por lo que no se pudo determinar una relación entre la fotoresistencia relativa y la resistividad a oscuras. Podríamos pensar, entonces, que el dopaje con átomos de H rompe la correlación descrita anteriormente. Cabe destacar que la resistividad de los microhilos hidrogenados disminuye, constatándose el aumento de densidad de portadores que ocurre al introducir hidrógeno como dopante en el ZnO. En las muestras de 100 min de hidrogenación la resistividad se encuentra entre $0,31 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ y $1,6 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ mientras que los microhilos con 12hs de hidrogenación tienen una resistividad entre $2,06 \Omega \cdot \text{cm}$ y $7,0 \Omega \cdot \text{cm}$, hasta tres órdenes de magnitud menos.

3.4.5. Dependencia de conductividad con la temperatura

Se realizaron mediciones de resistencia en función de temperatura. El descenso de temperatura se realizó a tasa de 2 K/min. En la figura 3.20 se muestra como ejemplo la

resistividad de dos microhilos diferentes en función de la temperatura.

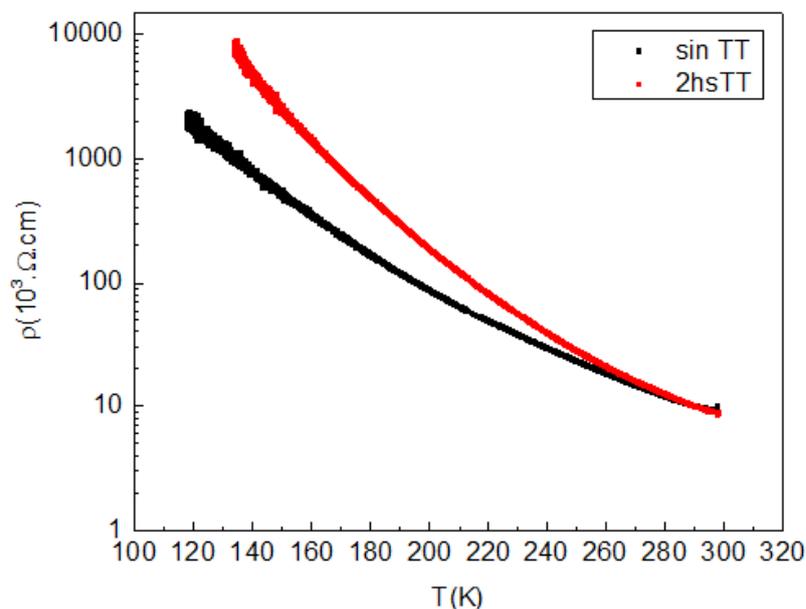


Figura 3.20: Dependencia de la resistividad de microhilos en función de la temperatura.

Los microhilos muestran un claro comportamiento semiconductor (aumento de resistividad al disminuir la temperatura). Estas curvas nos brindan información de los mecanismos de conducción que tienen un papel predominante en el cristal. Para ello graficamos la conductividad, expresada como $\ln(\sigma/\sigma_{298})$, en función de $1000/T$ (fig. 3.21), donde σ_{298} es la conductividad a 298 K.

Siguiendo a Mott y Davis [46], se asume que existe un mecanismo de conducción por defectos en los microhilos: cuando la concentración de defectos donores aumenta, la función de onda de los electrones comienza a solaparse, produciéndose una banda de niveles donores, que se ubica con una energía ε_1 por debajo de la BC. Las fluctuaciones en el potencial electrostático hacen que la localización aleatoria de los donores (y la posible compensación con aceptores) contribuya al ensanchamiento de los niveles de energía en esta banda.

Proponemos para la conductividad una combinación de funciones exponenciales [18, 47, 46]:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 e^{-\varepsilon_1/k_B T} + \sigma_2 e^{-\varepsilon_2/k_B T} \quad (3.9)$$

La energía de activación ε_1 es la energía necesaria para que un electrón transicione a la BC desde la banda de defectos y ε_2 es la energía de activación para conducción por saltos [48].

En la tabla 3.5 se muestran las energías para distintos microhilos ajustando las curvas 3.21 con la ecuación 3.9. Todos los valores tienen un error de 1meV.

Las mediciones muestran que existen niveles rasantes por debajo de la BC (del orden

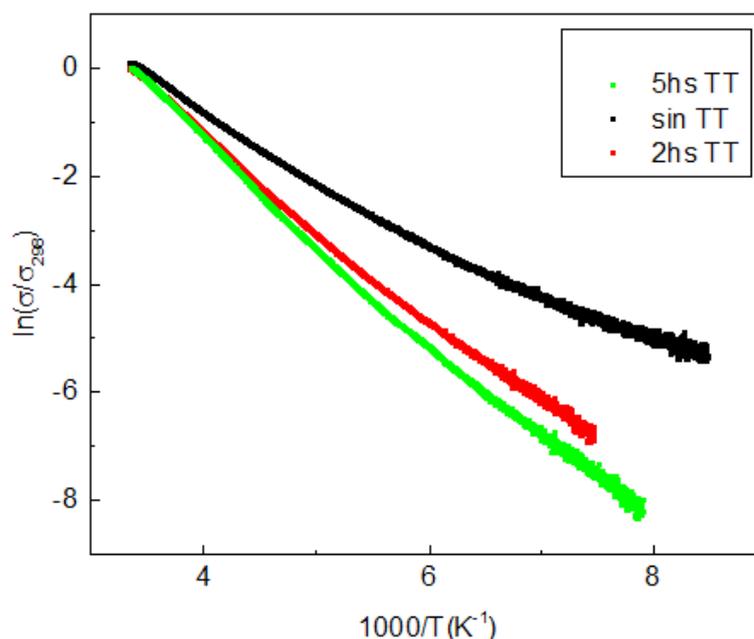


Figura 3.21: Dependencia de la conductividad de microhilos en función de la temperatura graficado como $\ln(\sigma/\sigma_{298})$ en función de $1000/T$.

Tabla 3.5: Energías de activación de mecanismo de conducción por banda de defectos y por saltos para microhilos sin TT y tratados.

ε_1 (meV)	ε_2 (meV)	Muestra
120	66	Sin TT
165	120	2hs TT
182	132	5hs TT

de 100meV en todas las muestras) introducidos por defectos. Se observa que son mas profundos cuanto mas tiempo de tratamiento tienen los microhilos (columna de ε_1). Estos niveles suelen ser atribuidos a Zn intersticial (Zn_i^{+2}) en la literatura [49, 50].

Asumiendo la conducción por saltos entre estados localizados a bajas temperaturas, es posible calcular la distancia media entre defectos. Si utilizamos el valor de ε_2 como la energía coulombiana entre defectos (w) [47], tenemos que:

$$w = \frac{e^2}{k_{ZnO} \cdot r_d} \quad (3.10)$$

Donde k_{ZnO} es la constante dieléctrica del ZnO, e la carga del electrón y r_d la distancia entre defectos.

En la tabla 3.6 se muestra el resultado para los distintos tipos de microhilos. A su vez la distancia entre defectos nos permite calcular la densidad de éstos, como se muestra en

Tabla 3.6: Distancia media entre defectos y densidad de defectos para microhilos sin TT y tratados.

r_d (nm)	n_d ($10^{18} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Muestra
$(4,52 \pm 0,07)$	$(2,6 \pm 0,1)$	Sin TT
$(2,50 \pm 0,02)$	$(15,3 \pm 0,4)$	2hs TT
$(2,27 \pm 0,02)$	$(20,4 \pm 0,5)$	5hs TT

la columna n_d . Si suponemos que la distancia media entre defectos representa el radio de una esfera dentro de la que hay un solo defecto tendremos que:

$$n_d = \frac{1}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_d)^3} \quad (3.11)$$

El orden de magnitud de los valores de densidad de defectos son coherentes con los obtenidos en referencias [18]. Podemos apreciar de la tabla 3.6 que al aumentar los tiempos de tratamiento aumenta gradualmente la densidad de defectos en los microhilos.

Capítulo 4

Conclusiones

Se lograron fabricar microhilos puros de ZnO por el proceso carbotérmico directo. Se modificó la concentración de defectos intrínsecos mediante TT posteriores en atmósferas reductoras controladas a distintos tiempos y temperaturas. Algunas muestras fueron dopadas con átomos de H en tratamientos difusivos en los cuales se controló la presión y temperatura.

A modo de caracterización del método de crecimiento se observa que los microhilos crecen aglomerados en ramilletes. Mediante microscopía SEM se pudo constatar la morfología hexagonal de los mismos. El método carbotérmico directo produce una gran dispersión en tamaños y resistividades de los microhilos, incluso dentro de la misma tanda de muestras. Utilizando un software de medición de distancias en imágenes digitales se pudo medir el largo de crecimiento, el cual suele estar entre 0,5 mm y 2 mm. Las fotografías tomadas por microscopía óptica nos permitió medir el diámetro de los microhilos. Con un total de 27 mediciones se construyó un histograma, del cual se desprende que se logra obtener microhilos de $(25,8 \pm 0,6) \mu\text{m}$ de diámetro promedio con una desviación estandar de $(16,6 \pm 0,6) \mu\text{m}$.

Los microhilos de ZnO suelen tener resistencias en el rango entre 1 M Ω y 100 M Ω . A partir de las mediciones de diámetros pudimos determinar la resistividades y llegamos a la conclusión de que la dispersión de resistencia entre una muestra y otra no se debe a los factores geométricos, sino que la resistividad también toma valores en un rango muy extenso: entre $10^2 \Omega\text{cm}$ y $10^4 \Omega\text{cm}$.

Los espectros Raman presentan picos característicos para cada compuesto, por lo que fue utilizado a modo de caracterización de los elementos presentes en los microhilos. Todos los picos pudieron ser debidamente identificados con algún modo de vibración característico del ZnO, por ello concluimos que no existen cantidades significativas de impurezas en las muestras, como por ejemplo carbono residual que pudiera haber quedado en la muestra debido a su utilización en el método carbotérmico. Se observó que en las muestras en las cuales fueron realizados TT existe una disminución de la intensidad de algunos picos respecto a las muestras puras sin TT, en particular los picos E₂(high) y A₁(TO). Ambos modos de vibración están relacionados a la subred de oxígenos, por lo que la explicación que se propone en esta tesis es que estos picos disminuyen su intensidad porque generamos

V_O cuando realizamos TT en los microhilos.

Las mediciones de PL nos muestran dos picos principales, uno en la región del UV y otro en la del verde. El primero se corresponde a la energía del *gap* del ZnO, por lo que se lo adjudica a transiciones BC-BV. El segundo pico, mucho más ancho, corresponde a defectos que introducen niveles intermedios dentro del *gap*. Mediante consideraciones basadas en la bibliografía determinamos que se debe mayoritariamente a vacancias de oxígeno. La intensidad del pico UV disminuye gradualmente para muestras con mayor tiempo de TT, lo que nos induce a pensar que la densidad de defectos creados es mayor en los microhilos con 5hs de TT que en los de 2hs.

Para realizar mediciones de transporte los microhilos fueron contactados por medio de técnicas de soldadura en frío utilizando In en la interfaz. Este material fue seleccionado por producir una barrera Schottky menor que otros metales. A modo de asegurar contactos ohmicos se realizaron mediciones de corriente-tensión, las cuales arrojan muestras concluyentes del comportamiento lineal de los contactos.

Las mediciones de barridos en longitudes de onda (BLOD y BLOC) nos permitieron determinar la energía del *gap*. Se obtuvieron valores dispersos en el rango de 360nm a 390nm. El valor promedio corresponde a una energía del *gap* de $(3,33 \pm 0,02)$ eV. En las muestras hidrogenadas se observa un aumento de la energía del *gap* respecto a las muestras puras. Esto se debe al efecto Burstein-Moss: al crecer el nivel de Fermi por encima de la BC, el *gap* efectivo que “ve” un electrón al transicionar de banda a banda es mayor.

A partir de mediciones de aumento y decaimiento de conductancia en función del tiempo al exponer a las muestras a radiación de 370nm se extrajo información sobre los tiempos característicos en los mecanismos de transporte del material.

Se determinaron los tiempos característicos de dos mecanismos: recombinaciones directas entre electrones de la BC y huecos de la BV y a vaciamientos de trampas, seguido de la recombinación de pares electrón-hueco, teniendo el segundo mecanismo un tiempo de relajación mayor. Los tiempos característicos de ambos mecanismos resultan ser mayores para muestras tratadas. Esto es explicado teniendo en cuenta la influencia del BB en las muestras. Éste produce una separación espacial entre los electrones y huecos, aumentando los tiempos de recombinación. Al tratar una muestra de ZnO se producen defectos donores que aumentan la BB.

Además las mismas mediciones realizadas en vacío y aire muestran que los tiempos característicos en el segundo caso son menores que en el primero. Este resultado se debe a procesos de adsorción y desorción de oxígenos en la superficie, liberando o capturando huecos, lo que produce la variación en los tiempos característicos.

En las muestras de 40min de TT en vacío y en Ar no se observaron diferencias notables en la fotoconductividad comparadas con las muestras sin TT.

Cabe destacar que todos los efectos producidos en las muestras que gobiernan las propiedades de transporte que se dan en la superficie del microhilo: la penetración de la luz UV es de ~ 100 nm [18], la reducción de la muestra por los TT es de ~ 10 nm [38] por lo que los defectos que se generan en la muestra se encuentran localizados a esta profundidad y la profundidad del BB es también de ~ 100 nm [22].

Al graficar la fotoresistencia relativa en función de la resistividad a oscuras se observan

comportamientos notablemente diferentes para los microhilos sin y con TT. En esta tesis se presentó un modelo cualitativo según el cual al momento de la microestructuración el microhilo crece con vacancias de Zn cuya densidad gobierna la resistividad del mismo y la PR. Al realizar TT generamos vacancias de O que se compensan con las de Zn, disminuyendo o aumentando la PR.

Finalmente, se midió la resistencia como función de la temperatura y se ajustaron los resultados con modelos adecuados de conducción eléctrica en semiconductores, pudiéndose determinar la densidad de defectos en la muestra. Los valores obtenidos fueron $(2,6 \pm 0,1)10^{18}.cm^{-3}$ para muestras sin TT, $(15,3 \pm 0,4)10^{18}.cm^{-3}$ para microhilos con 2hs de TT en vacío y $(20,4 \pm 0,5)10^{18}.cm^{-3}$ en muestras con 5hs de TT. Estos valores se corresponden con los reportados en referencias y muestran que la densidad de defectos es mayor cuantas más horas de tratamiento se realizan a los microhilos.

4.1. Perspectivas

Como trabajos propuestos a futuro se tiene pensado realizar una caracterización por EDX (*Energy Dispersive X-ray diffraction*) u otra técnica que nos permita caracterizar las vacancias de Zinc que nos permitiría contrastar algunas de las hipótesis realizadas en este trabajo. Por otro lado, el modelo propuesto aquí proporciona solo una explicación cualitativa, siendo necesaria su posterior cuantificación.

4.2. Trabajos presentados en congresos en el marco de esta tesis

La realización de esta tesis y otros trabajos íntimamente relacionados a ella nos ha dado la posibilidad de hacer las siguientes presentaciones de trabajos en congresos:

1. **Efecto de Tratamientos Térmicos en la Fotoconductividad de Microhilos de ZnO.** Zamora D.J., Bridoux G., Figueroa C., Ferreyra J.M., Villafuerte M.J., Pérez de Heluani S. 99° Reunión Nacional de Física de la Asociación de Física Argentina. 22 al 25 de Septiembre de 2014. Tandil, Buenos Aires, Argentina.
2. **Fotoconductividad y Fotoluminiscencia en Microhilos de ZnO dopados con Litio.** Zamora D.J., Bridoux G., Zapata M.C., Villafuerte M.J., Ferreyra J.M., Pérez de Heluani S. 99° Reunión Nacional de Física de la Asociación de Física Argentina. 22 al 25 de Septiembre de 2014. Tandil, Buenos Aires, Argentina.
3. **Diseño y Construcción de Sistema para Medición de Poder Termoeléctrico de Microhilos de ZnO.** Zamora D.J., Bridoux G., Villafuerte M.J. XXIII Jornada de Jóvenes Investigadores de la AUGM (Asociación de Universidades Grupo Montevideo). 25 al 27 de Agosto de 2015. La Plata, Buenos Aires, Argentina.
4. **Poder Termoeléctrico de Microhilos de ZnO Hidrogenados.** Zamora D.J., Bridoux G., Meyer M., Ferreyra J.M., Villafuerte M.J., Pérez de Heluani S., Jaime

M. 100° Reunión Nacional de Física de la Asociación de Física Argentina. 22 al 25 de Septiembre de 2015. Merlo, San Luis, Argentina.

Apéndice A

Detalles de los instrumentos de medición de transporte

La fuente de tensión utilizada para esto es Agilent modelo 6634B la cual tiene un rango de 0-100V y 0-1A (fig. A.1).



Figura A.1: Fuente de tensión eléctrica Agilent 6634B.



Figura A.2: Nanovoltímetro Keithley 182.

Para realizar las mediciones de transporte se cuenta con un nanovoltímetro Keithley 182 (fig. A.2) el cual cuenta con varios rangos de funcionamiento cuyas especificaciones se encuentran detalladas en la tabla A.1. El nanovoltímetro permite el cambio manual o automático de un rango a otro. La exactitud está expresada en % de la medición + % del rango.

Tabla A.1: Características del nanovoltímetro Keithley 182.

Rango	Apreciación	Exactitud
3mV	1nV	0,006+0,0016
30mV	10nV	0,006+0,0006
300mV	100nV	0,0055+0,0006
3V	1 μ V	0,005+0,0006
30V	10 μ V	0,005+0,0006

Apéndice B

Criterio para la determinación del *gap* a partir de BLODs

En la figura B.1 se muestra un ejemplo típico de una curva de barrido en longitudes de onda en sentido decreciente (BLOD).

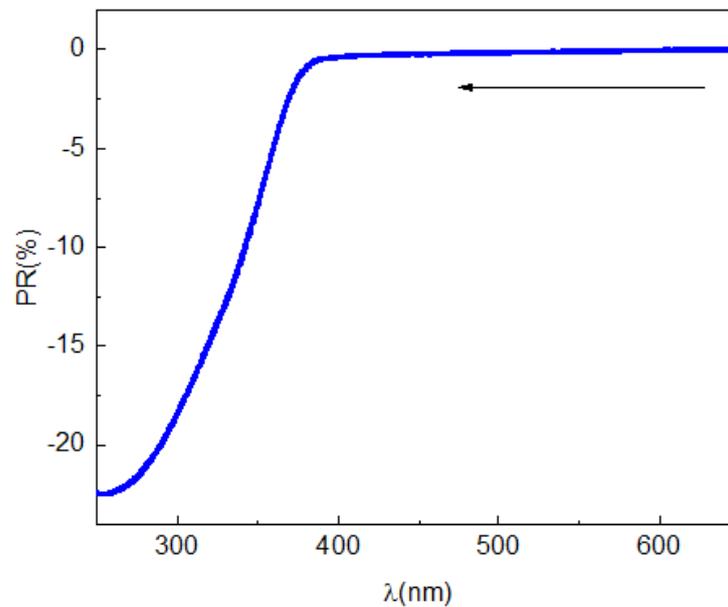


Figura B.1: Barrido en longitudes de onda decrecientes para microhilo de ZnO hidrogenado.

La energía del *gap* es aquella que es lo suficientemente grande para excitar los electrones de la BV y que transicionen a la BC. Es esperable, por lo tanto, que para ese valor la resistencia de la muestra caiga. Para poder determinar esta longitud de onda a partir de la gráfica de barrido se considera el punto en el que la pendiente es máxima. Graficando la derivada de la curva experimental podemos determinar fácilmente este valor, como se ve en la figura B.2.

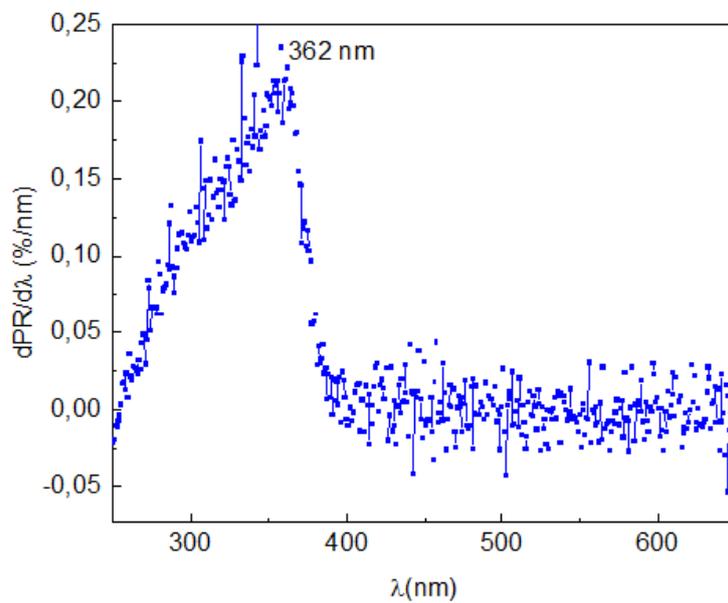


Figura B.2: Derivada de la figura B.1.

Bibliografía

- [1] Zhong Lin Wang. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 64(3-4):33–71, Apr 2009.
- [2] J Caram et al. Electrical characteristics of core–shell p–n GaAs nanowire structures with Te as the n-dopant. *Nanotechnology*, 21(13):134007, 2010.
- [3] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove. Residual native shallow donor in ZnO. *Physical Review Letters*, 82(12):2552–2555, Mar 1999.
- [4] X.L Xu et al. Polycrystalline ZnO thin films on Si (100) deposited by filtered cathodic vacuum arc. *Journal of Crystal Growth*, 223(1-2):201–205, Feb 2001.
- [5] J. Carrasco, N. Lopez, and F. Illas. First principles analysis of the stability and diffusion of Oxygen vacancies in metal oxides. *Physical Review Letters*, 93(22), Nov 2004.
- [6] Chris G. Van de Walle. Hydrogen as a cause of doping in Zinc Oxide. *Physical Review Letters*, 85(5):1012–1015, Jul 2000.
- [7] J-C Deinert et al. Local aspects of Hydrogen-induced metallization of the ZnO (10 1̄ 0) surface. *Physical Review B*, 91(23):235313, 2015.
- [8] Ho-Hyun Nahm, CH Park, and Yong-Sung Kim. Bistability of Hydrogen in ZnO: Origin of doping limit and persistent photoconductivity. *Scientific reports*, 4, 2014.
- [9] T. Dietl. Zener model description of ferromagnetism in Zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287(5455):1019–1022, Feb 2000.
- [10] Satishchandra B. Ogale. Dilute doping, defects, and ferromagnetism in metal oxide systems. *Adv. Mater.*, 22(29):3125–3155, jun 2010.
- [11] Ü. Özgür et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4):041301, 2005.
- [12] MHN Assadi, YB Zhang, and S Li. Hydrogen multicenter bond mediated magnetism in Co doped ZnO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(15):156001, 2010.
- [13] En-Zuo Liu and JZ Jiang. Magnetism of O-terminated ZnO (0001) with adsorbates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(36):16116–16120, 2009.

- [14] Peng Zhan et al. Origin of the defects-induced ferromagnetism in un-doped ZnO single crystals. *Applied Physics Letters*, 102(7):071914, 2013.
- [15] M Khalid et al. Hydrogen-mediated ferromagnetism in ZnO single crystals. *New Journal of Physics*, 13(6):063017, 2011.
- [16] M Khalid and P Esquinazi. Hydrogen-induced ferromagnetism in ZnO single crystals investigated by magnetotransport. *Physical Review B*, 85(13):134424, 2012.
- [17] Hua Zhang et al. Enhanced room temperature ferromagnetism in hydrogenated Zn 0.98 Mn 0.02 O. *Applied Surface Science*, 271:421–423, 2013.
- [18] M. Villafuerte et al. Defect spectroscopy of single ZnO microwires. *Journal of Applied Physics*, 115(13):133101, Apr 2014.
- [19] Hadis Morkoç and Ümit Özgür. *Zinc Oxide: fundamentals, materials and device technology*. John Wiley & Sons, 2008.
- [20] John H Davies. *The physics of low-dimensional semiconductors: an introduction*. Cambridge university press, 1997.
- [21] Zhen Zhang and John T. Yates. Band bending in semiconductors: Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chem. Rev.*, 112(10):5520–5551, Oct 2012.
- [22] Jay G. Simmons et al. The dependence of ZnO photoluminescence efficiency on excitation conditions and defect densities. *Applied Physics Letters*, 103(20):201110, 2013.
- [23] James Moore and Cody Thompson. A phenomenological model for the photocurrent transient relaxation observed in ZnO-based photodetector devices. *Sensors*, 13(8):9921–9940, Aug 2013.
- [24] GY Chai et al. Fabrication and characterization of an individual ZnO microwire-based UV photodetector. *Solid State Sciences*, 13(5):1205–1210, 2011.
- [25] Richard H Bube et al. *Photoconductivity of solids*. RE Krieger Pub. Co., 1978.
- [26] Jiming Bao et al. Photoinduced Oxygen release and persistent photoconductivity in ZnO nanowires. *Nanoscale Research Letters*, 6(1):404, 2011.
- [27] Fan Hai-Bo et al. Investigation of Oxygen vacancy and interstitial Oxygen defects in ZnO films by photoluminescence and X-ray photoelectron spectroscopy. *Chinese Physics Letters*, 24(7):2108, 2007.
- [28] Javier Pereyra. Propiedades ópticas de materiales nanoestructurados: transmitancia y fotoluminiscencia. 2013.

- [29] SA Studenikin, Nickolay Golego, and Michael Cocivera. Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of Zinc nitrate solution. *Journal of Applied Physics*, 83(4):2104–2111, 1998.
- [30] B. Q. Cao et al. p-type conducting ZnO:P microwires prepared by direct carbothermal growth. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 2(1):37–39, Jan 2008.
- [31] H von Wenckstern et al. Dependence of trap concentrations in ZnO thin films on annealing conditions. *Journal of the Korean Physical Society*, 53(5):2861–2863, 2008.
- [32] Eun Sub Shim et al. Annealing effect on the structural and optical properties of ZnO thin film on InP. *Materials Science and Engineering: B*, 102(1-3):366–369, Sep 2003.
- [33] Sushil Kumar Pandey et al. Influence of annealing temperature on ZnO thin films grown by dual ion beam sputtering. *Bulletin of Materials Science*, 37(5):983–989, 2014.
- [34] MD McCluskey and SJ Jokela. Defects in ZnO. *Journal of Applied Physics*, 106(7):071101, 2009.
- [35] Mohamad Hafiz Mamat et al. Effects of annealing environments on the solution-grown, aligned Aluminium-doped Zinc Oxide nanorod-array-based ultraviolet photoconductive sensor. *Journal of Nanomaterials*, 2012:8, 2012.
- [36] Ajay Kushwaha, Hemen Kalita, and M Aslam. Effect of Oxygen annealing on the surface defects and photoconductivity of vertically aligned ZnO nanowire array. *World academy of science, Engineering and Technology*, 74:724, 2013.
- [37] Sung-Sik Chang. Improved luminescence properties of polycrystalline ZnO annealed in reduction atmosphere. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 48(3):251–256, 2011.
- [38] Antônio Claret Soares Sabioni, Marcelo José Ferreira Ramos, and Wilmar Barbosa Ferraz. Oxygen diffusion in pure and doped ZnO. *Materials Research*, 6(2):173–178, 2003.
- [39] Khan A. Alim et al. Micro-raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 97(12):124313, 2005.
- [40] Irene Calizo et al. Micro-raman spectroscopic characterization of ZnO quantum dots, nanocrystals and nanowires. *Quantum Dots, Particles, and Nanoclusters IV*, Feb 2007.
- [41] Marcel Schumm et al. *ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping and nanostructures*. Suedwestdeutscher Verlag fuer Hochschulschriften, 2010.

-
- [42] Arrigo Calzolari and Marco Buongiorno Nardelli. Dielectric properties and raman spectra of ZnO from a first principles finite-differences/finite-fields approach. *Scientific Reports*, 3, Oct 2013.
- [43] Shuxia Guo, Zuliang Du, and Shuxi Dai. Analysis of raman modes in Mn-doped ZnO nanocrystals. *Phys. Status Solidi (b)*, 246(10):2329–2332, Oct 2009.
- [44] A. F. Kohan et al. First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 61(22):15019–15027, Jun 2000.
- [45] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Fundamentals of Zinc Oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12):126501, 2009.
- [46] N. F. Mott and E. A. Davis. *Electronic Processes in Non Crystalline Materials*. Clarendon, Oxford, 1971.
- [47] S.P. Heluani et al. Electrical conductivity mechanisms in Zinc Oxide thin films deposited by pulsed laser deposition using different growth environments. *Thin Solid Films*, 515(4):2379–2386, Dec 2006.
- [48] Peter Yu. *Fundamentals of semiconductors physics and materials properties*. Springer, Berlin London, 2010.
- [49] Lukas Schmidt-Mende and Judith L MacManus-Driscoll. ZnO–nanostructures, defects, and devices. *Materials today*, 10(5):40–48, 2007.
- [50] M Liu, AH Kitai, and P Mascher. Point defects and luminescence centres in Zinc Oxide and Zinc Oxide doped with Manganese. *Journal of Luminescence*, 54(1):35–42, 1992.

Agradecimientos

Primero deseo agradecer a toda mi familia, especialmente a mis padres por brindarme cariño, consejos y por sobre todo por la educación y valores que me han dado. A mis hermanos por el apoyo de todos los días.

A Manuel por su presencia constante y su guía durante todo el proceso de desarrollo de esta tesis, lo cual fue fundamental para mí. Al Chino por compartir su experiencia conmigo. Estuvieron siempre presentes y les agradezco las discusiones esclarecedoras de resultados de todas las semanas.

Merece un lugar muy destacado Germán, por su apoyo constante. Su ayuda fue esencial para este trabajo, colaborando en todo momento codo a codo conmigo, brindandome su apoyo moral, conocimientos y tiempo, participando de ésta tesis como un director más. Su pasión por lo que hace es muy motivadora.

A todos los profesores, ayudantes y becarios/esclavos del LaFiSo por los alientos recibidos a lo largo de estos años de trabajo. Me sentí muy cómodo y me pude iniciar en la investigación científica en un ambiente de colaboración mutua, trabajo en equipo y entusiasmo compartido por correr un poquito más la frontera de lo desconocido. En especial deseo agradecer a Cristian por dejarme usurpar su escritorio cual okupa, a Horacio y Cecilia por su entusiasmo en mi trabajo y por su compañía durante estos años y a Silvia por permitirme integrar este equipo. Gracias a todos.

A todos los profesores de la carrera que de alguna manera me incentivaron a llegar hasta aquí y me enseñaron a asombrarme por un resultado o una ecuación y a disfrutar del aprendizaje. Especialmente agradezco a Georgina por la buena onda y la confianza.

A todos mis compañeros y amigos de carrera, por los años compartidos, los buenos momentos, y los malos también. Esta carrera es tan pesada como emocionante y sería imposible transitarla solo, por eso agradezco especialmente a Nico, Valentín, Bruno, Lucio, Pato, Ana, Chino y Luis. Un agradecimiento en especial para Julia por los consejos y las carpetas tamaño enciclopedia: fue un lujo poder estudiar de apuntes a color y en español. A Vicky por haber sido una referencia en los primeros años y por brindar su ayuda sin medida cuando la necesitábamos.

Agradezco a todos mis amigos por la cuota de distracción que me sirvieron para que no me explotara la cabeza y por bancar las ausencias, especialmente en los últimos años de mi carrera. A Rotaract por las oportunidades de crecimiento y autosuperación.

Al Estado Argentino por permitirme realizar estudios universitarios de forma gratuita.

Y a todos aquellos que de una forma u otra contribuyeron para que pueda alcanzar esta meta en mi vida.