

# Óxidos Semiconductores Magnetodiluidos. Síntesis, Caracterización y Estudios de Transporte en Nano y Microestructuras

---



TESISTA: Lic. Straube Benjamin

DIRECTORA: Dra. Silvia Pérez de Heluani

CODIRECTORA: Dra. Claudia E. Rodríguez Torres

## DOCTORADO EN CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y TECNOLOGÍA  
*Universidad Nacional de Tucumán*

Tesis para completar los requisitos necesarios para acceder al grado de **Doctor en Ciencias Exactas e Ingeniería** de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la Universidad Nacional de Tucumán.

### JURADO DE TESIS

Dra. Silvana J. STEWART (UNLP)  
Dr. Marcos I. OLIVA (UNC)  
Dra. Mónica C. TIRADO (UNT)

4 de marzo de 2018  
San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina

# Agradecimientos

Al Estado Argentino por brindar una educación pública y gratuita.

Al CONICET por la oportunidad de realizar los estudios aquí presentados.

A la UNT por brindar el apoyo institucional y la admisión al doctorado.

A la Facet por la administración y el espacio físico.

Al LAFISO por los equipamientos e insumos brindados.

Al personal del LAFISO por el apoyo y las discusiones.

A mis directoras Silvia y Claudia por la dedicación y las gestiones de financiamientos.

Al FORNASEC, AGENCIA y CIUNT, que financiaron mis actividades por medio de diferentes proyectos.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>2</b>
1.1. Motivación . . . . .	2
1.2. Características principales del semiconductor ZnO . . . . .	3
1.3. Defectos en ZnO . . . . .	5
1.4. Semiconductores magnetodiluidos (SMD) . . . . .	9
<b>2. Técnicas de caracterización y mediciones</b>	<b>10</b>
2.1. Difracción de rayos X . . . . .	11
2.1.1. Cálculo de parámetros de red. . . . .	13
2.1.2. Ajustes para el cálculo de parámetros de red . . . . .	14
2.1.3. Estimación relativa de tamaño de partículas. . . . .	14
2.2. Espectroscopia Raman . . . . .	16
2.3. Técnicas termoanalíticas y térmico diferenciales . . . . .	18
2.3.1. Descomposición de acetato de zinc ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ ) . . . . .	19
2.4. Técnicas de luz sincrotrón. EXAFS, XANES, XMCD . . . . .	22
2.4.1. Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) . . . . .	22
2.4.2. Pre-análisis de datos . . . . .	24
2.4.3. Dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD) . . . . .	27
2.5. Caracterización óptica y de transporte . . . . .	31
2.5.1. Fotoluminiscencia . . . . .	31
2.5.2. Fotoconductividad espectral . . . . .	37
2.5.3. Fotoconductividad . . . . .	42
<b>3. Fabricación de las muestras</b>	<b>46</b>
3.1. Polvos fuentes . . . . .	46
3.1.1. Tratamiento Térmico (TT) . . . . .	47
3.1.2. Sinterizado a 900°C (T9) . . . . .	49
3.2. Microhilos . . . . .	50

<b>4. Resultados</b>	<b>54</b>
4.1. Rayos X, análisis . . . . .	54
4.1.1. Parámetros de red . . . . .	55
4.2. Espectroscopia Raman, análisis . . . . .	59
4.3. Técnicas de TGA y DTA . . . . .	61
4.4. Estructura fina de absorción de rayos X (XAFS), análisis . . .	63
4.4.1. Dopado con Li . . . . .	63
4.4.2. Dopado con Na . . . . .	70
4.5. Dicroísmo circular magnético de rayos X . . . . .	71
4.6. Fotoluminiscencia . . . . .	75
4.6.1. Muestra microhilos de óxido de zinc (ZnO) puro . . . .	75
4.6.2. Muestras dopadas con Na . . . . .	76
4.6.3. Muestras dopadas con Li . . . . .	81
4.6.4. Discusión . . . . .	81
4.7. Fotoconductividad . . . . .	83
4.8. Fotoconductividad espectral . . . . .	92
4.9. Mediciones Magnéticas . . . . .	99
4.9.1. Mediciones con dispositivo superconductor de interfe- rencia cuántica (SQUID). . . . .	99
4.9.2. Mediciones con magnetómetro de muestra vibrante (VSM).100	100
<b>5. Conclusiones</b>	<b>102</b>
<b>A. Ajustes RX</b>	<b>104</b>
<b>B. Código de ajuste en fotoresistencia</b>	<b>106</b>
<b>C. Contactos eléctricos con indio</b>	<b>107</b>

# Índice de figuras

1.1.	Estructura cristalina wurtzita del ZnO. Se indican las direcciones cristalográficas y sus parámetros de red $a$ y $c$ . . . . .	4
1.2.	Estructura de bandas (izquierda) [10]. Detalles del desdoblamiento del tope de la banda de valencia (derecha) [13]). . . . .	5
1.3.	Energías de formación en función de la energía de Fermi para diferentes tipos de defectos nativos en ZnO . . . . .	6
2.1.	Esquema de la ley de Bragg, condición para interferencia constructiva ecuación (2.2) . . . . .	11
2.2.	Espectro de difracción de rayos X (XRD) de ZnO, sobre cada pico se indica los índices (hkl) . . . . .	11
2.3.	Ampliación del espectro de la figura 2.2 entre $2\theta = 66^\circ$ y $70^\circ$ , se aprecia la contribución de ambas líneas $K_\alpha$ en todos los picos	12
2.4.	Ejemplos de ajustes a diferentes picos de datos experimentales teniendo en cuenta siempre dos contribuciones correspondientes a las líneas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del Cu. . . . .	15
2.5.	Modos de vibracionales del ZnO, esquema tomado de la referencia [12] . . . . .	16
2.6.	Representación esquemáticas del vector de onda fonónico $\mathbf{q}$ transversal al modo B1. . . . .	17
2.7.	Curvas termogravimetría (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ en diferentes atmósferas. En seco (izquierda) y con humedad controlada (derecha). Gráficas tomadas de [34] . . . . .	20
2.8.	Análisis de difracción de rayos X (XRD) durante el calentamiento de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ en atmósfera de vapor de agua, gráficas tomadas de [34] . . . . .	21
2.9.	Espectros de absorción a modo de ejemplo. a) bordes de absorción correspondiente a las capas electrónicas K, L, M. b) detalles finos de la estructura de un borde de absorción estructura fina de absorción de rayos X (XAFS) . . . . .	23

2.10. Datos obtenidos en la línea XAS en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), $I_0$ es la energía del haz de rayos X (RX) antes de la muestra, $I$ es la intensidad de después de la muestra. La línea llena es lo que llamamos $\mu(E)$ . . . . .	25
2.11. Proceso de normalización de los datos. a) Coeficiente de absorción $\mu$ obtenido en la línea del sincrotrón, b) los mismos datos después de normalizar. . . . .	26
2.12. transformada de Fourier de las oscilaciones estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS) de muestras patrones del LNLS y referencia de muestra de ZnO pura. . . . .	26
2.13. Esquema de la probabilidad de transición de la secuencia de mediciones variando campo magnético y el sentido de giro de polarización. . . . .	29
2.14. Datos obtenidos en la línea Planar Grating Monochromator (PGM) en LNLS, a) espectroscopía de rayos X cercana al borde de absorción (XANES) con sentido de polarización derecha e izquierda b) Procesamiento dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD) correspondientes a las ecuaciones (2.14) y (2.15) . . . . .	30
2.15. Espectro de fotoluminiscencia característico de un monocristal de ZnO, el rango ampliado corresponde a la emisión en el verde. . . . .	31
2.16. Aquí se muestran los procesos de relajación posibles a excepción del radiativo, $W_O$ ( $10^{12}s^{-1}$ ), $W_a$ ( $10^9 - 10^{10}s^{-1}$ ), $W_n$ ( $10^8 - 10^{10}s^{-1}$ ), esquema tomado de [43] . . . . .	33
2.17. Variación en temperatura de un espectro de fotoluminiscencia de nanohilos de ZnO, gráfica tomada de [48] . . . . .	33
2.18. Corrimiento del excitón libre y una réplica fonónica en el espectro de emisión respecto del espectro de absorción. Esquema tomado de [55] . . . . .	35
2.19. Esquema del circuito de mediciones eléctricas de fotoresistencia . . . . .	38
2.20. Diferentes tipos de barridos. El trazo negro y delgado es la medida del barrido en recuperación obstruyendo el haz de luz para obtener un control de la recuperación en oscuro de la muestra. En morado, un barrido en recuperación y en verde un barrido tradicional que inicia en 650 nm fuera del rango de la figura estabilizado en oscuro. . . . .	39
2.21. Haz de iluminación del monocromador. Con líneas de color indicamos una aproximación al espectro real y como cambia con el ancho de la rendija de entrada, las marcas grises indican un ancho en energía equivalente a 22 nm en dos puntos diferentes del espectro. . . . .	40

2.22. Representación en tiempo del haz de iluminación a la salida del monocromador. Intensidad en función del tiempo y <i>energía</i> (izquierda) o <i>longitud de onda</i> $\lambda$ (derecha) . . . . .	40
2.23. Presencia de armónicos a la longitud de onda indicada en la leyenda. Se restó a cada espectro el espectro en oscuro y se suavizó para mejor visualización, la intensidad de los armónico ( $I_{ar}$ ) es aproximadamente 100 veces menor que intensidad seleccionada ( $I_0$ ). . . . .	41
2.24. Fotoresistencia (con círculos) de microhilo de ZnO puro iluminado con 370 nm, el ajuste con línea negra y en gris el cociente entre ambas. . . . .	43
2.25. Fotoresistencia (con círculos) de microhilo de ZnO con 3% de Na iluminando con 370 nm. Se muestra como cambia el cociente entre los datos experimentales y los ajuste en dos rangos diferentes. . . . .	44
3.1. Arreglo experimental del horno tubular para el TT, un sistema de ventilador de computadora establece un flujo constante de izquierda a derecha, el aire pasa por una navecilla con agua destilada a una temperatura entre 65 y 70 °C para aumentar la presión parcial de agua en el centro del horno donde está la muestra . . . . .	48
3.2. Rampa de temperatura correspondiente al centro del horno donde se coloca la muestra de <i>AcZn</i> . . . . .	48
3.3. Imagen microscopía electrónica de barrido (SEM) de muestra de ZnO puro después del tratamiento térmico (TT). . . . .	49
3.4. Imagen SEM de muestra de ZnO a) 1Na, b) 3Na, c) 5Na, d) 7Na, después del tratamiento térmico (TT). . . . .	50
3.5. Imágenes SEM de muestra ZnO 5Na después de un tratamiento a 900°C (T9). Durante el sinterizado las nanoagujas coalescen a micropartículas de 1 $\mu$ m en promedio aproximadamente	51
3.6. Secuencia de la formación de microhilos dentro del tubo de cuarzo a partir de la pastilla (apenas visible) de ZnO y grafito 1:1. . . . .	51
3.7. Diferentes resultados del proceso carbotérmico (CT). . . . .	52
3.8. Imágenes SEM de los polvos fuentes y posteriores instancia hasta obtener los microhilos. . . . .	53

4.1.	Espectros de XRD de muestras de ZnO correspondientes a las dos primeras etapas de fabricación (TT y T9 ver capítulo 3). Los espectros están desplazados verticalmente para mejor visibilidad. . . . .	55
4.2.	Ajustes para calcular $D$ con dos funciones de la forma que se describe en el apéndice A sobre espectro de RX de muestra de ZnO puro nanométrica. a) pico (100), b) pico (001). . . . .	56
4.3.	Espectros de XRD de muestras de ZnO pura y dopadas de sucesivas etapas de fabricación, a) TT polvos nanométricos, b) (T9) micropartículas (excepto 1Na que corresponde a la etapa CT). . . . .	57
4.4.	Valores de los parámetros de red $a$ y $c$ del cuadro 4.2 . . . . .	58
4.5.	Espectros Raman de muestras de microhilos con Li, imagen tomada de [61]. . . . .	59
4.6.	Espectros Raman normalizados en E2(High) de muestras 5Na de un microhilo (CT), micropartículas (T9) y nanoagujas (TT). . . . .	60
4.7.	Curvas termogravimétricas de acetato de Zinc puro y dopadas con Na (lineas llenas). En la parte superior los resultados DTA (lineas y puntos), abajo las derivadas de TGA . . . . .	62
4.8.	Espectros XANES alrededor del borde de absorción de muestras patrones del sincrotrón y muestra pura de referencia. . . . .	64
4.9.	Espectro EXAFS de muestras patrones del LNLS y referencia de muestra de ZnO pura. . . . .	64
4.10.	Cambio en el espectro XANES entre muestra pura de polvo fuente (TT) y microhilos (CT), Los espectros son idénticos fuera del rango graficado. . . . .	65
4.11.	Cambios en los espectros XANES entre muestras micropartículas (T9) y microhilos (CT) con diferentes grados de dopados como indica la leyenda, las curvas se despazan verticalmente para una mejor visualización. . . . .	66
4.12.	EXAFS de microhilos puro y dopados con Li. . . . .	67
4.13.	Mediciones de XAS y XMCD en muestras 1Li y 3Li, . Se destaca la respuesta magnética en el borde K del O en muestra ZnO 3Li (ZL3) después de implantaciones con $H^+$ (d) . . . . .	68
4.14.	Comparación entre resultados experimentales y cálculos teóricos de (a) XAS, (b) XMCD, en muestra 3Li. Gráfica tomada de [61] . . . . .	69
4.15.	Mediciones de XAS . . . . .	70
4.16.	Ampliación de espectros de figura 4.15 alrededor de 1080 eV. Mostrando la variación de $\mu(E)$ en función de la concentración de Na. . . . .	71

4.17. Dicroísmo (parcial) con campo positivo en muestras, pura y dopadas con Na como indica la leyenda, a partir de los espectros XANES en el borde K del O. . . . .	72
4.18. Espectros de XMCD de muestras 3Na (arriba) y 5Na (abajo), tener en cuenta el factor $\times 10$ en el dicroísmo de 5Na. . . . .	74
4.19. Espectro de Fotoluminiscencia de un microhilo de ZnO puro a temperatura ambiente y su ajuste (ver el texto). . . . .	75
4.20. Espectro de fotoluminiscencia a 330 K de un microhilo dopado con 1%at de Na y su ajuste. El ajuste identifica dos líneas a 3.26 eV y 3.15 eV correspondientes a la primera y segunda réplica fonónica respectivamente. . . . .	77
4.21. Espectro de fotoluminiscencia a 330 K de un microhilo dopado con 3%at de Na y su ajuste. El ajuste identifica dos líneas a 3.25 eV y 3.15 eV correspondientes a la primera y segunda replica fonónica respectivamente. . . . .	78
4.22. Espectro de fotoluminiscencia a 330 K de un microhilo dopado con 5%at de Na y su ajuste. El ajuste identifica dos líneas a 3.24 eV y 3.14 eV correspondientes a la primera y segunda replica fonónica respectivamente. . . . .	79
4.23. Picos UV de muestras pura y con Na como indica la referencia, Se observa un corrimiento a menores energía en el borde derecho que está asociado al cambio en intensidad entre excitón libre (FX) y excitón ligado (BX). . . . .	79
4.24. Espectro completo de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de la serie de microhilos puro y dopados con Na. . . . .	80
4.25. Espectro de fotoluminiscencia a 300 K de un monocristal de ZnO y su ajuste. . . . .	81
4.26. Espectros de fotoluminiscencia de muestras microhilo 1Li, 3Li y 7Li. . . . .	82
4.27. Fotoresistencia de muestras de ZnO puras iluminadas con 370 nm, en línea negra el ajuste con la ecuación (2.21) y en línea roja el cociente entre datos experimentales y los ajustes. . . . .	83
4.28. Fotoresistencia de muestras de ZnO dopadas con Na según indica la leyenda, iluminadas con 370 nm. . . . .	84
4.29. Resepresentación gráficos de $\tau_1$ y $\tau_2$ (excitación) de muestra 5Na columnas 2 y 3 del cuadro 4.4 respectivamente. . . . .	86
4.30. Variación de $N_{\text{sat}}$ de los ajustes correspondiente a las muestra 5Na en función de la energía de exitación. . . . .	86
4.31. Fotorespuesta en recuperación de muestra de microhilo pura en aire y temperatura ambiente, excitación 370 nm. . . . .	87

4.32. Fotorrespuesta en recuperación de muestra de microhilo dopada con 5% Na en aire y temperatura ambiente, excitación 350 nm.	88
4.33. Tiempos de relajación $\tau_1$ y $\tau_2$ en muestra 5Na después de iluminar con diferentes $\lambda$	89
4.34. Fotorrespuesta en recuperación en oscuro e iluminado con 400 nm, muestra 5Na	89
4.35. Fotorresistencia normalizada, recuperación en vacío de muestras puras y 5Na, $\lambda_{exc} = 370$ nm	91
4.36. Fotorresistencia normalizada de la muestra 5Na a diferentes intensidades de luz de excitación. El sentido de la flecha indica el aumento en intensidad.	92
4.37. Fotorresistencia de muestra 5Na con diferentes condiciones iniciales antes de comenzar el barrido.	93
4.38. Fotorrespuesta de muestra ZnO pura a 300 K. a) Espectro completo como $FR^2$ , b) Cálculo de la energía del gap utilizando la ecuación (4.2).	94
4.39. Fotorrespuesta de muestra ZnO 3Li a 300 K. a) Espectro completo como $FR^2$ , b) Cálculo de la energía del gap utilizando la ecuación (4.2).	95
4.40. Fotorrespuesta de muestra ZnO 5Na a 300 K. a) Espectro completo como $FR^2$ , b) Cálculo de la energía del gap utilizando la ecuación (4.2).	95
4.41. Foro-respuesta de muestra ZnO pura y dopada como indica la leyenda. a) norm* permite visualizar el quiebre en 460 nm en muestras dopadas, b) La fotorrespuesta cambia más de un orden de magnitud entre la muestra pura y 3Li.	96
4.42. Barridos en recuperación de muestras pura, 3Na y 5Na.	97
4.43. Mediciones con dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID) con la parte diamagnética sustraída, de muestras a) 1Li, b) 3Li y c) 7Li. En la leyenda se indica el tiempo de exposición a la implantación de iones de hidrógeno. Figuras tomadas de [61]	100
4.44. Medidas con, magnetómetro de muestra vibrante (VSM). a) En muestras micrométricas (T9 o CT) puras y dopadas según indica la leyenda, b) muestras 5Na T9 (se repite de a)) y la misma muestra en la etapa TT.	101
A.1. Representación de la ecuación (A.1) con $a = 1$ , $\theta = 0$ , $\beta = 1/4$ , $f_s$ varía como muestra la leyenda.	104

C.1. Vista superior a) y lateral b) de contactos eléctricos en microhilos de ZnO realizados con indio sobre pistas de cobre de plaquetas de pertinax. . . . . 108

# Índice de cuadros

2.1.	Tiempos característicos involucrados en procesos de absorción y relación en la interacción de luz (rayos X (RX)) con la materia.	28
2.2.	Secuencia de mediciones de XMCD . . . . .	29
4.1.	Tamaño $D$ en nm de muestras puras y dopadas posteriores al TT descrito en capítulo 3. . . . .	56
4.2.	Valore de los parámetros de red $a$ y $c$ de muestras de ZnO pura y dopadas en todas las etapas de fabricación (capítulo 3). Los valore se obtiene a partir de ajustes descritos en la sección 2.1.1	58
4.3.	Resultados de los parámetros de ajuste de la figura 4.12, $\sigma_x^2$ y $Amp_x$ son el desplazamiento cuadrático medio y un parámetro de intensidad respectivamente del átomo correspondiente. . . .	67
4.4.	Resultados de parámetros de ajuste con la ecuación (2.21) en fotoresistencia de muestra 5Na. . . . .	85
4.5.	Tiempos de relajación ( $\tau$ ) en recuperación de muestra pura, en aire y en vacío. La excitación previa con 370 nm. . . . .	90
4.6.	Cálculo de la energía del gap, usando la ecuación (4.2) para diferente dopados. . . . .	96

# Lista de acrónimos

*BX* excitón ligado

*FX* excitón libre

**DMS** diluted magnetic semiconductors

**DTA** análisis térmico diferencial

**EPR** resonancia paramagnética electrónica

**EXAFS** estructura fina de absorción de rayos X extendida

**FWHM** Full Width at Half Maximum

**LAFISO** Laboratorio de Física del Sólido

**LNLS** Laboratório Nacional de Luz Sincrotrón

**MBC** mínimo de la banda de conducción

**MBV** máximo de la banda de valencia

**O<sub>i</sub>** intersticiales de oxígeno

**O<sub>Zn</sub>** antisitios de O

**PGM** Planar Grating Monochromator

**RX** rayos X

**RX** rayos X

**SEM** microscopía electrónica de barrido

**SMD** semiconductores magnetodiluidos

**SQUID** dispositivo superconductor de interferencia cuántica

- T<sub>C</sub>** temperatura de Curie
- TEY** total electron yield
- TGA** termogravimetría
- UV** ultra violeta
- V<sub>O</sub>** vacancias de oxígeno
- V<sub>O</sub><sup>+</sup>** vacancias de oxígeno simplemente ionizada
- V<sub>O</sub><sup>2+</sup>** vacancias de oxígeno doblemente ionizada
- V<sub>Zn</sub>** vacancias de zinc
- V<sub>Zn</sub><sup>2-</sup>** vacancias de zinc con doble carga
- VSM** magnetómetro de muestra vibrante
- XAFS** estructura fina de absorción de rayos X
- XANES** espectroscopía de rayos X cercana al borde de absorción
- XAS** esto es lo que va en description
- XMCD** dicroísmo circular magnético de rayos X
- XRD** difracción de rayos X
- XRD** difracción de rayos X
- Zn<sub>i</sub>** intersticiales de zinc
- Zn<sub>O</sub>** antisitios de Zn
- Zn(Ac)<sub>2</sub>** acetato de zinc
- Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O** acetato de zinc dihidratado
- ZnO** óxido de zinc

*Por todas las horas que no pasé con Flor, Gero y Galo*



## Resumen

Este trabajo explora las características magnéticas del semiconductor óxido de zinc (ZnO) por medio del dopado con elementos del grupo I, Li y Na. El principal desafío es lograr el dopado tipo-*p* en ZnO lo cual es un requerimiento para desarrollar semiconductores magnetodiluidos (SMD) a base de este semiconductor.

Se diseñó un método de obtención de ZnO a partir de acetato de zinc ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ ) y luego se incorporaron los elementos dopantes en este proceso.

Las muestras obtenidas a lo largo del proceso de fabricación son: nanoagujas o nanopolvos, micropartículas y microhilos. Éstas se estudiaron con técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman y espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) para caracterizar sus propiedades estructurales. Con fotoluminiscencia, fotoconducción y fotoconducción espectral se determinaron la presencia de defectos, propiedades optoelectrónicas y de conducción. Para explorar sus propiedades magnética se utilizaron las técnicas de dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID), magnetómetro de muestra vibrante (VSM) y dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD).

En el capítulo 2 se describen la mayoría de las técnicas utilizadas en esta tesis. En el capítulo 4 de resultados se presentan los análisis, discusiones y conclusiones individuales de cada técnica. La tesis concluye con el capítulo 5 interrelacionando las discusiones de diferentes técnicas generalizando los resultados.

# Introducción

## 1.1. Motivación

Por sus características principales el óxido de zinc (ZnO) ha sido y lo es hasta la actualidad el foco de estudio de múltiples grupos y aplicaciones en foto-electrónica principalmente. Para lograr las aplicaciones de este material es imperativo obtener cristales de ZnO tipo-*p*. Este es un objetivo todavía sin cumplir de forma satisfactoria y se emprendieron múltiples caminos para lograrlo. Entre los principales candidatos están, los dopados con elementos de la columna I y V de la tabla periódica [1, 2, 3, 4, 5], los dopando con N y P [6, 7], y también con Bi [8], algunos metales de transición y algunos elementos del grupo de tierras raras.

Un gran esfuerzo se hace en desarrollar semiconductores magnetodiluidos (SMD) con muestras de ZnO y los candidatos son los mismos por su inclinación hacia un dopado tipo-*p* y la polarización de la banda 2p del O, considerado como el principal mecanismo para estabilizar el ferromagnetismo (o la fase ferromagnética) del ZnO con las posibilidades de controlar el spin de los electrones de conducción.

Los materiales SMD son buenos candidatos para aplicaciones en espintrónica para la transferencia de información a temperatura ambiente [9]. En el caso de dopandos con iones magnéticos siempre existe la posibilidad de generar un separación de fases ferromagnéticas que dificulta sus aplicaciones prácticas [8, 9]. De aquí el interés en dopados con iones no magnéticos pero que a su vez implican un gran desafío.

Estos desafíos motivan los objetivos de esta tesis. Específicamente el plan de la tesis consiste en estudiar los sistemas de ZnO dopados con Li y con Na. Desarrollar un método de dopado y fabricación de micro y nano estructuras

con el objetivos de obtener materiales tipo-*p* con interacción ferromagnética. Someter las muestras a un amplio espectro de caracterizaciones (capítulo 2) para entender el comportamiento, la física de estos materiales.

Comenzamos exponiendo los rasgos principales por los cuales se estudia el ZnO por más de 60 años.

## 1.2. Características principales del semiconductor ZnO

El semiconductor ZnO se comenzó a estudiar de forma intensiva a mediados del siglo XX y de manera irregular mantiene su interés hasta la actualidad. El motivo principal es porque simultaneamente presenta, características muy interesantes y es un gran desafío controlar sus propiedades. Las propiedades opto-electrónicas son el principal interés de este material lo que llevó a enfocar muchas investigaciones entorno a este semiconductor, como ya mencionamos, entre los desafíos el más grande se presentan a la hora de controlar su comportamiento tipo-*n* intrínseco y lograr una conductividad tipo-*p* [10].

Tanto la estabilidad de dopados tipo-*p*, como la pregunta de cuales de los defectos nativos origina el comportamiento intrínseco tipo-*n* siguen en debate hasta la actualidad [10].

En la siguiente lista se resumen algunas de las propiedades distinguibles del ZnO.

- Gap directo y amplio, 3.44 eV cerca de 0 K.
- Energía de enlace excitónico 60 meV casi 3 veces la energía térmica a temperatura ambiente (25 meV \*).
- Constante piezoeléctrica elevada.
- Fotoluminiscencia en ultra violeta (UV) y la zona del verde (ver sección 2.5.1).
- Fuerte variación de conductividad superficial sensible a especies adsorbidas.
- Resistencia no lineal en estructuras policristalinas.
- Coeficientes ópticos no lineales grandes.

---

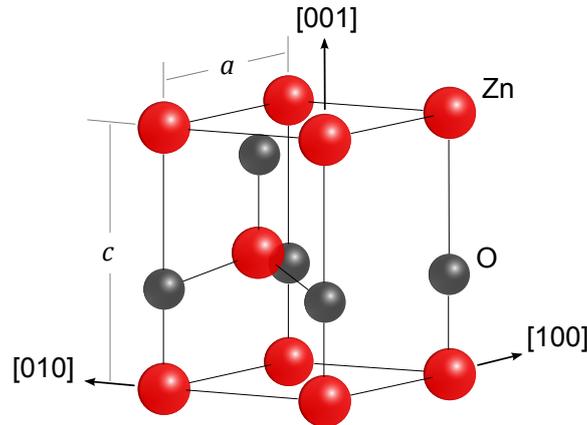
\*Éste valor coincide con la energía del enlace excitónico del *GaN*

- Buena conductividad térmica.
- Susceptible a ataques químicos.

Debido a la complejidad de controlar las propiedades del ZnO en la formación de diferentes estructuras, lograr un dopado tipo-*p* y a la vez introducir niveles de energías poco profundos de manera reproducible sigue siendo uno de los mayores desafíos que persisten hasta la actualidad.

### Estructura cristalina

Las estructuras cristalinas conocidas que puede formar el ZnO son rock-salt, zinc blende y wurtzite. Describiremos brevemente esta última porque corresponde a la estructura de los materiales descritos en esta tesis. La wurtzita tiene una celda unidad hexagonal con parámetros de red *a* y *c* con una relación  $c/a = 1,633$  (el caso ideal) y pertenece al grupo espacial  $P6_3mc$  en la notación de Hermann-Mauguin. La representación esquemática de la estructura wurtzita se muestra en la figura 1.1. El parámetro *a* es la distancia



**Figura 1.1:** Estructura cristalina wurtzita del ZnO. Se indican las direcciones cristalográficas y sus parámetros de red *a* y *c*.

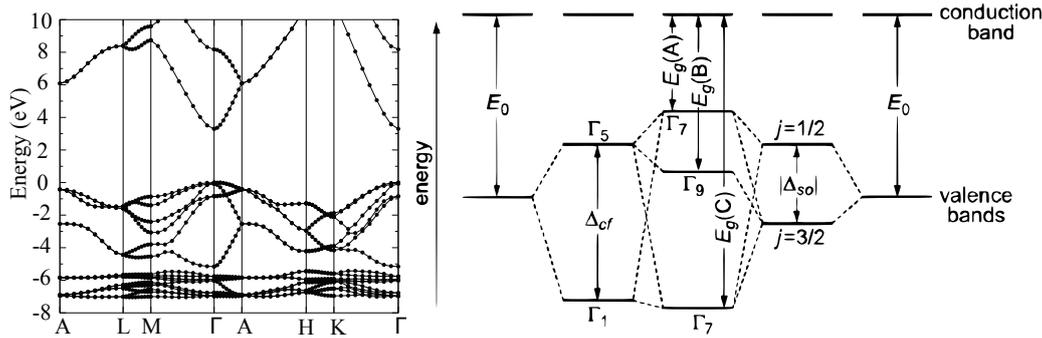
entre átomos de Zn en el plano basal hexagonal, *c* es la altura de la celda perpendicular al parámetro *a*. Cada átomo de la subred de Zn tiene cuatro vecinos de O y viceversa ubicados en los vértices de un tetraedro.

A temperatura ambiente los cálculos y las mediciones de los parámetros de red reportados en la literatura están en concordancia y se encuentran en el rango 3.2475 - 3.2501 Å para el parámetro *a* y 5.2042 - 5.2075 Å para el parámetro *c*. El estudio de la estructura del ZnO es esencial para entender el

comportamiento de defectos intrínsecos y dopados. Para algunos detalles generales de la estructura consultar [11, 12]. En nuestro caso particular estamos interesados por el dopado con elementos de la columna I [2].

### Estructura de bandas

La estructura de banda del ZnO se ha estudiado de forma teórica y experimental por medio de una gran variedad de métodos por diversos grupos en los últimos 50 años. Existen muchos detalles de la estructura de banda que todavía están en discusión entre ellos el acoplamiento spin-órbita de los estados  $p$  en el máximo de la banda de valencia (MBV). Una representación esquemática del acoplamiento se representa en la figura 1.2 (derecha). Las bandas A, B y C también llamadas bandas de huecos pesados, huecos livianos y desdoblamiento por el campo cristalino son las bandas que forman el MBV [13].



**Figura 1.2:** Estructura de bandas (izquierda) [10]. Detalles del desdoblamiento del tope de la banda de valencia (derecha) [13].

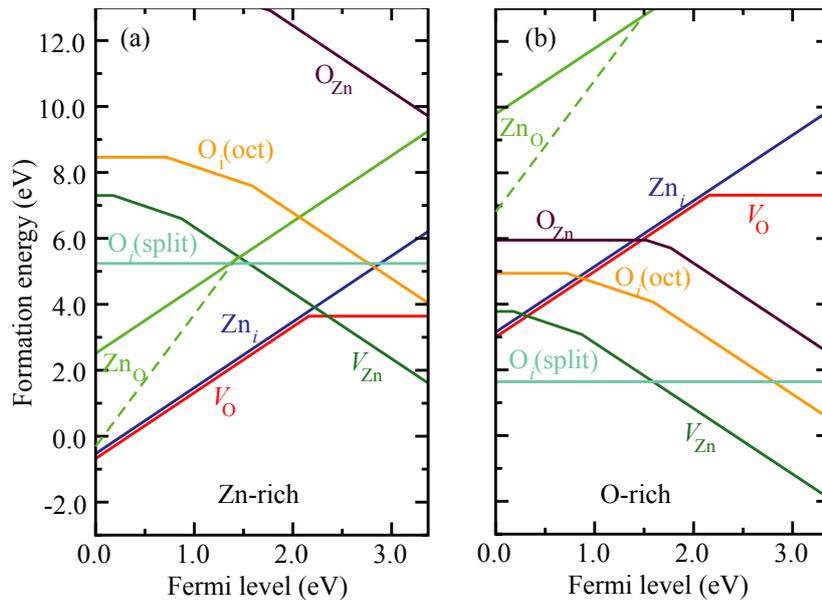
Cuando una red cristalina no es perfecta por ejemplo, hay sitios en la red sin átomos en esa posición (vacancias) o bien los átomo no están en el sitio de la estructura ideal (intersticiales), en esos casos hablamos de defectos nativos. Son cambios estructurales que solamente involucran a los elementos O y Zn. Algunos de estos defectos afectan apreciablemente la estructura de bandas. Describimos a continuación los defectos nativos y los motivos por los cuales el ZnO tiende a ser tipo- $n$ .

### 1.3. Defectos en ZnO

Los defectos nativos, también llamados intrínsecos, pueden tener una gran influencia en las propiedades de conducción, fotoluminiscencia y mecanismos de difusión por lo que juegan un papel importante al momento de las

aplicaciones del ZnO en dispositivos electrónicos semiconductores. Convencionalmente si un nivel de banda de defectos se posiciona en el gap de tal forma que el mismo se puede excitar térmicamente a temperatura ambiente o a temperatura de funcionamiento de un dispositivo, el nivel se denomina poco profundo o *shallow*, en el caso opuesto cuando el nivel es estable a esa temperatura se denomina profundo o *deep*.

Los resultados de diversos cálculos [14, 15, 16, 17] obtienen que las vacancias de zinc ( $V_{Zn}$ ) y las vacancias de oxígeno ( $V_O$ ) son los defectos de menor energía de formación, seguidos por intersticiales de zinc ( $Zn_i$ ) y antisitios de Zn ( $Zn_O$ ). Los defectos intersticiales de O ( $O_i$ ) y antisitios de O ( $O_{Zn}$ ) son de alta energía de formación. La generación de los defectos donores ( $V_O$ ,  $Zn_i$  y  $Zn_O$ ) es favorecida en condiciones de crecimiento ricas en O y defectos aceptores ( $V_{Zn}$ , intersticiales de oxígeno ( $O_i$ ) y  $O_{Zn}$ ) en condiciones de crecimiento ricas en Zn. En la figura 1.3 se observan un diagrama de los resultados de cálculos de las energías de formación para las diferentes condiciones de crecimiento [18].



**Figura 1.3:** Energías de formación en función de la energía de Fermi para diferentes tipos de defectos nativos en ZnO

Los métodos de cálculos de bandas y en particular los niveles de defectos resulta ser una tarea difícil ya que los resultados de la mayoría de los métodos subestiman el valor de energía del gap del ZnO, un resumen de los resultados de diferentes grupos dedicados a estos cálculos se puede encontrar en [10].

**Las vacancias de oxígeno:** Estos son el principal candidato para explicar cambios en conductividad y el comportamiento tipo- $n$  en ZnO. Sin embargo una correlación directa entre  $V_O$  y la conductividad está comprometida por las inevitables impurezas de hidrógeno sustituyendo átomos de oxígeno  $H_O$ , incluso en ambientes controlados, ver sección 5 de Janotti and Van de Walle [10]. En este último artículo argumentan que la  $V_O$  no puede contribuir a la conductividad tipo- $n$  porque estos defectos son neutros cuando el nivel de Fermi se acerca al mínimo de la banda de conducción (MBC). No obstante sí puede ser una fuente de compensación de comportamiento tipo- $p$ . Bajo estas condiciones, cuando el nivel de Fermi se acerca al MBV, las  $V_O$  se ionizan tomando un valor de carga  $2+$ , vacancias de oxígeno doblemente ionizada ( $V_O^{2+}$ ). Para controlar el comportamiento tipo- $n$  es necesario incrementar la energía de formación de  $V_O^{2+}$  alejando el nivel de Fermi del MBV. Con la teoría de orbitales moleculares se calcula que las  $V_O$  en el estado de ionización simple  $V_O^+$  son termodinámicamente inestables (los estados de ionización con un número de electrones desapareados son detectables con técnicas de resonancia paramagnética electrónica (EPR) [19]). El estado de las vacancias de oxígeno simplemente ionizada ( $V_O^+$ ) se puede generar excitando ópticamente el estado neutro, este estado metaestable no decae inmediatamente y se discute si la persistencia que se observa a temperatura ambiente es debido a este fenómeno [16, 20]

La transición energética de  $V_O$  neutra a  $V_O^+$  es de 2.3 eV y su energía de migración es aproximadamente 2 eV, aún cuando estas vacancias se consideran como la fuente de la fotoluminiscencia en el verde, los diagramas de configuración de coordinación indican que no debe darse por sentado este hecho [19].

**Las vacancias de zinc:** Este tipo de defectos parece formar bandas aceptoras profundas y estar presentes en muestras de ZnO tipo- $n$ . Existen experimentos que también muestran que las  $V_{Zn}$  son los defectos nativos en *bulk*\* [21]. En el ZnO tipo- $n$  la energía de formación de las  $V_{Zn}$  es baja y altas en materiales tipo- $p$ . Además actúan como centro de compensación en el estado  $V_{Zn}^{2-}$  en materiales tipo- $n$  basados en ZnO.

Se predice que las migraciones de  $V_{Zn}$  son isotrópicas y se activan a temperaturas entre 500 y 600 K. Entre los defectos nativos, es el principal candidato para explicar la fotoluminiscencia del verde entre 2.4 y 2.5 eV. También se propusieron otros defectos nativos como fuentes de la emisión en esta parte del espectro, los argumentos a favor y en contra de la  $V_{Zn}$  como origen de

---

\*Esta palabra inglesa hace referencias a muestras macroscópicas, donde los efectos de tensión superficial son despreciables

la emisión en el verde, demuestran las controversias que aún existen en los estudios de defectos en ZnO [22, 23, 24].

**Otros defectos:** Las  $Zn_i$  doblemente ionizado, disminuye su energía de formación cuando el nivel de Fermi se aproxima al MBV convirtiéndose en un centro de compensación en ZnO tipo- $p$ . Los restantes defectos, antisitios de Zn, intersticiales de oxígeno y antisitios de O, tienen energías de formación muy altas y por lo tanto no se los considera importantes en condiciones de equilibrio de un material. La mayoría de estos defectos migran a temperaturas menores a 500 K.

A excepción de los primeros pasos de la fabricación de las muestras estudiadas en esta tesis (ver capítulo 3), todas se exponen a temperaturas mayores a 900 °C o 1170 K, lo que hace suponer que permite la migración y relajación de gran parte de los defectos nativos en ZnO. Aunque esta suposición parece no cumplirse en algunos casos.

**Resumen de defectos nativos de ZnO:** Las vacancias de oxígeno son donores profundos y no pueden justificar el comportamiento tipo- $n$  pero sí compensar el dopado tipo- $p$ . Sitios intersticiales de zinc son donores pocos profundos con altas energías de formación en condiciones tipo- $n$  o energías de Fermi altas.

Las vacancias de zinc son aceptores profundos y de baja energía de formación en entornos tipo- $n$  y pueden compensar defectos en este tipo de muestras, además forman parte del grupo de candidato para explicar la emisión en el verde. Intersticiales y antisitios de oxígeno, tiene energías de formación altas y no se espera influencia significativa en condiciones de equilibrio.

**Impurezas donoras:** Los elementos dopantes del grupo-III actúan como donores pocos profundos cuando ocupan el lugar del zinc. El flúor en el caso de sustituir al oxígeno. El hidrógeno por su lado se lo llama impureza *anfótera* porque compensa las cargas mayoritarias cuando se encuentra en sitios sustitucionales. La misma impureza ubicada en sitios intersticiales actúa como impureza donora y es el principal candidato para explicar la conductividad tipo- $n$  ya que se incorpora de manera intencional o no en la mayoría de las técnicas de crecimiento de muestras de ZnO [25, 26]. Cuando el hidrógeno ocupa los sitios vacantes de oxígeno ( $H_O$ ) juega un rol importante en los resultados de conductividad eléctrica y hace que ésta dependa de la presión parcial de oxígeno.

**Impurezas aceptoras:** Existen múltiples candidatos para lograr un comportamiento tipo- $p$  en ZnO como por ejemplo, cobre, nitrógeno y la lista de los elementos IA como litio, sodio y potasio. Centraremos nuestra atención en Li y Na porque son relevante en esta tesis. Una descripción general de otros elementos de dopados se puede consultar en [10] y referencias allí indicadas.

Principalmente debemos tener en cuenta que tanto el Li como el Na pueden actuar como centros aceptores en sitios sustitucionales de Zn y también como centros intersticiales de compensación. Algunos cálculos sugieren que los complejos de la forma  $\text{Na}_{\text{zn}}\text{-Na}_i$  (o con Li) son relativamente estables [2]. En la literatura se han reportado resultados de muestras de ZnO dopadas con Li y comportamiento tipo- $p$  pero la reproducibilidad aún es un desafío. El dopado con Li o Na en ZnO son una alternativa posible para lograr SMD, principalmente porque ellos mismo son no magnéticos y no pueden formar una fase magnética [27].

## 1.4. Semiconductores magnetodiluidos (SMD)

Existe un gran interés en poder controlar y aprovechar las propiedades de spin además de la carga del electrón para la transferencia y almacenamiento de información, la espintrónica. Los SMD han sido el tópico de investigación para lograr materiales aplicables en espintrónica. El desafío es lograr SMD ferromagnéticos con temperatura de Curie ( $T_C$ ) alta, por arriba de la temperatura ambiente o a temperatura de funcionamiento de un dispositivo electrónico.

Desde el inicio del ciclo XXI los materiales basados en ZnO y GaN han sido los candidatos más explorados en este área por las predicciones teóricas al respecto [28, 29]. El agregado de metales de transición y tierras raras están entre los dopantes más explorados y documentados desde entonces. También hay un creciente interés en dopados con materiales de la columna IA porque la separación de fase no da lugar a un material ferromagnético que es el principal punto de discusión y críticas de los casos anteriores por estar en el límite del magnetismo de impurezas [30].

La polarización por medio de la interacción de intercambio ( $-2j\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ ) de los spines ( $s_1, s_2$ ) de los electrones de los niveles 2p de los oxígenos cerca de una vacancias de zinc ( $V_{\text{zn}}$ ) es lo que presumiblemente da lugar a las características ferromagnéticas del ZnO. El principal problema es que el dopado tipo- $p$  vía defectos nativos como la  $V_{\text{zn}}$  son compensados por  $V_{\text{O}}$ ,  $\text{Zn}_i$  y  $\text{Zn}_{\text{O}}$  que tiene bajas energías de formación [14]. Se exploran en esta tesis el dopado con Li y Na en ZnO con el objetivo de estabilizar las  $V_{\text{zn}}$  entendiendo que este es el principal mecanismo para lograr un dopado tipo- $p$ .

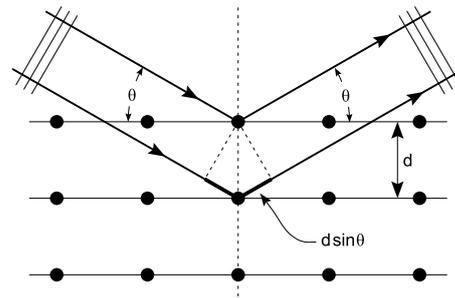
# Técnicas de caracterización y mediciones

Para una buena interpretación de los resultados experimentales es importante tener en cuenta el modo que se adquieren los datos y por lo tanto entender con suficiente detalle las técnicas utilizadas en cada caso. La descripción de cada técnica puede variar en función de su complejidad en la adquisición de los datos, procesamiento de resultados y su interpretación. De ningún modo se intenta hacer una descripción completa y profunda de cada técnica y se recomienda consultar la bibliografía referida en cada caso. Se exponen nociones básicas y se desarrollan con mayor detalle procesamientos de datos en aquellas técnicas donde no se utilizan software de caja cerrada. En los apéndices se muestran algunos códigos implementados para el análisis de los resultados de algunas de las técnicas.

## 2.1. Difracción de rayos X

Un equipo de difracción de rayos X (XRD) revela la estructura cristalina de una muestra basado en el hecho de que fotones del haz de rayos-X incidentes son desviados sin pérdida de energía por una estructura periódica y es la que origina el fenómeno de la difracción dando lugar a un patrón característico para cada tipo de estructura cristalina.

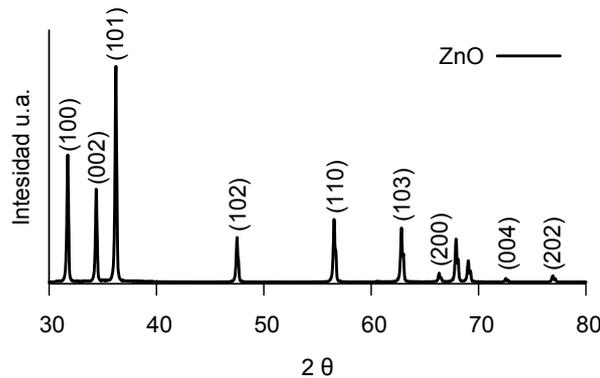
Para realizar la medida, se hace incidir luz monocromática de rayos X sobre la muestra que se coloca sobre un soporte que puede variar su orientación respecto al haz incidente. Se mide la intensidad de la luz reflejada como función del ángulo de incidencia. La luz reflejada se intensifica cuando los rayos interfieren constructivamente (ver figura 2.1). La interferencia constructiva satisface la ley de Bragg (ecuación (2.2)), esta condición se cumple cuando la distancia entre planos cristalinos  $d(hkl)$  es tal que las ondas de luz reflejadas por los diferentes planos difieren en fase en un número entero de longitud de onda.



**Figura 2.1:** Esquema de la ley de Bragg, condición para interferencia constructiva ecuación (2.2)

$$2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.1)$$

donde  $d_{hkl}$  es la distancia entre planos cristalográficos identificados unívocamente por los llamados índices de Miller ( $h, k, l$ ). En la figura 2.2, se muestra

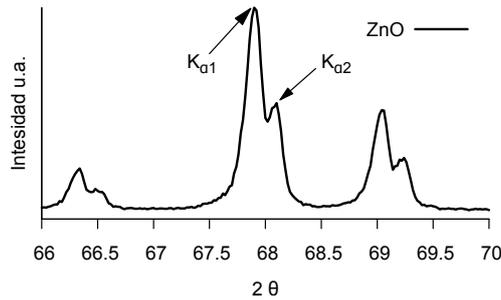


**Figura 2.2:** Espectro de XRD de ZnO, sobre cada pico se indica los índices (hkl)

la intensidad de los rayos X (RX) en función del ángulo de incidencia  $\theta$  del haz respecto de la normal del plano de la muestra. En este caso mostramos un espectro de una muestra de ZnO.

Esta técnica es muy amplia y compleja, se emplea en equipos pequeños que utilizan como fuentes de rayos X la relajación a los niveles  $K$  de metales puros como Mo, Fe, o Cu que se excitan bombardeando con electrones energéticos. También se puede utilizar como fuente de rayos X líneas de luz sincrotrón que permite una selección de longitudes de onda monocromáticas en un amplio rango de energía. A continuación describiremos solo algunos detalles de esta técnicas que se consideran importantes para el análisis de los espectros presentados en esta tesis.

En nuestro caso la fuente de rayos X es la línea espectral  $K$  del Cu que está compuesta por tres energías,  $K\alpha_1$  (1.5405980 Å),  $K\alpha_2$  (1.5444260 Å) y  $K\beta$  (1.3922500 Å), la línea  $K\beta$  se filtra mediante una lámina de níquel pero siempre tenemos la presencia de dos picos correspondientes a la  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  muy próximos entre sí, esto se puede apreciar en la figura 2.3 que corresponde



**Figura 2.3:** Ampliación del espectro de la figura 2.2 entre  $2\theta = 66^\circ$  y  $70^\circ$ , se aprecia la contribución de ambas líneas  $K\alpha$  en todos los picos

a un acercamiento del espectro de la figura 2.2 entre  $2\theta = 66^\circ$  y  $70^\circ$ . Todos los picos que se observan están compuestos por dos contribuciones debidos a la pequeña diferencia entre en el ángulo de difracción de las líneas espectrales  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ . Cuanto mayor es el ángulo más notable es la separación entre los picos porque la relación entre ellos es  $\text{sen}(\theta_1) = \text{sen}(\theta_2) \cdot \lambda_1/\lambda_2$ . Para ángulos pequeños los picos no son distinguibles, comparar por ejemplo los espectros a) y b) de la figura 2.4.

$$2d \cdot \text{sen}\theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.2)$$

### 2.1.1. Cálculo de parámetros de red.

En el caso de las muestras de ZnO estudiadas en esta tesis todas mostraron estructura wurtzita que es un arreglo de red hexagonal. Esto permite identificar que picos de difracción corresponden a los distintos planos cristalinos ( $hkl$ ), valores entre paréntesis en la figura 2.2. En este caso particular de estructura wurtzita los valores de parámetros de red se pueden calcular a partir de la relación que existe entre la distancia  $d(hkl)$  entre planos cristalinos y la posición (el ángulo  $2\theta$ ) del pico por medio de la ecuación (2.3) [31].

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[ \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2 \right] \quad (2.3)$$

La posición de los picos y su ancho a media altura, que en los textos aparece como Full Width at Half Maximum (FWHM) por sus siglas en inglés, se calculan a partir de un ajuste realizado con la ecuación (A.1) (ver apéndice A). El ajuste se lleva a cabo con el comando *fit* del programa *gnuplot*, para mayores detalles sobre los ajuste ver la sección 2.1.2 y apéndice A para la implementación del código.

Utilizando el primer pico de difracción en  $2\theta = 31.82^\circ$  con índices (100) la ecuación (2.3) se puede reescribir y despejar el parámetro  $a$

$$a = \frac{\lambda}{\text{sen}\theta \cdot \sqrt{3}} \quad (2.4)$$

de manera similar para los índices (002) correspondiente al segundo pico se puede calcular el parámetro de red  $c$  independientemente de otros parámetros.

$$c = \frac{\lambda}{\text{sen}\theta} \quad (2.5)$$

con el tercer pico (101) en  $2\theta = 36.31^\circ$  se realiza una verificación cruzada con los valores de  $a$  y  $c$  calculados con las ecuaciones (2.4) y (2.5), utilizando las ecuaciones correspondientes que derivan de la ecuación (2.3)

$$a = \left( \frac{3\text{sen}^2\theta}{\lambda^2} - \frac{3}{4c^2} \right)^{-1/2} \quad c = \left( \frac{4\text{sen}^2\theta}{\lambda^2} - \frac{4}{3a^2} \right)^{-1/2} \quad (2.6)$$

Se puede obtener los valores de  $a$  y  $c$ , sabiendo el ángulo y los índices  $hkl$

correspondientes, utilizando las ecuaciones generales (2.7)

$$a = \left[ \left( \frac{\text{sen}^2\theta}{\lambda^2} - \frac{l^2}{4c^2} \right) \frac{3}{(h^2 + k^2 + hk)} \right]^{-1/2} \quad (2.7)$$

$$c = \left[ \left( \frac{\text{sen}^2\theta}{\lambda^2} - \frac{(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} \right) \frac{4}{l^2} \right]^{-1/2} \quad (2.8)$$

### 2.1.2. Ajustes para el cálculo de parámetros de red

Para obtener valores confiables de parámetros de red se deben identificar los pico de difracción y el ángulo, correspondiente a la longitud de onda del haz de rayos X. En las mediciones están presentes dos energías correspondiente a las líneas  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  del Cu, por este motivo los ajustes se realizan con dos funciones de la forma descrita por la ecuación (A.1) centradas en  $\theta_1$  y  $\theta_2$  respectivamente y una condición de correlación de la forma

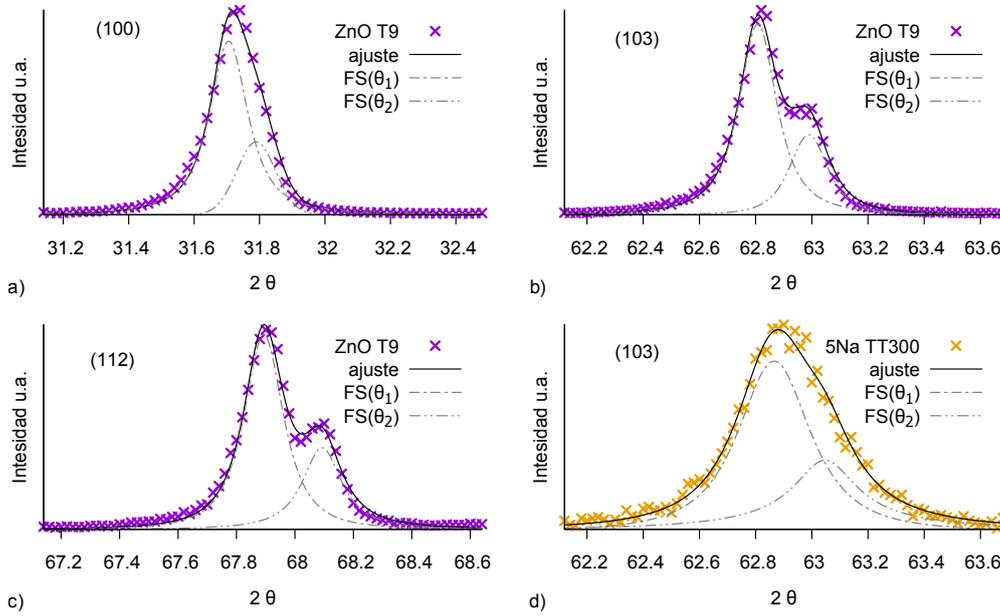
$$\theta_2 = 2 \cdot \text{asin} \left( \sin(\theta_1) \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) \quad (2.9)$$

Como ejemplo observemos las figura 2.4 b, aquí se muestra el ajuste antes mencionado al pico (103) alrededor del ángulo  $62.8^\circ$ , se observa claramente la contribución de dos energías y el ajuste correspondiente. Para ángulos mayores, figura 2.4 c, son aún más notables las contribuciones de las diferentes energías. No es así el caso para ángulos pequeños figura 2.4 a y el caso de muestras nano-estructuradas figura 2.4 d. En este último caso las contribuciones no pueden resolverse debido al tamaño reducido de las partículas (ver sección 2.1.3). En todos los casos se realiza el ajuste con el mismo criterio aún cuando no sean distinguibles las diferentes contribuciones.

Los ajustes se realizaron con el programa `gnuplot` [32] que utiliza el método de Levenberg-Marquardt, un método algorítmico de cuadrados mínimos [33], el código está descrito en el apéndice A.

### 2.1.3. Estimación relativa de tamaño de partículas.

En la literatura se puede encontrar el uso de la ecuación de Scherrer (2.11) para la estimación de tamaños de partículas nanométricas, simultáneamente se advierte que es un cálculo que hay que tomar con cautela ya que es posible hacer una mala interpretación de los datos con facilidad. La estimación es válida cuando el tamaño de partículas es menor que el tamaño de grano que



**Figura 2.4:** Ejemplos de ajustes a diferentes picos de datos experimentales teniendo en cuenta siempre dos contribuciones correspondientes a las líneas  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  del Cu.

es lo que realmente se está calculando, bajo estas condiciones podemos considerar que cada partícula es un mono-cristal, de lo contrario lo que estamos “midiendo” es el tamaño de grano no el de partícula, además se considera como límite máximo 100 nm. También se debe tener en cuenta que el ensanchamiento total  $\beta_T$  (FWHM) de los picos tiene múltiples contribuciones.

$$\beta_T = \beta_i + \beta_e + \beta_g \quad (2.10)$$

Donde  $\beta_i$  es el ensanchamiento de la *instrumentación*,  $\beta_e$  ensanchamiento por tensión en la estructura y  $\beta_g$  ensanchamiento por tamaño de *grano*. Con estas consideraciones la ecuación (2.11) siempre subestima el tamaño de grano  $D$ .

$$D = \frac{K\lambda_i}{(\beta_g \cdot \cos(\theta_i))} \quad (2.11)$$

$K$  es un factor geométrico adimensional y en este caso toma el valor 0,9.  $\beta_g$  es el FWHM, resultado del ajuste con el método descrito en el apéndice A,  $\theta_i$  la posición del máximo y  $\lambda_i$  la longitud de onda del haz de rayos X, el subíndice “ $i$ ” hace referencia a la línea  $K\alpha_1$  o  $K\alpha_2$  del Cu según corresponda.

Con estas herramientas se llevan a cabo los cálculos de parámetros de red y en algunos casos, las estimaciones de tamaño en muestras en la sección 4.1.

## 2.2. Espectroscopia Raman

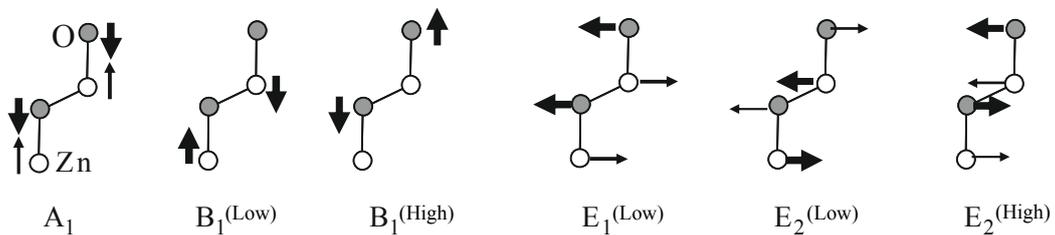
Con espectroscopia Raman podemos estudiar modos vibracionales (fonones) de una estructura cristalina de materia condensada. El sistema es iluminado con un haz de luz LASER que interactúa principalmente con los fonones y por medio de la dispersión Rayleigh se obtiene un espectro característico de la estructura del cristal y los átomos que la componen. Podemos imaginar una red de átomos todos unidos por una fuerza que bajo la acción de una perturbación externa oscilan con una frecuencia que depende de las masas de los átomos y sus posiciones relativas, distancia y orientación.

Los modos de vibración de la red de ZnO están descritos y resumidos en la sección 2.4 y la tabla 2.2 de referencia [12].

La dinámica de vibración de la red de ZnO está determinada esencialmente por tres parámetros.

1. Estructura cristalina uni-axial: Esta da lugar a una clasificación de los modos según la simetría. (el desplazamiento es paralelo o perpendicular al eje  $c$ .)
2. La gran diferencia en masa entre  $Zn$  y  $O$ : En consecuencia los modos vibracionales asociados al oxígeno son más intensos a los dominados por el zinc.
3. El fuerte enlace polar.

La cantidad de modos vibracionales en la celda unitaria del ZnO es el número de átomos (4) por los grados de libertad (3) que suman un total de 12 modos vibracionales. Sin tener en cuenta los modos acústicos se muestran en la figura 2.5 los modos característicos del ZnO.



**Figura 2.5:** Modos de vibracionales del ZnO, esquema tomado de la referencia [12]

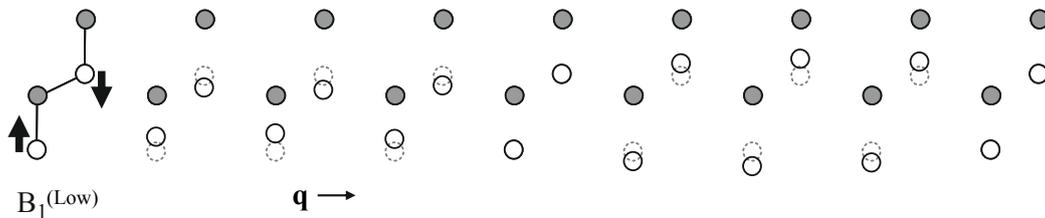
Las interacciones experimentales (el haz de luz) siempre implican una propagación de los modos ópticos, es decir que se define una dirección de

los vectores de onda fonónicos  $\mathbf{q}$ . Por este motivo, en el esquema de la figura 2.5 se deben distinguir entre dos arreglos geométricos.

LO Cuando el vector de desplazamiento de los iones es paralelo al vector de onda  $\mathbf{q}$ , por las siglas en Inglés *Longitudinal Optical phonon wave*

TO Cuando el desplazamiento y el vector  $\mathbf{q}$  son perpendiculares, *Transverse Optical phonon wave*,

Una manera de visualizar el vector  $\mathbf{q}$  es imaginando una foto instantánea de una arreglo de red bajo excitación. Tomemos como ejemplo el modo B1, en el esquema de la figura 2.6 observamos las vibraciones teniendo en cuenta solamente este modo. El vector  $\mathbf{q}$  indica la dirección y sentido de la propagación de la fase del modo B1(TO) en la red.



**Figura 2.6:** Representación esquemáticas del vector de onda fonónico  $\mathbf{q}$  transversal al modo B1.

## 2.3. Técnicas termoanalíticas y térmico diferenciales

Las técnicas termoanalíticas que describiremos brevemente en esta sección son: termogravimetría (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA)

**La técnica termogravimetría (TGA):** Esta técnica consiste en medir el cambio de masa de una muestra en función de la temperatura en ambiente de atmósfera controlada. Los datos generalmente se representan como el porcentaje de masa perdido con respecto a la masa inicial en función de la temperatura especificando la tasa de calentamiento.

Las curvas típicamente son escalonadas indicando pérdidas de masa por diferentes mecanismos dependiendo de la muestra y el rango de temperatura por ejemplo. En muestras hidrofílicas observamos una pérdida de masa cuando la temperatura es suficiente para deshidratar la muestra e incluso se pueden distinguir en algunos casos dos escalones dependiendo de la fuerza del enlace con las diferentes moléculas de agua. También observamos procesos de evaporación o pérdida parcial de masa de una muestra que sufrió un proceso químico y libera parte de sus compuestos en forma de gas y permanece sobre la balanza la parte sólida. Con los cálculos de las pérdidas de masa y teniendo en cuenta la composición inicial de la muestra se puede determinar que elementos componen el material que pasa a la fase gaseosa y cuales contribuyen al peso medido por la balanza después de una reacción a una cierta temperatura. Con otras técnicas adicionales de caracterización de materiales como cromatografía y difracción de rayos X (XRD) se identifican las sustancias durante o después de la reacción y se determina teniendo en cuenta la temperatura la energía necesaria para una reacción dada.

Sin embargo esta técnica no puede identificar procesos como por ejemplo un cambio de estructura cristalina, en la cual la muestra no cambia su peso pero si sufre un cambio significativo por calentamiento, para identificar este tipo de procesos se utiliza la técnica de análisis térmico diferencial (DTA).

**DTA:** Con esta técnica se determina el cambio de entalpía  $dH$  de la muestra midiendo el cambio de temperatura de la muestra y comparando ésta con el cambio de temperatura de una referencia, en una rampa de temperatura dada. Con esta técnica se identifican los procesos de pérdidas de masa como también cambios estructurales de la muestra. Esto se expresa por medio de

la ecuación (2.12)

$$dH = TdS + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (2.12)$$

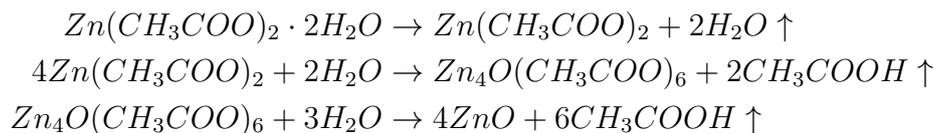
donde el primer sumando tiene que ver con los cambios estructurales de una muestra, aquí  $dS$  es el cambio de entropía y  $T$  la temperatura. El segundo término indica la contribución por el cambio en la masa, donde  $\mu_i$  es el potencial químico y  $dN_i$  es el cambio en la cantidad de un (o el) componente de la muestra.

A continuación analizamos algunos trabajos que muestran la clave para el diseño del método de preparación de los polvos fuente de ZnO puros y dopados a partir de acetato de zinc ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ ).

### 2.3.1. Descomposición de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$

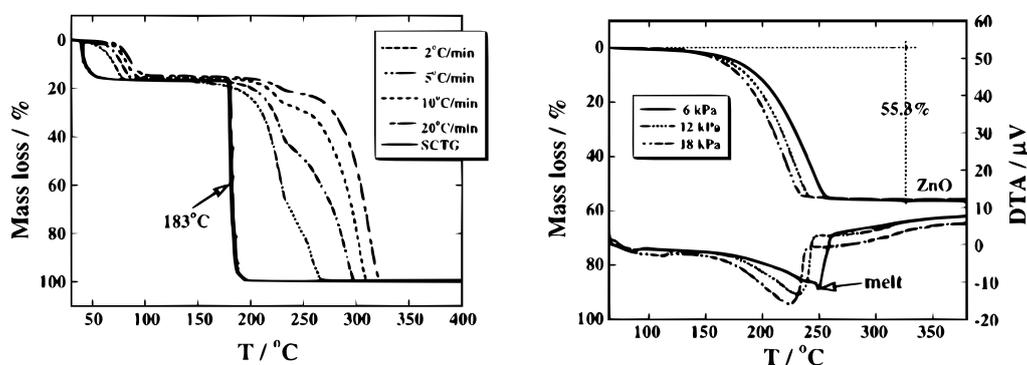
Los resultados de Arii and Kishi [34] sobre tratamientos térmicos de  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  muestran que es necesario la presencia de vapor de agua a determinada temperatura para la descomposición de las moléculas de acetato de zinc y formar óxido de zinc sólido y liberar ácido acético. En la figura 2.7 izquierda observamos la sublimación del total de la muestra de  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  a diferentes tasas de calentamiento en una atmósfera controlada seca, es decir al final del proceso de calentamiento no queda nada de la muestra. En la parte derecha de la figura 2.7 se muestran las curvas TGA y DTA pero ahora en atmósfera con humedad controlada. Se observa un remanente en masa (55 % aproximadamente\*) que proporcionalmente corresponde a la masa de ZnO en todos los casos. La diferencia entre las curvas de análisis es la presión parcial de agua como indica la leyenda, por lo que la muestra sufre procesos diferentes en cada caso por la relación entre la rampa de calentamiento y la presión parcial de agua. Si se calienta muy rápido o hay poca agua para la reacción el acetato puede llegar a fundirse (252 °C) antes de completar la reacción y formar ZnO.

Las reacciones que describen la obtención de ZnO a partir de  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  en atmósfera de vapor de agua durante el tratamiento térmico, siguen los pasos estequiométricos descritos en [35, 36].




---

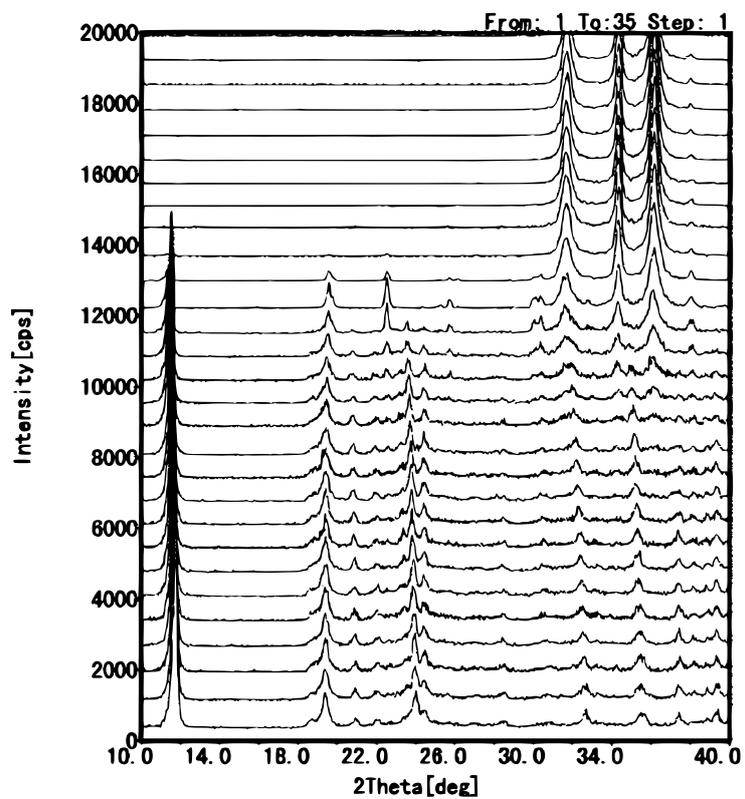
\* considerando el cero de pérdida de masa cuando la muestra ya está seca



**Figura 2.7:** Curvas TGA y DTA de  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  en diferentes atmósferas. En seco (izquierda) y con humedad controlada (derecha). Gráficas tomadas de [34]

Aquí se muestra cómo el vapor de agua es un componente indispensable para la descomposición del  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ . Otro aspecto importante es que el  $\text{ZnO}$  que se obtiene por medio de este proceso no muestra la presencia de otra fase cristalina que no sea wurtzita como indican los resultados de Arii and Kishi [34] por medio de los estudios de XRD durante el proceso de descomposición que se muestran en la figura 2.8. En el momento que desaparecen los picos característicos del  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  entre  $2\theta = 18^\circ$  y  $24^\circ$  únicamente están presentes los picos característicos de la estructura wurtzita del  $\text{ZnO}$  ( $2\theta$  entre  $32^\circ$  y  $36^\circ$ ).

En esta tesis se utilizaron estas técnicas para verificar el proceso de descomposición del  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  y desarrollar una técnica de fabricación descrita en el capítulo 3.



**Figura 2.8:** Análisis de XRD durante el calentamiento de  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  en atmósfera de vapor de agua, gráficas tomadas de [34]

## 2.4. Técnicas de luz sincrotrón. EXAFS, XANES, XMCD

Las técnicas basadas en la absorción atómica en un rango muy amplio de energías han contribuido notablemente a la determinación de estructuras locales mediante la técnica estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS), la determinación de la estructura electrónica de átomos enlazados en todo tipo de sistemas, ordenados o desordenados, moleculares o de estado sólido mediante espectroscopía de rayos X cercana al borde de absorción (XANES) y un gran elenco de otras espectroscopías relacionadas a los beneficios del uso de luz sincrotrón.

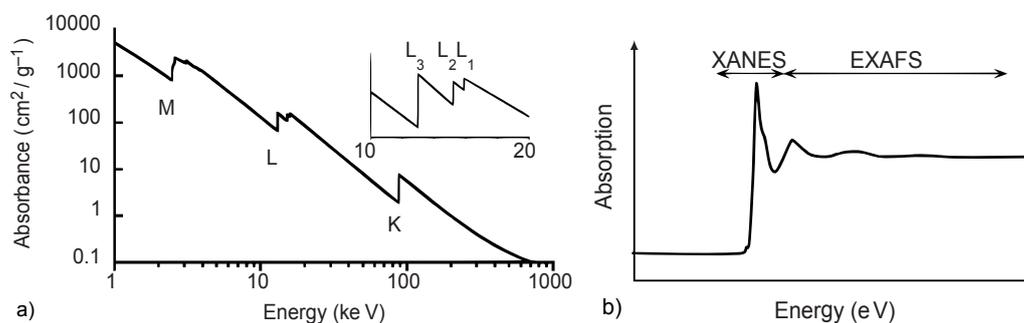
### 2.4.1. Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)

Al excitar un átomo usando una fuente de rayos X (RX) con suficiente energía, la configuración electrónica del átomo cambia; los electrones (usualmente de las capas más profundas) pueblan niveles superiores desocupados o estados continuos (efecto fotoeléctrico). El fotón incidente es absorbido y el átomo, en su reestructuración energética, emite un fotón secundario de menor energía. Como consecuencia, una gráfica de absorción de RX en función de su energía presenta saltos abruptos cuando la energía coincide con algunos de los saltos energéticos posibles llamados *bordes de absorción*, esto se representa esquemáticamente en la figura 2.9 a). En la ampliación entre 10 y 20 keV se observan las contribuciones de tres niveles correspondiente a las líneas espectrales  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3^*$ . En la figura 2.9 b) se observan la estructura fina de uno de esos bordes de absorción ( $L_i$ ), la estructura fina de absorción de rayos X (XAFS) que a su vez se puede separar en dos áreas o regiones de estudio, la XANES y la EXAFS. En el caso de sólidos la relevancia de estas técnicas se debe a que los fotoelectrones actúan como ondas de radares muy sensibles a la distribución de carga y la disposición de átomos vecinos alrededor del átomo absorbente o, en otras palabras, pueden sondear la disposición de los átomos vecinos (entorno químico). La onda asociada al fotoelectrón es dispersada por los átomos que rodean al átomo que absorbe. La interferencia del fotoelectrón depende por lo tanto de las posiciones y tipos de átomos vecinos.

Todas estas técnicas aumentaron significativamente su precisión gracias a fuentes de radiación sincrotrónica. En estos equipos de gran envergadura como el Laboratório Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas Bra-

---

\*K, L, M son las series correspondientes a las capas energéticas del átomo



**Figura 2.9:** Espectros de absorción a modo de ejemplo. a) bordes de absorción correspondiente a las capas electrónicas K, L, M. b) detalles finos de la estructura de un borde de absorción XAFS

sil, se generan los rayos X acelerando electrones que se encuentran en un anillo blindado. En diferentes zonas de este anillo se colocan las líneas que seleccionan, coliman y enfocan los rayos X dependiendo de las necesidades y requerimientos de los equipos y experimentos.

Las técnicas de sincrotrón requieren un estudio en profundidad desde la generación de la fuente de luz hasta interacción de luz con la materia por lo cual, existe una amplia variedad de bibliografía dedicada exclusivamente a esta área [37], [38] y [39] tanto en su parte experimental como en la teórica.

Para los fines de poder entender los resultados que se analizan en la sección 4.4 expondremos brevemente los aspectos mas relevantes de estas técnicas.

**Borde de absorción** Lo más importante de entender es la causa de la estructura de los espectros cerca del borde que se muestran en la figura 2.9 b). El fotoelectrón generado por la excitación de un electrón de las capas internas del átomo se puede representar con una función de onda esférica que interacciona con los átomos vecinos dando lugar a un fenómeno de difracción en el cual el fotoelectrón puede volver a su átomo de origen con una probabilidad que depende de, su energía, de la distancia (el tiempo) y el tipo de átomos vecinos. La variación de estas probabilidades llamados factores de difracción son los que dan lugar a los valles y picos de absorción en la cercanía de un borde de absorción y se resume en un *coeficiente de absorción*,  $\mu(E)$  que expresa la probabilidad de absorción de rayos X en un medio de ancho  $t$  por medio de la ecuación

$$I = I_0 e^{-\mu t}.$$

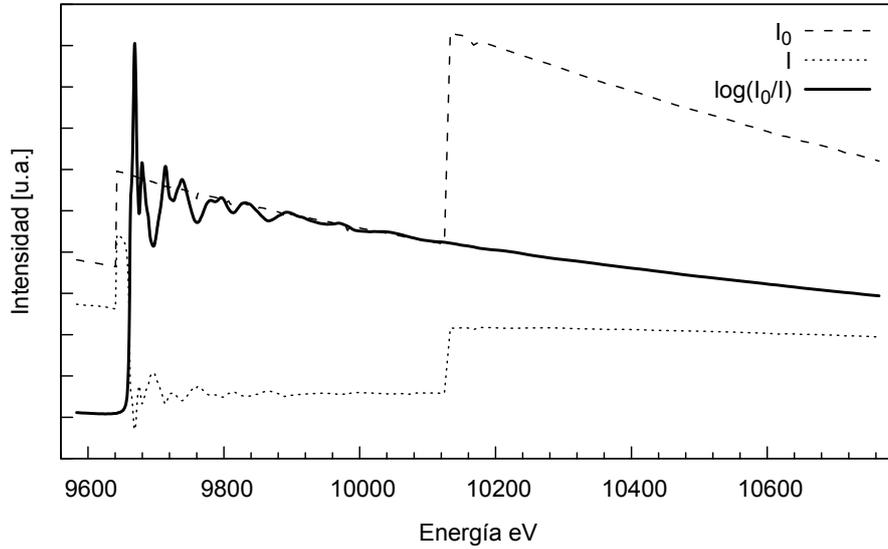
El borde de absorción se refiere a la energía de ionización de, una capa  $K$  o por ejemplo  $L$ , del elemento químico comprometido y se conoce como *borde*

*de blanco*. La forma de estos espectros alrededor del borde van a depender de la estructura cristalina y sus características particulares como vacancias, dopados, abundancia de un elemento u otro, deformación de la red etc. Siempre debemos tener en cuenta que es una medición que promedia la interacción con millones de átomos simultáneamente, el área transversal del haz de luz sincrotrón en la línea donde se analizaron las muestras de esta tesis es aproximadamente  $10 \mu\text{m}$  de ancho y  $1 \mu\text{m}$  de alto.

**Detección** Entre las diferentes técnicas tenemos: medidas de absorción o de sección eficaz registrando directamente la intensidad del haz de luz sincrotrón antes y después de una muestra, calculando así el coeficiente de absorción  $\mu(E)$  en función de la energía (medida por transmisión, esta técnica se utilizó para la determinación de espectros XANES y EXAFS). En otras situaciones de menor energía es necesario realizar las mediciones en alto vacío y se utiliza la técnica de corriente de electrones que consiste en medir una corriente de compensación cuando se expulsan los electrones por la interacción con los RX y se ioniza la muestra. Esta última técnica se utilizó para las mediciones de dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD).

### 2.4.2. Pre-análisis de datos

Los datos que se obtienen deben ser tratados, lo cual llamaremos *normalización* y comprende; eliminar la variación de la intensidad del haz de luz, corregir saltos y corrimientos de la energía, promediar espectros etc. Los detalles de estos pasos se escapan de esta breve descripción y se pueden consultar en [38] y [40], donde son explicados paso a paso. Esta fase de análisis se realiza con el programa ATHENA descrito en [40] que comprende una serie de programas de código abierto para facilitar la tarea, un ejemplo gráfico de esta primera etapa de análisis se representa en la figura 2.10. Los pasos de normalización que mencionamos consisten en detectar y discriminar el salto en el borde de algún nivel electrónico y operar adecuadamente los datos para transformar o convertir este salto a un escalón de altura unidad, esto se representa gráficamente en la figura 2.11 a) y b). Los datos que se muestran en la figura 2.11 correspondiente a la primera (LNLS1) y segunda (LNLS2) medición de una muestra patrón disponible en el LNLS. También se grafica el espectro de la muestra de óxido de zinc (ZnO) pura fabricada como se describe en el capítulo 3 y es la muestra de referencia (o testigo). Cabe mencionar en esta instancia que los espectros normalizados no se pueden distinguir en la escala de la figura 2.11 y es un indicativo de la buena calidad de las muestras



**Figura 2.10:** Datos obtenidos en la línea XAS en el LNLS,  $I_0$  es la energía del haz de rayos X (RX) antes de la muestra,  $I$  es la intensidad de después de la muestra. La línea llena es lo que llamamos  $\mu(E)$ .

fabricadas\* y de la repetitividad de la medida.

La información que se brinda en esta sección sobre la técnica de XAS es suficiente para entender su procedencia y las implicaciones sobre la caracterización de las muestras. El análisis de éstas muestras y las dopadas se realiza en la sección 4.4

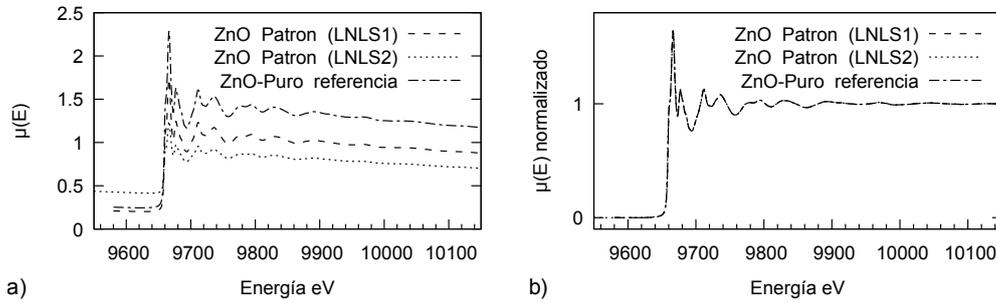
### Estructura fina de absorción de rayos X extendida

Ya mencionamos que los fotoelectrones se representan con funciones de onda esféricas (el caso más simple) y que la interacción con los átomos vecinos da lugar a la estructura, la variación de  $\mu$  en las cercanías del borde. En particular resultan interesantes las oscilaciones después del borde de absorción y para estudiar esta zona del espectro conviene definir la función de estructura fina EXAFS

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0}$$

donde  $\mu(E)$  es el coeficiente de absorción mencionado arriba,  $\mu_0(E)$  es la variación de absorción de fondo de átomos individuales correspondiente al

\*El operador de la línea expresó su asombro por la similitud de la muestra testigo con su muestra patrón

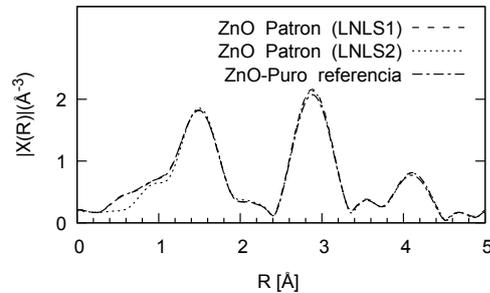


**Figura 2.11:** Proceso de normalización de los datos. a) Coeficiente de absorción  $\mu$  obtenido en la línea del sincrotrón, b) los mismos datos después de normalizar.

borde de absorción y  $\Delta\mu_0$  es el salto en la absorción del borde.

Es conveniente trabajar en el espacio  $k$  porque de esta manera los picos de intensidad tienen correlación directa con la interacción (simple o múltiple) con átomos vecinos que se encuentran a una cierta distancia. La forma más común de representar la función de estructura fina es  $\chi(R)$  donde  $R$  es la distancia al átomo cuyo salto energético está dentro del rango de energía estudiado. En la figura 2.12 se observa la transformada de Fourier de las oscilaciones extraídas del espectro EXAFS.

Para estimar el número de coordinación es necesario hacer una simulación de los espectros usando algunas de las herramientas disponibles, en esta tesis se utilizó los programas ARTEMIS e IFEFFIT del conjunto de programas dedicado a la manipulación y análisis de resultados de líneas sincrotrón [40]. Una vez ajustados adecuadamente los parámetros se puede comparar con datos experimentales para luego variar los números de coordinación y mejorar el ajuste. Este proceso se lleva a cabo en el análisis de la sección 4.4.



**Figura 2.12:** transformada de Fourier de las oscilaciones EXAFS de muestras patrones del LNLS y referencia de muestra de ZnO pura.

### 2.4.3. Dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD)

Esta técnica se basa en la dependencia de la probabilidad de transición (y por lo tanto la absorción de RX) de luz polarizada entre niveles electrónicos de una muestra en presencia de un campo magnético. La discusión sobre origen del ferromagnetismo en semiconductores magnetodiluidos (SMD) de gap amplio como el ZnO y GaN a dado lugar a una gran cantidad de publicaciones relacionadas al tema, sin llegar a un consenso final. Pero sin duda alguna la técnica de XMCD es indispensable para identificar y verificar la respuesta magnética de estos semiconductores.

Los RX monocromáticos de la luz sincrotrón excitan electrones de las capas internas permitiendo a los electrones de las capas externas relajarse a los huecos generados, ver el cuadro 2.1 para una comparación entre los tiempos involucrados en estos procesos. El proceso de relajación se puede dar por procesos radiativos (fotones) o no radiativos por emisión de electrones Auger y en consecuencia de estos una cascada de electrones secundarios. Todos los electrones que abandonan la muestra, los producidos por interacción directa con los RX, los electrones Auger y su cascada electrónica, son compensados por una corriente que fluye a la muestra por medio de un contacto a tierra o una diferencia de potencial eléctrica aplicada. Esta corriente de compensación es lo que se mide, es la técnica de *rendimiento total de electrones* (total electron yield (TEY)). Los datos obtenidos son el conjunto de la suma de los espectros XAFS independiente a la polarización de la luz y la parte de dicroísmo. Para discernir la parte magnética relevante a la muestra es necesario una rutina de medición con la cual sea posible restar la señal que no depende del campo  $H$  y la polarización de los XAFS, para separarlo de la señal que sí depende del campo y la polarización, el dicroísmo.

En presencia del campo magnético  $H$ , la anisotropía en la distribución de espín de los electrones influye directamente en el  $\mu(E)$ . Para que los electrones excitados por la luz sincrotrón sean sensibles a un cambio en la densidad de estado por presencia del campo magnético debe existir un acoplamiento entre la anisotropía en la distribución de espín en la densidad de estado y el electrón excitado, el acoplamiento se establece al polarizar la luz sincrotrón (de forma circular en nuestro caso) y de esta manera transferir un momento al electrón excitado.

Una forma sencilla de interpretar el dicroísmo sin desarrollar toda la teoría de interacción de la luz con la materia se puede hacer si notamos que el coeficiente de absorción  $\mu(E)$  es proporcional a la sección eficaz  $\sigma_{abs}$ , que se puede expresar como la probabilidad de transición  $P_{fi}$  dividida en el flujo de fotones  $I_{(luz)}$ ,

**Cuadro 2.1:** Tiempos característicos involucrados en procesos de absorción y relación en la interacción de luz (RX) con la materia.

Evento	tiempo
Duración del proceso de absorción fotónica $t_1$	$t_1 < 10^{-20}$ s
Tiempo de vida de la vacancia en la capa nuclear $t_2$	$10^{-16}$ s $< t_2 < 10^{-15}$ s
Tiempo de relajación del electrón $t_3$	$10^{-16}$ s $< t_3 < 10^{-15}$ s
Tiempo de interacción del photoelectrón con átomos vecinos $t_4$	$10^{-17}$ s $< t_4 < 10^{-15}$ s
Vibraciones térmicas	$10^{-11}$ s - $10^{-15}$ s

$$\mu(E) \propto \sigma_{abs} = P_{fi}/I_{(luz)}.$$

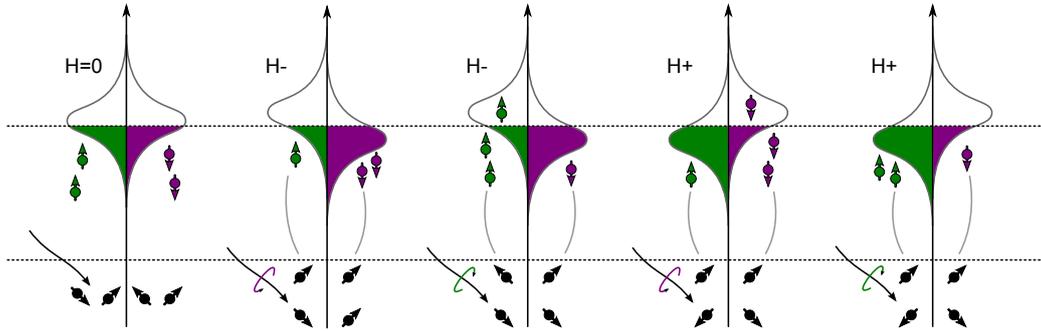
A su vez la probabilidad de transición por unidad de tiempo se puede describir por medio de la ecuación

$$P_{fi} \propto \sum_{f,i} M_{fi}^2 \cdot (1 - n(E_f)) \cdot \delta(\hbar\omega - (E_f - E_i)).$$

donde  $E_i$  y  $E_f$  son la energía del estado inicial y final respectivamente.  $\delta(\hbar\omega - (E_f - E_i))$  expresa la conservación de momento en el proceso de absorción. El término  $(1 - n(E_f))$  es la densidad de estados desocupados.  $M_{fi}^2$  es la matriz de transición que bajo la aproximación dipolar es puede escribir como,

$$M_{fi}^2 = |\langle f|P\mathbf{A}|i\rangle|^2$$

$P$  representa el operador momento del electrón y  $\mathbf{A}$  es el vector de campo eléctrico que contiene la polarización de la luz sincrotrón. Los acoplamientos pueden ser de intercambio, entre electrón y hueco o acoplamiento spin-órbita. En el caso particular del ZnO prevalece la interacción de intercambio según Gaj and Kossut [41]. El acoplamiento influye la probabilidad de transición y así finalmente la corriente de compensación. En la figura 2.13 se esquematizan las diferentes situaciones en las cuales la probabilidad de transición puede variar cuando cambia o bien, la dirección del campo o el sentido de giro de polarización.



**Figura 2.13:** Esquema de la probabilidad de transición de la secuencia de mediciones variando campo magnético y el sentido de giro de polarización.

**Secuencia de mediciones.** Se utiliza un orden específico en los cambios de dirección de campo y sentido de polarización para extraer la parte de dicroísmo en muestras de ZnO dopadas con Na, en el cuadro 2.2 se detalla esta secuencia.

**Cuadro 2.2:** Secuencia de mediciones de XMCD

Signo del Campo H	Sentido de Polarización	Notación
positivo	derecha	$Hpd$
positivo	izquierda	$Hpi$
positivo	izquierda	$Hpi$
positivo	derecha	$Hpd$
negativo	derecha	$Hnd$
negativo	izquierda	$Hni$
negativo	izquierda	$Hni$
negativo	derecha	$Hnd$

El motivo de realizar este orden es para obtener una distribución simétrica respecto de la caída del haz de luz sincrotrón para cada combinación de campo y polarización. Por ejemplo se inicia con campo positivo y se obtiene un cuarteto de polarización derecha, izquierda, izquierda, derecha, se pueden repetir estas secuencia y luego promediar. Paso siguiente se invierte el campo y se repite el cuarteto de polarización.

**Procesamiento:** De los espectros adquiridos se promedian aquellos con el mismo sentido de campo y el mismo sentido de giro de polarización, obteniendo cuatro espectros  $H_{pd}$ ,  $H_{pi}$ ,  $H_{nd}$ ,  $H_{ni}$ , con estos se calcula el dicroísmo por medio de las ecuaciones

$$H_p = H_{pd} - H_{pi} \quad (2.13)$$

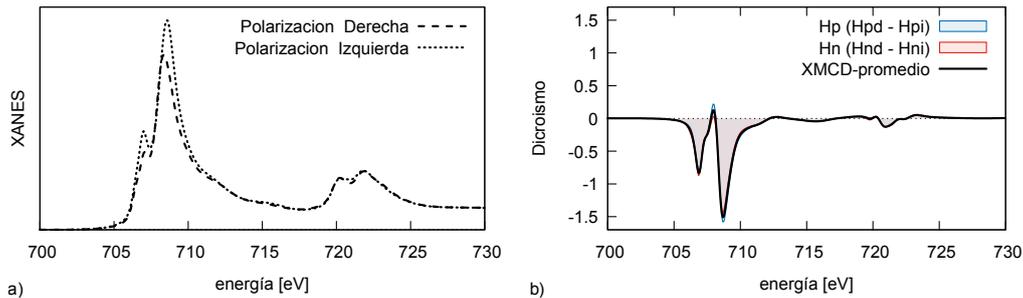
$$H_n = H_{ni} - H_{nd} \quad (2.14)$$

estos resultados contienen el dicroísmo de la muestra pero también cualquier influencia del campo sobre las mediciones que no dependen de la muestra por lo que se hace un promedio y se obtiene el dicroísmo resultante como

$$\text{XMCD} = \frac{H_p + H_n}{2} \quad (2.15)$$

de esta forma se procesan los resultados que se presentan en la sección 4.5 y los que se presentan a continuación en los ejemplos.

Lo que se obtiene de la línea sincrotrón son los espectros XAFS o XANES con la presencia del campo magnético y el sentido de giro de polarización de la luz. En la figura 2.14 a) se observa los espectros obtenidos con dos polarizaciones de luz, derecha e izquierda (borde L3 y L2 del Fe) de una muestra de magnetita, los datos con campos opuestos no se muestran porque se superponen perfectamente con aquellas que tienen el mismo sentido de polarización. En la figura 2.14 b) se observan las curvas en color correspondiente a las ecuaciones (2.14) y en línea negra el dicroísmo promediado.



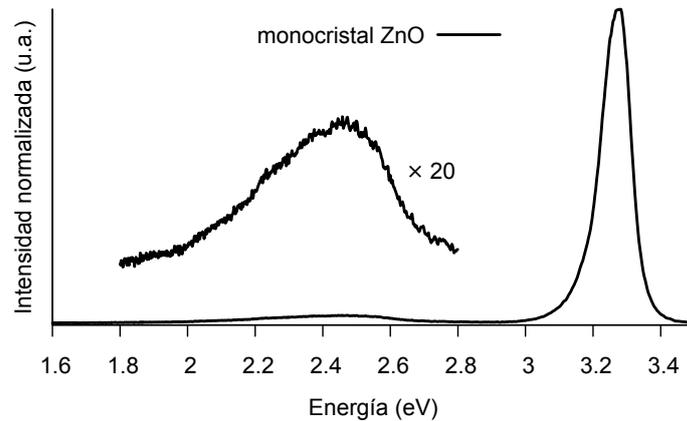
**Figura 2.14:** Datos obtenidos en la línea Planar Grating Monochromator (PGM) en LNLS, a) XANES con sentido de polarización derecha e izquierda b) Procesamiento XMCD correspondientes a las ecuaciones (2.14) y (2.15)

## 2.5. Caracterización óptica y de transporte

Como el ZnO es un semiconductor de gap directo, es un material ópticamente activo tanto en fotoluminiscencia como en las propiedades de transporte. Estas últimas tienen una gran dependencia con la energía de excitación óptica, convirtiéndose en una parte esencial de la caracterización de las muestras desarrolladas y estudiadas en esta tesis.

### 2.5.1. Fotoluminiscencia

La técnica consiste en iluminar una muestra con luz monocromática dentro del rango ultra violeta (UV). La luz excita los estados electrónicos de los átomos o los electrones de las bandas en un semiconductor. El sistema relaja emitiendo luz en la longitud de onda correspondiente al salto energético, esta fotoemisión se colima y enfoca en un espectrómetro que cuenta el número de fotones que llegan al detector en un determinado intervalo de energía. En la



**Figura 2.15:** Espectro de fotoluminiscencia característico de un monocristal de ZnO, el rango ampliado corresponde a la emisión en el verde.

figura 2.15 se muestran un espectro característico de un monocristal de ZnO. Se puede apreciar una intensa emisión en el UV en aproximadamente 3.3 eV y una ampliación de la zona del verde entre 1.8 y 2.8 eV.

El arreglo experimental disponible en el Laboratorio de Física del Sólido (LAFISO) está montado sobre una mesa óptica. Cuenta con un haz laser marca KIMMON serie He-Cd LASER 442 y 325 nm, un porta muestras, un arreglo de lentes y un espectrómetro marca AVANTES modelo AvaSpec-ULS3648.

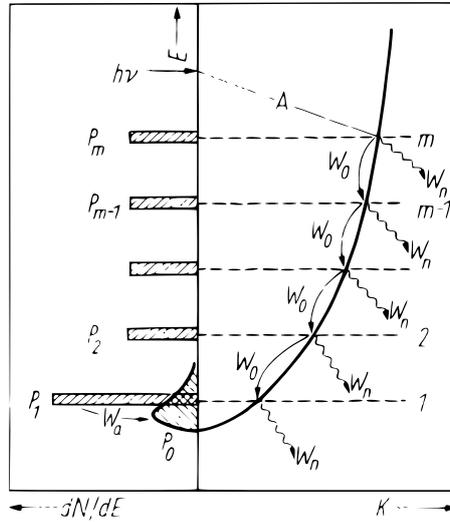
### Base teórica

Para estudiar y analizar los espectros de fotoluminiscencia es necesario un claro entendimiento del mecanismo de excitación y recombinación de los electrones en un semiconductor. Estos procesos se estudian en el ZnO desde mediados del siglo pasado de forma teórica y experimental y se siguen estudiando hasta la actualidad. Describiremos de forma acotada las bases de los procesos y a continuación expondremos la elección de los modelos teóricos para los ajustes utilizados en esta tesis.

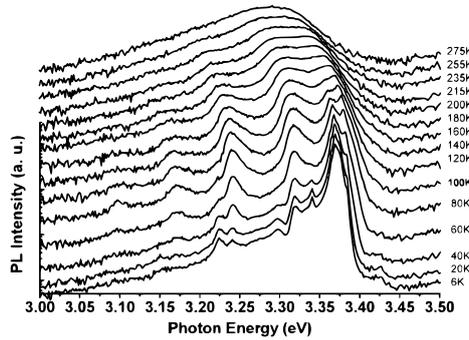
Un aspecto muy importante en el ZnO es la energía del excitón que tiene un valor de 60 meV [42] menos que la energía del gap 3.37 eV a temperatura ambiente, este valor de gap está reportado y aceptado extensamente en la bibliografía. El valor de energía del excitón es mayor que la energía térmica a temperatura ambiente (25 meV) lo que posibilita su detección aún a temperatura ambiente y resulta ser la clave para entender los espectros tomados de las muestras. Cuando los fotones excitan a los electrones y estos saltan a la banda de conducción, después de excitados los electrones reducen su energía potencial adquirida por diferentes caminos, las probabilidades de cada uno de estos caminos determina el espectro de emisión.

Los procesos de relajación son cuatro [43]. Transiciones ópticas  $W_O$  que luego llamaremos  $W_{LO}$  con la inversa tiempo del vida media como la probabilidad de relajación  $10^{12}s^{-1}$ , procesos de termalización o cambio en la distribución de la energía cinética  $W_a$  con probabilidad  $10^9 - 10^{10}s^{-1}$ , procesos no radiativos de decaimiento  $W_n$  con probabilidad  $10^8 - 10^{10}s^{-1}$ , procesos radiativos  $W_R$  con la menor probabilidad de  $10^6 - 10^7s^{-1}$ . En la figura 2.16 se muestra un esquema de estos procesos (ver referencia [43]).

La diferencia entre las probabilidades de relajación determina el espectro de emisión por medio de la ocupación de los niveles y así los saltos de energías más probables. Debemos tener en consideración que las emisiones no tienen una relación directa con los estados de ocupación esquematizados en la figura 2.16, en realidad lo que predomina es la presencia del excitón libre ( $FX$ ) y éste interacciona fuertemente con los fonones de la red dando lugar a las réplicas que son transiciones asistidas por fonones [44]. En la literatura se encuentran numerosos trabajos que estudian en detalle el comportamiento de los excitones y su interacción con los fonones a bajas temperaturas y su variación cuando la temperatura aumenta [45, 46, 47, 12, 48, 49, 50, 51]. Como ejemplo mostramos los resultados de [48] en la figura 2.17, los picos que están definidos a 80 K entre 3.20 eV y 3.35 eV son las réplicas fonónicas del  $FX$  separadas inicialmente 70 meV aproximadamente, a partir de esta gráfica está claro que debemos tener en cuenta la temperatura a la que se adquieren los espectros.



**Figura 2.16:** Aquí se muestran los procesos de relajación posibles a excepción del radiativo,  $W_0$  ( $10^{12} s^{-1}$ ),  $W_a$  ( $10^9 - 10^{10} s^{-1}$ ),  $W_n$  ( $10^8 - 10^{10} s^{-1}$ ), esquema tomado de [43]



**Figura 2.17:** Variación en temperatura de un espectro de fotoluminiscencia de nanohilos de ZnO, gráfica tomada de [48]

**Relación entre las energías características del espectro:** Un punto de partida es el valor del gap 3.37 eV a temperatura ambiente que se obtiene experimentalmente por medio de espectros de absorción o transmitancia; la atracción entre un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia forman un estado hidrogenoide, el excitón, que reduce la energía del par electrón-hueco en 60 meV. Este valor de energía está calculado a cero Kelvin y las variaciones con la temperatura se consideran despreciables, lo que no es despreciable es el cambio de ocupación debido a agitación térmica que describimos más abajo. La línea de emisión teórica del  $FX$  se

posiciona alrededor de 3.31 eV a temperatura ambiente, esta se conoce como “zero-phonon line” porque la distribución cinética del excitón es alrededor del vector de onda  $k = 0$ . Las líneas correspondientes a la interacción del  $FX$  con los niveles fonónicos las denominaremos  $n-LO$ , donde  $n$  indica el número de fonones emitidos durante el proceso. Estas líneas son x-distantes a cero Kelvin por una cantidad  $\hbar\omega_0^*$  con un valor promedio de 72 meV para el ZnO, [11].

**Variación con la temperatura:** Los modelos para estimar la variación del gap son diversos, el modelo más utilizado es la ecuación empírica de Varschni pero esta no discrimina entre diferentes contribuciones que influyen en la variación. En Manoogian and Woolley [52] separan en dos términos independientes que contribuyen a la variación de la energía del gap con la temperatura, uno es la dilatación de la red y otra parte comprende la interacción electrón-fonón. Aún con este método es necesario hacer un ajuste para algunos de los parámetros. En Lüerßen et al. [53] hacen modificaciones del modelo anterior y también requiere determinar experimentalmente algunos parámetros, en Hauschild et al. [54] aplican para el ZnO los resultados de Lüerßen et al. [53].

El motivo del cambio en energía por la temperatura es principalmente por la distribución Maxwelliana del  $FX$  y la distribución de estados de los fonones (de la forma  $\epsilon^{3/2}$ ), en el esquema de la figura 2.18 (tomada de [55]) se observa una interpretación gráfica de estas variaciones

### Los Ajustes con Fraser-Suzuki

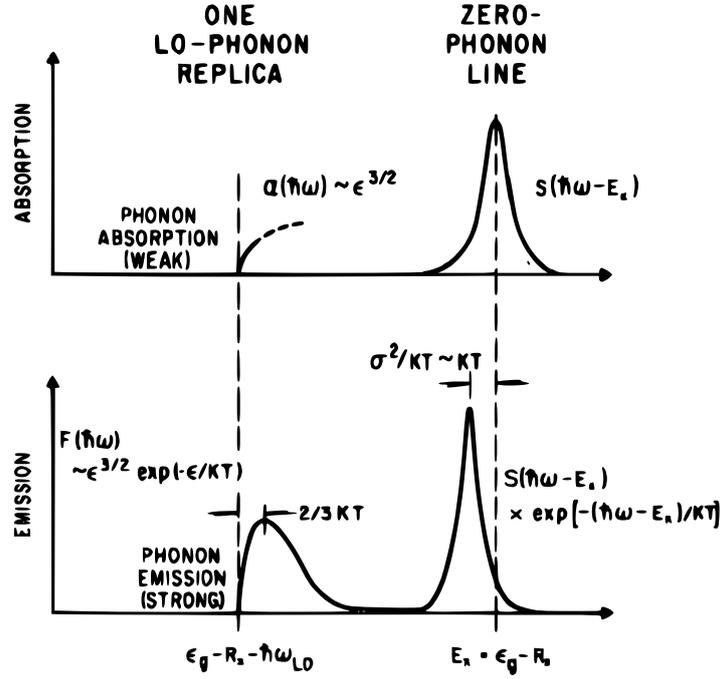
La teoría expuesta en la sección 2.5.1 es la base para justificar las ecuaciones del modelo utilizado para los ajustes de los espectros de fotoluminiscencia obtenidos con el equipamiento disponible en el LAFISO.

Los ajustes a los datos experimentales se realizan con la suma, dependiendo del caso, de dos o tres ecuaciones Fraser-Suzuki (ecuación 2.16) descrita por Fraser and Suzuki [56], cada ecuación varía su forma entre una Gaussiana y una Lorentziana dependiendo de un parámetro  $fs$  cuando este varía entre 0 y 1. Los ajustes se realizan con el programa `gnuplot` [32] utilizando el método de Levenberg-Marquardt, un método algorítmico de cuadrados mínimos [33].

$$FS(\epsilon, T) = a / \left[ 1 + (2^{fs^2} - 1) (2 \cdot (\epsilon - b) / c)^2 \right]^{(fs^{-2})} \quad (2.16)$$

---

\* $\hbar$  es la constante de Planck  $h$  dividido en  $2\pi$  y  $\omega_0$  es una frecuencia característica.



**Figura 2.18:** Corrimiento del excitón libre y una réplica fonónica en el espectro de emisión respecto del espectro de absorción. Esquema tomado de [55]

Aquí  $a$  es la intensidad o máximo valor de la función en  $\epsilon = b$ ,  $b$  es el punto sobre el eje  $x$  correspondiente al centro de la curva y  $c$  es el ancho total a media altura (FWHM),  $k_B$  es la constante de Boltzman ( $0,8617 \times 10^{-4} eV/K$ ). La variación con  $T$  está en el parámetro  $b$  que tiene diferentes formas dependiendo de la línea que estemos simulando.

$$FX : b = \epsilon_0 + k_B T$$

$$1-LO : b = \epsilon_0 - \hbar\omega_0 + 3/2 \cdot k_B T$$

$$2-LO : b = \epsilon_0 - 2 \cdot \hbar\omega_0 + 1/2 \cdot k_B T$$

Escrito de esta manera  $\epsilon_0$  corresponde a la línea de absorción del  $FX$  a  $T = 0K$  y es uno de los parámetros que puede variar en la simulación. Observemos por ejemplo los términos de  $b = \epsilon_0 - \hbar\omega_0 + 3/2 \cdot k_B T$  correspondiente a la línea de fotoluminiscencia de la primera réplica fonónica,  $\hbar\omega_0$  es la energía del fonón que entrega el  $FX$  en el proceso de relajación, es decir que el fotón emitido tendrá una energía menor al  $FX$  por una cantidad  $\hbar\omega_0$ , además debemos tener en cuenta la probabilidad de transición por la distribución cinética en  $k$  por lo que sumamos el término  $3/2 \cdot k_B T$ . La

justificación de estos términos se encuentra detallada y aplicada en la literatura [43, 55, 51], su representación gráfica está en la figura 2.18. A partir de los ajustes se calcula la energía del gap a temperatura ambiente como la energía del  $FX$  más una cantidad correspondiente a la energía de formación del excitón.

$$\varepsilon_g(T) = \varepsilon_0 + k_B T + 0,060 \text{ meV} \quad (2.17)$$

Los primeros dos términos de la ecuación 2.17 es la energía del  $FX$  considerando su emisión en función con la temperatura.

### 2.5.2. Fotoconductividad espectral

La caracterización de fotoconductividad o fotoresistencia espectral es una medida eléctrica sobre la muestra mientras se ilumina con luz de longitud de onda  $\lambda$  monocromática variable en el tiempo en un rango entre 650 nm a 250 nm típicamente, para el ZnO este es el rango de interés. La selección de longitud de onda se realiza por medio de un monocromador a base de un arreglo de espejos y una red de difracción. El monocromador disponible en el LAFISO es de marca NEWPORT modelo 74000 que tiene un ancho de banda del haz de luz a la salida que varía con la intensidad entre 5 nm a 22 nm en máxima intensidad. La fuente de luz es una lámpara marca NEWPORT modelo 66921. El proceso de medir una propiedad eléctrica mientras varía la longitud del haz de luz llamaremos *barrido*. Un *barrido directo* corresponde a una variación de menor a mayor  $\lambda$  y *barrido inverso* es una variación de mayor a menor  $\lambda$ .

Un **Barrido** es el cambio de longitud de onda caracterizado con, un valor inicial y un valor final en nm, un paso de  $\lambda$  y paso de tiempo fijo en ese rango. por ejemplo:  
650 nm - 250 nm,  $\Delta t = 1$  s,  $\Delta \lambda = 0,5$  nm.

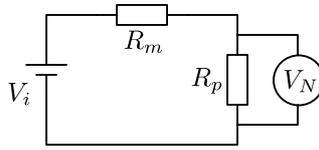
Aunque el nombre del experimento puede variar dependiendo del autor que trate el tema, la adquisición de datos es esencialmente la misma.

En esta tesis la medida eléctrica se refiere a la medición de la caída de tensión de una resistencia patrón en serie con la muestra, utilizando un nanovoltímetro marca KEITLEY modelo 182. Con la caída de tensión calculamos el valor de resistencia utilizando las leyes de Kirchoff para dos resistencia en serie. Siguiendo el esquema de la figura 2.19 obtenemos el valor de la resistencia de la muestra por medio de la ecuación (2.18)

$$R_m = \left( \frac{V_i - V_N}{V_N} \right) R_p \quad (2.18)$$

donde  $R_m$  es la resistencia de la muestra,  $R_p$  es una resistencia patrón de 9880  $\Omega$ ,  $V_N$  es la tensión medida por el Nano-Voltímetro y  $V_i$  es la tensión aplicada con la una fuente marca AGILENT modelo 6634B.

El procedimiento estándar comienza estabilizando la muestra en oscuro hasta alcanzar una valor de resistencia estable a temperatura constante regulada con un controlador marca LAKE SHORE modelo 330, este proceso puede duran unas pocas horas hasta un día dependiendo de la muestra. Paso siguiente es asegurar la correcta posición del filtro (ver sección 2.5.2) antes de permitir el paso de la luz iniciando con 650 nm en caso del barrido inverso. A



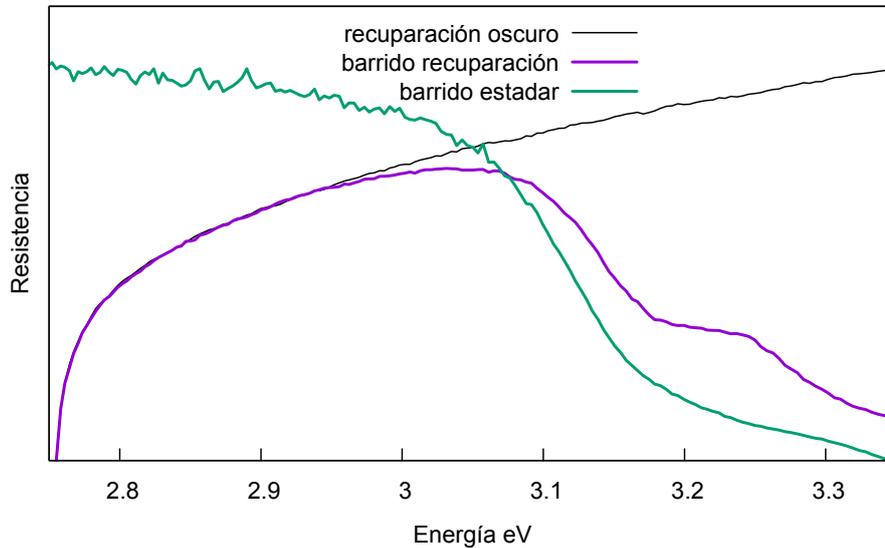
**Figura 2.19:** Esquema del circuito de mediciones eléctricas de fotoresistencia

medida que varía la longitud de onda del monocromador se registra la caída de tensión en la resistencia patrón y se calcula la resistencia de la muestra. Durante el barrido es necesario hacer un cambio de filtro por motivos que se exponen en la sección 2.5.2.

En ocasiones y dependiendo del dopado principalmente, la resistencia en oscuro supera ampliamente los  $2 \text{ G}\Omega$  y para el sistema de medición el circuito parece abierto. En estas condiciones se diseñó una metodología de medición que consiste en hacer un *barrido en recuperación*, iluminando la muestra durante un cierto tiempo con  $370 \text{ nm}$  y luego, inmediatamente realizar un barrido en el rango y sentido de  $450 \text{ nm}$  hasta  $370 \text{ nm}$ . Como referencia de estos barridos en recuperación se realiza una recuperación en oscuro con el mismo valor de resistencia inicial o cercano a éste. En la figura 2.20 se observan las características generales de cada tipo de barrido. Con trazo negro y delgado se grafica el barrido en recuperación durante el cual no se ilumina la muestra realmente, obstruyendo el haz de luz para obtener un control de la recuperación en oscuro de la muestra y poder correlacionar los datos con los barridos en recuperación curva morada. En verde un barrido tradicional que inicia en  $650 \text{ nm}$  y barre hasta  $250 \text{ nm}$  fuera del rango que muestra la figura, las condiciones inicial de este barrido es estabilización en oscuro. Se observa que los barridos tradicionales y en recuperación tiene equivalencias, los detalles se analizarán en la sección 4.7

### Aspectos técnicos

**Haz de iluminación:** El monocromador posee dos rendijas controladas por tornillos micrométricos una en la entrada de la fuente de luz y otra a la salida del haz de iluminación monocromático. La rendija de salida tiene el control sobre el área de iluminación sobre el portamuestra principalmente y con ello viene asociada una reducción en intensidad. La rendija de entrada controla la intensidad y el aspecto más importante que es el ancho de banda del haz saliente. A máxima intensidad el haz de iluminación tiene un ancho de banda fijo, calculado como el *ancho a media altura*, de  $22 \text{ nm}$  en todo el

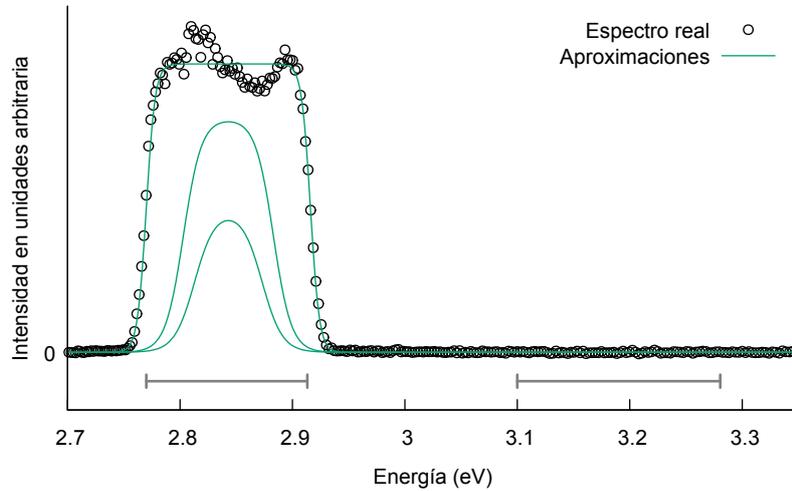


**Figura 2.20:** Diferentes tipos de barridos. El trazo negro y delgado es la medida del barrido en recuperación obstruyendo el haz de luz para obtener un control de la recuperación en oscuro de la muestra. En morado, un barrido en recuperación y en verde un barrido tradicional que inicia en 650 nm fuera del rango de la figura estabilizado en oscuro.

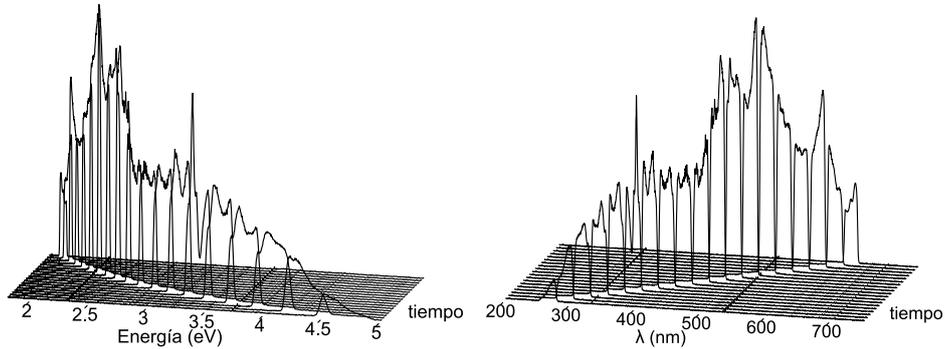
rango. A medida que reducimos el paso de la rendija disminuye el ancho de banda y también la intensidad.

En la figura 2.21 se observa el espectro real del haz de iluminación centrado en 477.5 nm que convertido a energía es 2.77 eV aproximadamente, observamos también como cambia el perfil a medida que cerramos la rendija, las líneas grises representan un ancho de banda de 22 nm en dos puntos diferentes del espectro. Cuando representamos los datos en función de la energía del haz debemos tener en cuenta que el ancho de banda no es fijo en este caso. Este aspecto se ve claramente si graficamos el pulso en función del tiempo a medida que se hace el barrido como muestra la figura 2.22

**Consideración de los armónicos:** Para hacer la selección de longitud de onda el monocromador utiliza una red de difracción que actúa como un prisma separando espacialmente el espectro de luz proveniente de la lámpara de neón, el ángulo de la red respecto a la dirección del haz incidente determina la longitud de onda que sale del monocromador. Es inevitable la presencia de un armónico de la mitad de longitud de onda que cumple con la misma condición de Bragg bajo el mismo ángulo de la red, cuando seleccionamos la longitud 650 nm también tendremos la presencia de un armónico en 325 nm

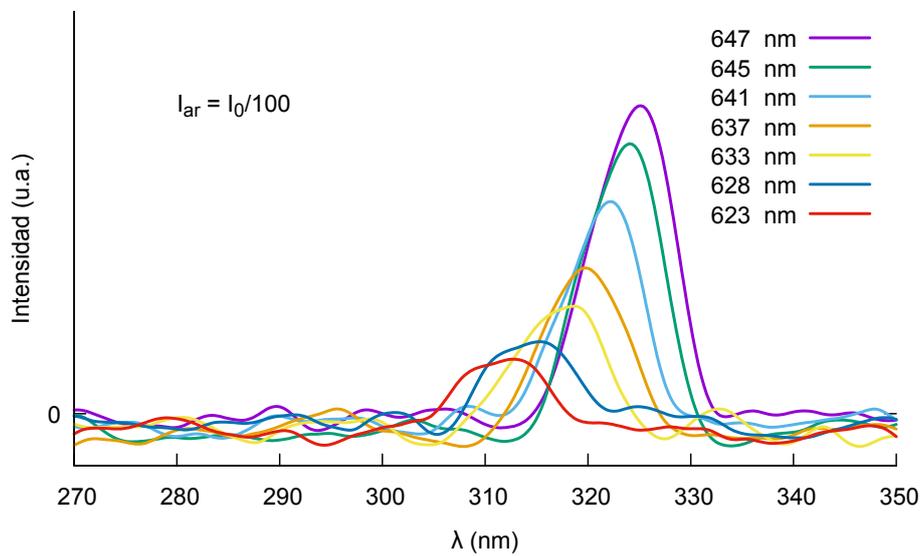


**Figura 2.21:** Haz de iluminación del monocromador. Con líneas de color indicamos una aproximación al espectro real y como cambia con el ancho de la rendija de entrada, las marcas grises indican un ancho en energía equivalente a 22 nm en dos puntos diferentes del espectro.



**Figura 2.22:** Representación en tiempo del haz de iluminación a la salida del monocromador. Intensidad en función del tiempo y *energía* (izquierda) o *longitud de onda*  $\lambda$  (derecha)

de menor intensidad. En la figura 2.23 se observa la presencia del armónico correspondiente a la longitud seleccionada indicada en la leyenda. Para evitar el paso de estos armónicos, entre la lámpara y la rendija de entrada del monocromador hay un selector de filtros con seis posiciones que permite modular el paso de la luz dependiendo del filtro. En el rango de trabajo entre 650 nm y 250 nm nos interesa el filtro 1 que es transparente a longitudes mayores de 440 nm y opaco para longitudes menores, el filtro se debe correr a posición 5 (sin filtro) cuando el barrido se aproxima a este valor.



**Figura 2.23:** Presencia de armónicos a la longitud de onda indicada en la leyenda. Se restó a cada espectro el espectro en oscuro y se suavizó para mejor visualización, la intensidad de los armónico ( $I_{ar}$ ) es aproximadamente 100 veces menor que intensidad seleccionada ( $I_0$ ).

### 2.5.3. Fotoconductividad

Esta técnica es el estudio del cambio de la conductividad de la muestra en función del tiempo cuando la muestra está bajo la iluminación a una longitud de onda fija. Técnicamente se realizan las mediciones de manera similar al caso anterior (sección 2.5.2) solo que ahora la resistencia se registra en función del tiempo ya que  $\lambda$  permanece constante. También se puede registrar el cambio de resistencia una vez que se apaga la fuente de luz y la muestra recupera a su valor de resistencia en oscuro a medida que pasa el tiempo.

La base teórica para analizar los datos de fotoconductividad se basa en las soluciones a las ecuaciones de comportamientos transitorios descritos en [57, 58] en los cuales se tiene en cuenta procesos dispersivos y de esta forma explicar tanto procesos estacionarios como transitorios, resultando en soluciones de comportamientos exponenciales “estiradas”, capítulos 2 y 5 de Redfield [57].

Las soluciones que involucra procesos transitorios es en su forma básica,

$$N(t) = N_0 \cdot \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right] + N_{\text{sat}} \quad (2.19)$$

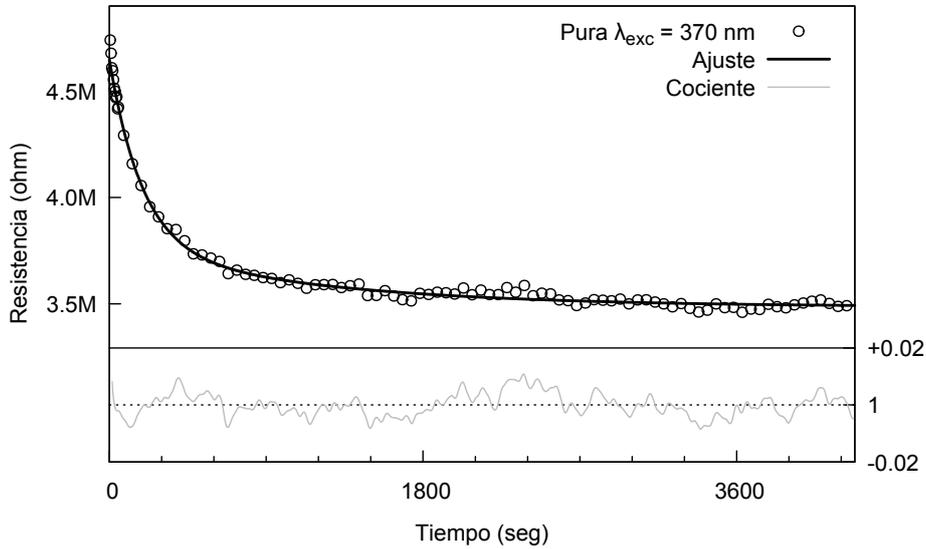
donde, en Redfield [57], se refieren a  $N(t)$  como la densidad de defectos, aquí lo llamaremos densidad de ocupación ya que de una forma mas general incluimos contribuciones que no necesariamente tengan que ver con defectos.  $N_{\text{sat}}$  es el valor de saturación,  $N_0$  está relacionado con el valor inicial, se hace referencia a la constante de tiempo  $\tau$  como el tiempo de relajación o decaimiento y  $\beta$  es un factor de estiramiento. La ecuación (2.19) se conoce también como la función de Kohlrausch, [59, 60] que para el caso de múltiples procesos se puede escribir como una combinación lineal de exponenciales simples de la forma

$$\exp\left[-(t/\tau)^\beta\right] = \int_0^\infty p(u, \beta) \cdot \exp\left[-(t/(u\tau))^\beta\right] du. \quad (2.20)$$

Los ajustes con esta función confirman la presencia de múltiples tiempos de relajación, el problema es identificar los procesos.

**Los ajustes:** En los ajustes realizados en esta tesis se utiliza una forma discreta de las ecuaciones (2.19) y (2.20) con solo dos tiempos de decaimientos involucrados en los procesos de fotoconductividad, como muestra la siguiente ecuación,

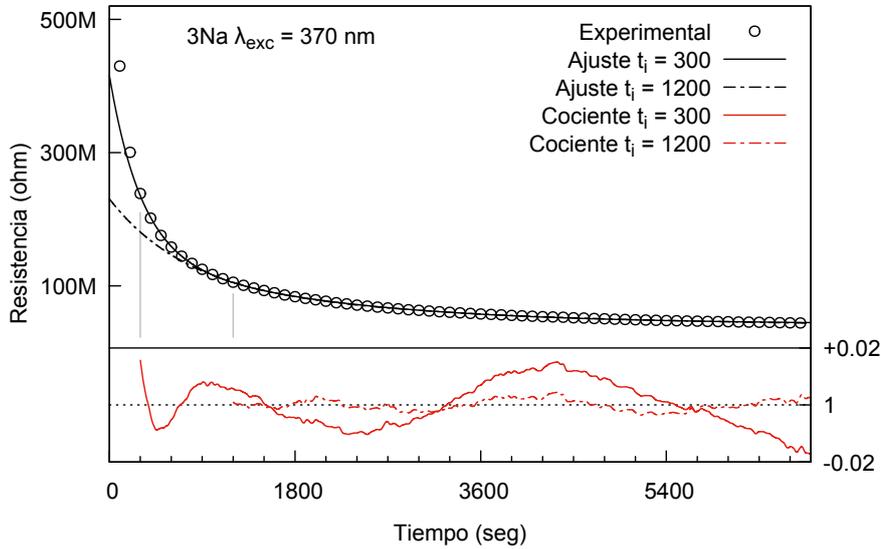
$$N(t) = \sum_i N_i \cdot \exp\left[-(t/\tau_i)\right] + N_{\text{sat}} \quad i = 1, 2 \quad (2.21)$$



**Figura 2.24:** Fotoresistencia (con círculos) de microhilo de ZnO puro iluminado con 370 nm, el ajuste con línea negra y en gris el cociente entre ambas.

El motivo de usar la ecuación (2.21) es su simplicidad y permite hacer un ajuste muy bueno en microhilos de ZnO puro en todo el rango de la fotoconductividad es decir desde que se ilumina la muestra hasta la estabilización de la conducción o resistencia, esto se presenta en la figura 2.24, con círculos se muestran los datos experimentales del cambio de resistencia en función del tiempo iluminado con 370 nm. La línea llena indica el ajuste utilizando la ecuación (2.21), en la parte inferior de la figura mostramos (en gris) el cociente entre datos experimentales y los ajustes. Presentar los resultados de los ajustes de esta forma permite apreciar la calidad de ajuste punto a punto a diferencia de los valores de  $\chi^2$  y el *factor-R* que son parámetros globales de ajustes. Para ejemplificar mejor observemos la figura 2.25 donde se muestran dos ajustes sobre la misma medición\* en rangos diferentes. El primer rango de ajuste se realiza entre 300 y 6000 seg y el cociente no supera una desviación superior al 2% pero se observa una oscilación con un periodo creciente, esta oscilación desaparece o se encuentra dentro del error cuando se utiliza un segundo rango entre 1200 y 6000 seg para el ajuste. Con este ejemplo se quiere mostrar que comparativamente los microhilos con Na presentan otros mecanismos de relajación que se ponen en evidencia en los primeros minutos

\*En el ejemplo se utilizan las medidas de una muestras 3Na por motivos que se explican mas adelante.



**Figura 2.25:** Fotoresistencia (con círculos) de microhilo de ZnO con 3 % de Na iluminando con 370 nm. Se muestra como cambia el cociente entre los datos experimentales y los ajuste en dos rangos diferentes.

de la fotoresistencia a diferencia de las muestras puras que ajustan en todo el rango utilizando la misma función de la ecuación (2.21).

Al igual que los ajustes de RX estos se llevan a cabo utilizando el comando `fit` del programa `gnuplot` [32, 33] ver apéndice B.

El criterio para los ajuste es tomar los límites de tal forma que el cociente tenga un comportamiento constante en relación al ruido, utilizando solamente dos exponenciales, ecuación (2.21).

**Nomenclatura:** Cuando nos referimos a las propiedades eléctricas, o de conducción, y como estas cambian con los estados de iluminación, nos podemos referir a; fotoconducción o fotoconductancia, fotoresistencia y fotorespuesta. Conceptualmente son similares pero matemáticamente tienen definiciones estrictas que se muestran a continuación.

$$\begin{aligned}
 \text{Fotoresistencia} &= R \\
 \text{Fotoconducción} &= \frac{(R - R_0)}{R \cdot R_0} \\
 \text{Fotorespuesta} &= \frac{(R - R_0)}{R}
 \end{aligned}$$

Aquí  $R$  son los datos medidos de resistencia de la muestra en función del tiempo  $R = R(t)$ ,  $R_0$  indica la resistencia de estabilización antes de comenzar

un ciclo de excitación o de recuperación. La fotorepuesta también se puede interpretar como una fotoconducción normalizada. Por el hecho que sea una expresión adimensional se utilizará la denominación fotorepuesta a lo largo de la tesis. También se puede encontrar la denominación fotoconductividad pero en un sentido más conceptual ya que en general no se realiza el cálculo de la conductividad de la muestra.

## Fabricación de las muestras

Este capítulo está dedicado exclusivamente al trabajo realizado en el laboratorio y describe los pasos seguidos en la fabricación de cada una de las muestras caracterizadas y analizadas. Una descripción detallada de los procesos de fabricación es importante en muestras de ZnO. Las condiciones de estos procesos pueden ser determinantes en el grado del contenido de impurezas o defectos intrínsecos.

Con las técnicas de crecimiento disponibles en el laboratorio se propone obtener polvo de ZnO puro, dopados con Li y con Na para ser utilizados como material precursor en la obtención de micropartículas y microhilos

### 3.1. Polvos fuentes

La elaboración de las muestras de ZnO puro y dopado con litio o sodio se basa en la descomposición del acetato de zinc ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ ) descrito en la sección 4.3. Los polvos fuentes son el resultado de una primera etapa de fabricación que luego serán usados para sinterizar los microhilos que tienen un particular interés por tener un alto grado de cristalización y además ser de dimensiones lo suficientemente grandes para contactar con una lupa binocular de escritorio y herramientas operadas a mano.

La técnica utilizada para obtener los polvos fuentes de ZnO puro y la muestra de ZnO dopada con Li o Na es la misma, difieren en el agregado de precursores de los dopandos.

Como precursores se utilizó acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de litio monohidratado  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  o hidróxido de sodio  $\text{NaOH}$ .

## Procedimiento

1. Se prepara una solución de  $Zn(Ac)_2$  en agua tri-destilada con una proporción de  $LiOH$  o  $NaOH$  dependiendo del dopado y la concentración que se quiere lograr.
2. La mezcla se agita en ultrasonido durante 12 min a 40 °C, para obtener una solución homogénea.
3. Se seca la mezcla en una mufla a 100 °C hasta obtener un polvo totalmente deshidratado, este proceso dura entre dos a tres días.
4. Los polvos se muele en mortero de ágata.
5. Se procede con un tratamiento térmico (TT) descrito en la sección 3.1.1.

### 3.1.1. Tratamiento Térmico (TT)

El concepto más importante para la descomposición de  $Zn(Ac)_2$  en ZnO es la presencia de agua a una temperatura mayor que 183 °C y menor que 252 °C, el límite en la temperatura máxima se establece para evitar que el acetato se funda. Si calentamos polvo de acetato de zinc en una atmósfera seca simplemente se sublima perdiendo toda la masa del precursor.

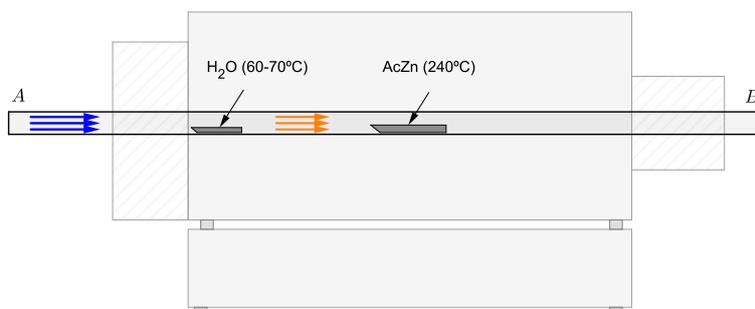
Siguiendo los resultados de Arii and Kishi [34] que se presentan en la sección 4.3 se diseña un tratamiento térmico en atmósfera con elevada presión parcial de vapor de agua para obtener ZnO a partir de Acetato de Zinc deshidratado.

En la figura 3.1 se representa un esquema del arreglo experimental para lograr la descomposición del  $Zn(Ac)_2$ .

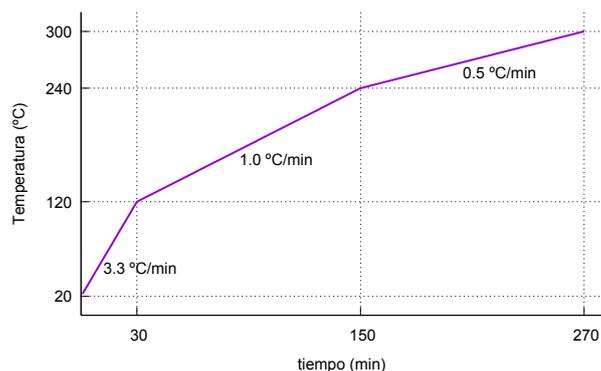
El horno eléctrico marca ORL, dispone de un programa de control de temperatura y programación de la rampa de calentamiento. La temperatura máxima es de 1400 °C durante 5 hs.

Colocamos el polvo de  $Zn(Ac)_2$  sobre un crisol (o navicilla) dentro de un tubo de cuarzo en el centro del horno. En este punto el horno sigue una rampa de temperatura como muestra la figura 3.2, a la izquierda de la muestra se coloca otro crisol con agua destilada que se mantiene a una temperatura entre 65 y 70 °C. El tubo de cuarzo se conecta a un extractor para generar un flujo constante de aire de izquierda a derecha según el esquema para asegurar que durante la rampa de temperatura la muestra esté en una atmósfera húmeda.

Con este procedimiento se obtuvieron los polvos puros de ZnO, una serie dopada con concentraciones 1, 2, 3, 4, 5 y 7% de Li y otra de 1, 3, 5 y



**Figura 3.1:** Arreglo experimental del horno tubular para el TT, un sistema de ventilador de computadora establece un flujo constante de izquierda a derecha, el aire pasa por una navecilla con agua destilada a una temperatura entre 65 y 70 °C para aumentar la presión parcial de agua en el centro del horno donde está la muestra

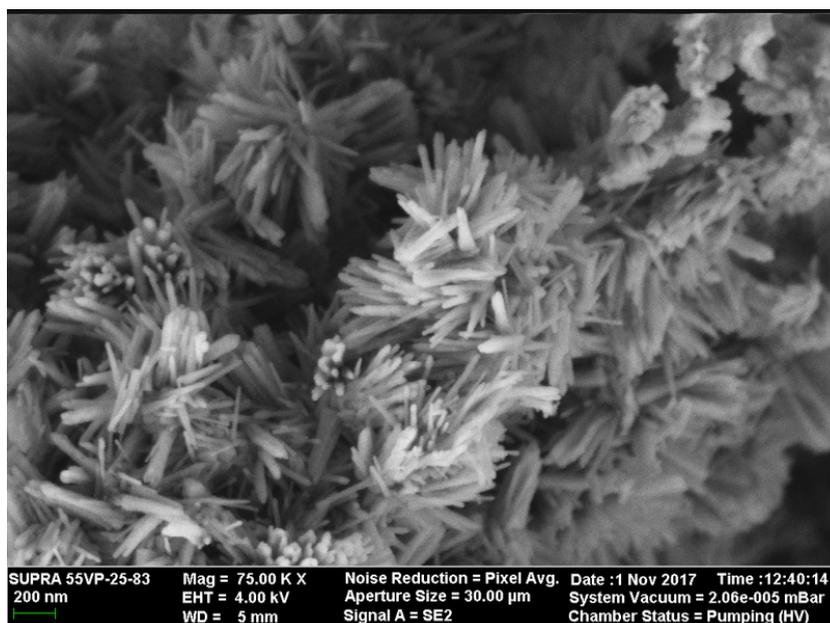


**Figura 3.2:** Rampa de temperatura correspondiente al centro del horno donde se coloca la muestra de *AcZn*.

7 % de Na, todas las concentraciones son atómicas respecto de Zn. De aquí en más utilizamos la nomenclatura porcentaje de dopado seguido del elemento dopante sin espacio ni signo porcentual, por ejemplo 5Na hace referencia a una muestras de ZnO con 5 % de Na las características morfológicas o de tamaño siempre se detallan en el texto.

En la figura 3.3 se observa la morfología que es característica en todos los polvos de ZnO que se obtienen por este método de descomposición de  $Zn(Ac)_2$  durante el TT. El polvo está compuesto principalmente por agujas de 200-400 nm de largo y unas pocas decenas de nm de diámetro, en algunas muestras también se observan partículas del orden de las decenas de nm. La concentración de dopado influye en la geometría de estos polvos, esto se concluye a partir de la observación de múltiples imágenes microscopía electrónica

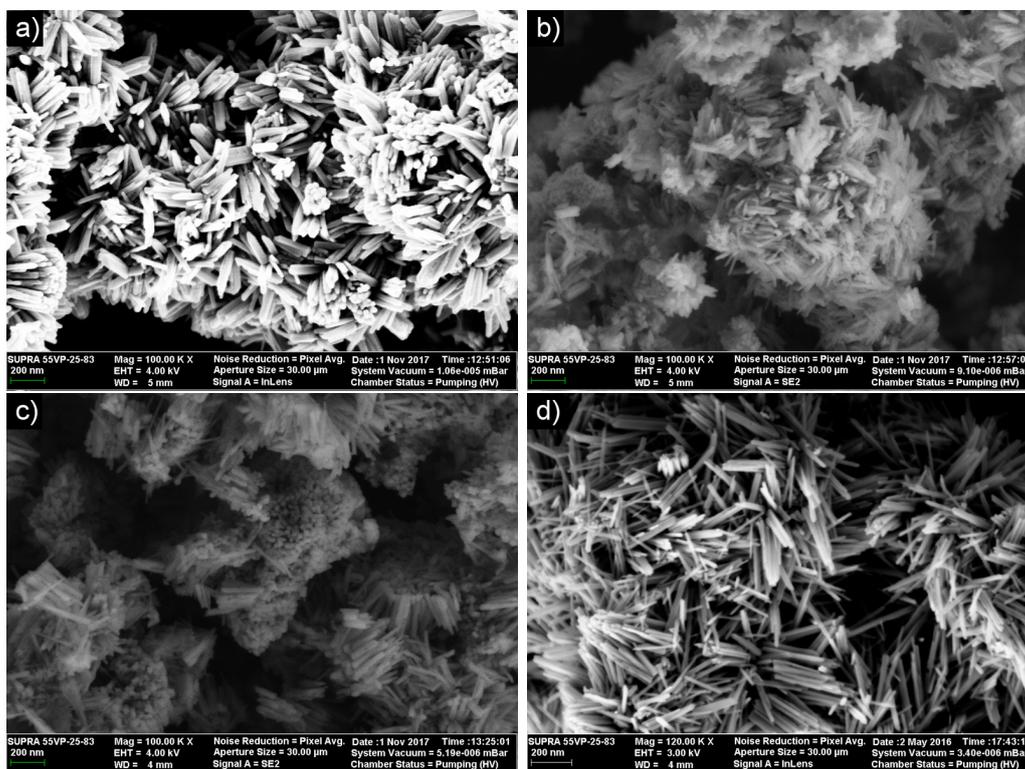
de barrido (SEM). En la figura 3.4 se muestra una foto por cada grado de concentración en el dopado con Na que se consideró representativa en cada caso. Por ejemplo en las muestras de 3Na y 5Na se observaron en algunos casos partículas además de los hilos pero son más difíciles de encontrar en muestras de 1Na y 7Na. El estudio en profundidad de estos polvos se escapa a los objetivos de esta tesis pero si es importante mencionar porque con estos polvos no es posible obtener microhilos sin antes pasar por un sinterizado a 900 °C que cambia las dimensiones de las partículas.



**Figura 3.3:** Imagen SEM de muestra de ZnO puro después del tratamiento térmico (TT).

### 3.1.2. Sinterizado a 900°C (T9)

Durante la etapa de experimentación en la fabricación de polvo de ZnO no fue posible obtener microhilos (sección 3.2) utilizando los polvos obtenidos como se describe en la sección 3.1.1. Esto podría deberse a remanentes de  $Zn(Ac)_2$  luego del tratamiento térmico a 300 °C. Por esta razón se procedió a hacer una tratamiento a 900 °C durante una hora. Con los polvos resultantes sí se logra obtener con éxito los microhilos que se describen abajo. Sin embargo, luego de estudiar los polvos de esta etapa y descubrir que el sinterizado modifica el granulado de los polvos (ver figura 3.5) quedó en evidencia que es el tamaño de las partículas lo determinante para la obtención

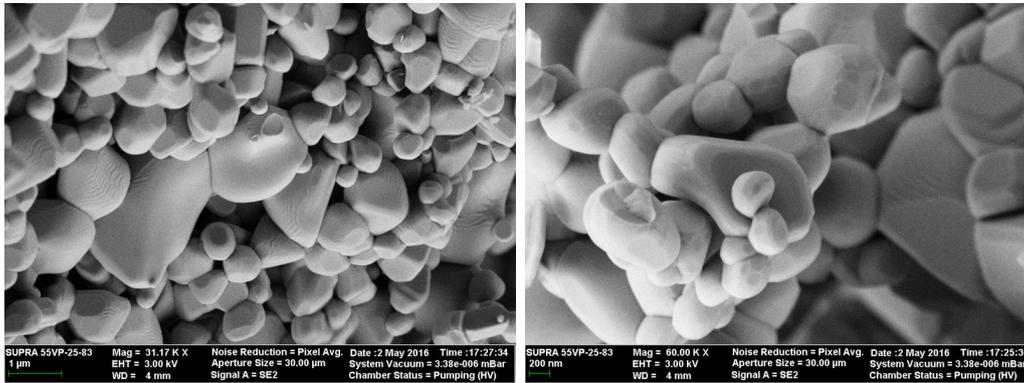


**Figura 3.4:** Imagen SEM de muestra de ZnO a) 1Na, b) 3Na, c) 5Na, d) 7Na, después del tratamiento térmico (TT).

de microhilos mediante el proceso carbotérmico que describimos a continuación. Además se verificó con estudios de termogravimetría (TGA) que todo el  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  reacciona antes de los  $300^\circ\text{C}$  sin otra pérdida de masa después de esta temperatura, por lo que se descarta la hipótesis de acetato residual.

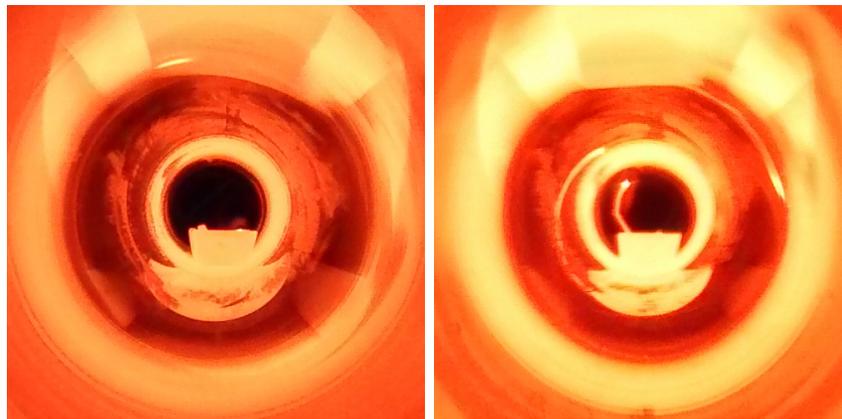
## 3.2. Microhilos

Se sinterizaron microhilos con los polvos fuentes que se obtuvieron con el método descrito en secciones 3.1.1 y 3.1.2. El polvo de ZnO puro o dopado se mezcla 1:1 con grafito y se comprime en una prensa hidráulica a 3 Tn durante 30 min. Se coloca esta pastilla en un crisol en el centro de un tubo de cuarzo, el tubo se introduce en el horno caliente a  $1150^\circ\text{C}$ . En los primeros segundos a un minuto no sucede nada hasta que la pastilla comienza a crecer lentamente a la forma de un maíz inflado hueco en cámara lenta. El material de esta cápsula es ZnO y contiene un gas caliente de Zn y O producto de la reacción carbotérmica. El gas escapa eventualmente por alguna rotura de



**Figura 3.5:** Imágenes SEM de muestra ZnO 5Na después de un tratamiento a 900°C (T9). Durante el sinterizado las nanoagujas coalescen a micropartículas de 1  $\mu\text{m}$  en promedio aproximadamente

la cápsula y condensa en forma de ramillete o una chimenea rodeada de microhilos. En la figura 3.6 se puede observar una secuencia de imágenes del crecimiento de esta chimenea hueca por la cual el gas escapa por el centro formando mas microhilos hasta consumir todo el gas encapsulado. Con esta



**Figura 3.6:** Secuencia de la formación de microhilos dentro del tubo de cuarzo a partir de la pastilla (apenas visible) de ZnO y grafito 1:1.

técnica carbotérmica (CT) no se tiene control exacto sobre la posición de la pastilla en la navicilla y por lo tanto tampoco los puntos de escape de gas y la cantidad de microhilos obtenidos. Como ejemplo se muestran dos resultados en la figura 3.7

Es importante mencionar aquí que la formación de microhilos a partir de la mezcla de carbono y polvos con altos grados de dopado (5% para Li y 7% para Na) no tuvieron éxito aún cuando se reduce el porcentaje de

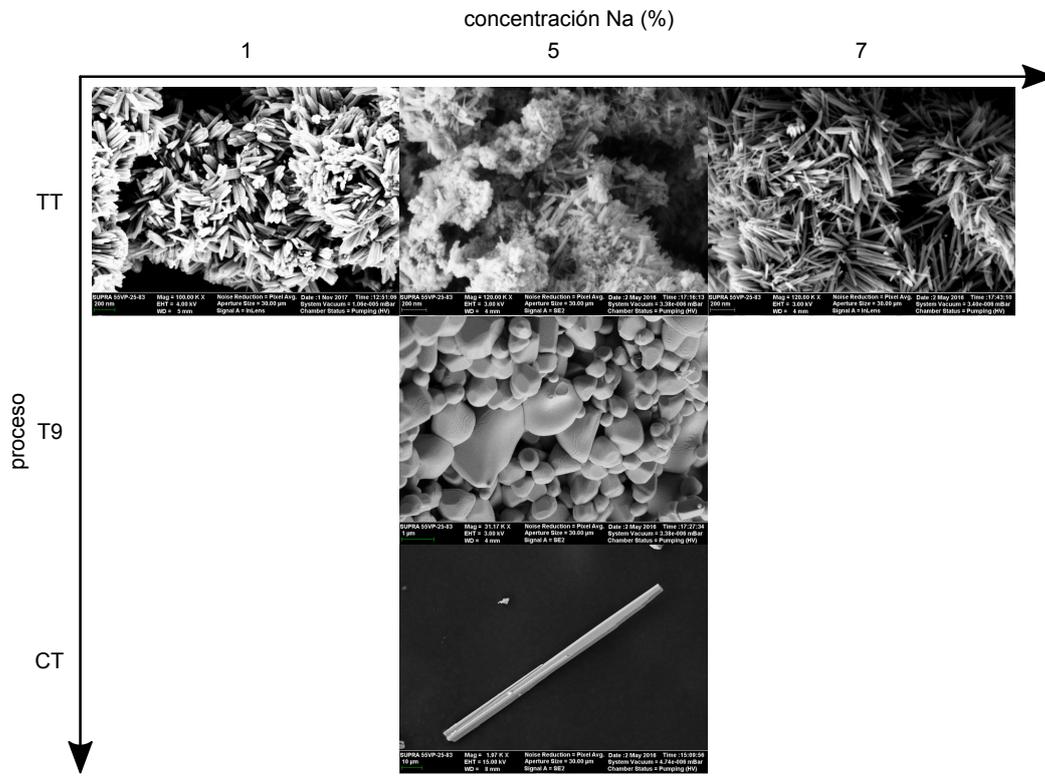


**Figura 3.7:** Diferentes resultados del proceso carbotérmico (CT).

carbono. En la figura 3.8 se observa una matriz de imágenes SEM que muestra de izquierda a derecha en orden creciente con la concentración de  $\text{Na}^*$  y de arriba hacia abajo la evolución desde los polvos fuente, el tratamiento a  $900^\circ\text{C}$  y los microhilos. En la primera fila de imágenes se puede observar que los polvos fuentes son nanoestructuras en forma de agujas de aproximadamente  $200\text{ nm}$  de largo y entre  $5$  a  $10\text{ nm}$  de ancho, también se distinguen partículas en el caso del  $5\%$  de  $\text{Na}$ . Recordemos que hasta este punto de la fabricación las muestras no superan una temperatura de  $300^\circ\text{C}$ . La segunda fila corresponde a la imagen de una muestra que fue sometida a un tratamiento a  $900^\circ\text{C}$ . Se deduce que las nanoestructuras coalescen para formar partículas de  $1\ \mu\text{m}$  de diámetro en promedio. En la tercera fila la imagen muestra un microhilo obtenido por el proceso carbotérmico de dimensiones tal que es posible contactar con el proceso descrito en el apéndice C la y medir sus propiedades eléctricas y fotoeléctricas.

Para estudiar los procesos que dan lugar a las diferencias en morfología observadas se realizaron medidas de TGA y análisis térmico diferencial (DTA)

\*En imágenes SEM no se observan diferencias entre muestras con  $\text{Li}$  o  $\text{Na}$



**Figura 3.8:** Imágenes SEM de los polvos fuentes y posteriores instancia hasta obtener los microhilos.

que se muestran en la sección 4.3.

### Nomenclatura de las muestras

Se mencionó anteriormente que se utiliza la notación de  $n\text{Na}$  ( $n\text{Li}$ ) para una muestra de ZnO con  $n\%$  at de Na (Li). además es importante indicar a que etapa de la fabricación corresponde la muestra que se menciona. para ello definimos las denominaciones TT, T9 y CT.

TT Hace referencia a los polvos fuentes y quiere decir que estamos hablando de una muestra de **nanohilos**.

T9 Son las muestras que se trataron a 900 °C durante una hora, estas tienen forma de **micropartículas** en el orden de 1  $\mu\text{m}$ .

CT Por medio del proceso carbotérmico se obtiene múltiples morfologías pero siempre no estaremos refiriendo a los **microhilos** en este caso.

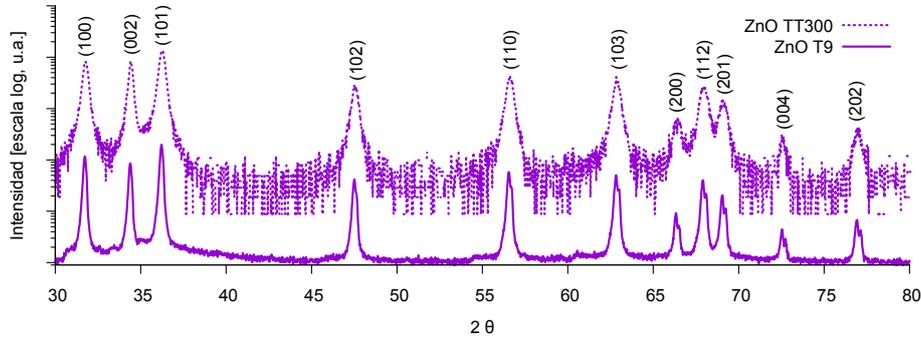
# Resultados

Este capítulo resume el análisis de los datos obtenidos durante el curso de cinco años de estudio de muestras de ZnO puras y dopadas caracterizadas con las técnicas descritas en el capítulo 2 y otras técnicas de rutina que no se detallan en esta tesis como SEM y dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID). Cada análisis contiene discusiones y conclusiones individuales que luego se exploran en conjunto en el capítulo 5 de conclusiones.

## 4.1. Rayos X, análisis

Se realizaron estudios de difracción de rayos X (XRD) de las muestras en todas las etapas de fabricación (ver capítulo 3). Los resultados muestran que en cada una de las etapas las muestras presentan estructura wurtzita sin otra fase cristalina.

De la primera etapa de fabricación (TT) obtenemos polvos con estructuras en escala nanométrica, generalmente agujas o hilos y también partículas. En la segunda etapa (T9) las nanoestructuras se aglomeran para formar micropartículas del orden de  $1 \mu\text{m}$ . Esta diferencia en la escala afecta el ensanchamiento de los picos de difracción de los espectros de RX. Observemos los espectros de la figura 4.1 de una muestra ZnO pura de las dos etapas mencionadas anteriormente. Ambas muestras presentan una estructura hexagonal, la diferencia entre los espectros está en el ensanchamiento de los picos de difracción. El espectro de la muestra ZnO TT tiene picos más anchos debido al tamaño nanométrico de las estructuras, que por un lado da lugar a una dispersión de los parámetros de red debido a la tensión de la estructura en esta escala y por otro el escaso número de planos cristalinos



**Figura 4.1:** Espectros de difracción de rayos X (XRD) de muestras de ZnO correspondientes a las dos primeras etapas de fabricación (TT y T9 ver capítulo 3). Los espectros están desplazados verticalmente para mejor visibilidad.

afectando la definición del pico. Es posible utilizar la ecuación (2.11) para estimar el tamaño de las nanoestructuras, teniendo en cuenta las limitaciones de esta técnica está claro que no estamos calculando el tamaño real de las partículas pero sí utilizamos los resultados para comparar entre las muestras y un hecho curioso que describiremos a continuación.

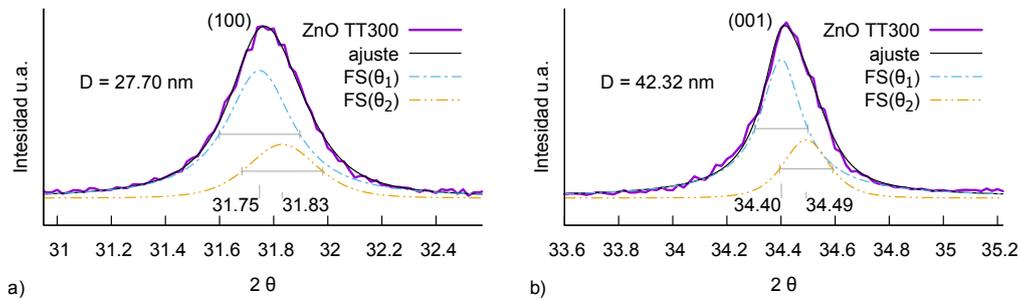
En el cuadro 4.1 se observa los resultados del cálculo de tamaño  $D$  de las partículas considerando los picos con índices (100) y (001) en la ecuación de Scherrer (2.11), los otros picos (101), (102) y (103), hasta un ángulo de  $2\theta = 65^\circ$  arrojan valores similares para  $D$  que el valor obtenido usando el pico (100) en todas las muestras. El error en el cálculo de  $D$  se lo estima en la unidad de nanómetros por las limitaciones de esta técnica. Se obtiene valores diferentes usando el pico (001) que manteniendo una relación  $D_{(001)}/D_{(100)}$  de aproximadamente 1.5 para bajas concentraciones de Na y aumenta sistemáticamente con la concentración de Na. Los índices (001) corresponden a los planos cristalinos perpendiculares al eje  $c$  de la estructura wurtzita es decir a lo largo de un nanohilo de sección hexagonal. Los valores de los parámetros para calcular  $D$  se obtiene a partir de los ajustes que se muestran en la figura 4.2. Como ya mencionamos anteriormente, los ajustes se hacen con una suma de dos funciones porque siempre están presentes las contribuciones de las líneas  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  del Cu que se encuentran energéticamente muy proximas entre sí.

#### 4.1.1. Parámetros de red

Los parámetros de red  $a$  y  $c$  se pueden calcular con mucha precisión mediante los ajustes y cálculos descritos en la sección 2.1.1. Analicemos co-

**Cuadro 4.1:** Tamaño  $D$  en nm de muestras puras y dopadas posteriores al TT descrito en capítulo 3.

muestra ZnO	$D_{(100)}$	$D_{(001)}$	$D_{(001)}/D_{(100)}$
puro	27	42	1.55
1Na	26	42	1.61
3Na	19	29	1.52
5Na	24	47	1.95
7Na	21	50	2.38

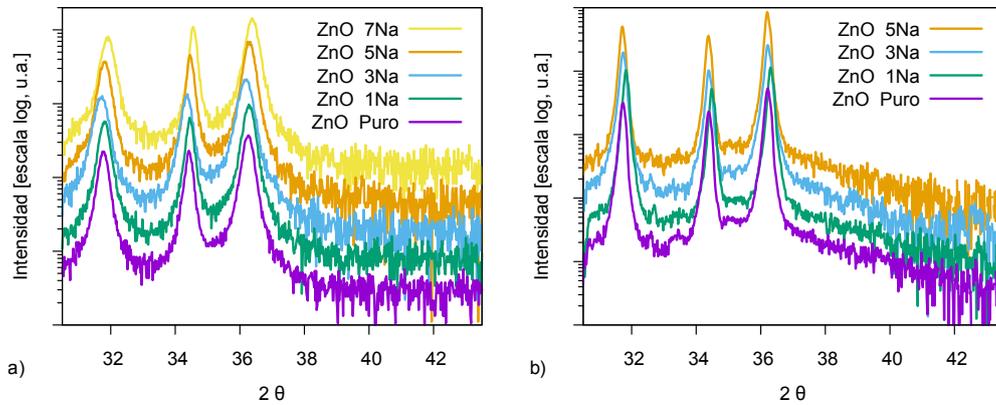


**Figura 4.2:** Ajustes para calcular  $D$  con dos funciones de la forma que se describe en el apéndice A sobre espectro de RX de muestra de ZnO puro nanométrica. a) pico (100), b) pico (001).

mo cambian en función de la concentración de Na para una misma etapa de crecimiento. La figura 4.3 muestra los espectros obtenidos para muestras nanométricas y micrométricas correspondientes a sucesivas etapas de fabricación. A partir de estos espectros y el procedimiento descrito en la sección 2.1.1 se calculan los parámetros de red  $a$  y  $c$ , los resultado se muestran en el cuadro 4.2 y para una mejor interpretación de los datos estos valores se representan en la figura 4.4.

Los resultados muestran claramente que las muestras dopadas no son “inerte” a la presencia del Na a diferencia de la pura que para diferentes etapas de fabricación mantiene aproximadamente los mismos valores de parámetros de red. Los cambios en los parámetros de red son más notables en la muestra de 3%Na.

Las causas de los cambios en los parámetros de red se deben a las diferentes posiciones del Na que puede tomar en la red cristalina de ZnO, intersticial o sustitucional, también puede, la presencia del Na influenciar una etapa de



**Figura 4.3:** Espectros de XRD de muestras de ZnO pura y dopadas de sucesivas etapas de fabricación, a) TT polvos nanométricos, b) (T9) micropartículas (excepto 1Na que corresponde a la etapa CT).

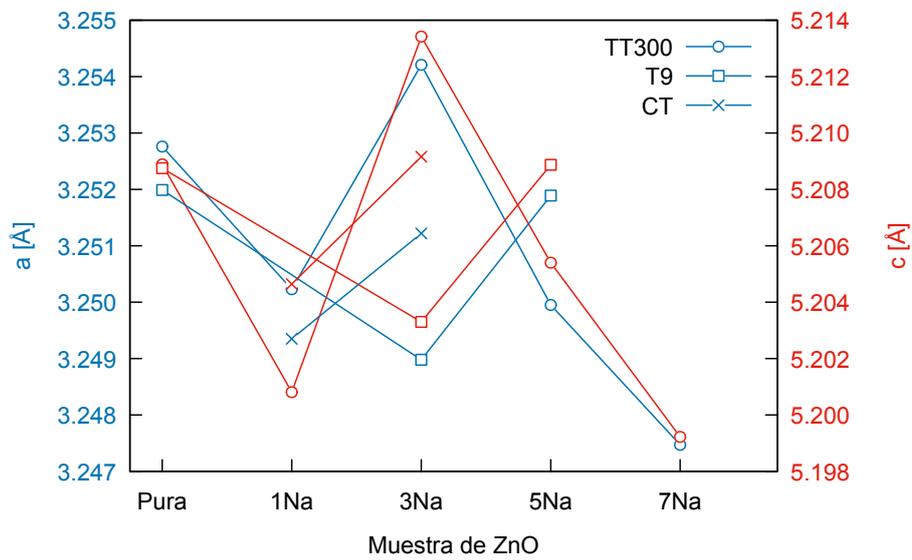
fabricación sin necesariamente cambiar su ubicación en la red. Para identificar los posibles escenarios mencionados se deben analizar los estudios de XAS en la sección 2.4.1.

**Conclusiones** Los estudios de XRD indican que todas las muestras en todas las etapas de fabricación presentan los picos característicos de estructura cristalina hexagonal, wurtzita. Son notables las diferencias entre las etapas TT y las posteriores porque la primera produce polvo en escala nanométrica en forma de partículas y agujas, eso se ve reflejado en el ensanchamiento de los picos de difracción, el análisis minucioso en los diferentes picos muestra una mayor relajación de la estructura en la dirección (001) respecto a las otras.

Los resultados también muestran la influencia del Na, cambiando apreciablemente los parámetros de red en las diferentes etapas de fabricación, indicando la presencia de defectos inducido por el dopaje. Para dar cuenta del tipo de dopado y su localización en la red es necesario estudiar otras técnicas de caracterización.

**Cuadro 4.2:** Valore de los parámetros de red  $a$  y  $c$  de muestras de ZnO pura y dopadas en todas las etapas de fabricación (capítulo 3). Los valore se obtiene a partir de ajustes descritos en la sección 2.1.1

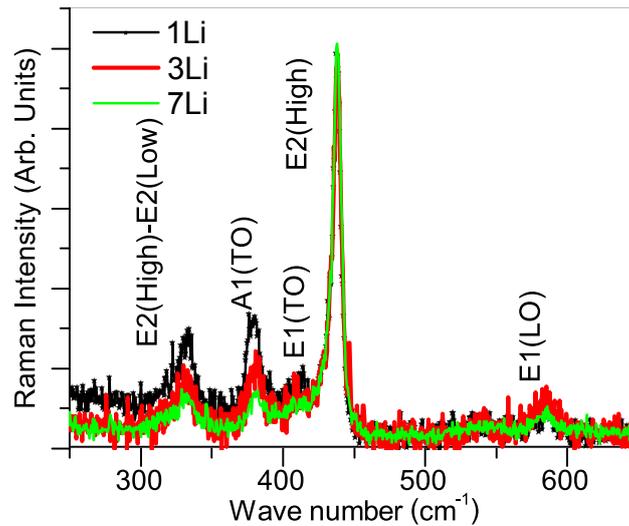
etapa	TT		T9		CT	
	$a$	$c$	$a$	$c$	$a$	$c$
ZnO puro	3.2527	5.2088	3.2519	5.2087	-	-
1Na	3.2502	5.2008	-	-	3.2493	5.2046
3Na	3.2542	5.2134	3.2489	5.2033	3.2512	5.2091
5Na	3.2499	5.2054	3.2518	5.2088	-	-
7Na	3.2474	5.1992	-	-	-	-



**Figura 4.4:** Valores de los parámetros de red  $a$  y  $c$  del cuadro 4.2

## 4.2. Espectroscopia Raman, análisis

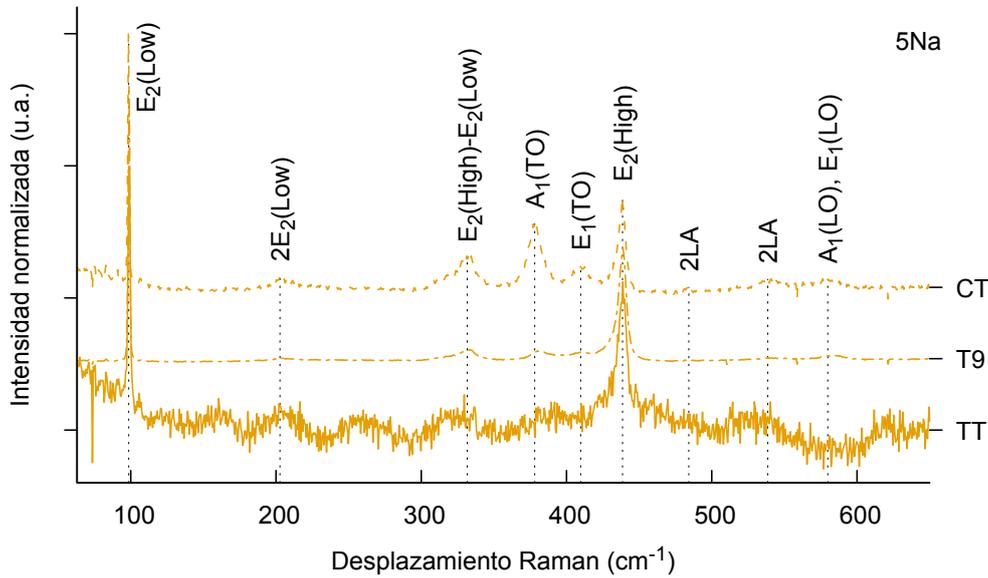
En la figura 4.5 se muestra los espectros Raman de microhilos con diferentes concentraciones de Li antes del bombardeo con iones. Aclaremos aquí que las muestras con Li pasaron por un proceso de implantación con  $H^+$  ver sección 4.4.1. En las tres muestras, los modos relacionados al oxígeno E2(High)



**Figura 4.5:** Espectros Raman de muestras de microhilos con Li, imagen tomada de [61].

y E1(LO) tienen la misma intensidad relativa sugiriendo que el dopado de Li no tiene demasiada influencia en la formación de vacancias de oxígeno ( $V_O$ ). Por otro lado los modos relacionados a la subred de Zn, los picos correspondiente a A1(TO), E1(TO), y el modo E2(High)-E2(Low) van en aumento en función de la concentración de Li, indicando que la estequiometría cambia.

Las muestras con diferentes concentraciones de dopado con Na, presentan espectros Raman sin significativa variación relativa en la intensidad de los picos característicos. En la figura 4.6 muestra los espectros obtenidos de muestra 5Na, normalizados en intensidad al modo E2(low). Todos los espectros presentan dos picos dominantes a 99 y 439  $cm^{-1}$  correspondientes a los modos E2(Low) y E2(High) característicos de la fase wurtzita del ZnO. Estos últimos son los únicos modos bien definidos en caso de nanohilos (serie TT). La baja dimensionalidad reduce el espacio de propagación del vector  $\mathbf{q}$  generando interferencia que promedian a un valor muy bajo o cero en la intensidad de algunos modos. Alrededor de 580  $cm^{-1}$  observamos una superposición de los modos A1(LO) y E1(LO), probablemente inducidos por  $V_O$



**Figura 4.6:** Espectros Raman normalizados en E2(High) de muestras 5Na de un microhilo (CT), micropartículas (T9) y nanoagujas (TT).

[62]. El dopado con Na no muestra significativos corrimientos de los picos indicando que es principalmente un dopado sustitucional.

**Conclusiones:** El dopado con Li o Na no influye apreciablemente en la formación de  $V_O$ . Ambos dopados parecen afectar principalmente las vacancias de zinc ( $V_{Zn}$ ) estabilizándola o bien tomado el lugar del Zn. Con esta técnica no se detectaron otras fases que no sea la wurtzita. En muestras con baja dimensionalidad hay ausencia de algunos modos.

### 4.3. Técnicas de TGA y DTA

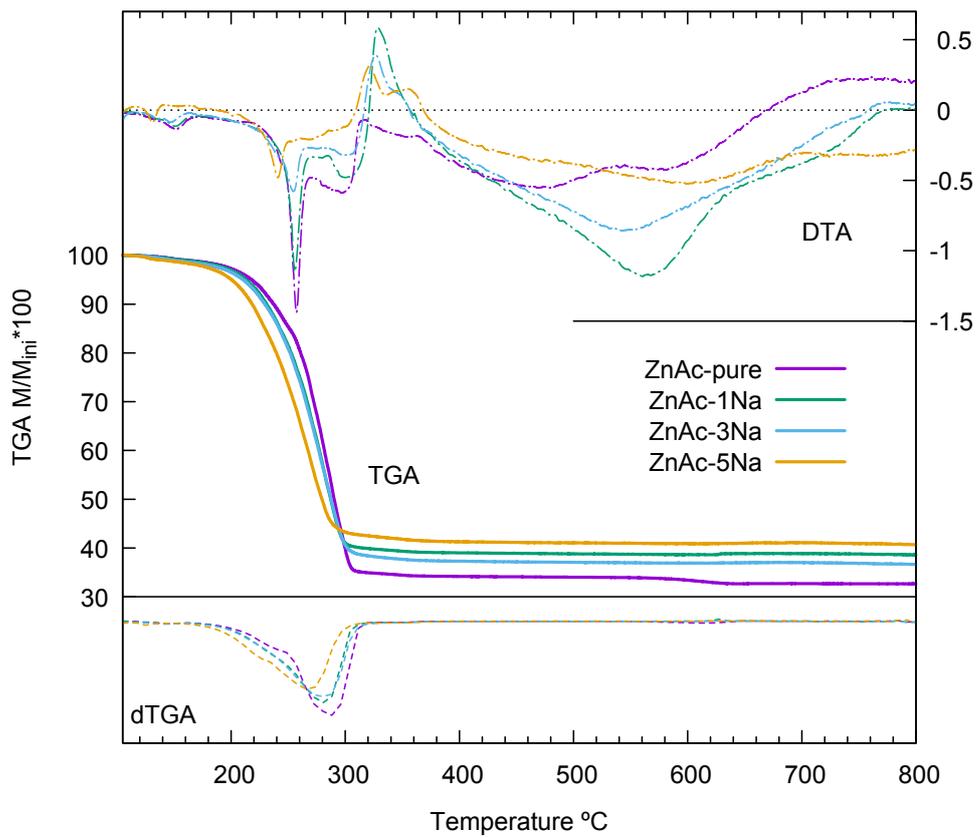
En base de los trabajos de Arii and Kishi [34], Paraguay et al. [35] y Lin and Li [36] sobre  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  fue posible diseñar el método simple y económico para obtener  $\text{ZnO}$  descrito en el capítulo 3. Por las características del método de fabricación resulta sencillo el estudio termodinámico de las distintas etapas de crecimiento de las nano y microestructuras a través de la técnicas TGA y DTA.

En esta sección analizamos los resultados del análisis TGA y DTA de la formación de los polvos de  $\text{ZnO}$  puro y dopados con Na para explicar las diferentes morfologías de las muestras hasta llegar a microhilos.

Los resultados de las curvas TGA se muestran en la figura 4.7, la pérdida de masa es la cantidad esperada según la literatura. En algunos casos, la masa final es un poco menor, esto se debe a que el equipo no disponía de un sistema para humedecer el aire y la reacción no se completa en toda la masa de la muestra antes de llegar a la temperatura de sublimación del  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  (182 °C). En estos casos parte del  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  se evaporó antes de reaccionar y formar  $\text{ZnO}$ .

Entre los 150 °C y los 300 °C en las curvas DTA se observan una variedad de procesos endotérmicos y exotérmicos entre los cuales identificamos, un pico endotérmico de la fundición del  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  a 257 °C aproximadamente, un proceso exotérmico en 300 °C que es el fin de la combustión del acetato, le sigue una serie de picos que asocia a la cristalización o crecimiento de nanohilos, pero no es posible identificar con precisión los procesos alrededor de 300 °C por que la rampa de temperatura es 10 °C/min y los procesos se superponen. Después de los 300 °C no se observan procesos de pérdida de masa indicado por el valor constante de las TGA en todas las muestras. Entre 400 °C y 570 °C se identifican “picos” endotérmicos que se asocian a la coalescencia de los nanohilos en micropartículas de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro aproximadamente. La coalescencia se confirma con las imágenes de SEM ver figura 3.4 y figura 3.5.

**Conclusiones:** Estas técnicas han sido de gran utilidad para entender el proceso de fabricación de los polvos de  $\text{ZnO}$  puro y dopados. Se ajustaron las rampas de temperatura y temperaturas finales para evitar la fundición del  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ . En conjunto con las imágenes SEM se pudo caracterizar adecuadamente el método y las muestras obtenidas durante las diferentes etapas de fabricación. Se identificaron las etapas de formación de nanoagujas alrededor de 300 °C y la coalescencia de las nanoagujas en micropartículas en el rango de 400 a 700 °C dependiendo de la muestra.



**Figura 4.7:** Curvas termogravimétricas de acetato de Zinc puro y dopadas con Na (lineas llenas). En la parte superior los resultados DTA (lineas y puntos), abajo las derivadas de TGA

## 4.4. Estructura fina de absorción de rayos X (XAFS), análisis

En esta sección analizaremos los resultados las mediciones realizadas en el LNLS donde en diferentes oportunidades se midieron las muestras dopadas con Li y las muestras dopadas con Na. Las muestras con Na además se midieron en la línea PGM para estudiar el XMCD. Impulsa este estudio en muestras dopadas con Na porque los resultados de las mediciones con SQUID (sección 4.9) detectaron señales magnéticas en muestras dopadas con Na a diferencia de las muestras dopadas con Li que presentan respuesta magnética solamente con un posterior bombardeo de iones de hidrógeno.

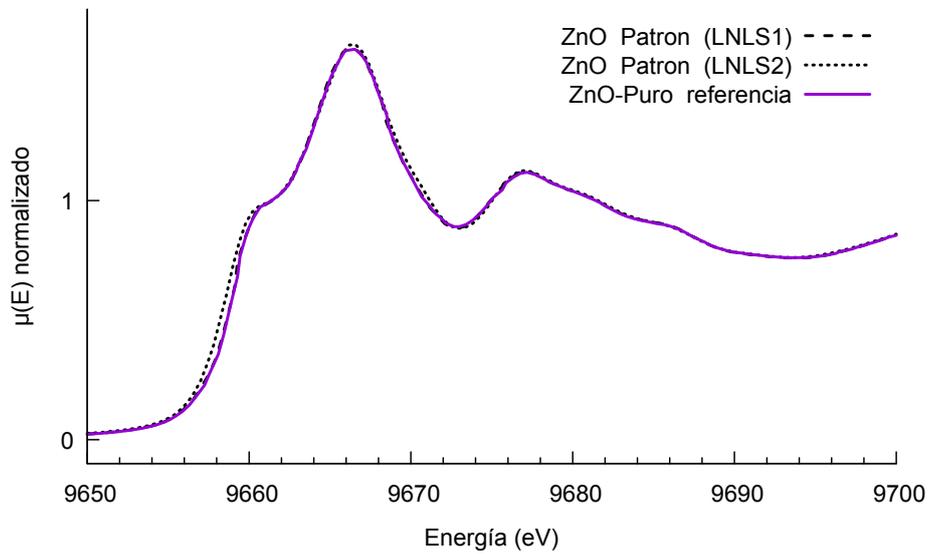
### 4.4.1. Dopado con Li

Como se mencionó en la sección 2.4.1 los datos son analizados y procesados con el conjunto de programas descritos en la referencia [40].

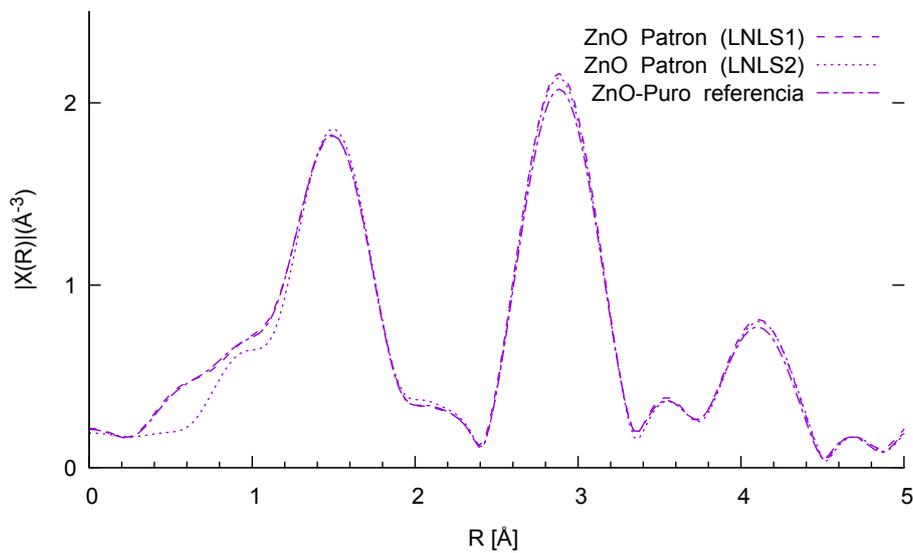
La comparación de la muestra de ZnO pura testigo (o muestra control) con la muestra patrón del sincrotrón indica que las muestras fabricadas con el método descrito en el capítulo 3 coinciden en los XANES con los polvos patrones. Se repite aquí la figura 2.11 b), que compara los patrones con la muestra pura, ampliada alrededor del borde de absorción figura 4.8. Los espectros muestran las transiciones de electrones de los niveles ocupados Zn-1s a estados desocupados de Zn-4p, porque el orbital 3d está completamente lleno. Ambos espectros muestran el borde de absorción en 9659 eV aproximadamente. En conjunto con los espectros EXAFS que se muestran en la figura 4.9 todo indica que la técnica de fabricación permite obtener muestras de ZnO de excelente calidad sin la incorporación de defectos significativos. La figura muestra una reducción del máximo en  $R = 2.9 \text{ \AA}$ . El motivo de esta leve reducción en el máximo puede ser indicativo de un aumento en las  $V_{\text{Zn}}$ , esto es debido a que la muestra de referencia ZnO pura es nanométrica con una mayor relación de superficie volumen y mayor número de defectos de superficie comparadas con los patrones que normalmente son polvos micrométricos.

En la figura 4.10 se muestran los XANES de la muestra de ZnO puras nanométrica (ZnO puro TT) y los respectivos microhilos (ZnO puro CT).

El borde no tiene corrimiento, la intensidad de la línea blanca (LB) es mayor en la muestra TT respecto de la muestra CT indicando un aumento en la densidad de estados desocupados de los niveles 4p. Las muestras TT nanométricas tiene mayor relación superficie/volumen aumentando los defectos que acompaña a una mayor probabilidad de transición a los niveles p. En

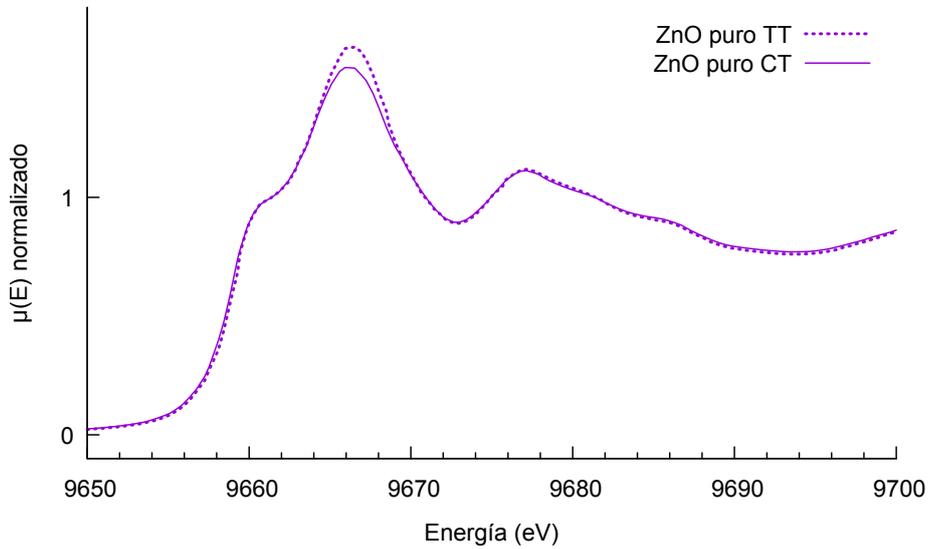


**Figura 4.8:** Espectros XANES alrededor del borde de absorción de muestras patrones del sincrotrón y muestra pura de referencia.



**Figura 4.9:** Espectro EXAFS de muestras patrones del LNLS y referencia de muestra de ZnO pura.

Chiou et al. [63] explican el fenómeno por medio de un incremento simultáneo de orbitales  $O-2p$  y  $Zn-4p$  aumentando los estados superficiales cercanos al mínimo de la banda de conducción, dando lugar a un incremento de señal de



**Figura 4.10:** Cambio en el espectro XANES entre muestra pura de polvo fuente (TT) y microhilos (CT), Los espectros son idénticos fuera del rango graficado.

estas transiciones en muestras de una relación superficie/volumen más alta.

En Guglieri et al. [64] explican los cambios en las intensidades del borde K-Zn considerando  $V_{Zn}$  o  $V_O$ . El aumento de las  $V_{Zn}$  disminuye la línea blanca en 9667 eV. El aumento en las  $V_O$  también disminuye la línea blanca pero además afecta de forma apreciable un rango mas amplio en las cercanías de borde. En nuestros resultados experimentales solamente cambia apreciablemente la intensidad de la línea blanca K-Zn.

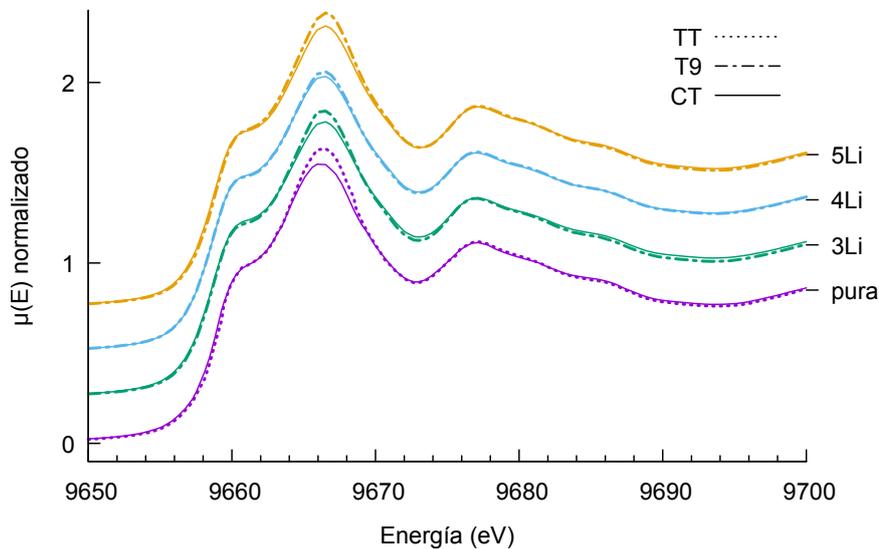
Esta diferencia en el máximo de absorción también se observa entre muestras T9 y muestras CT con diferentes grados de dopado de Li como se muestra en la figura 4.11. Ésto indica que la dimensionalidad no es necesariamente la cause en los cambios de intensidad porque los resultados de los XANES de las series TT y T9 son muy similares. Otra hipótesis mas coherente tiene que ver con los defectos, en particular las  $V_{Zn}$  y que estas quedan atrapadas en la estructura durante la coalescencia en el procesos de tratamiento a 900 °C.

Se observa que la muestra de 4Li es aquella donde la diferencias es mínima entre la serie T9 y CT en el pico principal de absorción si comparamos con las demás concentraciones e incluso la muestra pura. En la muestra 4Li el pico de la serie T9 baja en relación a las otras muestras y se aproxima a la serie CT, esto indicaría una pasivación notable de defectos por la presencia de Li al 4%. A pesar de estas disminución del máximo de absorción, no se pueden observar cambios en los XANES entre las muestras de ZnO con diferentes

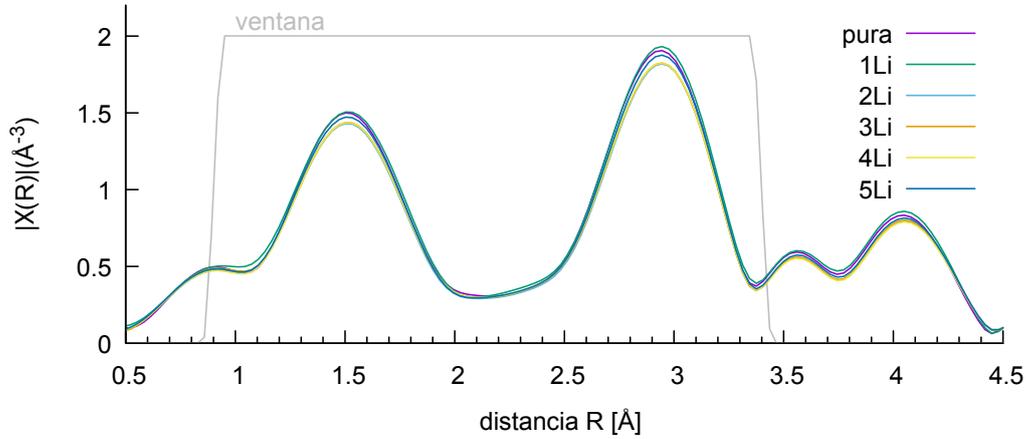
concentraciones de Li. Los estudios con *artemis* (ver sección 2.4.1) de la parte de EXAFS de la muestra pura y muestras dopadas con Li se muestran en la figura 4.12. Se observan una leve variación entre las diferentes concentraciones en los máximos en 1.5 Å y 2.95 Å correspondientes a primeros vecinos de O y segundos vecinos Zn respectivamente. Esta variación puede indicar aumento en las  $V_O$  y las  $V_{Zn}$ . Además se remarca que las variaciones en los parámetros de ajuste se encuentran dentro del rango de error como indican los resultados del cuadro 4.3.

Con los resultados EXAFS una disminución del pico en 2.9 eV ligeramente mayor que la variación en 1.5 eV. Aún cuando las variaciones no son proporcionales con la concentración de Li es indicativo de mayor presencia de  $V_{Zn}$ .

**Muestras dopadas con Li e implantaciones de  $H^+$**  En el marco de colaboración con el grupo del laboratorio *Division of Superconductivity and Magnetism, Institute for Experimental Physics II, Fakultät für Physik und Geowissenschaften, Leipzig, Alemania* las muestras de microhilos de ZnO dopadas con Li fueron hidrogenadas con un plasma de gas mezcla argón:hidrógeno 9:1. Presentamos aquí los resultados relacionados con análisis XAFS y XMCD



**Figura 4.11:** Cambios en los espectros XANES entre muestras micropartículas (T9) y microhilos (CT) con diferentes grados de dopados como indica la leyenda, las curvas se despazan verticalmente para una mejor visualización.



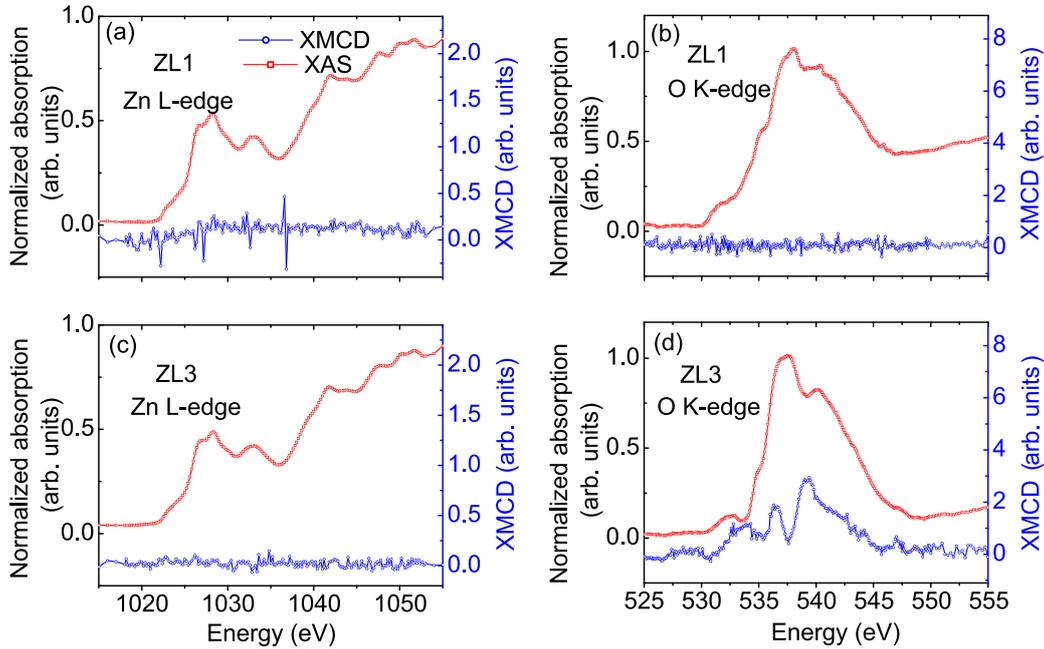
**Figura 4.12:** EXAFS de microhilos puro y dopados con Li.

**Cuadro 4.3:** Resultados de los parámetros de ajuste de la figura 4.12,  $\sigma_x^2$  y  $\text{Amp}_x$  son el desplazamiento cuadrático medio y un parámetro de intensidad respectivamente del átomo correspondiente.

% Li	$\sigma_{\text{Zn}}^2$	error	$\sigma_{\text{O}}^2$	error	$\text{Amp}_{\text{O}}$	error	$\text{Amp}_{\text{Zn}}$	error
pura	0.0108	0.0028	0.0044	0.0030	0.90	0.20	1.21	0.39
1	0.0113	0.0027	0.0048	0.0029	0.94	0.20	1.28	0.39
2	0.0107	0.0029	0.0048	0.0031	0.89	0.20	1.14	0.38
3	0.0107	0.0028	0.0047	0.0030	0.89	0.19	1.16	0.36
4	0.0109	0.0028	0.0047	0.0030	0.89	0.20	1.18	0.37
5	0.0108	0.0029	0.0045	0.0031	0.90	0.20	1.20	0.39

de estas muestras [61]. Las concentraciones de Li estudiadas son 1Li, 3Li y 7Li, las muestras 7Li no fueron estudiadas en otras ocasiones porque falla el proceso carbo-térmico y con ello la obtención de microhilo de tamaño suficiente para contacto con lupa óptica.

Las mediciones de XAS no muestran cambios significativos entre muestras 1Li y 3Li (ZL1 y ZL3 en figura 4.13) en el borde L del Zn después de la implantación de iones  $\text{H}^+$ , resultado consistente con las medidas sin implantaciones de hidrógeno en LNLS1 en el borde K del Zn. Las mediciones de XMCD en la línea sincrotrón de *soft x-ray elliptical undulator beamline 13-1* en Stanford Synchrotron Radiation Lightsource de muestras 3Li muestran, en el rango de 533-540 eV una señal con un claro dicroísmo correspondiente

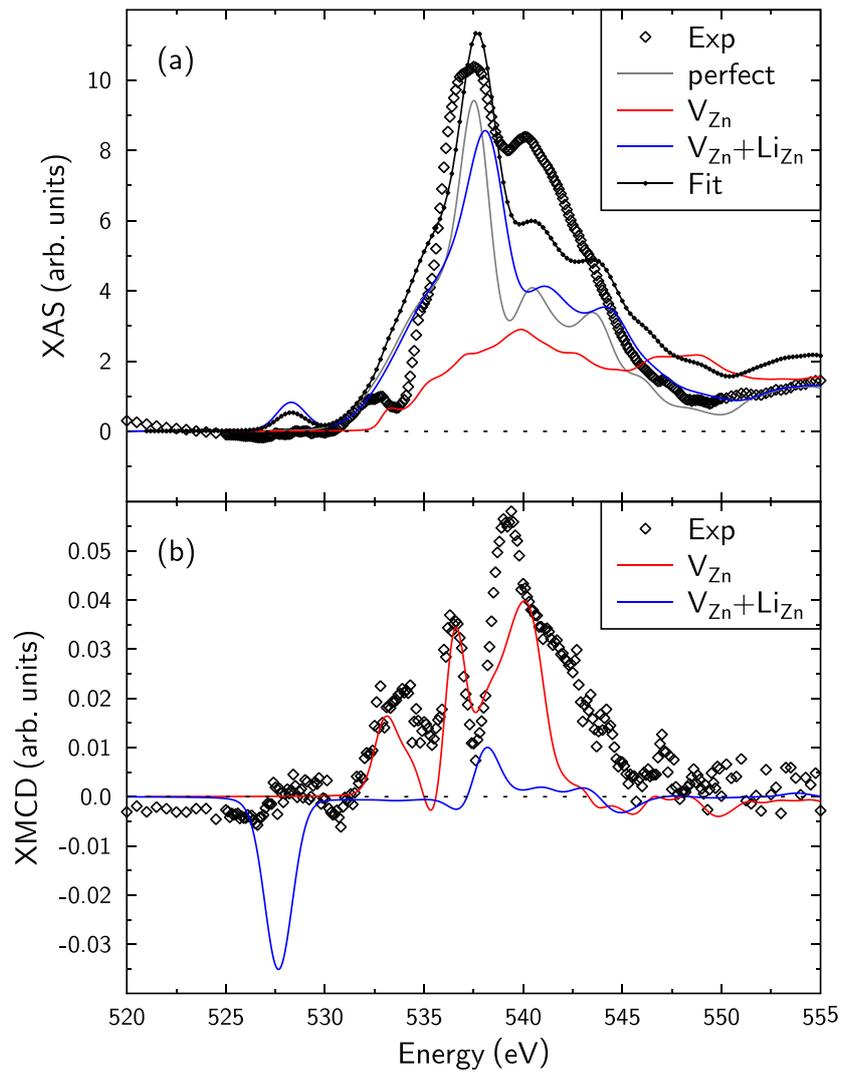


**Figura 4.13:** Mediciones de XAS y XMCD en muestras 1Li y 3Li, . Se destaca la respuesta magnética en el borde K del O en muestra ZnO 3Li (ZL3) después de implantaciones con  $H^+$  (d)

a la polarización del borde K del oxígeno, la muestra 1Li no muestra señal en las medidas de XMCD figura 4.13 (b) y (d). No se observa dependencia con el campo en el borde L del Zn en ninguna de las muestras figura 4.13 (a) y (c).

Se estudiaron las posibles configuraciones de defectos que puedan explicar la señal obtenida en las mediciones de XMCD en la muestra de ZnO 3Li utilizando cálculos de primeros principios en colaboración con el grupo *Max Planck Institute of Microstructure Physics, Halle, Alemania* con el método de orbitales relativista de polarización de spin con aproximación lineal y muffin tin. Se hicieron múltiples pruebas de defectos con  $V_O$  y  $V_{Zn}$ . El sistema con  $V_{Zn}$  tiene propiedades magnéticas únicamente en el caso que las impurezas de H y Li se sitúan relativamente lejos de los sitios de  $V_{Zn}$ . Los resultados indican que el dopado con Li incrementa el número de huecos actuando como dopado tipo- $p$  y que las implantaciones de H incrementa la formación de  $V_{Zn}$ , a su vez la presencia de átomos de H y Li no participan directamente en la formación de momentos magnéticos.

En la figura 4.14 (a) y (b) se muestran la comparación entre los datos experimentales y las simulaciones de los XAS y XMCD respectivamente. Los ajustes a los datos se realiza con tres modelos, uno es el ZnO puro

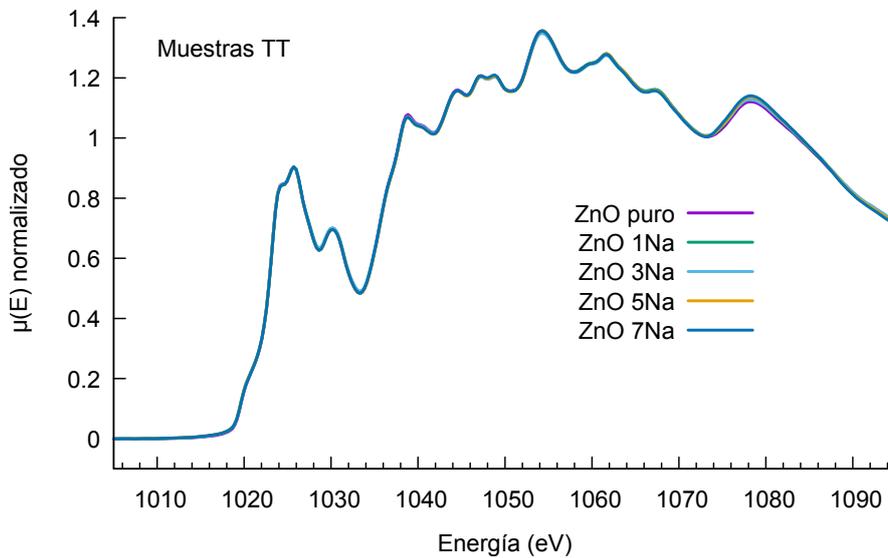


**Figura 4.14:** Comparación entre resultados experimentales y cálculos teóricos de (a) XAS, (b) XMCD, en muestra 3Li. Gráfica tomada de [61]

ideal, luego se incluyen las  $V_{Zn}$  y finalmente el dopado de Li. En los XAS (figura 4.14 (a)) el ZnO predomina y experimentalmente no se observa el pico de  $Li_{Zn}$  alrededor de 528 eV que se adjudica a la baja concentración de Li en las muestras. En el caso de XMCD (figura 4.14 (b)) las vacancias de zinc son el principal candidato para explicar las características entorno a los 528 eV, el origen del magnetismo es la polarización de los orbitales p del oxígeno en las cercanías de una vacancia de Zn. Los sitios  $Li_{Zn}$  no aportan significativamente al dicroísmo que se observa experimentalmente, el cual está dominado principalmente por  $V_{Zn}$ . Las simulaciones indican una separación de fases magnéticas y no magnéticas en las muestras, donde prevalece la fase no magnéticas como indican los XAS.

#### 4.4.2. Dopado con Na

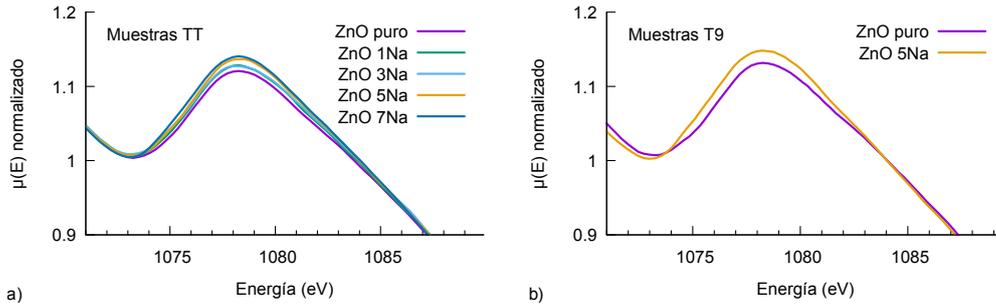
Las muestras con Na tienen la ventaja, en comparación con el dopado con Li, que el sodio si se puede detectar con diversas técnicas de caracterización. En el caso de XAS en el borde L3 del Zn 1.034 eV se encuentra en las cercanías del borde K del Na 1071 - 1080 eV. Observemos los datos obtenidos de muestras de ZnO dopado con diferentes concentraciones de Na figura 4.15, aquí se representan las series TT y la superposición de los espectros no permite distinguir entre pura y las muestras con Na. Alrededor de 1080 eV se



**Figura 4.15:** Mediciones de XAS

distingue alguna diferencias entre muestras, aún cuando los cambios en la

absorbancia son muy pequeños, son la mayor variación si comparamos las muestras en otro rango del espectro. Esta zona se amplía en la figura 4.16 para la serie a) TT y también b) T9, en ambos casos se observa un aumento en el pico de muestras dopadas con Na respecto a la pura. En la figura 4.16 a)



**Figura 4.16:** Ampliación de espectros de figura 4.15 alrededor de 1080 eV. Mostrando la variación de  $\mu(E)$  en función de la concentración de Na.

el aumento en la absorbancia parece proporcional a la concentración de Na. Las muestras 1Na y 3Na están muy cerca entre sí y la muestra 7Na apenas supera a la muestra 5Na, esto se puede explicar por el hecho que los espectros se obtienen con la técnica TEY y la señal principalmente revela características superficiales de las muestras. Se mencionó anteriormente en el capítulo 3 figura 3.4 que la morfología de polvos TT no es la misma para las diferentes concentraciones de Na bajo las mismas condiciones del proceso de fabricación por lo que la distribución de sodio en la superficie no necesariamente tiene que ser proporcional a la concentración nominal.

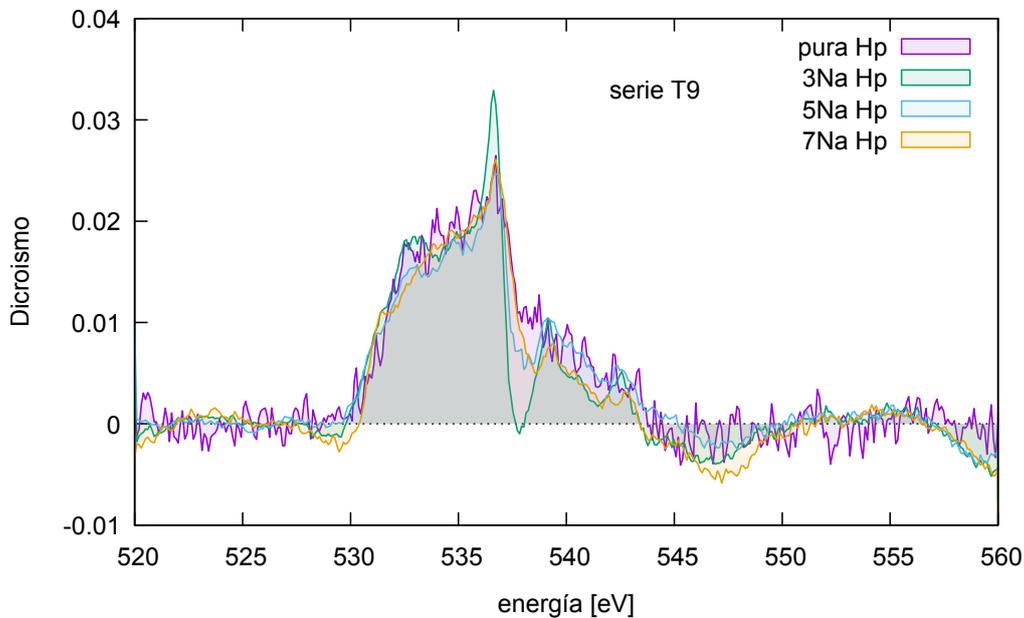
## 4.5. Dicroísmo circular magnético de rayos X

Mediciones de XMCD en muestras de ZnO puras y dopado con Na se realizaron en el LNLS en la línea PGM, en esta ocasión se estudiaron múltiples muestras en busca de evidencia de una señal de dicroísmo, la manera de obtener y procesar los datos se detalla en la sección 2.4.3.

Lo que se estudia es el borde K del oxígeno, por lo expuesto sobre defectos e impurezas (o dopados) en la sección 1.3. Si consideramos que el sodio sustituye un átomo de Zn, hipótesis fundamentada por los resultados de esta tesis, en los enlaces con sus primeros átomos vecinos (oxígenos) se presume la inducción de un orden magnético, una polarización de spin del estado  $O(2p)$ . Los dopados con metales alcalinos son los candidatos para producir diluted

magnetic semiconductors (DMS) experimentalmente [65, 66] y teóricamente [10, 15].

En primer lugar observemos los resultados de muestras con distintos grados de dopado con Na de la serie T9. En este caso particular los espectros que se presentan se adquieren con un campo en una sola dirección (positiva) variando la dirección de giro de la polarización del haz de luz. Cabe aclarar que en este caso solamente estamos analizando una de las situaciones descrita por las ecuaciones (2.14). En la figura 4.17 se muestra el dicroísmo sin promediar ( $H_p$ ) de muestras pura y dopadas, en este caso la señal también lleva presente los efectos del campo magnético que no tiene que ver con un momento inducido por el dopado con Na. La señal de la muestra pura se



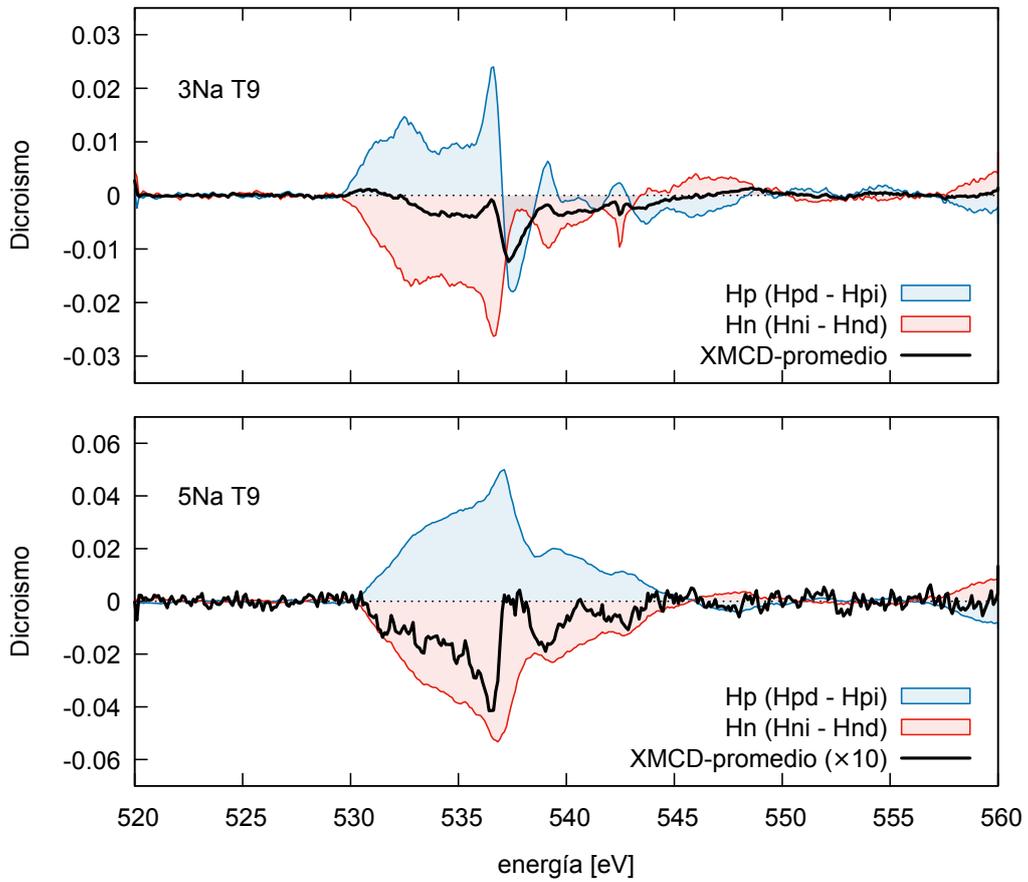
**Figura 4.17:** Dicroísmo (parcial) con campo positivo en muestras, pura y dopadas con Na como indica la leyenda, a partir de los espectros XANES en el borde K del O.

normalizó para ajustar la intensidad con respecto a las otras muestras. La relación ruido señal puede variar como se puede observar en la figura 4.17 entre la muestra pura y las dopada con sodio esto se debe principalmente También puede influenciar la resistencia de la muestra.

Lo que se quiere resaltar con esta gráfica es la oscilación pronunciada en aproximadamente 537 eV de la muestra 3Na, las muestras 5Na y 7Na muestran una leve diferencia con la muestra pura pero difícil de distinguir sobre todo considerando que unicamente estamos observando espectros con

el campo en un sentido y no el promedio. El motivo de esto último, se debe a que accidentalmente no se completó la *secuencia de medición* presentada en la sección 2.4.3, esto sucede cuando la intensidad de luz sincrotrón y el rango de medición de los equipos no permiten una buena relación ruido señal, recordemos que se utiliza la técnica de TEY y la corriente que se mide depende de la intensidad del haz de luz sincrotrón, que tiene un ciclo de recarga de 8 horas aproximadamente.

En la figura 4.18 se observan las mediciones de XMCD para muestras 3Na (izquierda) y 5Na (derecha) de la serie T9. La muestra 3Na, polvos micrométricos (T9) tiene una señal de dicroísmo relativamente grande comparado con valores publicados, pero la fuerte dependencia con el campo también pone en evidencia su influencia en las mediciones, Hp y Hn son espectros casi espejados. Lo mismo sucede en todas las demás muestras como por ejemplo, los polvos micrométricos 5Na (figura 4.18 derecha), en este caso se observa una señal mucho menor en 537 eV teniendo en cuenta el factor de multiplicación  $\times 10$  en este caso. El análisis completo en polvos de ZnO puro no se pudo realizar por lo que se expuso arriba y es lo que falta para poder confirmar con certeza el dicroísmo en muestras de ZnO dopadas con Na.



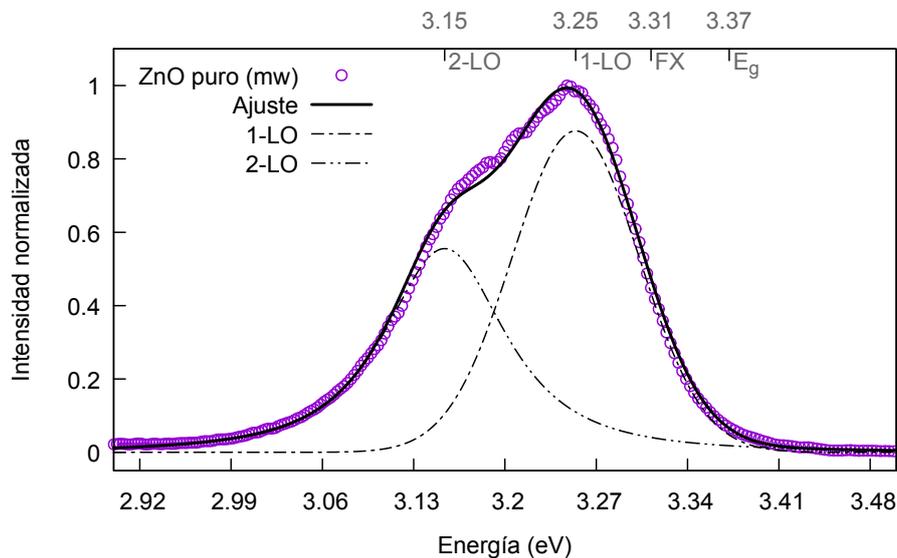
**Figura 4.18:** Espectros de XMCD de muestras 3Na (arriba) y 5Na (abajo), tener en cuenta el factor  $\times 10$  en el dicroísmo de 5Na.

## 4.6. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia refleja las características de gap directo del ZnO, su capacidad de emisión excitónica a temperatura ambiente y se puede explorar el grado de defectos presentes en el material. El ZnO se caracteriza por su fotoluminiscencia en el UV, debido a su gap amplio (y directo), y por su emisión en el verde debido a los defectos intrínsecos. Si estudiamos en detalle la fotoemisión en UV se observa que es una composición de picos explicados por medio de la teoría de excitones. A continuación analizamos los resultados experimentales de esta zona.

### 4.6.1. Muestra microhilos de ZnO puro

Los espectros de Fotoluminiscencia se obtuvieron focalizando el haz en el centro de la muestra, un microhilo individual de ZnO puro que se obtiene por el proceso descrito en la sección 3.2. Los espectros que se muestran en este análisis son un promedio de espectros tomados en distintos puntos sobre el eje del microhilo. El tiempo de integración del espectrómetro se calibró en  $10\mu s$  para no saturar el espectrómetro y se elige promediar diez espectros para reducir el ruido. La figura 4.19 muestra con círculos el resultado experimental de la emisión de la zona UV del espectro. El ajuste se llevó a cabo



**Figura 4.19:** Espectro de Fotoluminiscencia de un microhilo de ZnO puro a temperatura ambiente y su ajuste (ver el texto).

considerando una temperatura fija de  $330\text{ K}$  sobre los datos normalizando el máximo de intensidad en 1. Los resultados del ajuste indican que no hay emisión de fotoluminiscencia del  $FX$  y solamente contribuyen la primera y segunda réplica fonónica. Los cálculos de las energías a partir del parámetros  $\varepsilon_0$  utilizando la ecuación 2.17 se muestran en el eje  $x$  superior de la figura 4.19 los cuales concuerdan con valores reportados en la literatura para el  $FX$  y la energía del gap.

#### 4.6.2. Muestras dopadas con Na

El modo de preparación y método de medición de los espectros de fotoluminiscencia de las muestras de ZnO dopadas con Na son idénticos a la muestra pura de la sección anterior, las muestras se miden consecutivamente asegurando las mismas condiciones y así la posibilidad de hacer un análisis comparativo entre ellas.

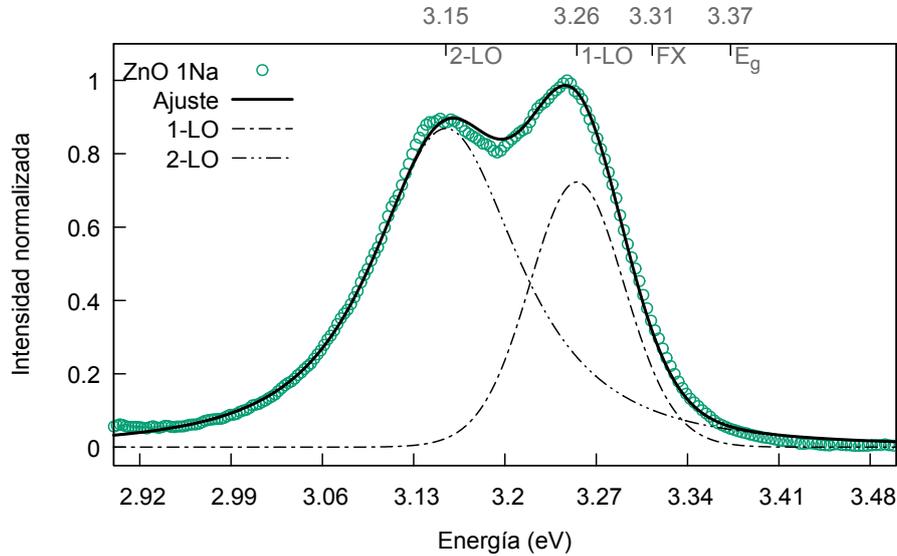
El dopado de un semiconductor modifica el nivel de Fermi debido a la aparición de niveles donores o aceptores dentro de gap cerca de la banda de conducción o de la banda de valencia respectivamente.

Los ajustes y las mediciones del espectro de fotoluminiscencia de la muestra de ZnO con  $1\%at$  de Na, (1Na) se muestran en la figura 4.20. Es posible ajustar los datos con dos funciones muy similares al caso de la muestra pura (figura 4.19). El criterio para el ajuste es el mismo, es decir dejamos variar libremente  $\varepsilon_0$  ver sección 2.5.1.

Es evidente que existe una diferencia sustancial entre las intensidad de la líneas con respecto a la muestra pura, la línea  $2-LO$  es más intensa que la  $1-LO$ . Antes de buscar una explicación razonable a este fenómeno observemos que sucede con las muestras de microhilos de ZnO con concentraciones de  $3\%at$  y  $5\%at$  de Na que se muestran en las figura 4.21 y 4.22 respectivamente.

El primer aspecto que salta a la vista es que la intensidad del pico  $2-LO$  aumenta relativo al primer armónico, aún cuando el comportamiento no es uniforme en función del aumento en la concentración de Na. Este comportamiento se le atribuye a un nivel alrededor de  $110\text{ meV}$  dentro de la banda dando lugar a la formación de un excitón ligado ( $BX$ ). En general los reportes indican que los excitones ligados a niveles donores  $DX$  disminuyen su intensidad con el aumento de la temperatura y que a temperatura ambiente desvanecen por completo solamente sobreviven las replicas asociadas al  $FX$  [49], por otro lado se reportó la presencia, a temperatura ambiente, de las réplicas de excitón ligado a un nivel donador  $AX$  [67]. Esto nos da una pista que el dopado con sodio aporta niveles aceptores en la estructura de bandas de los microhilos fabricados con el métodos utilizado en esta tesis.

La razón entre las intensidades del excitón ligado y el libre es una función

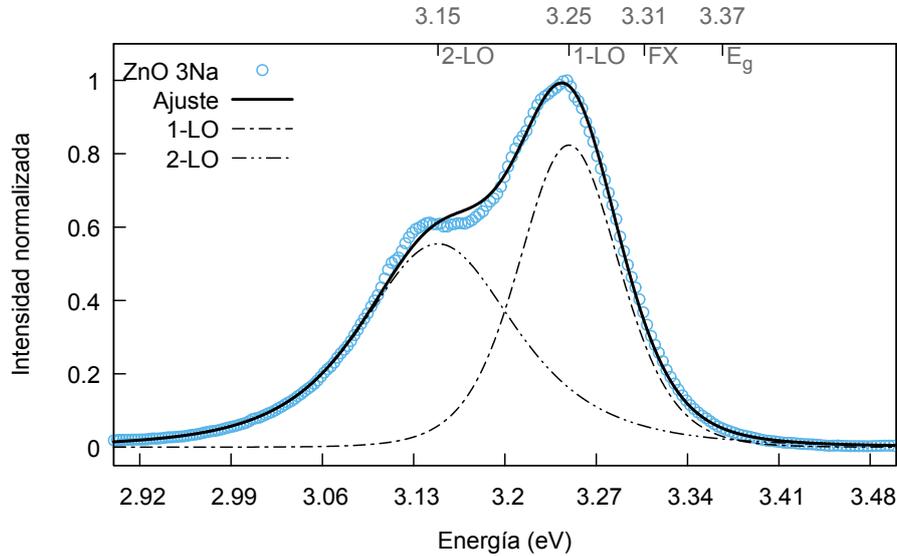


**Figura 4.20:** Espectro de fotoluminiscencia a 330 K de un microhilo dopado con 1%at de Na y su ajuste. El ajuste identifica dos líneas a 3.26 eV y 3.15 eV correspondientes a la primera y segunda réplica fonónica respectivamente.

creciente en relación al aumento en la concentración de Na, esto es coherente si pensamos que el aumento de defectos disminuye la posibilidad de excitones libres ya que estos quedan ligados a los defectos intersticiales o sustitucionales de Na. La disminución de excitones libres en función de la concentración de Na también se puede apreciar en la figura 4.23, donde el corrimiento de energía en la parte derecha de los picos (puntos acompañados de línea negra) se explica con el cambio en intensidades entre las líneas de las réplicas fonónicas correspondientes al *FX* y *BX*, el cambio de intensidad es debido a que, cuanto mayor sean las trampas asociadas a la presencia del Na menor será el número de excitones libres.

### Defectos nativos y la presencia de Na

Con el método de fabricación de las muestras descrito en el capítulo 3 siempre se obtiene en todos los pasos ZnO cristalino con estructura wurtzita (ver sección 4.1), lo que puede variar es el tamaño de grano que compone la muestra en cuestión. Los microhilos tienen una apariencia de alta cristalinidad por que su morfología parece una escalado de la estructura de la celda unidad de la estructura wurtzita, sin embargo no podemos suponer que se trate de un monocristal. Los microhilos también están compuestos por domi-



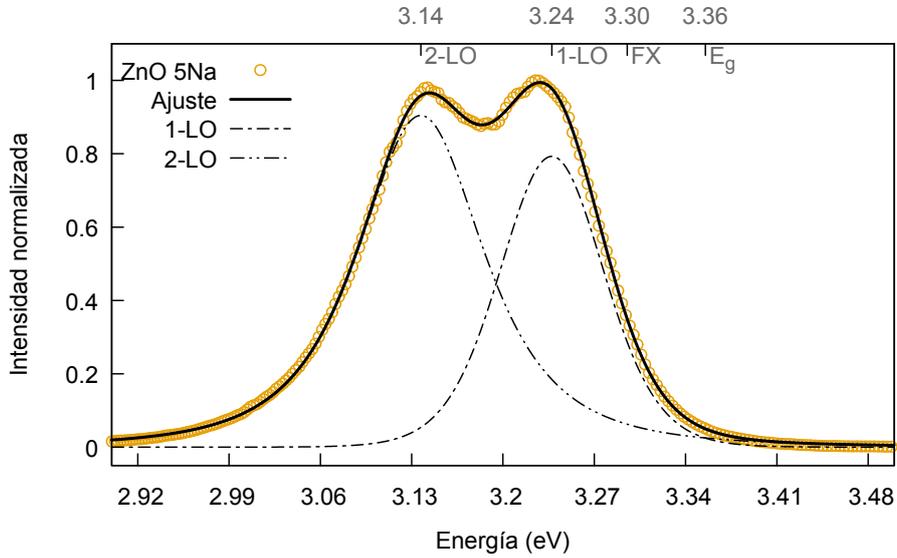
**Figura 4.21:** Espectro de fotoluminiscencia a  $330\text{ K}$  de un microhilo dopado con  $3\%at$  de Na y su ajuste. El ajuste identifica dos líneas a  $3.25\text{ eV}$  y  $3.15\text{ eV}$  correspondientes a la primera y segunda replica fonónica respectivamente.

nios que llamamos granos. La zona entre dominios son los borde de grano que son zonas donde no hay continuidad de la estructura periódica del cristal.

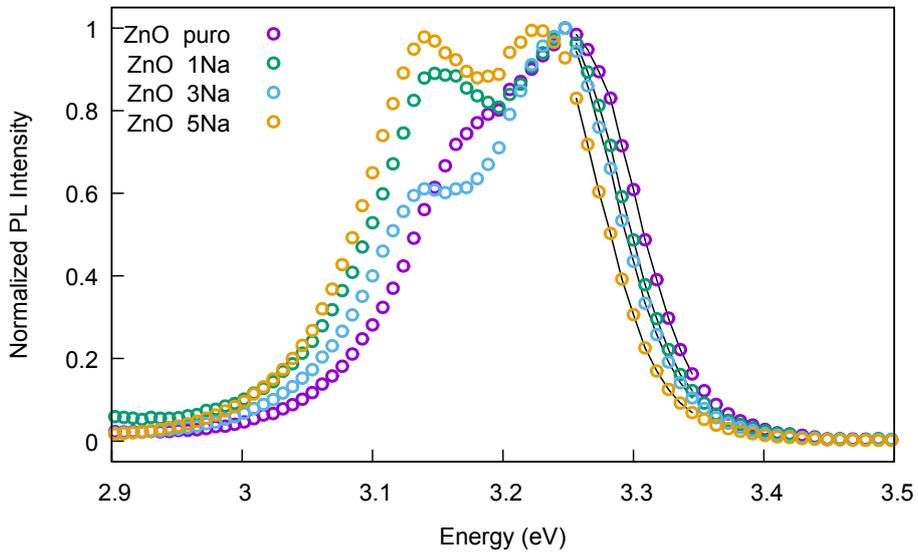
Cuando observamos un espectro de fotoluminiscencia del ZnO observamos dos sectores bien marcados, uno es la zona del UV y otro de energía menor la zona de verde. La zona del UV está relacionado con la estructura de banda y está compuesto por picos con energía cercanas al gap ( $3.37\text{ eV}$ ). La zona del verde es la emisión debido a niveles de energía dentro del gap cuyo origen son los diversos tipos de defectos que, estos defectos han sido estudiados y reportados en investigación de primeros principios [10, 15]. Además se ha reportado que la presencia de dopados, particularmente del Na resulta en un material más cristalino que se entiende por dominios mas grandes con menos defectos. A continuación mostramos porque estos dos argumentos no son necesariamente contradictorios.

En la figura 4.24 se presentan los espectros correspondientes a las muestras dopadas con Na, analizados con el procedimiento descrito en las secciones 4.6.1 y 4.6.2. Todos los espectros están normalizados al valor del máximo de la zona del verde. Se observa claramente que la relación UV/verde aumenta en función de la concentración de Na, no así para la muestra pura.

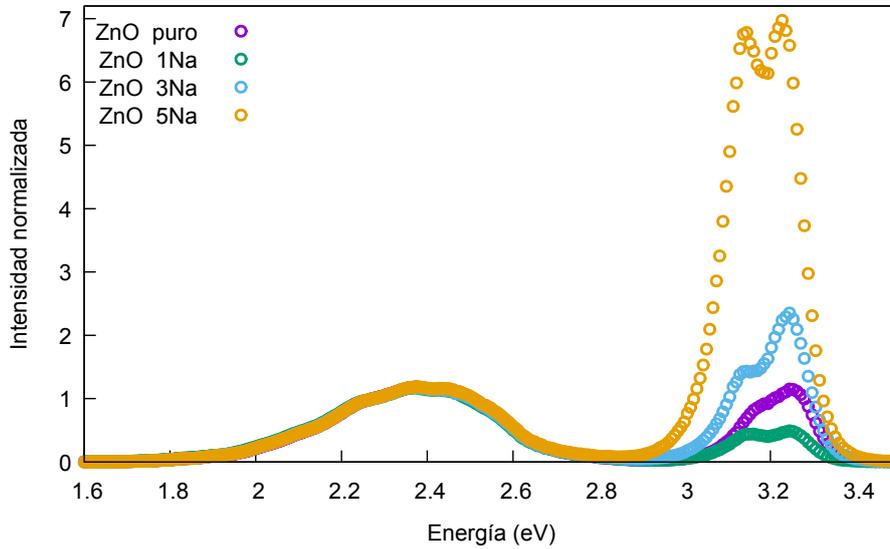
La explicación de los cambios de intensidades relativas entre las zona verde o defectos y el pico UV viene asociado al concepto de “pasivar” los defectos



**Figura 4.22:** Espectro de fotoluminiscencia a 330 K de un microhilo dopado con 5%at de Na y su ajuste. El ajuste identifica dos líneas a 3.24 eV y 3.14 eV correspondientes a la primera y segunda replica fonónica respectivamente.



**Figura 4.23:** Picos UV de muestras pura y con Na como indica la referencia, Se observa un corrimiento a menores energía en el borde derecho que está asociado al cambio en intensidad entre FX y BX.



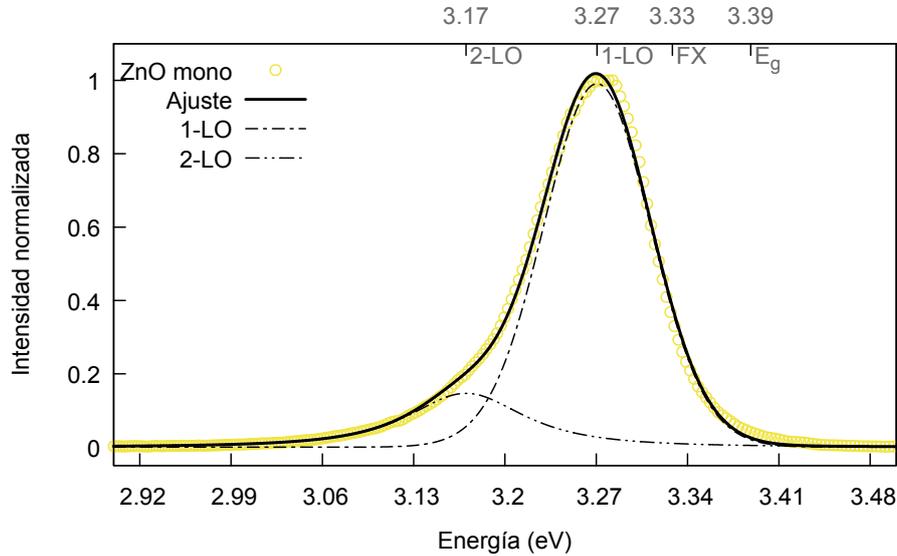
**Figura 4.24:** Espectro completo de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de la serie de microhilos puro y dopados con Na.

nativos del ZnO y simultáneamente introducir nuevos defectos con el dopado de Na. La muestra 1Na tiene baja concentración de Na y por eso no se acomodan de manera regular y se puede considerar como impurezas agregando más sitios de defectos a los ya existentes y así disminuyendo la intensidad del pico UV respecto de pico "verde". Con el aumento en la concentración de Na viene asociado un incremento en la cristalinidad de las muestras haciendo los dominios más grande reduciendo la zona de defectos nativos pero aumentando los defectos propios de la presencia del Na que en este caso se identificó como el nivel energético *BX* que se encuentra aproximadamente  $100\text{ meV}$  dentro del gap.

### Monocristal ZnO

Utilizando los resultados de los ajustes a las muestras puras y con sodio se realiza una verificación con un patrón monocristal de óxido de zinc de aproximadamente 5 mm de lado y 2 mm de espesor disponible en el laboratorio. El cristal se colocó en la misma posición de las muestras y se obtiene un espectro que se muestra en el figura 4.25, en la que se incluye el ajuste utilizado anteriormente.

El ajuste es satisfactorio y como es de esperar con máxima intensidad en el pico correspondiente al *1-LO* centrado en  $3.27\text{ eV}$  y una buena aproximación para el valor del gap a temperatura ambiente. Además la intensidad en la



**Figura 4.25:** Espectro de fotoluminiscencia a 300 K de un monocristal de ZnO y su ajuste.

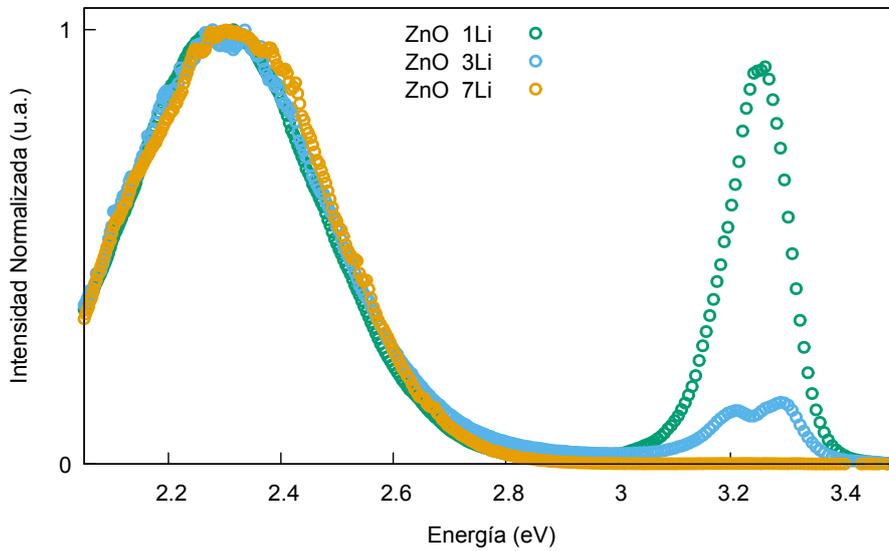
zona del verde (no se muestra) es muy baja en relación al pico UV tal como se espera de una muestra con pocos defectos.

#### 4.6.3. Muestras dopadas con Li

La muestra de microhilo de ZnO con 3% Li muestra características similares a las muestras con Na. Se pueden resolver dos picos en la zona UV en 3.29 y 3.21 eV. Teniendo en cuenta que lo que vemos son la emisión de las réplicas podemos indentificar un nivel aceptor en aproximadamente 110 meV por arriba del máximo de la banda de valencia (MBV). En la figura 4.26 se observan los espectros de fotoluminiscencia de muestras de microhilos 1Li, 3Li y 7Li. Para concentraciones altas de Li el pico UV desaparece casi por completo indicando gran cantidad de defectos intrínsecos. La concentración del 1% de Li es muy baja y el pico que se observa corresponde a la emisión del armónico 1-LO del FX en 3.25 eV. También está la posibilidad de atribuir el pico a una emisión del salto donador-aceptor y en ese caso la posición del nivel aceptor estaría en el rango entre 70-110 meV por arriba del MBV.

#### 4.6.4. Discusión

Aún cuando la forma de los picos UV en muestras dopadas con sodio son concluyentes en cuanto a la presencia de un *BX* (*AX*). No está claro



**Figura 4.26:** Espectros de fotoluminiscencia de muestras microhilo 1Li, 3Li y 7Li.

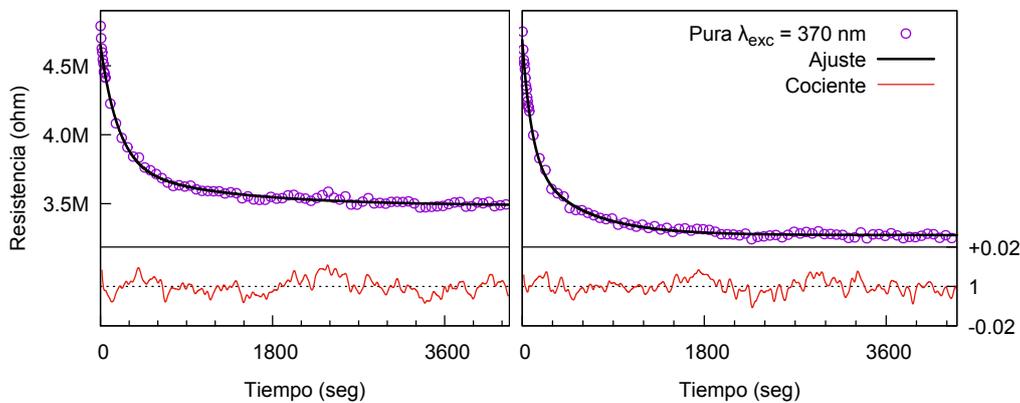
los motivos del cambio en intensidad del pico centrado en 3.14 eV entre los picos correspondientes a diferentes cantidades de Na, en particular es la muestra 3Na la que se escapa del comportamiento correlacionado. Se puede especular sobre la posición de Na en el cristal del ZnO en función de la concentración, pero con las limitaciones de esta técnica no es posible descifrar esta incertidumbre.

## 4.7. Fotoconductividad

Comencemos analizando la muestra pura, un microhilo de ZnO de dimensiones típicas que se obtiene a partir del proceso carbotérmico (ver sección 2.5.3), miden entre 1 y 2 mm de largo y entre 10 y 100  $\mu\text{m}$  de ancho. Los contactos para estas y otras medidas eléctricas se realizan con indio sobre pistas de cobre de plaquetas electrónicas de pertinacs (ver apéndice C) diseñadas especialmente para facilitar el acoplamiento con los equipos de medición.

Las condiciones de medición de los resultados que se muestran en la figura 4.27 son en aire y a temperatura ambiente. En todos los casos primero se alcanza la estabilidad en oscuro, esto puede llevar entre 6 hs hasta dos días dependiendo de la muestra. En general las muestras puras tienen tiempos de estabilización más lentos comparado con muestra dopadas con Na. Una vez alcanzado lo que consideramos resistencia en oscuro, o sea que la variación es menor al 0.1 %, se ilumina la muestra con una longitud de onda fija durante un tiempo hasta que la muestra nuevamente tiene una resistencia estacionaria, menor que la resistencia en oscuro.

En la figura 4.27 se muestran los resultados de la fotoresistencia y sus ajustes siguiendo el procedimiento que se describe en la sección 2.5.3. En las

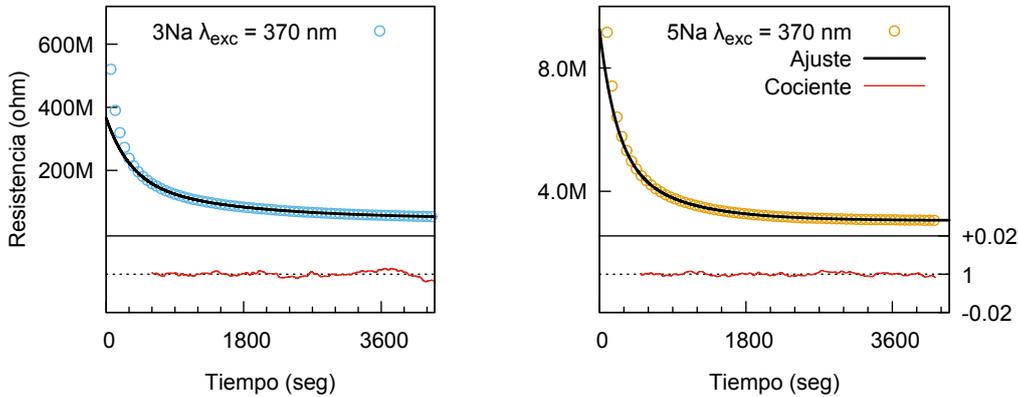


**Figura 4.27:** Fotoresistencia de muestras de ZnO puras iluminadas con 370 nm, en línea negra el ajuste con la ecuación (2.21) y en línea roja el cociente entre datos experimentales y los ajustes.

muestras puras el ajuste con la ecuación (2.21) reproduce muy bien los datos experimentales en todo el rango desde el momento que se ilumina la muestra. Los tiempo de estabilización dependen principalmente de dos factores, intensidad de la luz y la temperatura. Aún cuando las condiciones son las

mismas entre medidas de microhilos diferentes, varían en su respuesta por su geometría y cuantificar los resultados es una tarea escapa a los objetivos de esta tesis<sup>\*</sup>. Por esa razón, aquí se presenta un estudio cualitativo y no cuantitativo

Una notable diferencia de medidas de fotoresistencia de muestras puras y las dopadas con Na es que en estas últimas no se pueden ajustar satisfactoriamente en todo el rango, la causa de esto es la presencia de otros mecanismos de relajación exclusivo de las muestras dopadas. En la figura 4.28 se muestran los datos experimentales y los ajustes que se realizaron con el criterio descrito en la sección 2.5.3 es decir, el rango de los ajustes se toma de tal forma que el cociente tenga un comportamiento lineal respecto al ruido. Esto siempre implica descartar los puntos del inicio de la fotoresistencia. Los mecanismos



**Figura 4.28:** Fotoresistencia de muestras de ZnO dopadas con Na según indica la leyenda, iluminadas con 370 nm.

adicionales presentes en muestras dopadas se debe a la presencia de un nivel (o niveles) adicional dentro del gap por medio del cual, el sistema también puede relajarse.

Hasta aquí analizamos comparativamente los resultados de fotoresistencia en muestras microhilos de ZnO puras y dopadas con Na cuando iluminamos con 370 nm. A continuación se muestran los resultados de fotoresistencia en una muestra 5Na que se excitó (iluminó) con diferentes longitudes de onda, 450, 390, 370, 350, 336, 315 y 300 nm. En el cuadro 4.4 se muestran los resultados de los parámetros de los ajustes. El valor de  $\tau_2$  a 370 nm es un orden mayor comparado con las otras longitudes de onda de iluminación, aproximadamente coincidente con el valor de gap del ZnO. Este fenómeno en

<sup>\*</sup>Los resultados se cuantifican y estudian en una etapa posterior utilizando otros modelos teóricos.

particular también se expresa y con mayor claridad en la fotoresistencia espectral sección 4.8 donde se observa un quenching\* en la misma muestra 5Na. Aquí significa que la muestra relaja muy lentamente por que probablemente se están generando eficientemente excitones ligados que no contribuyen a la corriente por el microhilo. El tiempo de relajación  $\tau_1$  tiene un comporta-

**Cuadro 4.4:** Resultados de parámetros de ajuste con la ecuación (2.21) en fotoresistencia de muestra 5Na.

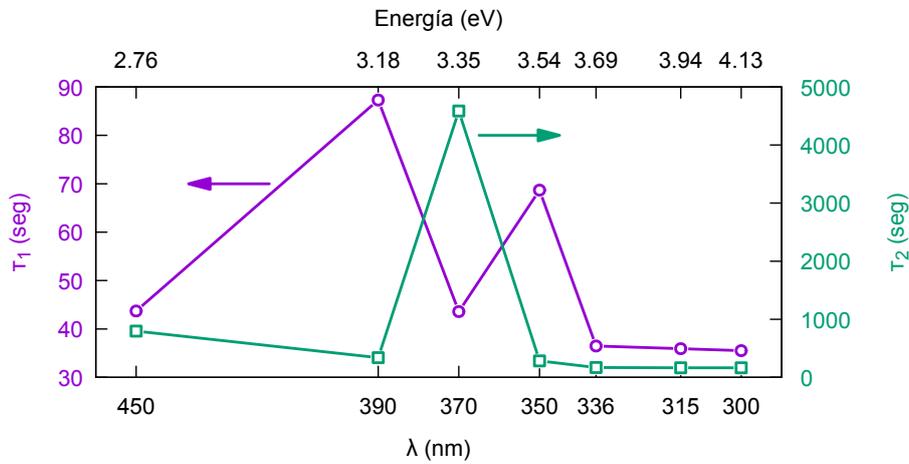
$\lambda$ (nm)	$\tau_1$ (seg)	$\tau_2$ (seg)	$N_{\text{sat}}$
300	36	165	$1.17 \times 10^7$
315	36	165	$9.81 \times 10^6$
336	36	169	$9.38 \times 10^6$
350	69	283	$8.23 \times 10^6$
370	44	4585	$5.28 \times 10^7$
390	87	339	$1.50 \times 10^9$
450	44	795	$4.15 \times 10^9$

miento menos evidente y conviene analizar la figura 4.29.

Se observa que  $\tau_1$  aumenta significativamente en 390 nm (3.18 eV) y 350 nm (3.54 eV) a su vez que  $\tau_2$  decrece suavemente a excepción de 370 nm. El aumento de  $\tau_1$  en 390 nm indica la presencia de un modo de excitación (o relajación) de energía menor al gap estimada en unos 200 meV. Cabe aclarar que el valor 3.18 eV corresponde la energía del haz de luz de 390 nm, longitud de onda a la cual se excita el sistema pero no necesariamente coincide con un nivel energético. La estimación de 200 meV es una energía demasiado alta para ser excitada térmicamente ( $k_B T_{\text{amb}} = 25$  meV) pensando en un nivel donador, además que la alta resistencia de la muestra en oscuro indicaría bajos niveles de impurezas donoras cerca de la banda de conducción. Un nivel acceptor en el rango de 175 - 200 meV por encima de la banda de valencia sería una posible explicación de los cambios en  $\tau_1$  antes del gap.

El aumento significativo en 350 nm se puede explicar por medio de un acoplamiento de un armónico con un nivel interbanda localizando así los electrones y aumentando su tiempo de relajación hacia la banda de conducción, condición para que baje la resistencia de la muestra en función del tiempo. Desde 350 nm hacia longitudes menores los tiempo de excitación (o relaja-

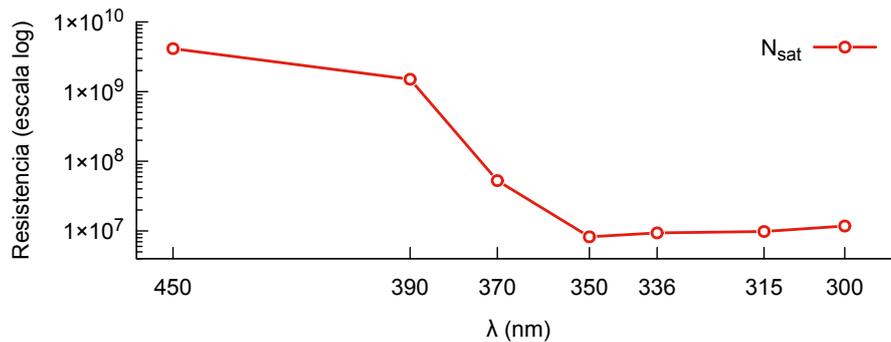
\*Este término en inglés hace referencia a la detención brusca en la evolución de un proceso.



**Figura 4.29:** Reseprntación gráficos de  $\tau_1$  y  $\tau_2$  (excitación) de muestra 5Na columnas 2 y 3 del cuadro 4.4 respectivamente.

ción) disminuyen suavemente\* debido a la disminución de la intensidad de la lámpara en este rango de su espectro.

El valor del parámetro  $N_{\text{sat}}$  que se muestra en la figura 4.30, varía según lo esperado teniendo en cuenta el quenching cuando iluminamos con energía cercanas a la del gap. Al formar pares electrón hueco ligados entre si, estos no pueden conducir y tiene un tiempo de vida media después del cual decaen por medio de un armónico\*\*. Estos modos de decaimiento se ven alterados



**Figura 4.30:** Variación de  $N_{\text{sat}}$  de los ajustes correspondiente a las muestra 5Na en función de la energía de excitación.

si además contamos con un nivel excitable en resonancia con alguno de los armónicos alargando así los tiempos de estabilización de la fotoresistencia.

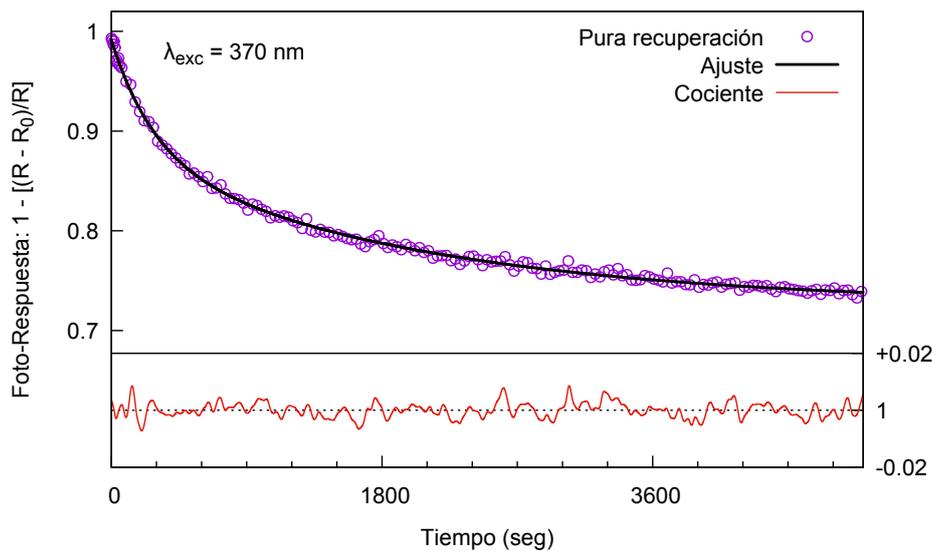
\* y proporcionalmente, recordemos que los  $\tau$  tienen escalas diferentes

\*\* En la sección 4.6 se discute con más detalles la dinámica de los armónicos

La presencia de un nivel aceptor es el argumento más viable para explicar un valor de saturación mayor a 370 nm que a 350 nm aún cuando el primero está más cerca del valor del gap y se espera mayor fotosensibilidad.

En lo que sigue analizamos las características conductivas, en las cuales interviene la luz, de los microhilos puro y dopados en recuperación. Esto significa que se estabiliza la resistencia de la muestra durante algunas horas y luego se quita la luz, la muestra queda en oscuro y comienza el proceso de recuperación que puede llevar algunas horas o días dependiendo de la muestra y las condiciones.

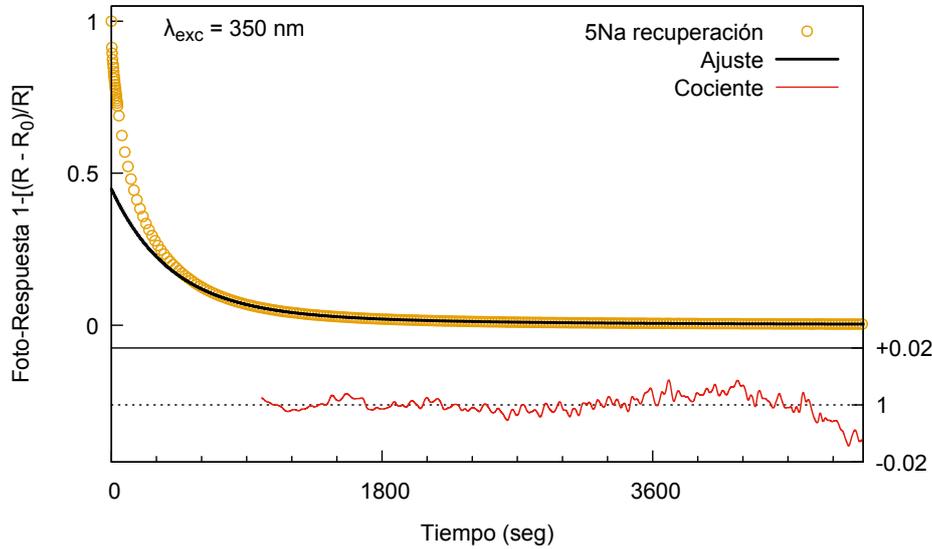
Para los ajustes de esta técnica graficamos la fotorespuesta (sección 2.5.3). En la figura 4.31 se presenta la fotorespuesta en recuperación\* de una muestra de microhilo pura previamente iluminada con 370 nm, en aire, a temperatura ambiente. Al igual que el resto de esta sección los ajustes se realizaron con dos



**Figura 4.31:** Fotorespuesta en recuperación de muestra de microhilo pura en aire y temperatura ambiente, excitación 370 nm.

exponenciales, se repiten los resultados de la excitación en muestra pura, el ajuste se puede realizar en todo el rango dejando en evidencia la presencia de solamente dos procesos principales de relajación. Las relajaciones de muestras dopadas con Na presentan otros mecanismos de relajación de tiempos cortos por lo que no es posible ajustar con dos exponenciales en todo el rango, figura 4.32.

\*Para los fines de hacer los ajustes con la ecuación (2.21) se utiliza,  $1 - [(R - R_0)/R]$



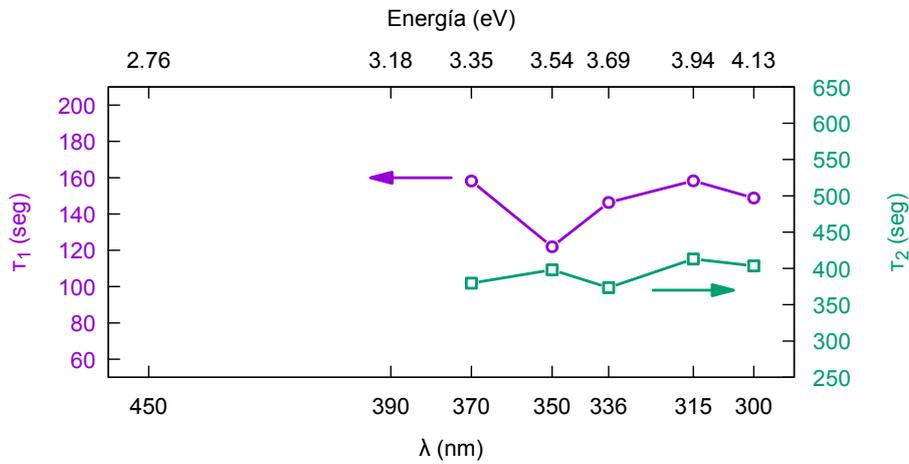
**Figura 4.32:** Fotorespuesta en recuperación de muestra de microhilo dopada con 5% Na en aire y temperatura ambiente, excitación 350 nm.

Se repiten los cálculos de los tiempos de relajación, en el rango aceptable, para diferentes longitudes de onda de excitación previa a la recuperación, (cabe aclarar que no contamos con las medidas a 390 y 450 nm en este caso). Durante los procesos de relajación, en función de la longitud de onda, los  $\tau$  se mantienen alrededor de un valor constante, y no se observa una dependencia con  $\lambda$  como el caso de la excitación, figura 4.33. En la representación de los datos de recuperación a diferentes  $\lambda$  se utiliza la misma relación entre el *rango* y el *valor medio* de los datos de excitación de la figura 4.29.

Hasta aquí, las fotorespuestas en recuperación se realizaron en oscuro (OSC). También existe la posibilidad de cambiar de longitud de onda, es decir excitar el sistema con por ejemplo 370 nm y luego relajar con otra longitud de onda, esto se explora a continuación.

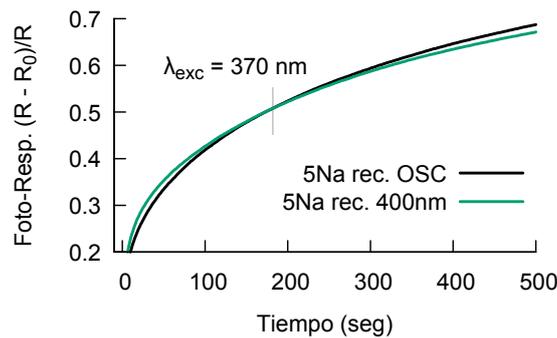
Se midió la fotorespuesta en recuperación iluminando con 400 nm ( $\approx 3,1$  eV) después de iluminar con 370 nm ( $\approx 3,35$  eV) durante la excitación. El resultado destacable es el cruce de las curvas de recuperación, esto ocurre en aproximadamente 182 seg, figura 4.34.

En una primera instancia la recuperación a 400 nm es mayor que la recuperación en OSC. Esto está en contraposición con el escenario comúnmente aceptado, que la luz en general promueve electrones a niveles superiores aportando a la carga de conducción. En este caso debemos pensar en una etapa transitoria en la cual suponemos la existencia de un nivel aceptor que se en-



**Figura 4.33:** Tiempos de relajación  $\tau_1$  y  $\tau_2$  en muestra 5Na después de iluminar con diferentes  $\lambda$

cuentra vacío debido a la iluminación durante la etapa de excitación, en el momento de pasar a la longitud de onda de 400 nm (energía cercana al salto del nivel aceptor a la banda de conducción), la luz induce una recombinación estimulada mientras se llena el nivel aceptor. Acercándonos al equilibrio prevalece la excitación desde el nivel aceptor (ahora parcialmente ocupado) y el sistema no puede relajarse tan rápidamente como en oscuridad y el valor de saturación de la fotorespuesta iluminando con 400 nm es menor que este. Recordemos (figura 4.29) que la muestra sí es sensible a la excitación con longitudes entre 450 y 390 nm.



**Figura 4.34:** Fotorespuesta en recuperación en oscuridad e iluminado con 400 nm, muestra 5Na

Un nivel aceptor en el rango de 175 - 200 meV por encima de la banda de valencia sería una posible explicación de los cambios en  $\tau_1$  antes del gap.

**Fotoconductividad persistente:** Los tiempos de relajación largos se asocia a la adsorción y desorción de oxígeno\* en la superficie de muestras de ZnO [68, 69, 70]. Se realizaron pruebas en aire y vacío para analizar como cambian los  $\tau$  en estas condiciones. Los resultados se presentan en el cuadro 4.5. En

**Cuadro 4.5:** Tiempos de relajación ( $\tau$ ) en recuperación de muestra pura, en aire y en vacío. La excitación previa con 370 nm.

Atmósfera	$\tau_1$ (seg)	$\tau_2$ (seg)	$N_{\text{sat}}$
Vacío	342	3923	0.42
Aire	282	1996	0.72

ambas condiciones de atmósfera los ajuste se pueden realizar en todo el rango con dos exponenciales. Los resultados son consistente con la influencia de la atmósfera de vacío y el aumento notable en los tiempo de relajación  $\tau_2$  en recuperación.

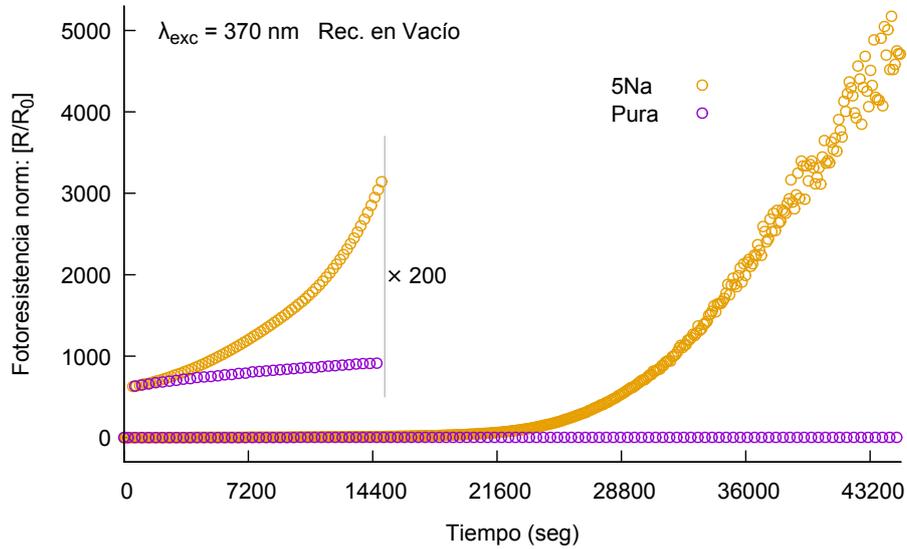
Las recuperaciones en vacío en muestras microhilos con Na presentan un comportamiento muy diferente y no se pueden realizar los ajuste. El motivo principal es que la curva de recuperación tiene otra concavidad y su resistencia tiende exponencialmente hasta saturar al límite del rango de medición del equipamiento ( $\approx 10 \text{ G}\Omega \pm 2 \text{ G}\Omega$ ).

La figura 4.35 muestra medidas de fotoresistencia en recuperación en vacío de muestras microhilo puro (cuadro 4.5) y 5Na. El valor de saturación del microhilo puro es 2.7 en esa escala. La diferencia en la fotoresistencia normalizada entre la muestra pura y la dopada está entre 3 y 4 ordenes de magnitud. Los microhilos dopados con Na presentan esta característica de ser aislante en oscuro, atmósfera de aire o vacío.

Las resistencias elevadas en oscuro es un factor importante a tener en cuenta para realizar las medidas de fotoconductividad espectral que se describen en la sección 4.8

**Conclusiones:** La fotoconducción de muestras de ZnO pura se puede explicar con dos modos de relajación, es decir dos tiempos de relajación  $\tau$ . Uno de ellos asociado a la recombinación de portadores a la banda de valencia y el  $\tau$  de tiempo largo a los fenómenos de superficie por la influencia de la atmósfera entorno al microhilo.

\*Este fenómeno puede ser inducido con la presencia de luz.



**Figura 4.35:** Fotorresistencia normalizada, recuperación en vacío de muestras puras y 5Na,  $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$

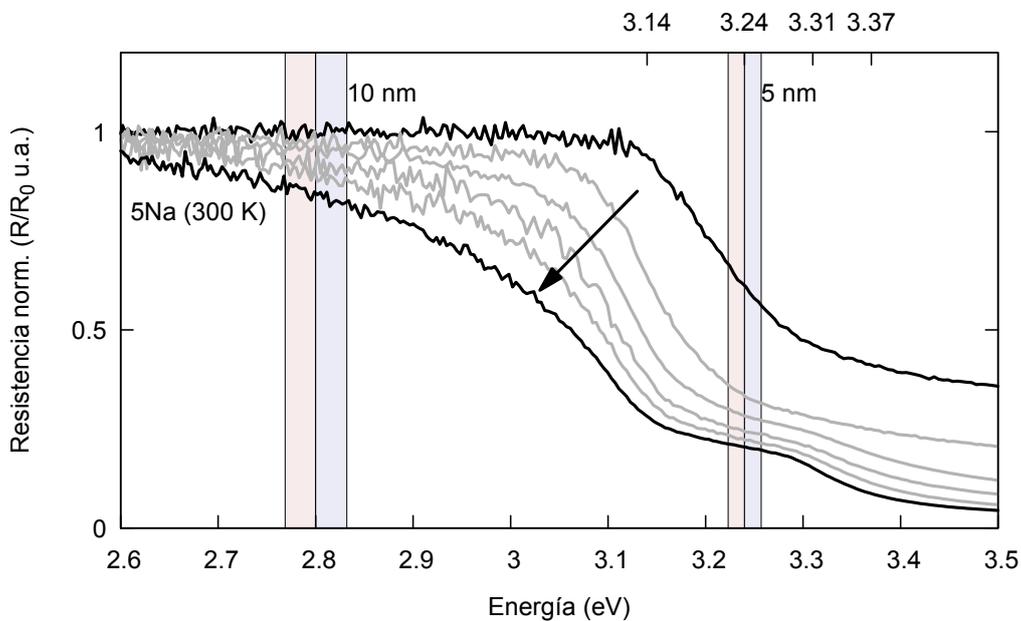
Los resultados de los ajustes de muestras dopadas indican la presencia de múltiples mecanismo de relajación apoyando la idea de niveles aceptores introducido por el dopado con Na, este último argumento está reafirmado por los resultados de recuperación bajo excitación figura 4.34.

Las altas resistencias de microhilos dopados con Na indican que estos tiene pocos defectos o bien la energía de Fermi baja por los niveles aceptores introducidos por el dopado.

## 4.8. Fotoconductividad espectral

Los espectros de fotoconductividad se refieren a la resistencia registrada durante un barrido descrito en la sección 2.5.2. Antes de comenzar con el análisis de las muestras se aclara un aspecto que involucra las condiciones de medición y las muestras. Además de lo descrito en la sección 2.5.2 aún falta considerar la influencia de la intensidad de la luz de iluminación sobre las muestras bajo estudio.

En la figura 4.36 se observa una serie de espectros adquiridos a diferentes intensidades de luz, el sentido de la flecha indica el aumento en la intensidad de luz. Recordemos que con el aumento de intensidad viene asociado un

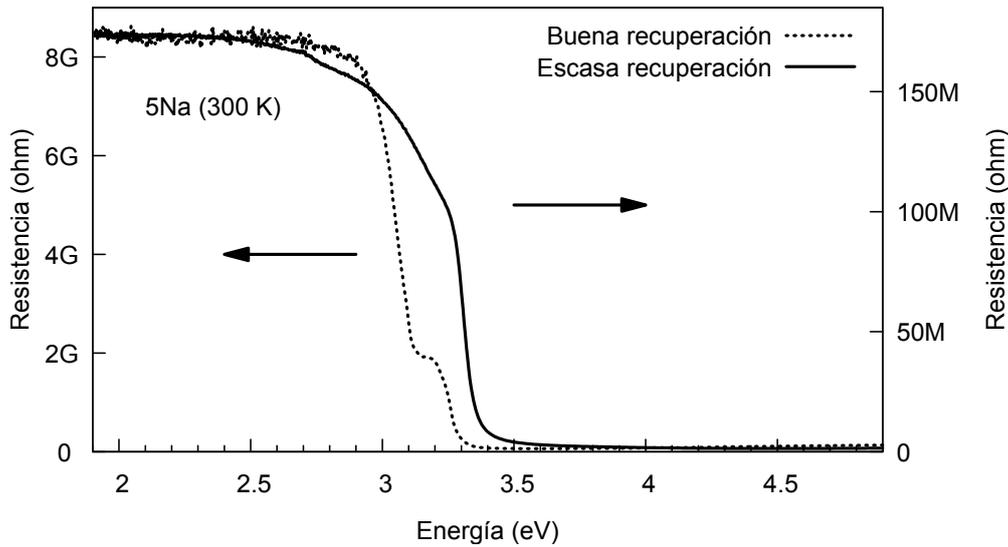


**Figura 4.36:** Fotoresistencia normalizada de la muestra 5Na a diferentes intensidades de luz de excitación. El sentido de la flecha indica el aumento en intensidad.

inevitable ensanchamiento del ancho de banda del haz de luz, figuras 2.21. También se representa esquemáticamente mediciones a 2.8 y 3.4 eV con un ancho de banda de 10 y 5 nm respectivamente. Los espectros comparados en el desarrollo del análisis de esta sección se realizaron a la misma intensidad al menos que se indique lo contrario.

Las condiciones iniciales de medición también tienen gran influencia en los resultados de los barridos, en la figura 4.37 se observa los barridos correspondientes a la misma muestra con condiciones iniciales de resistencia muy

diferentes, simplificando, si no se espera lo suficiente durante la recuperación en oscuro la interpretación se hace mas difícil, aún cuando se pueden observar las mismas características del comportamiento.



**Figura 4.37:** Fotoresistencia de muestra 5Na con diferentes condiciones iniciales antes de comenzar el barrido.

Entre 3.2 eV y 3.3 eV ambos espectros de la figura 4.37 presentan un fuerte descenso de la resistencia coincidente con el valor del gap del ZnO. El quiebre en aproximadamente 3.1 eV de la muestra con escasa recuperación coincide con el salto más pronunciado en la resistencia en la muestra con buena recuperación. Las curvas de la figura 4.37 se grafican en ejes diferentes pero también es posible utilizar las definiciones de fotoconducción y fotorespuesta para poder comparar los espectros entre si.

Habiendo aclarado los puntos a tener en cuenta al momento de analizar los espectros estamos en condiciones de iniciar el análisis de muestras puras, dopadas con Li y las dopadas con Na.

En algunos casos es posible hacer una estimación del gap si consideramos que la fotorespuesta espectral (FR) es proporcional al coeficiente de absorción óptico ( $\alpha(h\nu)$ ) [71]. Teniendo en cuenta que el ZnO es un semiconductor con gap directo el coeficiente de absorción  $\alpha$  se escribe (ver [72]),

$$\alpha \approx A\sqrt{h\nu - E_g} \quad (4.1)$$

con,

$$A = \frac{q^2 x_{vc}^2 (2m_r)^{3/2}}{\lambda_0 \epsilon_0 \hbar^3 n}$$

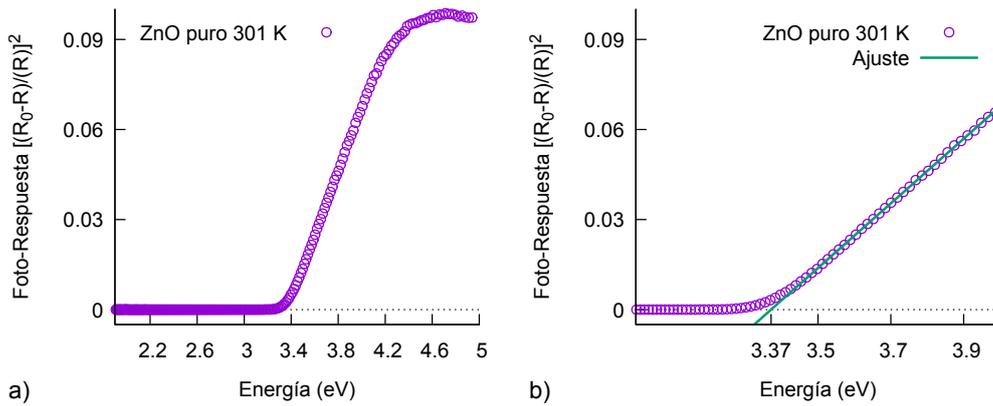
donde:  $h\nu$  es la energía del fotón incidente con frecuencia  $\nu$ ,  $A$  es una constante independiente de la energía,  $m_r$  es la masa reducida

$$m_r = \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*}$$

donde  $m_e^*$  y  $m_h^*$  son las masas efectivas del electrón y hueco respectivamente,  $e$  es la carga elemental,  $n$  es el índice de refracción (real),  $\epsilon_0$  la permitividad en vacío y  $x_{vc}$  es un elemento de matriz de un valor típico del orden del parámetro de red. La energía del gap se puede obtener extrapolando la parte lineal de las curvas  $(FR)^2$  en función de  $h\nu$ .

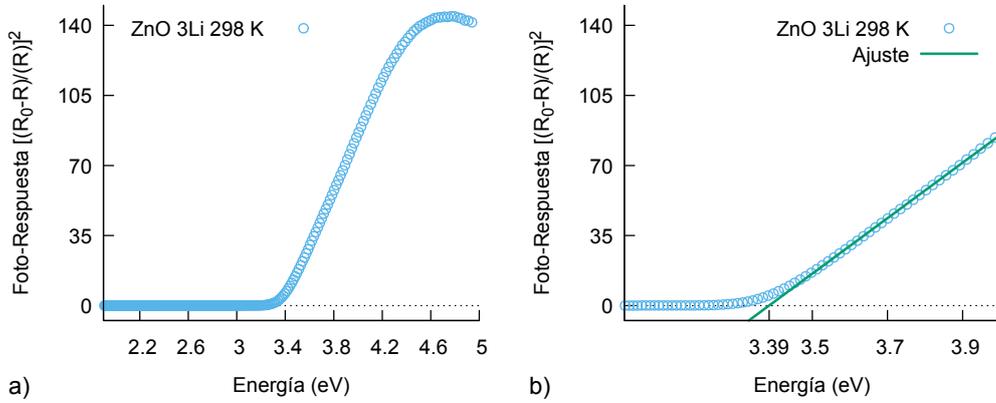
$$FR = A\sqrt{h\nu - E_g} \quad (4.2)$$

En la figura 4.38 se observan los ajustes con la ecuación (4.2) para una muestra pura a 300 k.

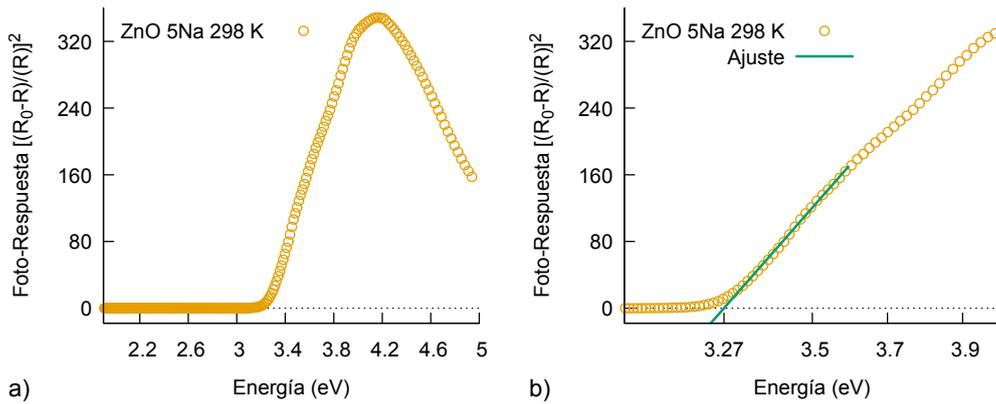


**Figura 4.38:** Fotorrespuesta de muestra ZnO pura a 300 K. a) Espectro completo como  $FR^2$ , b) Cálculo de la energía del gap utilizando la ecuación (4.2).

Los cálculos para la muestra a 300 K arrojan un valor de gap de 3.37 eV cómo esperado. Los mismos cálculos se realizan para muestras 3Li y 5Na, figura 4.39 y 4.40 respectivamente. Los resultados se resumen en el cuadro 4.6. El análisis por esta técnica no es exhaustivo porque no siempre se cumplen las condiciones necesarias para poder hacer el ajuste. Las muestras se seleccionaron con el propósito de completar la discusión al final de la sección. Los resultados de la  $E_g$  en muestra pura y 3Li indican un salto de gap de aproximadamente 3.37 eV sin aportes significativos de bandas de impurezas dentro del gap, a diferencia de la muestra 5Na que se activa en 3.28 eV en



**Figura 4.39:** Fotorrespuesta de muestra ZnO 3Li a 300 K. a) Espectro completo como  $FR^2$ , b) Cálculo de la energía del gap utilizando la ecuación (4.2).



**Figura 4.40:** Fotorrespuesta de muestra ZnO 5Na a 300 K. a) Espectro completo como  $FR^2$ , b) Cálculo de la energía del gap utilizando la ecuación (4.2).

concordancia (dentro del orden de error) con los resultados de fotoluminiscencia.

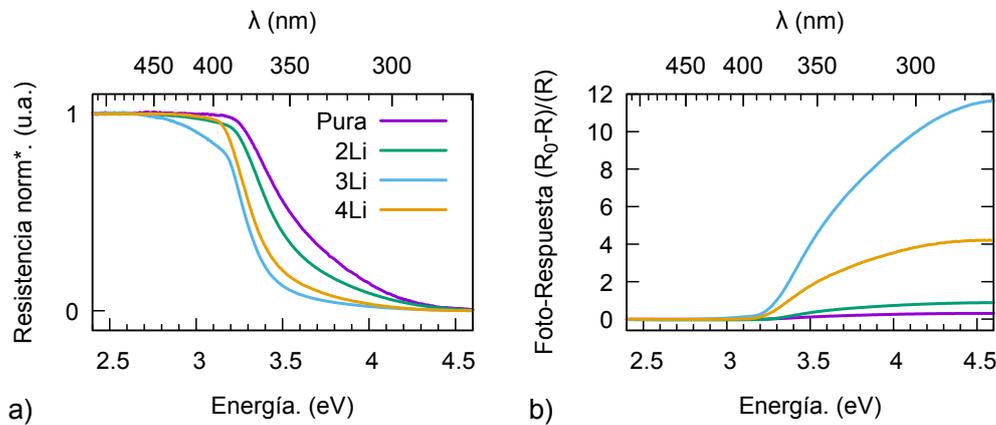
La diferencia entre muestras pura y 3Li es la  $FR_{max}$  en 3 ordenes de magnitud cuando graficamos  $FR^2$ . Una fotorrespuesta mayor es señal de una muestra cristalina más homogénea comparado con una muestra con mayor cantidad de defectos dificultando la continuidad del cristal y con eso reduciendo la conductividad. El agregado de Li a la muestra nos llevaría a pensar que aumenta el número de defectos totales, evidentemente esta visión no es del todo correcta, el argumento que los átomos de Li (o Na) estabilizan las

**Cuadro 4.6:** Cálculo de la energía del gap, usando la ecuación (4.2) para diferentes dopados.

muestra	$E_g$	$FR_{max}$
pura	3.37	0.098
3Li	3.39	144
5Na	3.28	349

$V_{Zn}$  no está en contraposición con la reducción de la energía de formación del cristal permitiendo mayor relajación y menor números de defectos en total. Este puede ser también el motivo por el cual fracasa la formación de muestras microhilos utilizando el proceso carbotérmico con altas concentraciones de Li o Na. Recordemos que las pastillas con los polvos y el carbono se “evaporaban” casi por completo cuando aumentaban las concentraciones del dopado, sección 3.2.

La fotorespuesta de los microhilos dopados con Li muestran una diferencia sustancial comparado con la pura, y es la respuesta a la luz en aproximadamente 460 nm (2.7 eV) como muestra la figura 4.41 a). La normalización

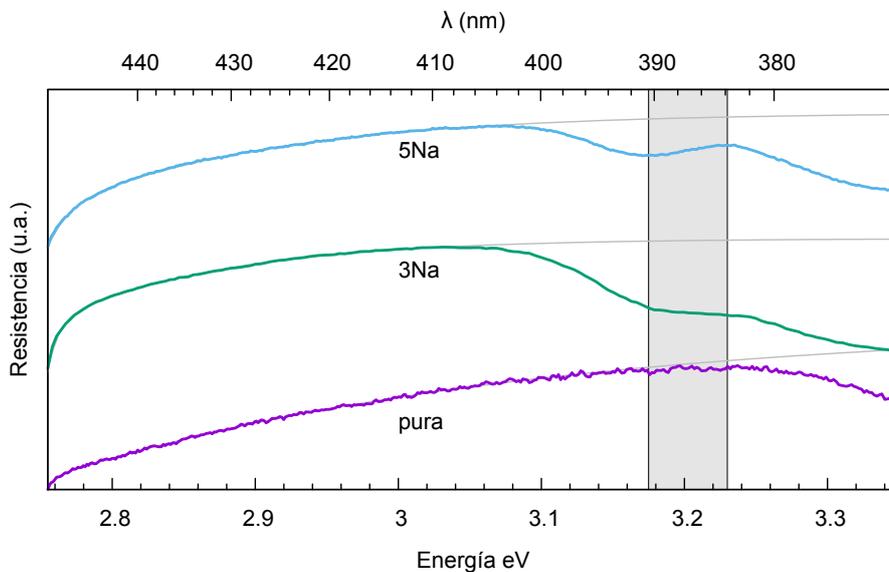


**Figura 4.41:** Foto-respuesta de muestra ZnO pura y dopada como indica la leyenda. a) norm\* permite visualizar el quiebre en 460 nm en muestras dopadas, b) La fotorespuesta cambia más de un orden de magnitud entre la muestra pura y 3Li.

(norm\*) en este caso implica reducir el cambio en la resistencia a un escalon de valor 1, con el único propósito de resaltar las características en el preborde entre 500 y 400 nm. Notable es el hecho que la muestra 3Li presenta

mayor pendiente entre 450 y 400 nm que las otras concentraciones. El quiebre es debido a la presencia de una banda de defectos por el dopado con Li y todo indicaría que es una banda donora, al menos bajo las condiciones de crecimiento descritas en la sección 3.2. La situación parece cambiar cuando bombardeamos estas muestras con iones de H, por lo expuesto en los resultados de los análisis sobre la respuesta magnética y XMCD en muestras dopadas con Li, secciones 4.9 y 4.4.1 respectivamente. Los espectros de las figuras 4.41 pueden variar de muestra en muestra pero los datos elegidos son representativos de una buena estadística entre las muestras.

Discutiremos ahora los resultados de los microhilos con Na. Este conjunto de muestras tienen la característica de ser muy aislante en oscuro, indicativo de pocos defectos donores. Con el intento de realizar los barridos surgió la necesidad de desarrollar la técnica de *barrido en recuperación* (sección 2.5.2). En la figura 4.42 mostramos estos barridos de muestras pura, 3Na y 5Na. La tendencia graficada en gris equivale a una recuperación en oscuro aproximada con una doble exponencial. Se puede observar un comportamiento muy simi-



**Figura 4.42:** Barridos en recuperación de muestras pura, 3Na y 5Na.

lar entre 3Na y 5Na, un primer desvío de la tendencia en aproximadamente 400 nm, en cambio la muestra pura acompaña la línea de tendencia hasta la posición del segundo quiebre en muestras dopadas  $\approx 384$  nm. Lo que llama la atención es el comportamiento en muestras dopadas en la zona marcada en gris, 5Na parece recuperar como si no estuviera iluminada, en 3Na el efecto no es tan pronunciado pero aún notable. En ese intervalo de energía, alrede-

dor de 3.2 eV, no se promueven electrones a la banda de conducción por lo que la resistencia va en aumento (en 3Na se mantiene constante) o bien se induce una recombinación. Un poco antes, en 3.14 eV, es el valor de máxima pendiente del primer quiebre. Si además consideramos que tanto el microhilo puro como los dopados se activan en 3.28 eV, el comportamiento escalonado se explica con un nivel aceptor de 140 meV dentro del gap desde el MBV.

Otro aspecto importante para remarcar sobre los barridos en recuperación tiene que ver con la muestra de microhilo de ZnO pura. En la figura 4.41 a) no se puede apreciar ninguna respuesta en 3.28 eV, pero en los barridos en recuperación de la figura 4.42 es evidente la desviación de la línea de tendencia por presencia de los niveles de impurezas intrínsecos presentes en todas las muestras.

Los resultados de barridos en recuperación son prometedores para el análisis de este tipo de muestras. La problemática principal es la base teórica que en esta caso involucra sistemas dinámicos en estado no estacionario. Se propone como una perspectiva de continuación de las líneas de investigación relacionadas con esta tesis.

## 4.9. Mediciones Magnéticas

Se muestran en esta sección resultados de mediciones relacionadas al comportamiento magnéticos de muestras fabricadas durante esta tesis, con excepción de mediciones de XMCD analizadas en la sección 2.4.1 por ser una técnica que utiliza luz sincrotrón.

### 4.9.1. Mediciones con dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID).

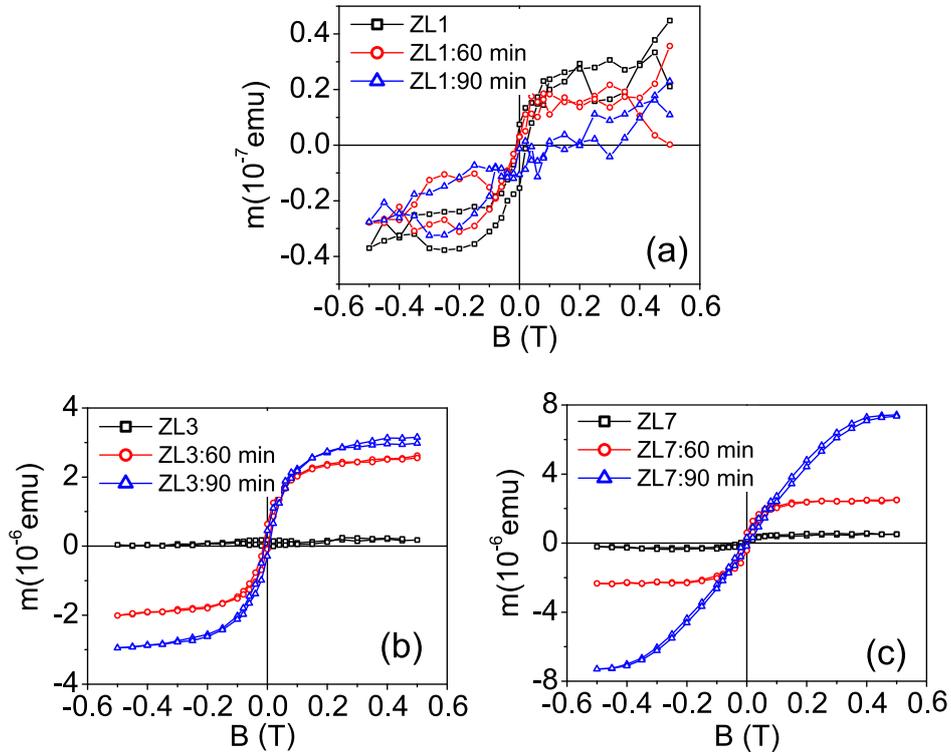
Las propiedades magnéticas de las muestras de microhilos de ZnO dopadas con litio se investigaron a temperatura ambiente utilizando SQUID. Las muestras se sometieron a diferentes tiempos de implantación de iones de  $H^+$ . La magnetización se midió antes y después de la implantación en muestras 1Li 3Li y 7Li. Los resultados de todas las mediciones se muestran en la figura 4.43 sustrayendo la parte diamagnética.

En la muestras 1Li se midió un momento magnético  $m$  menor a  $2 \times 10^{-7}$  emu independiente del tiempo de implantación. La magnitud se mantiene dentro del rango de resolución del equipamiento y la muestra se la considera no magnética. Las curvas de histéresis en muestras 3Li y 7Li, figura 4.43 b) y c) respectivamente, confirman el comportamiento ferromagnético pero únicamente después de la implantación de hidrógeno. Se puede observar que la saturación de magnetización aumenta con el tiempo de implantación y a los 90 min alcanza su máximo aproximadamente.

La implantación se estima en  $\approx 3 \times 10^{18} H^+/cm^2$  en aproximadamente los primeros 10 nm de la superficie de las muestras con una energía de 300 eV utilizando simulaciones SRIM [73]\*. Asumiendo una energía de desplazamiento de 18.5 eV para el Zn en una red de ZnO pura, se estiman  $\approx 3 \pm 2 \times 10^{22} V_{Zn}/cm^3$  en el mismo rango de profundidad, 10 nm. Esta concentración es  $\approx 10$  veces superior a la concentración nominal de la muestra 7% Li. Los cálculos están sujetos a suposiciones que no tiene en cuenta la difusión y aniquilación de defectos puntuales por temperatura. Estos procesos pueden disminuir sustancialmente la cantidad de  $V_{Zn}$  en la red cristalina de ZnO. Se complementa estos resultados con las mediciones de XMCD descritos en la sección 4.4.1

---

\*Los valores aquí presentados fueron realizados en colaboración con el grupo de Halle, Alemania y publicados en [61]



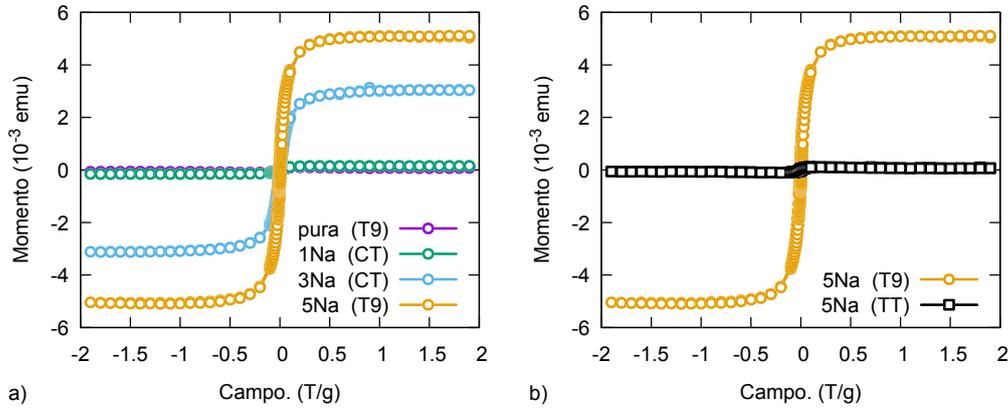
**Figura 4.43:** Mediciones con SQUID con la parte diamagnética sustraída, de muestras a) 1Li, b) 3Li y c) 7Li. En la leyenda se indica el tiempo de exposición a la implantación de iones de hidrógeno. Figuras tomadas de [61]

#### 4.9.2. Mediciones con magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

Las muestras dopadas con Na se midieron con magnetómetro de muestra vibrante (VSM) para estudiar su respuesta magnética.

En primer lugar se verificó, que tanto la muestra de ZnO pura y la muestra 1Na no tienen señal magnética apreciable por el equipamiento, figura 4.44. Las muestras 3Na y 5Na presentan curvas de histéresis donde la magnetización va en aumento con la concentración de Na,  $3,0 \times 10^{-3}$  emu y  $5,1 \times 10^{-3}$  emu respectivamente.

También se caracterizaron con esta técnica la etapa de fabricación de polvos fuentes (nanohilos TT). Lo interesante es que las mismas muestras en forma de nanohilos (TT) no presentan respuesta magnética en cambio las sinterizadas a  $900^\circ\text{C}$  (T9) si tienen una respuesta significativa. Este resultado impulsó realizar las medidas de XMCD que se describen en la sección 4.5.



**Figura 4.44:** Medidas con, VSM. a) En muestras micrométricas (T9 o CT) puras y dopadas según indica la leyenda, b) muestras 5Na T9 (se repite de a)) y la misma muestra en la etapa TT.

**Discusión:** En muestras puras y con baja concentración de dopado de Li o Na no se detectaron señales magnéticas con ninguna de las técnicas expuestas arriba. Las muestras dopadas con Li requieren la implantación de  $H^+$  para aumentar la concentración de vacancias de Zn o activar los sitios afectados por el dopado con Li, (presumiblemente  $Li-V_{Zn}$ ). Esto está en concordancia con el argumento que los átomos de Li estabilizan las  $V_{Zn}$  generadas por la implantación con iones energéticos.

Las muestras dopadas con Na tienen una respuesta magnética a partir de cierto grado de dopado, y no en todas las etapas de fabricación lo cual está relacionado con la energía de difusión del sodio. A bajas temperaturas, la energía térmica no es suficiente para posicionar los átomos de Na en las cercanías de las  $V_{Zn}$  polarizando los enlaces 2p (desapareados) del O. Que es a la fecha, el argumento más fuerte para justificar el magnetismo en SMD con dopados no magnéticos. Otro panorama se abre si tenemos en consideración los resultados de los espectros XANES con los cuales podemos argumentar que las muestras de la serie T9 atrapan las vacancias superficiales de Zn de la serie precursora TT durante el tratamiento a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

## Conclusiones

En esta tesis el principal desafío fue lograr el dopado tipo- $p$  en ZnO lo cual es un requerimiento para desarrollar SMD. En este capítulo se presentan las conclusiones de forma general.

Los estudios de XRD indican que todas las muestras en todas las etapas de fabricación presentan los picos característicos de estructura cristalina wurtzita, el mismo resultado se verificó con espectroscopia Raman. Son notables las diferencias entre las etapas TT y las posteriores porque la primera produce polvo en escala nanométrica en forma de partículas y agujas, eso se ve reflejado en el ensanchamiento de los picos de difracción. Los resultados de los cálculos aproximados de las dimensiones utilizando la ecuación Scherrer parecen indicar que podemos distinguir si una muestra es más elongada en una dada dirección cristalográfica. Las imágenes SEM muestran claramente la tendencia a formar agujas y los cálculos de tamaño con los distintos ejes cristalográfico (cuadro 4.1) se corresponden con esta observación. En la literatura se confirman resultados similares [74, 75]

El dopado con Li o Na no influye apreciablemente en la formación de  $V_O$ . Los defectos superficiales, parecen compensar los defectos aceptores que se introducen durante la fabricación de muestras dopadas con Na y Li. Ambos dopados afectan principalmente las  $V_{Zn}$  estabilizándola o bien sustituyendo Zn.

Las muestras con Li de microhilos obtenidas por el procesos CT indican ser tipo- $n$  por los resultados de fotoresistencia espectral, la situación cambia con la implantación de  $H^+$  a partir de las cuales las muestras presentan un comportamiento tipo- $p$  dependiente de la concentración de Li mediante la estabilización de las  $V_{Zn}$ . La evidencia del orden magnético a temperatura ambiente es por polarización del nivel 2p de O en las proximidades de las  $V_{Zn}$ . Las vacancias de Zn que aumentan con el bombardeo de  $H^+$  son estabilizadas

por el dopado con Li. La estabilización e implantación de iones indica ser un método reproducible para obtener orden magnético a temperatura ambiente en ZnO.

Las muestras de la serie CT con Na muestran alta resistencia en oscuro y una fuerte fororespuesta, indicando que estamos frente a microhilos con baja concentración de portadores en la banda de conducción. El nivel de Fermi se acerca a la banda de valencia por la presencia del nivel aceptor introducido por el dopado con Na. El nivel se estima entre 110 meV y 160 meV por encima del MBV según los resultados de fotoluminiscencia y fotoconducción espectral, secciones 4.6 y 4.8 respectivamente.

Los resultados de los espectros XANES muestran evidencia que las muestras T9 atrapan los defectos superficiales de su precursor los polvos TT durante la coalescencia en el procesos de tratamiento a 900 °C. Los resultados del VSM afianza esta hipótesis al presentar respuesta magnética en muestras 5Na T9 pero no en la serie TT de la misma muestra.

En las nanoagujas disminuyen la  $I_{UV/v}$  probablemente porque aumentan los defectos superficiales en esta escala donde la relación superficie/volumen es mayor en relación a las muestras micrométricas.

En cuanto a los resultados de mediciones magnéticas el dopado con litio necesita de la implantación de  $H^+$  para presentar comportamiento ferromagnético. Las muestras dopadas con Na son más prometedoras por la posibilidades de generar una respuesta magnéticas en ZnO por medio del grado de concentración y el mecanismo de fabricación de la muestra.

Se fabricaron materiales semiconductores de ZnO con concentración de defectos aceptores con niveles de energía estimados entre 110 meV y 160 meV. Se indentificó una reducción en el nivel de Fermi por la introducción de niveles aceptores con dopados de Na. El orden magnético se pudo identificar en las muestras con Na y en las muestras con Li luego de implantaciones con iones de H.

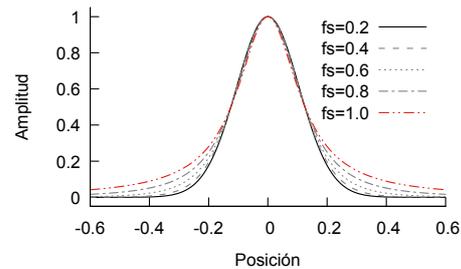


## Ajustes RX

Como se menciona en la sección 2.1 los justes se llevan a cabo con el programa `gnuplot` [32] que utiliza el método de Levenberg-Marquardt, un método algorítmico de cuadrados mínimos [33]. La función con la que se ajusta es la suma  $FS_1(\theta) + FS_2(\theta)$ , cada uno de los factores es de la forma como muestra la ecuación (A.1).

$$FS_n(\theta) = a_n / \left[ 1 + (2^{fs^2} - 1) (2 \cdot (\theta - \theta_n) / \beta_n)^2 \right]^{(fs^{-2})} \quad (n = 1, 2) \quad (\text{A.1})$$

Donde el subíndice  $n = 1, 2$  hace referencia a las líneas  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  del Cu respectivamente,  $a$  es la amplitud del pico,  $\theta_n$  es la posición del máximo correspondiente a la energía  $n$ ,  $\beta$  es el Full Width at Half Maximum (FWHM) y  $fs$  es un factor que al variar entre 0 y 1 la función varía entre una forma Gaussiana y Lorentziana (distribución de Cauchy) como se observa en la figura A.1. En el límite  $fs = 1$  la función es idéntica a la distribución de Cauchy. Cabe mencionar que el valor de  $\beta$  es el mismo para todos los valores de  $fs$ , lo que permite hacer el ajuste en el caso de querer estimar el tamaño “relativo” de partículas.



**Figura A.1:** Representación de la ecuación (A.1) con  $a = 1$ ,  $\theta = 0$ ,  $\beta = 1/4$ ,  $fs$  varía como muestra la leyenda.

El código descrito abajo permite variar todos los parámetros a excepción de  $\theta_2$  que siempre está a una distancia fija para cada valor de  $\theta_1$ , en algunos casos el valor de  $fs$  puede ser diferente para los picos correspondientes a  $FS_1(\theta)$  y  $FS_2(\theta)$  sin alterar los valores de ajuste pero si minimizar la

desviación estadar media del ajuste.

```

1  reset
2  set angles degrees
3  set sample 2000
4
5  archivo = '...~\PuroT9.ASC' ## elijo el archivo
6  stats archivo using ($1>23 && $1<28? $2:NaN) name 'cero' nooutput
7  set macro
8  orde = "($2-cero_mean)"
9
10 ## estimaciones de parámetros previa a los ajustes
11 a = 4760
12 aa = 1826
13 c = 0.17
14 cc = 0.10
15 b = 62.8
16 fs = 0.91
17
18 l1 = 1.540598 ## energía K_alfa_1
19 l2 = 1.544581 ## energía K_alfa_2
20
21 frasuz1(x) = (a)/(1+(2.0**(fs**2.0)-1)*\
22             (2.0*(x-b)/c)**2.0)**(1/fs**2.0)
23 frasuz2(x) = (aa)/(1+(2.0**(fs**2.0)-1)*\
24             (2.0*(x - (2.0*asin(sin(b/2.0)*l2/l1)) )/cc)**2.0)**(1/fs**2.0)
25 frasuz(x) = frasuz1(x) + frasuz2(x)
26
27 set xrange[62.12:63.68]
28 fit frasuz(x) archivo using ($1):@orde via a,aa,c,fs,cc,b
29
30 plot archivo using ($1):@orde title 'Zn0 T9',\
31     frasuz(x) lw 1 lc -1 title 'ajuste',\
32     frasuz1(x) dt 4 lc 'gray50' title 'FS({/Symbol q_1})',\
33     frasuz2(x) dt 5 lc 'gray50' title 'FS({/Symbol q_2})'
34 pause mouse button2

```

## Código de ajuste en fotoresistencia

A continuación presentamos la secuencia de comandos mínimos para realizar el ajuste de la sección 2.5.3 suponiendo un archivo de datos dispuesto en dos columnas separados por espacio, tiempo y resistencia.

```
1 reset
2 archivo = 'datosexperimentales.dat'
3
4 ## estimaciones de parámetros previa a los ajustes
5 a = 1.4e8
6 aa = 6.5e7
7 tao = 718
8 taoo = 2987
9 sat = 3.2e7
10
11 FotoCorr(x) = a*exp(-(x)/tao) + aa*exp(-(x)/taoo) + sat
12
13 ## defino los limites del ajuste.
14 minx = 1200
15 maxx = 6000
16 set xrange[minx:maxx]
17
18 fit FotoCorr(x) archivo using 1:2 via a,aa,tao,taoo,sat
19
20 plot archivo using 1:2 title 'Experimental',FotoCorr(x) title "Ajuste"
21 pause mouse button2
```

## Contactos eléctricos con indio

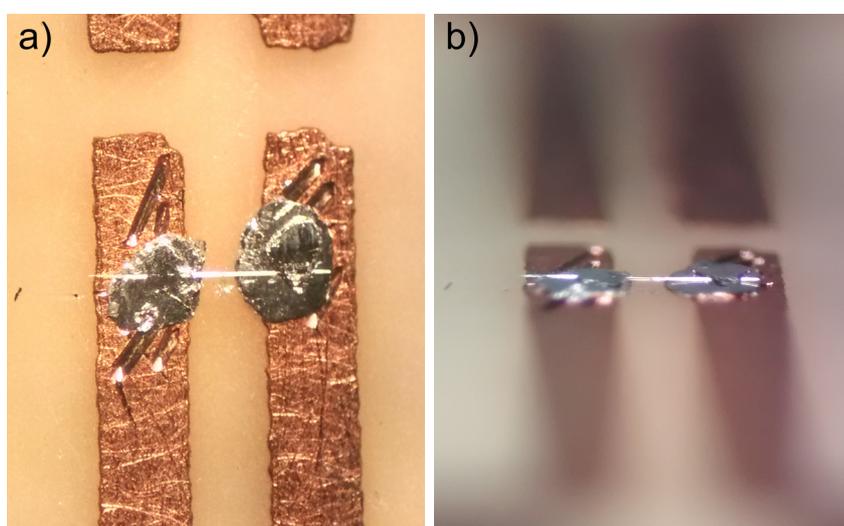
Los contactos eléctricos para mediciones de fotoconductividad y fotoconductividad espectral en microhilos se realizan con Indio a temperatura ambiente sobre pistas de cobre de circuito integrado de plaquetas de pertinax. Las Pistas de cobre llevan a hilos de cobre soldados con estaño y finalmente a un pin que se utiliza como ficha macho para el acople en los equipos de medición.

El indio se presenta en forma de alambre similar al estaño para soldaduras eléctricas. Es un material muy maleable, fácil de cortar y deformar.

Las pista de cobre están separadas 0.5 mm aproximadamente sobre las cuales se realizan unos incisos con un bisturí u otros utensilios de corte, luego se colocan sobre los incisos diminutos cortes de In y se los aplasta para disponer de una buena superficie de contacto. Con mucho cuidado se selecciona un microhilo y se lo coloca transversalmente sobre los contactos de indio, con un segundo par de cortes de Indio se fija el microhilo sobre el indio previamente colocado.

En la figura C.1 a) se presenta una vista superior de un contacto terminado con éxito. Se distinguen las pistas de cobre, los cortes de indio y el microhilo como una línea blanca por el alto reflejo entre los contactos. Se requiere tener mucho cuidado de no flexionar el microhilo por las mismas propiedades piezoeléctricas del ZnO, en la figura C.1 b) se observa una vista lateral del contacto donde se observa claramente la secuencia de In, hilo, In sobre las pistas de cobre.

Para realizar el trabajo de contactar los hilos se utiliza una lupa binocular de mesada y se operan herramientas con hojas de cortes para el In y puntas mas pequeñas que alfileres para manipular los microhilos.



**Figura C.1:** Vista superior a) y lateral b) de contactos eléctricos en microhilos de ZnO realizados con indio sobre pistas de cobre de plaquetas de pertinax.

# Bibliografía

- [1] Wei Liu, Faxian Xiu, Ke Sun, Ya-Hong Xie, Kang L Wang, Yong Wang, Jin Zou, Zheng Yang, and Jianlin Liu. Na-doped p-type ZnO microwires. *Journal of the American Chemical Society*, 132(8):2498–2499, mar 2010. doi: 10.1021/ja908521s.
- [2] M. G. Wardle, J. P. Goss, and P. R. Briddon. Theory of li in ZnO: A limitation for li-based p-type doping. *Physical Review B*, 71(15), apr 2005. doi: 10.1103/physrevb.71.155205.
- [3] Saif Ullah Awan, S. K. Hasanain, Massimo F. Bertino, and G. Hassanain Jaffari. Ferromagnetism in li doped zno nanoparticles: The role of interstitial li. *Journal of Applied Physics*, 112(10):103924, 2012. doi: 10.1063/1.4767364.
- [4] Shu-Yi Tsai, Min-Hsiung Hon, and Yang-Ming Lu. Local electronic structure of lithium-doped zno films investigated by x-ray absorption near-edge spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(20): 10252–10255, 2011. doi: 10.1021/jp200815d.
- [5] Zhiwen Qiu, Xiaopeng Yang, Jun Han, Peng Zhang, Bingqiang Cao, Zhengfei Dai, Guotao Duan, and Weiping Cai. Sodium-doped ZnO nanowires grown by high-pressure PLD and their acceptor-related optical properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(7):2177–2184, apr 2014. doi: 10.1111/jace.12941.
- [6] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 81(10):1830–1832, sep 2002. doi: 10.1063/1.1504875.
- [7] B. Claffin, D.C. Look, S.J. Park, and G. Cantwell. Persistent n-type photoconductivity in p-type ZnO. *Journal of Crystal Growth*, 287(1): 16–22, jan 2006. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.10.035.

- 
- [8] Juwon Lee, Nagarajan Ganapathi Subramaniam, Iwona Agnieszka Kowalik, Jawad Nisar, Jaechul Lee, Younghae Kwon, Jaechoon Lee, Taewon Kang, Xiangyang Peng, Dimitri Arvanitis, and Rajeev Ahuja. Towards a new class of heavy ion doped magnetic semiconductors for room temperature applications. *Scientific Reports*, 5(1), nov 2015. doi: 10.1038/srep17053.
- [9] Tomasz Dietl. Dilute magnetic semiconductors: Functional ferromagnets. *Nature Materials*, 2(10):646–648, oct 2003. doi: 10.1038/nmat989.
- [10] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12):126501, Oct 2009. doi: 10.1088/0034-4885/72/12/126501.
- [11] Hadis Morkoç and Ümit Özgür. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley-VCH, 2009.
- [12] Claus F. Klingshirn, Bruno K. Meyer, Andreas Waag, Axel Hoffmann, and Jean Geurts. Zinc oxide, fundamental properties towards novel applications. *Springer Series in Materials Science*, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-10577-7.
- [13] Robert Laskowski and Niels Egede Christensen. Ab initio calculation of excitons in ZnO. *Physical Review B*, 73(4), jan 2006. doi: 10.1103/physrevb.73.045201.
- [14] S. B. Zhang, S.-H. Wei, and Alex Zunger. Intrinsic *n*-type versus *p*-type doping asymmetry and the defect physics of zno. *Phys. Rev. B*, 63:075205, Jan 2001. doi: 10.1103/PhysRevB.63.075205.
- [15] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. Native point defects in zno. *Phys. Rev. B*, 76:165202, Oct 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.76.165202.
- [16] Stephan Lany and Alex Zunger. Dopability, intrinsic conductivity, and nonstoichiometry of transparent conducting oxides. *Physical Review Letters*, 98(4), jan 2007. doi: 10.1103/physrevlett.98.045501.
- [17] Fumiyasu Oba, Atsushi Togo, Isao Tanaka, Joachim Paier, and Georg Kresse. Defect energetics in ZnO: A hybrid hartree-fock density functional study. *Physical Review B*, 77(24), jun 2008. doi: 10.1103/physrevb.77.245202.

- 
- [18] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. Native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 76(16), oct 2007. doi: 10.1103/physrevb.76.165202.
- [19] M. D. McCluskey and S. J. Jokela. Defects in ZnO. *Journal of Applied Physics*, 106(7):071101, oct 2009. doi: 10.1063/1.3216464.
- [20] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. Oxygen vacancies in ZnO. *Applied Physics Letters*, 87(12):122102, sep 2005. doi: 10.1063/1.2053360.
- [21] F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, and D C. Look. Evidence of the zn vacancy acting as the dominant acceptor inn-type ZnO. *Physical Review Letters*, 91(20), nov 2003. doi: 10.1103/physrevlett.91.205502.
- [22] E. V. Lavrov, J. Weber, F. Börrnert, Chris G. Van de Walle, and R. Helbig. Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 66(16), oct 2002. doi: 10.1103/physrevb.66.165205.
- [23] Takashi Sekiguchi, Naoki Ohashi, and Yoshihiro Terada. Effect of hydrogenation on ZnO luminescence. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(Part 2, No. 3A):L289–L291, mar 1997. doi: 10.1143/jjap.36.l289.
- [24] L. S. Vlasenko and G. D. Watkins. Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at 4.2 k. *Physical Review B*, 72(3), jul 2005. doi: 10.1103/physrevb.72.035203.
- [25] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. Hydrogen multicentre bonds. *Nature Materials*, 6(1):44–47, dec 2006. doi: 10.1038/nmat1795.
- [26] J.J. Lander. Concentration of hydrogen and semi-conductivity in ZnO under hydrogen-ion bombardment. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3(1-2):87–94, jan 1957. doi: 10.1016/0022-3697(57)90053-7.
- [27] J. B. Yi, C. C. Lim, G. Z. Xing, H. M. Fan, L. H. Van, S. L. Huang, K. S. Yang, X. L. Huang, X. B. Qin, B. Y. Wang, T. Wu, L. Wang, H. T. Zhang, X. Y. Gao, T. Liu, A. T. S. Wee, Y. P. Feng, and J. Ding. Ferromagnetism in dilute magnetic semiconductors through defect engineering: Li-doped ZnO. *Physical Review Letters*, 104(13), mar 2010. doi: 10.1103/physrevlett.104.137201.

- 
- [28] T. Dietl. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287(5455):1019–1022, Feb 2000. doi: 10.1126/science.287.5455.1019.
- [29] C. Liu, F. Yun, and H. Morkoç. Ferromagnetism of zno and gan: A review. *Journal of Materials Science-materials in Electronics*, 16:555–597, 2005. doi: 10.1007/s10854-005-3232-1.
- [30] Ram Seshadri. Zinc oxide-based diluted magnetic semiconductors. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 9(1-2):1–7, Feb 2005. doi: 10.1016/j.cossms.2006.03.002.
- [31] B. D. Cullity. *Elements of x-ray diffraction*. Pearson, City, 2014. ISBN 1-292-04054-8.
- [32] Thomas Williams, Colin Kelley, and many others. Gnuplot 5.0: an interactive plotting program. <http://gnuplot.sourceforge.net/>, March 2014.
- [33] Donald W. Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2):431–441, jun 1963. doi: 10.1137/0111030.
- [34] Tadashi Arie and Akira Kishi. The effect of humidity on thermal process of zinc acetate. *Thermochimica Acta*, 400(12):175 – 185, 2003. doi: 10.1016/S0040-6031(02)00487-2.
- [35] F. D. Paraguay, W. Estrada L., D.R. Acosta N., E. Andrade, and M. Miki-Yoshida. Growth, structure and optical characterization of high quality zno thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 350(1-2):192 – 202, 1999. doi: 10.1016/S0040-6090(99)00050-4.
- [36] Chih-Cheng Lin and Yuan-Yao Li. Synthesis of zno nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. *Materials Chemistry and Physics*, 113(1):334 – 337, 2009. doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.07.070.
- [37] Matthew Newville. *Fundamentals of XAFS*. Consortium for Advanced Radiation Sources, 2004.
- [38] Grant Bunker. *Introduction to XAFS a practical guide to X-ray absorption fine structure spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge New York, 2010. ISBN 978-0-511-77001-2.

- 
- [39] J Nielsen. *Elements of modern X-ray physics*. Wiley, Hoboken, 2011. ISBN 978-1-119-99731-3.
- [40] B. Ravel and M. Newville. Athena , artemis , hephaestus: data analysis for x-ray absorption spectroscopy using ifeffit. *J Synchrotron Radiat*, 12(4):537–541, Jun 2005. doi: 10.1107/s0909049505012719.
- [41] Jan A. Gaj and Jacek Kossut, editors. *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-15856-8.
- [42] D.G. Thomas. The exciton spectrum of zinc oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15(1):86 – 96, 1960. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(60\)90104-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(60)90104-9).
- [43] S. Permogorov. Hot excitons in semiconductors. *physica status solidi (b)*, 68(1):9–42, 1975. doi: 10.1002/pssb.2220680102.
- [44] E. Gross, S. Permogorov, and B. Razbirin. Free exciton motion in crystals and exciton-phonon interaction. In *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Bebb and Williams [55], pages 1647 – 1651. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90244-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(66)90244-7).
- [45] X B Zhang, T Taliercio, S Kolliakos, and P Lefebvre. Influence of electron-phonon interaction on the optical properties of iii nitride semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(32):7053, 2001.
- [46] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, and H. O. Everitt. Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO. *Phys. Rev. B*, 70:195207, Nov 2004. doi: 10.1103/PhysRevB.70.195207.
- [47] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu, H. B. Yuan, H. P. Xin, G. Cantwell, and J. J. Song. Nature of room-temperature photoluminescence in zno. *Applied Physics Letters*, 86(19):191911, 2005. doi: 10.1063/1.1923757.
- [48] Hsu-Cheng Hsu and Wen-Feng Hsieh. Excitonic polaron and phonon assisted photoluminescence of zno nanowires. *Solid State Communications*, 131(6):371 – 375, 2004. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2004.05.043>.
- [49] D. W. Hamby, D. A. Lucca, M. J. Klopstein, and G. Cantwell. Temperature dependent exciton photoluminescence of bulk zno. *Journal of Applied Physics*, 93(6):3214–3217, 2003. doi: 10.1063/1.1545157.

- 
- [50] Marius Grundmann. *The physics of semiconductors : an introduction including devices and nanophysics*. Springer, Berlin, 2006. ISBN 978-3-540-25370-9.
- [51] Claus Klingshirn, Robert Hauschild, Johannes Fallert, and Heinz Kalt. Room-temperature stimulated emission of zno: Alternatives to excitonic lasing. *Phys. Rev. B*, 75:115203, Mar 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.75.115203.
- [52] A. Manoogian and J. C. Woolley. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Canadian Journal of Physics*, 62(3):285–287, 1984. doi: 10.1139/p84-043.
- [53] D. Lürßen, R. Bleher, and H. Kalt. High-precision determination of the temperature-dependent band-gap shrinkage due to the electron-phonon interaction in gaas. In *Phys. Rev. B* Klingshirn et al. [51], pages 15812–15816. doi: 10.1103/PhysRevB.61.15812.
- [54] R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Brückner, H. Kalt, and C. Klingshirn. Temperature dependent band gap and homogeneous line broadening of the exciton emission in zno. *physica status solidi (c)*, 3(4): 976–979, 2006. doi: 10.1002/pssc.200564643.
- [55] H. Barry Bebb and E.W. Williams. Chapter 4 photoluminescence i: Theory. *Semiconductors and Semimetals*, 8:181 – 320, 1972. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0080-8784\(08\)62345-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0080-8784(08)62345-5).
- [56] Robert DB Fraser and Eikichi Suzuki. Resolution of overlapping bands. functions for simulating band shapes. *Analytical chemistry*, 41(1):37–39, 1969.
- [57] David Redfield. *Photoinduced defects in semiconductors*. Cambridge University Press, Cambridge New York, 1996. ISBN 9780511622533.
- [58] Richard H. Bube. *Photoconductivity of Solids*. Krieger Publishing Company, 1978. ISBN 0471114847.
- [59] Bruno Ullrich and Haowen Xi. Theoretical analysis of the spectral photocurrent distribution of semiconductors. *Optoelectronics - Advanced Materials and Devices*, Jan 2013. doi: 10.5772/51412.
- [60] Hans J. Queisser. Nonexponential relaxation of conductance near semiconductor interfaces. *Physical Review Letters*, 54(3):234–236, jan 1985. doi: 10.1103/physrevlett.54.234.

- 
- [61] I. Lorite, B. Straube, H. Ohldag, P. Kumar, M. Villafuerte, P. Esquinazi, C. E. Rodríguez Torres, S. Perez de Heluani, V. N. Antonov, L. V. Bekenov, and et al. Advances in methods to obtain and characterise room temperature magnetic zno. *Applied Physics Letters*, 106(8):082406, Feb 2015. doi: 10.1063/1.4913763.
- [62] A K Pradhan, Kai Zhang, G B Loutts, U N Roy, Y Cui, and A Burger. Structural and spectroscopic characteristics of ZnO and ZnO:er<sup>3+</sup> nanostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(39):7123–7129, sep 2004. doi: 10.1088/0953-8984/16/39/043.
- [63] J. W. Chiou, K. P. Krishna Kumar, J. C. Jan, H. M. Tsai, C. W. Bao, W. F. Pong, F. Z. Chien, M.-H. Tsai, I.-H. Hong, R. Klauser, J. F. Lee, J. J. Wu, and S. C. Liu. Diameter dependence of the electronic structure of ZnO nanorods determined by x-ray absorption spectroscopy and scanning photoelectron microscopy. *Applied Physics Letters*, 85(15): 3220–3222, oct 2004. doi: 10.1063/1.1802373.
- [64] C Guglieri, E Céspedes, C Prieto, and J Chaboy. X-ray absorption study of the local order around mn in mn:ZnO thin films: the role of vacancies and structural distortions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23 (20):206006, may 2011. doi: 10.1088/0953-8984/23/20/206006.
- [65] S. Ghosh, Gobinda Gopal Khan, Arup Ghosh, Shikha Varma, and K. Mandal. Zinc vacancy-induced high-TC ferromagnetism and photoluminescence in group-1 alkali-metal substituted p-type ZnO thin films. *CrystEngComm*, 15(38):7748, 2013. doi: 10.1039/c3ce40717a.
- [66] Thomas Tietze, Milan Gacic, Gisela Schütz, Gerhard Jakob, Sebastian Brück, and Eberhard Goering. XMCD studies on co and li doped ZnO magnetic semiconductors. *New Journal of Physics*, 10(5):055009, may 2008. doi: 10.1088/1367-2630/10/5/055009.
- [67] V. Kirilyuk, P. R. Hageman, P. C. M. Christianen, P. K. Larsen, and M. Zielinski. Optical investigation of shallow acceptor states in gan grown by hydride vapor-phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 79(25): 4109–4111, 2001. doi: 10.1063/1.1427151.
- [68] R. J. Collins and D. G. Thomas. Photoconduction and surface effects with zinc oxide crystals. *Physical Review*, 112(2):388–395, oct 1958. doi: 10.1103/physrev.112.388.

- [69] Jiming Bao, Ilan Shalish, Zhihua Su, Ron Gurwitz, Federico Capasso, Xiaowei Wang, and Zhifeng Ren. Photoinduced oxygen release and persistent photoconductivity in ZnO nanowires. *Nanoscale Research Letters*, 6(1):404, 2011. doi: 10.1186/1556-276x-6-404.
- [70] Davide Cammi and Carsten Ronning. Persistent photoconductivity in ZnO nanowires in different atmospheres. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2014:1–5, 2014. doi: 10.1155/2014/184120.
- [71] J.J. Hopfield. On the energy dependence of the absorption constant and photoconductivity near a direct band gap. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 22:63–72, dec 1961. doi: 10.1016/0022-3697(61)90244-x.
- [72] Emmanuel Rosencher. *Optoelectronics*. Cambridge University Press, Cambridge, UK New York, NY, 2002. ISBN 9780511754647.
- [73] James F. Ziegler, M.D. Ziegler, and J.P. Biersack. SRIM – the stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11-12):1818–1823, jun 2010. doi: 10.1016/j.nimb.2010.02.091.
- [74] Zhong Lin Wang. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(25):R829–R858, jun 2004. doi: 10.1088/0953-8984/16/25/r01.
- [75] Xiang Yang Kong and Zhong Lin Wang. Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts. *Nano Letters*, 3(12):1625–1631, dec 2003. doi: 10.1021/nl034463p.