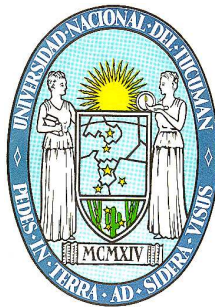


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMAN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE FISICA**



**“FABRICACIÓN Y PROPIEDADES  
OPTOELÉCTRICAS DE  
NANOESTRUCTURAS DE ZnO”**

**TESIS DE LICENCIATURA**

**Nadia Celeste Vega**

**Director: Dr. David Mario Comedi**

**Codirectora: Dra. Mónica Tirado**

**Marzo 2012**

**Autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología:**

Decano: Ing. Sergio José Pagani

Vicedecano: Lic. Patricia Mónica Fernández

Vicedecana Subrogante: Ing. María Rosa Hernández

Sec. Académico: Dra. Estela del Valle Ruiz

Sec. Administrativo: Ing. Leandro Díaz

Secretaría de Gestión y Extensión: Prof. Ing. Carlos A. Rodríguez MsC

Sec. de Asuntos Estudiantiles: Ing. Aída Olmos

**Comisión de Supervisión del Trabajo de Tesis:**

Dra. Mónica Tirado (Profesora Adjunta Depto. de Física, FACET, UNT)

Dr. Néstor Katz (Profesor Titular UNT-INQUINOA)

Dr. Manuel Villafuerte (Profesor Adjunto Depto. de Física, FACET, UNT)

Miembro suplente: Dr. Nicolás Nieva (Profesor Adjunto Depto. de Física FACET, UNT)

**Integrantes del Jurado:**

**Titulares:**

Dr. Manuel Villafuerte (Profesor Adjunto Depto. de Física, FACET, UNT)

Dr. Nicolás Nieva (Profesor Adjunto Depto. de Física FACET, UNT)

Dra. Mónica Tirado (Profesor Adjunto Depto. de Física, FACET, UNT)

**Suplente:**

Dr. Néstor Katz (Profesor Titular UNT-INQUINOA)

A mí querido esposo

A mí querido padre y querida madre

A mis queridas hermanas

## Agradecimientos

*Deseo expresar mi profundo agradecimiento:*

*A mi querido Director Dr. David Comedi, por haberme iniciado en el hermoso camino de la investigación, por haber aceptado la dirección de esta Tesis, por haberme acompañado a lo largo de estos años, por no haber escatimado ni tiempo, ni esfuerzo personal, ni conocimientos científicos, por todo lo que me enseñó sin lo cual no hubiera podido concretar este trabajo.*

*A mi querida Co Directora Mónica Tirado por su infinita generosidad y calidez, por haberme formado como estudiante, por aceptar ser parte de esta tesis, por brindarme su cariño y apoyo en todo momento, por sus enseñanzas y conocimientos compartidos.*

*A la Dra. Silvia Pérez de Heluani por brindarme siempre su ayuda incondicional y su gran experiencia en la investigación experimental, por abrirme las puertas de mi querido LAFISO, y por apoyarme en este trabajo de investigación.*

*A los profesores Nicolás Nieva, Manuel Villafuerte, Jorge Ferreira, Horacio Brizuela y Gabriela Simonelli por sus valiosas enseñanzas y consejos a lo largo de mi carrera, por contenerme y entenderme en toda situación, por su constante y desinteresada ayuda.*

*Al Dr. Néstor Katz por compartir sus valiosos conocimientos, por alentarme a iniciarme en una nueva línea de investigación, por colaborar con nuestro trabajo.*

*A los integrantes del NANOTEAM por compartir momentos hermosos llenos de amistad y conocimiento, por el apoyo y generosidad brindada, por el aliento constante a seguir a delante, por el trabajo de constantes frutos.*

*A mis compañeras de estudio, de trabajo y amigas María Cecilia Zapata, Ruth Natalia Medina, Julia Jiménez y Victoria Ale con quienes compartí este largo*

**----- Tesis de Licenciatura de Nadia Celeste Vega**

*camino, por su compañía, apoyo humano y sus fuerzas para seguir adelante y alcanzar juntas la meta.*

*Al profesor Miguel Carillo, por su desinteresada y permanente colaboración en todo lo que necesité, por el optimismo que siempre me brindó en el trabajo diario, y por estar siempre presente.*

*A todos los miembros del Departamento de Física que me dieron su apoyo.*

*A la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología y a la Universidad Nacional de Tucumán por brindarme los medios necesarios para la realización de esta Tesis.*

*A mi amado esposo Sebastián quien siempre me alentó y acompañó para realizar esta investigación, porque en todo momento me impartió optimismo y fuerzas para seguir adelante, por su comprensión y amor, por estar a mi lado cada día.*

*A mis amados padres Juana Albornoz y José Vega por ser mi guía desde que nací, por darme todo lo suyo y permitirme transformarlo en las herramientas que me ayudaron a llegar a este día, por la educación y amor brindados, por su confianza, comprensión y aliento en todo momento, por su ayuda incondicional.*

*A mis amadas hermanas Jessica y Cynthia que son la motivación de mi esfuerzo, que siempre encontraron el modo de apoyarme y ayudarme, que me impulsaron en cada decisión, por ser mis grandes amigas del alma, por su amor incondicional.*

*A todos aquellos que de alguna manera que brindaron su apoyo humano,*

Muchísimas Gracias!!!

El presente trabajo de Tesis se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la Universidad Nacional de Tucumán para optar al grado de Licenciada en Física. Fue realizado en el marco del Grupo de Investigación NanoProject y en los Laboratorios de Física del Sólido y de Propiedades Dieléctricas de la Materia del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología.

Ha sido parcialmente financiado por el Consejo de Investigaciones de la Universidad Nacional de Tucumán (CIUNT 26/E419 y 26/E442) y el proyecto de Colaboración Internacional en Materiales (CIAM).

*Nadia Celeste Vega*  
*Tesista*

*Dra. Mónica Tirado*  
*Codirectora*

*Dr. David Comedi*  
*Director*

*I.*

San Miguel de Tucumán, Marzo de 2012

**Publicaciones y presentaciones a Congresos originados a partir del contenido de esta Tesis**

1. "Propiedades Eléctricas y Fotoeléctricas de Nanohilos de ZnO", Nadia Celeste Vega, Director: David Mario Comedi, Codirectora: Mónica Tirado. Terceras Jornadas de Jóvenes Investigadores UNT-AUGM (Universidad Nacional de Tucumán-Asociación de Universidades Grupo Montevideo), Tucumán, Argentina, del 23 al 25 de junio de 2009, pp 1-11. ISBN 978-987-1366-37-8. Seleccionado para representar a la UNT en las XVII Jornadas de Jóvenes Investigadores de la AUGM. <http://www.ct.unt.edu.ar/pubjornadas2009/pdf/205.pdf>.

2. "Propiedades Ópticas y Eléctricas de arreglos de Nanohilos de ZnO con Tamaño controlado por Temperatura", Nadia Celeste Vega. Director: David Mario Comedi. Codirectora: Mónica Tirado.

Cuartas Jornadas de Jóvenes Investigadores UNT-AUGM (Universidad Nacional de Tucumán-Asociación de Universidades Grupo Montevideo), Tucumán, Argentina, junio de 2010, pp 1-10. ISBN 978-987-1366-37-8. Seleccionado para representar a la UNT en las XVIII Jornadas de Jóvenes Investigadores en la UNL, Santa Fe, Argentina, del 19 al 21 de Octubre de 2010. <http://www.ct.unt.edu.ar/pubjornadas2010/trabajos/275.pdf>

3. "Electrical and Photoelectrical Properties of ZnO Random Nanowire Network Thin Film", N. Vega, M. Tirado, D. Comedi.

- 16th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials: ISMANAM 2009, Beijing, China, del 5 al 9 de Julio de 2009 (Poster).

4. "Propiedades eléctricas y fotoeléctricas de redes de nanohilos y de otras nanoestructuras de ZnO", Vega N., Tirado M., y Comedi D.

- 94a. Reunión Nacional de Física, Asociación Física Argentina, Rosario, Santa Fe, Argentina, del 14 al 18 de setiembre de 2009.

5. "Efecto de la temperatura del sustrato en nanohilos de ZnO fabricados por transporte de vapor por flujo de Ar + O<sub>2</sub>", Caram J., Vega N., Zapata C., Villafuerte

M., Heluani S. P., Tirado M., y Comedi D.

- 94a. Reunión Nacional de Física, Asociación Física Argentina, Rosario, Santa Fe, Argentina, del 14 al 18 de setiembre de 2009.

6. “Propiedades eléctricas y fotoeléctricas de nanohilos de ZnO”, Nadia Celeste Vega. Director: David Mario Comedi. Codirectora: Mónica Tirado.

- XVII Jornadas Nacionales de AUGM (Asociación de Universidades Grupo Montevideo), donde participan los países de Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, Paraguay y Uruguay. Realizado en Concordia, Entre Ríos, del 27 al 29 de octubre de 2009. Trabajo que recibió una Distinción Especial por la presentación oral del mismo. <http://www.uner.edu.ar/jornadasaugm2009/>

7. “Propiedades ópticas y eléctricas de arreglos de nanohilos de ZnO con tamaño controlado por temperatura”, Nadia Celeste Vega. Director: David Mario Comedi. Codirectora: Mónica Tirado.

Trabajo seleccionado para representar a la UNT en las XVIII Jornadas Nacionales de AUGM (Asociación de Universidades grupo Montevideo), donde participan los países de Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, Paraguay y Uruguay, realizado en la UNL del 19 al 21 de octubre de 2010.

8. "Conductancia y fotoconductancia de arreglos de nanohilos de ZnO semiorientados verticalmente", Vega, Nadia Celeste, Tirado, Monica, Comedi, David

- 95a. Reunión Nacional de Física, Asociación Física Argentina, Malargüe, Mendoza, Argentina, del 28 de setiembre al 1 de octubre de 2010.

9. “Nanohilos Semiconductores para Aplicaciones en Fotónica: ZnO y la juntura p-n “núcleo-cascarón” de GaAs”, J. Caram, P. DiCarlo, S. Real, C. Sandoval, N. Vega, M. Tirado, D. Comedi

- XI Encuentro: Superficies y Materiales Nanoestructurados 2011, Tandar, Centro Atómico Constituyentes, Buenos Aires, Argentina del 16 al 18 de Mayo de 2011.



# INDICE

# Contenido

<b>Tapa de Tesis</b> .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Agradecimientos.....	3
Publicaciones y presentaciones en Congresos.....	7
RESUMEN .....	13
I. INTRODUCCIÓN.....	15
I.1 Nanomateriales .....	15
Efectos del tamaño inducidos en las nanoestructuras .....	18
Aplicaciones presentes y futuras de nanomateriales .....	19
Proceso de sintetización y procesado de nanomateriales .....	19
I.2 Semiconductores.....	20
Propiedades ópticas de los semiconductores: fotoconductividad y fotoluminiscencia.....	22
Aplicaciones actuales de dispositivos de semiconductores. ....	24
Estructura Electrónica [1].....	27
I.3 Nanoestructuras de ZnO en una dimensión (1D).....	28
Fotoconductividad en el ZnO .....	29
II. MATERIALES Y MÉTODOS.....	32
II.1 Fabricación de muestras .....	32
II.1.1 Mecanismo y técnica de crecimiento de los nanohilos de ZnO. ....	32
Crecimiento Vapor-Líquido-Sólido (VLS) [1] .....	33
Transporte de Vapor y Condensación (TVC) [11] .....	34
II.1.2 Equipos.....	36
II.1.3 Materiales .....	39
II.1.4 Desarrollo experimental:.....	41
Preparación del sistema experimental .....	41
Simulación del depósito. ....	41
Fabricación de muestras.....	42
II.2 Caracterización estructural.....	43
II.2.1 SEM: Microscopía electrónica de barrido [1] .....	43
II.2.2 Equipo .....	44

II.3	Caracterización óptica.....	45
II.3.1	Medición del espectro de fotoluminiscencia (PL).....	45
II.3.2	Equipo de fotoluminiscencia: .....	45
II.4	Caracterización eléctrica: .....	46
	Fabricación de contactos eléctricos. ....	46
	Equipos para la medición eléctrica.....	47
	Sistema criogénico, control de temperatura y sistema de vacío. ....	47
	Procedimiento experimental.....	48
	Circuito eléctrico para mediciones eléctricas .....	48
II.4.1	Determinación de la resistencia de las muestras.....	49
II.4.2	Medición de la variación de la corriente en función de la tensión aplicada (curvas IV) .....	49
II.4.3	Medición de la resistencia en función de la temperatura (curva R vs T) 50	
II.4.4	Medición de la fotoconductancia (PC) .....	50
II.4.5	Medición de la impedancia. ....	51
	Técnica de espectroscopia de impedancia. ....	51
	Equipo: .....	53
	Procedimiento experimental:.....	54
II.4.6	Aplicación tecnológica: Electrodo para celdas solares de nanohilos de ZnO con complejo de Ru como sensibilizador .....	55
III.	RESULTADOS .....	58
III.1	Fabricación de muestras .....	58
III.2	Caracterización morfológica y composicional .....	58
III.3	Caracterización óptica.....	62
III.4	Caracterización eléctrica .....	63
III.4.1	Curvas IV .....	63
III.4.2	Medición de la fotoconductividad.....	64
a)	Fotoconductividad a diferentes tiempos de iluminación .....	66
b)	Fotoconductividad a diferentes atmósferas .....	68
III.4.3	Medición de la resistencia en función de la temperatura .....	68
III.4.4	Medición de la impedancia .....	69
	Análisis de la capacitancia y conductancia en función de la frecuencia.....	73

III.4.5 Aplicación tecnológica: Celdas solares de nanohilos de ZnO con complejo de Ru como sensibilizador .....	75
Análisis morfológico: SEM .....	75
Caracterización óptica.....	75
Curvas IV .....	76
Fotoconductancia a diferentes longitudes de onda.....	77
IV. DISCUSIÓN.....	79
IV.1 Crecimiento y morfología de los nanohilos.....	79
IV.2 Fotoluminiscencia.....	80
IV.3 Conductancia DC a temperatura ambiente .....	81
IV.4 Fotoconductancia y fotoconductividad persistente.....	81
IV.5 Conductancia y fotoconductancia en función de la temperatura .....	86
IV.6 Medidas de impedancia, conductancia, fotoconductancia, capacidad y fotocapacidad en AC.....	87
IV.7 Muestra de nanohilos con complejo de Ru .....	89
V. CONCLUSIÓN.....	91
VI. Bibliografía.....	94

## RESUMEN

Esta Tesis de Licenciatura estudia el crecimiento de nanoestructuras de ZnO a partir del vapor y la relación de la morfología de las nanoestructuras con sus propiedades optoelectricas. Se determina el rol de parámetros de síntesis en la formación de nanohilos de ZnO durante su fabricación por el método de transporte de vapor y condensación sobre sustratos provistos de nanocatalizadores metálicos a diferentes distancias fuente-sustrato.

Se detallan los pasos necesarios para la fabricación y caracterización de propiedades morfológicas y eléctricas y optoelectricas de nanoestructuras de ZnO. Se caracterizan sus formas y tamaños característicos obtenidos, sus propiedades eléctricas (conductancia e impedancia) y optoelectricas (fotoconductividad en función del tiempo y de la longitud de onda) y se evalúa la posibilidad de su aplicación en celda solar.

Finalmente se presenta el análisis, interpretación, discusión de los resultados experimentales obtenidos y su comparación con la literatura. Los resultados de morfología y composición se tratan a nivel empírico, mientras que la conductancia, fotoconductividad e impedancia son interpretados en términos de modelos de generación y recombinación de electrones y huecos en semiconductores llevando en cuenta la presencia de estados de defectos en el gap, adsorbatos en la superficie, y diversos mecanismos de transporte de carga, como térmicamente activado por estados extendidos y hopping a través de estados localizados.

# Capitulo I

## Introducción

## I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el estudio de las propiedades físicas de los semiconductores nanoestructurados se ha vuelto un tema de gran interés y de gran auge, en donde se ha volcado el trabajo científico de varias regiones del mundo, y en donde se ha involucrado muchas expectativas con respecto a las futuras y prometedoras aplicaciones de estos materiales en dispositivos electrónicos, fotónicos, sensores, y muchos otros para diferentes fines de la ciencia en general. Con este trabajo de investigación, se trata de desarrollar y mostrar la capacidad de poder sintetizar muestras de nanohilos de ZnO en condiciones parecidas a las publicadas por grupos líderes en esta área en el mundo, con la posibilidad de aportar nuevos resultados y nuevos posibles modelos para la explicación de su crecimiento y propiedades, siendo todo esto desarrollado en la provincia de Tucumán, referente en la región del NOA de la Argentina.

Dentro de los objetivos de esta Tesis de Grado, se dispone a realizar un detallado estudio de las propiedades físicas que se presentan en las nanoestructuras de ZnO, cuales son las ventajas de trabajar con ellas en vez de materiales corrientes, y cuáles son las dificultades para obtenerlas y comprender su comportamiento bajo diversas excitaciones eléctricas y ópticas. A continuación se desarrolla los conocimientos básicos necesarios para emprender tales objetivos.

### I.1 Nanomateriales

Desde finales del siglo XX, la nano-ciencia y la nanotecnología han avanzado a paso rápido y hoy en día están realizando contribuciones revolucionarias en muchos campos incluyendo la electrónica, ciencia de los materiales, química, biología, estructura y mecanismos, y optoelectrónica. El progreso más impresionante ha sido en el área de los semiconductores en el desarrollo de micro memorias, diodos emisores de luz (LEDs), láseres, celdas solares, entre otros dispositivos optoelectrónicos [1].

Este gran avance de la nanotecnología ha tenido un impacto comercial significativo, el cual seguramente crecerá en el futuro en las distintas ramas de la física del sólido, química y bioquímica [2].

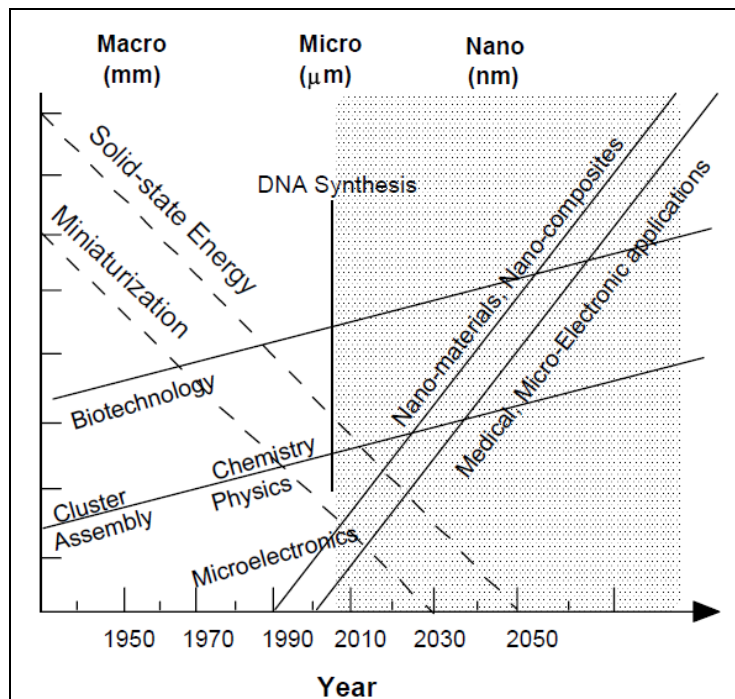


Figura I-1. Evolución de la ciencia y la tecnología en años recientes y proyección a futuro [1].

La palabra “Nano” significa enano en griego. Se usa como prefijo para indicar un orden de  $10^{-9}$ , y equivale, como ejemplo, la mil millonésima parte de la unidad.

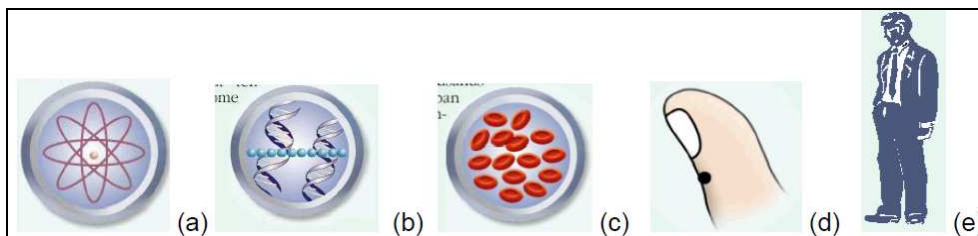


Figura I-2. Los diferentes tamaños; (a) más pequeño que un nanómetro: átomos individuales tienen tamaños de algunos angstroms ( $10^{-10}$ ), (b) tamaño nanométrico: enlace de 10 átomos de hidrógeno, (c) miles de nanómetros, células biológicas como éstas células de sangre, (d) un millón de nanómetros, un pinchazo en el dedo pulgar, (e) miles de millones de nanómetros, dos metros de alto de una persona.

La nanotecnología es un término que sólo recientemente se implementó en la jerga general y científica, pero que ha sido usado desde que Taniguchi, en 1974, definió a la nanotecnología como la tecnología donde las dimensiones y tolerancias están en el rango de (0.1-100) nm (desde el tamaño de un átomo hasta aproximadamente la longitud de onda de la luz). Esta definición es muy general, porque en ella puede incluir diversos estudios de diferentes temas, como

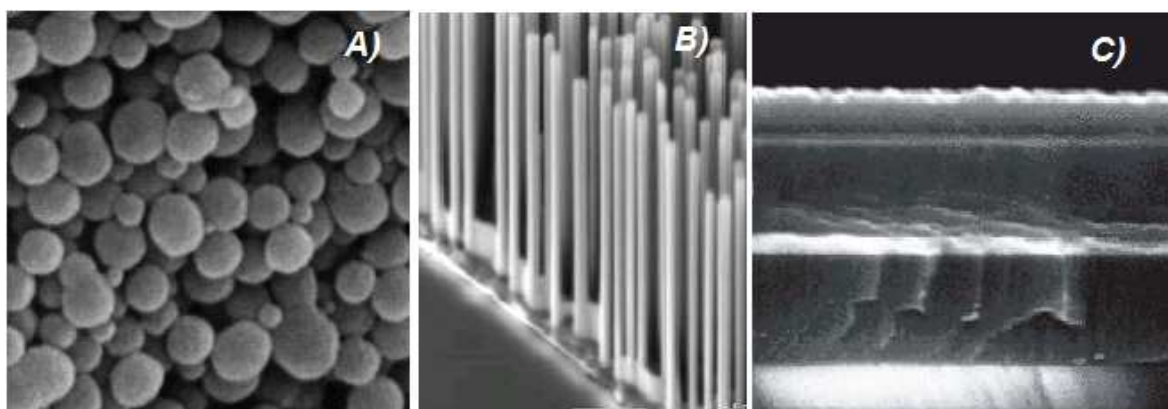


la cristalografía analizada por rayos X, la física atómica, la biología microbial, entre otros varios temas sobre química [2].

La historia de los nanomateriales comienza en la explosión del big bang, cuando las nanopartículas fueron formadas en los meteoritos. Pero la historia científica de las nanopartículas comenzó mucho más tarde. Uno de los primeros reportes científicos es la síntesis de partículas coloidales de oro fue realizado por Michael Faraday en 1857.

Hoy en día la ingeniería de las nanofases se expande rápidamente en un gran número de materiales funcionales y estructurales, orgánicos e inorgánicos, manipulados de forma mecánica, eléctrica, magnética, óptica y electrónica [2].

Los nanomateriales son materiales que se caracterizan por un tamaño nanométrico o por la limitación de una o más de sus dimensiones al régimen nanométrico. Los nanomateriales pueden crearse con varias dimensionalidades: dimensionalidad cero "0D" (clusters), dimensionalidad uno "1D" (filamentos o hilos), y dimensionalidad dos "2D" (capas). [2].



*Figura I-3. Clasificación de los nanomateriales: A) nanopartículas (0D), B) nanohilos (1D), C) nanoláminas (2D).*

Los materiales nanoestructurados han creado un gran interés en los recientes años debido a sus inusuales propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y magnéticas, entre las que, algunos ejemplos son:

- Cerámicos de nanofases.
- Nanoestructuras de semiconductores
- Polvos metálicos de tamaños nanométricos.

- Partículas magnéticas de tamaño nanométrico.
- Coloides y clusters nanoestructurados.
- Films nanoestructurados de metal-óxido.

En especial, las nanoestructuras de semiconductores son conocidas por sus propiedades ópticas no lineales, y su aplicación como electrodos de celdas solares [2], como bloques de construcción para circuitos electrónicos flexibles y transparentes, nanoláseres, sensores, y muchos otros.

### Efectos del tamaño inducidos en las nanoestructuras

Al reducir el tamaño de un material, se pueden distinguir fuertemente dos principales tipos de efectos inducidos:

1. Efectos de superficie: La superficie de los materiales bulk es diferente del interior de los mismos (ruptura de la simetría de inversión y presencia de adsorbatos atmosféricos) y además distintas superficies exhiben propiedades diferentes. Pero en materiales nanoestructurados, la superficie tiene mucha influencia en las propiedades del material, ya que por ejemplo en 1nm, aproximadamente la mitad de los átomos forma parte de la superficie.
2. Efecto de volumen: Al reducirse el volumen del material se debe considerar el confinamiento cuántico, donde los electrones confinados en una región del espacio de tamaño semejante a su longitud de onda (nanómetros), comienzan a mostrar sus características ondulatorias. Además, al reducir la región de confinamiento, la energía promedio del electrón aumenta: esto se explica mediante el principio de incertidumbre. De todo esto, se concluye que, por ejemplo, en un semiconductor las energías electrónicas y la longitud de onda de la emisión pueden ser ajustadas a través de un parámetro del confinamiento. En el caso del Si, por ejemplo, a medida que se reduce su tamaño a dimensiones nanométricas, se observa que del confinamiento cuántico, el ancho de banda prohibida va variando al igual que “el color” de la radiación emitida después de una determinada excitación (Figura I-4) [2].

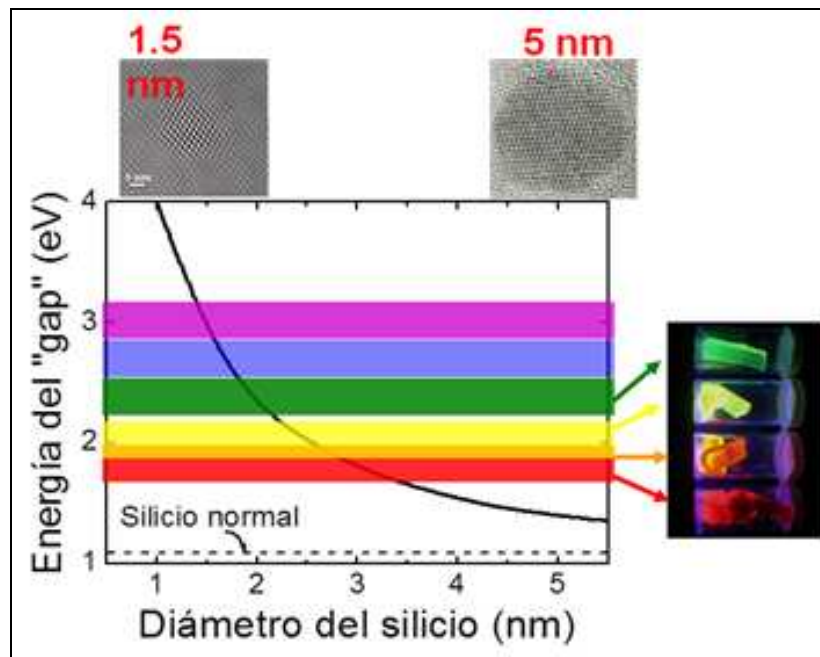


Figura I-4. Variación de la energía del gap en función del diámetro del Si.

### Aplicaciones presentes y futuras de nanomateriales

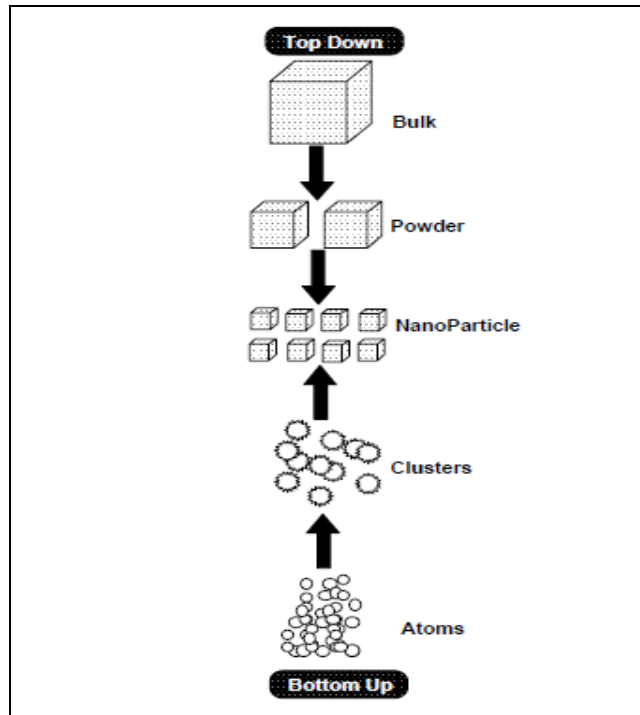
Una lista, para nada exhaustiva, de las aplicaciones presentes y futuras de nanomateriales que ya han sido reportadas en la literatura recientemente es [2]:

- Electrónica y optoelectrónica
- Aplicaciones magnéticas
- Óptica
- Almacenamiento de energía
- Sensores
- Capas protectoras
- Aplicaciones médicas
- Catálisis

### Proceso de sintetización y procesamiento de nanomateriales

Para el crecimiento de nanosistemas es posible utilizar los enfoques 'bottom up' o 'top down', (Figura I-5) donde por un lado se llega a nanopartículas desde el ensamble de átomos, y por otro, se llega a nanoestructuras a partir del desmembramiento de materiales bulk en piezas nanométricas. Estos son sólo

ejemplos que representan un gran conjunto de técnicas interdisciplinarias combinando física, química e ingeniería entre otros para la fabricación de nanoestructuras [2].



*Figura I-5. Representación esquemática de la construcción de nanopartículas.*

## I.2 Semiconductores.

Propiedades físicas muy importantes y de gran aplicación se dan en los materiales semiconductores, en donde se observan fenómenos eléctricos y ópticos característicos. Este tema es de gran interés, y por esto en el Laboratorio de Física del Sólido se vienen estudiando las propiedades eléctricas y ópticas de distintos semiconductores. En este caso, se verá como la reducción de tamaño afecta estas propiedades, lo cual también es un objetivo de este trabajo.

Para el estudio de las nanoestructuras de semiconductores es necesario continuar con un breve repaso de sus principales características. Un semiconductor es un elemento que se comporta como un conductor o como aislante dependiendo de diversos factores, como por ejemplo el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura del ambiente en el que se encuentre.

Las propiedades de los semiconductores (y de muchos otros sólidos) son dictadas en gran medida por el ancho en energía de su banda prohibida (gap) entre las bandas de valencia (B.V.) y conducción (B.C.), como el ejemplo mostrado en la Figura I-6.

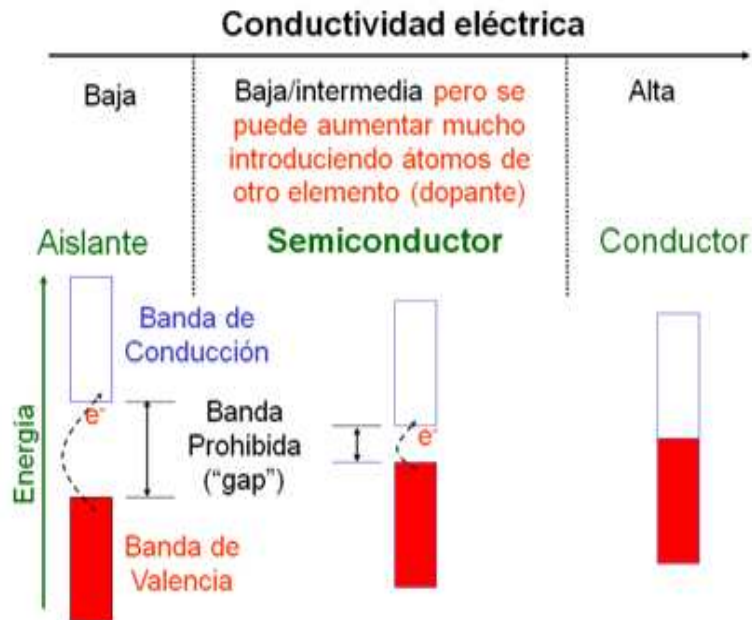


Figura I-6. Bandas de conducción en diferentes materiales eléctricos.

Los semiconductores más relevantes y sus gaps se indican en la tabla siguiente:

<b>Semiconductor</b>	<b>Gap (eV)</b>
Silicio	1.14
Germanio	0.67
GaAs	1.42
InP	1.34
ZnO	3.37

Tabla I-1. Materiales semiconductores.

El elemento semiconductor más usado es el silicio, el segundo el germanio, aunque las combinaciones de elementos de los grupos III-V y II-VI (GaAs, InP, GaAlAs, CdTe, CdSe, CdS y ZnO) también son muy utilizadas. La característica común a todos ellos es que son tetravalentes en promedio, teniendo el silicio una configuración electrónica  $s^2p^2$ .

Los materiales semiconductores, según su pureza, se clasifican en Intrínsecos y Extrínsecos. Se dice que un semiconductor es “intrínseco” cuando se encuentra en estado de alta pureza, o sea, que contiene una cantidad despreciable de impurezas (átomos de otro tipo) dentro de su estructura. En este caso la conducción eléctrica esta dada por los electrones de valencia que fueron excitados hasta la banda de conducción. Por otro lado, una vez dopados, los semiconductores se convierten en “**extrínsecos**” y su conductividad eléctrica aumenta de acuerdo a la concentración de impurezas introducidas.

Los electrones en la B.C. y los huecos (vacancias dejadas por los electrones excitados) en la B.V. reciben el nombre de portadores. En los semiconductores, ambos tipos de portadores contribuyen al paso de la corriente eléctrica. Si se somete el cristal a una diferencia de potencial se producen dos corrientes eléctricas. Por un lado la debida al movimiento de los electrones libres de la B.C., y por otro, la debida al desplazamiento de los electrones en la B.V., que tenderán a *saltar* a los huecos próximos, originando una corriente de huecos en la dirección contraria [5].

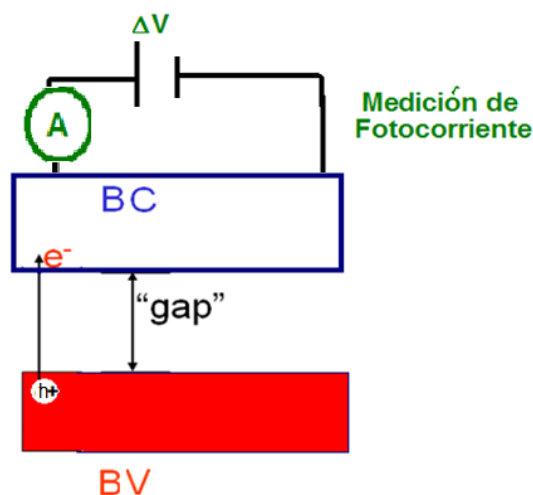
Además, se puede clasificar a los semiconductores en tipo N y tipo P. Un semiconductor tipo N se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores negativos, o sea electrones en la BC. Un semiconductor tipo P se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado, añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores positivos (*huecos*).

Propiedades ópticas de los semiconductores: fotoconductividad y fotoluminiscencia.

En los materiales semiconductores, existe un efecto óptico muy importante: la absorción de radiación electromagnética en determinadas longitudes de onda y la emisión de radiación correspondiente a recombinaciones radiativas de los electrones provenientes de la B.C. a la B.V. El proceso de absorción envuelve la transición de electrones entre diferentes estados de energía en un material cuando éste es excitado a partir de una iluminación con determinada longitud de onda.

Como se esquematiza en la Figura I-7, a partir de la incidencia de radiación de una determinada longitud de onda sobre la superficie de un semiconductor, los electrones presentes en la B.V. son excitados si la energía del fotón incidente es igual o mayor que el ancho de la banda prohibida. El electrón pasa instantáneamente e la B.C. y se genera un hueco en la B.V. Si en el material existe una diferencia de potencial aplicada, estos electrones (al igual que los huecos generados en la B.V.) pasan a ser parte de la corriente de conducción que

se mida. De esta manera la corriente del sistema aumenta. Esto da origen al fenómeno de **fotoconductividad**.



*Figura I-7. Esquema de la fotoconductividad en un semiconductor.*

Paralelamente, los electrones de la BC pueden desexcitarse volviendo a la BV o a algún estado localizado dentro del gap (existente debido a las impurezas o defectos del material). En la desexcitación se libera energía a través de dos procesos que compiten entre sí. En el primero, conocido como "recombinación radiativa", la energía se libera en forma de radiación electromagnética (luz) y da origen al fenómeno de **fotoluminiscencia** (Figura I-8), en el que se observa la emisión de fotones con energías del orden del gap o menores correspondientes a transiciones entre la BC y la BV y entre ambas bandas y estados localizados dentro del gap, respectivamente. En el segundo proceso, conocido como "recombinación no radiativa", la energía se libera en forma de calor (vibraciones de la red atómica) y si bien éste no produce fotones directamente, influye indirectamente tanto en la intensidad de la fotoluminiscencia como también en la magnitud de la fotoconductividad y en los tiempos de decaimiento de ambas una vez interrumpida la fuente de luz de excitación.

Es preciso definir el concepto de excitón, ya que emplearemos este concepto a lo largo de la tesis. Un **excitón** es una cuasipartícula (o excitación elemental) de los sólidos, formada por un electrón y un hueco ligados a través de la interacción coulombiana. Se da únicamente en semiconductores y aislantes.

Una forma de entender la formación del excitón es la siguiente: un fotón alcanza un semiconductor, excitando un electrón desde la BV a la BC. El hueco que deja tras de sí el electrón en la banda de valencia, al tener carga opuesta, interacciona con él, atrayéndolo a través de la fuerza de Coulomb, de forma que quedan ligados el uno al otro. El sistema que resulta de dicho vínculo es justamente el

excitón, y posee una energía ligeramente menor que la de un electrón y un hueco libres.

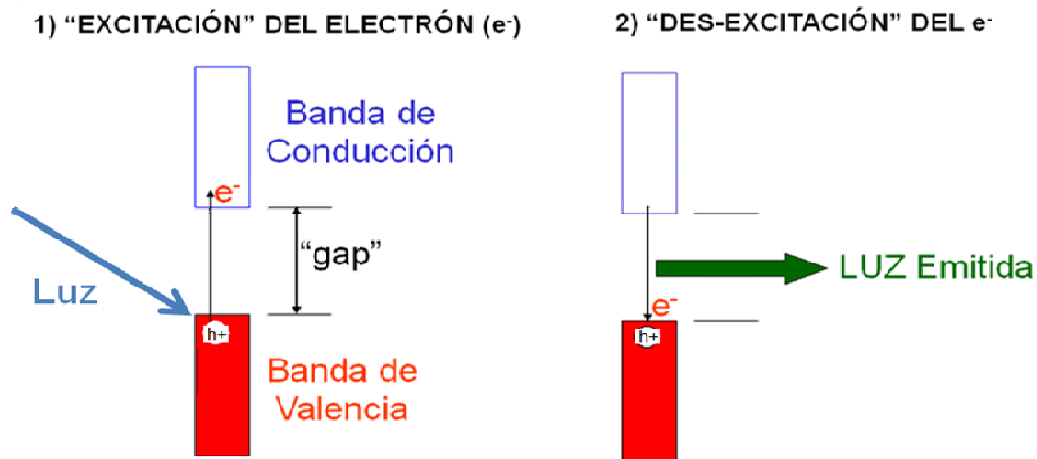


Figura I-8. Proceso de excitación y des excitación en la fotoluminiscencia de un semiconductor.

### Aplicaciones actuales de dispositivos de semiconductores.

En la actualidad, una gran cantidad de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos basados en semiconductores son desarrollados y estudiados dentro del mundo científico. Entre ellos se encuentran las celdas solares, los LEDs, los chips, los láseres de estado sólido (Figura I-9). Muchos de ellos los usamos diariamente, y representan una parte importante del desarrollo científico y tecnológico del ser humano [3].

En este trabajo, se desarrolla la posibilidad de darle una aplicación a las muestras de nanohilos de ZnO que se fabriquen. Para ello, se contó con el aporte del trabajo de otro grupo de investigación, generando esta colaboración buenos resultados. Se destaca así la importancia del trabajo en equipo de los investigadores de distintas disciplinas para llegar a un crecimiento en conjunto.



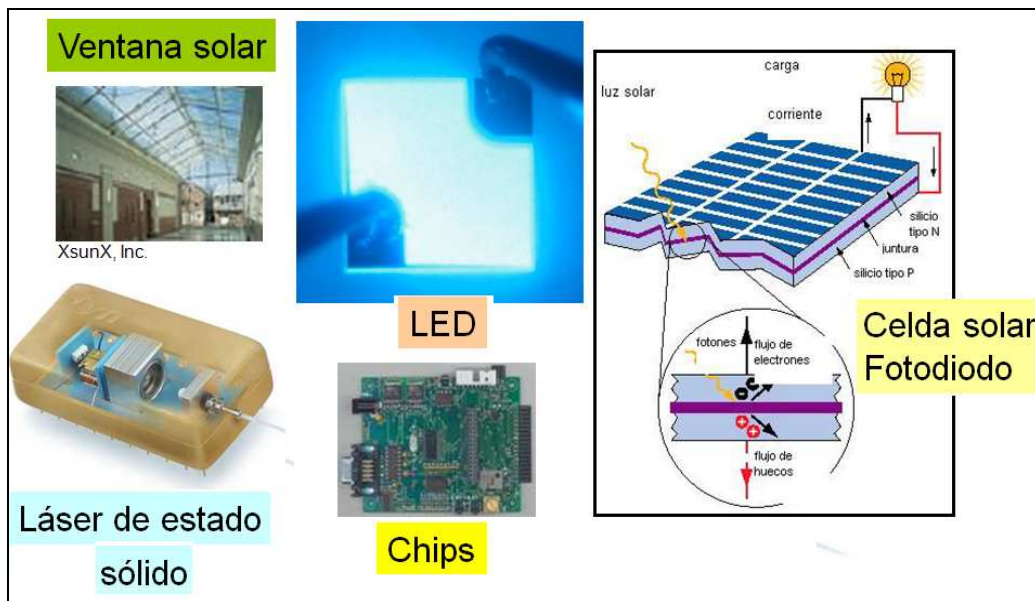


Figura I-9 Aplicaciones de los semiconductores en dispositivos optoelectrónicos.

### Propiedades generales del ZnO [1].

De los distintos materiales semiconductores existentes, se elige trabajar con el ZnO, ya que el mismo es de fácil obtención, varias de sus propiedades ya fueron estudiadas en detalle y porque presenta características casi únicas con respecto a las propiedades eléctricas y optoelectricas que se quiere reproducir y estudiar.

El ZnO es un óxido del zinc metálico (grupo II), y pertenece al grupo espacial P63mc [7,8]. El ZnO está en el borde del límite entre un semiconductor y un material iónico. Bajo diversas condiciones de crecimiento, el ZnO es un semiconductor tipo n, aunque conductividad del tipo p fue reportada en el ZnO en crecimientos bajo determinadas condiciones [9,10].

El ZnO, en condiciones normales, exhibe una estructura cristalina wurzita, cuya simetría principal es hexagonal. La estructura cristalina del tipo wurzita y su proyección a lo largo de la dirección [0001] se muestran en la Figura I-10. Aunque ésta tiene, al igual que el Si y el Ge, coordinación tetraédrica, los enlaces en este caso no son puramente covalentes sino que poseen un carácter parcialmente iónico. Los parámetros de red del ZnO son:  $a = 0.32495$  nm y  $c = 0.52069$  nm a 300K, con una relación de  $c/a = 1.602$ , lo cual es cercano a la razón 1.633 de una estructura hexagonal ideal. En la dirección paralela al eje c, la distancia entre el Zn y el O es de 0.1992 nm, y unos 0.1973 nm en las otras tres direcciones del arreglo tetraédrico de los primeros vecinos. La red consiste en un conjunto de redes hexagonales muy compactas y cercanas, separadas a lo largo del eje c por  $u=$

0.3825 (coordenada fraccional). En una celda unitaria, el zinc ocupa las posiciones  $(0,0,0.3825)$  y  $(0.6667,0.3333,0.8825)$  y el oxígeno ocupa las posiciones  $(0,0,0)$  y  $(0.6667,0.3333,0.8825)$ . Los planos  $(0001)$ , cada uno compuesto por dos subplanos (A y a), consisten alternativamente en uno del catión (Zn) y otro del anión (O), respectivamente, como se muestra en la Figura I-10:

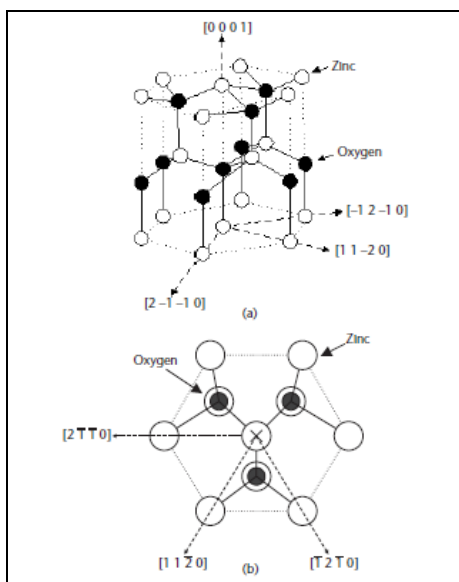


Figura I-10. (a) Estructura del cristal ZnO (wurzita), (b) proyección a lo largo de la dirección  $[0001]$ .

El cristal puede ser descrito como una secuencia apilada...AaBbAaBb..., en comparación con ...AaBbCcAaBbCc... en el diamante cúbico del GaAs. Esto resulta en una remarcable diferencia en las propiedades entre los planos  $(0001)$  y  $(000\bar{1})$ , el primero está terminado por un Zn y el siguiente está terminado por un O. por lo tanto la estructura no es centro-simétrica. La falta de simetría de inversión en el ZnO da origen a la piezoelectricidad. La polaridad del eje  $c$  resulta en los planos de terminación Zn y en la terminación O mostrando muchas propiedades diferentes. La dirección  $(0001)$  en el ZnO es polar y entonces, sin reconstrucción o pasivación, tiene la máxima energía superficial entre los planos de índices más bajos.

Esto es de hecho determinante en las estructuras crecidas desde el vapor bajo diferentes condiciones. Los cristales que crecen a través de la fase de vapor usualmente tienen forma de aguja con una sección transversal hexagonal. Los cristales están alargados a lo largo de la dirección  $[0001]$  y los sitios prismáticos de esos cristales son usualmente los planos  $\{1010\}$  o  $\{1120\}$ , debido a que el plano  $(0001)$  tiene la energía mayor.

Como resultado, la tasa de crecimiento a lo largo del eje *c* es la más alta. Entonces, los nanohilos orientados se forman fácilmente en la dirección *c* [1].

### Estructura Electrónica [1]

La estructura de wurzita del ZnO tiene un ancho de banda prohibida de 3.37 eV a temperatura ambiente. La banda de conducción más baja del ZnO es predominantemente de tipo *s*, y la banda de valencia es tipo *p* (con degeneración de orden 6). La banda directa de transición ocurre en la zona de Brillouin central ( $k=0$ ). La banda de valencia se desdobra en tres sub-bandas A, B y C, debido a las interacciones spin-órbita y del campo con el cristal, como se muestra en la Figura I-11.

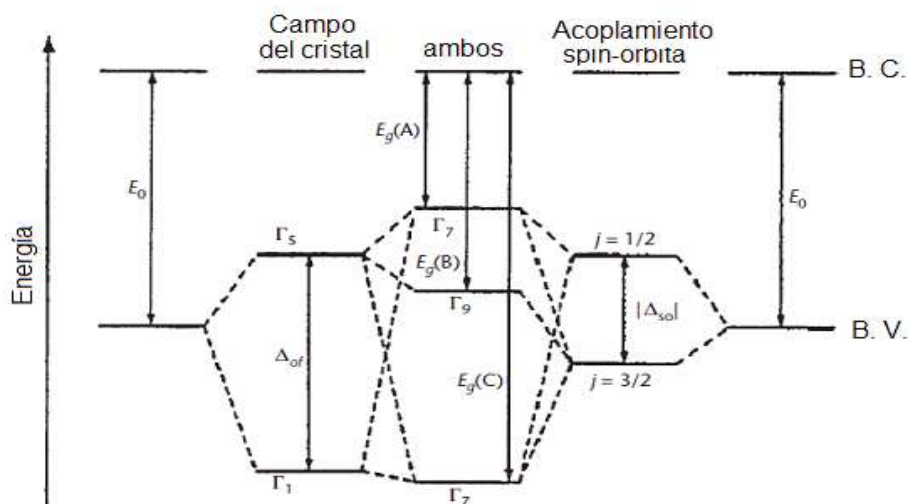


Figura I-11. Desdoblamiento de la banda de valencia en un ZnO hexagonal debido a un campo cristalino y un acoplamiento de spin-órbita. La figura no está en escala.

La Tabla I-2 muestra los valores calculados y medidos del desdoblamiento por interacción campo-cristal ( $\Delta_{cr}$ ) y por la interacción spin-órbita ( $\Delta_{so}$ ). Las bandas de energía de los excitones libres asociadas con las bandas de valencia A, B y C son 63, 50 y 49 meV respectivamente [11]. La alta energía de unión del excitón lleva a recombinaciones excitónicas incluso a temperaturas ambientes, las cuales poseen una alta eficiencia, abriendo un potencial interesante para dispositivos fotónicos

Desdoblamiento del Campo de Cristal ( $\Delta_{cr}$ ) y Desdoblamiento Spin -Órbita ( $\Delta_{so}$ ) en ZnO bulk		
	Calculado	Medido
$\Delta_{cr}$ (eV)	+0.0408 [9]	+0.0394 [7]
$\Delta_{so}$ (eV)	-0.0047 [9]	-0.0035 [7]

Tabla I-2. Valores teóricos y experimentales del desdoblamiento de energías en ZnO bulk.

### I.3 Nanoestructuras de ZnO en una dimensión (1D)

Las nanoestructuras unidimensionales tienen una atención muy destacada por sus únicas propiedades físicas, ópticas y eléctricas resultantes de su baja dimensionalidad. Las interacciones electrón hueco se realzan en la nanoestructura, debido al incremento dramático de la densidad de estados electrónicos cerca de la singularidad de van Hove. El ZnO tiene una masa efectiva de  $\sim 0.24 m_e$  y una alta energía de enlace excitónico de 60meV. Por eso el ZnO bulk tiene un pequeño radio de Bohr del excitón ( $\sim 1.8$  nm) [12,13]. El efecto de confinamiento cuántico en los nanohilos de ZnO es observable en la escala del radio de Bohr del excitón. Emisiones azules en los espectros de PL fueron reportadas en nanohilos de ZnO con diámetros más chicos que 10 nm, lo que es descrito a través de un efecto de tamaño cuántico [14, 15,16]. De acuerdo a la geometría de la sección transversal, las nanoestructuras de ZnO 1D pueden darse en forma de nanotubos o de nanohilos sólidos (cilíndricos). Otros tipos de estructuras incluyen nanocinturones (rectangulares), nanopeines, y demás.

Comparado con materiales bulk, una característica significativa de las nanoestructuras es su gran razón superficie-volumen, mucho mayor que en bulks o en láminas.

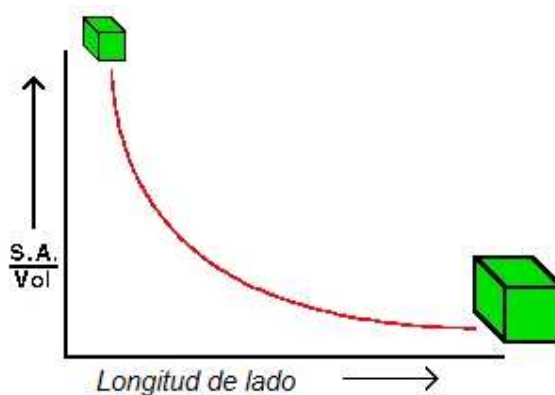


Figura I-13. Relación superficie volumen con respecto al tamaño del material

Los nanohilos de ZnO tienen la misma constante de red y estructura cristalina que el bulk, lo cual se confirma por rayos X y por imágenes de microscopía electrónica de alta resolución [17-19]. Además, varias propiedades presentes en el bulk se mantienen.

La unión entre el Zn y el O es mitad iónica y mitad covalente. El dopaje tipo n en ZnO es más fácil comparado con otras uniones covalentes en semiconductores de banda ancha, como el GaN. Con un dopaje apropiado la conductividad eléctrica del ZnO puede transformada de un semiconductor a un semimetal, manteniendo una alta transparencia óptica en el régimen del espectro visible y UV. El ZnO es más resistente al daño radiactivo que el Si, GaAs y el GaN [20], lo cual se prefiere para una larga estabilidad del emisor de campo en grandes campos eléctricos. Esto hace al ZnO un candidato ideal entre los óxidos conductores para pantallas emisoras de campo.

Resulta muy importante estudiar como llevar a cabo el proceso de fabricación de las muestras ya que la forma y densidad de las nanoestructuras obtenidas dependerá mucho de las condiciones de crecimiento, en donde está involucrada la temperatura, el tiempo del tratamiento térmico, la presión, el tipo de atmósfera que se use y el caudal de la misma. No existe todavía un procedimiento determinado y exacto que nos asegure la fabricación de nanoestructuras de determinadas características, por eso, en este trabajo se trata de analizar cómo afecta la variación de uno de algunos de esos parámetros y la influencia que eso genera en los nanohilos de ZnO, haciendo así un aporte a la literatura.

## Fotoconductividad en el ZnO

Una de las principales características que se analiza en este trabajo es la capacidad de aumentar la corriente eléctrica, generada al aplicar una diferencia de tensión al material, cuando sobre la misma incide una radiación de una longitud de onda determinada. Existen muchos estudios realizados sobre la fotoconductividad del ZnO, de un hilo, de arreglos de nanohilos y de láminas y se han estudiado el efecto sobre ellas de la atmósfera, y existen varios modelos que tratan de explicar esta situación. En este trabajo se desarrollará la medición de la fotoconductividad de las muestras de nanohilos de ZnO y se mostrará un análisis de los cambios producidos en ella debido a la presencia de oxígeno en el medio ambiente, y debido al cambio en el tiempo de iluminación, acompañando esto por una discusión del modelo más adecuado.

En el caso del semiconductor ZnO la interpretación de la fotoconductividad es complicada por el hecho de que dos procesos razonablemente independientes están ocurriendo sucesivamente. El primero de ellos, que es el proceso más

común de fotoconductividad tiene una respuesta relativamente rápida: el equilibrio es alcanzado en una décima de segundo después del comienzo de la iluminación y la caída de la corriente a su valor en condiciones oscuras en una décima de segundo después de cortar la iluminación. El segundo proceso, es más lento, causando un lento crecimiento de la conductividad en oscuro y en iluminación. Si la iluminación se da en condiciones de alto vacío, el proceso lento puede incrementar la conductividad en oscuro en varios órdenes de magnitud. Éste crecimiento puede ser luego disminuido por tratamiento de oxígeno [6].

*La fabricación de nanoestructuras de ZnO, su caracterización morfológica, eléctrica, fotoeléctrica, de impedancia y la evaluación de su posible aplicación en celda solar conforma el estudio principal de este Trabajo de Investigación, el cual fue desarrollado en el marco del Proyecto Ciunt 26/E439.*

*En el Capítulo II se describen los métodos experimentales con que se llevan a cabo las diferentes técnicas: de fabricación, de observación, análisis y caracterización de las nanoestructuras de ZnO. Se muestran con detalle los procedimientos seguidos experimentalmente, y además se describen los materiales y equipos de medición utilizados en las distintas etapas del trabajo, las cuales son: fabricación de nanohilos de ZnO, análisis morfológico de las muestras por microscopía electrónica, caracterización eléctrica y fotoeléctrica de las muestras, estudio de las curvas IV y del espectro de fotoluminiscencia, estudio de la variación de la resistencia en función de la temperatura, análisis de fotoconductividad, mediciones de impedancia, y finalmente un estudio de la posible aplicación de los nanohilos de ZnO en celdas solares.*

*En el Capítulo III se encuentran los resultados experimentales, obtenidos a partir del trabajo descrito en el capítulo anterior. Se detallan resultados esperados según la teoría y otros nuevos que se analizan y discuten más adelante. Acompañando estos resultados se muestran fotografías, imágenes SEM, y gráficas.*

*En el Capítulo IV se realiza la discusión de todo lo obtenido. Para ello se desarrollan modelos, o se adoptan otros que ya fueron establecidos satisfactoriamente en la literatura, para poder explicar los fenómenos físicos y químicos que se están generando en los distintos pasos experimentales y en cada medición. Aquí es donde se emplean muchos de los conceptos desarrollados en el Capítulo I (Introducción).*

*Finalmente, en el Capítulo V se describe la conclusión del trabajo, en donde se resumen los principales objetivos establecidos y a que resultados e interpretaciones se llegaron.*

## **Capítulo II**

# **Materiales y Métodos**

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### II.1 Fabricación de muestras

Como explicado en la Introducción, en este trabajo de Licenciatura se estudiaron muestras de nanohilos y otras nanoestructuras de ZnO. A continuación, se describe la técnica de fabricación de dichas muestras, y los equipos y materiales usados correspondientemente.

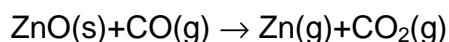
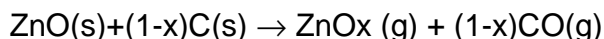
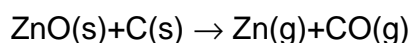
#### *II.1.1 Mecanismo y técnica de crecimiento de los nanohilos de ZnO.*

La fabricación de los nanohilos de ZnO fue realizada por un abordaje “bottom up”. Hay tres procesos involucrados en el mismo. El primero es la reducción de polvos nanométricos de ZnO por una reacción carbotérmica y la sublimación del ZnO reducido [Zn y ZnOx (x<1)], el segundo es el transporte y posterior deposición del vapor de Zn y ZnOx sobre una superficie fría de un sustrato recubierto con nanoclusters de Au, y el tercer proceso es el que resulta en el crecimiento de los nanohilos de ZnO en el sustrato.

A continuación, se describen los tres procesos de acuerdo a lo reportado en la literatura científica:

#### 1) Reducción carbotérmica del ZnO y sublimación de Zn y ZnOx:

Dado que la presión de vapor del ZnO es muy baja a las temperaturas máximas de hornos térmicos típicos (1200°C), se hace necesario reducir al ZnO sólido por medio de una reacción carbotérmica que ocurre para T>900°C [21]:



#### 2) Transporte y deposición:

El transporte del vapor (Zn, ZnOx) es típicamente realizado por medio de un flujo de gas inerte Ar. Hay dos regímenes principales de transporte: advección, que consiste en el arrastre de las moléculas de vapor por medio del flujo de Ar, y difusión, que se desarrolla como resultado del gradiente másico de Zn y ZnOx. El transporte advectivo ocurre a presiones cercanas a la presión atmosférica mientras que el difusivo domina a presiones bajas (menores que ~500 mTorr). En la medida en que los vapores son transportados hacia regiones más frías de



aquella en la zona que fueron creados, se genera una sobrepresión parcial y por lo tanto se depositan por condensación [1].

### 3) Formación de nanohilos y nanoestructuras de ZnO

Los mecanismos para el crecimiento de nanoestructuras de ZnO 1D incluyen vapor/líquido/sólido (VLS), crecimiento por autonucleación sin catalizador y vapor/sólido (VS). A continuación, describimos el mecanismo más conocido y tratado en la literatura, VLS [21-24].

#### Crecimiento Vapor-Líquido-Sólido (VLS) [1]

En este mecanismo, clusters metálicos nanométricos son depositados sobre el sustrato donde tiene lugar una reacción heterogénea. Los primeros en proponer este mecanismo fueron Wagner y Ellis en 1964 para explicar el crecimiento de filamentos cristalinos de Si usando Au como catalizador [25]. El proceso VLS consiste primariamente en tres pasos: (1) formación de una gota líquida de aleación, (2) nucleación cristalizada tras la adsorción de gas y supersaturación, y (3) crecimiento axial desde la semilla cristalina para formar los nanohilos [26]. De acuerdo con el mecanismo VLS, una fase líquida se forma inicialmente, debido a la formación de una fase eutéctica o a la presencia de una fase de bajo punto de fusión en la aleación, la cual consiste en el sustrato o en la fase gaseosa constituyente. La superficie líquida adsorbe las especies reactantes gaseosas más eficientemente que en una superficie sólida. En la supersaturación de la gota líquida de aleación, centros de nucleación se forman, y sirven como sitios de preferencia para el crecimiento axial de un nanohilo. El gas del reactante adsorbido es luego difundido a través de la fase líquida hasta la interface sólida-líquida, y el crecimiento de la fase sólida procede. Debido al gran coeficiente de acomodación del reactante en el líquido, el crecimiento es mucho más rápido en la interface sólida-líquida que en la interface sólido-vapor [27-29].

La característica del crecimiento VLS es la existencia de nanopartículas metálicas en la punta de los nanohilos obtenidos [30-34], típicamente vistos por microscopía electrónica. La Figura II-1 muestra el crecimiento de nanohilos a través del proceso VLS [35]. El diámetro de los nanohilos crecidos mediante VLS es primeramente determinado por la gota líquida de aleación.

La selección de la especie del metal catalizador depende de la formación de una fase eutéctica en la temperatura de deposición acorde al diagrama de fase, como también lo es la energía interfacial vapor-líquido-sólido y la estabilidad química de los productos reactivos [35]. Las especies catalizadoras para el crecimiento de los nanohilos de ZnO son Au, Ag, Se, Cu y óxidos metálicos de transición [30, 31, 36-38]. En el caso de la deposición por reducción carbotérmica, las especies en forma de vapor (Zn y ZnOx) son deficientes en

oxígeno, pero son generalmente oxidadas luego de depositarse sobre el sustrato a través de reacciones con moléculas de  $O_2$  atmosféricas residuales o agregadas al sistema desde una fuente gaseosa.

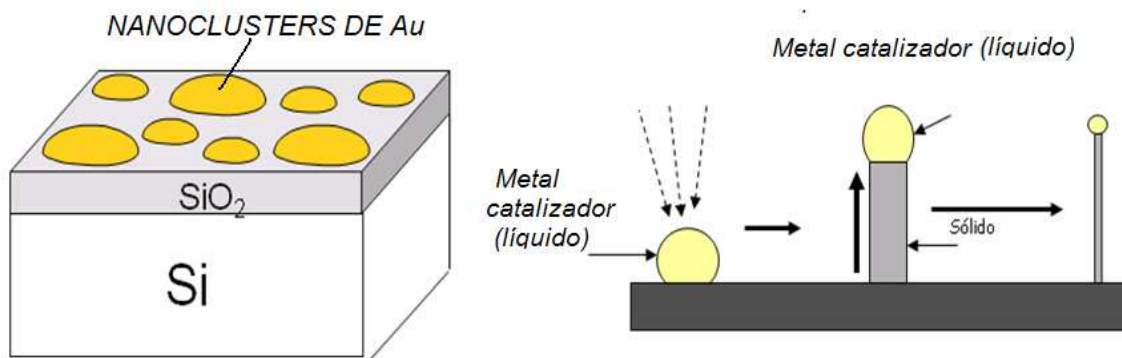


Figura II-1. a) Sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> con islas de Au. b) Crecimiento VLS.

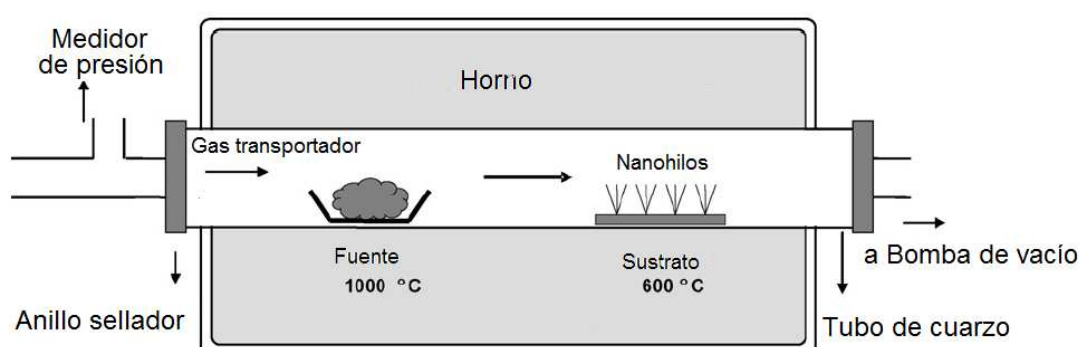
Una gran variedad de técnicas de crecimiento han sido utilizadas en la síntesis de nanoestructuras de ZnO, desde una simple evaporación térmica a la más sofisticada técnica de crecimiento epitaxial. En este trabajo las muestras a fabricar se hicieron mediante la técnica de transporte de vapor y condensación (TVC),

### Transporte de Vapor y Condensación (TVC) [11]

TVC es una de las técnicas de “transporte de vapor” (“vapor phase transport”), en donde se realiza una deposición atómica de un material que fue vaporizado química o físicamente desde una fuente sólida y es luego transportado a un sustrato donde éste se deposita y condensa. De acuerdo al tipo de fuente de vaporización, la TVC puede ser en la forma de evaporación térmica (por calor), ablación láser (por fotones), sputtering (por iones positivos), o por rayo de electrones. La evaporación térmica es uno de los métodos más simples que permiten sintetizar nanoestructuras de ZnO en 1D con o sin la presencia de un catalizador [19, 40,41]. Los polvos fuentes de ZnO mezclados con grafito son calentados y vaporizados a temperaturas en el rango de 900°C a 1100°C. La deposición de las nanoestructuras de ZnO ocurre en el lugar del sustrato que está “rio abajo” del flujo de gas. La morfología y propiedades ópticas de los materiales obtenidos dependen de la temperatura del sustrato, como del la especie de gas transportador usado [19, 40, 42].

El crecimiento de los nanohilos de ZnO basado en el método de TVC y la reducción carbotérmica ha sido reportado [16, 39, 43]. Este método involucra una reacción química entre las especies sólidas y gaseosas.

El producto de la reacción luego condensa sobre el sustrato, el cual está a una temperatura menor que el producto. Los productos gaseosos de la reacción abandonan el sistema. Las nanoestructuras resultan entonces del adecuado control de las especies que supersaturan, como en este caso lo es el Zn y el ZnOx [53]. La Figura II-2 muestra un diagrama esquemático del sistema TVC utilizado en este trabajo para el crecimiento de los nanohilos de ZnO.



*Figura II-2. Esquema del sistema experimental de la técnica TVC.*

Un crecimiento por TVC debe usar el Zn evaporado en un ambiente de O. El Zn evaporado sobre el sustrato reacciona con el O para formar el ZnO, el cual luego condensa sobre la superficie del sustrato [18,36]. Las temperaturas de crecimiento reportadas para el sistema de transporte de vapor son típicamente más altas que 900°C. El crecimiento por TVC requiere varias horas de precalentamiento (preannealing) si el Au ha sido pre-depositado en la superficie. El precalentamiento del Au genera pequeñas islas de Au, las cuales actúan como centros de nucleación para el subsecuente crecimiento de los nanohilos de ZnO.

El tamaño de los nanohilos de ZnO obtenidos depende del tamaño (diámetro y espesor) de estas islas de Au. El diámetro de los nanohilos típicamente varía entre 40 y 1000 nanómetros, y la longitud por lo general está en el rango de uno a varios micrómetros, resultando en un gran rango de razón aspecto.

Los nanohilos de ZnO crecidos en sustratos de Si son principalmente orientados aleatoriamente [36]. Varios picos del ZnO se presentan en los patrones de difracción de rayos X, siendo el más prominente el pico (0001). Esto sugiere que el crecimiento en la dirección c es preferencial, a pesar de que exista una orientación aleatoria.

### II.1.2 Equipos

Los equipos utilizados en la fabricación de los nanohilos de ZnO mediante el crecimiento por transporte de vapor fueron los siguientes:

- Horno eléctrico y control de temperatura:

El horno eléctrico tubular, Figura II-3, el cual se utiliza para obtener las muestras de nanohilos, se encuentra ubicado en el LAFISO [45]. Tiene 60 cm de largo, 5.5cm de diámetro externo, y posee dos orificios circulares en ambos extremos, por donde se introduce un tubo de cuarzo de 3.4 cm de diámetro externo y 1 m de largo. Dentro de este tubo es donde se coloca el sustrato y los polvos fuentes, y por donde además pueden circular gases. A través del controlador de temperatura Honeywell DC1010, acoplado al horno, se pueden programar distintos perfiles de variación de temperatura. La temperatura máxima alcanzada en el centro del horno es de 1200°C. El horno fue calibrado midiendo la temperatura en distintos puntos a través de toda su longitud, empleando para ello una termocupla tipo K que se conecta al controlador de temperatura. En cada punto se esperó un lapso de tiempo de una hora antes de registrar la temperatura.

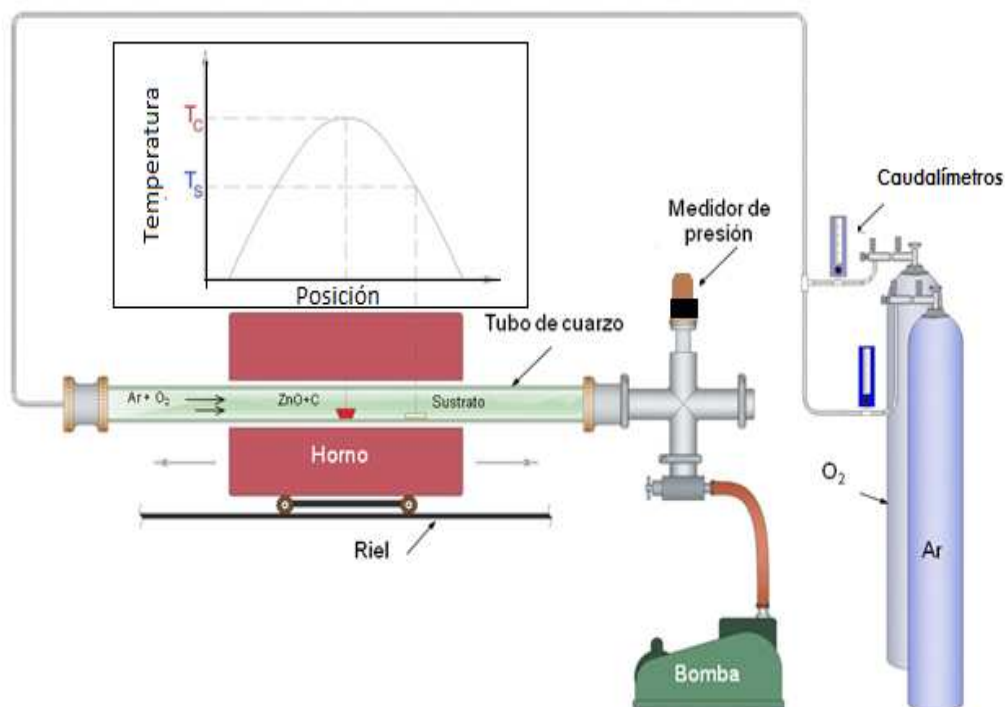


Figura II-3 Sistema experimental para la fabricación de nanohilos de ZnO.

Los resultados de la calibración se muestran en el recuadro de Figura II-3, donde se observa la existencia de un gradiente de temperatura, que permite tener distintas temperaturas a diferentes distancias con respecto al centro del horno. A medida que nos alejamos de este centro, la temperatura disminuye.

- Caudalímetro másico:

Se usaron dos caudalímetros másicos marca AALBORG, uno para controlar y medir el caudal del gas argón y otro para controlar y medir el caudal del oxígeno. Cada uno se encuentra debidamente calibrado para el tipo de gas a medir. A partir de una perilla reguladora, es posible establecer un límite para el caudal máximo que debe circular por el circuito de gas cerrado.



- Bomba mecánica:

Es una **bomba de vacío medio Varian modelo DS-202**. La entrada de la bomba se conecta al recinto a vaciar (el tubo de cuarzo en nuestro caso), y por medio de un cilindro rotatorio con paletas situado en una cámara, se aspira el aire del recinto y se expulsa por la salida de la bomba que se encuentra a presión atmosférica.



- Sensor de presión:

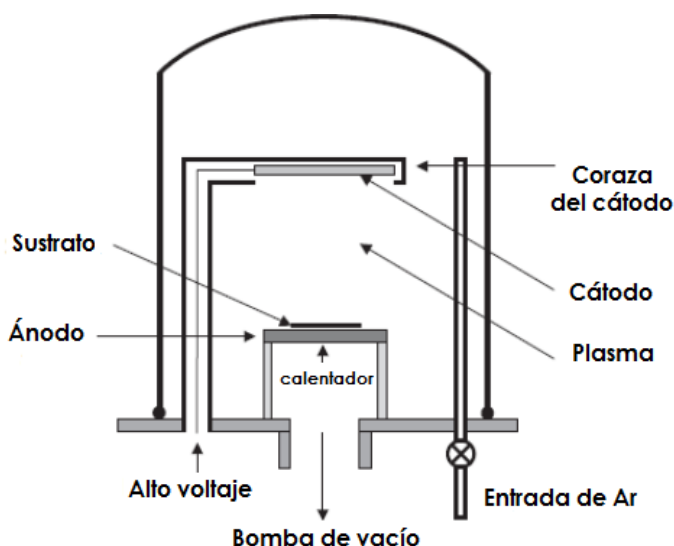
Marca Veeco. Se utiliza para la medición de la presión total del sistema de la Figura II-3. El mismo se ubica al final del tubo de cuarzo, y manda su lectura a un tablero con las presiones indicadas en mTorr. El mínimo valor posible de medir es de 1mTorr.

- Sputtering (pulverización catódica) [1]

La pulverización catódica (sputtering) es otra técnica de deposición que es principalmente utilizada para depositar films dieléctricos y metálicos. Un típico sistema deposición por sputtering se muestra en la Figura II-4. Este contiene un blanco del material metal deseado, el cual es eléctricamente neutro y sirve como cátodo. Los electrones son acelerados entre los dos platos metálicos contenidos en las dos obleas ánodo y cátodo. Bajo condiciones de vacío, se introduce gas Ar

en la cámara y éste es luego ionizado positivamente a través de colisiones con electrones para generar electrones secundarios que adquieren una energía necesaria para ionizar nuevos átomos de Ar.

Este proceso entonces genera un plasma dentro de la cámara. El argón es usualmente usado para el sputtering porque es naturalmente inerte y de alta pureza.



*Figura II-4. Corte transversal de un típico sistema de sputtering.*

Los iones son entonces acelerados hacia el blanco cátodo. Mediante el impacto en el blanco que hace de cátodo, una gran cantidad de átomos del blanco son eyectados de manera que se depositan sobre la superficie de la oblea que está en frente del blanco.

La principal característica del método de sputtering es que el material del blanco es depositado en la oblea sin fuertes cambios químicos o composicionales [46]. El vacío dentro de la cámara suele ser elegido para hacer mínimo el número de colisiones que ocurren cuando el material eyectado se mueve hacia la oblea, mientras que permite una gran cantidad de colisiones entre los electrones y los átomos de Ar para mantener el plasma. Si bien la velocidad de deposición no depende de la temperatura de la oblea, ésta suele ser calentada de manera de tener un film depositado estable.

La eficiencia del proceso de sputtering es medida por un parámetro llamado "producción de pulverización" (sputtering yield), el cual representa el número de átomos eyectados desde el blanco por ion incidente. La producción de pulverización depende de los siguientes factores: (1) el número de átomos desplazados en el sustrato por una colisión primaria, (2) el número de capas

atómicas afectadas por esos átomos y que contribuyen al sputtering, (3) el número de átomos del blanco por unidad de área, y (4) la sección eficaz  $\sigma_0 = \pi a_2^2$  donde

$$a = \frac{a_b}{\sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}}$$

donde  $a_b$  es el radio de Bohr del ion incidente, y  $Z_1, Z_2$ , son los números atómicos del ion incidente y del átomo del blanco, respectivamente. La producción de pulverización varía usualmente de 0.001 a 4 átomos por ion y crece con la masa y con la energía del ion incidente.

Otra ventaja de la técnica de sputtering es la gran adhesión de las especies eyectadas sobre el sustrato donde se depositan. Esto se debe a su alta energía cinética característica (del orden de eVs).

### *II.1.3 Materiales*

- Polvos fuentes:

Los polvos fuentes utilizados en la fabricación de los nanohilos de ZnO son grafito y ZnO (99.99%). Al utilizar éstos polvos se indica que el Zn será reducido con grafito para disminuir así su punto de sublimación, y poder trabajar con la temperatura máxima del horno.

El grafito es una de las formas alotrópicas en las que se puede presentar el carbono junto al diamante, fullenero y grafeno. Su estructura cristalina es hexagonal. Es de color negro con brillo metálico, refractario y se exfolia con facilidad. Su punto de fusión es 3525°C.

Por su parte, el ZnO, un compuesto inorgánico, es un polvo blanco, insoluble en agua. Su punto de fusión es 1975°C. Su estructura y propiedades están detallados en la Sección I-3.

En la manipulación de estos materiales, se debe tener en cuenta las precauciones de seguridad. Algunas de ellas se detallan a continuación:

Grafito	ZnO
Irritación al ser inhalado. Puede producir cáncer.	Es un material que no se enciende.
No es inflamable ni reactivo.	Se sublima a altas temperaturas, generando humos tóxicos de ZnO.
Equipo de Laboratorio: anteojos; bata de laboratorio; guantes apropiados.	Por lo general es estable, pero reacciona violentamente con el magnesio.

<p>Grafito no arde o soporta combustión.</p> <p>Almacenar en área fresca, seca y ventilada.</p> <p><b>Sistemas de Ventilación:</b> sistema de extracción local y/o general.</p> <p>Se forma dióxido de carbono y monóxido de carbono cuando es calentado hasta descomposición. [47]</p>	<p>Utilizar Guantes de Neopreno o latex, anteojos de seguridad y Pechera de Vinil en su uso.</p> <p>Después de estar en contacto con este producto lavar con agua y jabón todo su equipo de seguridad. [48]</p>
---	---

- **Sustratos**

Para nuestras muestras se utilizaron sustratos de láminas amorfas de SiO<sub>2</sub> (de unas 0.5 micras de espesor) crecidas en obleas de Si (111) por oxidación térmica. En la superficie de los mismos se depositó una fina capa de Au (5nm), la que se recoció a 500 °C durante 15 min a fin de producir en ella “nanoislas” de Au, las cuales suelen actuar como catalizadores en el crecimiento unidimensional (nanohilos, nanocolumnas) para distintos sistemas [49-52]. Los sustratos, en su totalidad, fueron preparados por colaboradores de la Universidad McMaster, Hamilton, Canada (Proyecto CIAM).

- **Crisoles:**

Los crisoles utilizados son de alúmina, y tiene una longitud de 7cm de largo. Pueden soportar altas temperaturas sin variar su forma y composición química, por lo que son usados en tratamientos térmicos. En este trabajo, se usan dos crisoles: en uno de ellos se coloca el polvo fuente: grafito + ZnO, y en el otro se utiliza dado vuelta para poner encima al sustrato, ubicándose cada uno dentro del tubo de cuarzo en sus correspondientes posiciones.

- **Gases (información de usos y cuidados):**

Los gases empleados en la técnica de crecimiento de los nanohilos son: Ar y O<sub>2</sub>, cuya pureza es de 99.999%.

- **Termocupla:**

En nuestro sistema experimental usamos una termocupla tipo K. La termocupla es el sensor de temperatura más común utilizado industrialmente. Una termocupla se hace con dos alambres de distinto material unidos en un extremo (fundidos generalmente). Al aplicar temperatura en la unión de los metales se genera un voltaje muy pequeño (efecto Seebeck) del orden de los milivolts el cual aumenta con la temperatura. Las termocuplas K están hechas con cromel (cromo - aluminio) y alumel (aluminio -níquel) ambos de color plateado brillante pero el



alumel es levemente magnético por su contenido de níquel. La termocupla K se usa típicamente en fundición y hornos a temperaturas menores de 1300 °C, por ejemplo fundición de cobre y hornos de tratamientos térmicos [53].

#### *II.1.4 Desarrollo experimental:*

La fabricación de los nanohilos de ZnO se hace mediante la técnica de crecimiento de “transporte de vapor y condensación”, anteriormente descrita, utilizando el sistema experimental mostrado en la figura II-1.

#### Preparación del sistema experimental

Para que la fabricación de los nanohilos se realice en las condiciones óptimas debemos considerar la importancia de mantener y conservar limpios todos los materiales y utensilios a usar durante todo el procedimiento experimental. Además, se debe limpiar el interior del tubo de cuarzo antes de su uso, eliminando así los restos de impurezas de deposiciones anteriores: para ello se lava su interior con detergente neutro, y se lo enjuaga con agua destilada o deionizada. Para secarlo se coloca el tubo dentro del horno, y sin cerrar los extremos, se establece la temperatura del horno a 300°C durante 40 min.

#### Simulación del depósito.

Una vez limpio el tubo de cuarzo, es necesario dejar su interior en iguales condiciones de trabajo a las que se llevará a cabo el depósito verdadero, es decir donde se crecerán los nanohilos. Para ello se debe hacer un depósito “en falso”, la cual se logra siguiendo los siguientes pasos:

- 1- Se mantiene el tubo de cuarzo dentro del horno.
- 2- Luego, se coloca en el centro del horno un crisol con una mezcla de ZnO y grafito (proporción másica típicamente en 1:1).
- 3- Se introduce la termocupla por uno de los extremos del horno, de manera que su punta se encuentre en el centro del horno, y mida la temperatura en esa posición.
- 4- Se acopla el tubo de cuarzo al sistema mediante dos abrazaderas de metal en cada lado: un extremo se conecta al tubo de acero inoxidable que se acopla a su vez al sistema de gases, y el otro extremo se conecta a una bomba mecánica de vacío. Cada abrazadera contiene en su interior un o´ring que debe estar debidamente engrasado con grasa de vacío para cumplir su función de evitar fugas por esas conexiones.

- 5- Se hace vacío en todo el sistema mediante el encendido de la bomba mecánica hasta una presión de ~20mTorr.
- 6- Luego, con el objetivo de arrastrar todas las partículas de aire que quedasen en el interior del sistema, se hace una purga de Ar con una presión de 1 atm aprox. durante un minuto y con un caudal de ~100 sccm (Standard cm<sup>3</sup> per minute).
- 7- Se cierra la salida de Ar, y se hace vacío hasta ~20 mTorr.
- 8- Se abre la válvula de O<sub>2</sub>, elevando la presión del sistema a 400mTorr. A este flujo de O<sub>2</sub>, se le suma luego un flujo de 250 sccm de Ar.
- 9- La mezcla de estos gases, con diferentes presiones parciales, establece en el sistema una presión total de 1000mTorr aproximadamente, que es la presión con la que trabajamos.
- 10- Se realiza el tratamiento térmico: se eleva la temperatura del sistema a 1100°C en 40 min, manteniéndola en ese valor durante 1 hora, interrumpiendo entonces el flujo de gas y el bombeo, dejando luego enfriar el sistema a una velocidad natural hasta llegar a temperatura ambiente, lo cual tarda 24 hs aproximadamente.

### Fabricación de muestras

Después de la deposición en falso, se procede a realizar la deposición real, es decir, se hacen los mismos pasos anteriores del 1 al 9, pero esta vez en el paso 2, se agrega la colocación en el interior del sistema del sustrato de SiO<sub>2</sub>/Si en la posición deseada con respecto al centro. Los crisoles se ingresan usando una varilla de metal con punta ovalada recubierta con cinta de teflón, debidamente limpia.

La mezcla de gases ultrapuros de Ar y O<sub>2</sub> transportará el vapor del polvo fuente ubicado en el centro del sistema, a una región de menor temperatura (temperatura del sustrato T<sub>s</sub>) donde se dará el crecimiento de los nanohilos.

La posición del sustrato paralela al eje del tubo se coloca a una distancia  $x_i$  (cm) del centro del horno, donde se tiene una temperatura de  $T_{s_i}$  (°C) debido al gradiente de temperatura natural que se genera a lo largo del tubo.

Después de realizar los pasos experimentales hasta el número 9, se procede a establecer un tratamiento térmico diferente: a través de la programación del controlador de temperatura, se lleva la temperatura en el centro del horno a un valor de T=1100 °C a una tasa de 25 °C/min y se mantiene constante este valor de

T durante 60 minutos para luego detener el flujo de gas y proceder al enfriado natural del horno, en vacío, hasta temperatura ambiente.

Se realizó una serie de 4 muestras de nanohilos de ZnO ( $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$ ), las cuales se crecieron considerando las siguientes distancias y temperaturas aproximadas correspondientes:

<b>Muestra</b>	<b><math>M_1</math></b>	<b><math>M_2</math></b>	<b><math>M_3</math></b>	<b><math>M_4</math></b>
Distancia al centro del horno (cm)	$X_1 = 20.0$	$X_2 = 17.9$	$X_3 = 15.7$	$X_4 = 12.0$
Temperatura aproximada del sustrato (°C)	$T_{S_1} \cong 450$	$T_{S_2} \cong 600$	$T_{S_3} \cong 730$	$T_{S_4} \cong 900$

## II.2 Caracterización estructural

### II.2.1 SEM: Microscopía electrónica de barrido [1]

Las muestras de nanohilos obtenidos se observaron con microscopía electrónica de barrido (SEM).

Debido a que las nanoestructuras de 1D están primeramente definidas mediante un tamaño geométrico (con diámetro menor a 100nm), la estructura y la caracterización morfológica de los comportamientos a nanoescala juegan un papel muy importante en las propiedades físicas.

En un microscopio óptico tradicional, la resolución espacial está limitada por la naturaleza ondulatoria de la luz. El límite de Abbe regula la mejor resolución posible que puede ser estimada en  $\sim 0.5\lambda$ , donde  $\lambda = 400-700$  nm es la longitud de onda de la luz. Esto es varios órdenes de magnitud más grande que una escala atómica. En un microscopio electrónico por otro lado, el microvolumen a ser analizado es irradiado por un fino y focalizado rayo de electrones, y un electrón energético da pie a una onda de de Broglie del orden de la fracción del nanómetro, es decir, mucho más corta que la de la luz visible. El volumen específico de emisión, "gota de penetración" determina la resolución de la imagen obtenida (en rango nanométrico). Varias señales secundarias pueden producirse durante la interacción del rayo de electrones y la especie en estudio, incluyendo electrones secundarios, electrones de retrodispersión, electrones Auger, rayos X característicos, y fotones [54]. Entre estas señales, el SEM detecta principalmente electrones secundarios y electrones de retrodispersión.

El SEM ha sido cómodamente usado para analizar la morfología general de las nanoestructuras de ZnO, incluyendo varias características geométricas y

estructurales, como la uniformidad, orientación, distribución de longitud y diámetro, y la densidad espacial.

### *II.2.2 Equipo*

El equipo utilizado para obtener imágenes SEM de las cuatro muestras de nanohilos de ZnO es el nuevo SUPRA™ que está basado en la tercera generación GEMINI®, la cual ofrece un rango completo de ultra alta resolución de los modelos FESEM para cubrir todo campo de aplicación en el desarrollo de la nanotecnología, criogenia, materiales nanoestructurados y semiconductores.

Este SEM (Figura II-5) tiene una resolución límite de 1.0 nm a 15 kV, y 1.7 nm a 1 kV en modo de alto vacío (HV), 2nm a 30kV en modo de presión variable (VP). El gran rango de voltaje de aceleración utilizado en la máquina con capacidad de mostrar muestras aislantes es de 100V a 30kV. Los rayos electromagnéticos y la apertura de alineamiento permiten un rápido cambio entre los seis diferentes tipos de rayos [55].

El equipo SEM se encuentra ubicado en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Noroeste Argentino, LAMENOA (CCT-CONICET-UNT).



*Figura II-5. Equipo SEM usado para la observación de las nanoestructuras.*

## II.3 Caracterización óptica

### *II.3.1 Medición del espectro de fotoluminiscencia (PL)*

La espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) brinda una forma simple, no destructiva, y sensible forma de caracterizar las propiedades ópticas de las nanoestructuras de ZnO. La resolución espacial del espectro de PL está definida por el límite de difracción de la fuente de excitación [1]. En combinación con las técnicas ópticas de campo cercano, se puede alcanzar una resolución más chica que la longitud de onda [56]. Utilizando un criostato óptico y una fuente de láser ultrarápida, la dependencia de la emisión con la temperatura y su comportamiento de relajación temporal (en un rango de picosegundos) puede ser estudiada. PL es además una poderosa herramienta para caracterizar el efecto de confinamiento cuántico en los nanohilos.

Las propiedades ópticas de nanohilos de ZnO han sido reportadas en la literatura [57]. En un espectro de PL de nanohilos de ZnO, el proceso de relajación de la recombinación radiativa consiste de una componente muy rápida (~70ps) y de una componente más lenta de (350 ps), comparada con los 200 ps en las películas de ZnO. Es conocido que los defectos e impurezas, por ejemplo, las vacancias de Zn [58] generan trampas de electrones o de huecos que producen canales de recombinación no radiativa, resultando un reducido tiempo de vida de luminiscencia.

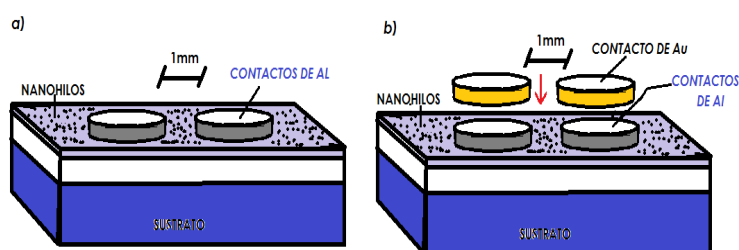
### *II.3.2 Equipo de fotoluminiscencia:*

Para la obtención del espectro de PL de las muestras se usó la línea de 325 nm de un láser de HeCd como fuente de excitación, y un espectrómetro CCD (charge-coupled device) de Ocean Optics. La PL se midió a temperatura de He líquido en el Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, como parte de una colaboración internacional (Proyecto CIAM).

## II.4 Caracterización eléctrica:

### Fabricación de contactos eléctricos.

Para hacer las medidas eléctricas en los arreglos de nanohilos, se realizaron inicialmente dos contactos circulares sobre la superficie del arreglo de nanohilos, separados en 1mm, mediante la técnica de “sputtering” usando un blanco de Al, con un tiempo de depósito de 40 min aprox. Un esquema de estos contactos se muestra en la Figura II-6. Antes de éste procedimiento los sustratos se limpiaron en un baño térmico a 60°C de tricloro etileno, seguido por acetona, y finalmente por alcohol, cada uno de 3 min de duración. Con esto, se asegura la eliminación de contaminación superficial de grasas de tipo animal y vegetal.



*Figura II-6. Esquema de las muestras de nanohilos de ZnO con contactos eléctricos en su superficie.*

Las medidas eléctricas realizadas con éstos contactos no arrojaron buenos resultados, y entonces se procedió a la implementación de nuevos contactos: Al (40 min) y una capa de Au (8 min) [59], quedando una capa sobre la otra. Considerando las diferencias en la producción de pulverización de los dos materiales, los distintos tiempos de deposición usados para cada metal deben resultar en capas de Al y Au de aproximadamente un mismo espesor [75]. Luego, se realizó un tratamiento térmico a una temperatura de 300 °C durante 15 min en una atmósfera de Ar a una presión atmosférica, con lo cual se aseguró finalmente la fijación de los contactos a los nanohilos.

Una vez hechos estos contactos metálicos, se procedió a conectar en los mismos hilos de Cu de 100  $\mu\text{m}$  de diámetro que sirvieron de cables para las conexiones eléctricas. Éstos hilos de Cu se cortan del largo requerido, se les saca de los extremos el esmalte anaranjado calentando los mismos con un soldador eléctrico y un poco de estaño, se limpian con acetona y alcohol, y luego se los ubica sobre los contactos circulares de Al/Au mediante una gota de pintura de Ag. En este último paso, se requiere gran paciencia y exactitud, para no generar manchas o desvíos de la pintura de Ag fuera de las zonas de los contactos metálicos. Se utilizan pinzas metálicas de diferentes puntas para el manipuleo de

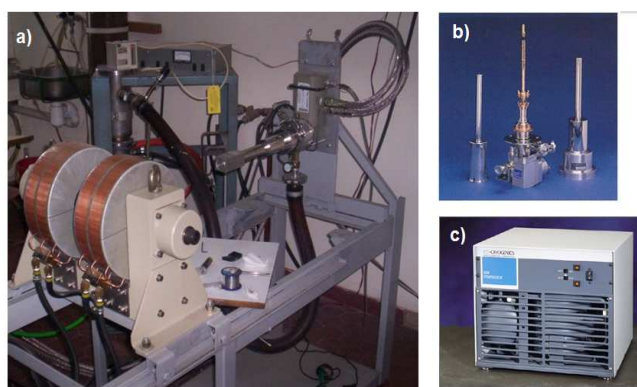
la muestra y el agarre de los hilos de Au, y un microscopio óptico por donde se puede observar la pequeña zona de trabajo.

### Equipos para la medición eléctrica

La muestra es ubicada en un sistema criogénico, en donde es conectada a diferentes dispositivos de medición y control, y en donde la presión puede ser controlada.

### Sistema criogénico, control de temperatura y sistema de vacío.

Un criogenerador es un sistema de enfriamiento que puede producir en forma controlada temperaturas menores que 173 K (-100° C). Cuenta con un sistema criogénico de ciclo cerrado de helio gas, marca Janis, modelo CCR-350, con el que es posible obtener hasta 10 K (-283° C). Este sistema consta de un cabezal (donde se coloca la muestra) y un compresor, conectados mediante mangueras de presión (Figura 7). Provee un sistema de vacío que permite que el cabezal del criogenerador se encuentre a una baja presión, favoreciendo el aislamiento del cabezal del medio externo (evitar pérdidas por convección y conducción). El sistema de vacío está constituido por dos bombas: Bomba mecánica y una bomba difusora. La presión es medida por un manómetro Pirani, idéntico al usado en el sistema de fabricación de nanohilos, cuyo rango de medición abarca desde ~1Torr hasta 1mTorr. La descripción de los equipos de medición y de la fuente se encuentra en la referencia [60].



*Figura II-7. a) Sistema criogénico, b) Despiece del cabezal del criogenerador. Centro: el portamuestras, en el que se coloca la muestra (barra alargada), unido al intercambiador (caja de la parte inferior) donde se realiza la expansión del helio gaseoso. Izquierda : Pantalla de radiación. Derecha: cubierta exterior. c) Compresor marca CTI modelo 8200. Tras el enrejado, a la izquierda, se ve el depósito de helio. A la derecha, el radiador que transfiere al ambiente el calor tomado del portamuestras por el intercambiador.*

La recolección y procesado de los datos se realiza en una computadora, en donde se utiliza el lenguaje de programación PASCAL. Los datos provenientes de los equipos se transmiten a la PC a través de un cable GPIB.

### Procedimiento experimental

Se conectan los dos cables de Cu de la muestra al porta-muestra usando estaño. Se coloca el porta-muestra, con la muestra ya en él, dentro del dedo frío del criostato. Luego se cierra esta parte del sistema mediante la pantalla metálica cilíndrica. Se hace vacío en esta parte del sistema mediante la bomba mecánica hasta alcanzar una presión de 20 mTorr. Luego se conecta la bomba difusora, y se alcanza la presión de trabajo: <1mTorr.

Se encienden todos los equipos de alimentación y de medición: la fuente de tensión, el nano-voltímetro, el controlador de temperatura, la computadora donde se encuentra el programa de medición y la computadora donde se analizan los datos.

Todos los parámetros de las mediciones eléctricas se establecen a través de un programa (Pascal 6) que recopila los datos (corriente y voltaje) a partir de una fuente de voltaje, un nano-voltímetro y un controlador de temperatura para su posterior análisis.

### Circuito eléctrico para mediciones eléctricas

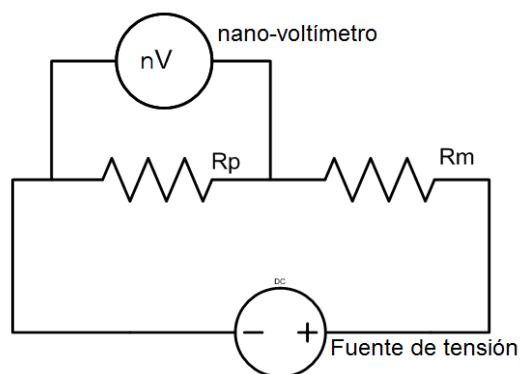
En el sistema experimental de medición eléctrica del LAFISO, se pueden realizar dos tipos de mediciones: a dos puntas y a cuatro puntas. Cada uno es conveniente de usar según el valor de la resistencia a medir.

Antes de realizar cualquier medición eléctrica, se puede estimar que las muestras de ZnO fabricadas presentan una resistencia relativamente alta debido a que (1) los nanohilos del arreglo están generalmente débilmente conectados entre sí, (2) el ancho de banda prohibida de ZnO (3.37 eV) es muy grande comparado con la energía asociada a la temperatura ambiente (0.025 eV) y (3) la densidad de dopantes es baja debido al cuidado que se tuvo durante la fabricación de las muestras para minimizar la cantidad de impurezas y de vacancias de O o intersticios de Zn. Apoyando esta hipótesis, se pudo ver que el valor de  $R_m$  era mayor que 100 M $\Omega$ . Por lo tanto, se considera que el método de dos puntas es el adecuado para las mediciones eléctricas las muestras.

En la Figura II-8 se muestra el circuito a dos puntas que se utilizó para medir la resistencia de la muestra: además de la resistencia a medir  $R_m$ , existe



una resistencia patrón,  $R_p$ , en donde se mide la caída de tensión con el nano-voltímetro. La corriente que pasa por  $R_p$ , es la misma que pasa por la muestra,  $I_m$ , entonces, conociendo el valor de tensión en nV y conociendo el valor de  $R_p$ , se podrá obtener el valor de  $I_m$ .



*Figura II-8. Circuito a dos puntas utilizado, con fuente de tensión*

#### *II.4.1 Determinación de la resistencia de las muestras.*

Para los diferentes experimentos a realizar, es necesario tener un valor estimado de la resistencia de las muestras, es por ello que lo primero que se midió fue la resistencia de cada una de las muestras  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  y  $M_4$ , aplicando una tensión de 100 V. Los valores obtenidos fueron:  $R_{M3} = 30 \text{ G}\Omega$  y  $R_{M4} = 130 \text{ M}\Omega$ , aproximadamente, mientras que los valores de  $R_{M1}$  y  $R_{M2}$  no pudieron ser determinados por ser mayores que el límite del sistema (que está cerca de (50-70) $\text{G}\Omega$  y es determinado por pequeñas corrientes de fuga).

#### *II.4.2 Medición de la variación de la corriente en función de la tensión aplicada (curvas IV)*

De las cuatro muestras, la de mayor conductancia fue  $M_4$ . En ella se hicieron barridos de la tensión DC aplicada (-10V, 10V) a diferentes temperaturas y se obtuvieron curvas IV. En este paso, el control de temperatura solo leía la temperatura de trabajo (ambiente), y mientras que la fuente de tensión iba aplicando diferentes voltajes (con  $\Delta V = 0.5\text{V}$ ) a la muestra, y el nano-voltímetro iba midiendo los valores de tensión del sistema.

### *II.4.3 Medición de la resistencia en función de la temperatura (curva R vs T)*

Considerando la muestra M<sub>4</sub>, se utiliza nuevamente el circuito de la Figura II-8, pero en éste caso, mientras la fuente de tensión aplica un voltaje constante, con el controlador de temperatura se establece una variación de la temperatura en la muestra que afectará su resistencia, la cual a su vez es calculada a partir de los valores del nano-voltímetro. La variación de la temperatura fue de 295K a 150K, con una potencia de enfriamiento alta, y a una tasa de 2K/min.

A partir de la curva R vs T se puede deducir el mecanismo de conducción en la muestra y, en caso de observarse un mecanismo activado térmicamente (del tipo Arrhenius), es posible determinar el valor de la energía de activación correspondiente.

### *II.4.4 Medición de la fotoconductancia (PC)*

La fotoconductancia de la muestra M<sub>4</sub> se midió a partir del cambio del valor de la corriente debido a la iluminación de la muestra con una determinada longitud de onda, mientras se mantuvo constante la tensión y la temperatura. Esta corriente generada por la radiación, “foto-corriente”, es comparada con la “corriente de base” de la muestra cuando ésta está en oscuro. El rayo de luz debe incidir exactamente entre los dos contactos metálicos de la superficie de la muestra.

Se utilizaron dos tipos de radiaciones: a) radiación ultravioleta (3,1 eV) obtenida de un par de diodos emisores de luz comerciales y b) luces en distintas longitudes de onda proveniente del sistema óptico del LAFISO [61], el cual consiste en un monocromador Cornerstone 74000 con un selector motorizado de longitud de onda controlado a través de una interfase IEEE-488 GPIB por una PC. El monocromador separa la longitud de onda por medio de 2 redes de difracción, una holográfica en 180-650 nm, 1200 líneas/mm con máxima eficiencia del 65% en 250 nm, y otra ranurada en 200-1600 nm, 1200 líneas/mm con máxima eficiencia del 80% en 350 nm. La fuente lumínica comprende básicamente una lámpara de arco de Xenón Oriel 6267 de 500 W libre de emisión de ozono. Se emplearon dos filtros pasa alto para filtrar los segundos órdenes de las redes de difracción; uno con corte en 455nm y otro en 830nm. El equipo comprende también un filtro de agua que consiste en una celda de agua destilada entre dos ventanas de sílice fundido. Su función es reducir efectos de calentamiento de la lámpara de Xe filtrando parte del infrarrojo. Finalmente, el haz de luz que llegaba del monocromador fue reflejado en un espejo para iluminar correctamente la región entre los dos contactos metálicos sobre la muestra.

Se hicieron tres tipos de medidas de PC:

- 1- *Medición de la fotoconductancia a diferentes tiempos de iluminación.* Se realizaron diferentes mediciones de PC variando el tiempo de iluminación en la muestra. Se usó la fuente de radiación a). Se compararon los resultados
- 2- *Medición de la fotoconductancia en diferentes atmósferas.* Se realizaron mediciones de la PC de los nanohilos en dos condiciones: en vacío y en aire. Se usó la fuente de radiación a). Ambos resultados se compararon.
- 3- *Medición de la fotoconductancia a diferentes longitudes de onda.* Cambiando las diferentes longitudes de onda de la fuente de radiación se midió la variación de la foto- corriente de la muestra M4. Se usó la fuente de radiación b).

#### *II.4.5 Medición de la impedancia.*

Técnica de espectroscopia de impedancia.

La Espectroscopia de Impedancia consiste en medir las respuesta de un medio en función de la frecuencia de un pequeño voltaje aplicado AC. Normalmente tales mediciones se realizan usando analizadores de impedancia que permiten medir con alta precisión impedancias en un rango de frecuencia casi continuo que se extiende desde unos pocos Hz hasta más de 1 MHz, dependiendo del modelo del instrumento.

El método se basa en analizar la interacción del campo eléctrico externo aplicado al sistema y ver de qué manera se ponen de manifiesto algunos mecanismos físicos de la muestra dependiendo de la frecuencia del mismo. Se aplica a la muestra un voltaje alterno, al que puede sumarse además un voltaje de continua, y se mide la amplitud y fase de la corriente resultante. Los resultados experimentales muestran una respuesta resistiva (en fase con el voltaje aplicado) y capacitiva (fuera de fase con el voltaje aplicado) que pueden representarse mediante un circuito equivalente. A partir de las mediciones obtenidas y del ajuste de éstas al circuito equivalente propuesto en cada caso, es en principio posible separar las diferentes contribuciones presentes en la muestra en estudio (capacidad parásita, interface Schottky metal-nanohilo, nanohilo más allá de la barrera, etc.) [62]

La señal eléctrica aplicada es sinusoidal  $U=U_0 \text{ sen } (\omega t)$  de pequeña amplitud,  $U_0$ , y trabaja en un amplio rango de frecuencias ( $10^{-3}$  a  $10^7$  Hz). La respuesta, consiste en otra señal sinusoidal de igual período, pero de distinta amplitud y ángulo de fase  $i=i_0 \text{ sen}(\omega t - \theta)$ . La relación entre ambas señales

define totalmente la impedancia  $Z$  del sistema a una frecuencia dada, pudiéndose evaluar el módulo de la misma  $|Z|$  mediante el cociente  $U_o/I_o$ , siendo  $\theta$  el ángulo de fase. Cada par de valores de  $|Z|$  y  $\theta$  determinan  $Z$ . La representación cartesiana de este vector impedancia será  $Z=Z'+jZ''$ , donde  $j$  es la unidad imaginaria  $\sqrt{-1}$ :

$$Z' = |Z| \cos \theta \quad \text{y} \quad Z'' = |Z| \sen \theta$$

Una de las formas de estudiar la variación de la impedancia compleja en función de la frecuencia aplicada se efectúa con ayuda de los diagramas de Nyquist que consisten en la representación gráfica de la parte imaginaria  $Z''$  (eje de ordenadas) de la impedancia frente a la parte real  $Z'$  (eje de abcisas) para las diferentes frecuencias. Así, el diagrama se define como el lugar geométrico de la sucesión de puntos recorrido por el extremo de los vectores obtenidos al barrer el sistema a diferentes frecuencias. A partir de los datos de estos diagramas se pueden obtener parámetros importantes de la muestra en estudio. De acuerdo a la forma de los diagramas obtenidos se podrán hacer interpretaciones de posibles circuitos equivalentes para representar el sistema.

La notación compleja se muestra como una herramienta muy útil para representar la impedancia de cada una de los componentes individuales del circuito.

Resistencia	$Z'=R; Z''=0$	R en Ohmios
Capacidad	$Z'=0; Z''=(-1/j\omega C)$	C en Faradios
Inducción	$Z'=0; Z''=j\omega L$	L en Henrios

,  $\omega$  es la frecuencia.

Puesto que ambos componentes de la impedancia son función de la frecuencia, en general para cada valor de esta se obtienen un par de valores  $Z'$  y  $Z''$ . [ 63]

Los diagramas de Nyquist más simples que se pueden obtener en una medición de éste tipo se detallan en la Figura II-9. En ella se observan cuatro curvas  $Z''$  vs  $Z'$ , a las que le corresponden un circuito equivalente distinto.

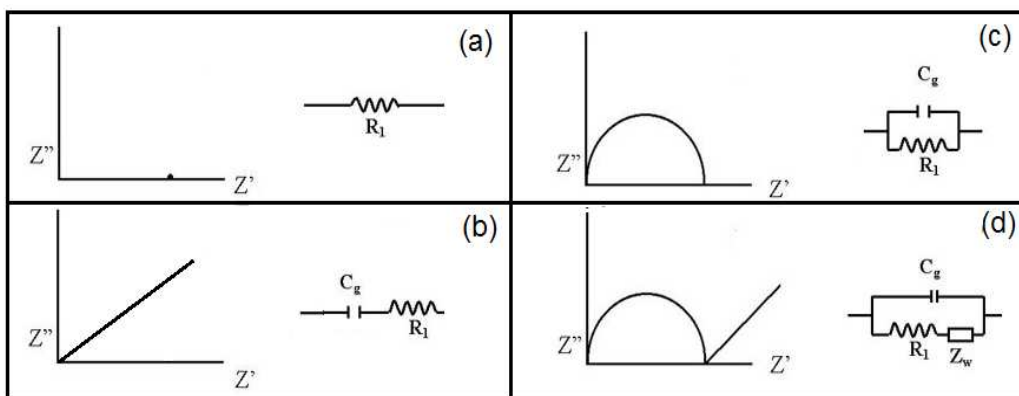


Figura II-9. Diagrama de Nyquist y la representación de sus circuitos equivalentes respectivamente.

### Equipo:

Las mediciones de impedancia se realizaron en el Laboratorio de Propiedades Dieléctricas de la Materia utilizando un analizador Hewlett Packard HP4192A y un conector HP16047C Test Fixture, para conectar la muestra al impedancímetro [64] (Figura II-10). Las mediciones cubrieron un amplio rango de frecuencias desde 100 Hz a 10 MHz, con 20 puntos por década distribuidos uniformemente en escala logarítmica. El voltaje alterno de modulación utilizado fue de 0,01V, y se realizaron mediciones para varios voltajes continuos (bias) en el rango desde -1,5V a 1,5V.

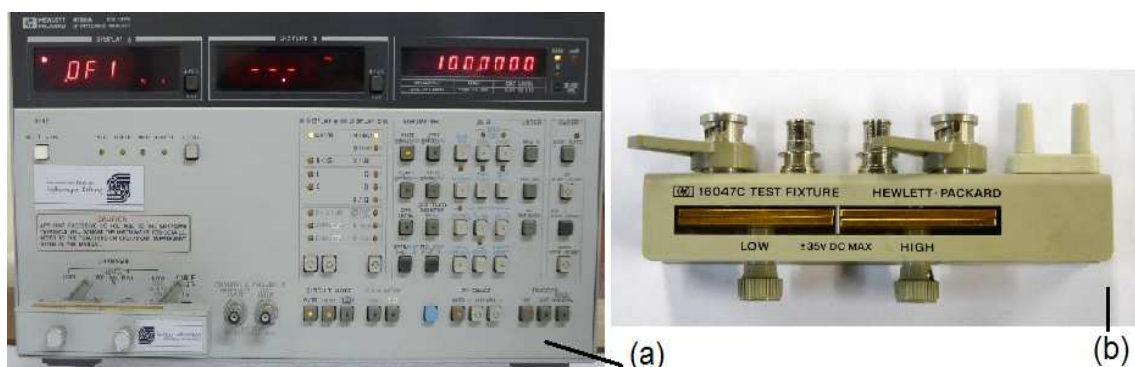
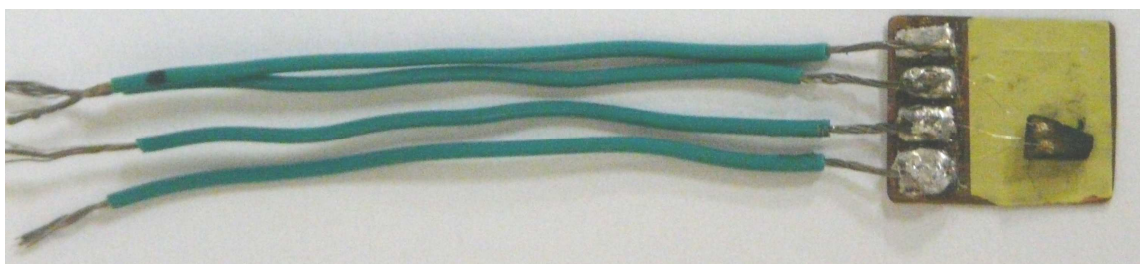


Figura II-10. Equipo de espectroscopia de impedancia. a) Analizador Hewlett Packard HP4192A y b) Conector HP16047C Test Fixture.

Para la obtención de las mediciones con el impedancímetro se usó el modo promedio (“average”), con el que se obtiene la mejor resolución del equipo y en donde cada medición se realiza cinco veces y el resultado final es el promedio de los valores obtenidos. Debido a que el aspecto más crítico de la medición es la determinación de ángulos de la fase muy pequeños, se escogió como función de medición del equipo la representación  $Z/\theta$  (impedancia/ángulo de fase) ya que ésta puede detectar el valor de reactancia más pequeño posible para cualquier valor de impedancia dado. Antes de conectar la muestra al equipo se hicieron las calibraciones Short y Open para eliminar el efecto de los cables en los resultados.

Además, antes de conectar la muestra al analizador de impedancia se realizaron los contactos necesarios (Figura II-11) y se soldaron los cables que se ajustaron al conector HP16047C Test Fixture.



*Figura II-11. Contactos de la muestra.*

#### Procedimiento experimental:

A partir de la espectroscopia de impedancia en la muestra de nanohilos de ZnO  $M_4$ , se pudo estudiar la variación de la conductancia en paralelo y de  $Z$  en función de la frecuencia y a diferentes voltajes de excitación.

Se hicieron dos tipos de mediciones: una manteniendo la muestra en oscuro y la otra en condiciones de iluminación estacionaria. Para ello, luego de hacer las conexiones indicadas en la Figura II-11, se coloca la muestra en una caja. Allí, la muestra se mantuvo en oscuro durante 24 hs. aproximadamente. Por otro lado, se hizo una ventana en la parte superior de la caja que contenía la muestra, por donde incidió el rayo UV (3.1 eV) que iluminó la zona entre los contactos de la muestra. La iluminación se hizo durante 14hs aproximadamente, tiempo en el que la corriente de la muestra llega a un régimen de saturación. Se midió mientras seguía la iluminación. Todos estos estudios se realizaron en aire.

#### *II.4.6 Aplicación tecnológica: Electrodo para celdas solares de nanohilos de ZnO con complejo de Ru como sensibilizador*

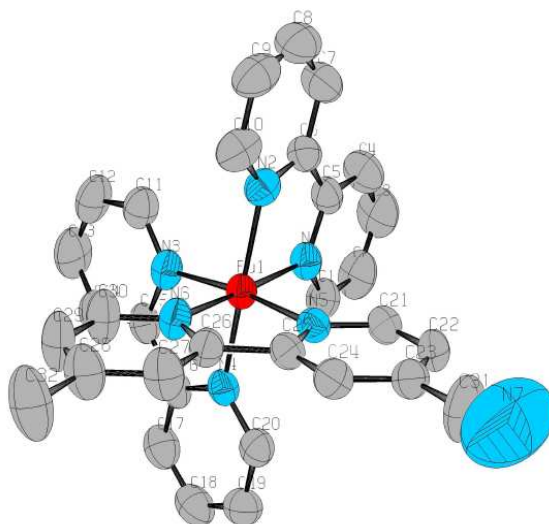
Debido a que el ancho de banda prohibida del ZnO se encuentra en el UV, este material absorbe muy débilmente los fotones visibles, por lo que surge el interés en usar fotosensibilizadores como una forma de adaptar la absorción del material al espectro solar con miras a su aplicación en celdas solares.

Por lo tanto, después de haber fabricado y caracterizado eléctrica y ópticamente los arreglos de nanohilos de ZnO, se procedió a estudiar la intercalación en los mismos de con un complejo de polipiridinas de rutenio(II), buscando comprobar si se podía aumentar la conversión de fotones del rango visible en energía eléctrica.

El complejo de Ru utilizado fue fabricado por el Grupo de Investigación a cargo del Dr Néstor Katz del INQUINOA, de doble pertenencia CONICET/UNT.

Las principales características del complejo son:

- Formula química:  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Mebpy-CN})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , con bpy = 2,2'-bipiridina, Mebpy-CN = 4-metil-2,2'-bipiridina-4'-carbonitrilo.
- Color: anaranjado- rojizo.
- Estructura de la Molécula: Tiene un grupo nitrilo en la periferia de uno de los ligandos polipiridínicos, el cual actúa como grupo anclante, mientras preserva la integridad de los nanohilos (Figura II-12).



*Figura II-12. Diagrama ORTEP de  $Ru(bpy)_2(Mebpy-CN)_2^{2+}$  con átomos de C en negro, N átomos en azul, y átomos de Ru en rojo.*

El proceso para la fabricación de esta muestra de nanohilos de ZnO con complejo de Ru (muestra M<sub>5</sub>) fueron los siguientes:

- Se eligió la muestra M<sub>3</sub> para la fabricación de éste prototipo de celda solar, ya que la misma posee nanohilos de ZnO bien diferenciados uno con respecto al otro, con una gran distancia relativa entre nanohilos, lo que hace suponer que el complejo en su superficie reproducirá muy bien esta estructura superficial permitiendo que la radiación incidente entre y no sea reflejada totalmente, sino que un gran porcentaje sea reflejada internamente en estas nanocanales o nanocavidades, y termine siendo adsorbida por el material. De esta manera se absorben más fotones que en una superficie lisa.
- Se sumergió la muestra en una solución líquida del complejo de Ru. se cerró el sistema y se dejó durante 30 días aproximadamente.
- Luego se retiró la muestra de la solución y se dejó secar en un lugar oscuro y seco en condiciones atmosféricas.

La muestra obtenida fue luego analizada morfológicamente, y caracterizada eléctrica y optoelectrícamente.



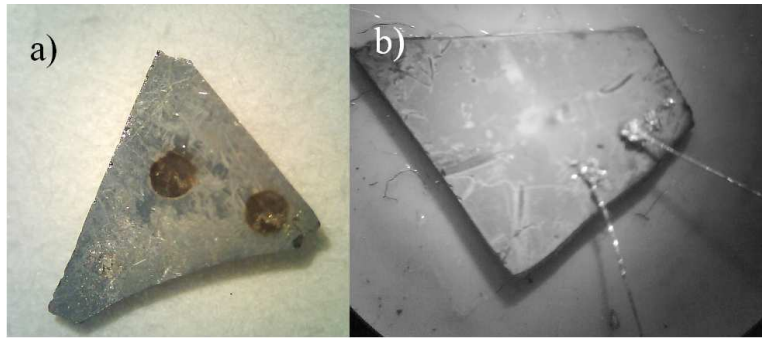
# Capítulo III

# Resultados

### III. RESULTADOS

#### III.1 Fabricación de muestras

Los nanohilos de ZnO fueron obtenidos por la técnica de TVC sobre sustratos de SiO<sub>2</sub>/Si recubiertos con nanoislas de Au. A simple vista, y también bajo inspección en un microscopio óptico, las muestras resultantes poseen una superficie opaca y de color grisáceo, a diferencia de la superficie violeta y espejada del sustrato de SiO<sub>2</sub>/Si por lo que se concluye que los nanohilos crecieron sobre el sustrato.

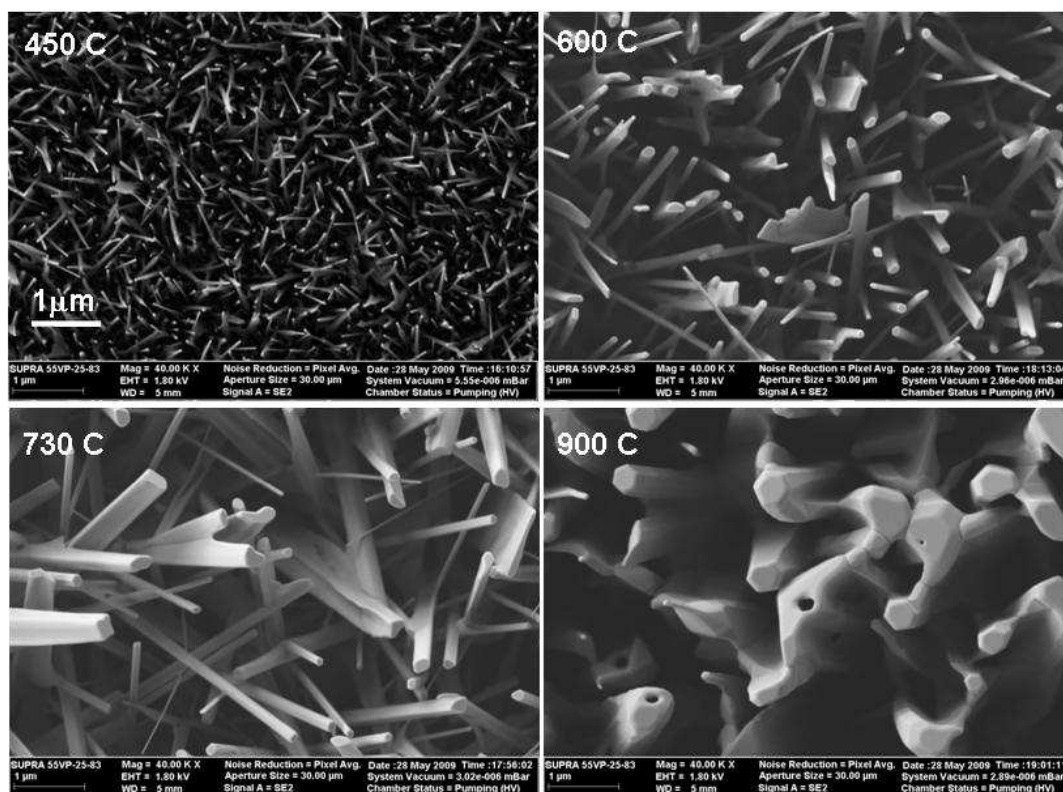


*Figura III-1. a) Muestra de ZnO depositado sobre el sustrato, con contactos fabricados por la técnica de sputtering. b) Muestra con contactos eléctricos hechos.*

#### III.2 Caracterización morfológica y composicional

En las Figuras III-2A y III-2B se pueden ver imágenes SEM de los arreglos de nanohilos de las muestras M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> y M<sub>4</sub>.

En estas imágenes se observa que no hay evidencia de la presencia de partículas metálicas en los extremos superiores de los nanohilos. Por lo tanto el mecanismo de crecimiento no parece haber sido VLS. A medida que la temperatura de crecimiento aumenta, el diámetro promedio de los nanohilos crece desde aproximadamente 60 nm a 600 nm. Esto también contradice el mecanismo VLS ya que en el mismo se espera que el diámetro de los nanohilos sea determinado principalmente por el radio de las nanopartículas de Au, que en este caso son del orden de solamente 5 nm. En cambio aquí se observa un aumento del diámetro con la temperatura.



*Figura III-2A. Imagen SEM de las redes de nanohilos de ZnO. (M<sub>1</sub> a M<sub>4</sub>, de izquierda a derecha). Vista con incidencia perpendicular al sustrato.*

Como también se puede observar en la Figura III-2A, más claramente en la Figura III- 2B, la densidad de nanohilos no varió significativamente, manteniéndose entre 4 y 7 nanohilos por  $\mu\text{m}^2$ . Como consecuencia del aumento de los diámetros a densidad constante, los nanohilos comienzan a unirse cuando su diámetro alcanza valores comparables a la distancia promedio entre sus centros ( $\sim 400$  nm). En algunas ocasiones, se forman una suerte de paredes nanométricas (como se observa en las Figuras 1 y 2, en M<sub>4</sub>) uniendo varios pilares. También crece el largo de los nanohilos con la temperatura. La estimación de las longitudes y de los diámetros promedio de los nanohilos correspondientes a las distintas muestras, se hizo a partir de imágenes SEM tomadas a bajo ángulo, observando los bordes de los sustratos.

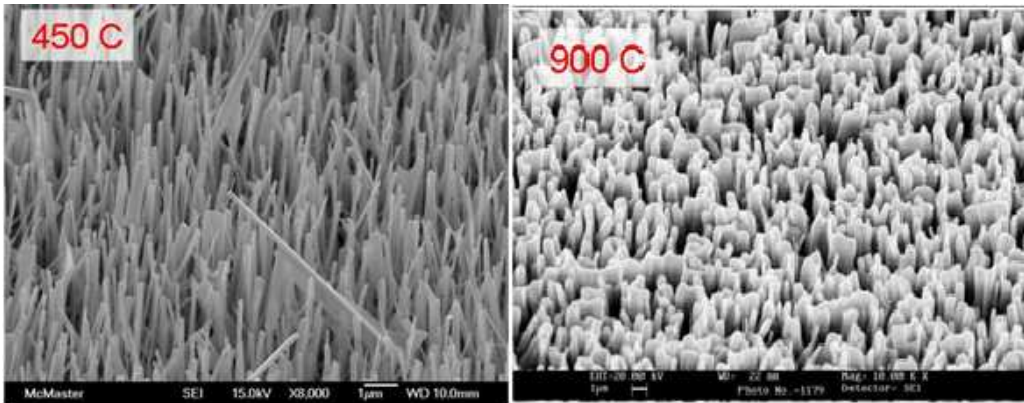


Figura III-2B. Imagen SEM de las redes de nanohilos de ZnO estudiadas en este trabajo, ángulo de 45°.

La Figura III-3 muestra que la relación entre el largo y el diámetro de los nanohilos se mantiene más o menos fija en torno a 40. La variación del tamaño característico de los nanohilos de ZnO en función de  $T_s$  se muestra en la Fig. 3b. A través de este comportamiento de los tamaños, se deduce que la magnitud de la conductancia eléctrica de los arreglos  $M_1$ ,  $M_2$  y posiblemente  $M_3$  está limitada por la conectividad de las nanoestructuras.

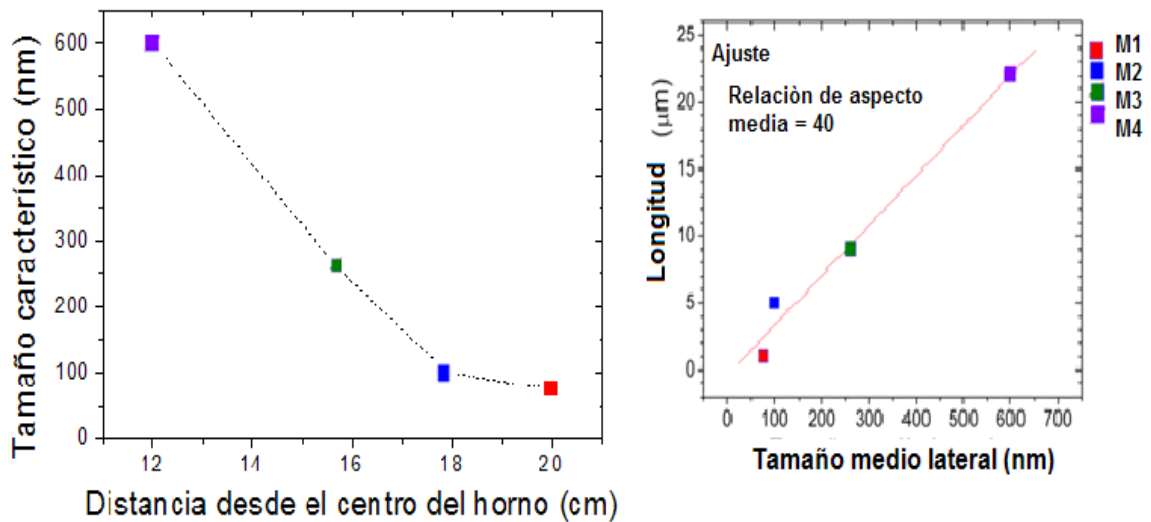
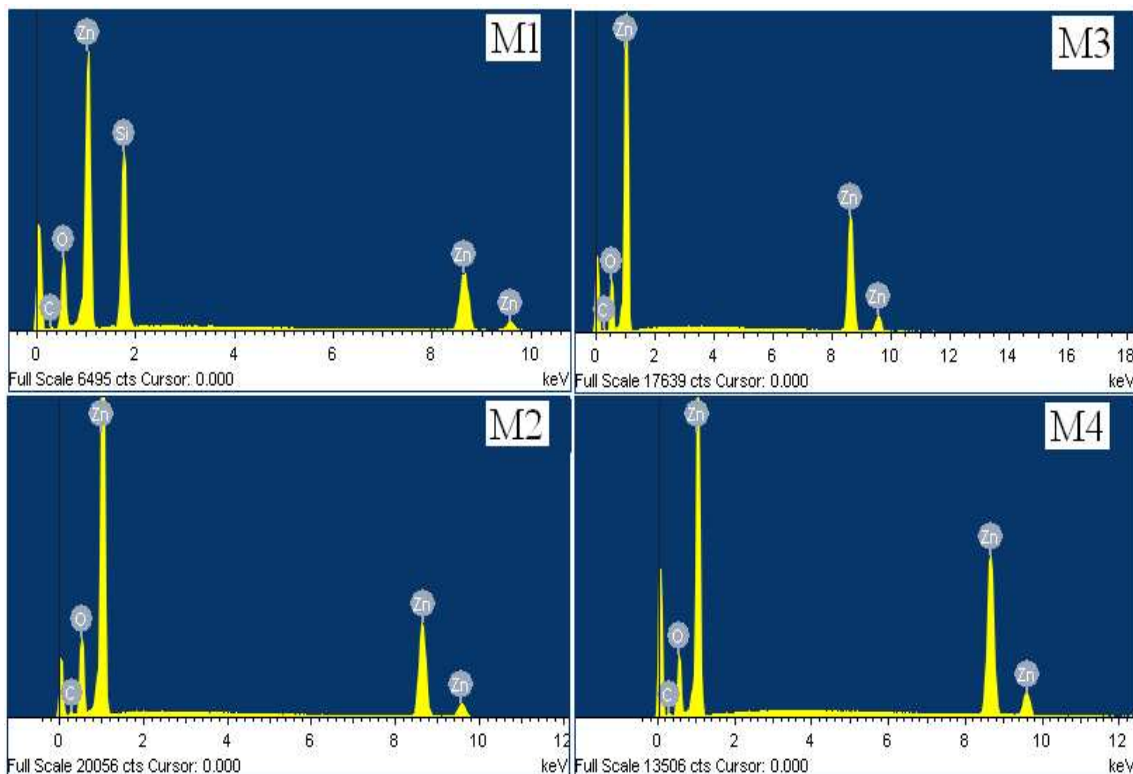


Figura III-3. a) Longitud vs. tamaño medio lateral de los nanohilos de ZnO, b) Tamaño característico de los nanohilos en función de la temperatura.

La composición química de las muestras se pudo estimar a partir de un estudio del espectro de EDX de las muestras:

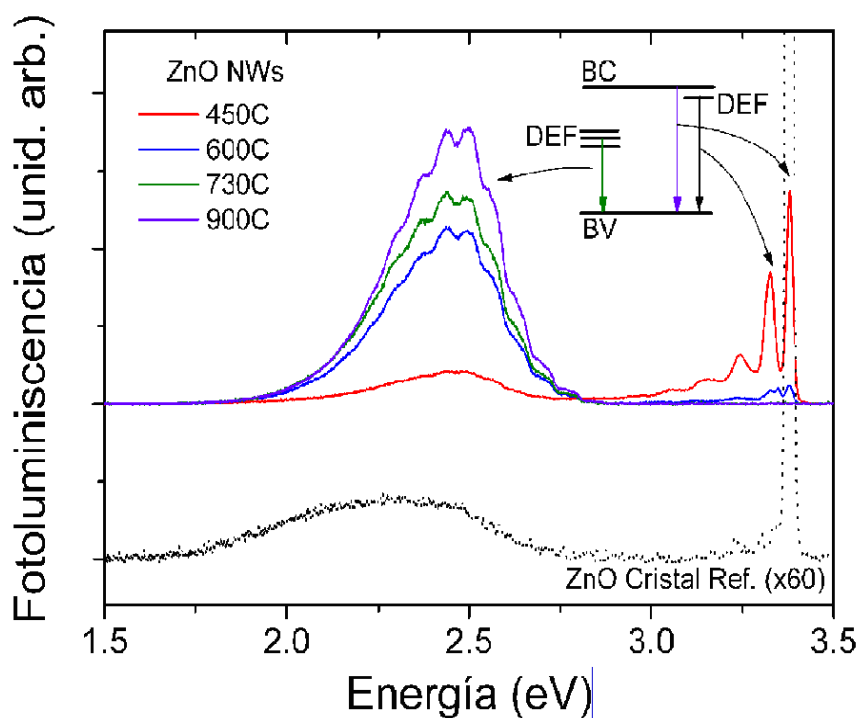


*Figura III-4. Espectros de EDX de las muestras M<sub>1</sub> a M<sub>4</sub>.*

Se observan principalmente Zn y O, demostrando la muy baja cantidad de impurezas, excepto muy poco C que proviene de la reacción carbotérmica. El espectro de la muestra M<sub>1</sub> contiene, además, la señal de Si correspondiente al sustrato de SiO<sub>2</sub>. Este pico no es observado en las otras muestras debido a que la cantidad de ZnO depositado en ellas es mucho mayor que en M<sub>1</sub>. Por lo tanto, los electrones incidentes son absorbidos en el ZnO y no llegan al sustrato.

### III.3 Caracterización óptica

La Figura III-5 muestra los espectros de PL obtenidos. Para  $T_s = 450^\circ\text{C}$ , y en menor escala también para  $600^\circ\text{C}$ , se observan picos estrechos en el UV. En todas las muestras se observa también una banda ancha centrada en la región del verde. El pico de mayor energía en el UV tiene una contribución principal en  $367\text{ nm}$ , que corresponde a una energía de fotón de  $3,38\text{ eV}$ . A medida que la  $T_s$  aumenta, aumenta la intensidad de la banda en el visible y se reduce la intensidad de los picos en el UV.



*Figura III-5. Espectro de PL de las redes de nanohilos de ZnO y cristal de referencia, medidos a una temperatura de 4K.*

### III.4 Caracterización eléctrica

#### III.4.1 Curvas IV

Cuanto a las características I-V, se analizó principalmente la de la muestra  $M_4$ , ya que es la que presenta mayor conductancia eléctrica. Esto se demuestra en la Figura III-6, donde la conductancia de las muestras está en función de la temperatura. Se puede hacer corresponder este aumento de la conductancia con el aumento de la interconectividad de las nanoestructuras (Figura III-7), ya que a mayor temperatura del sustrato, el tamaño y diámetros de los mismos fue aumentando.

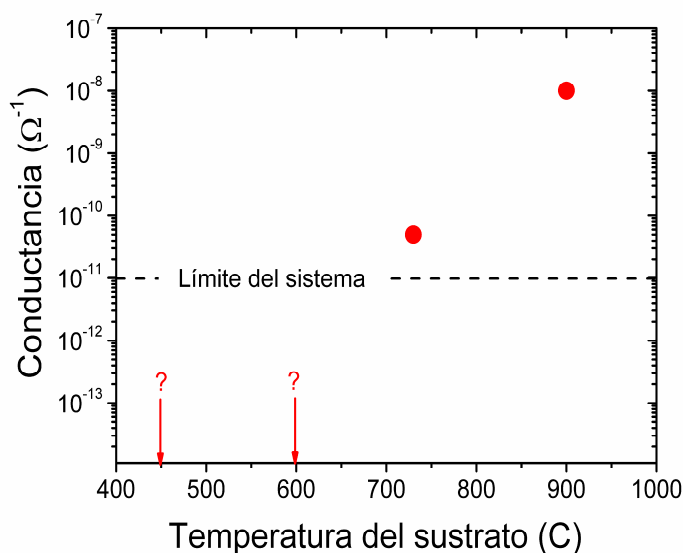


Figura III-6. Conductancia de las muestras crecidas a diferentes temperaturas.

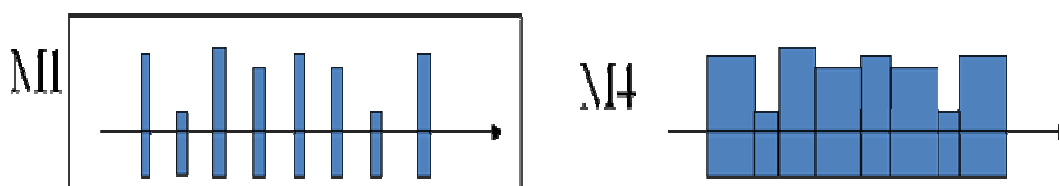


Figura III-7. Variación esquemática de la interconectividad entre los nanohilos dependiendo de la temperatura de crecimiento.

La Figura III-8 muestra dos series de curvas IV de la muestra  $M_4$  a temperatura ambiente. La primera serie (Figura III-8a) corresponde a las mediciones realizadas usando los primeros contactos (ver Sección II-4), de lo que resultaron curvas IV asimétricas en el rango de (-5, 5) V, con diferentes formas

entre una y otra medición. Este tipo de contactos “bloqueantes”, no eran óptimos para continuar con el resto de nuestros estudios eléctricos y fotoeléctricos. Entonces, después de una investigación en la literatura [59], se decidió realizar contactos nuevos en la muestra siguiendo el procedimiento descrito en la sección de “Materiales y Métodos”. Las curvas IV que se obtuvieron resultan óhmicas (rectas) en la región de (-5, 5) V (Figura III-8b).

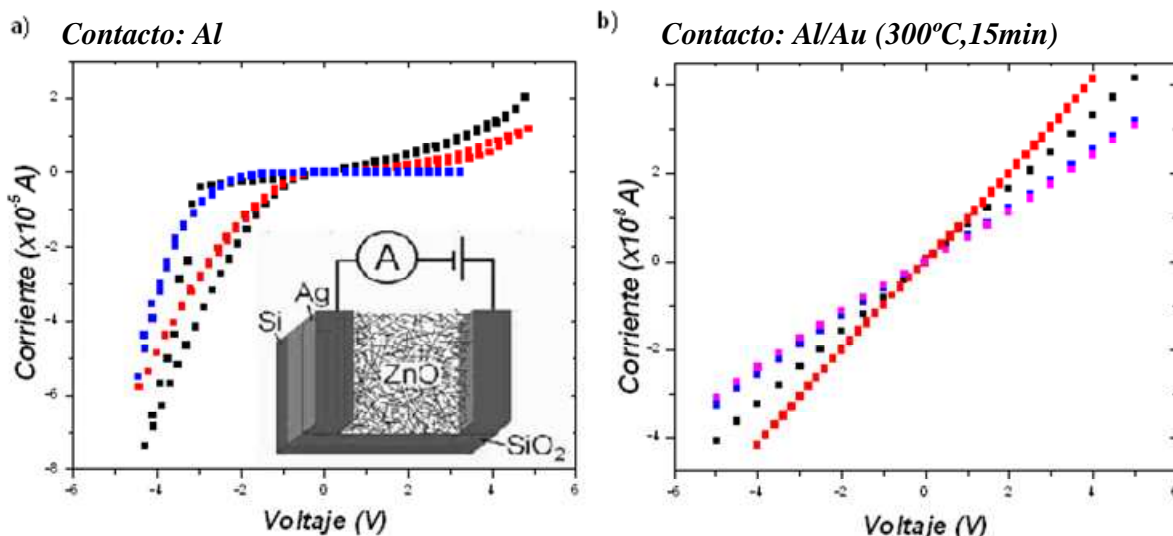


Figura III-8. Curvas IV (300 K)

Se observa una variación de las pendientes de las rectas IV mostradas en la Fig. III-8b, las cuales fueron medidas en días diferentes. Este efecto no fue estudiado en detalle y puede deberse a pequeños efectos de memoria persistente que podrían depender de la historia eléctrica y principalmente óptica de la muestra, pues como se verá más adelante, las muestras presentan fotoconductividad persistente. En los experimentos subsiguientes, se utilizó exclusivamente los contactos óhmicos de Al/Au (300 °C, 15 min).

### III.4.2 Medición de la fotoconductividad

Se comprobó que las muestras M<sub>3</sub> y M<sub>4</sub> presentan efectos de fotoconductividad a temperatura ambiente. Se iluminó la muestra con radiación UV a varias energías y se registró la corriente eléctrica en función del tiempo con y sin radiación UV.

En un experimento corriente de medición de PC, se obtiene como resultado la curva de la Figura III-9. En ella se observa que al principio, con 0V aplicado y en



oscuro, se mide una corriente muy pequeña que es propia del sistema de medición. Luego cuando se le aplica una tensión de 4V (por ejemplo) y se sigue manteniendo en oscuro, la corriente aumenta, mostrando ahora la respuesta de la muestra. Esta corriente se llama “corriente de base”. Luego cuando iluminamos la muestra con radiación UV, manteniendo el mismo valor de tensión, se observa que la corriente aumenta rápidamente, indicándonos la contribución de los electrones excitados por la radiación, la “foto-corriente”. Si la iluminación continuara por más tiempo, se llegaría a un estado de saturación, en donde la corriente ya no aumentaría sino se mantendría constante debido a que la tasa de recombinación de los electrones y huecos se iguala a la tasa de generación de electrones y huecos. Cuando la luz se apaga, se observa una caída de la corriente con una tasa menor que la de subida. Esta parte de la curva está relacionada en principio con la recombinación de los electrones que estaban en la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia.

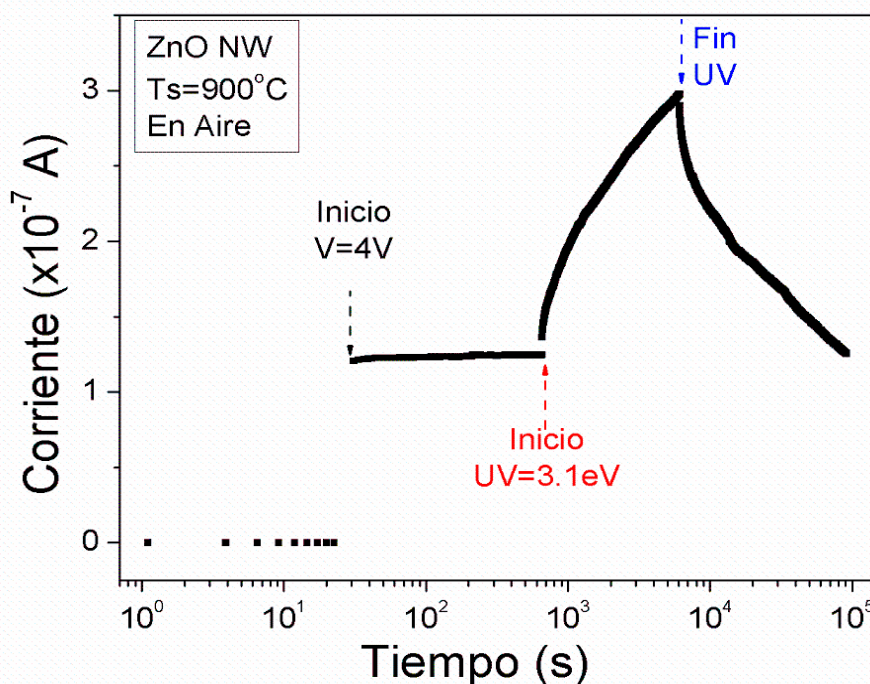


Figura III-9. Fotoconductividad de una red de nanoestructuras de ZnO.

En la Figura III-10, correspondiente a la PC en  $M_4$ , se muestra la corriente generada con fotones de energía de 3.1 eV, la cual es un poco menor que la energía de banda de ZnO a 300 K (3,3 eV), por lo que los fotones son absorbidos débilmente en cada capa de nanohilos, penetrando así hasta la interfaz con el sustrato. Las cuatro curvas en la Figura III-10 corresponden a medidas realizadas en distintos días. Las diferencias entre las curvas azul, rojo y negro, correspondientes a una iluminación de 60 min, podrían deberse a leves

variaciones en la intensidad de la luz, que no fue medida en estos experimentos. La curva violeta corresponde a un tiempo de iluminación menor (30 min) con intensidad comparable a la utilizada en las curvas negra y roja.

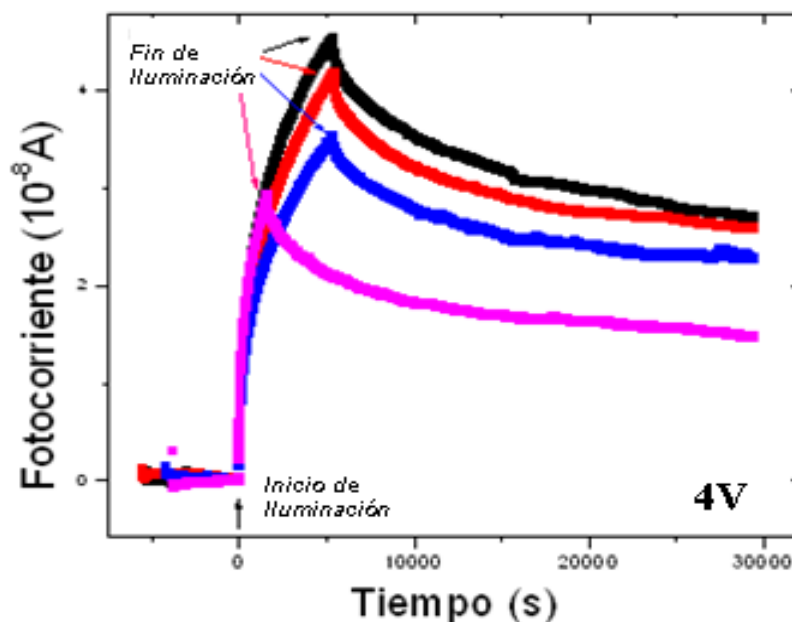


Figura III-10. Fotocorriente, definida como la corriente total menos la corriente en oscuro (voltaje aplicado de 4 V), medida en  $M_4$  en función del tiempo, a 300 K. Se presentan resultados antes y después de interrumpir la iluminación con fotones UV (3,1 eV)

Se deduce que la fotoconductancia de la red, en todos los casos, exhibe un rápido aumento inicial después de comenzar la iluminación, seguido por un aumento muy lento que no alcanza el estado estacionario. Al interrumpir la iluminación, la fotoconductancia posee dos regímenes de decaimiento. El primero es muy rápido (tiempo característico mucho menor que un segundo), y otro muy lento, no exponencial, que tarda muchas horas ( $\approx 24$  h) hasta retornar al valor de conductancia original. Este comportamiento suele observarse en láminas de ZnO y otros óxidos semiconductores [51,52,65], y se suele explicar por la recombinación banda-banda (que ocurre en tiempos muy cortos, del orden de  $10^{-9}$ s), seguido por un proceso de recombinación limitado por la liberación extremadamente lenta de cargas de un estado profundo en la banda prohibida debido a defectos, como el deducido de la PL (Figura III-5).

#### a) Fotoconductividad a diferentes tiempos de iluminación

Luego de realizar las mediciones anteriores, se decide investigar qué sucede con la fotoconductividad de una muestra ( $M_4$ ) si se mantienen las mismas condiciones de vacío, presión, temperatura e iluminación, pero se cambia el tiempo de

iluminación. Los resultados se muestran en la Figura III-11, donde se compara la PC1 medida con un tiempo de iluminación de 90 min con una curva de PC2 con un tiempo de iluminación de 45min. Se ilumina con luz UV, en vacío y a una temperatura de 300K. En la Figura III-12 se comparan solo las caídas de corriente.

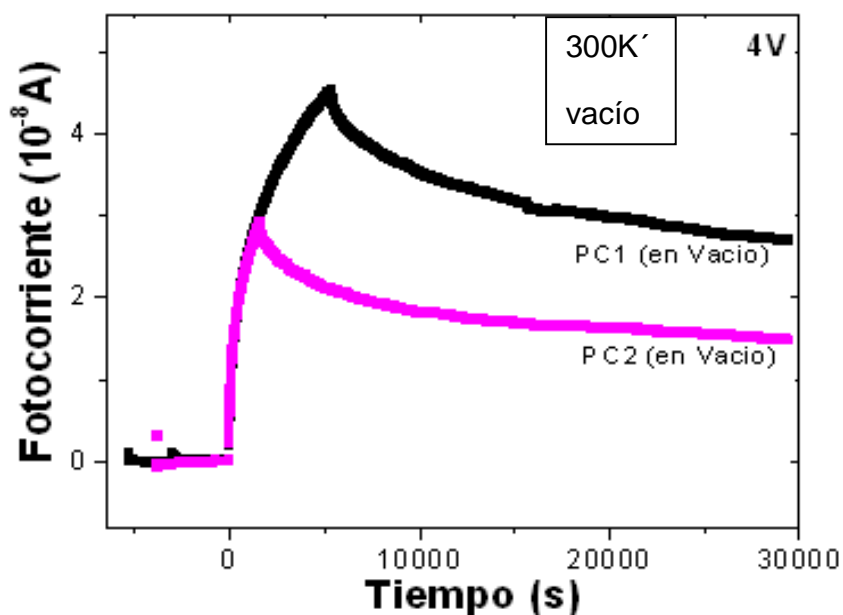


Figura III-11. Fotoconductividad de la muestra M4 a diferentes tiempos de iluminación.

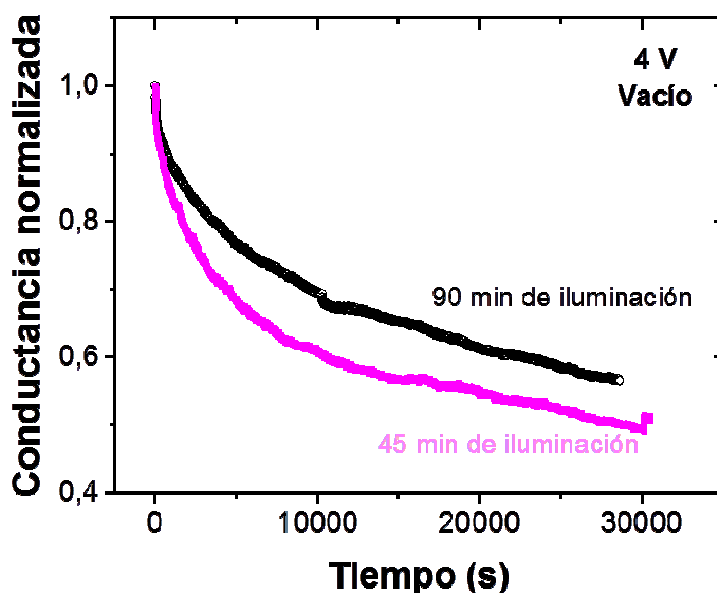


Figura III-12. Comparación de las corrientes en oscuro, después de iluminación con UV.

Se observa que el decaimiento es más lento para mayor tiempo de iluminación.

### b) Fotoconductividad a diferentes atmósferas

Se procede a analizar la fotoconductividad de la muestra  $M_4$  en aire y luego en vacío (aprox. 1mTorr). Se comparan las caídas de la corriente una vez que se apaga la luz UV. Los resultados se muestran a continuación en la Figura III-13:

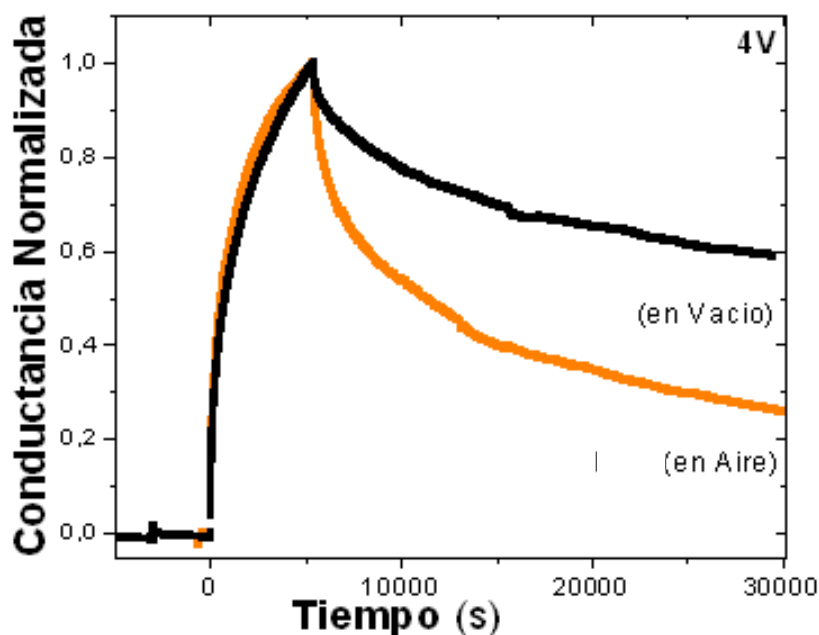


Figura III-13. Comparación de conductancias normalizadas en función del tiempo de la muestra  $M_4$  en vacío y en aire.

Se observa que en aire, la fotocorriente tiene tiempos característicos de crecimiento y decaimiento menores que en vacío.

### III.4.3 Medición de la resistencia en función de la temperatura

Se realizó una medición de la variación de la resistencia de la muestra  $M_4$  en función de la temperatura, cuando la muestra se mantiene en oscuro o iluminada en estado de fotoconductividad estacionaria, y aplicando una tensión constante de 4 V. Se trabajó en un rango de temperatura de (295 - 150) K y se obtuvo la gráfica mostrada en la Figura III-14. Se puede observar un comportamiento térmicamente activado tipo Arrhenius para altas temperaturas en la muestra sin iluminar, y lo mismo ocurre, en un rango mayor de temperaturas, en

la muestra iluminada. Las energías de activación son 0,236 eV y 0,137 eV, respectivamente.

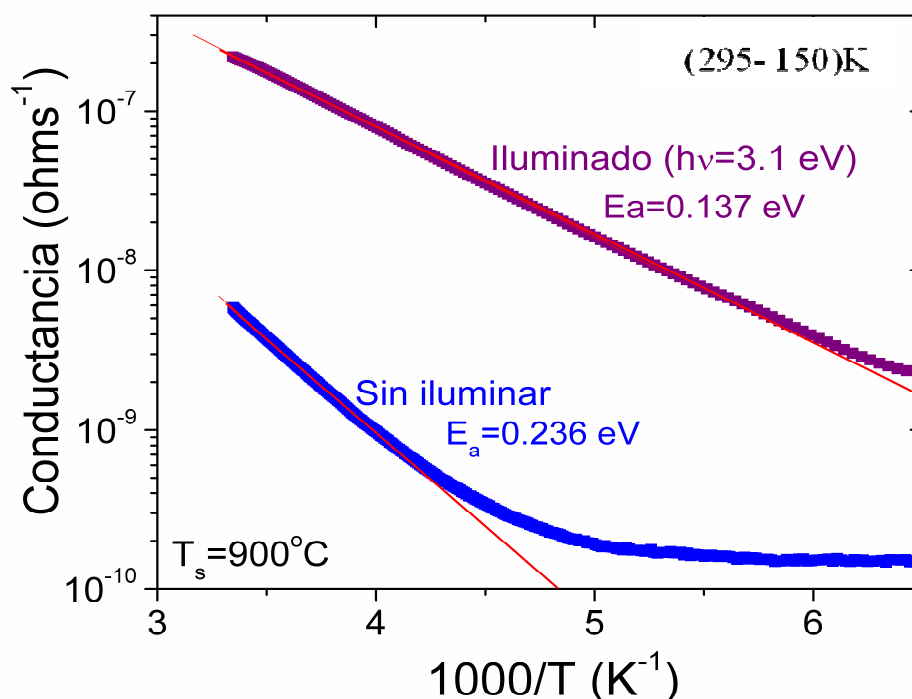


Figura III-14. Conductancia (en escala logarítmica) de  $M_4$  en función de la temperatura recíproca. La muestra iluminada corresponde al estado estacionario obtenido después de 16hs de iluminación.

#### III.4.4 Medición de la impedancia

Las mediciones de espectroscopia de impedancia se hicieron en la muestra  $M_4$ . Los valores, tal cual aparecen en el display del instrumento, de la impedancia  $Z$  y del ángulo de fase  $\theta$ , medidos para cada frecuencia, se muestran en la Figura III-15 y Figura III-16, respectivamente. Las mediciones fueron realizadas en condiciones de oscuridad e iluminación de la muestra.

De ambas curvas se puede observar claramente que en el rango de frecuencias comprendido entre 10 Hz y 20 kHz, el sistema experimental no mide cambios significativos ni en la impedancia ni en el ángulo de fase, ya que el valor elevado de la impedancia de la muestra está en el límite de sensibilidad del analizador. Recién a partir de los 20kHz se miden cambios notorios al variar la frecuencia, por lo tanto la mayoría de nuestros análisis se harán a partir de este valor de frecuencia.

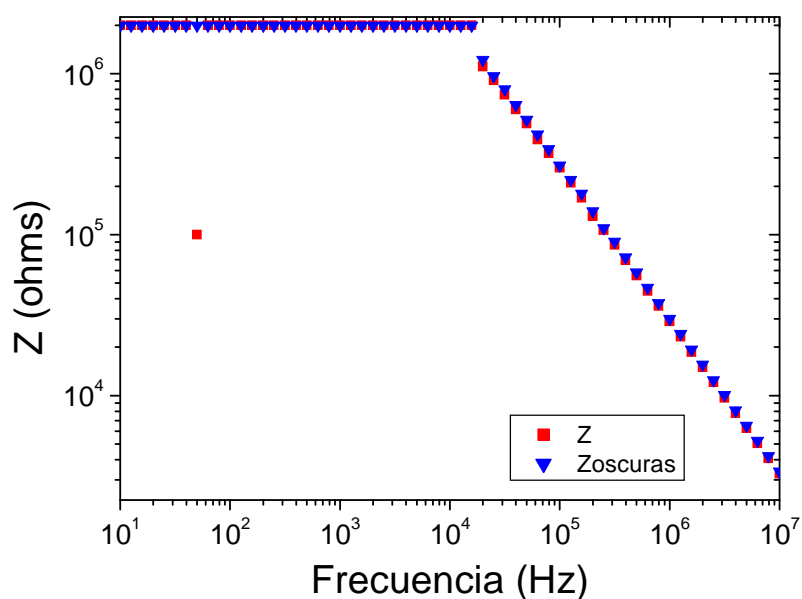


Figura III-15. Medición de la impedancia  $Z$  de  $M_4$  en función de la frecuencia.

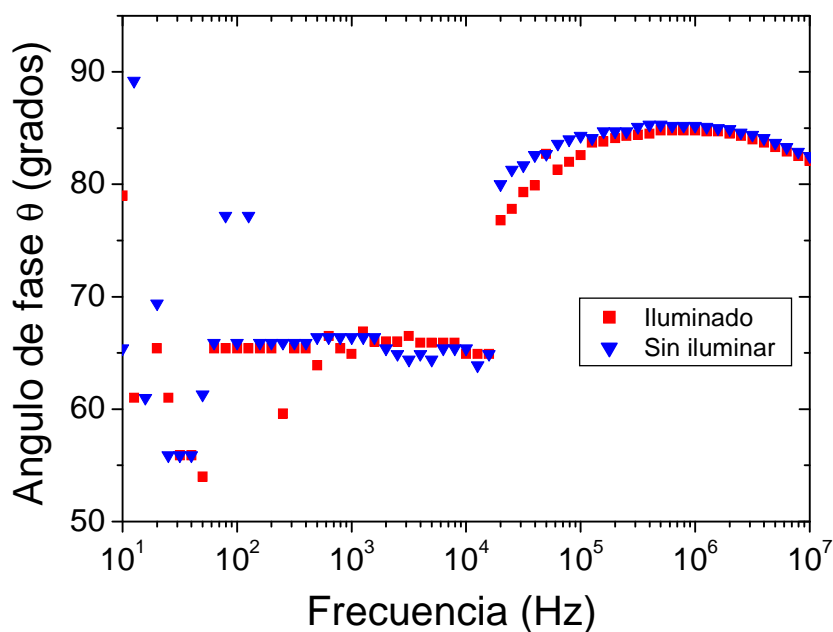


Figura III-16. Medición del ángulo de fase  $\theta$  en función de la frecuencia, iluminando y sin iluminar la muestra  $M_4$ .

La gráfica del módulo de la impedancia (figura III-15) muestra que a bajas frecuencias el valor de  $Z$  no cambia hasta que la frecuencia supera los 20 kHz, frecuencia a partir de la cual la impedancia empieza a disminuir, según la relación:  $Z \propto f^{-0,99}$ . La disminución de  $Z$  con  $f$ , equivale a un incremento de la conductividad de la muestra con  $f$ . Por otro lado, no se ven cambios significativos al medir iluminando y sin iluminar la muestra.

La figura III-16 muestra la variación del ángulo de fase con la frecuencia. Recordemos que la parte capacitiva de la respuesta (reactancia) hace que la corriente se encuentre desfasada con respecto al voltaje aplicado. El ángulo  $\theta$  (definido como  $\text{arc tan } Z''/Z' \equiv \text{arc tan } X/R$ ). Para frecuencias  $f < 20$  kHz. Cuando aumenta la frecuencia ( $f > 20$  kHz), se observa un incremento del ángulo de fase, ya que la corriente penetra las capacidades internas de la muestra (que resulta de cargas espaciales en las interfaces) produciendo un incremento de la reactancia y una disminución de la impedancia (aumento de la conductividad). El efecto de las capacitancias llega a su pico máximo con el máximo valor del ángulo de fase para  $f = 500$  kHz. Luego, a medida que la frecuencia continúa aumentando el efecto condensador se reduce, el ángulo de fase también comienza a disminuir, como se observa claramente en la figura a partir de  $f > 500$  kHz.

Se observa en la figura III-16 que el ángulo de fase muestra una pequeña variación al medir la muestra iluminándola y sin iluminar. Esta variación implica que la reactancia en oscuro es levemente mayor que al iluminar la muestra o lo que es lo mismo, la capacitancia de la muestra iluminada es mayor que la medida a oscuras.

Como ya vimos en el Capítulo II, una de las formas de estudiar la variación de la impedancia compleja en función de la frecuencia aplicada es con la ayuda de los diagramas de Nyquist, graficando la parte imaginaria  $Z''$  de la impedancia (eje de ordenadas) en función de la parte real  $Z'$  de la misma (eje de abcisas), para las diferentes frecuencias. Para esto se graficó  $Z''$  vs  $Z'$ , tal como se muestra en la Figura III-17 y a partir de su forma se postula un circuito equivalente que sea consistente con el sistema en estudio.

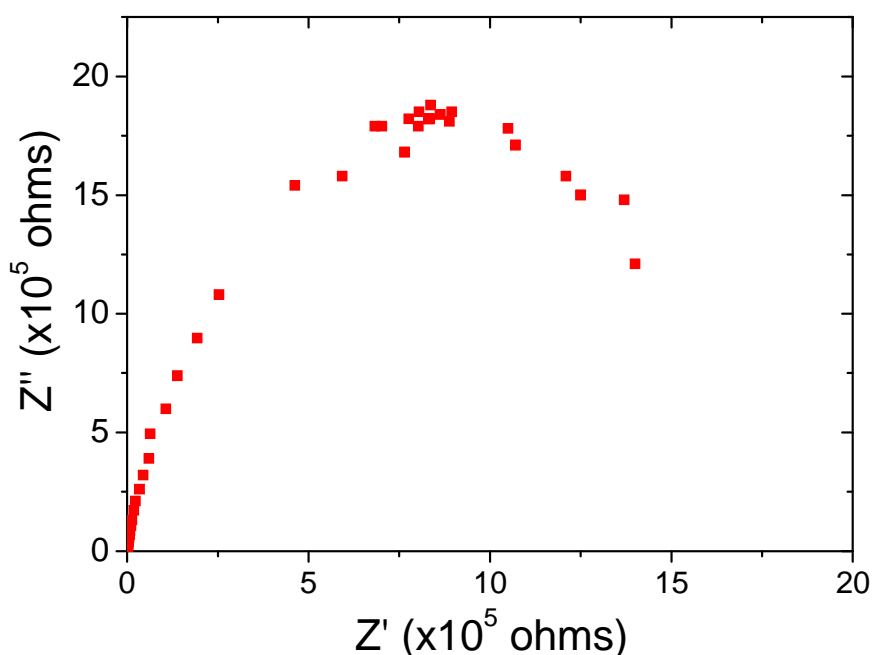


Figura III-17. Parte imaginaria de la impedancia  $Z''$  en función de la parte real de la impedancia  $Z'$ , correspondiente a la muestra M4 iluminada.

Se ve claramente en la figura III-17 que la relación entre  $Z'$  vs  $Z''$  no es una relación lineal sino que podría considerarse semejante a una parte de un semicírculo que se puede asociar, según se vio en el Capítulo II (Figura II-10 c), a una función empírica al que le corresponde en primera aproximación un circuito equivalente formado por una conductancia y una capacitancia en paralelo

#### Determinación de la fotoconductancia en función de la frecuencia

Sea  $dG$  la diferencia entre la conductancia bajo iluminación y la conductancia en oscuro. Vale decir,  $dG$  se interpreta como la fotoconductancia AC de la muestra, pues indica el cambio de la amplitud de la corriente AC cuando la muestra se ilumina con respecto a la amplitud de la corriente medida en oscuro.

Se calcula  $dG$  con los datos del circuito en paralelo ( $dG_p$ ) y luego se grafica en función de la frecuencia, obteniéndose:



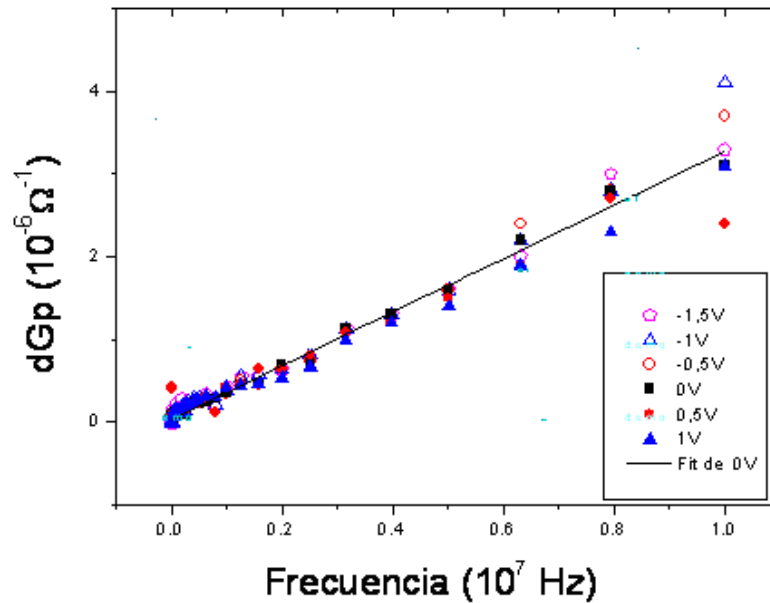


Figura III-18. Fotoconductividad en paralelo de  $M_4$  en función de la frecuencia.

En la Figura III-18 se demuestra que  $dG_p$  es siempre positiva, en consistencia con lo esperado y con los resultados de la fotoconductividad DC (Figura III-13),

### Análisis de la capacitancia y conductancia en función de la frecuencia

Se analiza la variación de la capacitancia en paralelo,  $C_p$ , y la conductancia en paralelo,  $G_p$ , en función de la frecuencia. Vemos que la capacidad disminuye con la frecuencia y aumenta con la iluminación, mientras que la conductancia aumenta con una función de potencia con la frecuencia (exponentes 0.66 para baja frecuencia y 1.1 para las altas) y presenta sensibilidad a la iluminación principalmente en la región de bajas frecuencias. Por otro lado, tanto  $C_p$  como  $G_p$  son prácticamente independientes de la tensión DC aplicada.

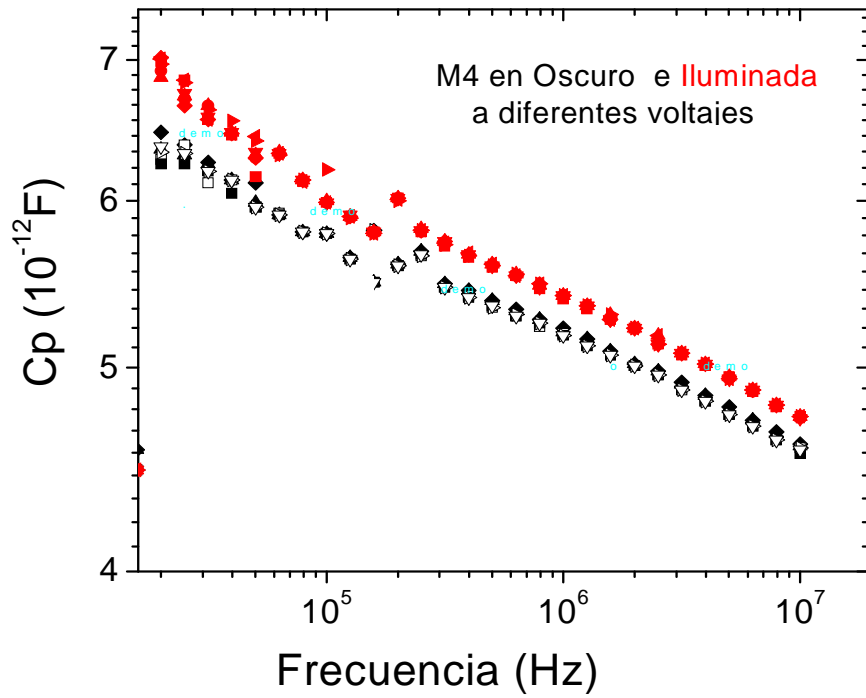


Figura III-19. Capacitancia en paralelo de M4 en función de la frecuencia.

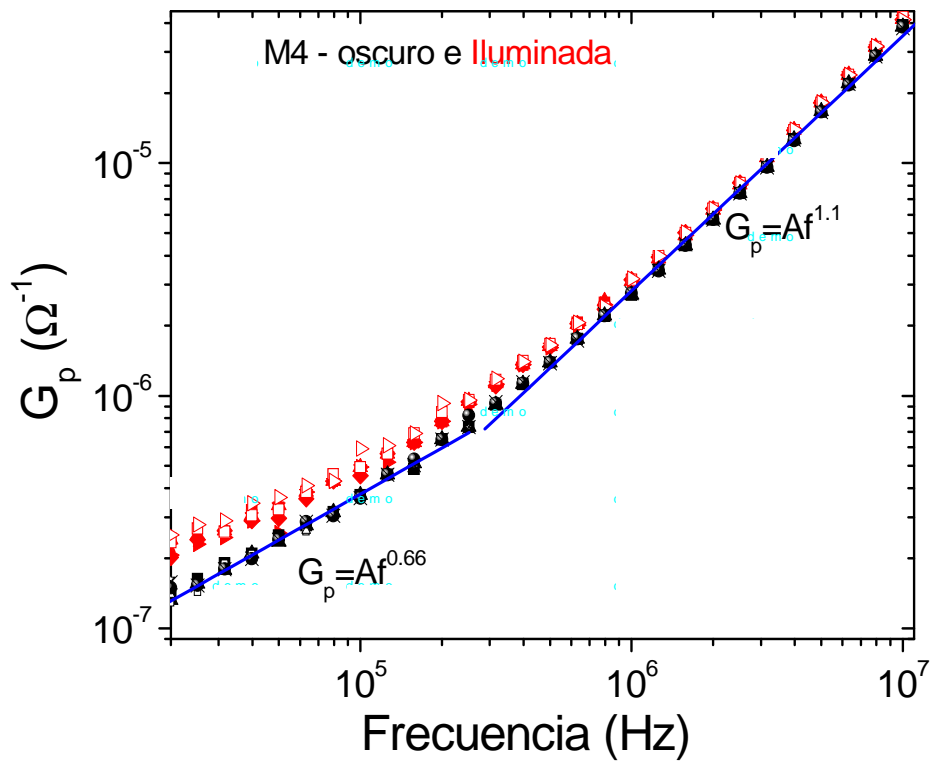


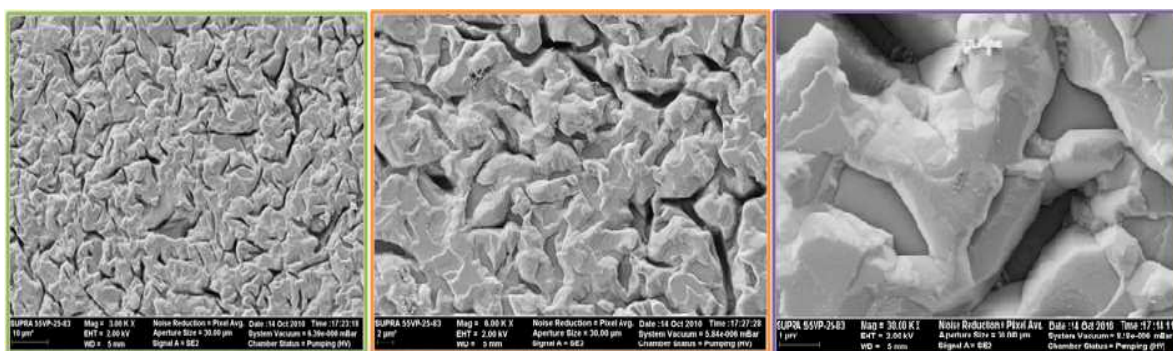
Figura III-20. Conductancia en paralelo de M4 en función de la frecuencia.

### *III.4.5 Aplicación tecnológica: Celdas solares de nanohilos de ZnO con complejo de Ru como sensibilizador*

Una vez fabricada la muestra M5, se procede a su análisis morfológico mediante imágenes SEM, y a su caracterización eléctrica y optoeléctrica, mediante la obtención de las curvas IV, reflectancia y fotoconductancia.

#### Análisis morfológico: SEM

Se procedió a la observación de la muestra M5 mediante microscopía electrónica de barrido. Las imágenes SEM se muestran en la Figura III-21.



*Figura III-21. Imágenes SEM de M5 con el complejo de Ru. Se incrementa el aumento de izquierda a derecha.*

En las mismas se observa que la superficie de la muestra de nanohilos de ZnO (ver imagen correspondiente a la muestra M3 en la Fig. III-2a) fue recubierta por el complejo de Ru, siguiendo en algunas zonas la forma irregular de la nanoestructura.

#### Caracterización óptica

Se realizó una medida de reflectancia en la muestra M<sub>5</sub> en el laboratorio del Departamento de Luminotecnia de la Universidad Nacional de Tucumán. Los resultados se muestran en la Figura III-22, en donde se compara la reflectancia de la muestra M5 con la muestra de nanohilos de ZnO M<sub>3</sub> sin complejo de Ru. Se observa que la reflectancia presenta un mínimo en una longitud de onda de 463nm, indicándonos que en esa longitud de onda existe una mayor absorbancia mientras que eso no sucedía en los nanohilos sin Ru.

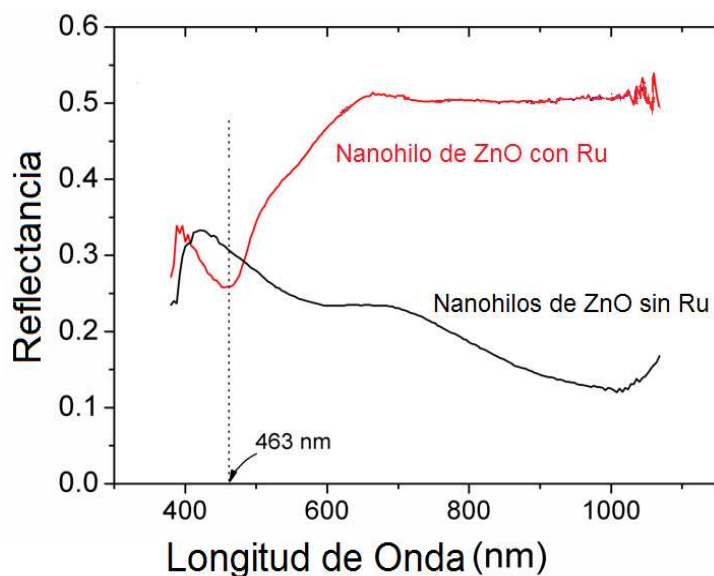


Figura III-22. Reflectancia de M5 en función de la longitud de onda.

#### Curvas IV

Se realizaron dos contactos eléctricos coplanares en la muestra M5, usando sputtering de Al/Au sin tratamiento térmico, y se conectaron los hilos de Cu con pintura de Ag. El tratamiento térmico fue evitado como precaución para evitar posibles cambios en el complejo. Luego se realizó la medición de la variación de la corriente en función de la tensión en la muestra M<sub>5</sub> antes y después de ser iluminada aplicando una tensión de 100V. Se observa, en la Figura III-23, que la curva IV después de iluminar presenta una conductancia mayor que la curva IV antes de iluminar. Como mencionado en la Sección I-3, este efecto (aumento de la conductancia en oscuro con la iluminación) es comúnmente observado en ZnO.

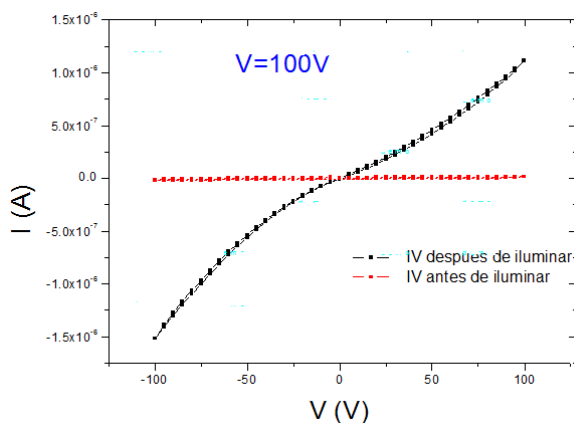


Figura III-23. Curva IV de M<sub>5</sub> antes y después de la iluminación.

### Fotoconductancia a diferentes longitudes de onda

Se iluminó la muestra  $M_5$  con una radiación cuya longitud de onda fue variando entre (225- 700) nm. La iluminación en cada valor de longitud de onda fue durante 1 minuto. La respuesta fue comparada con la fotocorriente del arreglo de nanohilos M3 a diferentes longitudes de onda, que se muestra en la Fig. III-24. Se observa un aumento significativo de la fotocorriente en la región del visible.

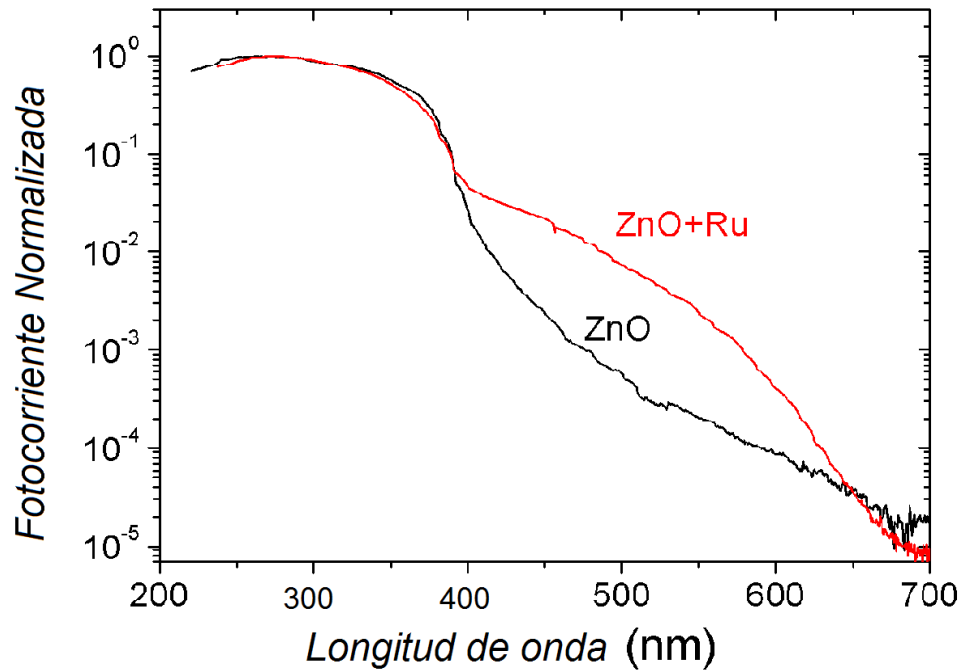


Figura III-24. Fotocorriente de  $M_5$  en función de la longitud de onda.

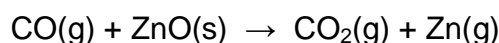
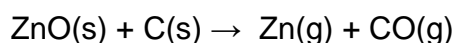
# Capítulo IV

## Discusión

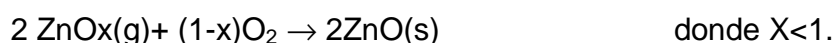
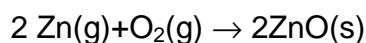
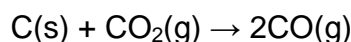
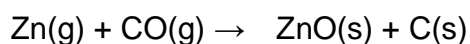
## IV. DISCUSIÓN

### IV.1 Crecimiento y morfología de los nanohilos

De la fabricación de las muestras, se deduce que los nanohilos de ZnO debieron nuclearse en las nanopartículas de Au o en la aleación eutéctica Au/Zn, pues sobre sustratos sin Au se observa muy poca deposición. Al aumentar la temperatura de la fuente por arriba de los 900°C, el ZnO es reducido por el grafito y el CO(g), de acuerdo a la reacción carbotérmica descrita en la Sección II- 1.1 [5]:



Los productos gaseosos producidos por las reacciones (1) y (2) son condensados en las islas de Au donde, subsecuentemente, las siguientes reacciones (3) son probablemente catalizadas, llevando a la formación de ZnO:



Al observar las muestras obtenidas mediante SEM, se apreció que en las puntas de los nanohilos de ZnO no se tiene Au, en contradicción a lo esperado, según la literatura, en muestras fabricadas a partir del mecanismo VLS. Se puede decir entonces que los nanohilos no crecieron por dicho mecanismo. En realidad, lo que puede estar sucediendo, es que las islas nanométricas de Au depositadas en el sustrato sirvieron de catalizadores para el crecimiento de las nanoestructuras de ZnO por sobre ellas. Es posible que las temperaturas del sustrato no fueron lo suficientemente altas como para fundir a las nanoislas de Au, y que los sitios activos sobre la superficie curva del Au sólido hayan actuado como centros de nucleación preferenciales de ZnO. De esta manera, es de esperarse que durante el crecimiento las islas de Au se mantienen en la base de las nanoestructuras.

La morfología de estos arreglos de nanohilos mostrada en la Fig. III-1 difiere significativamente de las redes aleatorias de nanohilos de ZnO estudiadas anteriormente [68]. Las redes aleatorias fueron obtenidas en condiciones de presión y composición de gases diferentes (por ejemplo, sin la inclusión de O<sub>2</sub>).

Por lo tanto, esas redes son más deficientes en O [5]. Consecuentemente, deducimos que la inclusión del O<sub>2</sub> induce un crecimiento más ordenado de nanohilos con superficies lisas, indicando alta cristalinidad. Esto tal vez pueda ser explicado por la eliminación de vacancias o multivacancias de oxígeno al proveer una nueva fuente de oxígeno, facilitando la formación más ordenada del ZnO.

Los arreglos de nanohilos obtenidos aquí son parcialmente orientados perpendicularmente al sustrato (Fig. III-2). A medida que la temperatura de crecimiento va creciendo, las nanoestructuras en las muestras van aumentando de tamaño, y la distancia entre las superficies de los nanohilos disminuye, interconectándose cada vez más hasta formar, en algunos sectores, nanocercas de varios micrómetros de largo. La interconexión de los nanohilos ocurre porque, como se puede apreciar en las Figuras III-1 y III-2, la densidad de los nanohilos es aproximadamente la misma para todas las muestras. Esto se debe a que aparentemente en realidad esta densidad no depende de la temperatura sino que depende de la densidad de nanoislas de Au en la superficie del sustrato, la cual es la misma en todos los sustratos usados para las cuatro muestras.

## IV.2 Fotoluminiscencia

En los espectros de PL de las muestras (Fig. III-4), se observa el aumento de la intensidad de la banda en verde en relación a la de los picos de UV con el incremento de la T<sub>s</sub> lo cual indica que el número de los estados profundos aumenta con la temperatura y pasan a dominar los procesos de recombinación radiativa. Una de las posibilidades es que se promueva térmicamente la difusión de átomos de O en ZnO, la pérdida de O<sub>2</sub> cerca de las superficies, con la formación de vacancias de O ó intersticios de Zn.

El pico de mayor energía en el UV tiene una contribución principal en 367 nm, que corresponde a una energía de fotón de 3,38 eV. Esta energía es muy cercana a la energía de banda prohibida de ZnO, indicando que este pico resulta de la recombinación de un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia (ver inserto de la Figura III-5). Los picos a más baja energía en el UV son posiblemente debido a estados de defectos rasos, mientras que el pico ancho (en ~500nm, 2.5eV) ha sido atribuido a la recombinación de electrones atrapados en estados profundos dentro de la banda prohibida con huecos de la banda de valencia. Los estados dentro de la banda prohibida han sido frecuentemente observados en ZnO (incluso en un monocristal de referencia, ver Figura III-4 inferior) y atribuidos a defectos como vacancias de oxígeno o intersticios de Zn u otros complejos [6,67].



La PL de M1 y M2 presenta picos más estrechos en el UV que las muestras de nanohilos orientados al azar de la Ref. [68], indicando un mayor orden cristalino, en consistencia con los cristales más lisos observados en las imágenes SEM.

### IV.3 Conductancia DC a temperatura ambiente

Se pudo relacionar el grado de conductividad de las muestras con la interconectividad de los nanohilos (Figura III-6). Sin embargo, cabe aclarar que existe la posibilidad de que la conductividad eléctrica se lleve a cabo también a través de una capa de ZnO que se ubica entre los nanohilos, en cercanías y en paralelo al sustrato. Sería bueno poder demostrar la existencia o no de esta capa intermedia de ZnO dentro de las nanoestructuras (ver Figura IV-1), y así verificar si la conducción se hace entre los nanohilos interconectados, a través de esta lámina o ambos.

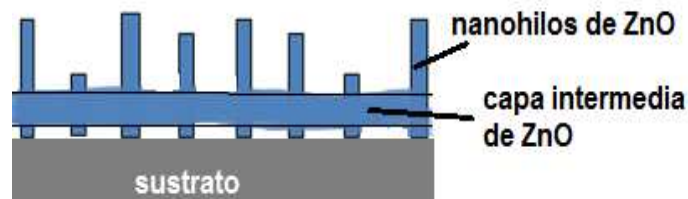


Figura IV-1. Muestra de nanohilos de ZnO con la presencia de una capa intermedia de ZnO.

El aumento de la conductancia al pasar de M<sub>3</sub> a M<sub>4</sub> también podría deberse al aumento de la densidad de estados donadores en ZnO relacionada con el aumento de la deficiencia en oxígeno que se deduce del aumento de la banda PL en el verde. Lamentablemente, no hemos podido medir la dependencia con la temperatura de la conductancia en M<sub>3</sub> para confirmar esta hipótesis, pues su valor está muy cerca del límite de nuestro sistema de medición.

### IV.4 Fotoconductancia y fotoconductividad persistente

La fotoconductancia de M<sub>4</sub> (Fig. III-9) muestra un comportamiento similar al de las redes aleatorias de ZnO [68], es decir, fotoconductividad persistente. Hay varios modelos propuestos en la literatura para explicar este comportamiento. El primero (Modelo 1) considera que la persistencia de la PC resulta de la existencia de trampas profundas de huecos. Así, los electrones dominan la fotoconductancia y no pueden recombinar hasta que los huecos no sean liberados hacia la banda de valencia. Como los tiempos de reemisión típicos de estas trampas profundas es

del orden de horas, entonces la corriente se mantiene alta durante horas después de haberse apagado la fuente de luz. Este modelo no es específico de los materiales nanoestructurados, ya que no incluye efectos superficiales, de interfaz o confinamiento, y ha sido aplicado a diferentes materiales de gap grande [52].

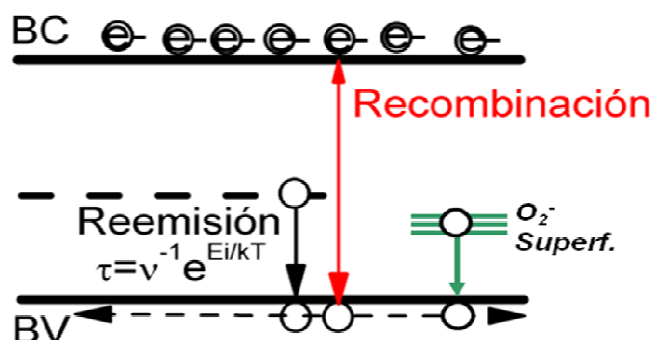


Figura IV-2. Modelo 1: trampas de huecos con tiempos de reemisión del orden de horas resultan de energías del orden de 1 eV típicas en semiconductores de banda ancha. Se muestran además trampas hipotéticas menos profundas debidas a moléculas de O<sub>2</sub> adsorbida en la superficie.

Otro modelo (Modelo 2, [70]) propone la existencia de barreras de potencial en las interfaces entre nanocristales, las cuales separan espacialmente a los portadores, demorando la recombinación. Al decaer la densidad de fotoportadores por los eventos de recombinación, las barreras de potencial se vuelven gradualmente más pronunciadas, aumentando más la separación entre los electrones y huecos, lo que lleva al aumento de su tiempo de vida, que ocurre linealmente en el tiempo.

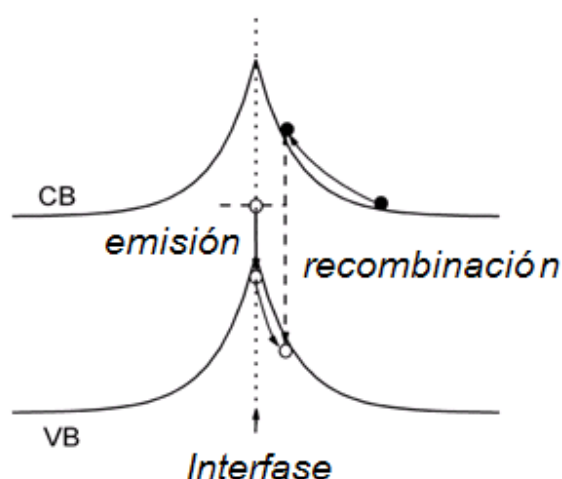
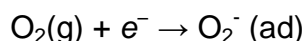


Figura IV-3. Modelo 2: Cargas atrapadas en la interfaces producen barreras y doblamiento de bandas, llevando a la separación de electrones y huecos y al aumento del tiempo de vida de

*recombinación. Los estados profundos marcan el orden de tiempos de decaimiento y las barreras dependen del tiempo a través de la densidad de fotoportadores [70].*

Otro modelo (Modelo 3, [71]), desarrollado exclusivamente para nanoestructuras únicas (es decir, donde hay superficies pero no hay interfaces inter-grano) supone que existen efectos de adsorción y desorción de moléculas atmosféricas, en particular O<sub>2</sub>, en sitios superficiales favorables del ZnO. Estas moléculas alteran la carga superficial y, a través de ella, el espesor de la capa de depleción. Se sabe por experimentos y cálculos teóricos que las vacancias de oxígeno generan estados profundos en el gap y que, además, tienden a concentrarse en las superficies, especialmente en el caso de nanoestructuras. Cuando una molécula de O<sub>2</sub> es adsorbida en la superficie de ZnO, un electrón de la B.C. es capturado, de acuerdo a:

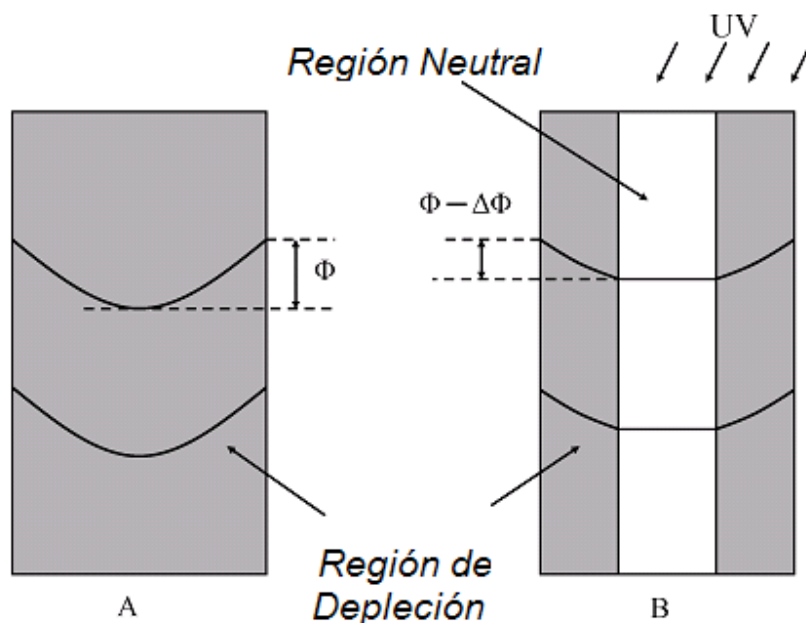


donde O<sub>2</sub>(g) y O<sub>2</sub><sup>-</sup>(ad) indican el oxígeno en estado libre y el adsorbido, respectivamente. El proceso reverso, desorción de oxígeno desde la superficie, requiere un hueco fotogenerado:



La captura de electrones carga negativamente la superficie, creando una capa de depleción del orden de 100 nm en la superficie. De acuerdo a este modelo, es la disminución o desaparición de ésta capa de depleción bajo iluminación UV la que subyace la fotoconductividad de los nanohilos de ZnO.

En la Figura IV-4 se muestra un esquema ilustrativo del perfil la capa de depleción en nanohilos de ZnO en la oscuridad y bajo iluminación. Se observa que bajo oscuridad, se asume que el nanohilo está enteramente agotado en la oscuridad.



*Figura IV-4. Modelo 3: Esquema de la región de depleción en la oscuridad (A) y bajo iluminación UV (B). Los huecos fotogenerados acumulados en la superficie de los nanohilos, neutralizan parcialmente la carga negativa de las especies de oxígeno adsorbidas, lo que reduce el potencial superficial permitiendo una reducción del ancho de de la capa de depleción e incrementando la PC [71].*

Una vez que la luz UV se enciende, las moléculas de oxígeno son desorbidas por la captura de los huecos fotoexcitados. Consecuentemente, el potencial  $\Phi$  de la superficie y el correspondiente ancho de la capa de depleción son reducidos, hasta que el estado estacionario se alcanza. Los cambios en el potencial superficial y la correspondiente capa de depleción están determinados por la inter-relación entre las tasas de adsorción y de desorción del oxígeno, la cual es función de la intensidad de la iluminación UV.

Cuando la iluminación se corta, moléculas de oxígeno son nuevamente adsorbidas. Estas atrapan electrones, gradualmente doblando las bandas, elevando la barrera de potencial superficial y el campo interno. Esto reduce la captura de electrones en la superficie, con lo que se reduce la adsorción de oxígeno y se promueve la separación espacial de los electrones y los huecos fotogenerados, y así crece su tiempo de vida de recombinación. Este ciclo autoalimentado explica cualitativamente la persistencia y el decaimiento no exponencial de la PC [71].

Examinando los datos experimentales vemos que la curva del decaimiento temporal de la PC muestra una dependencia con el tiempo de iluminación (Fig. III-10, III-11, III-12). Para tiempos mayores de iluminación el tiempo de decaimiento

también es mayor. Esta dependencia no puede ser fácilmente explicada por el Modelo 1 dado que el tiempo de decaimiento se determina por las trampas de huecos. Suponiendo que haya una distribución (banda) de las mismas, se esperaría que, al aumentar el tiempo de iluminación, vayan siendo gradualmente llenadas desde las más profundas a las más rasas. Esto llevaría a un decaimiento más rápido para mayor tiempo de iluminación, o sea un comportamiento opuesto al observado.

El modelo 2 tampoco explica el resultado experimental porque el aumento de la fotocorriente con el tiempo de iluminación implicaría un aumento en la densidad de fotoportadores y una disminución de las barreras, con la consecuente disminución del tiempo de vida de recombinación.

Tampoco el modelo 3, al menos en su versión más simple, es capaz de explicar el resultado experimental. Esto es porque al aumentar el tiempo de iluminación las tasas de desorción y de adsorción de  $O_2$  no cambian, pero sí cambia el número de moléculas adsorbidas en la superficie, que pasa a ser menor para mayor tiempo de iluminación. Esto tendría que resultar en barreras más bajas y por lo tanto en tiempos de vida de recombinación más cortos.

En realidad, notamos que no es posible explicar el aumento de tiempo de decaimiento de la PC con el aumento del tiempo de iluminación suponiendo un único proceso de recombinación, como en los tres modelos mencionados. El avance hacia un estado estacionario con el correr del tiempo implica que el tiempo de vida de recombinación va haciéndose más corto, es decir, que la tasa de recombinación aumenta. Nuestro resultado experimental indica lo contrario. Es por esto que deducimos que para explicarlo necesitamos suponer que con el avance del tiempo de iluminación, aparece un nuevo mecanismo que alarga aun más el tiempo de vida de recombinación. Esto explicaría por qué se necesitan tantas horas de iluminación para llegar a una situación parecida al estado estacionario. En el momento no tenemos una propuesta para el segundo mecanismo que demoraría más la recombinación.

Otro resultado experimental es que el decaimiento de la PC depende de la presión del aire en que se llevó a cabo la medición eléctrica (Fig. III-13). Usando el Modelo 1, esto podría suceder si suponemos que las moléculas de  $O_2$  adsorbidas en la superficie atrapan huecos que luego los reemiten a la B.V. (contribuyendo a niveles de trampas superficiales). La reemisión de los huecos sería más rápida si los estados de  $O_2$  son más rasos (ver esquema de la Figura IV-2). Sin embargo, no tenemos argumentos claros que justifiquen estas hipótesis.

El Modelo 2, por otro lado, no explica este resultado porque no involucra directamente superficies, sino interfaces inter-grano, las que no están en contacto directo con la atmósfera.

A través del modelo 3, el resultado de la Fig. III-13 se explica en forma natural, dado que el tiempo de decaimiento de la PC está directamente relacionado con la capacidad del sistema de recuperar el O<sub>2</sub> desorbido por la luz UV, la cual es obviamente mayor cuando la presión parcial de O<sub>2</sub> es mayor.

Concluimos entonces que el modelo 3 es más apropiado para explicar los resultados experimentales, pero que necesitaría incluirse (para explicar el resultado de la Fig. III-11) un mecanismo adicional de demora en la recombinación, que podría estar relacionado, por ejemplo, con la acumulación de vacancias de O en los poros de la estructura estudiada (ver Fig. III-1, muestra M4).

#### IV.5 Conductancia y fotoconductancia en función de la temperatura

De la conductancia en función de la temperatura de M<sub>4</sub>, teniendo la muestra en oscuro y luego bajo iluminación (Fig. III-14), se observa que el mecanismo de conducción es térmicamente activado, y las energías de activación son:

$$E_a \approx 0,24 \text{ meV (en oscuro)} \text{ y } E_a \approx 0,14 \text{ meV (bajo iluminación UV)}$$

Las energías de activación corresponden a una situación de dopaje a través de defectos que producen estados rasos cerca de la banda de conducción, y coinciden con los picos de menor energía en el UV en el espectro de PL (Figura III- 5), pero no se puede descartar la posibilidad que se originen en estados de impurezas [69]. Este comportamiento nuevamente difiere del observado en las redes aleatorias de ZnO, donde la conducción era dominada por saltos de rango variable [68], posiblemente por el alto número de vacancias de oxígeno esperado en aquellas muestras.

La energía de activación de la muestra iluminada es más pequeña que la energía de activación en oscuro, ya que teniendo la muestra bajo iluminación se lleva una gran cantidad de portadores a la banda de conducción, y en el estado estacionario la densidad de portadores no cambia en el tiempo. La disminución de la energía de activación expresa el acercamiento del nivel de Fermi (más correctamente, el quasi-nivel de Fermi [6]) a la B.C. debido al exceso de electrones generado por la iluminación en estado estacionario. Siguiendo este razonamiento, de la diferencia en energía de activación ( $\Delta E_a = 0.1 \text{ eV}$ ), es posible estimar el aumento en la densidad de portadores en la B.C. en el estado estacionario iluminado, de acuerdo a [6]:

$$\frac{n}{n_o} = e^{\Delta E_a / kT}$$

Donde  $n_0$  y  $n$  son las densidades de electrones en equilibrio y en el estado estacionario, respectivamente, y  $kT$  es la energía térmica. Reemplazando  $\Delta E_a = 0.1 \text{ eV}$  en esta ecuación, obtenemos una razón de 47 a temperatura ambiente. Examinando nuevamente la Fig. III-5, vemos que el aumento correspondiente de la conductancia a temperatura ambiente es de  $G_{\text{ilum}}/G_{\text{osc}} = 42$ , lo cual está en muy buena consistencia con la razón  $n/n_0$  obtenida y confirma nuestras hipótesis. De todas formas, no se descarta la posibilidad de que parte del aumento de la conductancia con la iluminación se deba a una reducción del espesor de las capas de depleción, como discutido arriba en el contexto de los resultados de las medidas de PC.

#### IV.6 Medidas de impedancia, conductancia, fotoconductancia, capacidad y fotocapacidad en AC.

Las medidas de espectroscopia de impedancia, por su lado, resultaron ser confiables recién a partir de 20000 Hz en adelante, ya que a pesar de que se seleccionó la opción más óptima para realizar las mediciones con el analizador de impedancia HP 4192 A (modo promedio en la frecuencia y la opción  $Z/\theta$ ) que permite una resolución del equipo de 0,0001 radianes, esto no fue suficiente para medir valores de impedancia tan altos a frecuencias bajas, que resultan como consecuencia de la alta resistividad presente en la muestra. Para poder interpretar los resultados, se atribuye a la muestra  $M_3$  un circuito equivalente constituido por una conductancia ( $G_p$ ) y una capacidad ( $C_p$ ) en paralelo. Sin embargo, como vimos en el capítulo anterior, si bien este circuito es más apropiado que el de la resistencia y capacidad en serie, el alto componente capacitivo obtenido indica una inconsistencia con las características I-V lineales observadas en mediciones con voltaje DC. Esta inconsistencia no es inesperada, en realidad confirma que la muestra está constituida por una red compleja de muchas resistencias y capacidades, no sólo debido a los nanohilos y las interfaces entre ellos, sino también por la contribución de la interfaz entre el ZnO y los contactos eléctricos. De manera que la descripción de la muestra de nanohilos de ZnO mediante una  $G_p$  y una  $C_p$  en paralelo es muy simplificada y puede ser considerada tan solo como una primera aproximación, quedando para un trabajo futuro elaborar un modelo más complejo y aproximado que incluya varias resistencias y capacitores conectados alternadamente en serie y en paralelo entre sí, lo que requeriría la elaboración de un modelo numérico que escapa ampliamente al desarrollo de esta Tesis.

La conductividad en paralelo  $G_p$  aumenta en casi 2 órdenes de magnitud cuándo la frecuencia crece (Fig. III-20), y la capacitancia en paralelo  $C_p$  disminuye muy poco (un 40%) con el aumento de la frecuencia (Fig. III-19).  $G_p$  resulta de los

mecanismos de conducción a través de la muestra por diversos canales posibles, como por ejemplo las nanocercas o la lámina que se encuentra debajo de las nanocercas. Para bajas frecuencias,  $G_p$  es proporcional a  $f^a$  donde  $a=0.66 < 1$  (Fig. III-20), esto corresponde a un mecanismo de conducción hopping [72], donde la conductancia aumenta con la frecuencia del voltaje AC. Aquí podríamos preguntarnos si esto no es contradictorio con la observación de un mecanismo de conducción térmicamente activado, no correspondiente a hopping, para voltajes DC (Fig. III-14). Sin embargo, notamos en la Fig. III-20 que con la disminución de la frecuencia hay una tendencia a una saturación de  $G_p$  con la frecuencia, y es posible que con frecuencias más bajas se llegue finalmente a una región de  $G_p$  constante con  $f$ , como sería esperado del resultado en DC. Lamentablemente, en el momento no es posible cubrir medidas en la región  $0 < f < 2 \times 10^4$  Hz con el equipamiento disponible debido a la alta resistencia de la muestra. Sin embargo, podemos afirmar con cierto grado de confianza que el mecanismo de conducción por hopping observado corresponde a saltos de portadores entre estados localizados favorecido por la aplicación de un voltaje AC a altas frecuencias. Para frecuencias altas del orden de  $f \sim 10^6$  Hz, se observa una dependencia con la frecuencia con un exponente  $a > 1$  y esto puede indicar un nuevo mecanismo de conducción o deberse también a que al mecanismo de hopping (cuyo exponente "a" se espera disminuya a frecuencias altas [73]), se le suma el aumento de  $G_p$  con la frecuencia debido a la interfaz contacto metal/nanohilo semiconductor. Según la literatura, a medida que la frecuencia aumenta la contribución de las interfaces de contacto a las mediciones son proporcionales a un exponente del orden de  $a > 0,8$  [74].

La fotoconductancia estacionaria ( $dG_p$ ) es positiva, en consistencia con las medidas en voltaje DC, y crece con la frecuencia, en forma lineal, es decir,  $a \sim 1$ . La  $G_p$  crece con la iluminación ya que, como vimos, en el estado estacionario generado por la iluminación prolongada aumenta el número de portadores en la B.C. (Modelo 1, ver discusión sobre la PC arriba) y/o disminuye el espesor de la capa de depleción por la desorción fotoinducida de  $O_2$  (modelo 3). Cabe resaltar que, por razones técnicas, esta medida fue realizada en condiciones distintas a las medidas bajo iluminación en DC. Vale decir, las medidas de impedancia fueron realizadas en aire a presión atmosférica y con una menor intensidad de luz, si bien con la misma fuente, pero más alejada. Esto es importante al pretender comparar cuantitativamente los resultados en AC con los medidos en DC.

La fotocapacidad ( $dC_p$ ) es también positiva y disminuye levemente con la frecuencia. La  $dC_p$  positiva se explica por la contribución adicional de las cargas fotogeneradas en las interfaces, y la disminución con la frecuencia, como en el caso en oscuro, por aquellas cargas atrapadas en estados en el gap que no pueden responder a frecuencias altas porque tienen un tiempo de reemisión



característico que es comparable o más largo que el período del ciclo de la excitación electromagnética.

#### IV.7 Muestra de nanohilos con complejo de Ru

Con respecto a la muestra  $M_5$ , se puede ver en la Fig. III-21 que el colorante de Ru penetra en la muestra, ingresando a través de las cavidades entre los nanohilos. Pero a la vez, se observa un efecto de aplanamiento de la superficie de la muestra debido a la abundante deposición del complejo en las cavidades. Esto no es algo deseable para la aplicación de los nanohilos en una celda solar, pues de esta manera la luz que llega a la superficie de la muestra, que antes era atrapada debido a las múltiples reflexiones dentro de las cavidades entre los nanohilos, ahora es reflejada hacia afuera. Del análisis de la reflectancia (Fig. III-25), se observa, como se quería, un incremento relativo en la absorción en las cercanías de 463nm, correspondiente al complejo de Ru, pero esto va acompañado de un gran aumento de la reflectancia en la zona de 670nm a 1000nm de longitud de onda aproximadamente. Con esto verificamos que, si bien se obtuvo un aumento deseado de la absorbancia en el visible, el tratamiento con el complejo de Ru disminuyó la propiedad principal de la muestra a la hora de absorber la radiación incidente, al impedir la penetración de la luz en las nanocavidades y que ésta se reflejara muchas veces dentro de las mismas. Para evitar este problema, se sugiere que en las futuras muestras a desarrollar se vea la posibilidad de crear una deposición conformal de una capa muy fina del complejo sobre la superficie de los nanohilos, mediante inmersiones más cortas o a través de un secado controlado bajo flujo de gas.

Por último, el estudio de la fotoconductividad de  $M_5$  a diferentes longitudes de onda (Fig. III-27) indica un aumento significativo de la fotocorriente en la región del visible entre 400 y 600 nm, lo cual se debe a aporte de cargas fotogeneradas en el complejo de Ru. Este resultado es muy alentador para el uso del complejo de Ru y de los nanohilos de ZnO en celdas solares, ya que demostraría que las cargas fotogeneradas en el complejo son capaces de atravesar la interfaz del ZnO y contribuir a la fotocorriente medida. Sin embargo, para confirmar definitivamente esta propiedad del complejo, sería necesario en estudios futuros determinar la fotoconductividad del complejo en su estado sólido por separado, ya que podría ser que la fotocorriente medida en el visible corresponda a conducción a través del mismo y no necesariamente a través del ZnO.

# Capítulo V

# Conclusión

## V. CONCLUSIÓN

En este trabajo de tesis, se obtuvieron por primera vez arreglos de nanohilos orientados preferencialmente en dirección perpendicular al sustrato por el método del transporte de vapor sobre láminas amorfas de SiO<sub>2</sub> cubiertos de nanoislas de Au. La fuente de ZnO+grafito se posicionó en el centro del horno a 1100°C, mientras que los sustratos fueron ubicados a varias distancias de la fuente, en zonas con temperatura aproximada entre Ts=450 °C y Ts=900 °C.

El diámetro típico de los nanohilos es mayor a medida que se disminuye la distancia sustrato-fuente (aumenta Ts) y varía desde ≈60 nm a ≈600 nm. No obstante, la razón entre el largo y el diámetro de las nanoestructuras se mantiene aproximadamente constante (~ 40), así como también la densidad promedio de nanohilos por unidad de área. La conductancia aumenta con el aumento del diámetro en la medida que los nanohilos comienzan a unirse, formando estructuras interconectadas. El crecimiento es catalizado por las nanoislas de Au pero no corresponde a VLS, probablemente debido a que el Au no alcanza el estado líquido durante el crecimiento.

Las nanoestructuras presentan fotoluminiscencia, con picos en UV y en el visible, lo cual es muy promisorio para aplicaciones en la optoelectrónica y fotónica. La contribución en el UV, debida a recombinación de excitones, disminuye con el aumento de Ts y prácticamente desaparece para las muestras fabricadas a 730 °C y 900 °C, mientras que la contribución en el visible, debido a estados de defectos, aumenta. Se sugiere que este comportamiento responde al aumento de la creación térmicamente activada de vacancias en las superficies de los nanohilos durante el crecimiento en las muestras con mayor Ts.

La conductancia en función de la temperatura en la muestra fabricada a 900 °C es la única que pudo ser medida en función de la temperatura debido a sus muy bajos valores. Esta medida da evidencia de un mecanismo de conducción térmicamente activado con energías de activación estimadas en aproximadamente 0,24 y 0,14 meV en oscuro y bajo iluminación estacionaria en el UV (3.1 eV), respectivamente. Estos valores coinciden con la activación de portadores desde niveles donadores a la banda de conducción, probablemente relacionados con la presencia de algunas vacancias de oxígeno, en acuerdo general con lo observado en las medidas de fotoluminiscencia.

Esta muestra presenta alta fotoconductividad y se observa un efecto de fotoconductividad persistente del orden de dos decenas de horas cuando se

apaga la fuente de luz. Se observa el aumento de los tiempos característicos de decaimiento de la fotoconductividad con el aumento tiempo de iluminación y la disminución de los mismos con el aumento de la presión del aire. Este último efecto puede ser explicado a través del modelo 3 en donde se supone que existen efectos de adsorción y desorción de moléculas atmosféricas, en particular  $O_2$ , en sitios superficiales favorables del ZnO. Estas moléculas alteran la carga superficial y, a través de ella, el espesor de la capa de depleción.

De la discusión de las mediciones de impedancia se deduce que el sistema de nanohilos de ZnO debe ser representado por un circuito complejo de resistencias y capacitores con ramas conectadas en paralelo. Como una primera aproximación, en este trabajo se lo representa por un circuito simplificado de una resistencia y una capacidad en paralelo. A través del mismo, se estudiaron la conductancia, la capacidad, la fotoconductividad y la fotocapacidad en función de la frecuencia ( $2 \times 10^4 - 10^6$  Hz) del voltaje AC y del voltaje DC aplicado (-1.5 - +1.5 V). Se encuentra que la conductancia AC está dominada por procesos de hopping, aumentando en forma sublineal con  $f$ . La fotoconductancia, por otro lado aumenta en forma lineal con  $f$ , probablemente también debido a procesos hopping inducidos por el voltaje AC. Se observa una fotocapacidad positiva que disminuye con  $f$  debido a fotoportadores que contribuyen a las regiones de carga espacial. La disminución con  $f$  es debido a que muchos de los fotoportadores caen en trampas cuyos tiempos de reemisión característicos se encuentran en el rango de los ciclos del voltaje AC aplicado. La influencia de la variación del voltaje DC en todas las medidas de impedancia es despreciable en el rango estudiado.

Finalmente, se analizó una muestra de nanohilos de ZnO con complejo de Ru absorbido en sus cavidades con fines de desarrollar un prototipo de electrodo para celda solar. Se comprobó una buena adherencia del complejo en el semiconductor. Se observa una disminución relativa significativa de la reflectancia, y un aumento significativo en la fotoconductividad, en longitudes de onda en el visible, como resultado de la inclusión del complejo de Ru en el arreglo de nanohilos. Esto representa un resultado alentador cuanto a la función fotosensibilizadora del complejo en los arreglos de ZnO. No obstante, es necesario continuar este estudio con un trabajo de optimización de los parámetros de deposición del complejo en las nanocavidades de los arreglos a fin de preservar la morfología de los nanohilos.

Este trabajo fue realizado con apoyo de los proyectos CIUNT 26/E419 y 26/E439, y el proyecto de Colaboración Internacional en Materiales (CIAM).

# Capítulo VI

# Bibliografía

## VI. Bibliografía

- [1] - Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications, 2004 Artech House, Inc. Boston, London
- [2] J. Dutta & H. Hofmann: NANOMATERIALS
- [3] S. M. Sze; Physics of Semiconductors Devices
- [4] Gorla, C., "Properties of ZnO Thin Films Grown on R-Plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Metalorganic Chemical Vapor," Ph.D. Thesis, Rutgers University, 1999.
- [5] Principles of Semiconductor Devices by Bart Van Zeghbroeck, University of Colorado. An online textbook.
- [6] Richard H *Bube*; *Fotoconductividad de los sólidos*.
- [7] Gorla, C., "Properties of ZnO Thin Films Grown on R-Plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Metalorganic Chemical Vapor," Ph.D. Thesis, Rutgers University, 1999.
- [8] Saraf, G., "Structural Properties of ZnO Nanotips Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition on SiO<sub>2</sub>/Si Substrates," M.S. thesis, Rutgers University, 2003.
- [9] Kim, K., et al., "Realization of p-Type ZnO Thin Films Via Phosphorus Doping and Thermal Activation of the Dopant," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 1, 2003, pp. 63–65.
- [10] Ryu, Y. R., T. S. Lee, and H. W. White, "Properties of Arsenic-Doped p-Type ZnO Grown by Hybrid Beam Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 1, 2003, pp. 87–89.
- [11] Park, Y. S., et al., "Exciton Spectrum of ZnO," *Phys. Rev.*, Vol. 143, No. 2, March 1966.
- [12] Gil, B., and A. V. Kavokin, "Giant Exciton-Light Coupling in ZnO Quantum Dots," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 4, 2002, pp. 748–750.
- [13] Wong, E., and P. C. Searson, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, 1999, p. 2939.
- [14] Maejima, K., et al., "Growth of ZnO Nanorods on A-Plane (11-20) Sapphire by Metal- Organic Vapor Phase Epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part.1, Vol. 42, No. 5a, 2003 pp. z2600–2604.
- [15] Kayamura, Y., *Phys. Rev. B*, Vol. 38, 1988, p. 9797.
- [16] Huang, M. H., et al., "Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers," *Science*, Vol. 292, No. 5523, 2001, pp. 1897–1899.
- [17] Roy, V. A. L., et al., "Luminescent and Structural Properties of ZnO Nanorods Prepared Under Different Conditions," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 1, 2003, pp. 141–143.
- [18] Li, Y. B., et al., "ZnO Nanobelts Grown on Si Substrate," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 1, 2002, pp. 144–146.

- [19] Pan, Z. W., Z. R. Dai, and Z. W. Wang, "Nanobelts of Semiconducting Oxide," *Science*, Vol. 291, March 2001, pp. 1947—1949.
- [20] Look, D. C., *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 80, No. 383, 2001.
- [21] J.-H. Park et al. / *Journal of Crystal Growth* 280 (2005) 161–167
- [22] S. Noor Mohammad, Analysis of the Vapor–Liquid–Solid Mechanism for Nanowire Growth and a Model for this Mechanism, *Nano Lett.*, 2008, 8 (5), pp 1532–1538
- [23] Lambert K. van Vugt PhD thesis 2007, "Optical Properties of Semiconducting Nanowires"
- [24] Z. Zhang, S. J. Wang, T. Yu and T. Wu, "Controlling the Growth Mechanism of ZnO Nanowires by Selecting Catalysts" , *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111 (47), pp 17500–17505
- [25] R.S. Wagner and W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* 4 (1964) 89.
- [26] Parrish, W. J., et al., "Low-Coat High Performance InSb 256 × 256 Infrared Camera," *Proc. SPIE*, Vol. 1540, 1991, p. 274.
- [27] Hoffman, A., and D. Randall, "High Performance 256 × 256 InSb FPA for Astronomy," *Proc. SPIE*, Vol. 1540, 1991, p. 297.
- [28] Thom, R. D., et al., "A Fully Monolithic InSb Infrared CCD Array," *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-27, 1980, p. 160.
- [29] Stringfellow, G. B., *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*, San Diego, CA: Academic Press, 1999.
- [30] Jung, Y. J., et al., "Electron Transport and Energy-Band Structure of InSb," *J. Appl. Phys.*, Vol. 69, 1991, p. 3109
- [31] Wagner, R. S., p. 47 in *Whiskers Technology*, A. P. Levitt, (ed.), New York: John Wiley Sons, 1970.
- [32] Buchan, N. I., C. A. Larsen, and G. B. Stringfellow, "Mass Spectrometric Studies of Trimethylindium Pyrolysis," *J. Crystal Growth*, Vol. 92, 1988, p. 591.
- [33] Larsen, C. A., S. H. Li, and G.B. Stringfellow, "Decomposition Mechanics of Trimethylantimony and Reactions with Trimethylindium," *Chem. Mat.*, Vol. 3, 1991, p. 39.
- [34] Michel, E., et al., "The Molecular Beam Epitaxial Growth of InSb on (111)B GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, 1996, p. 215.
- [35] Bloom, I., and Y. Nemirovsky, *IEEE Trans. Electron. Devices*, Vol. 40, 1993, p. 309.
- [36] Choi, Y. H., et al., "High-Quality InSb Growth on GaAs and Si by Low-Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 281, 1993, p. 375.
- [37] Soderstrom, J. R., et al., "Molecular Beam Epitaxy Growth and Characterization of InSb Layers on GaAs Substrates," *Semicon. Sci. Technol.*, Vol. 7, 1992, p. 337.

- [38] Besikci, C., et al., "Anomalous Hall Effect in InSb Layers Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition on GaAs Substrates," *J. Appl. Phys.* Vol. 73, 1993, p. 5009.
- [39] Huang, M. H., et al., "Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport," *Adv. Materials*, Vol. 13, No. 2, 2001, pp. 113–116.
- [40] Yao, B. D., Y. F. Chan, and N. Wang, "Formation of ZnO Nanostructures by a Simple Way of Thermal Evaporation," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 4, 2002, pp. 757–759.
- [41] Wen, J. G., et al., "Self-Assembly of Semiconducting Oxide Nanowires, Nanorods, and Nanoribbons," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 372, 2003, pp. 717–722.
- [42] Drum, C. M., and J. W. Mitchell, "Electron Microscopic Examination of Role of Axial Dislocations in Growth of AlN Whiskers," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 4, No. 9, 1964, pp. 164–165.
- [43] Yang, P., et al., "Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties," *Adv. Functional Mater.*, Vol. 12, No. 5, 2002, pp. 323–331.
- [44] Xia, Y., et al., "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization and Applications," *Adv. Mater.*, Vol. 15, No. 5, 2003, pp. 353–389.
- [45] Laboratorio de Física del Sólido, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Tucumán, Tucumán, Argentina.
- [46] Chapman, B. N., and S. Mangano, "Introduction to Sputtering," in *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, K. K. Schugeraf, (ed.), Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1988.
- [47] Quántyka Fine Chemicals, <http://www.quantyka.com.mx/catalogo/HDSM/Puros/grafito.htm>
- [48] *Productos Químicos Monterrey, S.A. de C.V.* : [www.pqm.com.mx](http://www.pqm.com.mx)
- [49] A. Janotti, and C.G. Van de Walle, *J. Cryst. Growth* 287, 58 (2006).
- [50] G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck, S. Tüzemen, K.B. Ucer and R. T. Williams, *Appl. Phys. Lett.* 80, 7, 1195 (2002).
- [51] D. Comedi, S.P. Heluani, M. Villafuerte, R.R. Koropecski, and R.D. Arce, *J. Phys. Condens. Matter* **19** (2007) 486205.
- [52] K. Moazzami, T.E. Murphy, J.D. Phillips, M. C-K Cheung, and A.N. Cartwright, *Semicond. Sci. Technol.* 21 (2006) 717.
- [53] Arian: Control e Instrumentación. <http://www.arian.cl/downloads/nt-002.pdf>
- [54] Goldstein, J. I., et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2nd ed., New York: Plenum Press, 1992.
- [55] Manual de uso de equipo de SEM ZEISS SUPRA™ SERIES WITH GEMINI® COLUMN, ([www.smt.zeiss.com/nts](http://www.smt.zeiss.com/nts))
- [56] Yatsui, T., et al., "Observation of Size-Dependent Features in the Photoluminescence of Zinc Oxide Nanocrystallites by Near-Field Ultraviolet Spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 8, 2002, pp. 1444–1446.



- [57] Zhao, Q. X., et al., "Optical Recombination of ZnO Nanowires Grown on Sapphire and Si Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 1, 2003, p. 165.
- [58] Koida, T., et al., "Correlation Between the Photoluminescence Lifetime and Defect Density in Bulk and Epitaxial ZnO," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 4, 2003, pp. 532–534.
- [59] G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck, S. Tüzemen, K.B. Ucer and R. T. Williams, *Appl. Phys. Lett.* 80, 7, 1195 (2002).
- [60] Manual de la materia "Materiales Eléctricos", FACET-UNT.
- [61] Oriel product Training: Spectral Irradiance
- [62] Tirado M., Comedi D., LaPierre R.R. "*Impedance Spectroscopy Characterization of GaAs Nanowire Bundles Grown by Metal-Catalyzed Molecular Beam Epitaxy*". *Journal of Alloy and Compounds*, V. 495, 2, 443-445 (2010)
- [63] J. Caram, C. Sandoval, M. Tirado, D. Comedi, J. Czaban, D.A. Thompson, and R.R. LaPierre. *Electrical characteristics of core-shell p-n GaAs nanowire structures with Te as the n-dopant*. *Nanotechnology*, 21 (2010) 134007 (7pp)
- [64] Honda, M., 1989. "The Impedance Measurement Handbook. A guide to Measurement Technology and Techniques", Hewlett Packard, Yokogawa, Japan
- [65] Z-M. Liao, Y. Lu, J-M. Zhang, and D-P. Yu, *Appl. Phys. A* 95 (2009) 363.
- [66] N. Wang, Y. Cai, and R.Q. Zhang, *Mater. Sci. Eng. R* 60 (2008) 1.
- [67] D. Comedi, M. Tirado, C. Zapata, S.P. Heluani, M. Villafuerte, P. Mohseni, and R.R. LaPierre, *J. Alloys Comp.* 495, 439 (2010).
- [68] N. Vega, M. Tirado (Codirectora) y D. Comedi (Director), III Jornadas Jóvenes Investigadores UNT- AUGM, 23-25 de Junio de 2009.
- [69] K. Matsumoto, K. Kuriyama and K. Kushida, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 267, 1568 (2009).
- [70] D. Comedi et al. *J. Phys. Cond. Matter* **19**, 486205 (2007)
- [71] Bao et al. *Nanoscale Research Letters* 2011, 6:404)
- [72] A. Papathanassiou, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002)
- [73] H. Kahlert, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 9 (1976)
- [74] M. Tirado, C. Grosse, *Colloids and Surfaces A*, 222 (2003).
- [75] M. P. Seah, *Thin Solid Films*, 81 (1981) 279-287