



Universidad Nacional de Tucumán

DOCTORADO EN CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍA

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANO Y MICROESTRUCTURAS DE ÓXIDOS SEMICONDUCTORES

Doctorando

María Cecilia Zapata

Directores

Dra. Silvia Pérez de Heluani

Dr. Manuel Villafuerte

República Argentina

2016

AGRADECIMIENTOS

A todos los integrantes de LAFISO, que me dieron la oportunidad de ser parte de este laboratorio desde el año 2007, en donde no sólo aprendí a investigar, también me enseñaron sobre honestidad y compromiso con el trabajo. A cada uno de sus miembros, a los que ahora están presentes y también a los que trabajaron en el laboratorio, los cuales colaboraron con mucha paciencia a incrementar mi conocimiento sobre ciencia.

En especial a mis directores de tesis, Silvia y Manuel siempre dispuestos a enseñarme y a despejar mis dudas.

A toda mi familia, que siempre me apoyaron y animaron para que continúe estudiando. Y en este tramo de mis proyectos de estudios, agradezco especialmente a Hugo que me acompañó y animó para que siguiera formándome profesionalmente, que confió en mí alentándome a seguir adelante en momentos difíciles.

A todos mis amigos que también me acompañaron durante este tiempo.

Cecilia

RESUMEN

En esta tesis se presentan resultados experimentales en el estudio de propiedades de transporte y ópticas de micro y nano estructuras de óxido de zinc (ZnO). La motivación de los estudios descritos en esta tesis se debe a las posibilidades de este material para ser utilizado en dispositivos magneto-ópticos y al hecho de que, a pesar de los avances en las últimas décadas, aún quedan sin resolver algunos aspectos importantes en sus propiedades, particularmente en la relación entre los mecanismos de transporte y los defectos.

Los mecanismos de transporte eléctrico se estudian en campos eléctricos y magnéticos. Particular interés se puso en el estudio del efecto de la interacción de fotones en las propiedades de transporte de estos materiales en presencia de campos magnéticos.

Con este objetivo se ha logrado específicamente:

- 1) Fabricar nano y microestructuras de ZnO
- 2) Fabricar nanoestructuras de ZnO dopadas tipo p.
- 3) Medir la respuesta eléctrica ante diferentes perturbaciones (eléctricas, magnéticas y ópticas) en láminas delgadas, micro y nanoestructuras de ZnO.
- 4) Desarrollar protocolos para la caracterización magneto-óptica de estos materiales que poseen fotoconductividad persistente.

Se sintetizaron nanohilos orientados de ZnO mediante el mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (VLS) empleando la técnica Catalizador Metálico y Vaporización Térmica (MCTE). Se presentan resultados de la dependencia en la microestructura obtenida que están relacionados con el material y estructura del sustrato, temperatura y flujo de argón y/o oxígeno en el crecimiento. Luego también se presentan la caracterización química, óptica y estructural de estos nanohilos. En las mediciones de transporte eléctrico de nanohilos de ZnO se muestran que los mecanismos de conducción eléctrica responden al modelo de saltos de rango variable “Variable Range Hopping” de Efros-Shklovskii, lo cual ha permitido estimar parámetros físicos relacionados al transporte.

Otro método de fabricación utilizado en esta tesis fue el carbotermal. Este método permitió aislar nanohilos y microhilos y estudiar microfotoluminiscencia (μ PL) y propiedades de magneto-transporte. Como resultado de los estudios en estos nuevos

materiales se ha desarrollado con éxito un nuevo método de espectroscopia de defectos con la posibilidad de estudiar defectos magnéticos.

En la misma línea de los estudios de propiedades magneto-ópticas se presentan resultados de mediciones de fotorresistencia dependiente del campo magnético en láminas delgadas magnéticas de ZnO. Se presenta un nuevo protocolo para las mediciones de fotoconductividad en presencia de campo magnético el cual permite independizar las mediciones de las condiciones iniciales, que es un tema crítico en fotoconductores persistentes. Se demuestra en esta tesis que el campo magnético mejora el tiempo de recombinación de los portadores fotoexcitados incrementando la fotoconductividad, algo que no había sido reportado en estos óxidos anteriormente.

También se presentan resultados preliminares en el crecimiento de nanohilos dopados con Li, de manera de obtener ZnO tipo p. Se muestra que el Li forma niveles aceptores poco profundos en sitios sustitucionales del Zn.

ABSTRACT

In this thesis nano and micro structures of zinc oxide (ZnO) are grown and experimental results about the study of their transport and optical properties are presented. The studies that are described in this thesis are motivated by the possibilities of this material to be used in magneto-optic devices and to the fact that, in spite of the advances in the last decades, many important aspects of its properties are still unresolved, particularly the relationship between transport mechanisms and defects.

Therefore, in this thesis, electrical transport mechanisms are studied with electrical and magnetic fields applied, also incorporating the effect of photons interaction in the transport properties.

With these studies as objective, it has been specifically achieved:

- 1) To grow nano and microstructures of ZnO.
- 2) To grow nanostructures of p-type doped ZnO.
- 3) To measure the electrical response of thin films, micro and nanostructures of ZnO when different perturbations (electrical, magnetic and optical) are applied.
- 4) To develop protocols for magneto-optic characterization of these materials which possess persistent photoconductivity.

ZnO nanowires were synthesized by Vapor-Liquid-Solid (VLS) growth mechanism using the Metal Catalyst Thermal Evaporation (MCTE) growth technique. It was able to observe that the nanostructure obtained is dependent of the material and structure of the substratum, temperature and argon and/or oxygen flow during growth. Then, chemical, optical and structural characterizations of these nanowires are also presented. The electrical transport measurements of ZnO nanowires, show that the mechanisms of electrical conduction respond to the “Variable Range Hopping” model of Efros-Shklovskii, which has allowed to estimate physical parameters related to transport.

Another growth method used in this thesis was the carbotermal one. It made it possible to isolate nanowires and microwires to study microfotoluminiscencia (μ PL) and magneto - transport properties. As a result of the studies in these new materials, a new method of spectroscopy of defects with the possibility of studying magnetic defects has been developed successfully.

Results of measurements of the dependence of the photorresistance on the magnetic field on ZnO thin films are also presented. A new protocol for photoconductivity measurements in presence of a magnetic field was developed. That allows to make measurements independently of the initial conditions, which is a critical topic in persistent photoconductors. It is demonstrated, in this thesis, that the magnetic field improves the recombination time of photoexcited carriers increasing the photoconductivity, something that had not been reported in these oxides previously.

Preliminary results about Li doped ZnO nanowires are presented. They have been grown with the aim to obtain p-type ZnO. In this thesis we suggest that Li forms shallow acceptor levels in substitutional Zn sites.

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| AGRADECIMIENTOS..... | I |
| RESUMEN | II |
| ABSTRACT | IV |
| INTRODUCCIÓN..... | XI |
| 1 PROPIEDADES FÍSICAS DEL ZnO | 1 |
| 1.1 Estructura cristalina | 1 |
| 1.2 Propiedades eléctricas | 3 |
| 1.2.1 Conductividad..... | 4 |
| 1.3 Estructura de banda electrónica | 7 |
| 1.4 Propiedades Ópticas..... | 9 |
| 1.4.1 Excitón..... | 10 |
| 1.5 Propiedades Piezoeléctricas | 11 |
| 1.6 Propiedades Magnéticas..... | 12 |
| 2 TÉCNICAS Y MECANISMOS DE CRECIMIENTO DE NANOESTRUCTURAS Y MICROESTRUCTURAS DE ZnO..... | 14 |
| 2.1 Generalidades..... | 14 |
| 2.2 Crecimiento de láminas delgadas..... | 15 |
| 2.2.1 Técnicas de crecimiento epitaxial..... | 15 |
| 2.2.1.1 Depósito por Láser Pulsado | 15 |
| 2.3 Crecimiento de nanoestructuras | 18 |
| 2.3.1 Mecanismos de crecimiento | 19 |
| 2.3.1.1 Vapor-Líquido-Sólido | 20 |
| 2.3.1.2 Dislocación Helicoidal..... | 21 |
| 2.3.1.3 Sin Catalizador y Autonucleación | 22 |
| 2.3.1.4 Vapor Sólido (VS) | 22 |
| 2.3.2 Técnicas de crecimiento | 22 |
| 2.3.2.1 Vaporización Térmica (VT)..... | 23 |
| 2.3.2.2 Catalizador Metálico y Vaporización Térmica (MCTE) | 24 |
| 2.3.2.3 Depósito por Evaporación Química (CVD)..... | 25 |
| 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN | 27 |
| 3.1 Generalidades..... | 27 |
| 3.2 Caracterización estructural..... | 27 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.2.1 | Microscopía electrónica..... | 28 |
| 3.2.1.1 | Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) | 28 |
| 3.2.1.2 | Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) | 31 |
| 3.2.2 | Difracción de Rayos x | 31 |
| 3.2.2.1 | Difractómetro..... | 31 |
| 3.2.3 | Espectroscopía de Emisión de Rayos X | 33 |
| 3.2.4 | Espectroscopía de Dispersión de Rayos X en Energía (XEDS)..... | 34 |
| 3.3 | Caracterización eléctrica y magnética | 35 |
| 3.3.1 | Sistema criogénico, control de temperatura, electroimán y sistema de vacío | 36 |
| 3.3.2 | Medición de propiedades eléctricas..... | 40 |
| 3.3.2.1 | Errores debido al conexionado | 43 |
| 3.3.2.2 | Medición de corriente eléctrica en función de tensión eléctrica aplicada (Curva I-V) | 46 |
| 3.3.3 | Magnetorresistencia..... | 46 |
| 3.3.4 | Resistencia en función de la temperatura | 47 |
| 3.3.5 | Modelos de conducción | 47 |
| 3.4 | Caracterización óptica..... | 50 |
| 3.4.1 | Fotoluminiscencia..... | 50 |
| 3.4.2 | Fotoconductividad | 52 |
| 3.5 | Espectroscopia de Absorción de Rayos X (XAS)..... | 53 |
| 4 | CONTACTOS ELÉCTRICOS | 55 |
| 4.1 | Generalidades..... | 55 |
| 4.2 | Metales utilizados en juntas. Propiedades | 58 |
| 4.2.1 | Cobre | 61 |
| 4.2.2 | Aluminio | 61 |
| 4.2.3 | Plata | 61 |
| 4.2.4 | Platino..... | 61 |
| 4.2.5 | Oro..... | 61 |
| 4.3 | Propiedades de las juntas..... | 62 |
| 4.3.1 | Generalidades | 62 |
| 4.3.2 | Contactos metal-semiconductor | 62 |
| 4.3.3 | Contactos óhmicos..... | 67 |
| 4.4 | Técnicas para realizar contactos eléctricos | 69 |
| 4.4.1 | Soldadura en Frío..... | 69 |
| 4.4.2 | Bombardamiento Catódico (Sputtering)..... | 69 |
| 4.4.3 | Litografía por Haz de Electrones (EBL)..... | 71 |
| 5 | INSTALACIÓN Y CALIBRACIÓN DEL SISTEMA DE CRECIMIENTO DE NANOHILOS DE ZnO | 73 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 5.1 | Generalidades..... | 73 |
| 5.1.1 | Tipos de flujo de gases a través de tubos y orificios | 74 |
| 5.1.2 | Flujo..... | 76 |
| 5.1.3 | Impedancia..... | 76 |
| 5.1.4 | Conductancia | 77 |
| 5.1.4.1 | Conductancia para flujos viscosos | 77 |
| 5.1.4.2 | Conductancia para flujos moleculares | 78 |
| 5.1.4.3 | Conductancia para flujos en el rango de transición | 78 |
| 5.1.4.4 | Conductancia para un orificio..... | 79 |
| 5.1.4.5 | Conductancia a través de codos | 80 |
| 5.1.5 | Velocidad de aspiración o de bombeo..... | 82 |
| 5.2 | Calibración de un horno tubular para el crecimiento de nanohilos de ZnO | 83 |
| 5.3 | Implementación de un caudalímetro de área variable (rotámetro) | 85 |
| 5.3.1 | Cálculo de las Conductancias del sistema de depósito..... | 88 |
| 5.3.1.1 | Cálculo de la impedancia en el sistema manguera-tubo de cuarzo..... | 90 |
| 5.3.2 | Cálculo de La | 92 |
| 5.3.3 | Conductancia para régimen de transición..... | 92 |
| 5.3.3.1 | Conductancia para régimen molecular | 92 |
| 5.3.3.2 | Cálculo de la pérdida de presión al cambiar de sección | 94 |
| 5.3.3.3 | Cálculo de la conductancia a través de los codos del tubo de acero inoxidable | 95 |
| 5.3.3.4 | Cálculo de la conductancia a través de la longitud del tubo de acero inoxidable | 97 |
| 5.3.3.5 | Cálculo de la conductancia total correspondiente al tubo de acero inoxidable | 98 |
| 5.3.4 | Corrección de la ecuación del rotámetro | 100 |
| 5.4 | Conclusiones..... | 101 |

6 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS FÍSICOS PARA EL CRECIMIENTO DE NANOHILOS DE ZnO POR VLS Y MCTE

| | | |
|-------|--|-----|
| 6.1 | Crecimiento de nanohilos de ZnO orientados al azar | 105 |
| 6.1.1 | Proceso de fabricación..... | 105 |
| 6.1.2 | Resultados..... | 106 |
| 6.1.3 | Discusión y conclusiones..... | 111 |
| 6.2 | Crecimiento de nanohilos de ZnO a distintas temperaturas y controlando el flujo de Argón..... | 112 |
| 6.2.1 | Proceso de fabricación..... | 112 |
| 6.2.2 | Resultados..... | 113 |
| 6.2.3 | Discusión y conclusiones..... | 117 |
| 6.3 | Conclusiones..... | 118 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 7 | FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOHILOS Y MICROHILOS | 119 |
| 7.1 | Crecimiento de nanoestructuras de ZnO a diferentes temperaturas en ambiente de Argón y Oxígeno..... | 119 |
| 7.2 | Resultados..... | 120 |
| 7.2.1 | Discusión y conclusiones..... | 131 |
| 7.3 | Efecto del catalizador oro en el crecimiento de nanohilos de ZnO. Variación presión de oxígeno y tiempo..... | 132 |
| 7.3.1 | Resultados..... | 136 |
| 7.3.2 | Discusión y conclusiones..... | 139 |
| 7.4 | Nano y microhilos de ZnO crecidos por el método Carbotérmico. | 140 |
| 7.4.1 | Técnica de crecimiento. Descripción breve..... | 140 |
| 7.4.2 | Empleo de la prensa hidráulica..... | 140 |
| 7.4.3 | Crecimiento | 142 |
| 7.4.4 | Técnicas de separación y aislamiento de nanohilos y microhilos. Pegado en sustratos de Si/Si ₃ N ₄ | 145 |
| 7.4.5 | Microfotoluminiscencia..... | 146 |
| 7.5 | Conclusiones..... | 148 |
| 8 | NANOHILOS DE ZnO DOPADOS CON LITIO | 150 |
| 8.1 | Generalidades..... | 150 |
| 8.2 | Detalles experimentales | 151 |
| 8.3 | Resultados..... | 152 |
| 8.4 | Discusión y conclusiones..... | 156 |
| 9 | ESTUDIO DE TRANSPORTE ELECTRICO EN LÁMINAS DELGADAS, NANOHILOS Y MICROHILOS..... | 158 |
| 9.1 | Muestras ensayadas..... | 158 |
| 9.2 | Nanohilos de ZnO sobre sustrato de Zafiro | 159 |
| 9.2.1 | Muestra crecida a 900°C (Nh900)..... | 159 |
| 9.2.2 | Muestra crecida a 730°C (Nh730)..... | 160 |
| 9.3 | Estudio de la influencia del campo magnético sobre la fotorresistencia en láminas delgadas de ZnO | 166 |
| 9.4 | Caracterización eléctrica de micro y nanohilos de ZnO fabricados por el método Carbotérmico..... | 170 |
| 9.4.1 | Soldadura metálica | 170 |
| 9.4.2 | Nanolitografía..... | 171 |
| 9.4.3 | Resultados de transporte eléctrico y fotoconductividad UV. Influencia de la presión atmosférica sobre las propiedades de transporte | 174 |
| 9.4.3.1 | Caracterización de la muestra R1 | 174 |

| | | |
|---------------------------|---------------------------------------|------------|
| 9.4.3.2 | Caracterización de la muestra S3..... | 178 |
| 9.5 | Conclusiones..... | 181 |
| CONCLUSIONES | | 183 |
| BIBLIOGRAFÍA | | 187 |

INTRODUCCIÓN

Debido a sus prometedoras propiedades electrónicas y optoelectrónicas, la investigación en el ZnO ha ido incrementándose. Sus aplicaciones se encuentran en varios campos tales como fotocatalisis, dispositivos ópticos y hasta productos cosméticos como cremas solares [Jianping Xiao et al (2014)]. El actual interés en el óxido de zinc (ZnO) nanoestructurado no sólo está motivado por posibles aplicaciones en electrónica transparente y optoelectrónica sino por la expectativa de que estos sistemas se presentan como candidatos adecuados en espintrónica y hasta en informática cuántica [Puls J. et al (2014)].

En las últimas décadas, el semiconductor ZnO ha ganado sustancial interés en la comunidad científica por las potenciales aplicaciones en dispositivos ópticos: diodos emisores de luz, transistores transparentes, transductores, etc. Otro campo que está siendo explorado por predicciones teóricas y experimentales es el del ferromagnetismo a temperatura ambiente por sus potenciales aplicaciones en espintrónica [Todd Steiner Editor, (2004)] [Singh et al (2014)], [Esquinazi P. et al (2013) (1)], [Pan H. et al (2007)], [Dietl T. et al (2000)].

Los estudios recientes en películas de ZnO dopadas y preparados sobre sustratos de silicio y cuarzo han sugerido que los lugares vacantes de oxígeno en ZnO son la razón del orden magnético observado en estos materiales. Sin embargo, se han publicado numerosos trabajos adjudicando el magnetismo a las vacancias de Zn. También un número importante de trabajos demuestran que la presencia de impurezas no magnéticas, tales como Cu, N, H es el origen del magnetismo. Este es un tema que en la actualidad permanece en controversia [Esquinazi P. et al (2013) (1)], [Khalid M. et al (2009)], [Haug J. et al (2011)].

El óxido de zinc es un material semiconductor del grupo II-VI. En la mayoría de las condiciones de crecimiento el ZnO es un semiconductor tipo n, aunque la conductividad tipo p también ha sido obtenida para crecimiento bajo ciertas condiciones [Todd Steiner Editor, (2004)].

Las propiedades ópticas más relevantes del ZnO se deben, en gran medida, a la gran energía de enlace de su excitón (60 meV) cuya potencial aplicación sería en la

implementación de láseres basados en la recombinación de un excitón y/o en la interacción polarón /excitón, aún por encima de la temperatura ambiente, con corrientes umbrales muy bajas. Otra propiedad importante es la transparencia del ZnO a la luz visible ya que una de las aplicaciones por la que se estudia este material es para aplicaciones tales como i) contactos óhmicos transparentes aplicados en emisores de luz de GaN, ii) celdas solares que han ido ganando considerable interés, iii) transistores transparentes hechos de láminas delgadas, y iv) nanoestructuras que pueden ser empleadas para extraer luz de los dispositivos emisores de luz actuales, como los LEDs (Light Emitting Diodes), que son fabricados con materiales convencionales como es el GaN [Özgür Ü. et al (2009)].

Además, la naturaleza altamente piezoeléctrica podría emplearse como dispositivo autogenerador de potencia para aplicaciones de nanosistemas integrados en optoelectrónica, biosensores, resonadores y aún más [Zhong Lin Wang et al (2006)].

El éxito comercial de dispositivos electrónicos y opto electrónicos en base a GaN ha incentivado el interés en el estudio del ZnO [<http://www.ledsmagazine.com/articles/2005/03/news>]. El GaN y el ZnO tienen propiedades ópticas y electrónicas similares, y además, el ZnO tiene una serie de ventajas en comparación con las de GaN haciéndolo aún más adecuado para la tecnología de dispositivos optoelectrónicos [Özgür Ü et al(2005)].

Es necesario, que para las aplicaciones mencionadas en esta introducción, el material de ZnO sea de alta calidad, tipo p y uniones pn. Se han hecho esfuerzos considerables para obtener ZnO de tipo p por dopaje con diferentes elementos y con diversas técnicas con lo cual se han logrado importantes avances tanto teórica como experimentalmente. Sin embargo, el dopado tipo p del ZnO sigue siendo un gran desafío debido a la auto-compensación de defectos nativos donantes, vacancias de oxígeno (V_o) e intersticiales de zinc (Zn_i) y/o la incorporación de hidrógeno [Fan J.C. et al (2013)], [Kung C.Y. et al (2013)], [Özgür Ü. et al (2010)].

Es esencial entender el comportamiento de los defectos puntuales nativos para el éxito de las aplicaciones de un material semiconductor. Los defectos en las nano y micro estructuras del semiconductor ZnO a menudo controlan el dopaje (directa o indirectamente), la compensación, tiempo de vida de los portadores minoritarios y la eficiencia en la luminiscencia. Por otro lado, los defectos participan en los mecanismos de

difusión implicados en el crecimiento, transformación de fases, y en la degradación del material [Janotti A. et al (2007)], [Stavola M. et al (1999)]. Los defectos puntuales nativos tales como vacancias, auto-intersticiales y antisitios pueden causar auto-compensación en el ZnO : por ejemplo, en un intento para dopar tipo p al material, ciertos defectos nativos que actúan como donantes pueden formarse espontáneamente y compensar los aceptores introducidos deliberadamente [Eun-Cheol Lee et al (2004)]. La disponibilidad de un material de mejor calidad crecido por diferentes métodos ha contribuido en los últimos años al significativo progreso en el estudio teórico y experimental de defectos puntuales [Charles M. et al (2007)]. Sin embargo, el impacto de los defectos en las propiedades electrónicas y ópticas del ZnO todavía es un tema de mucho debate [Stehr J. E. et al (2013)], [Wang X. J. et al (2009)].

En el estudio de los materiales nano y microestructurados fabricados en esta tesis se ha hecho particular énfasis en la relación de sus propiedades físicas y en los defectos.

En las siguientes secciones se van a describir brevemente las propiedades físicas y estructurales más relevantes del ZnO.

1 PROPIEDADES FÍSICAS DEL ZnO

En este capítulo se describen las propiedades físicas y estructurales más relevantes del óxido de zinc.

1.1 Estructura cristalina

El ZnO presenta una estructura *wurtzite* en donde cada anión está rodeado por cuatro cationes en los vértices de un tetraedro o viceversa. El ZnO es un óxido semiconductor del grupo II-VI cuya ionicidad se encuentra en el borde entre los semiconductores covalentes e iónicos. La estructura cristalina *wurtzite* y la proyección a lo largo de la dirección [0001] se muestran en la figura 1.1 y en la figura 1.2 se muestra el arreglo tetraédrico que presentan sus enlaces.

El parámetro de red del plano basal (la longitud de un borde del plano basal hexagonal) se representa en la literatura por la letra a ; el parámetro de red axial (la altura de la celda unidad), perpendicular al plano basal, es llamado c . Cada subred incluye cuatro átomos por celda unidad y cada átomo de una clase (átomo del grupo II) está rodeado por cuatro átomos de la otra clase (átomos del grupo VI), o viceversa, los cuales se coordinan en los bordes de un tetraedro, ver figura 1.2.

La estructura *wurtzite* tiene una celda unidad con dos parámetros de red a y c cuya razón es $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$ (en una estructura *wurtzite* ideal). La red consiste de redes hexagonales compactas interpenetradas separadas a lo largo del eje c , por la cantidad $u = 3/8 = 0,375$ (en una estructura *wurtzite* ideal). El parámetro interno u se define como la longitud del enlace, b , a lo largo del eje c (longitud del enlace anión-cación o la distancia al primer vecino) dividido por el parámetro de red c (ver figura 1.1) [Özgür Ü. et al (2009)].

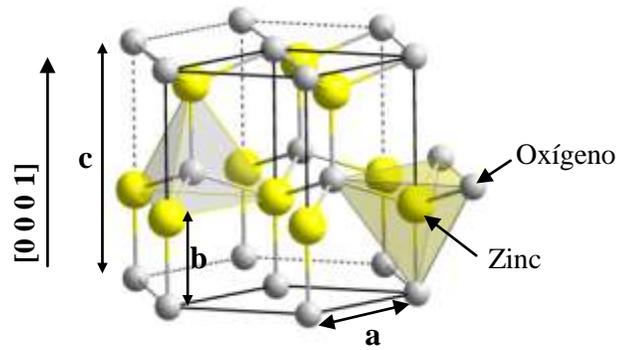


Fig. 1.1. Estructura wurtzite del ZnO en donde se muestra el arreglo tetraédrico que presentan sus enlaces.

Los planos compactos (0001) se apilan en la secuencia ABAB...y que a su vez cada uno de ellos están formados por dos subplanos (A y a), consistentes de especies de cationes (Zn) y de aniones (O), respectivamente. En el siguiente plano B los subplanos (B y b) están formados por aniones (O) y cationes (Zn), respectivamente. Así, la secuencia de apilamiento del plano (0001) es AaBbAaBa... en la dirección $\langle 0001 \rangle$ [Todd Steiner Editor, (2004)]. Ello puede observarse claramente en la figura 1.2.

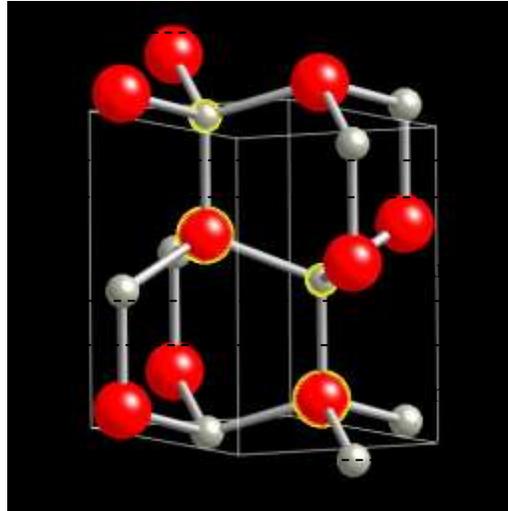
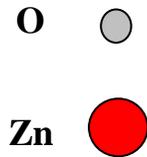


Fig. 1.2. Estructura wurtzite del ZnO en donde se pueden observar la secuencia de apilamiento de los planos compactos en la forma AaBbAaBb...

En un cristal real de ZnO, la estructura wurtzite se desvía del arreglo ideal variando la razón c/a o el valor del parámetro u . Los parámetros de red de un semiconductor usualmente dependen de los siguientes factores: (i) concentración de electrones libres que actúa en la deformación del potencial del mínimo de la banda de conducción; (ii) concentración de impurezas y defectos y sus diferencias en el radio iónico con respecto al ión sustituido en la matriz; (iii) esfuerzos externos (por ejemplo, aquellos inducidos por el sustrato); (iv) la temperatura. Los parámetros de red de cualquier material cristalino comúnmente se miden por difracción de rayos x de alta resolución (HRXRD) empleando el método Bond [Bond W.L. (1960)]. Las constantes de red se encuentran en el rango de 3,2475 a 3,2501 Å para el parámetro a y en el rango de 5,2042 a 5,2075 Å para el parámetro c . La razón c/a y el parámetro u varían en un amplio rango desde 1,593 a 1,6035 y 0,383 a 0,3856, respectivamente.

1.2 Propiedades eléctricas

Debido a que la estructura electrónica del ZnO posee un ancho de banda (gap de banda) grande y es directo, este material posee una variedad de aplicaciones en electrónica y optoelectrónica. Las ventajas asociadas con su gap de banda grande incluyen capacidad

de operación a altas temperaturas y altas potencias; también generación de poco ruido, voltajes altos de ruptura y la capacidad de soportar altos campos eléctricos.

Podemos diferenciar el comportamiento eléctrico en semiconductores sometidos a bajos o altos campos eléctricos. (i) Con campos suficientemente bajos, la energía que ganan los electrones debido al campo eléctrico aplicado es pequeña comparada con la energía térmica que poseen. De esta manera la distribución de energía de los electrones no se ve afectada por él. (ii) Cuando el campo eléctrico se incrementa hasta un punto en donde la energía ganada por los electrones, debido al campo externo, ya no es despreciable comparada con la energía térmica del electrón, la función de distribución electrónica cambia significativamente de su valor de equilibrio. Estos electrones se convierten en electrones “calientes” caracterizados por una temperatura electrónica más grande que la temperatura de la red [Özgür Ü. et al (2009)]. La técnica de Van der Pauw es la técnica más empleada para medir propiedades de transporte eléctrico. En los semiconductores esta técnica permite obtener la concentración de portadores, el tipo de portadores, y la movilidad de éstos midiendo el voltaje de Hall [Philips L.J. (1958)]. Más específicamente, los datos experimentales basados en mediciones Hall en un amplio rango de temperaturas (4,2 – 300K) proveen información cuantitativa acerca de impurezas, imperfecciones, uniformidad, mecanismos de dispersión, etc. [Özgür Ü. et al (2009)].

1.2.1 Conductividad

En un semiconductor real existen varios factores que contribuyen a los mecanismos de dispersión de portadores y que determinan la magnitud de su movilidad: los defectos, impurezas, fonones y las imperfecciones cristalinas (dislocaciones, borde de grano, superficie). El parámetro para caracterizar los mecanismos de dispersión es el tiempo de relajación promedio τ , que determina la razón de cambio en el momento del electrón mientras se mueve en el cristal semiconductor [Özgür Ü. et al (2009)].

Los mecanismos de dispersión más importantes que gobiernan el transporte electrónico se describen brevemente a continuación [Özgür Ü. et al (2009)]:

(i) Dispersión por impurezas ionizadas. Esto corresponde a la dispersión de los portadores libres por los potenciales de Coulomb de largo alcance causados por la presencia de centros cargados debido a defectos o impurezas.

- (ii) Dispersión por las vibraciones de la red cristalina (fonones acústicos, ópticos).
- (iii) Dispersión piezoeléctrica. Surge de campos eléctricos que son producidos por los esfuerzos asociados con fonones en un cristal sin inversión de simetría.
- (iv) La dispersión por dislocación y la dispersión a través de defectos intrínsecos del material se consideran como posibles mecanismos de dispersión. La dispersión por dislocaciones se produce por el hecho de que centros aceptores se introducen a lo largo de la línea de dislocación y capturan electrones desde la banda de conducción en un semiconductor tipo n. De esta manera, las líneas de dislocaciones se cargan negativamente formándose una región espacial de carga a lo largo de éstas. Los electrones que atraviesan estas dislocaciones son dispersados reduciéndose así la movilidad [Özgür Ü. et al (2009)].

Con la presencia de electrones y huecos, la conductividad se escribe como

$$\sigma = -en\mu_n + ep\mu_p \quad (1.1)$$

donde μ_n y μ_p son las movilidades para electrones y para huecos respectivamente. Empleando el tiempo de relajación, estas movilidades están dadas por $\mu_n = -e\tau_n/m_e^*$ y $\mu_p = -e\tau_p/m_p^*$ donde m_e^* y m_p^* son las masas efectivas para los electrones y los huecos respectivamente. Como unidad, es usual emplear cm^2/Vs [Marius Grundmann (2006)].

En la tabla 1.1 se muestra una selección de los mejores valores de la movilidad de electrones y su correspondiente concentración de portadores en materiales másicos y láminas delgadas de ZnO crecidos por medio de diferentes técnicas [Özgür Ü. et al (2009)].

| Muestra | Concentración de portadores (cm⁻³) | Movilidad del electrón (cm²V⁻¹s⁻¹) |
|--|--|--|
| Cálculo de Monte Carlo | - | 300 |
| ZnO másico crecido por el método de transporte fase-vapor | 6,0x10 ¹⁶ | 205 |
| ZnO másico crecido por el método hidrotermal | 8x10 ¹³ (con Li compensado) | 200 |
| ZnO lámina delgada crecida sobre sustrato de zafiro plano <i>c</i> por el método PLD | 2,0x10 ¹⁶ | 155 |
| ZnO lámina delgada crecida sobre sustrato de zafiro plano <i>c</i> por el método MBE | 1,2x10 ¹⁷ | 130 |
| ZnO lámina delgada crecida sobre sustrato de zafiro plano <i>a</i> por el método MBE | 7,0x10 ¹⁶ | 120 |

Tabla 1.1 Compilación de movilidades electrónicas y concentraciones de portadores obtenidos para materiales másicos y láminas delgadas de ZnO sin dopar sobre diferentes sustratos empleando diferentes técnicas de crecimiento

En la figura 1.3 puede observarse una gráfica de la movilidad como función de la temperatura para una lámina delgada de ZnO [Grundmann M. (2006)]. Allí puede observarse cómo varía la movilidad según sea el proceso de dispersión que gobierne el transporte electrónico.

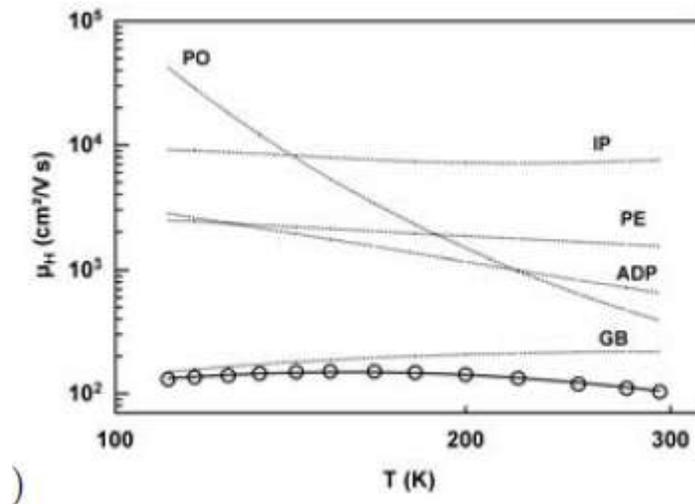


Fig. 1.3. Dependencia de la movilidad con la temperatura para una lámina delgada de ZnO. PO: Óptica Polar. IP: Impurezas Ionizadas. PE: Potencial Piezoeléctrico. ADP: Deformación de Potencial. GB: Borde de Grano. Las siglas corresponden a las dispersiones en Inglés

1.3 Estructura de banda electrónica

La estructura de banda de un semiconductor dado es fundamental para determinar su potencial utilidad. Por lo tanto, el conocimiento preciso de la estructura de banda es crítico si el conductor en cuestión va a ser incorporado en la familia de materiales para aplicaciones en dispositivos. Se han empleado muchas aproximaciones teóricas, con distintos grados de complejidad, para calcular la estructura de banda del ZnO en sus distintas formaciones cristalinas. Además, se han publicado datos experimentales considerando la estructura de los estados electrónicos Wurtzite del ZnO. De los datos experimentales se obtiene, en general, un energía de banda prohibida de alrededor de $E_g^{\text{Exp}} = 3,37 \text{ eV}$ [Özgür Ü. et al (2009)].

Un esquema de la estructura de banda estimada por [Slobodchikov S.V et al (2001)], se muestra en la figura 1.4

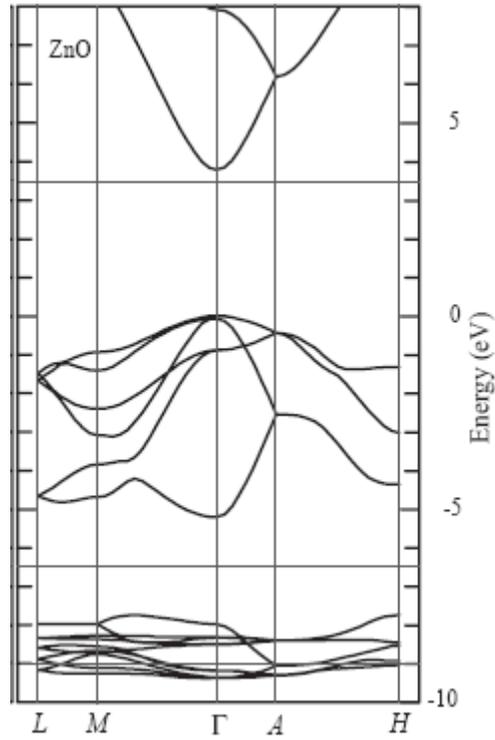


Fig. 1.4. Estructura de banda del ZnO másico cuyo cálculo ha empleado [CAI-SP]

La estructura electrónica de banda cambia con la temperatura del gap de banda (en el punto Γ), disminuye con el incremento de la temperatura y la dependencia está dada por la siguiente relación empírica

$$E_g(T) = E_g(T = 0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1.2)$$

en donde los coeficientes de temperatura son $\alpha = -5,5 \times 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$ y $\beta = -900 \text{ K}$ para temperaturas superiores a 300K [Iwanaga, H. et al (1967)].

1.4 Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas del ZnO vienen siendo estudiadas desde hace varias décadas. El renovado interés en el ZnO se ve reforzado por las perspectivas de sus aplicaciones en optoelectrónica debido a su amplio gap de banda directo ($E_g \sim 3,3$ eV a 300K), a su gran energía de ligadura de excitón (~ 60 meV) y a la eficiencia de su recombinación radiativa [Özgür Ü. et al (2009)].

Las transiciones entre el borde superior de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción se conocen como “absorción fundamental de borde” o “absorción de borde de banda”. La longitud de esta absorción de borde depende de que el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurran en el mismo punto en la zona de Brillouin [Peter Y. Yu. et al (2003)].

Sean la energía y el momento iniciales de un electrón ($E_i, \hbar\mathbf{K}_i$) y el estado final ($E_f, \hbar\mathbf{K}_f$). Un fotón de vector de onda \mathbf{Q} tiene una energía $\hbar\omega = \hbar cQ$ y un momento $\hbar\mathbf{Q}$ en donde c es la velocidad de la luz dentro del material. La conservación de la energía y el momento requieren

$$E_f = E_i + \hbar cQ, \quad \mathbf{K}_f = \mathbf{K}_i + \mathbf{Q}$$

Típicamente la diferencia en energía $\hbar\omega \sim 1$ eV para el gap de banda de un semiconductor, dando $Q \sim 10^7$ m⁻¹. El tamaño de la zona de Brillouin es aproximadamente π/a con $a \sim 0,5$ nm, de modo que $\pi/a \sim 10^{10}$ m⁻¹. De esta forma Q es pequeño para la escala de la zona de Brillouin entonces se puede expresar $\mathbf{K}_f = \mathbf{K}_i$ despreciando el cambio en el momento durante una transición óptica. Tales transiciones puede observarse en la figura 1.5 sobre la estructura de banda [Davies John H. (1998)].

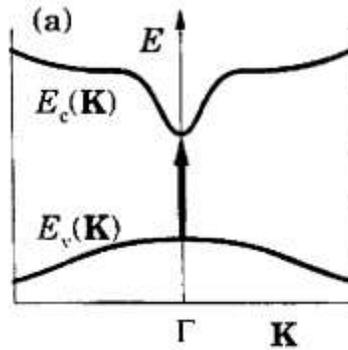


Fig. 1.5. Absorción óptica a través de un semiconductor de gap de banda directo

Las transiciones entre bandas con el mismo vector de onda se designan como directas y los semiconductores cuya absorción fundamental de borde involucra una transición directa se denominan como directos.

El proceso posterior a la absorción de luz es la recombinación radiativa que tiene lugar en semiconductores de gaps de banda directos. Es por ello que se los considera como fuentes eficientes de luz [Davies John H. (1998)].

1.4.1 Excitón

Cuando se excita un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, existe una atracción coulombiana entre el electrón excitado y el hueco que se crea. El sistema ligado electrón-hueco es una cuasi-partícula, conocida en la literatura como *excitón* [Bube Richard H. (1960)].

Un electrón puede orbitar alrededor de un hueco de la misma forma que sucede en el caso del átomo de hidrógeno. Cuando el par se recombina emite energía en forma de una línea espectral cuyo pico de energía está dado por la ecuación (1.3)

$$\hbar\omega = E_g - E_x \quad (1.3)$$

en donde E_x es la energía de enlace del electrón libre. Empleando el modelo del hidrógeno, la energía de enlace o la energía de ionización de este sistema está dado por

$$E_x = \frac{m_r^* q^4}{2h^2 \epsilon^2 n^2} \quad (1.4)$$

en donde n es un entero con $n = 1$ correspondiente al estado base del excitón, q es la carga del electrón. Si es grande la diferencia entre las masas efectivas del electrón y del hueco, y la masa efectiva del electrón es la menor de las dos, la masa reducida m_r , se puede aproximar con de la masa efectiva del electrón. Los semiconductores de banda prohibida grande poseen una gran masa efectiva, entonces la energía de enlace del excitón es relativamente grande (60 meV para el ZnO, 25 meV par el GaN) y es comparable a kT a temperatura ambiente [Özgür Ü. et al (2009)]. Esta propiedad es una gran ventaja para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

Los excitones pueden moverse a través de un cristal transfiriendo un estado excitado desde un átomo a otro; los excitones también pueden ser disociados en electrones y huecos libres a través de energía térmica y existe evidencia de que los excitones pueden colapsar con la emisión de radiación [Bube Richard H. (1960)].

1.5 Propiedades Piezoeléctricas

Entre los semiconductores ligados tetraédricamente, el ZnO es el que posee las constantes piezoeléctricas más grandes. Esta propiedad lo convierte en un material tecnológicamente importante para muchas aplicaciones tales como piezotransductores que requieren un acoplamiento electromecánico grande [Özgür Ü. et al (2009)].

La piezoelectricidad es un fenómeno en el cual se genera un campo eléctrico dentro de un material que ha sido sometido a un esfuerzo mecánico o viceversa. Este efecto es producido por la estructura no simétrica de ciertos materiales lo cual deriva en un cambio en la polarización en respuesta al esfuerzo mecánico aplicado. Por lo tanto, la piezoelectricidad provee un medio directo de conversión entre energía mecánica y eléctrica. Pero, en la manoescala, la energía eléctrica obtenida es relativamente baja en comparación a la energía mecánica que se requiere para tensionar el material. Es de esta forma que en la

macroescala las aplicaciones en dispositivos piezoeléctricos se limitan a sensores (ej., sensores de presión) y actuadores (ej., microscopio de fuerza atómica). En contraste, la nanoescala ofrece una ventaja, esta es que las fuerzas requeridas para deformar nanoestructuras de materiales piezoeléctricos son suficientemente pequeñas para poder ser extraídas de fuentes naturales de energía mecánica (ej., ruido ambiental, energía del viento, movimientos del cuerpo, y agua fluyendo). Es por ello que las láminas delgadas y los nanohilos se consideran como adecuados para la próxima generación de dispositivos almacenadores de energía. Además, si se disminuye el tamaño de estas estructuras (láminas delgadas y nanohilos) a la nanoescala, se puede mejorar la eficiencia de conversión por las siguientes razones: (i) los nanomateriales toleran deformaciones relativamente grandes antes de romperse lo cual es crítico para generar un potencial electrostático (V) que es proporcional al esfuerzo aplicado y al coeficiente piezoeléctrico; (ii) las propiedades de los materiales a menudo mejoran en la nanoescala debido a los efectos de superficie y a la alta relación superficie/volumen [Agrawal Ravi et al(2011)]. Recientemente, Wang et al [Wang, Z.L. et al (2006)] demostraron que nanohilos de ZnO pueden actuar como nanogeneradores piezoeléctricos a través de la deflexión individual de nanohilos.

1.6 Propiedades Magnéticas

La espintrónica es un campo emergente que emplea el *espín* del electrón en vez de su *carga* (como en la electrónica) para el transporte, procesando y almacenando información [Grundmann Marius (2006)].

Un semiconductor magnético diluido (SMD) es una aleación ternaria constituida por compuestos semiconductores del grupo II-VI en donde parte de los cationes son sustituidos por metales de transición [Jan A. Ga et al (2010)].

Los metales de transición 3d son los que típicamente se emplean para introducir impurezas magnéticas en SMD debido a su capa 3d parcialmente llena. Debido a la regla de Hund, los cinco primeros espines llenan hasta la mitad la capa 3d, ubicándose en paralelo y con el mismo sentido. De esta forma los átomos poseen un spin y un momento magnético medibles [Grundmann Marius (2006)]. Los iones de los metales de transición 3d (tales como Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu) sustituyen a los cationes de los semiconductores receptores.

Debido a los resultados experimentales controversiales de los últimos diez años en SMD, los científicos comenzaron a estudiar el impacto a la respuesta magnética que poseen materiales con magnetismo inducido por defectos (MID). El fenómeno MID se observó en varios sólidos no-magnéticos comenzando por los prototipos de grafito hasta los óxidos tales como el ZnO, HfO₂, TiO₂, SrTiO₃, y también en muestras con Si [Zapata C. et al (2011)]. El ZnO junto con el GaN han sido pronosticados como materiales con potencial para SMDs a temperatura ambiente dopado con impurezas magnéticas o por magnetismo inducido por defectos.

Asumiendo que el ZnO puede ser ferromagnético dopándolo con metales de transición tales como el Mn, Fe, Co, etc., también pueden inyectarse espines a través de contactos. De esta forma el material sería adecuado para un número de dispositivos FETs de espín y LEDs con emisión de luz circularmente polarizada. En el ZnO, el límite de solubilidad de equilibrio de los metales de transición tales como el Mn es mayor al 10 mol%, y la masa efectiva es mayor que aproximadamente $0,3m_e$, en donde m_e es la masa del electrón libre. Es por ello que la cantidad de espines y portadores inyectada, en un film, puede ser grande haciéndolo de esta forma, por ejemplo al ZnO dopado con Mn, ideal para la fabricación de dispositivos para espintrónica [Özgür Ü. et al (2009)].

2 TÉCNICAS Y MECANISMOS DE CRECIMIENTO DE NANOESTRUCTURAS Y MICROESTRUCTURAS DE ZnO

En este capítulo se describen las tecnologías actualmente existentes para el crecimiento y síntesis de semiconductores de alta calidad cristalina. Se hará hincapié en las técnicas empleadas para la obtención de láminas delgadas y nanohilos de ZnO.

2.1 Generalidades

En los últimos 50 años el desarrollo de nuevas técnicas de crecimiento de materiales semiconductores de alta calidad cristalina donde los defectos, el dopaje y la cristalinidad pueden ser cuantificados y controlados ha dado lugar al resurgimiento de la *física de los semiconductores* y la posibilidad de generación de nuevos dispositivos electrónicos. Técnicas tales como Epitaxia por haz molecular (MBE¹) y Deposición por Vapor Químico de un Metal Orgánico (MOCVD²) que permiten depositar cristales sobre un sustrato de a una capa por vez con gran precisión han dado lugar a la fabricación de nuevos materiales semiconductores más versátiles. Los avances en la fabricación de nanoestructuras de baja dimensionalidad aprovechan el alineamiento de átomos con el sustrato o las tensiones entre el sustrato y las capas epitaxiales para inducir a la nanoestructura que se auto-organice en superredes o puntos cuánticos [Peter Y. Yu et al (2003)].

Particularmente el crecimiento de láminas de óxido de zinc (ZnO) ha sido estudiado por una amplia variedad de técnicas. Sus considerables aplicaciones en celdas solares, sensores, fotocatalizadores y dispositivos optoelectrónicos han motivado un amplio interés para su investigación [Shu-Yi Tsai et al (2011)].

¹ Del inglés “Molecular Beam Epitaxy”

² Del inglés “Metal-Organic Chemical Vapor Deposition”

2.2 Crecimiento de láminas delgadas

En muchos casos las aplicaciones en dispositivos requieren el crecimiento de láminas delgadas y multicapas mediante técnicas de crecimiento epitaxial.

2.2.1 Técnicas de crecimiento epitaxial

Incluso el dispositivo semiconductor más simple requiere del depósito de una serie de capas de cristal sobre la superficie de una oblea de sustrato pulida a partir de técnicas de crecimiento que emplean cristales másicos. Este proceso de crecimiento de la superficie de un cristal por capas de su misma materia y estructura se denomina *epitaxia*. Este término puede ser aún más cualificado dependiendo de la relación entre la lámina y el sustrato: *Homoepitaxia* es empleado cuando la lámina y el sustrato son del mismo material, y *heteroepitaxia* cuando la lámina y el sustrato son de diferentes materiales. La homoepitaxia se produce en una lámina cuya red coincide totalmente con la del sustrato; la heteroepitaxia se produce en una lámina tensionada o relajada dependiendo de la diferencia de los parámetros de red y de los coeficientes de expansión térmica de la lámina y el sustrato [Todd Steiner Editor, (2004)].

Entre estas técnicas de crecimiento epitaxial las de Dispersión por Radio-Frecuencia (RF³) y la de Depósito por Láser Pulsado (PLD⁴) generalmente poseen limitaciones ya que pueden proporcionar materiales de hasta cierta calidad. Técnicas más avanzadas tales como MBE y Deposición de Vapor Químico son necesarias para mejorar la cristalinidad de la lámina delgada [Özgür Ü. et al (2009)].

En esta tesis se describirá la técnica PLD ya que ha sido la empleada para la fabricación de las láminas delgadas semiconductoras estudiadas.

2.2.1.1 Depósito por Láser Pulsado

La técnica de PLD es una de las más utilizadas para el crecimiento de láminas delgadas de diferentes materiales, ya que su equipamiento es de relativa sencillez comparado con el de otras técnicas.

³ Del inglés “Radio Frequency Sputtering”

⁴ Del inglés “Pulsed Laser Deposition”

El método PLD está basado en el impacto de puntos de láser de alta potencia en blancos sólidos o líquidos muy densos, produciendo la ablación (remoción de capas superficiales) de éstos y la formación de un plasma de material ionizado. Las propiedades de láminas depositadas dependen fuertemente de las características del sistema y pueden ser controladas regulando los parámetros del proceso. Esta técnica ha demostrado ser capaz de producir láminas delgadas de diversos materiales con propiedades físicas y estructurales superiores a las obtenidas por otras técnicas. Una característica importante de ella, es la capacidad de reproducir la composición del blanco con relativa facilidad [Villafuerte M. (2005)].

El sistema PLD consiste en un láser pulsado de alta potencia como fuente de energía para ablacionar el material. El blanco se encuentra sobre un soporte, y frente a éste se halla el sustrato, ambos ubicados en el interior de una cámara de vacío. En general, el depósito se realiza a temperatura mayor que la ambiente, por lo que es necesario ubicar el sustrato dentro de un horno. En la figura 2.1 se puede observar un esquema de la cámara de depósito.

Para lograr dispositivos de buena calidad se requiere de un haz energéticamente homogéneo, evitándose así la producción de láminas no estequiométricas. Entre la salida del haz del láser y su llegada a la cámara de depósito se ubican lentes y espejos con el fin de focalizar y dirigir el haz hacia el blanco.

Para obtener una lámina homogénea y monofásica, es necesario que el haz láser impacte en diferentes zonas del blanco durante el depósito así se minimiza el deterioro de la superficie del blanco.

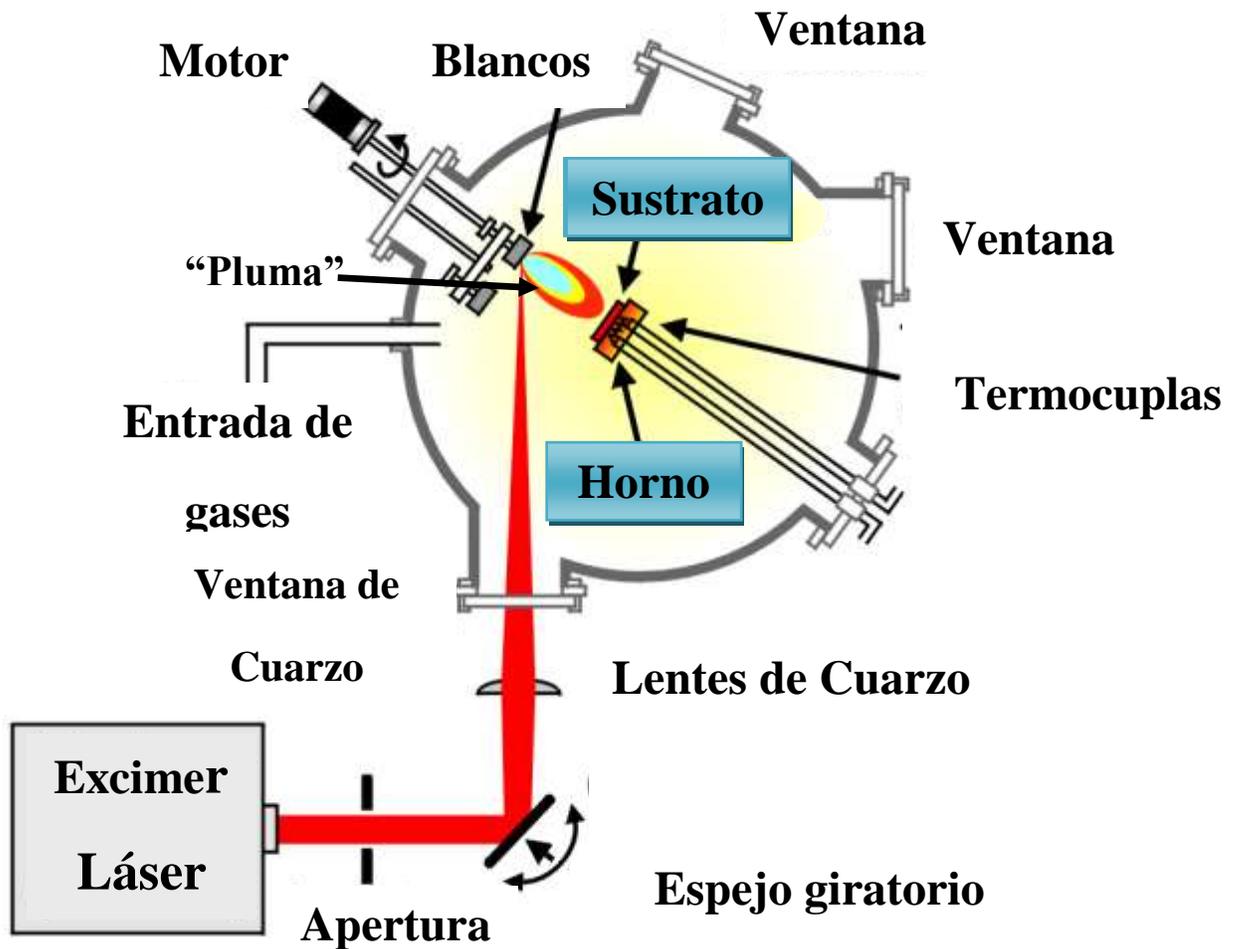


Fig. 2.1 Esquema del dispositivo para fabricar láminas delgadas por Depósito por Láser Pulsado

Las principales ventajas de este método son:

- *Depósito Congruente*: las láminas obtenidas tienen la misma estequiometría que el blanco (usando los parámetros adecuados)
- *Depósito en presencia de gases reactivos*: como no se necesitan haces de electrones ni filamentos calientes en la cámara, se pueden utilizar gases dentro de la misma durante el depósito. Los elementos en el plasma (denominado "pluma") pueden

reaccionar con las moléculas del gas formando compuestos simples (óxidos, nitruros, etc.)

- *Pueden crearse láminas multicapas epitaxiales:* esto se puede hacer sin retirar la muestra de la cámara, utilizando un sistema de multiblancos.

2.3 Crecimiento de nanoestructuras

Primeramente se describirán algunas de las formas de fabricación de nanoestructuras: Top-down y Bottom-up cuyos términos provienen del inglés y significan “descendente” y “ascendente”, respectivamente.

El enfoque top-down a menudo emplea los métodos de micro y nanofabricación en donde herramientas controladas externamente son usadas para cortar, moler y darle la forma y el tamaño deseado a los materiales (fotolitografía, nanolitografía). El enfoque bottom-up, en contraste, hace uso de las propiedades químicas de moléculas simples para promover que los compuestos moleculares se auto-ensamblen o auto-organicen para conformar materiales utilizables para diversos propósitos. En la figura 2.2 puede observarse un esquema cualitativo que explica estos dos enfoques de fabricación de nanoestructuras [http://en.wikipedia.org/wiki/Top-down_and_bottom-up_design].

En esta tesis nos focalizamos en la forma bottom-up, la cual permite la fabricación de muchas clases de nanohilos en gran cantidad y no requiere equipamiento altamente sofisticado (tales como microscopio de barrido o métodos basados en litografía) [Dresselhaus M. S. et al (2003)]. El auto-ensamble de nanohilos podría representar una forma no convencional de fabricación de dispositivos que no depende de las mejoras en la foto-litografía y, de esta manera, no necesariamente implica incrementos en los costos de fabricación. Para mantener la tasa de crecimiento de densidad de dispositivos y su funcionalidad en la industria existente de la electrónica, se espera que surjan otras formas de dispositivos electrónicos complementarios. El enfoque “bottom-up” es el adecuado para la electrónica de nanohilos la cual ha sido producida por el enfoque “top-down” tradicional propuesto para la electrónica tradicional [Dresselhaus M. S. et al (2003)].

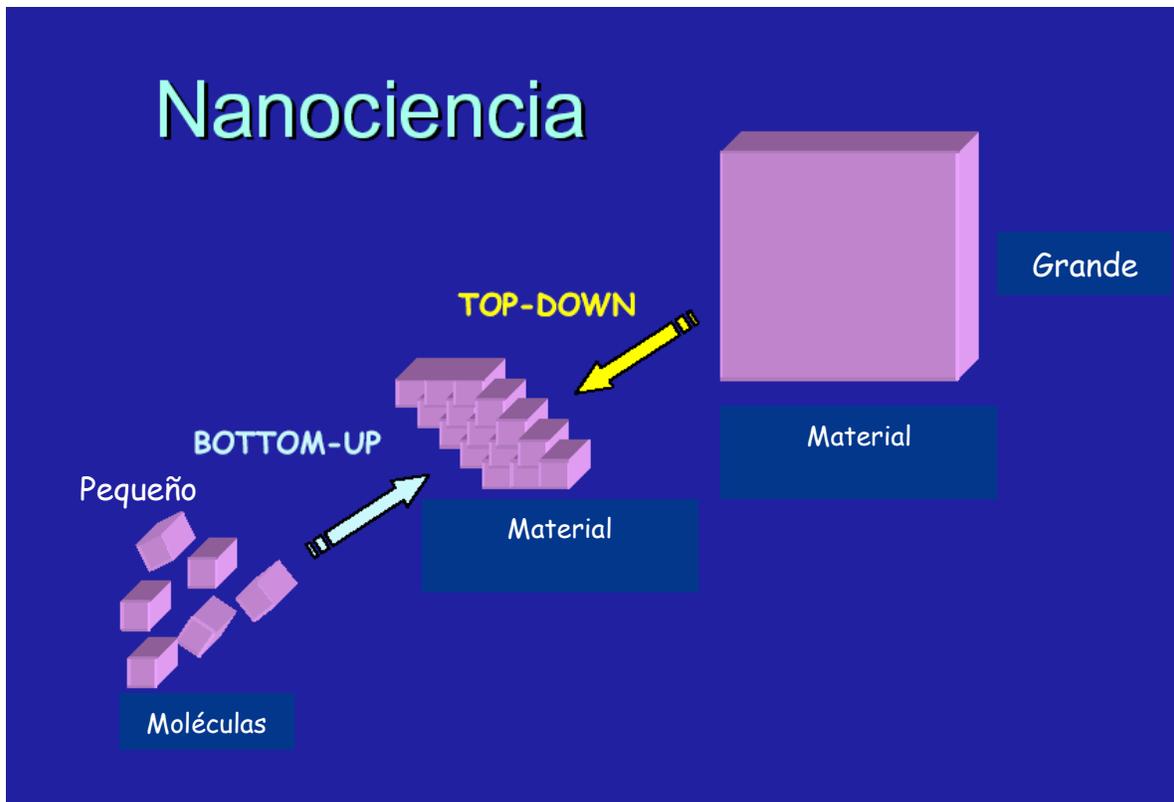


Fig. 2.2 Esquema explicativo de las técnicas “Bottom-up” y “Top-down”

Antes de describir las técnicas de crecimiento de nanoestructuras unidimensionales (1D), habría que diferenciar entre *métodos* o *técnicas de crecimiento* y *mecanismos de crecimiento* ya que estos términos aparecen a menudo en la literatura y podrían prestarse a confusión. Nos referimos a *mecanismos de crecimiento* como al fenómeno en donde se describe el proceso físico/químico por el cual se obtiene la morfología; los *métodos* o *técnicas de crecimiento* son los procesos químicos experimentales que incorpora el mecanismo subyacente para realizar la síntesis de la nanoestructura [Matt L. et al (2004)].

2.3.1 Mecanismos de crecimiento

Un mecanismo de crecimiento debe satisfacer tres condiciones: (a) debe explicar cómo ocurre el crecimiento unidimensional, (b) debe proveer una cinética y termodinámica relacionadas, y (c) debe ser predecible y aplicable a una gran variedad de sistemas. La correcta comprensión de los mecanismos de crecimiento es un aspecto importante para el

desarrollo de un método de síntesis para generar nanoestructuras unidimensionales del material, tamaño y morfología deseados [Matt L. et al (2004)].

Entre los mecanismos de crecimiento de nanoestructuras 1D podemos mencionar la síntesis asistida por un molde o patrón y sus variantes. Básicamente consiste en llenar un molde (puede ser un material poroso) con el material que se desea fabricar el cual adopta la forma del patrón [Ozin G. A. (1992), [Tonucci R. J. et al (1992)]. Las variantes de este método son inyección a presión, deposición electroquímica, depósitos por vapor. Esta última incluye deposición física (physical vapor deposition, PVD) [Heremans J. et al, (2000)], deposición química (chemical vapor deposition, CVD) [Cheng G. S. et al (2000)], y deposición química metal orgánica, (metallorganic chemical vapor deposition, MOCVD) [Berry A. D. et al (1996)].

Entre los mecanismos de crecimiento de nanoestructuras 1D de alta calidad cristalina podemos mencionar vapor-líquido-sólido (VLS), crecimiento por dislocación helicoidal, autocrecimiento sin catalizador y el mecanismo vapor-sólido (VS). En general, las nanoestructuras unidimensionales se sintetizan promoviendo la cristalización de estructuras en el estado sólido a lo largo de una dirección [Matt L. et al (2004)].

2.3.1.1 Vapor-Líquido-Sólido

El VLS fue propuesto originalmente para el crecimiento de hilos cristalinos de Si de entre 100 nm hasta cientos de micrones de diámetro [Wagner R. S. et al (1964)].

Un típico proceso VLS comienza con la absorción de reactantes gaseosos del material fuente dentro de gotas líquidas de tamaño nanométrico de un metal catalizador. Los gases reactantes adsorbidos se difunden a través de la fase líquida hacia la interfase sólido/líquido y el crecimiento de la fase sólida se lleva a cabo. Luego de la saturación de la solución líquida se produce la nucleación de un precipitado del material fuente, este precipitado sirve como “semilla” o lugar preferido para futuros depósitos del material y promueve el crecimiento de varas monocristalinas y luego hilos. Se puede considerar que cada gota líquida de la solución saturada inicial actúa como una plantilla virtual que limita estrictamente el crecimiento lateral de un hilo individual; el diámetro de cada nanohilo está determinado por el tamaño de la partícula catalizadora [Matt L. et al (2004)]. Un esquema de este mecanismo se puede observar en la figura 2.3.

Uno de los desafíos del proceso VLS es la selección de un catalizador apropiado para trabajar con el material sólido a ser procesado para convertirse en una nanoestructura unidimensional. Esto se logra analizando diagramas de equilibrio de fases, es deseable que se forme un compuesto eutéctico ideal. Una de las mayores limitaciones del método es la necesidad del uso de un metal como catalizador lo cual puede contaminar los nanohilos semiconductores y de esta forma cambiar sus propiedades [Matt L. et al (2004)]. Particularmente las especies catalizadoras reportadas para el crecimiento de nanohilos de ZnO son el Au, Ag, Se, Cu y los óxidos metálicos de transición. Otra partícula metálica candidata es el Zn, la cual podría generarse como resultado de la descomposición del Zn precursor y su condensación [Todd Steiner Editor, (2004)].

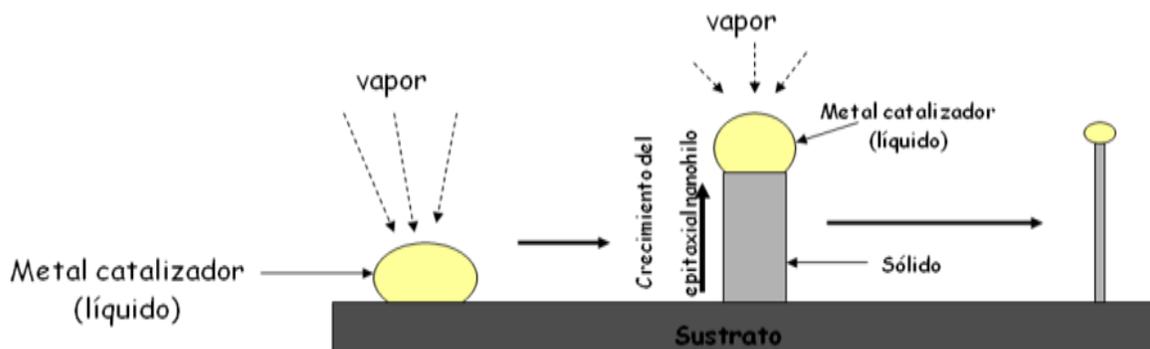


Fig. 2. 3 Ilustración del crecimiento de un nanohilo por el mecanismo VLS

2.3.1.2 Dislocación Helicoidal

El crecimiento por dislocación helicoidal es un proceso que involucra un defecto estructural que forma nanobigotes. Cuando la línea de una dislocación helicoidal se encuentra paralela al eje de crecimiento del nanohilo, por ejemplo el eje c en el caso de nanohilos de ZnO, el plano espiral perpendicular a la línea de dislocación helicoidal posee un paso de baja energía lo cual actúa como un sitio para el crecimiento secuencial. De esta manera, la tasa de crecimiento a lo largo de la línea de dislocación es mucho más rápida comparada con la dirección radial. De ello resulta la formación de nanoestructuras unidimensionales [Todd Steiner Editor, (2004)].

2.3.1.3 Sin Catalizador y Autonucleación

Debido a que nanohilos de estequiometría binaria y aún más complejas se pueden crear empleando el mecanismo VLS, también es posible que uno de estos elementos que sea metálico, actúe como catalizador [Matt L. et al (2004)]. La nucleación se puede mejorar con la presencia de impurezas, alta temperatura o la presencia de una segunda fase la cual reduce la energía de nucleación. El núcleo así formado luego alcanza un tamaño crítico y comienza a crecer en todas direcciones. El entorno de crecimiento del núcleo depende de la tasa de crecimiento relativa de las diferentes fases cristalinas que rodean al núcleo. La relación entre las tasas de crecimiento (R) para diferentes caras del cristal de ZnO es $R_{\langle 001 \rangle} > R_{\langle 101 \rangle} > R_{\langle 100 \rangle} > R_{\langle 00-1 \rangle}$. De esta forma, la tasa de crecimiento es la mayor a lo largo del eje c [0001]. Es por ello que esta dirección es la más favorecida para el crecimiento sin límite de tamaño. Estos nanohilos no sólo crecen en altura sino también en ancho. La relación de aspecto de los nanohilos se puede ajustar controlando las condiciones de crecimiento [Todd Steiner Editor, (2004)].

2.3.1.4 Vapor Sólido (VS)

El mecanismo VS es también un proceso sin catalizador para formar nanoestructuras unidimensionales. Esto involucra la vaporización directa del sólido a temperaturas más altas seguido por el depósito de las nanoestructuras a temperaturas menores. En la década del 50, G. W. Sears propuso el crecimiento de bigotes basado en el modelo de VS [Todd Steiner Editor, (2004)]. De acuerdo a esta teoría, los átomos que impactan sobre una cara de un bigote se adsorben sobre la superficie y difunden a lo largo de esta cara lateral hasta llegar a la punta del bigote que actúa como sumidero de átomos. Aquellos átomos que no llegan a la punta son removidos por reevaporación debido a sus energías inestables. Como resultado de esto, el crecimiento de cristales unidimensionales ocurre en la punta del nanohilo en donde existe un enorme sumidero de átomos y el crecimiento se convierte en un proceso de difusión limitada.

2.3.2 Técnicas de crecimiento

Una gran variedad de técnicas de crecimiento han sido empleadas en la síntesis de nanoestructuras. Las técnicas más comunes reportadas son las de transporte de fase gaseosa, siendo las principales las de “Vaporización Térmica” (VT), “Catalizador Metálico

y Vaporización Térmica” (MCTE⁵), “Depósito por Láser Pulsado” (PLD), “Epitaxia por haz molecular” (MBE), “Depósito por evaporación química” (CVD⁶), “Deposición de vapor químico metalorgánico” (MOCVD⁷).

El transporte de fase gaseosa (VPT⁸) es un proceso de depósito atómico en el cual el material es física o químicamente vaporizado desde una fuente sólida, se transporta hacia y sobre un sustrato en donde se condensa y deposita. El VPT puede ser de la forma de evaporación térmica (por calor), ablación láser (por fotones) o por rayo de electrones. Esta técnica, VPT, ha sido designada como la promotora de los mecanismos de crecimiento VLS o VS dependiendo de la presencia o no de un catalizador metálico [Todd Steiner Editor, (2004)].

2.3.2.1 Vaporización Térmica (VT)

La vaporización térmica es uno de los métodos disponibles más simples para sintetizar nanoestructuras de ZnO unidimensionales sin la presencia de un catalizador. Los polvos fuente de ZnO son calentados y vaporizados a altas temperaturas, en el rango de 1100°C a 1400°C. El depósito de las nanoestructuras de ZnO ocurre sobre el sustrato el cual se coloca “río abajo” respecto del gas transportador [Todd Steiner Editor, (2004)]. En la figura 2.4 puede observarse un diagrama esquemático para el crecimiento de ZnO nanoestructurado mediante el método de vaporización térmica con transporte de gases.

⁵ Del inglés “Metal-Catalyzed Thermal Evaporation

⁶ Del inglés “Chemical Vapor Deposition”

⁷ Del inglés “Metalorganic Chemical Vapor Deposition”

⁸ Del inglés “Vapor Phase Vapor”

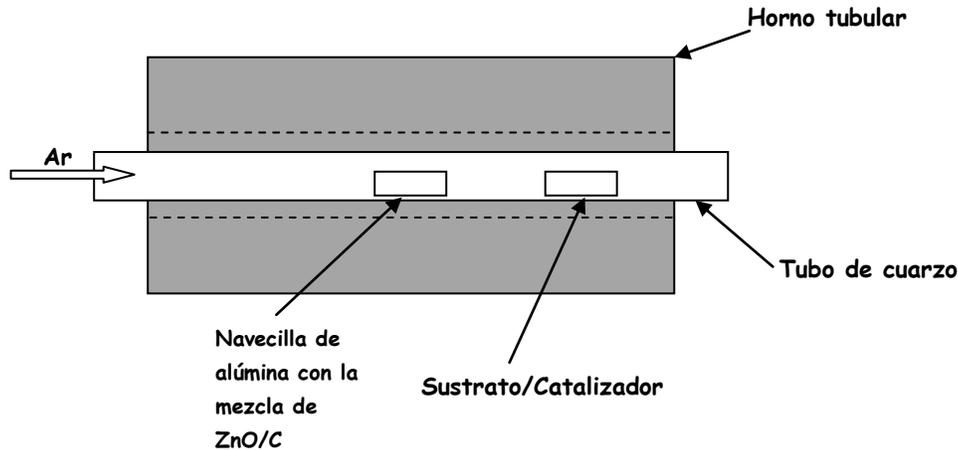


Fig. 2.4 Diagrama esquemático para el crecimiento de ZnO nanoestructurado

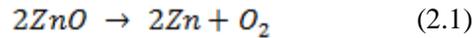
2.3.2.2 Catalizador Metálico y Vaporización Térmica (MCTE)

Esta técnica es similar a la descrita en el apartado anterior, la diferencia radica en que se emplea un metal como catalizador y que ha sido depositado previamente sobre el sustrato. El mecanismo de crecimiento de nanohilos de ZnO por VLS (vapor líquido sólido) ha sido atribuido a esta técnica. Esta técnica involucra una reacción química entre las especies gaseosas que usualmente son generadas por evaporación, reducción o algún otro tipo de reacción gaseosa. Los productos de la reacción luego condensan sobre el sustrato que se encuentra a una temperatura menor que los productos.

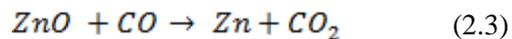
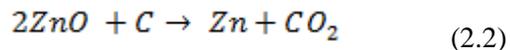
El control de la morfología se obtiene mediante la selección apropiada de los sustratos y del metal catalizador y del uso de las diferentes fuentes de vapor y condiciones de evaporación [Todd Steiner Editor, (2004)].

Es necesario seleccionar el sustrato apropiado para lograr el crecimiento orientado de los nanohilos, similar al crecimiento epitaxial. Un buen ajuste de la red (lattice mismatch) del ZnO entre la capa epitaxial A y el sustrato B ocurrirá si el desajuste de red entre A y B se encuentra alrededor del 1% de sus constantes de red. Como ejemplo, el ZnO orientado en el eje *a* y el zafiro orientado en el eje *c* tienen una adaptación inferior al 0.08% de la constante de red, permitiendo un buen crecimiento epitaxial entre las interfases del ZnO y del zafiro [Yu P. et al (2004)].

Para extraer el Zn del ZnO en la fase vapor habría que calentar el polvo de ZnO a temperaturas mayores a 1000°C, y de esta forma descomponer en ZnO en Zn y oxígenos como se describe en la ecuación (2.1):



Otra forma de generar vapor de Zn es agregar polvos de carbono en la fuente de polvos de ZnO. El polvo de carbono puede reaccionar directamente con el ZnO (para el caso de un tubo de cuarzo sellado) o primero reaccionar con el oxígeno para formar CO (para el caso de un tubo de cuarzo abierto en sus extremos). El Zn y los subóxidos del Zn tienen temperaturas de fusión bajas (aproximadamente 419°C) comparada con el punto de fusión del ZnO (1975°C) [Wang N. et al (2008)]. Si estamos en el caso de un tubo de cuarzo sellado la reacción química es la (2.2) y si el caso fuera el de un tubo de cuarzo abierto en sus extremos, la reacción sería la (2.3):



2.3.2.3 Depósito por Evaporación Química (CVD)

El depósito por evaporación química es un proceso basado en reacciones pirolíticas (descomposición de materiales causado por el calentamiento en ausencia de oxígeno). El compuesto precursor, mayormente un compuesto orgánico empleado en el sistema CVD, tiene una presión de vapor razonable a un bajo punto de fusión. Un gas portador transporta los vapores desde las especies reactantes. Luego la reacción se produce en la superficie del sustrato calentado a la temperatura de crecimiento. La técnica CVD posee varias ventajas

tales como que el crecimiento depende de la química y la termodinámica, temperatura baja de crecimiento, control a niveles atómicos, gran área de depósito y alta tasa de crecimiento. El CVD también provee flexibilidad para procesos de dopaje in-situ [Wang N. et al (2008)].

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se describen las técnicas usuales para la caracterización estructural, óptica, eléctrica y magnética de semiconductores nano y microestructurados. Se describen con mayores detalles las técnicas empleadas en este trabajo de tesis.

3.1 Generalidades

La caracterización de las propiedades estructurales de los materiales semiconductores adquiere mayor importancia cuando se estudian nanoestructuras o microestructuras ya que permite una relación reproducible entre la funcionalidad deseada y sus características estructurales y geométricas. Debido al mejoramiento de la relación superficie/volumen en los nanohilos, sus propiedades podrían depender sensiblemente de las condiciones superficiales y de su configuración geométrica. Incluso nanohilos fabricados con los mismos materiales podrían poseer propiedades distintas debido a sus diferencias en la fase cristalina, en las condiciones de la superficie y en la relación entre los radios lo cual depende de los métodos y condiciones empleados en su preparación [Dresselhaus M.S. et al (2001)].

3.2 Caracterización estructural

Los factores geométricos y estructurales juegan un rol importante en la determinación de una variedad de atributos de los nanohilos, tales como sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas. Existen una variedad de herramientas para obtener esta importante información estructural en la nanoescala. En la escala del micrón, las técnicas ópticas han sido empleadas ampliamente para la representación de rasgos estructurales. Las técnicas de microscopía óptica tradicional están limitadas para la caracterización de morfología y aspecto de superficies de nanohilos, debido a que su tamaño, en la mayoría de los casos, son mucho menores que las longitudes de onda de la luz visible. Es por ello, que las técnicas de microscopía electrónica juegan un rol dominante en la nanoescala [Dresselhaus M.S. et al].

3.2.1 Microscopía electrónica

El principio de la microscopía electrónica es muy similar al de la microscopía de luz y se han desarrollado dos principales técnicas, la Microscopía electrónica de transmisión y Microscopía electrónica de Barrido.

3.2.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM⁹)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, de Scanning Electron Microscopy) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de objetos sólidos. Una de las razones para ello es su alta resolución (de 10 a 20 Å) y otra característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación) [Egerton R. F. (2005)].

Una breve descripción de la óptica del SEM convencional puede realizarse observando la fig. 3.1. Un filamento de tungsteno (W) de aproximadamente 100µm de diámetro se calienta produciendo un haz de electrones por emisión termoiónica. El filamento está rodeado por una pieza metálica cilíndrica denominada cilindro de Wehnelt, que se mantiene a un potencial negativo variable de hasta 500V. El campo eléctrico entre el filamento y el cilindro obliga a los electrones a focalizarse en una pequeña región de entre 25 y 100µm. Este punto de entrecruzamiento de los electrones (cross-over) es considerado la fuente de electrones del sistema óptico electrónico del SEM. Unos pocos milímetros por debajo del cilindro de Wehnelt se encuentra un ánodo que puede polarizarse hasta un potencial de 50kV. El haz es acelerado a este potencial mientras que un par de bobinas electromagnéticas denominadas **lentes condensadoras**, de-magnifican el haz una cierta cantidad dada por la corriente aplicada a las mismas, mientras que un segundo par de bobinas, llamadas **lentes objetivos** concentran el haz hasta una sección mínima de aproximadamente 5nm. Un sistema de deflexión, frente a la última bobina, produce un barrido del haz de electrones en la muestra en sincronismo con la impresión en la pantalla

⁹ Del inglés “Scanning Electron Microscopy”

del monitor de visión de la imagen. Esto implica que a cada punto de la muestra le corresponde un punto de la imagen [Egerton R. F. (2005)].

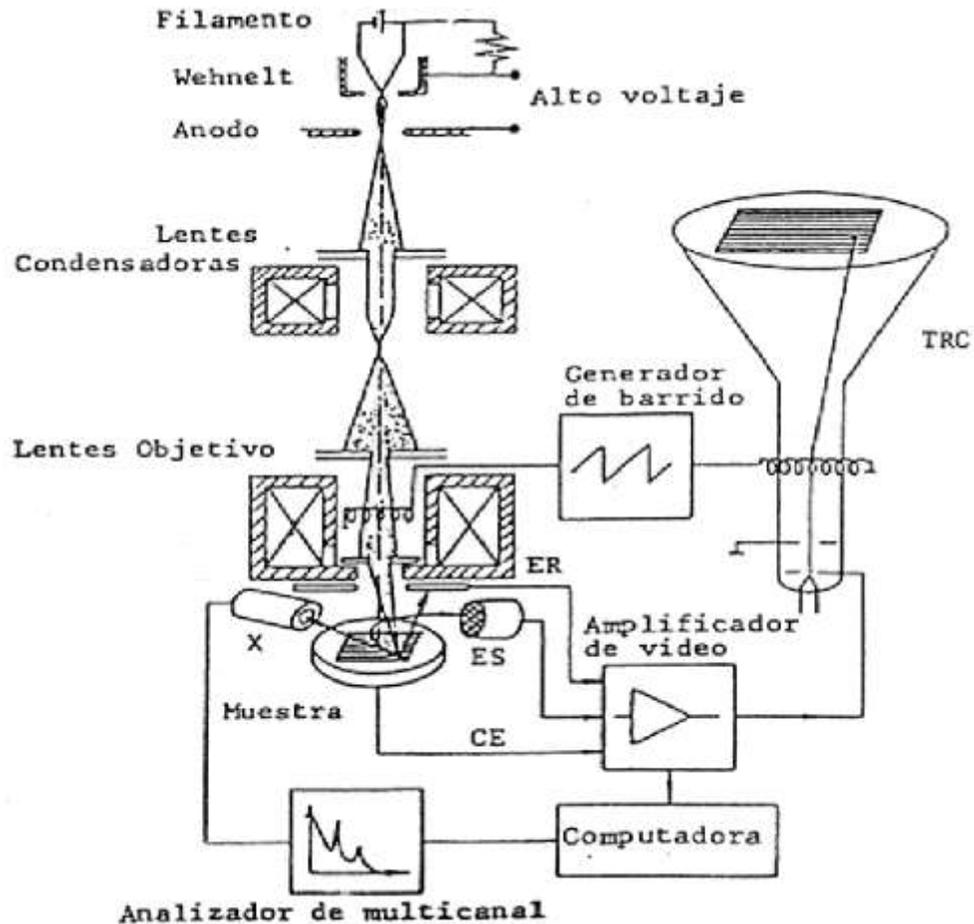


Fig. 3.1 Diagrama esquemático del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido combinado con un microanalizador por sonda de electrones. ER = electrones retrodispersados, ES = electrones secundarios, CES=corriente de espécimen, X = rayos X, TRC = tubo de rayos catódicos.

Existen otras fuentes electrónicas más intensas que los filamentos de W como los cátodos de hexaboruro de Lantano (LaB_6) y los cátodos fríos o de emisión de campo (FEG¹⁰), que son más duraderos, permitiendo mejores resoluciones por ser de mayor brillo [Egerton R. F. (2005)].

¹⁰ Del Inglés “Field emisión Gauge”

En el SEM, se focalizan electrones de alta energía en un fino haz, el cual barre la superficie de la muestra. Una amplia variedad de señales son producidas debido a interacciones complejas del haz de electrones con los átomos del espécimen o muestra. Una mezcla de estas señales, (electrones secundarios (ES) y electrones retrodispersados (ER) que serán descritos luego) son detectadas por el detector fotomultiplicador centellador desarrollado por Everhart y Thornley (E-T). Este detector posee una caja de Faraday que puede polarizarse entre -100 V y 300V según se desee rechazar o atraer a los electrones secundarios [Egerton R. F. (2005)].

Los electrones de baja energía son luego acelerados con un potencial aproximado de 12kV, los cuales inciden luego sobre un material centellador, el cual produce luz ante el bombardeo de electrones de alta energía. La luz creada es llevada por una guía de luz hasta la ventana de un fotomultiplicador, que consiste en una serie de dinodos metálicos, cada uno de los cuales producen una cascada de electrones. Este sistema produce una ganancia en amplificación muy grande con un mínimo de contribución del ruido, figura 3.2. Luego esta información se trata como una señal la cual va a ser electrónicamente utilizada para formar la imagen [Egerton R. F. (2005)].

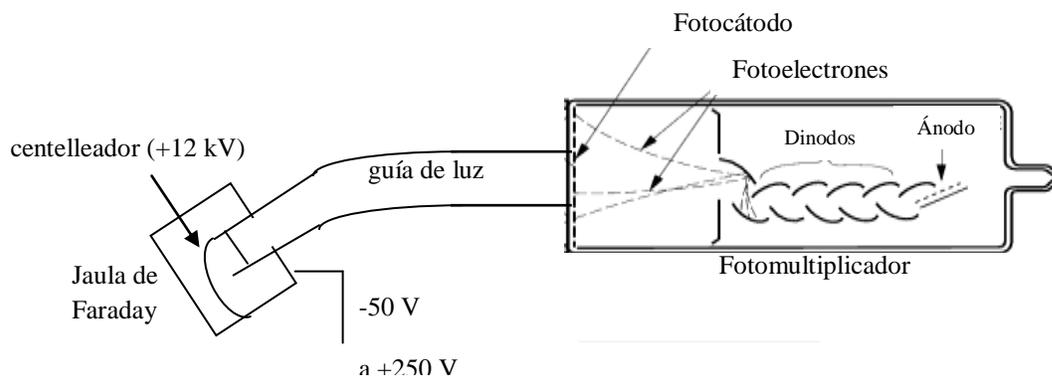


Fig. 3.2 Detector de Everart–Thornley.

Los electrones que escapan de una muestra semiinfinita cuando es irradiada por un haz de electrones pueden clasificarse en dos grupos: *electrones retrodispersados* (o

retrodifundidos) con energías entre 0 y energía del haz de electrones incidentes y *electrones secundarios* que son de baja energía.

3.2.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El TEM es capaz de mostrar imágenes magnificadas de especímenes delgados con una magnificación en el rango de 10^3 a 10^6 . Además el instrumento puede ser empleado para producir patrones de difracción de electrones para analizar las propiedades cristalinas de un espécimen [Villafuerte M. (2005)].

3.2.2 Difracción de Rayos x

La estructura de un material cristalino se puede analizar usando difracción de rayos X. W. L. Bragg derivó una descripción simplista acerca de la dispersión coherente desde un arreglo de sitios de dispersión periódica, tales como átomos en un sólido cristalino. La descripción de la difracción considera el caso de radiación monocromática impactando sobre láminas de átomos espaciados una distancia d_{hkl} del plano específico (hkl). Basados en esta descripción de difracción, se pueden conducir experimentos para determinar la distancia entre planos reflectantes, estructura cristalográfica, etc. [Alford T. L. et al (2007)].

Cuando un haz de rayos X de una longitud de onda específica del mismo orden de magnitud de las distancias interatómicas del material llega a éste, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la radiación dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos x que llegan a ciertos planos cristalográficos formando ángulos específicos con ellos se refuerzan en vez de aniquilarse. A este fenómeno se le llama **difracción** [Askeland D. R. et al (2008)].

3.2.2.1 Difractómetro

El método más simple para análisis de rayos x es el análisis de polvos empleando un difractómetro de rayos X. La técnica también puede ser empleada para caracterizar materiales policristalinos.

El *difractómetro* es un aparato utilizado para determinar los ángulos en que ocurre difracción en las muestras a analizar. Los componentes de un difractómetro incluyen una fuente de radiación monocromática, un portamuestra y un sistema de detección de radiación [Alford T. L. et al (2007)].

Una muestra se coloca de modo que gira alrededor de un eje O, figura 3.3. En el punto T se genera un haz monocromático de rayos X y las intensidades de los haces difractados se detectan con el contador C. Los puntos S, T y C están en el mismo plano. El contador se instala en un lugar que pueda girar en torno al eje O y la posición angular, en función de 2θ , se determina mediante una escala graduada. La muestra y el contador se acoplan mecánicamente de modo que la rotación θ de la muestra represente un giro de 2θ del contador. El contador se mueve a una velocidad angular constante y la intensidad del haz difractado se registra en función de 2θ [Shackelford J. (1992)].

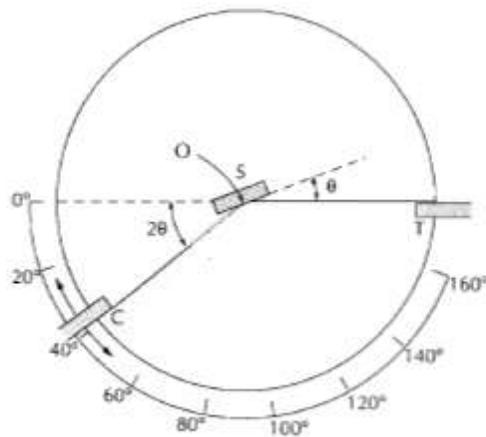


Fig. 3.3 Diagrama de un difractómetro de rayos x

En cuanto al contador, éste es un sistema de detección electrónico de estado sólido que mide la intensidad del rayo difractado. Los rayos x dispersados disipan energía a través de la generación de pares electrón-hueco en el detector. El sistema electrónico convierte en pulsos de voltaje la carga colectada. El sistema electrónico cuenta el número de pulsos por unidad de tiempo y este número es directamente proporcional a la intensidad del rayo x que ingresa en el detector. Luego, un software para la determinación de la localización de los picos y de la intensidad permite la identificación del espécimen desconocido [Alford T. L. et al (2007)].

3.2.3 Espectroscopía de Emisión de Rayos X

Cuando un haz primario de electrones, proveniente de un TEM o de un SEM, penetra una muestra, tiene una probabilidad de ser dispersado inelásticamente por un electrón de una capa electrónica interna causando la posterior transición de éste hacia una órbita de mayor energía y dejando al átomo con una vacancia electrónica en esta capa profunda. De esta forma, el átomo queda en un estado excitado por un corto período de tiempo ya que luego uno de los otros electrones atómicos llena la vacancia generada en la capa más profunda haciendo una transición desde un nivel de energía más alto.

En este proceso de desexcitación la energía puede liberarse en forma de un fotón cuya energía es la diferencia de energías entre el nivel más alto y el nivel más bajo.

La energía de estos fotones de **rayos X característicos** dependen del número atómico Z del átomo involucrado y del de los números cuánticos (n_l, n_u) de los niveles de energía involucrados en la transición electrónica.

A modo de ilustración en la figura 3.4 muestra un espectro de emisión de rayos x obtenido con un SEM de una muestra de ZnO dopada con Li sobre un sustrato de Si/SiO₂ (el Li no aparece en el espectro por la baja energía del rayo X característico). Esta figura también muestra algunas características de la espectroscopía de emisión de rayos x. Primero: cada elemento arroja al menos un pico característico que puede ser identificado a través de la energía del fotón asociada con ese pico. Segundo: elementos de medianos y altos Z muestran varios picos (K, L, etc).

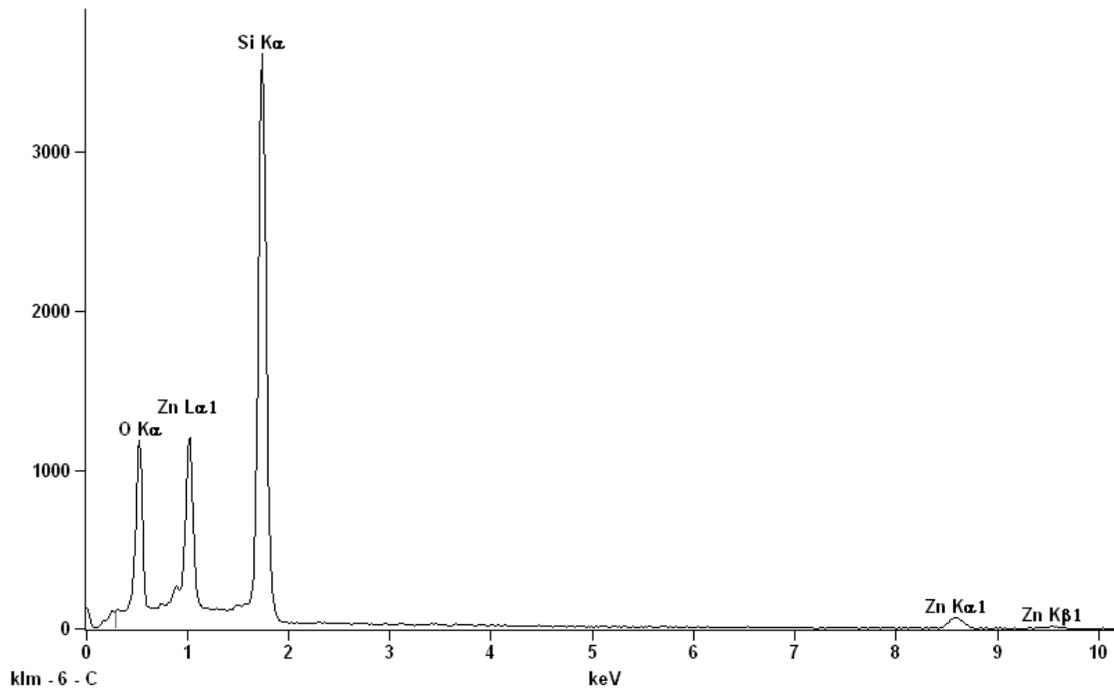


Fig. 3.4 Espectro de emisión de rayos x (número de fotones de rayos x en función de la energía del fotón) tomada desde un SEM (LASEM-Laboratorio de Microscopia-Salta)

3.2.4 Espectroscopía de Dispersión de Rayos X en Energía (XEDS¹¹)

Los rayos x resultan de la pérdida de energía del rayo de electrones, provenientes de un microscopio electrónico, cuando interactúan con los átomos de la muestra. Un rayo de electrones interactúa fuertemente con los electrones de las capas internas a los cuales les entrega suficiente energía para ser removidos del átomo. Un rayo x característico se emite cuando el átomo ionizado se relaja hacia un estado de menor energía a través de la transición de un electrón de una capa superior hacia la vacancia en la capa interna. Contando los rayos x, obtenemos una medida del número de átomos presentes en el volumen de interacción debido a la desaceleración del rayo de electrones sobre la muestra.

¹¹ Por sus siglas en inglés “X-ray Energy-Dispersive Spectroscopy”

En un espectroscopio de dispersión de rayos x en energía el elemento dispersivo es un diodo semiconductor. Si un fotón de rayos x penetra en la región de transición (entre las regiones n y p de un material dopado), se extraen electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción (creándose pares electrón – huecos) lo cual resulta en una conducción eléctrica a través de electrones y huecos. Con un voltaje inverso aplicado al diodo, esta conducción provoca que se establezca un flujo eléctrico a través de la juntura (y del circuito externo), siendo la carga proporcional al número N de pares electrón-hueco generados.

Si el diodo semiconductor operara a temperatura ambiente, la generación térmica de pares electrón-hueco contribuirían demasiado al ruido electrónico del espectro de rayos x. Es por ello que el diodo debe ser enfriado hasta temperatura aproximada de 140K. Para ello se emplea un vaso Dewar conteniendo nitrógeno líquido a 77 K [Alford T. L. et al (2007)].

3.3 Caracterización eléctrica y magnética

El estudio de las propiedades de transporte eléctrico es importante para la caracterización, en aplicaciones de dispositivos electrónicos y en la investigación de fenómenos de transporte. Particularmente en esta tesis se han determinado curvas características (medidas de tensión vs. corriente) de los materiales fabricados y estudiado el comportamiento eléctrico en función de la temperatura, campos magnéticos y campos electromagnéticos. Para estas caracterizaciones se ha utilizado el equipamiento que describimos con detalle en lo que sigue [Bidroux G (2003)].

El dispositivo experimental que se utilizó para medir resistencia en función de temperatura y tiempo, y para realizar curvas de corriente en función de tensión está formado por las siguientes partes:

- Sistema criogénico, control de temperatura y sistema de vacío.
- Dispositivos para mediciones de propiedades eléctricas.
- Equipamiento para mediciones de propiedades magnéticas.

3.3.1 Sistema criogénico, control de temperatura, electroimán y sistema de vacío

El criogenerador es un sistema de enfriamiento. El mismo se consigue en una región que se encuentra aislada del medio externo. En este trabajo se utilizó un sistema de refrigeración de ciclo cerrado con helio marca Janis, modelo CCR-350. Consta de un *cabezal* y de un *compresor*. En el cabezal (figura 3.5) se logra la temperatura requerida por el usuario (entre 300 K y 10 K como mínimo), los sensores de temperatura se encuentran cerca de la muestra dentro del cabezal. El compresor (figura 3.6) es el encargado de comprimir el helio gaseoso que después será expandido en el cabezal [Bidroux G. (2003)].



Figura 3.5 En esta figura se observa el cabezal del criogenerador, en el que se colocará la muestra y se realizará la expansión del helio gaseoso para producir una disminución de la temperatura.



Figura 3.6 En esta figura se muestra el compresor marca CTI modelo 8200 que ha sido utilizado.

Sensores de temperatura: Se dispone de dos sensores de temperatura, diodos de GaAlAs, modelo TG-120-CU-4L. Al producirse un cambio de temperatura, el diodo experimenta un cambio de tensión eléctrica. Los sensores están calibrados en un rango de temperatura de 4.00 a 325K. Los sensores están situados en el cabezal del criogenerador cerca de la muestra.

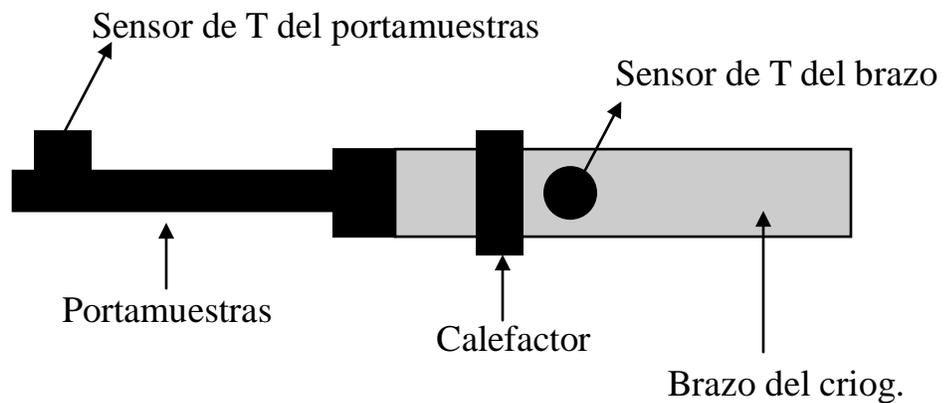


Fig. 3.7 Esquema del brazo del criogenerador con la ubicación de los sensores de temperatura y del calefactor

Calefactor: El calefactor es una resistencia de 25Ω , que está situada en el cabezal del criogenerador. En la figura 3.7 puede observarse un esquema del sistema instalado

Dispositivo electrónico de control de temperatura: Este controlador de temperatura LakeShore Modelo 330 es el encargado de variar la potencia del calefactor de tal forma que la temperatura varíe o quede fija en función de lo que el usuario desee, siempre que el compresor esté en funcionamiento. Es capaz de realizar un control de temperatura tipo P (proporcional), PI (proporcional e integral) y PID (proporcional, integral y derivativo). Este dispositivo también muestra, a través de una pantalla (una para cada sensor de temperatura), el valor de temperatura del cabezal. Una fotografía del mismo puede observarse en la figura 3.8.

El sistema de vacío permite que el cabezal del criogenerador se encuentre a una baja presión. De esta manera se favorece el aislamiento del cabezal del medio externo (evitar pérdidas por convección y conducción). El sistema de vacío está constituido por dos bombas:



Fig. 3.8 Fotografía del dispositivo electrónico de control de temperatura

El sistema de vacío permite que el cabezal del criogenerador se encuentre a una baja presión. De esta manera se favorece el aislamiento del cabezal del medio externo (evitar pérdidas por convección y conducción). El sistema de vacío está constituido por dos bombas:

Bomba mecánica: Es una bomba rotativa de vacío medio marca Varian modelo DS-202. La entrada de la bomba se conecta al recinto a vaciar (el cabezal del criogenerador y el resto del sistema de vacío en nuestro caso).

Bomba difusora: Es una bomba de alto vacío Varian Modelo M-2. Para su funcionamiento necesita de un vacío previo inferior a 40 mTorr, que en este caso es suministrado por la bomba mecánica, cuya entrada está conectada a la salida de la bomba difusora [García Castañer B. (1966)].

La presión es medida por un manómetro de termocupla cuya apreciación es de 1mTorr.

Electroimán: Un electroimán es un tipo de imán en el que el campo magnético se produce mediante el flujo de una corriente eléctrica, desapareciendo en cuanto cesa dicha corriente. Nuestro electroimán es de la marca GMW modelo 5403, cuya fotografía puede apreciarse en la figura 3.9. Este electroimán es un dipolo magnético cuya distancia entre polos es variable.



Fig. 3.9 Electroimán GMW modelo 5403

El equipo tiene la posibilidad de invertir el campo entre los polos mediante un conmutador (switch) de corriente marca GMW modelo 5970-80. El campo magnético se consigue mediante una corriente continua que es provista por una fuente de tensión estable modelo P62B-3066A. Mediante esta fuente de tensión se consiguen campos entre 0 y 1T. El conmutador posee una interfase analógica GPIB para control a través de una PC. En la figura 3.10 se pueden observar los accesorios mencionados [Bidroux G. (2003)].



Fig. 3.10 Conmutador de inversión de corriente marca GMW modelo y 5970-80 y fuente de tensión estable modelo P62B-3066A

3.3.2 Medición de propiedades eléctricas

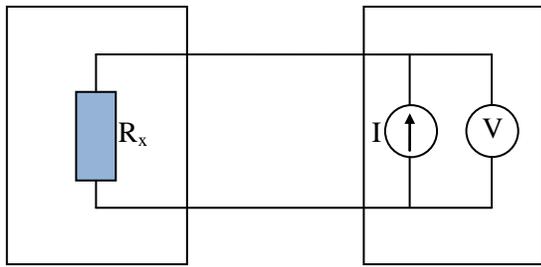
Las mediciones de propiedades eléctricas se realizan básicamente midiendo la resistencia de la muestra a estudiar en función de distintas excitaciones: temperatura, campo eléctrico, campo magnético y radiación electromagnética. Esto se lleva a cabo aplicando una tensión o corriente sobre el sistema a medir y midiendo luego la corriente o tensión resultante con un amperímetro o un voltímetro [Villafuerte M. (2005)]. La fuente y el medidor se conectan a la resistencia usando una conexión de dos a cuatro alambres. Se pueden usar tres configuraciones posibles para la medición:

1. *Método de 2 cables, Medición de Voltaje y Alimentación de Corriente (SIMV¹²)*: en este método (ver figura 3.11a) se aplica una corriente sobre la resistencia y se mide la caída de tensión con un voltímetro. La resistencia se calcula como: $R=V/I$.
2. *Método de 4 Cables, Medición de Voltaje y Alimentación de Corriente*: en el método de cuatro cables o cuatro puntas (ver figura 3.11b) la corriente es forzada a través de la resistencia usando un par de alambres. Se conoce este esquema de conexión como conexión Kelvin, y se usa para minimizar los efectos de la resistencia de los cables principalmente en las aplicaciones de mediciones de bajas resistencias.
3. *Método de 2 Cables, Medición de Corriente y Alimentación de Voltaje (SVMI¹³)*: En el método SVMI (ver figura 3.11c y 3.11d) se aplica un voltaje sobre la muestra a medir y se mide la corriente resultante con un amperímetro.

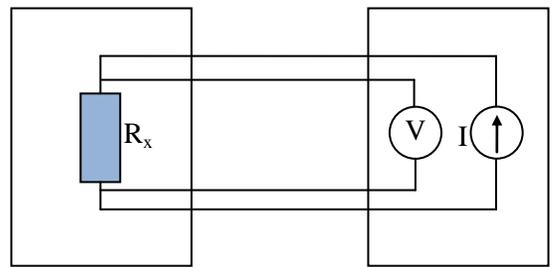
El método más adecuado para medir resistencias en una determinada aplicación dependerá del valor de la resistencia a medir. En la figura 3.12 se muestra el método de medición recomendado basado en el valor esperado de resistencia y otros parámetros

¹² Del Inglés “Source Current, Measurement Voltage”

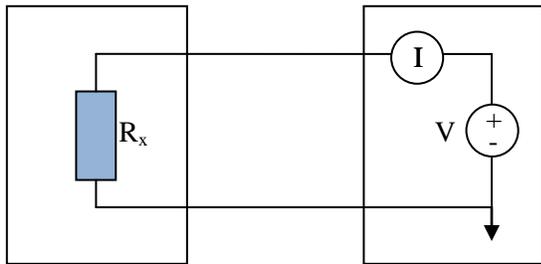
¹³ Del Inglés “Source Voltage, Measurement Current”



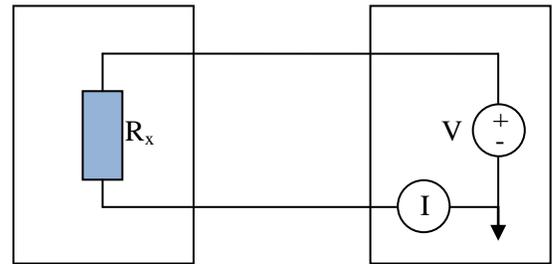
a



b



c



d

Fig. 3.11 a) Método de 2 Cables, Medición de Voltaje y Alimentación de Corriente (SIMV). b) Método de 4 Cables, Medición de Voltaje y Alimentación de Corriente. c) Método de dos Cables, Medición de Corriente y Alimentación de Voltaje (SVMI) con muestra a tierra. d) Ídem con muestra flotada

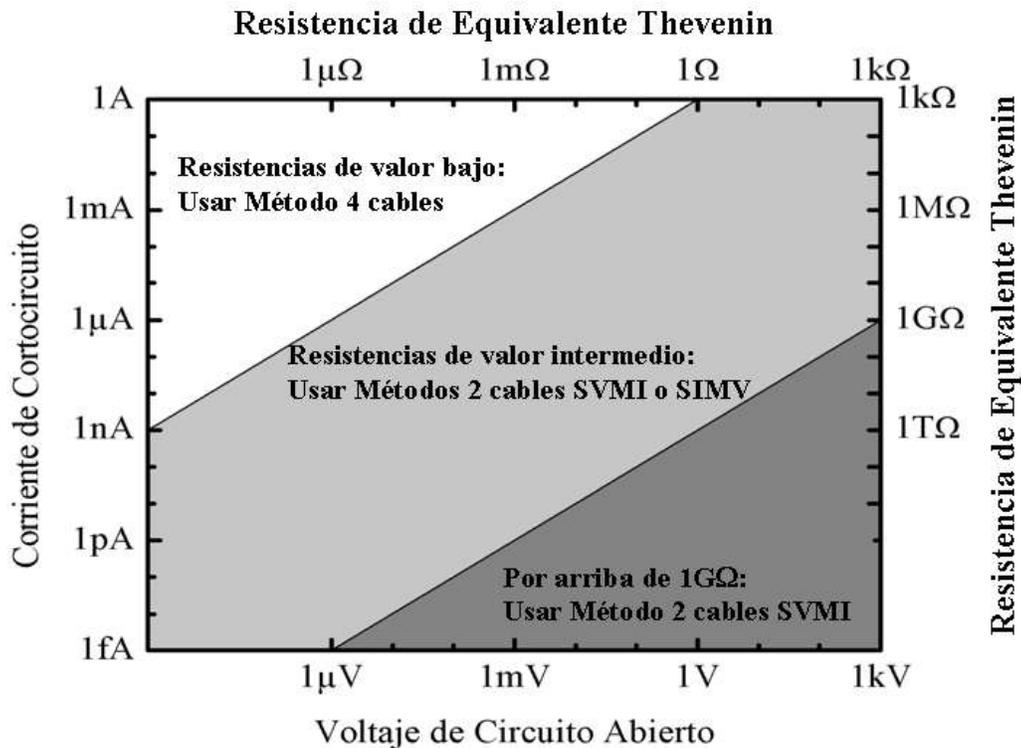


Fig. 3.12 Elección del mejor método para medir resistencias

3.3.2.1 Errores debido al conexionado

Se debe tener cuidado especial para hacer las conexiones apropiadas de la resistencia a medir para evitar introducir fuentes de error en el sistema de medición [Villafuerte M. (2005)].

Resistencia de los cables: la resistencia de los cables de conexión puede sumarse a la resistencia incógnita y afectar la precisión de la medición. Se puede tratar de evitar este problema usando la conexión de cuatro puntas y manteniendo los cables tan cortos como sea posible.

Resistencia de aislamiento: al realizar mediciones en resistencias de alto valor; cualquier otra resistencia en paralelo con la muestra puede reducir ficticiamente su valor. Estos efectos pueden minimizarse asegurándose que todas las resistencias de aislamiento en el camino de la señal sean lo más altas posibles. Si se usa el método SIMV, el voltímetro debe tener una alta resistencia de entrada. En caso de muy altas resistencias de ensayo, corresponde usar el método SVMI a fin de evitar la carga del voltímetro.

*Potenciales termoeléctricos*¹⁴: cuando se miden resistencias bajas, la caída de voltaje sobre éstas es generalmente muy pequeño y los potenciales termoeléctricos pueden generar errores importantes. Estos errores pueden ser minimizados pulsando la corriente de muestreo (encendiendo y apagando) o alternando su polaridad. Este potencial puede ser cancelado ya que la magnitud del potencial del poder termoeléctrico no cambia, mientras que la caída de tensión es proporcional a la corriente.

Corrientes espúreas: cuando se miden valores altos de resistencia usando el método SVMI, los efectos de resistencia y corriente de pérdidas pueden ser reducidos o eliminados al hacer dos mediciones separadas: una con el voltaje apagado y la otra con el voltaje encendido. La primera corriente medida se resta de la segunda y se obtiene la corriente real a través de la muestra. Otro método consiste en realizar también dos mediciones: una sin la muestra en el circuito y la segunda con la muestra conectada normalmente. La primera corriente medida es la corriente de pérdida de base, que debería ser restada de la corriente medida en la muestra, antes de calcular la resistencia a partir de los valores de tensión y corriente.

3.3.2.2 Medición de resistencia eléctrica en función de temperatura

Para realizar la medición de resistencia eléctrica se utilizó el circuito que se muestra en la figura 3.13.

¹⁴ Efecto Seebeck: cuando hay uniones de distintos materiales a distintas temperaturas se generan fuerzas electromotrices (fems) termoeléctricas

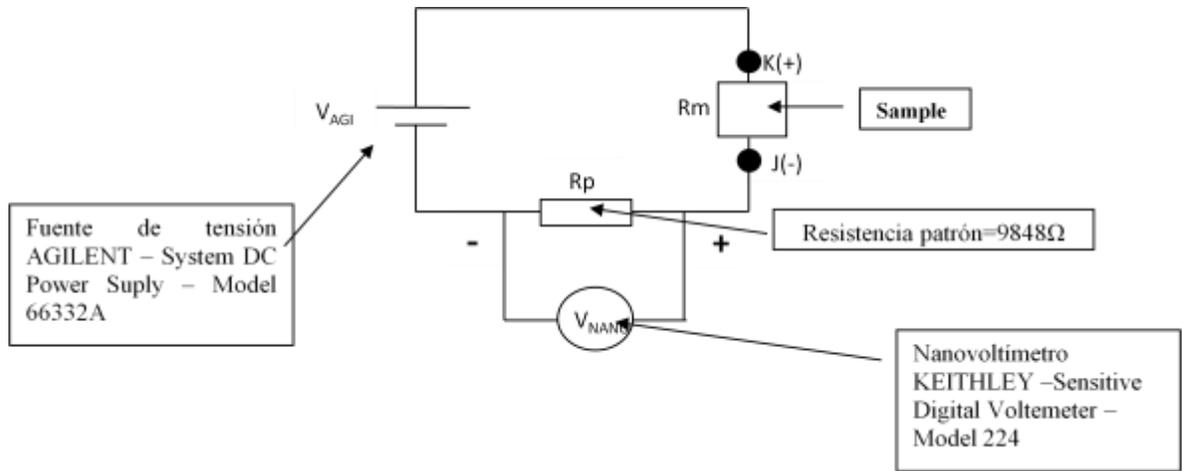


Fig. 3.13 Circuito utilizado para la medición de resistencia eléctrica

Se eligió este circuito guiados por la gráfica de la figura 3.11d ya que los valores de resistencia de nuestras muestras se encuentran en ese rango. En este circuito la resistencia a medir, denotada por R_m , se dispone en serie con una resistencia de valor conocido, 9848Ω denotada por R_p . De esta forma la corriente que circula por la muestra es también conocida (V_{NANO}/R_p), donde V_{NANO} es la caída de tensión en la resistencia R_p , la cual es medida con un nanovoltímetro Keithley modelo 182, colocado en paralelo con R_p . La tensión constante aplicada sobre el circuito, V_{AGI} , es impuesta por una fuente de tensión regulable marca AGILENT modelo 66332A. De esta manera, la resistencia está dada por la siguiente ecuación:

$$R_m = \frac{V_{AGI} - V_{NANO}}{V_{NANO} / R_p} \quad (3.1)$$

Los valores de tensión y temperatura tomados por el nanovoltímetro y los sensores de temperatura respectivamente, son almacenados por un programa de adquisición de datos.

3.3.2.2 Medición de corriente eléctrica en función de tensión eléctrica aplicada (Curva I-V)

Para la medición de la corriente en función de tensión eléctrica aplicada, se utiliza el circuito de la figura 3.13. El ciclo de medición se realiza de la siguiente manera: medir la corriente eléctrica para cada valor de tensión aplicada, donde la tensión varía de 0 volts a un voltaje máximo aplicado, V_{max} . Desde V_{max} se disminuye la tensión hasta $-V_{max}$, y finalmente, desde ese valor, se sube la tensión hasta 0 Volts nuevamente.

Para que la fuente de tensión varíe según el ciclo mencionado en forma automática se cuenta con un programa en lenguaje Pascal que además de ordenar a la fuente de tensión que efectúe el ciclo mencionado, también registra los valores medidos (corriente y tensión eléctrica). La corriente que circula por la muestra se mide utilizando el mismo circuito de la sección anterior.

3.3.3 Magnetorresistencia

La magnetorresistencia es una propiedad que tienen ciertos materiales de variar su resistencia eléctrica cuando son sometidas a un campo magnético. Las propiedades magnéticas de un cuerpo en estado sólido están determinadas por la orientación y la fuerza de imanes elementales en el material. Dependiendo de la orientación de estos momentos magnéticos en el material, un electrón en movimiento puede ser más o menos dispersado influenciando el camino libre medio de una partícula y de ese modo la resistencia del material [Schadewitz A. (2010)].

La magnetorresistencia se estima mediante la siguiente ecuación:

$$MR = \frac{R(B) - R(B=0)}{R(B=0)} \quad (3.2)$$

en donde $R(B)$ es la resistencia medida con campo magnético aplicado y $R(B=0)$ es la resistencia antes de aplicar el campo.

3.3.4 Resistencia en función de la temperatura

La conductividad eléctrica en materiales policristalinos puede ocurrir a través de una variedad de mecanismos. Los defectos intrínsecos en el ZnO se ponen en evidencia por su actividad eléctrica a través de los siguientes fenómenos: conducción a través de impurezas a bajas temperaturas y conducción por bandas cerca o por arriba de la temperatura ambiente. Según Mott y Davis [Mott N. F. et al (1971)], al incrementarse la concentración de impurezas donoras, se traslapan las funciones de onda de los electrones (debido a los defectos), resultando en un ensanchamiento de los niveles donores y eventualmente en la formación de una banda de impurezas que se denotan ‘ ϵ_3 ’. También las fluctuaciones en el potencial electrostático debido a la localización al azar de los donores contribuyen a la extensión de los niveles de energía en esta banda. Además, la energía requerida para que un electrón se mueva desde un donador a otro que ya tiene un electrón, tiende a ser mayor que el ancho de la banda de impureza resultando en la formación de una segunda banda que ellos denotan ‘ ϵ_2 ’. En este modelo, la conductividad se expresa como una combinación de tres funciones exponenciales:

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{\epsilon_1}{k_B T}\right) + \sigma_2 \exp\left(-\frac{\epsilon_2}{k_B T}\right) + \sigma_3 \exp\left(-\frac{\epsilon_3}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

con $\epsilon_1 > \epsilon_2 > \epsilon_3$ y $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$. La energía de activación ϵ_1 es la energía requerida para promover un electrón hacia la banda de conducción, la energía de activación ϵ_2 es la energía requerida para promover un electrón hacia la banda de impureza ‘ ϵ_2 ’, y ϵ_3 la energía de activación para conducción por saltos dentro de la banda de impurezas ‘ ϵ_3 ’. La energía de activación ϵ_3 es por lo general un orden de magnitud menor para liberar un electrón de un donador (o un hueco en un aceptor) [Heluani S.P. et al 2006].

3.3.5 Modelos de conducción

En general el comportamiento expresado por la ecuación 3.3 se cumple para semiconductores dopados. A medida que decrece la temperatura, los electrones de conducción sufren un eventual “congelamiento” que conduce a una situación en la cual la

principal contribución a la conductividad eléctrica proviene de los electrones “saltando” directamente entre los niveles o estados de energía asociados a las impurezas o defectos sin pasar hacia la banda de conducción. En el régimen de conducción por salto, la energía ϵ_3 en la ecuación 3.3 es la energía de activación para el salto (activate hopping) entre niveles de defectos, en este régimen la distancia entre saltos es prácticamente independiente de la temperatura. A temperaturas muy bajas la energía de activación disminuye al bajar T y la distancia típica de salto aumenta, a este régimen se le llama régimen de saltos de rango variable (VRH, variable range hopping). El mecanismo de conducción por saltos se corresponde con muy baja movilidad de los portadores de carga [Shklovskii and Efros (1984)].

Han sido desarrollados modelos que describen esta forma de transporte eléctrico. Los más conocidos son los de Mott y de Efros, ente otros. A continuación se describirán brevemente los modelos de conducción por salto utilizados en este capítulo.

El mecanismo de conducción VRH se puede resumir de la siguiente manera. Un electrón a saltar siempre tratará de encontrar la menor energía de activación ΔE y la distancia de salto más corta. Sin embargo, no es usual que estas dos condiciones se cumplan al mismo tiempo. Es por ello que habrá una distancia de salto óptima R, que maximice la probabilidad de salto. En condiciones de cortocircuito, la probabilidad es

$$p = \exp\left(-\frac{2R}{a} - \frac{W}{k_B T}\right) \quad (3.4)$$

en donde a es la longitud de localización, k_B es la constante de Boltzman y W es la energía de activación. Tomando $W \sim 1/N(E_F)R^3$ (en donde $N(E_F)$ es la densidad de estados) y considerando a g_0 como constante en el nivel de Fermi, Mott [Mott N.F. et al (1979)] derivó la dependencia de la conductividad con la temperatura en el fenómeno VRH se puede expresar como

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (3.5)$$

en donde $T_0 = \frac{\beta\alpha^3}{k_B N(E_F)}$, donde α es la longitud de localización de estados cerca del nivel de Fermi, $N(E_F)$ es la densidad de estados en el nivel de Fermi y β es 1,5 dado por Mott [N.F. Mott et al (1979)]. La distancia entre saltos, en el fenómeno de VRH, se puede calcular empleando la siguiente expresión:

$$R = \left(\frac{1}{\alpha}\right) \left(\frac{9}{8\pi\beta}\right)^{1/4} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (3.6)$$

con $\frac{1}{\alpha} = 0,53 \cdot e \cdot \frac{m_e}{m_{ef}} \cdot 10^{-8} \text{cm}$, siendo $m_{ef} = 1,8 m_e$ y $e = 8,7$ es la constante dieléctrica del ZnO [Comedi D. et al (2007)].

Según el modelo de Mott, minimizando la longitud de salto con respecto a la energía se obtiene una expresión para la energía de salto entre niveles de energía consecutivos cerca del nivel de Fermi

$$\Delta W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (3.7)$$

Además la densidad de estados en el nivel de Fermi está dada por la siguiente expresión

$$N(E_F) = \frac{\beta\alpha^3}{k_B T_0} \quad (3.8)$$

con $k_B=8,617.10^{-5}$ eV/K igual a la constante de Boltzman.

Se puede generalizar la ley de Mott, ecuación (3.5) para el caso de dimensión espacial arbitraria d . De este modo la ecuación (3.5) quedaría de la forma:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/d} \quad (3.9)$$

El parámetro d depende de la dimensionalidad del sistema: $d = 2$ para sistema unidimensional (1D), $d = 3$ para 2D y $d = 4$ para sistemas 3D. Según Mott la distancia entre saltos depende de la temperatura, ecuación (3.6), y podría ser mucho mayor que la longitud de localización a bajas temperaturas. Si se analizan muestras nanométricas como, por ejemplo, un nanohilo no se puede enunciar que la longitud de salto sea mayor que el diámetro del nanohilo. En otras palabras, no se podrían ajustar curvas R-T empleando la ecuación (3.5) para muestras 1D ($d = 2$) a bajas temperaturas. Efros-Shklovskii, propuso que la existencia de un gap de Coulomb en la densidad de estados cerca de la energía de Fermi resulta en un valor de d igual a 2, con lo cual sería independiente de la dimensionalidad del sistema. En este caso el modelo de transporte se denomina “Variable Range Hopping” de Efros-Shklovskii.

3.4 Caracterización óptica

La fotoluminiscencia (PL¹⁵) proporciona una forma simple, no destructiva y sensible para caracterizar las propiedades ópticas de nanoestructuras de ZnO.

3.4.1 Fotoluminiscencia

La espectroscopia de PL surgió como una herramienta importante para el estudio de propiedades ópticas y electrónicas de materiales de estado sólido apropiados para aplicaciones en optoelectrónica.

¹⁵ Por su siglas en inglés “Photoluminescence”

Veamos un ejemplo de este proceso en un semiconductor. Si una partícula de luz (fotón) posee una energía mayor al gap de banda, ésta puede ser absorbida y de esta forma permitir que un electrón alcance la banda de conducción desde la banda de valencia atravesando la energía del gap de banda, ver figura 3.14. En este proceso de fotoexcitación, generalmente el electrón tiene un exceso de energía que pierde antes de caer en el nivel de energía más bajo correspondiente a la banda de conducción. En este punto el electrón vuelve a hacer una desexcitación para caer en la banda de valencia. De esta última manera, la energía que pierde se convierte en un fotón luminiscente el cual es emitido desde el material. De esta forma, la medida del fotón emitido es una medida directa de la energía del gap de banda, E_g . El proceso de excitación del fotón seguido por la emisión se denomina *fotoluminiscencia* [Heiman D. (2004)].

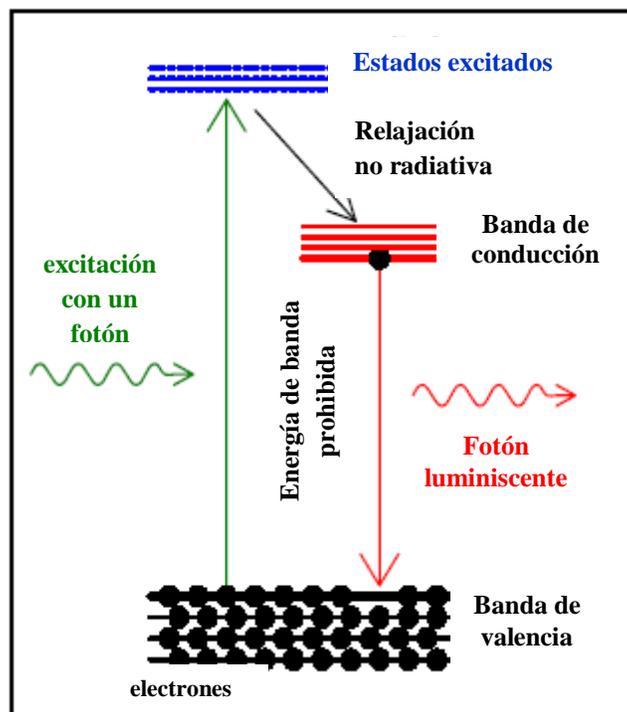


Fig. 3.14 Ejemplo de un proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor

La intensidad y el contenido del espectro fotoluminiscente emitido, es una medida directa de varias propiedades importantes de los materiales:

Gap de banda. Esto permite cuantificar la composición elemental de compuestos semiconductores y es de vital importancia para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

Detección de niveles de impurezas y defectos. El espectro de fotoluminiscencia en muestras a bajas temperaturas a menudo revela picos asociados con impurezas contenidas dentro del material. La alta sensibilidad de esta técnica provee la potencialidad para identificar concentraciones de impurezas extremadamente pequeñas que han sido introducidas en forma intencional o no y que pueden afectar la calidad y el funcionamiento del material o de un dispositivo.

Mecanismos de recombinación. La cantidad de fotoluminiscencia emitida desde un material es directamente proporcional a la cantidad relativa de tasas de recombinación radiativas y no-radiativas. Las tasas no radiativas típicamente están asociadas con impurezas; de esta forma esta técnica permite monitorear cuantitativamente los cambios en la calidad del material como función de las condiciones de crecimiento y procesamiento.

Se emplea un láser para fotoexcitar a los electrones del material en estudio, luego la luminiscencia es analizada con un espectrómetro. Se usa un espectrómetro para la medición de la intensidad de la luz como función de la longitud de onda. Usualmente los espectrómetros contienen una rejilla de difracción (o prisma) para dispersar la luz en diferentes longitudes de onda en diferentes posiciones.

3.4.2 Fotoconductividad

La fotoconductividad es el incremento de conductividad eléctrica de un cristal causado por la radiación incidente en el mismo. El efecto directo de la iluminación consiste en incrementar el número de portadores de cargas móviles en el cristal. Si la energía del fotón incidente es superior a la diferencia de energía existente entre el punto más alto de la banda de conducción vacía y el punto más alto de la banda de conducción llena, cada fotón absorbido en el cristal posee una alta probabilidad de producir un par electrón-hueco, lo que equivale a que el fotón es absorbido ionizando un electrón originalmente en la banda de

valencia. En estas circunstancias, tanto el hueco que aparece en la banda de valencia como el electrón de la banda de conducción pueden contribuir a la conductividad.

Finalmente, el hueco y el electrón se recombinarán, pero es posible que las historias previas de ambos sean distintas, según que permanezcan más o menos tiempo en las impurezas e imperfecciones del cristal. A causa de la posible influencia de estos estados previos, los huecos y los electrones no contribuyen del mismo modo a la fotoconductividad en una especie determinada, y su importancia es esencial en la determinación del carácter fotoconductor del cristal [Kittel C. (1965)].

3.5 Espectroscopia de Absorción de Rayos X (XAS¹⁶)

Las fuentes de radiación de Sincrotrón de alta intensidad han permitido un gran avance en métodos de espectroscopia de absorción de Rayos X para determinar la estructura atómica y electrónica de centros de absorción no solamente en ciencia de materiales sino también en sistemas con orden de corto alcance, amorfos, cuasicristales, membranas, soluciones etc. Las principales ventajas de XAS son (i) selectividad en el tipo de elemento químico (en algunos casos, también en la localización de un elemento en un material), lo cual permite adquirir información sobre funciones de distribución multiatómicas para las cercanías locales de cada elemento de un material bajo investigación; (ii) sensibilidad a las densidades de estados de vacancias cerca del nivel de Fermi; (iii) alta sensibilidad de densidad (10-100 partículas por mol) y tiempos cortos (desde milisegundos a decenas de minutos) en la detección de espectros experimentales al emplear la radiación de sincrotrón; y (iv) se requiere un pequeño volumen de muestra (en general 30 mg/cm² es suficiente) [Aksenov V. L. et al (2001)].

Debido a estas ventajas el empleo de XAS resulta especialmente útil para el estudio de materiales multicomponentes.

La cantidad física básica que se mide en XAS es el coeficiente la absorción de rayos X $\mu(E)$, que describe cómo se absorbe la radiación X incidente como una función de su energía, E. Estos se producen cuando el fotón de rayos X tiene la energía suficiente para

¹⁶ Por sus siglas en Inglés “X-Ray Absortion Spectroscopy”

liberar los electrones. Cuando los rayos que son absorbidos se encuentran próximos a las energías de enlace del electrón, se pueden observar características conocidas como *absorción de borde*.

También los espectros muestran una “estructura fina” - variaciones dependientes de la energía en la $\mu(E)$ - en las proximidades de los bordes de absorción de rayos X. Es la estructura oscilante la cual se extiende más allá del borde de absorción. Para una conveniente interpretación, suele separarse en dos regiones: (i) estructura de absorción de rayos X cercanos al borde (XANES¹⁷) (ii) espectroscopia de absorción de rayos X de estructura fina (EXAFS¹⁸).

El espectro XANES es muy sensible al estado de oxidación normal y a la coordinación química (coordinación octaedral, tetraedral, etc) de un átomo que absorbe la radiación. EXAFS se emplea para determinar las distancias, número de coordinación y especies de los vecinos del átomo que absorbe la radiación [Newville M. (2004)].

En esta tesis se han utilizados algunos de los resultados EXAFS y XANES medidos en el laboratorio Nacional de Luz Síncrotron por la Dra. Claudia Torres de la Universidad de La Plata en un trabajo en colaboración.

¹⁷ Por sus siglas en Inglés “X-Ray Absorption near-Edge Structure”

¹⁸ Por sus siglas en Inglés “Extended X-Ray Absorption Fine Structure”

4 CONTACTOS ELÉCTRICOS

En este capítulo se describen las técnicas empleadas en esta tesis para hacer contactos eléctricos: soldadura en frío, bombardeo catódico (sputtering) y litografía por haz de electrones. La información sobre las características de las juntas metal-semiconductor es necesaria para la correcta evaluación de los resultados en mediciones eléctricas.

4.1 Generalidades

Un contacto eléctrico se define como la interfase entre las partes portadoras de corriente de un dispositivo eléctrico/electrónico que aseguran la continuidad del circuito eléctrico y de la unidad conteniendo la interfase.

Los contactos eléctricos proporcionan conexión eléctrica y a menudo permiten la realización de otras funciones. El propósito principal de una conexión eléctrica es permitir el pasaje ininterrumpido de corriente eléctrica a través de la interfase del contacto. Los procesos que ocurren en la zona del contacto son complejos, y aunque la naturaleza de estos procesos puede diferir, todos ellos están gobernados por los mismos fenómenos fundamentales. Los más importantes son la degradación de la interface del contacto y los cambios asociados en la resistencia del contacto, la resistencia de carga y la temperatura [Braunovic M. et al (2006)].

Los contactos eléctricos se pueden clasificar acorde a su naturaleza, geometría de superficie, diseño y características tecnológicas, corriente de carga, aplicaciones y por otros significados. En general, los contactos eléctricos se dividen en dos categorías básicas: *fijos* y *móviles*.

En el caso de *contactos fijos*, los miembros del contacto se conectan rígida o elásticamente a la unidad fija del dispositivo para proporcionar la junta permanente. Los contactos fijos se dividen en *no-separables* o *todo-metálico* (soldado, estañosoldado) y en *sujetados* (atornillado, roscado y envuelto o enrollado). Las juntas no-separables tienen una gran firmeza mecánica y proveen un contacto eléctrico estable con una baja resistencia

de transición*. Estos contactos se hacen por soldadura, recubrimiento, deposición, aleación por chispa electrónica y métodos de junta mecánica [Braunovic M. et al (2006)].

En cuanto a los contactos sujetos, éstos se hacen mediante la junta mecánica de conductores directamente con pernos o tornillos o usando partes intermedias, específicamente, sujetadores. Estos contactos pueden ser ensamblados o desensamblados sin dañar la integridad de la junta.

La naturaleza de los contactos todo-metálico y sujetos es diferente: en el primero no hay interface física entre los conductores y en el segundo la interface de los contactos está controlado por la presión de contacto y por la habilidad del material de soportar deformación plástica [Braunovic M. et al (2006)].

En los *contactos móviles*, al menos un miembro del contacto se encuentra rígida o elásticamente conectado a la unidad móvil del dispositivo. No profundizaremos más en este tipo de contacto ya que en esta tesis se han empleado contactos fijos.

Por otra parte, la resistencia de contacto es la característica más importante y universal de todos los contactos eléctricos y siempre debe tomarse en cuenta como una parte integral de la resistencia total del circuito de un dispositivo. Por lo tanto, aunque sea significativamente menor comparada con la resistencia total del circuito, los cambios en la resistencia de contacto pueden causar mal funcionamiento en un dispositivo o introducir derivas en una medición. Esto debido a que la resistencia de contacto puede variar con los cambios en del área de contacto real, con las variaciones en la presión de contacto y con otros factores [Braunovic M. et al (2006)].

***Resistencia de transición**

Cuando dos conductores eléctricos son conectados, la junta presenta una resistencia eléctrica en el punto de transición entre los dos conductores. Esta resistencia depende del tamaño del contacto y del estado de la superficie. Las medidas microscópicas demuestran que casi nunca la superficie de contacto es plana, entonces el contacto sólo tiene lugar en los puntos más altos, figura 4.1.

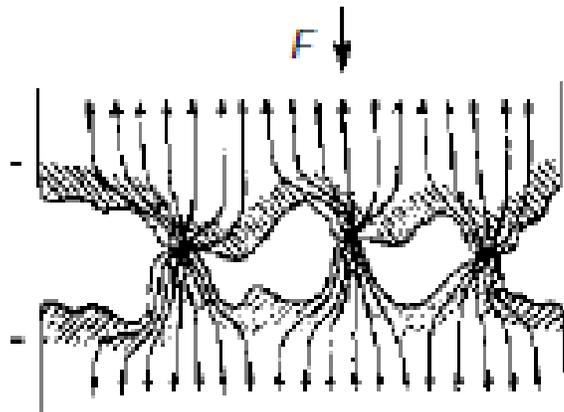


Figura 4.1. Esquema de los picos de contacto

El valor de la resistencia está determinada por la resistencia específica que es la superficie a través de la cual el flujo de corriente fluye por los picos de contacto [WBT company]. Estas superficies o “spots”, que son pequeñas soldaduras frías, proveen lo únicos caminos de conducción para la transferencia de la corriente eléctrica, figura 4.2 [Braunovic M. et al (2006)].

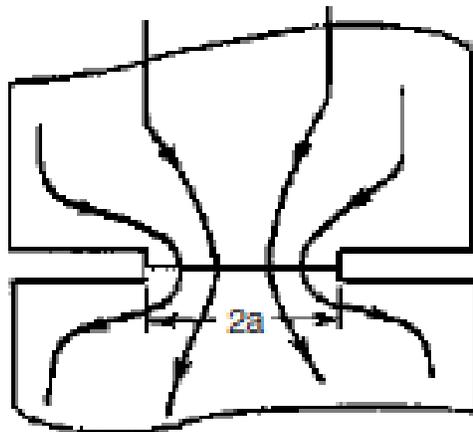


Figura4. 2. Esquema del área real de contacto, siendo $2a$ el diámetro del “spot”

Los conductores deben estar firmemente presionados para que la distancia entre los picos y la altura de éstos sean los menores posibles de forma tal de tener el área de contacto lo más grande posible.

4.2 Metales utilizados en juntas. Propiedades

Un sólido conductor es un material de alta conductividad. La conductividad eléctrica de los conductores metálicos se encuentra en el orden de $10^6 - 10^8 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ a temperatura ambiente y puede ser tan alta como $10^{11} - 10^{12} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ alrededor de 0K. Los conductores sólido metálicos generalmente se clasifican en dos grupos acorde a sus aplicaciones:

- Metales térmicamente puros, siendo los más comúnmente usados el Cu y el Al.
- Aleaciones empleadas como conductores con propiedades particulares tales como resistencia al desgaste y baja fricción siendo los materiales más usados el bronce y algunas aleaciones de aluminio.

Aplicaciones prácticas de conductores sólidos metálicos requieren un conocimiento detallado de varias propiedades de los materiales conductores tales como características eléctricas, térmicas, químicas y mecánicas. Esto es debido a que en servicio los conductores metálicos están sujetos a diferentes esfuerzos mecánicos y térmicos. En las tablas 4.1 y 4.2 se presentan características física-mecánica y eléctricas de los materiales más usados para fabricar contactos [Braunovic M. et al (2006)].

Se describirán brevemente las características y propiedades de los metales empleados en esta tesis para hacer contactos eléctricos y para el transporte de la corriente.

| Material | Densidad (g/cm ³) | ρ (10 ⁻⁸ Ω m) | λ (W/(m°C)) | H _B | α (°C ⁻¹) | E (10 ⁵ Mpa) |
|-----------------|----------------------------------|---|------------------------|----------------|---------------------------------|----------------------------|
| Platino | 21.4 | 11.7 | 70 | 40 | 0.0038 | 1.54 |
| Oro | 19.3 | 2.3 | 310 | 20 | 0.004 | 0.84 |
| Indio | 22.4 | 5.5 | 60 | 170 | 0.0039 | 5.3 |
| Paladio | 12.0 | 10.8 | 70 | 32 | 0.0033 | 1.2 |
| Plata | 10.5 | 1.65 | 418 | 25 | 0.004 | 0.75 |
| Tungsteno | 19.3 | 5.5 | 190 | 350 | 0.005 | 3.5 |
| Cobre | 8.9 | 1.75 | 380 | 35 | 0.004 | 1.2 |
| Grafito | 1.8 | 700 | 160 | 35 | 0.0013 | 0.03 |
| Aluminio | 2.7 | 2.9 | 210 | 27 | 0.004 | 0.72 |
| Galio | 5.9 | 53.4 | 33 | — | 0.00396 | — |
| Cadmio | 8.6 | 7.5 | 90 | 16 | 0.004 | 0.6 |
| Cobalto | 7.87 | 9.7 | 69 | 125 | 0.0066 | 2.1 |
| Molibdeno | 10.0 | 5.8 | 140 | 250 | 0.0045 | 3.5 |
| Niquel | 8.8 | 8 | 70 | 70 | 0.005 | 2.1 |
| Estaño | 7.3 | 12 | 64 | 4 | 0.0045 | 0.4 |
| Plomo | 11.3 | 21 | 35 | 4 | 0.004 | 0.16 |
| Cinc | 7.1 | 6.1 | 110 | 33 | 0.0037 | 0.84 |
| Rodio | 12.4 | 4.5 | 88 | 55 | 0.0043 | 3.0 |
| Renio | 21.0 | 9.71 | 75 | 250 | 0.007 | 4.7 |
| Hierro | 7.8 | 10 | 60 | 67 | 0.0065 | 2.0 |
| Manganeso | 7.46 | 164 | — | — | — | — |
| Cromo | 7.0 | 20 | 67 | 90 | 0.002 | 9.0 |
| Mercurio | 13.55 | 94 | 9 | — | 0.0092 | — |
| Tantalio | 16.6 | 14 | 545 | 40 | 0.003 | 1.9 |
| Rutenio | 11.56 | 7.16 | — | 193 | 0.0046 | 4.2 |
| Osmio | 22.5 | 9.66 | — | — | 0.0042 | 5.6 |
| Indio | 7.3 | 8.2 | 24 | 1 | 0.0049 | — |
| Hafnio | 1.3 | 44 | — | — | — | — |
| Oxido de Cadmio | 0.69 | 600 | — | — | — | — |

Tabla 4.1. Metales empleados para contactos eléctricos y sus características.

ρ : resistividad eléctrica específica (a 20°C); λ : conductividad térmica; H_B: dureza Brinell; α : coeficiente resistivo de temperatura; E: módulo elástico.

| Material | Temperatura (°C) | |
|-----------------|------------------|--------|
| | Ablandamiento | Fusión |
| Platino | 540 | 1,773 |
| Oro | 100 | 1,063 |
| Indio | — | 2,450 |
| Paladio | — | 1,554 |
| Plata | 180 | 960 |
| Tungsteno | 1000 | 3,390 |
| Cobre | 190 | 1,083 |
| Grafito | — | 3,650 |
| Aluminio | 150 | 657 |
| Galio | — | 29.75 |
| Cadmio | — | 321 |
| Cobalto | — | 1,495 |
| Molibdeno | 900 | 2,620 |
| Niquel | 520 | 1,452 |
| Estaño | 100 | 232 |
| Plomo | 200 | 327 |
| Cinc | 170 | 419 |
| Rodio | 1,966 | 1,966 |
| Renio | 1,400 | 3,170 |
| Hierro | 500 | 1,540 |
| Manganeso | — | 1,245 |
| Cromo | — | 1,615 |
| Mercurio | — | -38.7 |
| Tantalio | 800 | 2,996 |
| Rutenio | — | 2,500 |
| Osmio | — | 2,700 |
| Indio | — | 156 |
| Hafnio | — | 2,222 |
| Oxido de Cadmio | — | — |

Tabla 4.2. Metales empleados para contactos eléctricos con sus temperaturas de ablandamiento y de fusión

4.2.1 Cobre

El cobre es un metal blando, maleable y dúctil con una alta conductividad, una excelente soldabilidad y aptitud para estañosoldar.

4.2.2 Aluminio

El aluminio es un metal dúctil con una relativamente alta conductividad eléctrica y térmica. Es más blando que el cobre y posee una baja resistencia mecánica; esto último impide que sea estirado para hacer alambres delgados. La resistencia mecánica y la resistividad del aluminio dependen de su pureza y de la temperatura de enfriamiento de trabajo.

Para la misma resistencia y longitud, un conductor de aluminio debería tener una sección transversal 60% más grande que el equivalente en un conductor de cobre. La capacidad de transporte de corriente del aluminio es del 80% comparado con el cobre.

4.2.3 Plata

Este es el material más ampliamente empleado para hacer contactos operando con corrientes entre 1 a 600 A. Posee las más altas conductividades eléctrica y térmica de todos los metales. Es ampliamente usado como material para recubrimientos de partes de contactos de conectores. La mejor prestación de la plata son sus bajos puntos de fusión y ebullición, baja resistencia mecánica y la posibilidad de ser empleado para soldaduras.

4.2.4 Platino

El platino posee una excelente resistencia a la oxidación y a la corrosión y al empañamiento. Por esta razón los contactos de platino proveen una alta y estable resistencia de transición. La presión de contacto es baja y la confiabilidad es el parámetro más importante.

4.2.5 Oro

El oro es el metal noble más maleable. Tiene una excelente resistencia a la oxidación pero es muy blando y susceptible a desgastes mecánicos. Es muy usado en telecomunicaciones y en dispositivos de transmisión de datos en donde las corrientes

de operación no superan los 0,5 A. El oro puro se emplea para operar con contactos de precisión con baja carga y bajos voltajes [Braunovic M. et al (2006)].

4.3 Propiedades de las juntas

4.3.1 Generalidades

El nivel de Fermi es de particular importancia al estudiar el problema de dos sólidos en contacto. Cuando dos sólidos o más se ponen en contacto y el sistema así formado se halla en equilibrio térmico, el nivel de Fermi en uno de los sólidos debe coincidir exactamente con la del otro en la junta. En un diagrama de niveles de energía para el sistema completo, todos los niveles de Fermi deben estar alineados (a la misma altura). Supongamos que el sólido A se pone en contacto con el sólido B cuyo nivel de Fermi E_f está por debajo del de A. Al ponerse en contacto los dos cuerpos, los electrones de A que están frente a niveles vacíos de B, pasan a este cuerpo, con lo que aumenta la energía de todos los niveles de B, incluso E_f , y disminuye la de los niveles de A. En la superficie de contacto, se forma una capa de cargas negativas (electrones en exceso) en el cuerpo B y una capa de cargas positivas (defecto de electrones) en el cuerpo A. Esta doble capa da lugar a la formación de un escalón en el potencial electrostático al pasar del sólido B al sólido A. Hay por lo tanto una diferencia de potencial entre los dos cuerpos, la que se conoce con el nombre de *potencial de contacto*. Si en lugar de estar en equilibrio, los dos cuerpos están en contacto a una fuente de tensión, los niveles de Fermi dejan de estar alineados. La diferencia entre los niveles de Fermi es entonces igual a la carga del electrón multiplicada por la diferencia de potencial aplicada en la zona de contacto [Ankrum P. D. (1974)].

4.3.2 Contactos metal-semiconductor

Hay dos tipos generales de contacto: los contactos rectificantes y los contactos no rectificantes u óhmicos. Finalmente, hay dos tipos de contactos rectificantes: los de semiconductor tipo n y los de semiconductor tipo p [Ankrum P. D. (1974)]. En este capítulo sólo se describirán los contactos rectificantes tipo n ya que con un análisis similar puede describirse el caso para contactos rectificantes tipo p .

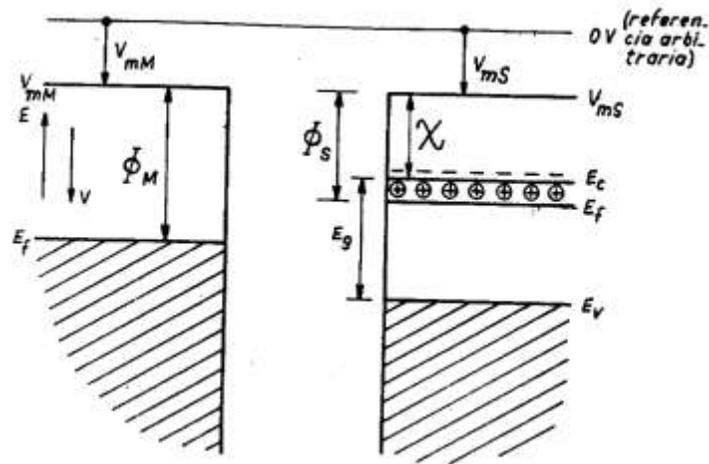


Figura 4.3. Diagrama de niveles de energía en un contacto metal-semiconductor tipo n cuando las dos partes están separadas

La figura 4.3 representa el diagrama de energías del metal y de un semiconductor dopado tipo n , antes de unirlos. Se tomó una referencia arbitraria 0 V . Se indica con V_{mM} la tensión macroscópica del metal, que es por definición la tensión de la superficie del metal medida con respecto a la referencia. Se indica con V_{mS} la tensión de la superficie del semiconductor medida con respecto a la referencia común. Se define con Φ_M la función de trabajo del metal, que es el potencial que debe vencer un electrón que está en el nivel de Fermi para llegar al lado externo de la superficie del metal; de la misma manera Φ_S será la función de trabajo del semiconductor. Con χ el potencial que separa el nivel del fondo de la banda de conducción E_C y el lado externo de la superficie del semiconductor [Tremosa A. (1980)].

En la figura 4.3 se han representado los niveles de energía de manera que la tensión macroscópica de ambos sea igual, $V_{mM} = V_{mS}$. En este caso no están en equilibrio térmico, pues los niveles de Fermi son diferentes. En la figura 4.4 metal y semiconductor están en contacto, se ha establecido el equilibrio y los niveles de Fermi se han equilibrado.

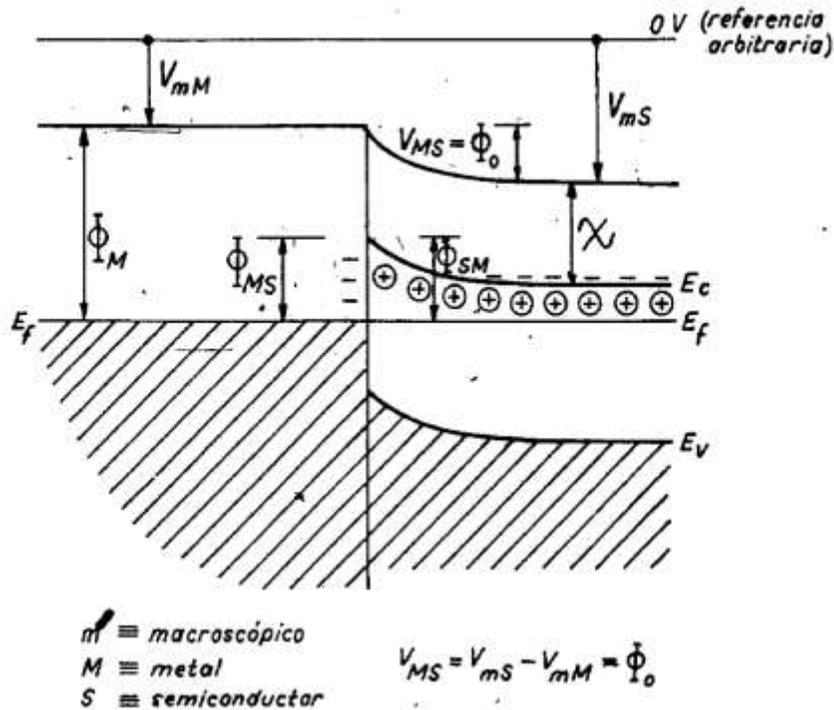


Figura 4.4. Diagrama de niveles de energía en un contacto metal-semiconductor tipo n cuando las dos partes están en contacto y en condición de equilibrio establecida.

Como $\Phi_M > \Phi_S$ el semiconductor ha perdido electrones que han pasado al metal. El semiconductor se ha hecho positivo y el metal negativo; pero la carga positiva que ha adquirido el semiconductor está distribuida en una zona como ocurre en un semiconductor poco contaminado, mientras que la carga negativa en el metal formará una película superficial cuyo espesor es del orden de 1Å , vale decir, prácticamente nulo. Por eso el campo eléctrico ϵ , y por consiguiente las caídas de potencial $\phi = -\int \epsilon \cdot dx$, sólo serían soportados por el semiconductor. Es lógico aceptar que en el seno de un metal no puedan existir diferencias del potencial debido a la alta conductividad del mismo [Tremosa A. (1980)].

El intercambio de electrones producido en el momento inicial determina una diferencia de potencial de contacto entre metal y semiconductor V_{MS} . La barrera de

potencial entre metal y semiconductor se designa Φ_{MS} , será el potencial que debe vencer un electrón del metal para pasar a la banda de conducción del semiconductor. La barrera de potencial entre semiconductor y metal se designa Φ_{SM} , será el potencial que deben vencer los electrones del semiconductor para pasar al metal [Tremosa A. (1980)].

En la figura 4.5 a) se dibujan los niveles internos solamente, lo cual permite analizar la naturaleza de la barrera. En b) de la misma figura se representa la distribución de cargas en equilibrio. Sobre el metal existen electrones que determinan una carga superficial Q_S . En el semiconductor existirá una carga espacial, Q_B , igual y de signo contrario a Q_S , que está determinada por los iones donores N^+_D , sin neutralizar. El ancho ℓ de la juntura queda ubicada íntegramente en el semiconductor.

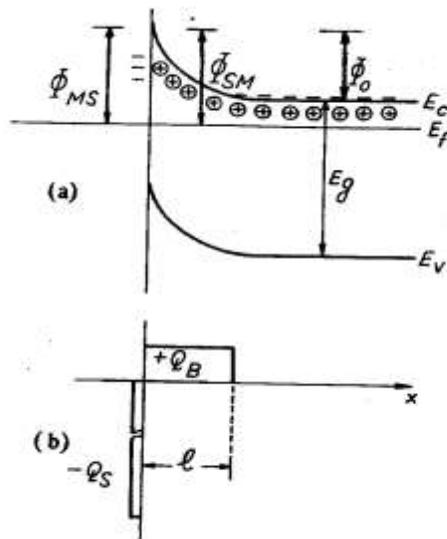


Figura 4.5 a) Diagrama de niveles de energía internos en un contacto metal-semiconductor tipo n cuando las dos partes están en contacto. b) Distribución de cargas en equilibrio

Si se polariza en forma directa, haciendo negativo al semiconductor n y positivo al metal, existe corriente debido al semiconductor que pasa al metal. La figura 4.6 representa

la situación de este caso. Se observa cómo disminuye la barrera Φ_{SM} al aumentar la polarización directa. El ancho ℓ de la barrera disminuye [Tremosa A. (1980)].

Con polarización inversa, vale decir positivo el semiconductor tipo n y negativo el metal, no existe corriente. La situación se representa en la figura 4.7. En a) se ve que la barrera Φ_{MS} no cambia con la polarización porque en el seno del metal no pueden existir caídas de tensión. En b) se observa que el ancho de la barrera ℓ aumenta [A. Tremosa (1980)]. Vemos así que puede presentarse una barrera rectificante en un contacto metal-semiconductor tipo n cuando la función trabajo del metal, ϕ_M , es mayor que la del semiconductor, ϕ_S .

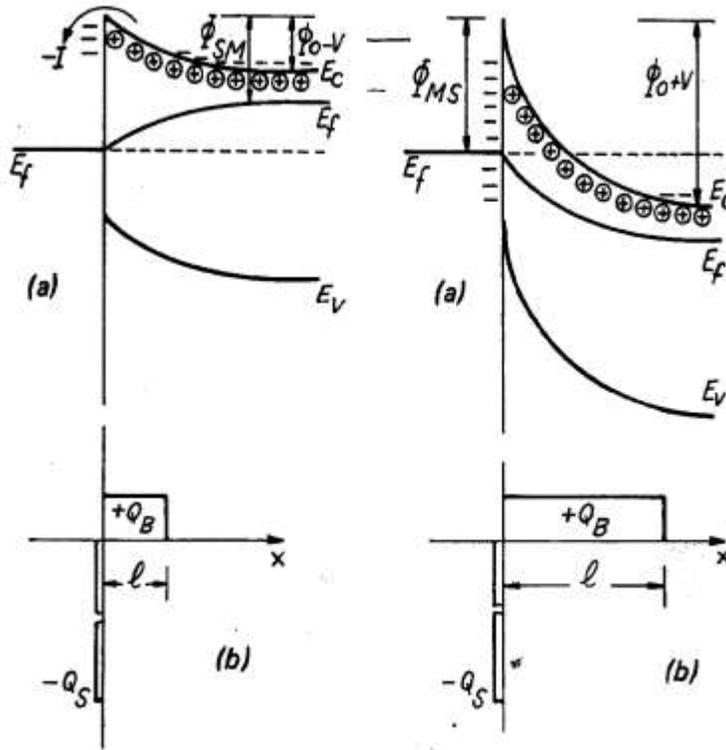


Figura 4.6 Polarización directa, negativo el semiconductor tipo n y positivo el metal.

Figura 4.7 Polarización inversa, positivo el semiconductor tipo n y negativo el metal.

4.3.3 Contactos óhmicos

Eligiendo convenientemente las barreras de potenciales del metal y del semiconductor pueden conseguirse contactos óhmicos teóricamente perfectos.

En la figura 4.8 se ilustra un contacto metal-semiconductor tipo *p*, donde $\Phi_M > \Phi_S$, por lo que no se genera barrera para el flujo de huecos entre la zona *p* y el metal y viceversa.

En la figura 4.9 se ilustra un contacto metal-semiconductor tipo *n* donde $\Phi_S > \Phi_M$ por lo que no nace barrera para el flujo de electrones entre la zona *n* y el metal y viceversa. De esta manera, en ambos casos, una tensión aplicada cualquiera sea su polaridad, determinará una corriente. El contacto *no* será rectificante. Existirá una resistencia; aunque de valor muy chico que se llamará contacto óhmico

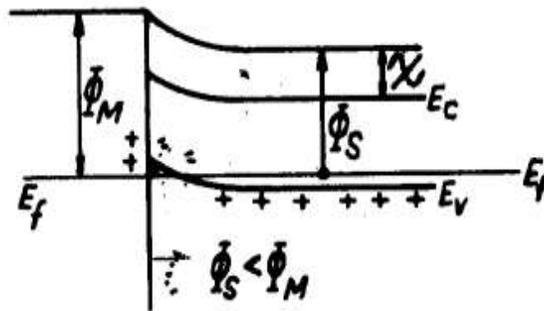


Figura 4.8 Contacto metal-semiconductor tipo *p*

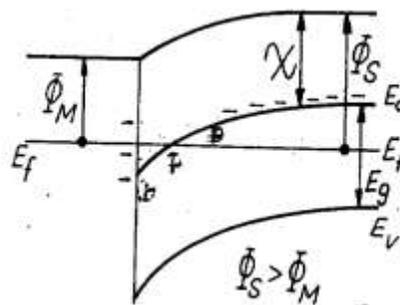


Figura 4.9 Contacto metal-semiconductor tipo *n*

La conductividad (σ) se obtiene a partir de la ecuación (1):

$$\sigma = \frac{I \cdot a}{V \cdot b \cdot d} \quad (1)$$

donde a es la separación entre los contactos, b es el ancho de los contactos y d es el espesor de la muestra, V es la tensión aplicada e I es la corriente [Mesa F. et al (2011)]. Se miden curvas de Corriente – Voltaje (característica I - V) para los contactos eléctricos realizados. Si presentan un comportamiento cuya secuencia de puntos es posible ajustar con una sola línea recta, figura 4.10, esto indica un carácter óhmico en el material.

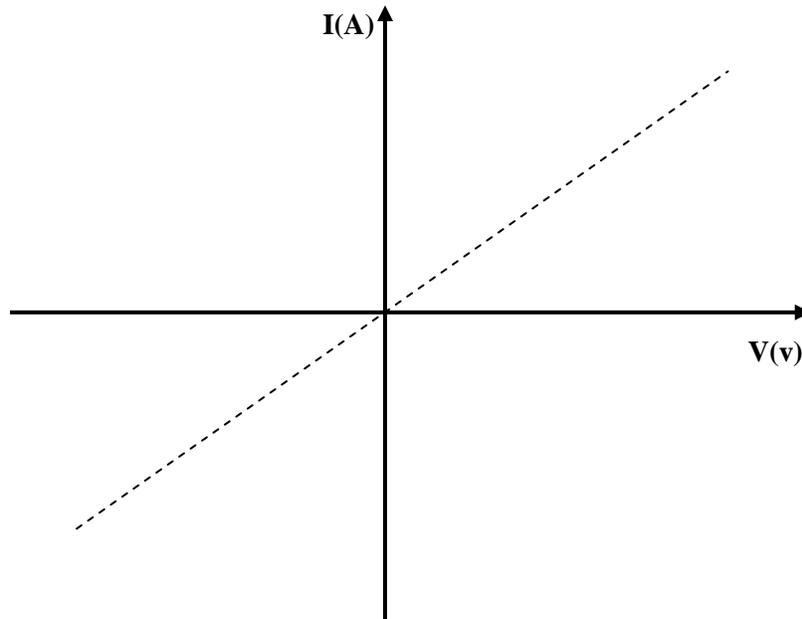


Figura 4.10 Ejemplo de curva I-V para contactos con comportamiento óhmico

4.4 Técnicas para realizar contactos eléctricos

Las técnicas para realizar contactos eléctricos dependerán si se trabaja en la macro o la nanoescala. Para la macroescala la técnica de soldadura en frío es la que se emplea habitualmente. En la nanoescala existen varias técnicas para realizar contactos eléctricos. En este capítulo se describirán las técnicas empleadas en esta tesis.

4.4.1 Soldadura en Frío

Se emplean alambres de diversos diámetros (entre 50 y 75 μm) y diferentes metales para la soldadura (en esta tesis, indio y pintura de plata). Primero se coloca el alambre sobre el punto en donde se requiere hacer el contacto y finalmente se apoya encima el metal conductor. Si es Indio, se ejerce una pequeña presión con la punta de una pinza para lograr su adherencia al sustrato; si el metal es pintura de plata, se coloca una pequeña gota sobre el punto en cuestión y se espera a que seque totalmente.

4.4.2 Bombardeo Catódico (Sputtering)

Ésta es otra técnica de depósito en vacío que se emplea para depositar capas delgadas de dieléctricos y metales [Todd Steiner Editor, (2004)]. Un sistema típico de depósito por sputtering se puede observar en la figura 4.11. Este sistema contiene un blanco del material metálico deseado el cual está conectado eléctricamente a tierra y sirve como cátodo. Los electrones son acelerados entre dos platos metálicos conteniendo el sustrato (ánodo) y el blanco (cátodo). En condiciones de vacío, se introduce argón gaseoso dentro de la cámara que es ionizado en iones cargados positivamente y que colisionan con los electrones para generar electrones secundarios que adquieren suficiente energía para ionizar nuevos átomos de argón [Todd Steiner Editor, (2004)].

Este proceso genera un plasma dentro de la cámara. Se emplea el argón para el bombardeo por su naturaleza inerte y por su alta pureza. Luego los iones son acelerados hacia el blanco, en el cátodo, impactando sobre éste y arrancando de esta manera cantidad suficiente de átomo para que puedan depositarse sobre la superficie del sustrato. La característica principal de este método es que el material blanco se deposita sobre el sustrato sin cambio químico o composicional. El vacío dentro de la cámara se implementa para minimizar las colisiones que ocurren cuando el material bombardeado se desplaza

hacia el sustrato; este vacío también permite que haya suficientes colisiones entre los electrones y los átomos de argón para mantener el plasma [Todd Steiner Editor, (2004)].

El método sputtering posee más ventajas que otras técnicas tradicionales de evaporación. Por ejemplo, la composición de la lámina depositada se puede determinar con mucha precisión conocido el material blanco, las capas de material depositadas con esta técnica tienen una mayor adhesión [Todd Steiner Editor, (2004)].

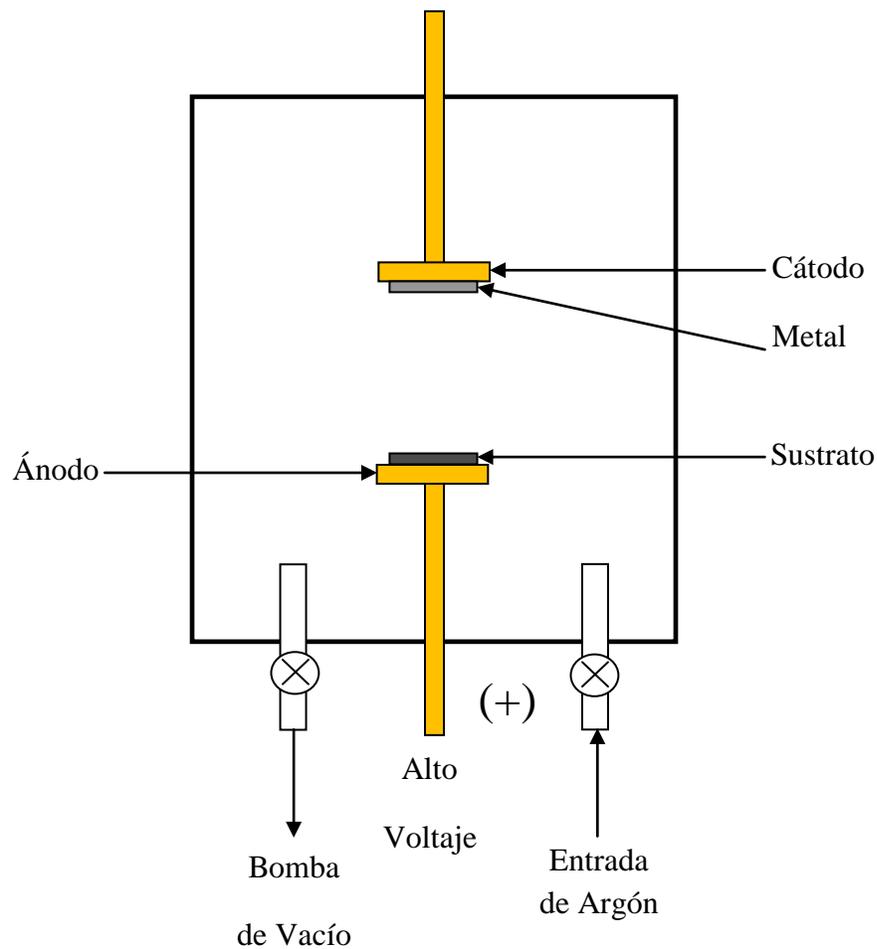


Figura 4.11. Esquema del sistema de sputtering de LAFISO

4.4.3 Litografía por Haz de Electrones (EBL¹⁹)

Hay varios tipos de técnicas para nanolitografía, fotolitografía, litografía por haz de iones y litografía por haz de electrones. En esta tesis se va a describir el método de litografía por haz de electrones ya que es la empleada para hacer nanocontactos.

La nanolitografía, se refiere a la fabricación de estructuras con un tamaño de escala que ronda los nanómetros. Esto implica la existencia de patrones litografiados en los que, al menos, una de sus dimensiones longitudinales es del tamaño de átomos individuales y aproximadamente del orden de 10 nm. La nanolitografía se usa durante la fabricación de circuitos integrados de semiconductores o sistemas nanoelectromecánicos [<http://es.wikipedia.org/wiki/Nanolitograf%C3%Ada>], y también para hacer contactos eléctricos en materiales nanoestructurados, los cuales no pueden contactarse manualmente haciendo uso de un microscopio óptico.

La litografía por haz de electrones (EBL) es, en la práctica, la emisión de un haz de electrones en un patrón diseñado sobre una superficie cubierta por una lámina (llamada resistencia) y la remoción seleccionada de las regiones de la resistencia expuestas o no al haz (revelado). El propósito es crear estructuras muy pequeñas en la resistencia que luego serán transferidas al material del sustrato mediante algún proceso. Esta técnica se emplea para la creación de arquitecturas en nanotecnología.

Para aplicaciones en investigación, lo más común es convertir un microscopio electrónico en un sistema de litografía por haz de electrones empleando un accesorio de relativamente bajo costo. Este sistema convertido ha sido capaz de producir líneas de 20 nm de ancho hasta 1990, mientras que actualmente se han podido producir líneas de 10 nm de ancho o menos.

Se necesita un medio sensible al haz de electrones para el grabado y transferencia de la litografía. Para ello se emplean polímeros disueltos en un líquido solvente que suele denominarse *resistencia*. La técnica consiste en tomar una gota de la resistencia líquida que se coloca sobre el sustrato que luego se hace girar a velocidades de entre 1000 a 6000 rpm para lograr una capa uniforme. Después de esto, la resistencia que cubre el sustrato es

¹⁹ Electron Beam Lithography, en inglés

sometida a un tratamiento térmico para evaporar el solvente. A continuación se procede a exponer la muestra al rayo de electrones que va a modificar la resistencia dejándola o más soluble (positiva) o menos soluble (negativa) en un líquido revelador. Este patrón es transferido al sustrato por algún método específico (que en esta tesis se rellena con metales conductores por un método de evaporación). Finalmente, la resistencia excedente se remueve en un solvente que puede ser acetona [McCord, M. A. et al (2000)].

5 INSTALACIÓN Y CALIBRACIÓN DEL SISTEMA DE CRECIMIENTO DE NANOHILOS DE ZnO

En este capítulo se describe la instalación y puesta en funcionamiento del sistema de depósito de nanohilos utilizando el método Catalizador Metálico y Vaporización Térmica (MCTE).

5.1 Generalidades

El sistema consta de un horno tubular de alúmina (60cm de largo, 5,5cm de diámetro externo) para la fabricación de nanohilos de semiconductores y para tratamientos térmicos en atmósferas controladas. Este horno se controla con un controlador de temperatura Honeywell DC1010 que permite programar distintos perfiles de variación de temperatura. Dentro del horno está ubicado un tubo de cuarzo (1m de largo, 3,5 cm de diámetro externo).

Primeramente se fabricaron nanohilos sin control de gases, luego se incorporó un caudalímetro de área variable (rotámetro) en el sistema para controlar el flujo de argón. Este caudalímetro presenta un rango de trabajo de 50-200 sccm (centímetros cúbicos por minuto estándares) cuya marca es Dwyer. Con ello se pretende estudiar de qué manera depende el depósito del ZnO con la velocidad de transporte de los gases evaporados. Para las mediciones de flujos de gases con caudalímetros de área variable, las unidades se han estandarizado en “scc/m” o “scc/s”, centímetros cúbicos estándares por minuto o segundo. Estas unidades de medida refieren al volumen de gas de producto fluyendo en condiciones estándares. Estas unidades de flujo de gases están definidas en el “Nondestructive Testing Handbook, Second Edition” [American Society of Metals, 1982]. El término estándar está referido a condiciones de medición en 101,325 kPa (14,696 psia²⁰) de presión y 293 K (20°C) de temperatura. La razón por la cual se emplean estas unidades estándares en

²⁰Libras por pulgadas cuadradas absolutas

ciencia es para eliminar la ambigüedad cuando se reportan resultados y se definen especificaciones [Cincinnati Test Systems, Inc].

5.1.1 Tipos de flujo de gases a través de tubos y orificios

La descripción de flujos de gases en sistemas de vacío generalmente está clasificada en tres regímenes que se especifican por medio de tres rangos de valores de un parámetro adimensional llamado “*número de Knudsen*”.

El número de Knudsen se define como la razón entre el camino libre medio de una molécula y una dimensión característica del canal a través del cual el gas está fluyendo, por ejemplo, el radio de un tubo cilíndrico.

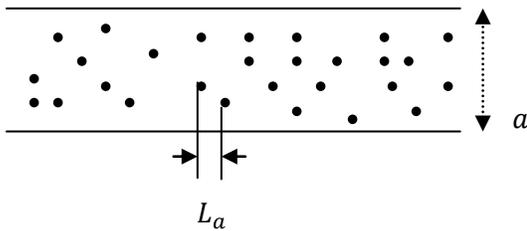
En el rango de altas presiones de un sistema de vacío, en donde el camino libre medio es pequeño comparado con las dimensiones características del canal, o sea, en el rango de números de Knudsen pequeños, las colisiones entre moléculas ocurren con mayor frecuencia que las colisiones de las moléculas con las paredes del canal. En consecuencia, las colisiones intermoleculares predominan en la determinación de las características del flujo. En flujos convencionales en este rango, las propiedades del gas (temperatura, velocidad, velocidad del flujo) no varían en forma apreciablemente en un camino libre medio y el gas puede ser considerado como un medio continuo, es decir, como un *fluido viscoso*.

A bajas presiones, el camino libre medio es grande comparado con las dimensiones características y el flujo de gas está limitado por las colisiones moleculares con las paredes del canal. Ya que hay relativamente pocas colisiones intermoleculares, cada molécula actúa independientemente de la otra. Los fluidos que poseen números de Knudsen altos se llaman *fluidos moleculares*.

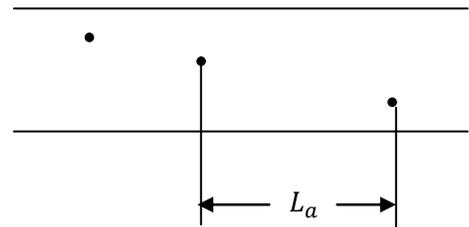
La transición de fluidos viscosos a fluidos moleculares ocurre para valores intermedios del número de Knudsen en donde ambos tipos de colisiones influyen en la determinación de las características del flujo. No hay derivaciones generales para las ecuaciones del flujo en este rango las cuales están basadas en primeros principios y aplicables a técnicas de vacío. Es así que se hace necesario describir el fluido por medio de ecuaciones semiempíricas [Atta C. M. (1965)].

Sea L_a el camino libre medio evaluado a la presión promedio en el canal, y sea a la dimensión característica, como ser el radio del canal. Entonces tenemos

$$\begin{array}{l}
 L_a/a < 0,01 \quad \longrightarrow \quad \text{El flujo es viscoso} \\
 L_a/a > 1 \quad \longrightarrow \quad \text{El flujo es molecular} \\
 0,01 < L_a/a < 1,00 \quad \longrightarrow \quad \text{El flujo está en el rango de} \\
 \hspace{10em} \text{transición}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} L_a/a < 0,01 \\ L_a/a > 1 \\ 0,01 < L_a/a < 1,00 \end{array}} \right\} (5.1)$$



Fluido viscoso



Fluido molecular

5.1.2 Flujo

Si se considera un tanque a vaciar unido a una bomba mediante una serie de tubos, llaves trampas para vapores, etc., se puede suponer que hay una fuga en dicho recipiente por la que entra aire de la atmósfera al tanque a través de la fuga, del tanque a la bomba a través de los tubos de unión y, finalmente, de la bomba de vacío a la atmósfera.

Considerando un sistema de vacío en equilibrio y a temperatura uniforme, se define el flujo Q como el volumen V de gas a la presión P que atraviesa una sección plana del circuito por unidad de tiempo, siendo P la presión en ese plano, ecuación (5.2) [García Castañer B. (1966)].

$$Q = P \cdot \frac{dV}{dt} [\text{Torr} \cdot \frac{l}{s}] \quad (5.2)$$

5.1.3 Impedancia

Paralelamente a la resistencia eléctrica se puede definir la impedancia de una sección de circuito de vacío como la caída de presión entre sus extremos por unidad de flujo. Es decir, dados dos planos en los que las presiones son P_1 y P_2 , atravesados por un flujo Q , la impedancia viene dada por la ecuación (5.3)

$$Z = \frac{P_1 - P_2}{Q} [s/l] \quad (5.3)$$

expresando la presión P en Torr, y el flujo Q , en Torr. l/s [García Castañer B. (1966)].

5.1.4 Conductancia

Un flujo de gas que ingresa a la bomba desde el recipiente desde donde está siendo evacuado, generalmente atraviesa una serie de tuberías o conductos que presentan una resistencia al flujo. Por ello, entre dos puntos a lo largo del camino del flujo existirá una diferencia de presión. Por analogía con un circuito eléctrico, la conductancia entre dos puntos a lo largo del camino del flujo se define como: la cantidad de gas que atraviesa un elemento del sistema por unidad de caída de presión entre sus extremos. Viene dada por la expresión (5.4)

$$C = \frac{Q}{P_1 - P_2} [l/s] \quad (5.4)$$

en donde P_1 es la presión medida en la entrada del canal y P_2 es presión medida en la salida del canal.

De esta manera, si dos o más tubos de diferentes dimensiones se conectan en serie, la impedancia total se puede calcular sumando los valores de Z de cada tubo, al igual que se procede con las impedancias eléctricas. Similarmente, si hay dos o más tubos en paralelo, la conductancia total se puede calcular sumando los valores de C de cada tubo [Atta C. M. (1965)].

5.1.4.1 Conductancia para flujos viscosos

La ecuación más conocida para los fluidos viscosos es la ecuación de Poiseuille para un flujo a través de un tubo recto de sección circular [Atta C. M. (1965)]:

$$C = \frac{\pi \cdot a^4}{8 \cdot \eta \cdot l} \cdot P_a \cdot (P_2 - P_1) [l/s] \quad (5.5)$$

a : radio del tubo

l : longitud del tubo

η : Número de Reynolds

P_a : promedio aritmético entre P_1 y P_2

Esta ecuación ha sido derivada bajo los siguientes supuestos:

- 1) el gas es incompresible
- 2) el perfil de velocidad del fluido es constante a través de la longitud l
- 3) no hay movimiento turbulento del gas
- 4) la velocidad del fluido en las paredes del tubo es cero

5.1.4.2 Conductancia para flujos moleculares

Este es el caso para aquellos fluidos en el que el camino libre medio es más grande que las dimensiones características del canal de transporte, en donde el flujo está limitado, no por las colisiones entre las moléculas sino por las colisiones de las moléculas con las paredes del canal [Atta C. M. (1965)].

La manera de abordar teóricamente el problema de fluidos en este rango y las primeras verificaciones experimentales de la teoría se deben a Knudsen [Atta C. M. (1965)]

$$C = 30,48 \cdot \frac{a^3}{l} \cdot \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \left[\frac{l}{s} \right] \quad (5.6)$$

M : masa molar del gas en g/mol

T : temperatura del gas en Kelvin

a : radio del tubo en cm

l : longitud del tubo en cm

5.1.4.3 Conductancia para flujos en el rango de transición

En este caso de “región de transición” la velocidad del flujo en las paredes del canal no es cero, lo cual hace referencia al deslizamiento del gas sobre las paredes del tubo [Atta C. M. (1965)].

Knudsen dedujo que la conductancia para un tubo largo cilíndrico se puede expresar de la siguiente manera:

$$C = C_n \left(0,1472 \cdot \frac{a}{L_a} + Z \right) \quad (5.7)$$

$$\text{con } Z = \frac{1 + 2,507(a/L_a)}{1 + 3,095(a/L_a)} \quad (5.8)$$

$$\text{y } L_a = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \zeta^2 P} \quad (5.9)$$

L_a : camino libre medio [C. M. Atta (1965)]

C_n : la conductancia para un fluido molecular

ζ : diámetro de la partícula de gas

Esta forma de la ecuación muestra características de ambos rangos: viscoso y molecular.

5.1.4.4 Conductancia para un orificio

Consideremos un tubo de sección circular y longitud finita L conectando dos regiones, una a presión P_1 y la otra a la presión P_2 , como se indica en la figura 5.1.

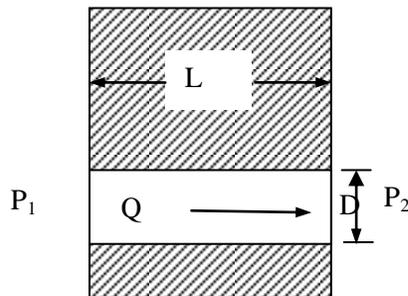


Figura 5.1. Corte transversal de la una porción de tubo

Si la longitud del tubo decrece hasta cero, el resultado es una apertura de área transversal $A = \pi D^2/4$. La fórmula para la conductancia del tubo debe ser igual a aquella de una apertura cuando la longitud del tubo se reduce a cero.

La conductancia de una apertura es

$$C_0 = 3,64 \cdot A \cdot \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \left[\frac{l}{s} \right] \quad (5.10)$$

$A(\text{cm}^2)$: área en donde se encuentra la presión P_1

M : masa molar del gas en g/mol

T : temperatura del gas en Kelvin

D : diámetro del tubo [C. M. Atta (1965)]

5.1.4.5 Conductancia a través de codos

El método de Knudsen, por el cual las fórmulas mencionadas arriba para conductancias para gases a baja presión fueron derivadas, son correctas sólo aproximadamente para tubos y conductos simples de sección transversal uniforme. Para combinaciones más complicadas tales como codos y trampas de vapor, muy pocas aproximaciones se pueden hacer para el cálculo de conductancia empleando el método de Knudsen [Atta C. M. (1965)].

Se han hecho grandes progresos empleado la computadora para calcular conductancias a bajas presiones aplicando los métodos de Monte Carlo [Atta C. M. (1965)].

Davis, Levenson y Milleron llevaron a cabo una serie de cálculos de Monte Carlo para configuraciones de tubos más complicadas. Luego compararon las conductancias computadas con valores medidos muy cuidadosamente.

Davis, Levenson y Milleron adoptaron como referencia la conductancia C_0 de una apertura cuya área es igual a la de la entrada de la configuración geométrica (tubo, codo, etc) que está siendo estudiada. La conductancia computada C se relaciona con la conductancia medida C_0 mediante un factor geométrico K tal que

$$C = KC_0 \quad (5.11)$$

Los supuestos tomados en cuenta en los cálculos bajo los cuales se lleva a cabo el arreglo experimental son:

1. El flujo es estacionario con la longitud del camino libre medio comparable con las dimensiones del sistema.
2. Las paredes de la geometría del sistema son microscópicamente rugosas de modo tal que las moléculas se difunden reflectivamente de acuerdo a la ley del coseno.

En la figura 5.2 se comparan el factor de conductancia K , calculado por el método de Monte Carlo, con el de un tubo para el cual la longitud L es igual a la longitud axial del codo $A + B$. Los valores computados de K no difieren significativamente de aquellos de un tubo tal que L/D del tubo es igual a $\frac{(A+B)}{D}$ del codo. En la figura 5.2, $R=D/2$

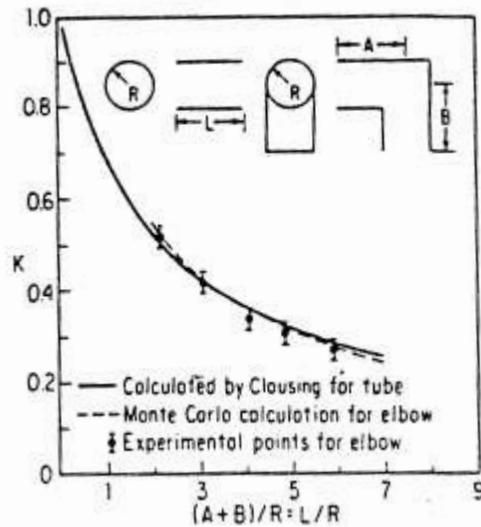


Figura 5.2. Gráfica del Factor K para un codo

5.1.5 Velocidad de aspiración o de bombeo

La velocidad de bombeo o de aspiración de una bomba en un punto en un sistema de vacío se define como

$$S = \frac{Q}{P} \left[\frac{l}{s} \right] \quad (5.12)$$

en donde Q es flujo de gas en el sistema y P es la presión del gas en el punto en el cual se define la velocidad de bombeo.

La velocidad de aspiración equivale al flujo volumétrico que atraviesa un plano cualquiera del sistema y puede medirse en cualquier parte del circuito que pueda considerarse como “bomba” para la parte del sistema que le precede [García Castañer B. (1966)].

5.2 Calibración de un horno tubular para el crecimiento de nanohilos de ZnO

El horno alcanza una temperatura máxima de 1100°C. Un esquema se muestra en la figura 5.3.

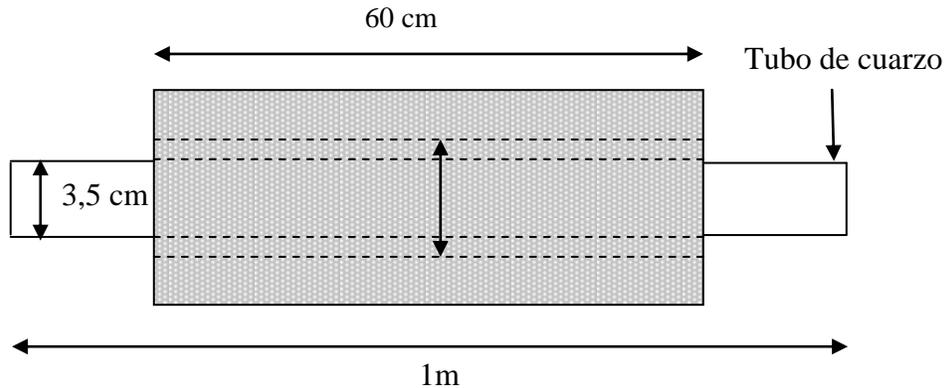


Fig. 5.3. Esquema del horno tubular

Se ha calibrado el horno midiendo la temperatura en distintos puntos a través de toda su longitud, empleando para ello una termocupla tipo K que se conecta al controlador de temperatura.

Procedimiento: se inserta la termocupla entre el tubo de alúmina del horno y el tubo de cuarzo, a distintas distancias, que se miden respecto de uno de los extremos del horno. En cada punto se espera un lapso de tiempo de una hora para que el sistema entre en equilibrio térmico y se anota la temperatura que el controlador indica en ese momento. Se obtuvieron los valores indicados en la tabla 1.1; luego estos datos se graficaron en un sistema de ejes cartesianos con el objetivo de obtener una curva de calibración, figura 5.4.

| Distancia(cm) | Temperatura(°C) |
|---------------|-----------------|
| 10 | 450,9 |
| 15 | 774,5 |
| 20 | 965,7 |
| 25 | 1063,7 |
| 30 | 1089,4 |
| 35 | 1052,6 |

Tabla 1.1. Valores de distancia y temperatura para la calibración del horno

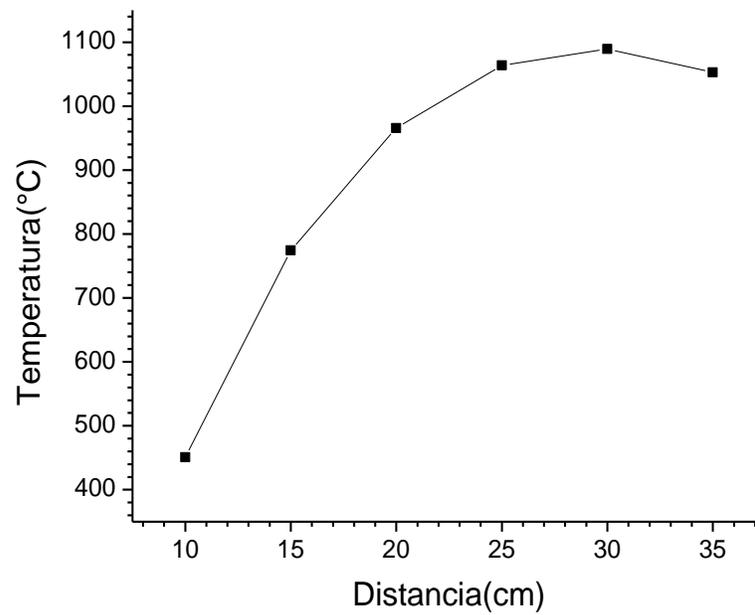


Fig. 5.4. Curva de calibración de temperatura del horno tubular

En las siguientes fotografías se pueden observar el controlador de temperatura y uno de los extremos del horno durante un depósito, figuras 5.5 y 5.6.



Fig. 5.5. Fotografía del controlador de temperatura del horno tubular

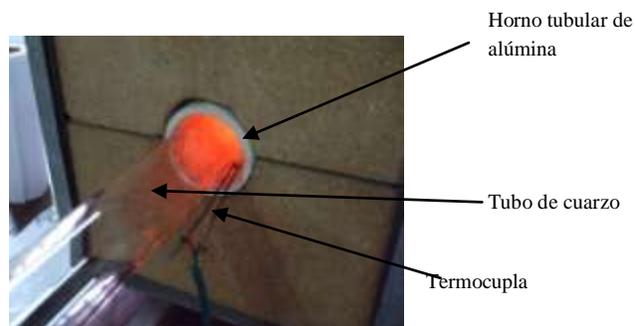


Fig. 5.6. Fotografía de uno de los extremos del horno tubular durante un depósito

5.3 Implementación de un caudalímetro de área variable (rotámetro)

Una fotografía del mismo puede observarse en la figura 5.7. Este rotámetro posee en su cara posterior dos orificios: uno en la parte inferior para la entrada de gases y el otro en la parte superior para la salida de ellos.

Nuestro caudalímetro corresponde a la serie RMA-11-SSV de Dwyer Instruments, Inc. y está calibrado para operar bajo ciertas condiciones con flujo de aire. La desviación fuera de estas condiciones estándares requerirán de una corrección para que la calibración sea válida. En la práctica la lectura tomada desde la escala del caudalímetro debe ser corregida para convertirla en condiciones estándares y de esta manera poder ser utilizada en las unidades de la escala impresa. El lugar correcto para medir la presión y temperatura de trabajo se encuentra en el orificio de salida de gases del caudalímetro.



Fig. 5.7. Fotografía de los caudalímetros de área variable de la empresa Dwyer

La ecuación para corregir las condiciones de operación no estándares es la siguiente:

$$Q_{verdadero} = Q_{Leido} \cdot \sqrt{\frac{\rho_{aire}}{\rho_{Ar}} \cdot \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{P_2}{P_1}} \quad (5.13)$$

en donde

ρ_{aire} = Densidad del aire

$\rho_{Argón}$ = Densidad del Argón

$Q_{leído}$ = Lectura actual u observada en el caudalímetro

$Q_{verdadero}$ = Flujo estándar corregido en presión y temperatura

P_1 = Presión actual (14,7 psia + “Gage Pressure”)

P_2 = Presión estándar (14,7 psia)

T_1 = Temperatura actual (460 R + Temp °F)

T_2 = Temperatura estándar (530 R, la cual es 70°F = 21°C)

***Unidades de medición**

R es Rankine, una unidad de temperatura absoluta cuya conversión desde el sistema Fahrenheit está dado por la fórmula:

$$T(R) = 460R + T(^{\circ}F)$$

La unidad de presión estándar inglesa o “foot-pounds-second (FPS) system” (cuya traducción al español es sistema pies-libras-segundos) es “pounds per square inch” (PSI) que significa libras por pulgadas cuadradas. Al nivel del mar, los gases ejercen una presión de aproximadamente 14,696 PSI. En algunos procesos es necesario conocer si una presión indicada incluye o excluye a la presión atmosférica.

Para distinguir estos casos, se emplean dos unidades de presión específicas: “pounds per square inch gage” (PSIG) (libras por pulgadas cuadradas de manómetro) y “pounds per square inch absolute” (PSIA) (libras por pulgadas cuadradas absoluta). PSIG está referenciada a la presión atmosférica; el instrumento de medición indicará cero cuando no esté conectado a la presión de trabajo con el elemento sensor expuesto a la presión atmosférica. PSIA hace referencia al cero absoluto. El cero absoluto es la medida de la presión cuando la presión ejercida por la atmósfera se ha sido extraído completamente. Un instrumento para medir presión y diseñado para indicar PSIA, indicará 14,696 PSI al nivel del mar cuando no esté conectado a la presión de trabajo y con el elemento sensor expuesto a la presión atmosférica.

Para convertir las mediciones entre PSIG y PSIA, el valor de la presión atmosférica al nivel de mar se agrega o se resta a una dada medición:

$$PSIA = PSIG + 14,7$$

$$PSIG = PSIA - 14,7$$

En el caso de nuestro caudalímetro, la expresión “Gage Pressure” significa PSIG.

Entonces, como puede observarse a partir de la ecuación 5.13 y sus referencias, la presión de trabajo P_1 debe ser calculada a la salida de gases del rotámetro, figura 5.8. Debido a que nuestro sistema experimental no cuenta con un medidor de presión en esa posición, debe calcularse indirectamente mediante el estudio de la impedancia o conductancia que existe en el camino que el gas recorre. Ello depende de la presión media del gas, de la velocidad de bombeo de la bomba de vacío empleada, de las formas de los canales a través de los cuales fluye el gas (formas y cambios en el tamaño de las secciones), y codos del canal. Para cada uno de estos tramos el régimen del flujo puede ser turbulento, de transición o molecular, lo cual influirá en la forma de cálculo de la impedancia/conductancia. Se ha llevado a cabo este estudio en el sistema experimental que se emplea para el crecimiento de nanohilos. A partir de este estudio se pudo estimar la presión a la salida del rotámetro para corregir la lectura del mismo. Un esquema de nuestro sistema de fabricación de nanohilos puede observarse en la figura 5.8.

5.3.1 Cálculo de las Conductancias del sistema de depósito

A continuación, se separan y examinan por partes los caminos por los cuales fluyen los gases en nuestro sistema de crecimiento de nanohilos. Con ello se pretende analizar la conductancia según el diámetro del canal, cambio de sección, codos, etc. En la figura 5.9 pueden apreciarse las conductancias de nuestro sistema.

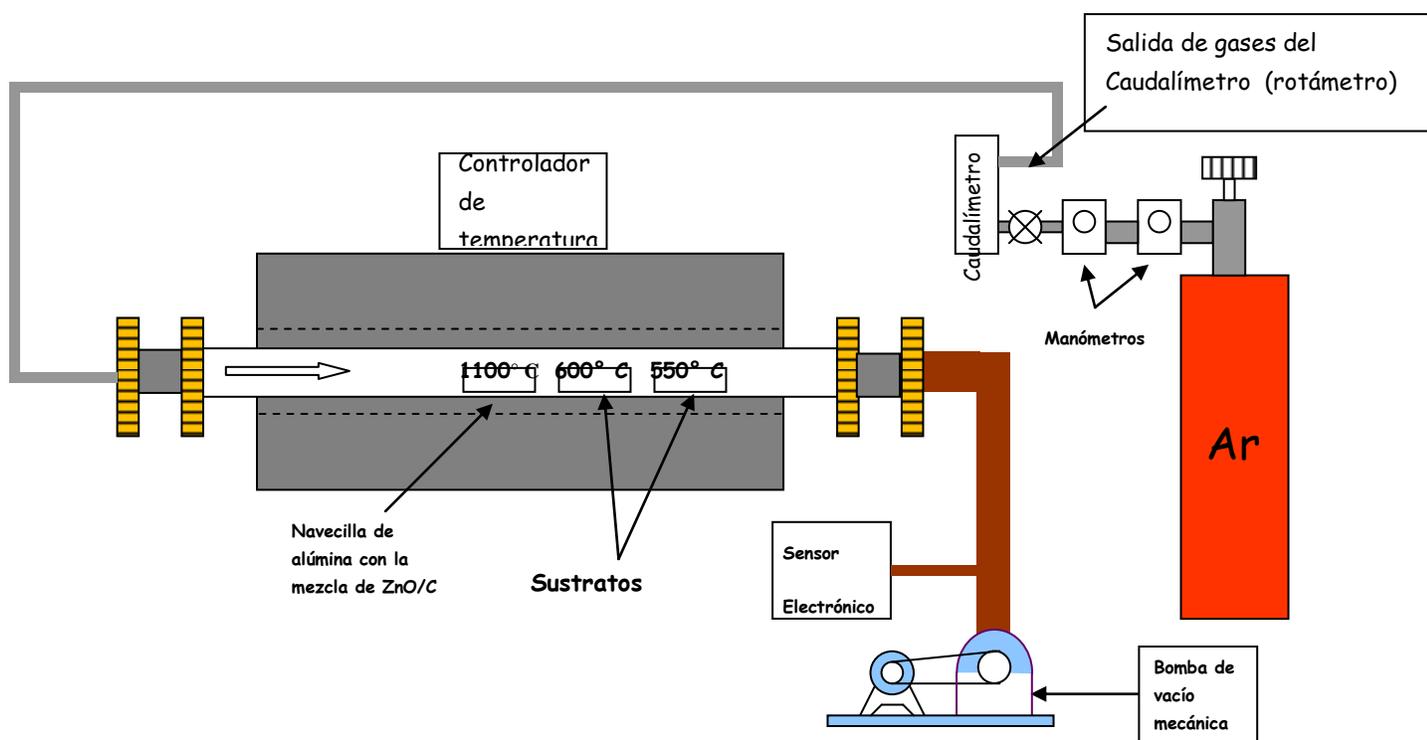


Figura 5.8. Esquema del sistema empleado para fabricar los nanohilos con la incorporación del caudalímetro

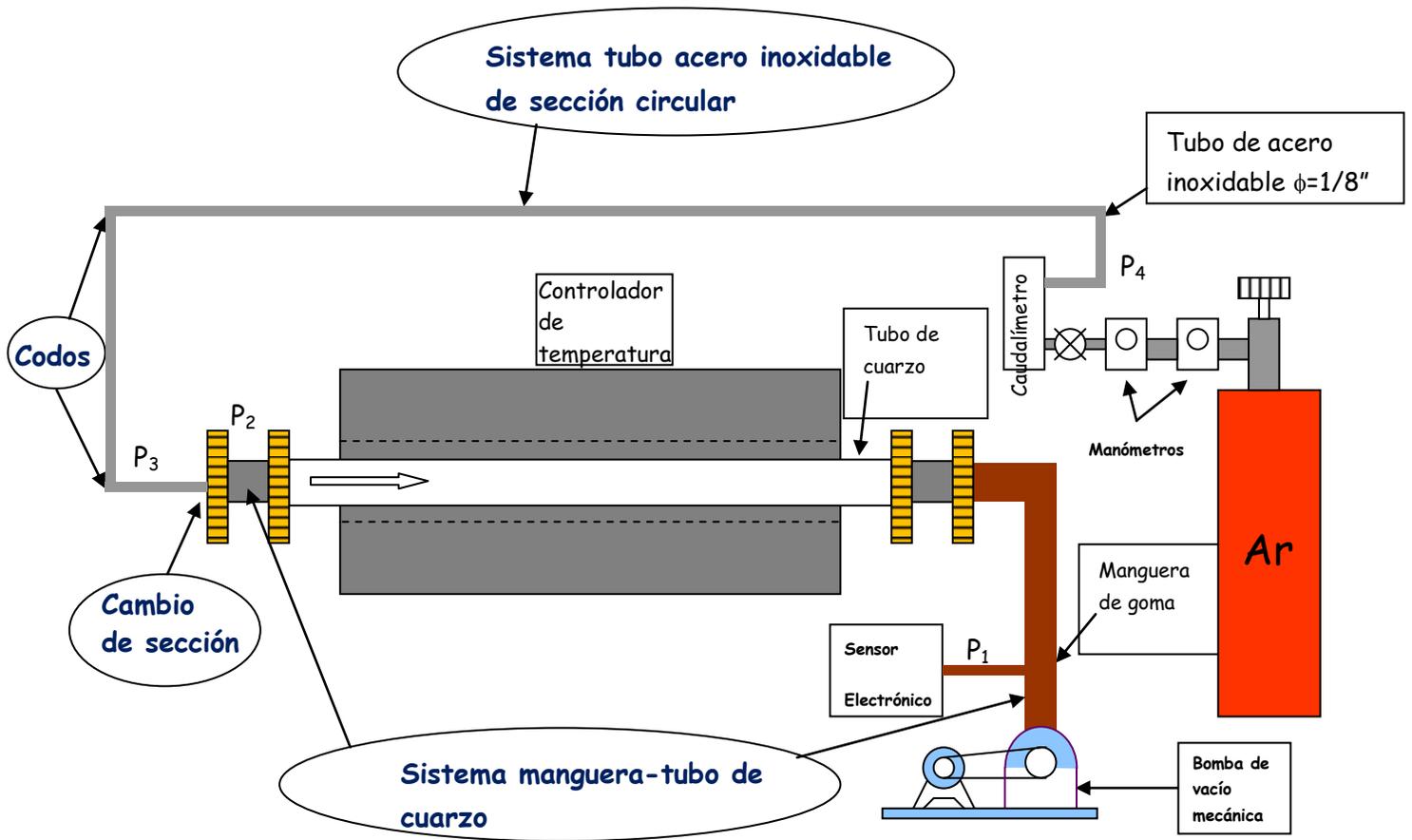


Figura 5.9. Esquema de las conductancias de nuestro sistema de fabricación de nanohilos

Se irán calculando las conductancias individuales para averiguar las presiones que no podemos medir: P_2 , P_3 y finalmente P_4 .

A continuación se separa el sistema en tramos.

5.3.1.1 Cálculo de la impedancia en el sistema manguera-tubo de cuarzo

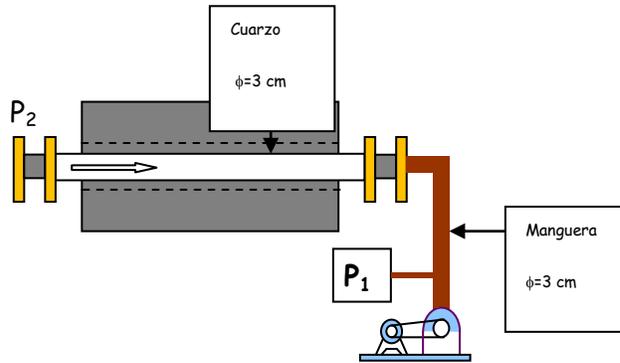


Figura 5.10. Sistema manguera-tubo de cuarzo

La presión $P_1 = 50$ mTorr para obtener nanohilos medida con el sensor electrónico de presión.

Primero se calculó qué tipo de flujo existe en el sistema manguera-cuarzo. Para ello se emplean las relaciones planteadas en (5.1).

$$L_a = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \zeta^2 P_1} \text{ camino libre medio las moléculas de argón (ecuación 5.9)}$$

$D = 3$ cm diámetro del conductor de gas (manguera-tubo de cuarzo)

$L = 271$ cm longitud del conductor de gas (manguera-tubo de cuarzo)

$T = 298$ K temperatura de trabajo

$M = 39,94$ g/mol masa molar del argón

$K = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K cte de Boltzman

$\xi_{Ar} = 2,86 \text{ \AA}$ diámetro de la partícula de gas

$$P_1 = 50 \text{ mTorr} = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 133,32 \text{ Pa} = 6,66 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 66,6 \frac{\text{dyna}}{\text{cm}^2}$$

5.3.2 Cálculo de L_a

$$L_a = 1,70 \cdot 10^{-1} \text{ cm}$$

$$\left. \begin{array}{l} a = 1,5 \text{ cm (radio del canal)} \\ L_a = 1,70 \cdot 10^{-1} \text{ cm} \end{array} \right\} L_a/a = 0,11 \Rightarrow \text{flujo en el rango de transición}$$

5.3.3 Conductancia para régimen de transición

Recordando las ecuaciones (5.7) y (5.8) aplicadas al nuestro caso tenemos

$$C_{\text{manguera}}^{\text{cuarzo}} = C_n \left(0,1472 \cdot \frac{a}{L_a} + Z \right) \quad \text{con} \quad Z = \frac{1 + 2,507(a/L_a)}{1 + 3,095(a/L_a)}$$

C_n : conductancia para régimen molecular

5.3.3.1 Conductancia para régimen molecular

Recordando la ecuación (5.6), tenemos

$$C_n = 30,48 \cdot \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \cdot \frac{a^3}{L} \text{ lit. seg}^{-1}$$

Con a : radio del tubo

Para obtener $C_{manguera, cuarzo}$, primeramente se deben obtener C_n y Z

Cálculo de C_n reemplazando los valores que corresponden a la ecuación que la describe

$$C_n = 1,03 \frac{\text{lit}}{\text{seg}} = 1,03 \cdot 10^3 \frac{\text{cm}^3}{\text{seg}}$$

$$Z = 0,816$$

Con estos datos se puede obtener el valor de la conductancia $C_{manguera, cuarzo}$ para el tramo manguera-tubo de cuarzo

$$C_{manguera, cuarzo} = 2,18 \cdot 10^3 \frac{\text{cm}^3}{\text{seg}}$$

Ahora se obtiene P_2 (figura 5.9) empleando la ecuación (5.4) que proviene del cálculo de la conductancia $C_{manguera, cuarzo} = \frac{Q}{P_2 - P_1}$, en donde Q fue definido mediante la ecuación (5.2) y

relacionado con S (velocidad de bombeo) a través de la ecuación (5.12) $(S = \frac{Q}{P})$.

$S = 200 \text{ccm} = 3,33 \frac{\text{cm}^3}{\text{seg}}$. Este es el valor leído en la escala del rotámetro y se asume que es

constante a lo largo de todo el camino que recorre el gas. Finalmente:

$$P_2 = 66,7 \frac{\text{dyna}}{\text{cm}^2}$$

Se puede observar que $P_2 \cong P_1$ por lo que se puede concluir que no hay pérdida de presión en el sistema manguera-tubo de cuarzo.

5.3.3.2 Cálculo de la pérdida de presión al cambiar de sección

Al pasar de P_2 a P_3

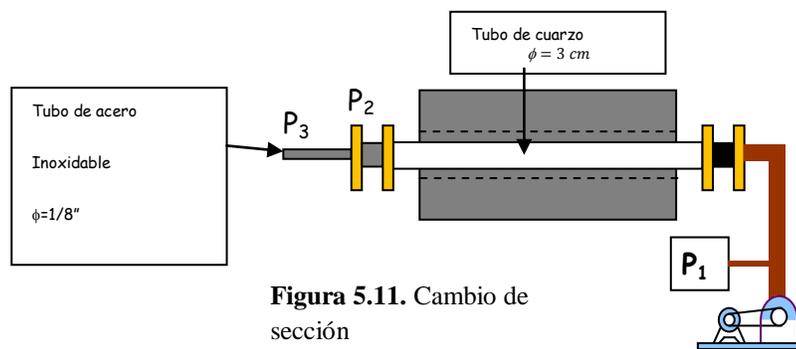


Figura 5.11. Cambio de sección

Recordando la ecuación (5.10), la conductancia de una apertura es

$$C_0 = 3,64 \cdot A \cdot \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \left[\frac{\text{lit}}{\text{seg}} \right]$$

$A(\text{cm}^2)$: área en donde se encuentra la presión P_3 (siguiendo la figura 5.11)

M : masa molar del gas en g/mol (39,94g/mol)

T : temperatura del gas en Kelvin (298K)

$$D = 1/8'' = 0,317\text{cm}$$

y reemplazando los valores correspondientes a las condiciones de trabajo en la ecuación (5.10) de la conductancia se obtiene

$$C_0 = 0,78 \frac{\text{lit}}{\text{seg}} = 780 \text{cm}^3 / \text{seg}$$

Se definió en (5.2) al flujo como $Q = P \cdot \frac{dV}{dt} = P \cdot S$. Proponemos $C_0 = \frac{Q}{P_2 - P_3}$ por la definición de conductancia, con lo cual se puede averiguar el valor de P_3 .

Se supone $P=P_3$, entonces reemplazando en C_0 queda

$$C_0 = \frac{P_3 \cdot S}{P_3 - P_2} \Rightarrow P_3 = \frac{C_0 \cdot P_2}{C_0 - S}$$

Para finalmente obtener

$$P_3 = 66,9 \frac{\text{dyna}}{\text{cm}^2}$$

Se puede observar entonces que $P_1 \cong P_2 \cong P_3$

Se obtuvo este resultado en el cual las presiones son iguales en las distintas secciones del canal de flujo de gases ya que las conductancias calculadas, C_{mangura} y C_0 , _{cuarzo} son muy grandes y por lo tanto la impedancia Z ($1/C$) pequeña y no hay cambio de presión en el tramo manguera-tubo de cuarzo-orificio.

5.3.3.3 Cálculo de la conductancia a través de los codos del tubo de acero inoxidable

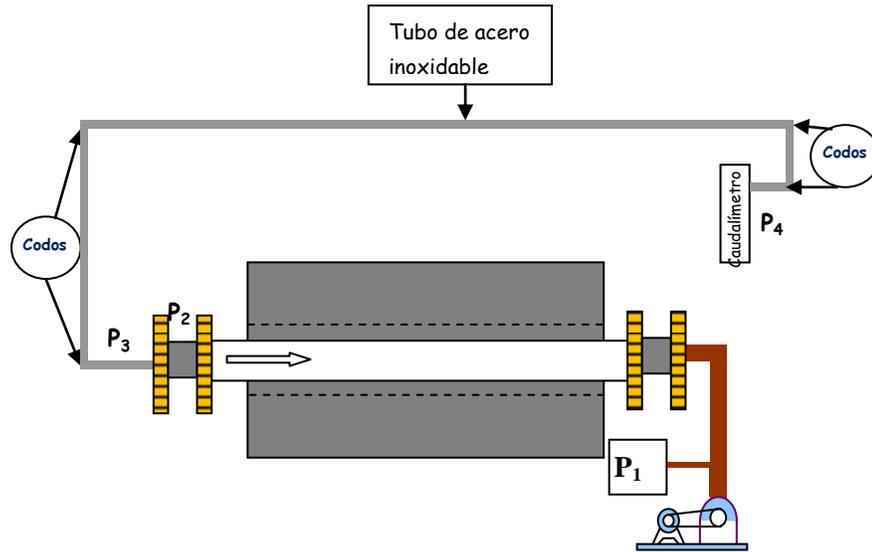


Figura 5.12. Esquema de los codos en el tubo de acero inoxidable

Se obtiene

$$C_{codo} = 156 \frac{cm^3}{seg}$$

como el sistema cuenta con cuatro codos, entonces

$$\frac{1}{C_{Total\ codos}} = \frac{4}{C_{codp}} \Rightarrow C_{Total} = \frac{C_{codo}}{4}$$

$$C_{Total\ codos} = 39 \frac{cm^3}{seg}$$

5.3.3.4 Cálculo de la conductancia a través de la longitud del tubo de acero inoxidable

Primeramente se debe averiguar qué tipo de flujo atraviesa este tramo

Radio del tubo ($\phi=1/8''$)

$$a = 0,159\text{cm}$$

$$L_a = 1,70 \cdot 10^{-1}\text{cm}$$

Calculado
anteriormente

$$\left. \begin{array}{l} \text{Radio del tubo } (\phi=1/8'') \\ a = 0,159\text{cm} \\ L_a = 1,70 \cdot 10^{-1}\text{cm} \\ \text{Calculado} \\ \text{anteriormente} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{L_a}{a} = 1,06 \Rightarrow \text{el flujo está en el rango molecular}$$

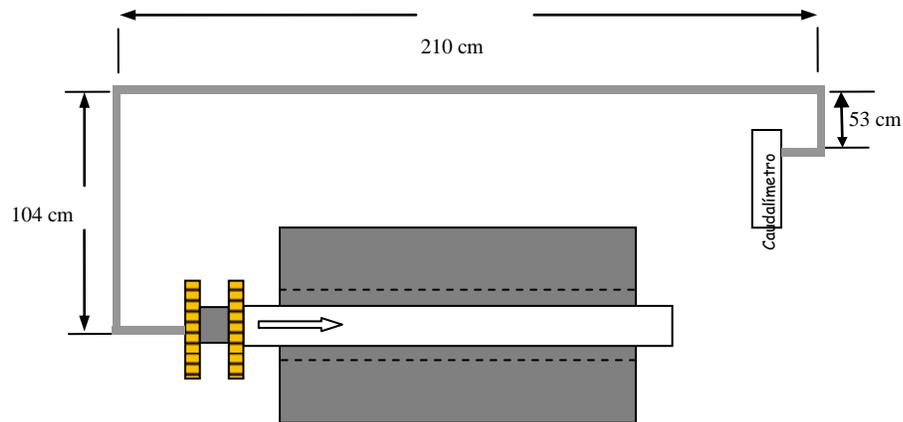


Figura 5.13. Esquema y medidas del tubo de acero inoxidable

Nuevamente se emplea la ecuación (5.6) para calcular la conductancia en régimen molecular, con:

$a = 0,159\text{ cm}$ radio del conductor de acero inoxidable de gas

$L = 376\text{ cm}$ longitud total del conductor de acero inoxidable de gas

$T = 298\text{ K}$ temperatura de trabajo

$M = 39,94\text{ g/mol}$ masa molar del argón

$$C_{\text{tubo ac.inox}}^{\text{long}} = 8,9 \cdot 10^{-4} \frac{\text{lit}}{\text{seg}} = 0,89 \frac{\text{cm}^3}{\text{seg}}$$

5.3.3.5 Cálculo de la conductancia total correspondiente al tubo de acero inoxidable

$$\frac{1}{C_{\text{tubo ac.inox}}^{\text{Total}}} = \frac{1}{C_{\text{codos}}} + \frac{1}{C_{\text{tubo ac.inox}}^{\text{long}}} = \frac{C_{\text{codos}} + C_{\text{tubo ac.inox}}^{\text{long}}}{C_{\text{codos}} \cdot C_{\text{tubo ac.inox}}^{\text{long}}} \Rightarrow C_{\text{tubo ac.inox}}^{\text{Total}} = \frac{C_{\text{codos}} \cdot C_{\text{tubo ac.inox}}^{\text{long}}}{C_{\text{codos}} + C_{\text{tubo ac.inox}}^{\text{long}}}$$

entonces

$$C_{\text{tubo ac.inox}}^{\text{Total}} = 0,87 \frac{\text{cm}^3}{\text{seg}}$$

Conductancias obtenidas

$$\left. \begin{aligned} C_{\text{manguera}} &= 2,18 \cdot 10^3 \frac{\text{cm}^3}{\text{seg}} \\ C_0 &= 780 \frac{\text{cm}^3}{\text{seg}} \\ C_{\text{Total}} &= 39 \frac{\text{cm}^3}{\text{seg}} \\ C_{\text{Total}} &= 0,87 \frac{\text{cm}^3}{\text{seg}} \end{aligned} \right\}$$

Las conductancias de codos, cambio de sección y del tubo de acero inoxidable son aproximadamente tres órdenes de magnitud menores que la conductancia del sistema manguera-cuarzo. Esto sugiere que la impedancia del sistema manguera-cuarzo es muy pequeña y despreciable frente a las otras impedancias

Ahora se tienen con los datos necesarios para calcular la presión P_4 a la salida del rotámetro, figura 5.14.

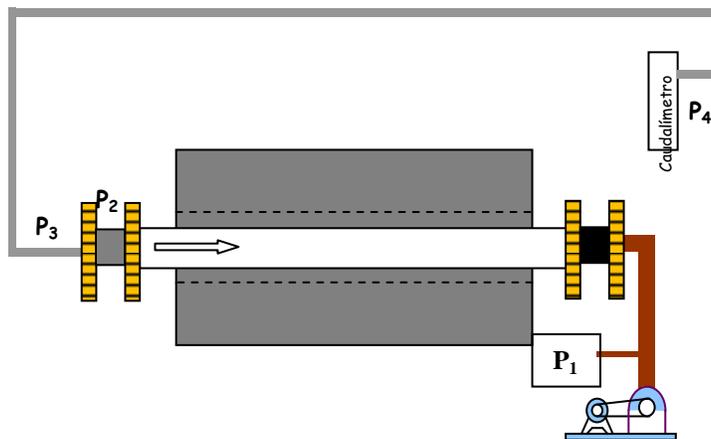


Figura 5.14. Esquema y medidas del tubo de acero inoxidable

$$C_{\text{tubo ac.inox}}^{\text{Total}} = \frac{Q}{P_4 - P_3}$$

tomamos $P = P_3$ y reemplazamos en la expresión anterior

$$C_{\text{tubo ac.inox}}^{\text{Total}} = \frac{P_3 \cdot S}{P_4 - P_3} \Rightarrow P_4 = \frac{P_3 \left(S + C_{\text{tubo ac.inox}}^{\text{Total}} \right)}{C_{\text{tubo ac.inox}}^{\text{Total}}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_3 = 66,6 \frac{\text{dyna}}{\text{cm}^2} \\ S = 3,33 \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}} \\ C_{\text{tubo ac.inox}}^{\text{Total}} = 0,87 \frac{\text{cm}^3}{\text{seg}} \end{array} \right.$$

$$P_4 = 321,5 \frac{\text{dyna}}{\text{cm}^2} = 32,1 \text{ Pa} = 240 \text{ m Torr}$$

5.3.4 Corrección de la ecuación del rotámetro

Recordando la ecuación (5.13) para corregir la lectura del caudalímetro

$$Q_{\text{verdadero}} = Q_{\text{Leido}} \cdot \sqrt{\frac{\rho_{\text{aire}}}{\rho_{\text{Ar}}} \cdot \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{P_1}{P_2}} = Q_{\text{Leido}} \cdot \sqrt{\frac{1}{\rho_{\text{relativo}}} \cdot \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{P_1}{P_2}}$$

T_1 = temperatura de trabajo = 25°C

T_2 = 21°C (temperatura de calibración)=530R

P_2 = 1 at = 14,7 PSI = 760 Torr (presión de calibración)

$$P_1 = 760 \text{ Torr} + \text{“Gage pressure”}$$

$$Q_{\text{leido}} = 200 \text{ ccm}$$

$$\rho_{\text{relativo}} = 1,3796$$

En nuestro caso tenemos

$$T_1 (R) = 460R + T(^{\circ}F) = 460 + \frac{9}{5} \cdot 25 + 32 = 537R$$

Según lo descrito en la sección 5.3

$$P_1 = (14,7 + \text{PSIG}) \text{ con}$$

$$\text{PSIG} = P_{\text{sal}} - P_{\text{at}} \text{ rot} \text{ y } P_{\text{sal}} = P_4 = 240 \text{ mTorr} = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ PSI}$$

$$\text{PSIG} = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ PSI} - 14,7 \text{ PSI} = -14,6 \text{ PSI}$$

Y reemplazando este valor en P_1 se obtiene

$$P_1 = (14,7 - 14,6) \text{ PSI} = 0,1 \text{ PSI}$$

Finalmente se obtiene el valor del verdadero Q

$$Q_{\text{verdadero}} = 13,8 \text{ sccm}$$

5.4 Conclusiones

Se han calculado las presiones P_1 , P_2 , P_3 (figura 5.12) para llegar al valor de P_4 a la salida del caudalímetro. Se hizo necesario este procedimiento, junto con el estudio de los

tipos de flujos de gases a través de todas las secciones de nuestro sistema de fabricación de nanohilos, para poder medir el caudal de gases a través del instrumento con que contamos.

De ello se pueden obtener varias conclusiones:

1. $P_1 \cong P_2 \cong P_3 \cong 66,7 \frac{\text{dyna}}{\text{cm}^2}$, lo cual sugiere que la impedancia del sistema manguera-cuarzo y cambio de sección es muy pequeña ya que las presiones no han variado. Este hecho puede observarse de la definición de impedancia (ecuación 5.3) $Z = \frac{P_1 - P_2}{Q}$, semejante a la ley de Ohm para un circuito eléctrico en donde $P_1 - P_2$ sería la variación de tensión y Q la corriente. Si $P_1 \approx P_2$ entonces $Z \approx 0$.
2. Se ha observado que el verdadero valor del caudal se relaciona con el valor leído en la escala del instrumento a través de la siguiente ecuación:

$$Q_{\text{verdadero}} = Q_{\text{leído}} \cdot \sqrt{\frac{\rho_{\text{aire}}}{\rho_{\text{Ar}}} \cdot \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{P_1}{P_2}}$$

y se ha podido calcular $Q_{\text{verdadero}}$. Los valores han sido los siguientes:

$$Q_{\text{leído}} = 200 \text{ sccm}$$

$$Q_{\text{verdadero}} = 13,8 \text{ sccm}$$

El verdadero valor es un orden de magnitud menor que el que se lee directamente desde la escala del caudalímetro. Esto se debe a que $P_4 \neq P_3$, $P_4 = 321,5 \text{ dyna/cm}^2$ lo cual representa un orden de magnitud mayor que el valor de P_3 en donde comienza el recorrido del gas por el tubo de acero inoxidable. Con ello se puede concluir que la impedancia es alta en ese tramo del sistema (longitud del tubo de acero inoxidable), o lo que es lo mismo, se pierde flujo de gas allí. Si se observa la geometría, se puede advertir que el diámetro del tubo de acero inoxidable es pequeño comparado con el resto de los tubos que atraviesa el gas y ello es lo que estaría afectando la persistencia del flujo constante.

3. Se debe elegir un instrumento que mida el caudal de gas y que a su vez sea independiente de los cambios de volumen y presión del mismo, con el fin de lograr una lectura real y sin errores del caudal. Es por ello que se decidió cambiar el caudalímetro de área variable por un caudalímetro de flujo másico que no depende de los cambios en la densidad del gas debido a las fluctuaciones en la presión y temperatura del mismo. A continuación describe el principio de funcionamiento.

La corriente de gas al caudalímetro másico se divide en dos porciones. Una de ellas fluye a través de un tubo capilar de acero inoxidable que actúa como sensor. La porción de gas restante fluye a través del conducto principal del fluido. La geometría del conducto principal y del tubo sensor se diseñan para asegurar un flujo laminar en cada rama. De acuerdo a los principios de la dinámica de fluidos, los cambios de caudal del gas en los dos conductos de régimen laminar son proporcionales uno con otro. De esta forma, los cambios de caudal medidos en el tubo sensor son directamente proporcionales al cambio del caudal total que ingresa en el caudalímetro. Con el propósito de sensar el caudal en el tubo capilar, se introduce un flujo de calor en dos secciones del tubo sensor por medio de un conjunto de precisión compuesto de un enrollamiento calefactor y bobinas sensoras, figura 5.15. El calor se transfiere hacia el gas que fluye dentro del tubo sensor, a través de sus delgadas paredes. El flujo que se calienta es transportado por la corriente de gas desde la bobina que se encuentra al principio del tubo sensor hasta la bobina que se encuentra al final de éste. De esto resulta una diferencia de temperatura que se refleja en una diferencia de resistencias en los bobinados y que son detectados por un circuito de control electrónico. El gradiente medido en los bobinas sensoras es linealmente proporcional al cambio de caudal. En la salida se genera una señal que es función de la cantidad de calor transportado por el gas, lo cual depende del número de partículas, indicando finalmente el cambio del flujo a través del cambio de la masa molecular del gas.

De esta manera, los caudalímetros másicos miden la masa o el flujo molecular en oposición al los caudalímetros de área variable que miden flujo volumétrico el cual depende de las condiciones termodinámicas del gas [AALORG].

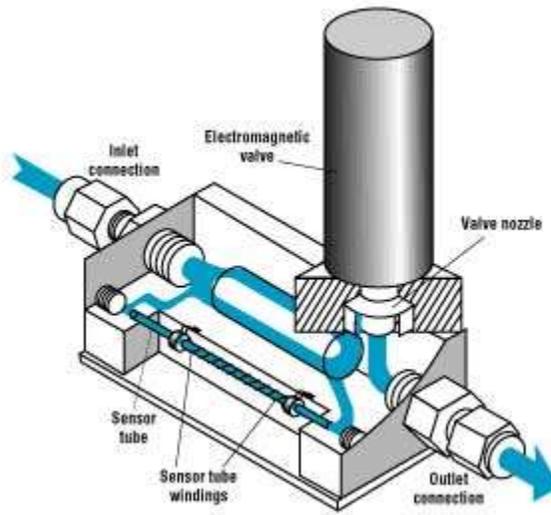


Figura 5.15. Esquema de un caudalímetro másico

6 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS FÍSICOS PARA EL CRECIMIENTO DE NANOHILOS DE ZnO POR VLS Y MCTE

En este capítulo se presentan resultados de fabricación de nanohilos de ZnO, utilizando los procesos Catalizador Metálico y Vaporización Térmica (MCTE) y Vapor-Líquido-Sólido (VLS). Se describen las mediciones preliminares que determinaron los diferentes protocolos de crecimiento.

6.1 Crecimiento de nanohilos de ZnO orientados al azar

6.1.1 Proceso de fabricación

Con el objeto de obtener las temperaturas óptimas de crecimiento de nanoestructuras de ZnO, se prepararon una serie de experimentos siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 5 para el depósito y crecimiento de nanohilos, utilizando dos temperaturas de depósito, 520 y 700°C.

Se emplearon como sustratos obleas de Si de 5 x 5 x 0,5 mm con una capa superficial de SiO₂ de 0,5µm de espesor (Si/SiO₂). Sobre cada una de ellas se depositó una lámina de oro (depositada por ablación láser de 5 nm de espesor) que luego fue tratada térmicamente a 500°C durante 15 minutos para obtener nanoislas de oro. También se emplearon sustratos de Si (100) cristalino con el mismo depósito de oro. Los crecimientos tuvieron lugar en el sistema de transporte gaseoso montado en LAFISO descrito en el capítulo 5. En esta primera etapa no se utilizó el caudalímetro. Un extremo del tubo de cuarzo se conecta a la bomba de vacío mientras que el otro extremo se conecta a la línea de Ar (99,999% de pureza). En un crisol de alúmina se mezclaron polvos de ZnO y grafito en una proporción de 2:1 (en volumen) para luego ser ubicados en el centro del horno tubular. Dos pares de piezas de sustratos de Si (100) y Si/SiO₂ se ubicaron juntas y paralelas al eje del tubo de cuarzo de cara al extremo conectado a la bomba de vacío y a dos distancias

diferentes respecto del centro del horno, lo cual resulta en dos temperaturas de sustrato diferentes debido al gradiente natural del horno y cuya calibración se mencionó en el capítulo 5. Luego de purgar con argón al tubo de cuarzo y lograr un vacío de 80 mTorr, se estableció un flujo estacionario de Ar controlando la velocidad de vacío a través de una válvula de vacío hasta alcanzar una presión de alrededor de 200 mTorr. Se estableció una temperatura de 1100°C en el centro del horno a una velocidad de 25°C/min, para luego mantenerla constante durante una hora; posteriormente se enfrió el horno naturalmente a temperatura ambiente. En estas condiciones, las temperaturas de los sustratos (T_S) fueron de 520°C y 700°C.

6.1.2 Resultados

Para la caracterización morfológica se obtuvieron imágenes con un microscopio electrónico de barrido (SEM²¹) con un sistema JSM 6480 LV en Argentina y con un SEM JEOL JSM -7000 de emisión de campo en la Universidad de McMaster, Canadá. El Análisis de Dispersión de Rayos X en Energía (EDX²²) se obtuvo en la Universidad de McMaster con un voltaje de aceleración de 10 keV empleando un sistema INCA y un detector de Si. Una de las muestras fue examinada con mediciones de absorción de rayos X en el laboratorio sincrotrón (LNLS) en Brasil con el propósito de determinar el estado químico de las muestras obtenidas.

Para la caracterización eléctrica se midieron curvas de corriente eléctrica en función de tensión eléctrica aplicada (I-V) según se describió en el capítulo 3. Para ello se realizaron dos contactos con pintura de plata sobre la superficie de la muestra empleando la técnica de soldadura en frío como se describió en el capítulo 4. También se midió la fotoconductancia, es decir, medir corriente en función del tiempo cuando se aplica una fuente de luz de longitud de onda (energía del fotón) conocida. En nuestro caso se iluminó la región entre los contactos con luz ultravioleta (UV) de 3,1 eV.

²¹ SEM del inglés “Scanning Electron Microscope”

²² EDX del inglés “Energy Dispersive X-Ray Analysis”

En la figura 6.1 (a-d) se muestran imágenes SEM para depósitos sobre SiO₂ a 520°C y 700°C. Para ambas temperaturas se puede observar formación de nanohilos desordenados con una densidad y diámetros que dependen de la temperatura de crecimiento y del tipo de sustrato.

Para 520°C los diámetros de los hilos varían entre 5 y 10 nm y sus longitudes van desde los 50 hasta los 100 nm. Para la temperatura de sustrato de 700°C, los nanohilos son significativamente más grandes (diámetros entre 50 y 80 nm y longitudes entre 1 y 3 μm), y se combinan en una red densa. El análisis de sus direcciones no revela un alineamiento preferencial pudiéndose decir que se orientan al azar.

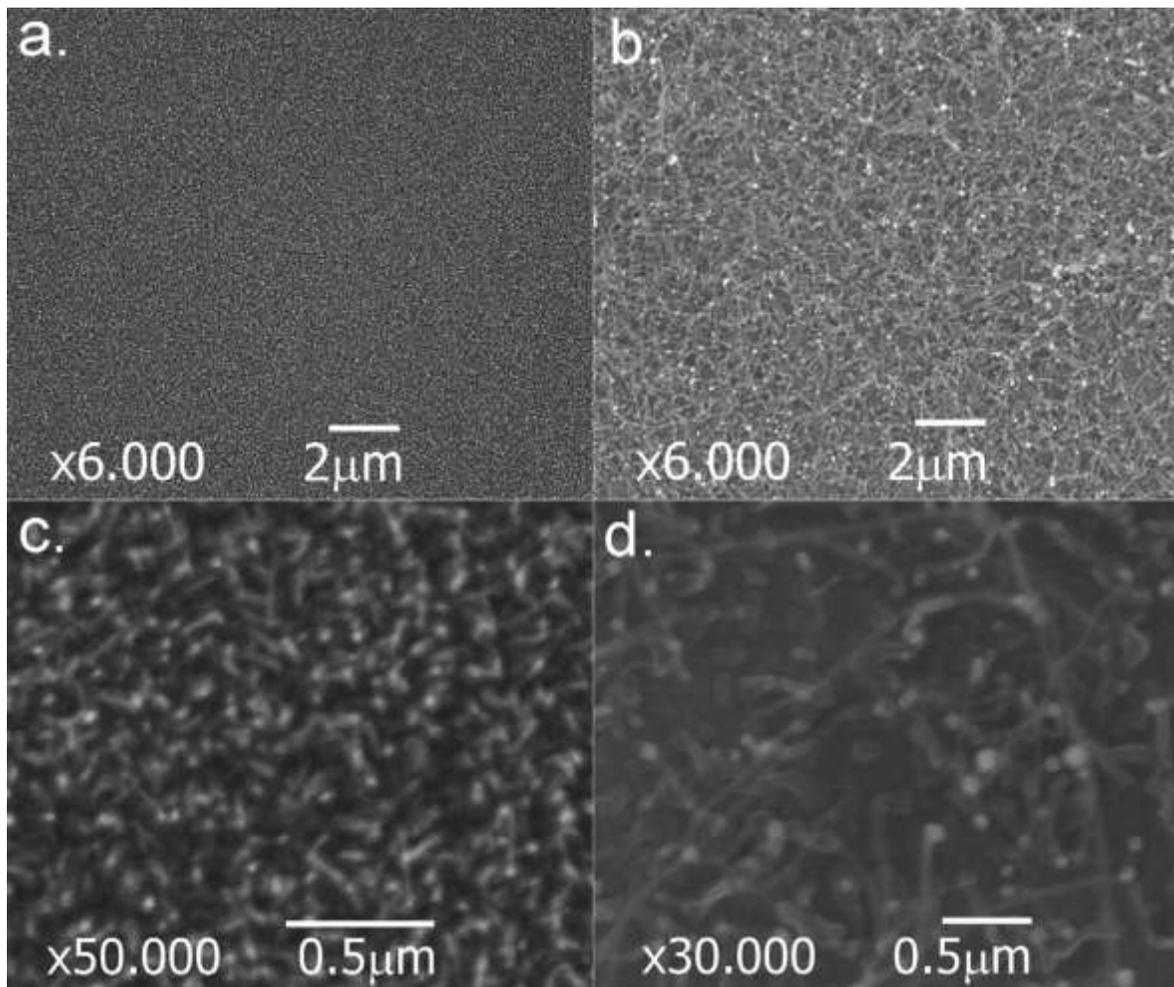


Fig. 6.1 Imágenes SEM de nanohilos de ZnO depositados sobre sustrato SiO₂ con una capa de oro, a diferentes magnificaciones. Las imágenes de la izquierda (a y c) corresponden a T_S = 520°C y las de la derecha (b y d) a T_S = 700°C.

En el espectro XEDS se observa la presencia de zinc, oxígeno, carbono y oro. La figura 6.2a muestra un espectro XEDS para la muestra depositada a 520°C con el rayo de electrones focalizado cerca de la punta de un nanohilo (en el centro de la fotografía SEM en la figura 6.2b). La señal debida al oxígeno proviene del sustrato de Si/SiO₂ y el nanohilo de ZnO, mientras que la señal de oro se debe al punto brillante en la punta del nanohilo. También puede observarse un pequeño contenido de carbono originado por el grafito reactante. El tipo de estructura que surge del crecimiento a partir de islas metálicas se asemeja al comportamiento que es típico en los mecanismos VLS o vapor-sólido (VS) según se describió en el capítulo 2.

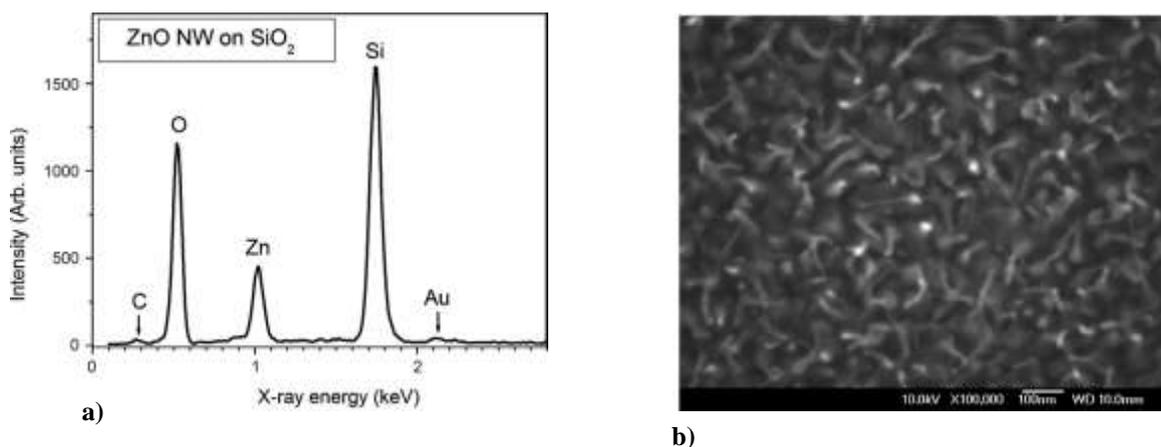


Fig. 6.2 Espectro EDX de nanohilos de ZnO (crecidos sobre sustrato de Si/SiO₂ a 520°C con el haz de electrones focalizado en la punta de un nanohilo (el centro de la figura SEM 6.2b)

Para determinar las configuraciones atómicas prevalentes dentro de las nanoestructuras obtenidas, se han empleado espectroscopias de absorción de rayos X (near-edge XANES y extended fine structure-EXAFS). La figura 6.3 muestra el espectro XANES obtenido para la muestra crecida 700°C comparada con el espectro del ZnO puro y el zinc metálico. El espectro de la muestra se asemeja al ZnO aunque ligeramente corrida hacia energías menores, indicando esto la presencia de una pequeña fracción de volumen de óxido subestequiométrico (ZnO_x con $x < 1$) y probablemente algo de zinc metálico. El

patrón de oscilación EXAFS visible en el gráfico inserto confirma que el material es esencialmente ZnO con pequeñas partículas subestequiométricas.

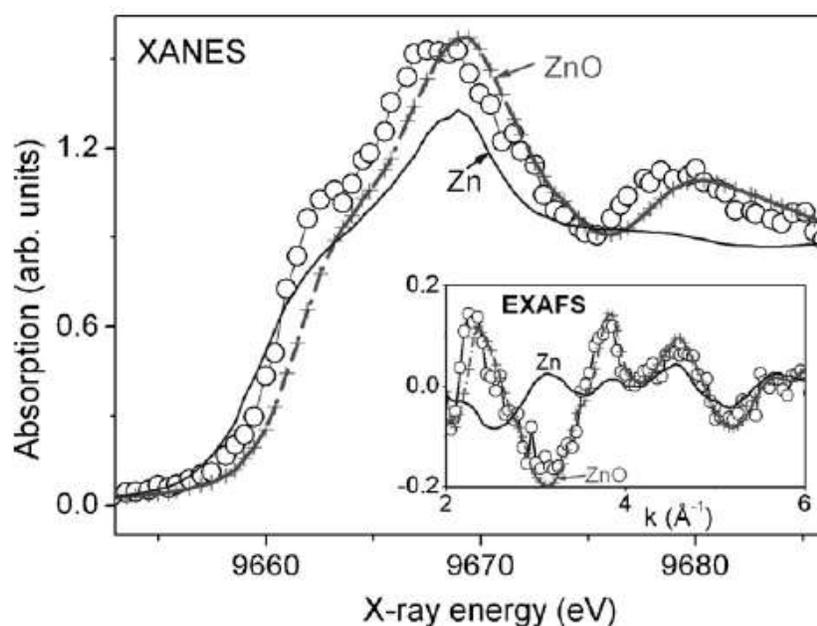


Fig. 6.3 Espectro de absorción de rayos X en la línea K del Zn (XANES) obtenida para la muestra de nanohilos de ZnO depositada a 700°C (círculos). También se muestran el espectro para el cristal de ZnO (cruces con líneas punteadas) y para el zinc metálico (línea sólida). El gráfico inserto corresponde al espectro EXAFS junto con los espectros de referencia del ZnO y del zinc.

La figura 6.4 muestra estructuras de ZnO depositadas sobre un sustrato de Si/Au (100) ubicado al lado del sustrato de Si/SiO₂/Au a 520°C en el mismo experimento de crecimiento. Se puede ver que en este caso han crecido nanovaras (nanorods) en forma epitaxial alineadas con la dirección [100] del Silicio, aunque también se aprecian otras direcciones de crecimiento. Estas nanovaras poseen diámetros mucho más grandes y longitudes más cortas que los nanohilos crecidos sobre SiO₂, la distribución de diámetros va desde los 10 a los 100 nm. La forma hexagonal es típica del crecimiento a lo largo de la dirección c de la estructura wurtzite del ZnO.

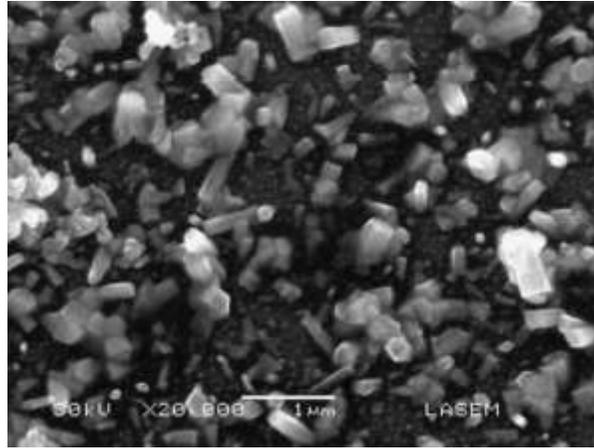


Fig. 6.4 Estructuras de ZnO crecidas sobre un sustrato de Si (100) con una capa de Au (que actúa como catalizador) en las mismas condiciones que la muestra de la figura 6.1 (a y c) a 520°C.

Las muestras que exhiben un crecimiento orientado al azar presentan una no linealidad en su curva característica $I-V$ con una resistencia de alrededor de 40 k Ω y su conductancia se incrementa con el aumento de la temperatura de la muestra. En la figura 6.5 se muestran la curva $I-V$ y la curva de corriente en función del tiempo mientras se ilumina la muestra con UV. La energía del fotón incidente (3,1 eV) es levemente menor que la energía de banda prohibida del ZnO (\sim 3,3 eV), de modo que se espera que la luz sea absorbida débilmente y por lo tanto que penetre todas las capas de nanohilos y debajo de la interfase muestra/sustrato.

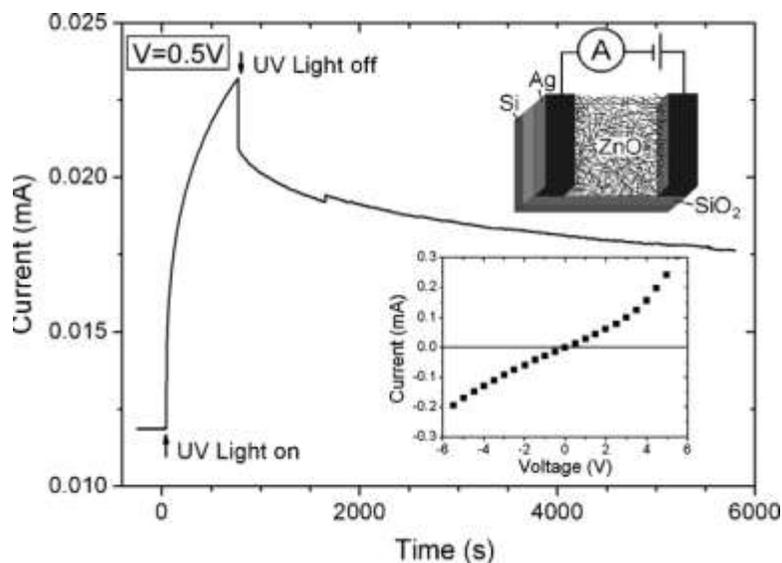


Fig. 6.5 Corriente eléctrica en función del tiempo obtenida para la cadena de nanohilos de ZnO, medida con un voltaje de 0,5V con y sin iluminación UV (3,1 eV energía del fotón). Inset: configuración de los contactos (arriba) y curva I-V característica (abajo).

6.1.3 Discusión y conclusiones

A 1100°C, la tasa de sublimación del ZnO puro es despreciable, sin embargo los granos de ZnO en contacto con partículas de grafito reaccionan dando lugar a la reacción Carbotérmica y generando vapores de Zn, ZnO_x (x<1) y CO₂ los cuales son transportados por el flujo de argón hacia las regiones más frías dentro del horno en donde se va a producir ZnO, según como se describió detalladamente en el capítulo 2.

Los resultados sobre diferentes sustratos demuestran que el material y estructura del sustrato juegan un rol importante en la determinación de la reacción cinética que lleva a la formación de nanoestructuras de ZnO. Sobre Si (100), la distribución de tamaños es mayor que para el sustrato de Si/SiO₂. Esto podría corresponderse a que se espera obtener nanoislas de oro de mayor tamaño como consecuencia de una mayor energía superficial para el material cristalino que para el óxido [Plante M.C. et al (2006)]. Además, la nucleación y el crecimiento casi ordenado de los cristales de ZnO sobre el Si (100) parecen estar causados por la epitaxia relacionadas con las direcciones cristalinas del Si. En contraste, sobre SiO₂ amorfo, la carencia de cristalinidad inhibe los efectos epitaxiales por

lo cual prevalece el crecimiento unidimensional al azar con el Au como catalizador. En ambos casos, se espera que los mecanismos VLS o VS jueguen un rol importante. En el mecanismo VLS los átomos de Zn que se depositan sobre las partículas de Au forman una mezcla eutéctica de ZnAu supersaturada en donde el Zn reacciona con los átomos de oxígeno que precipitan hacia el sustrato induciendo el crecimiento unidimensional del ZnO. En el mecanismo VS, la nanopartícula Au/Zn no se encuentra en el estado líquido, por lo que el mecanismo podría verse favorecido por la difusión del ZnO en la superficie del metal hacia la interfase metal/sustrato o metal/nanohilo.

En cualquiera de los dos mecanismos descritos, se puede observar que la temperatura del sustrato cumple un rol importante, incrementa el proceso de difusión o adsorción de las especies, en la tasa de oxidación del Zn involucrada en la formación del ZnO y en el tamaño promedio de las islas de Au [Plante M.C. et al (2006)]. Estos sucesos deberían contribuir al aumento del tamaño de los nanohilos cuando T_S se incrementa, y de hecho es lo que se observa en el presente estudio.

La conductancia del conglomerado denso de nanohilos de ZnO (ver las figuras 6.1 y 6.5) se determina con la conductividad de cada nanohilo. La conductividad de cada nanohilo, probablemente se deba a la densidad de vacancias de O e intersticiales de Zn ya que se ha visto que estos defectos podrían formar dopantes tipo n en el ZnO [Kim Y.S. et al (2009)]. Otra posibilidad podría ser la conducción superficial a través de las paredes de los nanohilos [Heo Y.W. et al (2004)]. Nuestras cadenas muestran fotoconductividad cuasi-persistente como ha sido observado en láminas delgadas de ZnO y en otros nanohilos de ZnO [Liao Z.M. et al (2009)]. Este efecto se ha atribuido a la lenta emisión de los portadores de carga desde las trampas en la banda prohibida.

6.2 Crecimiento de nanohilos de ZnO a distintas temperaturas y controlando el flujo de Argón

6.2.1 Proceso de fabricación

ZnO en polvo y grafito de alta pureza, se mezclaron en una razón de 2:1 y se ubicaron sobre una navecilla de alúmina. El polvo de grafito se introduce en la mezcla de polvos

originales para generar vapor de Zn a bajas temperaturas según se explicó en el capítulo 2 para la técnica de crecimiento (MCTE).

La navecilla con los polvos se posicionó en el centro del tubo de cuarzo. Las nanoestructuras deseadas fueron depositadas sobre distintos sustratos: láminas de silicio (100) con una lámina de 4 nm de oro empleado como catalizador, y sobre láminas de zafiro (Al_2O_3). Los sustratos se seleccionan con el objeto de lograr un crecimiento orientado de los nanohilos, similar al crecimiento epitaxial [Gao P. X. et al (2003)]. Existe evidencia en la literatura de crecimiento epitaxial sobre sustratos de zafiro o silicio como consecuencia de una buena adaptación de la red (lattice mismatch) del ZnO entre la capa epitaxial A y el sustrato B. Esto ocurrirá si la adaptación de red entre A y B se encuentra alrededor del 1% de sus constantes de red [Todd Steiner Editor, (2004)]. El ZnO y el zafiro tienen una adaptación inferior al 0.08% de la constante de red, permitiendo un buen crecimiento epitaxial entre las interfases del ZnO y del zafiro [Yu P. et al (2004)].

Los sustratos fueron ubicados dentro del tubo de cuarzo en el horno tubular, a distintas distancias respecto del centro del horno, a 500°C y 700°C según nuestra calibración descrita en el capítulo 5, con el propósito de observar la dependencia del depósito y crecimiento con la temperatura.

Inicialmente se realiza un vacío de 50 mtorr (que se mide con un sensor de vacío electrónico) con el empleo de la bomba mecánica, luego se emplea flujo de argón para transportar el gas evaporado a alta temperatura. Se prepara el horno para que alcance una temperatura máxima de 1100°C (en el centro) a una velocidad de 25°C/min; una vez alcanzada esa temperatura se la mantiene durante 1 hora. Se deposita a dos caudales diferentes: 200 y 50 ccm (nominales), para estudiar de qué manera depende el depósito del ZnO con la velocidad de transporte de los gases evaporados. Para controlar el flujo de gas se emplea un caudalímetro (rotámetro) de área variable RMA-11-SSV de Dwyer Instrumens, Inc, cuya implementación fue descrita en el capítulo 5. El gas empleado, argón, transporta al Zn reducido y vaporizado hacia las regiones más frías (500 y 700°C).

6.2.2 Resultados

Se pudo observar la microestructura de las muestras obtenidas empleando un microscopio metalográfico marca Olympus, modelo BX 60 M, con sistema fotográfico

marca Olympus. Los nanohilos se observaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL 35CF.

En la figura 6.6 se muestran las micrografías de nanoestructuras de ZnO depositados sobre zafiro a dos temperaturas del sustrato y condiciones de flujo de argón diferentes. La mayor concentración de cristalitas de ZnO (color blanco en las micrografías) se observa para un flujo de 200ccm de argón y temperatura del sustrato de 500°C.

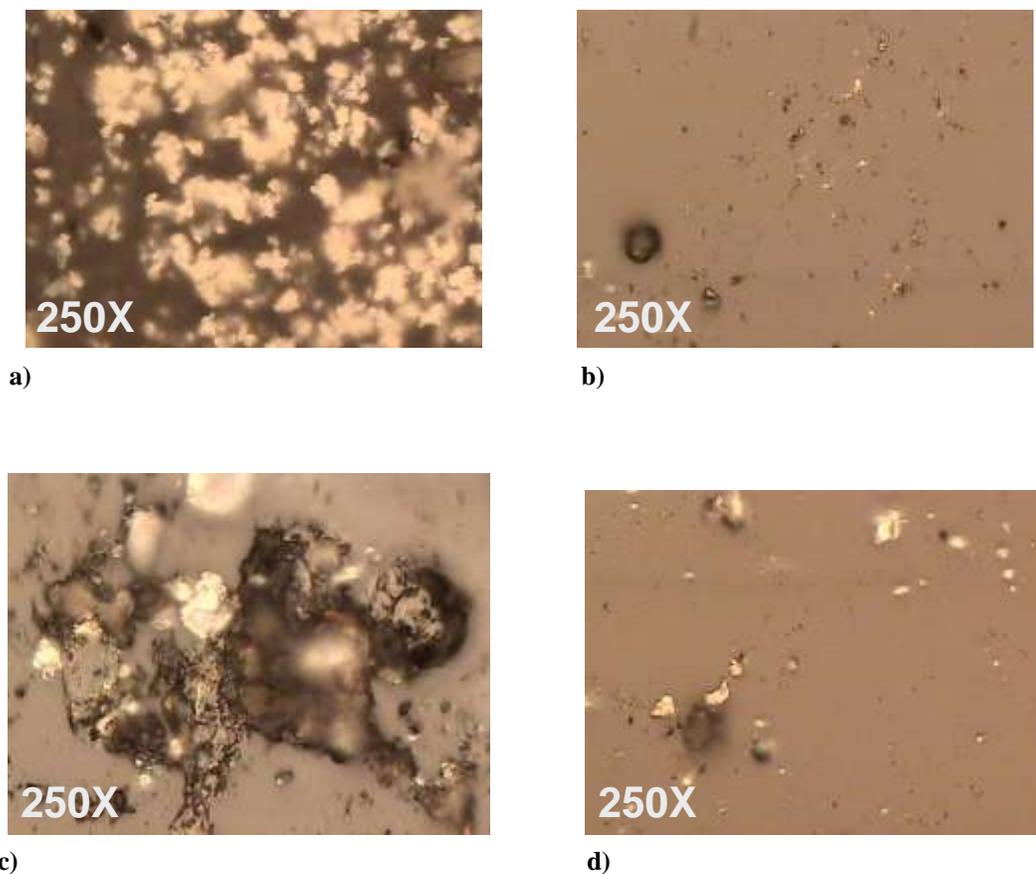


Fig. 6.6 Micrografías 250x de las microestructuras de ZnO depositados sobre zafiro. **a)** temperatura del sustrato (ts) de 500 °C y flujo de argón (fa) 200ccm. **b)** ts: 700°C y fa:200ccm . **c)** ts: 500°C y fa: 50ccm. **d)** ts: 700°C y fa: 50ccm

En la figura 6.7 se muestran las micrografías de microestructuras de ZnO depositados sobre Si (100) utilizando partículas de Au como catalizador. Las figuras 6.7a y 6.7b muestran micrografía usando 12.5x a dos temperaturas diferentes e igual flujo de argón de

200ccm. Las 6.7c y 6.7d, usando 25x muestran los resultados con el substrato a las mismas temperaturas que 6.7a y 6.7b pero con un flujo menor de argón. Al igual que en el caso del zafiro, la mayor concentración de cristalitas de ZnO (en este caso oscuros) se observa para un flujo de 200cc de argón y temperatura del substrato de 500°C.

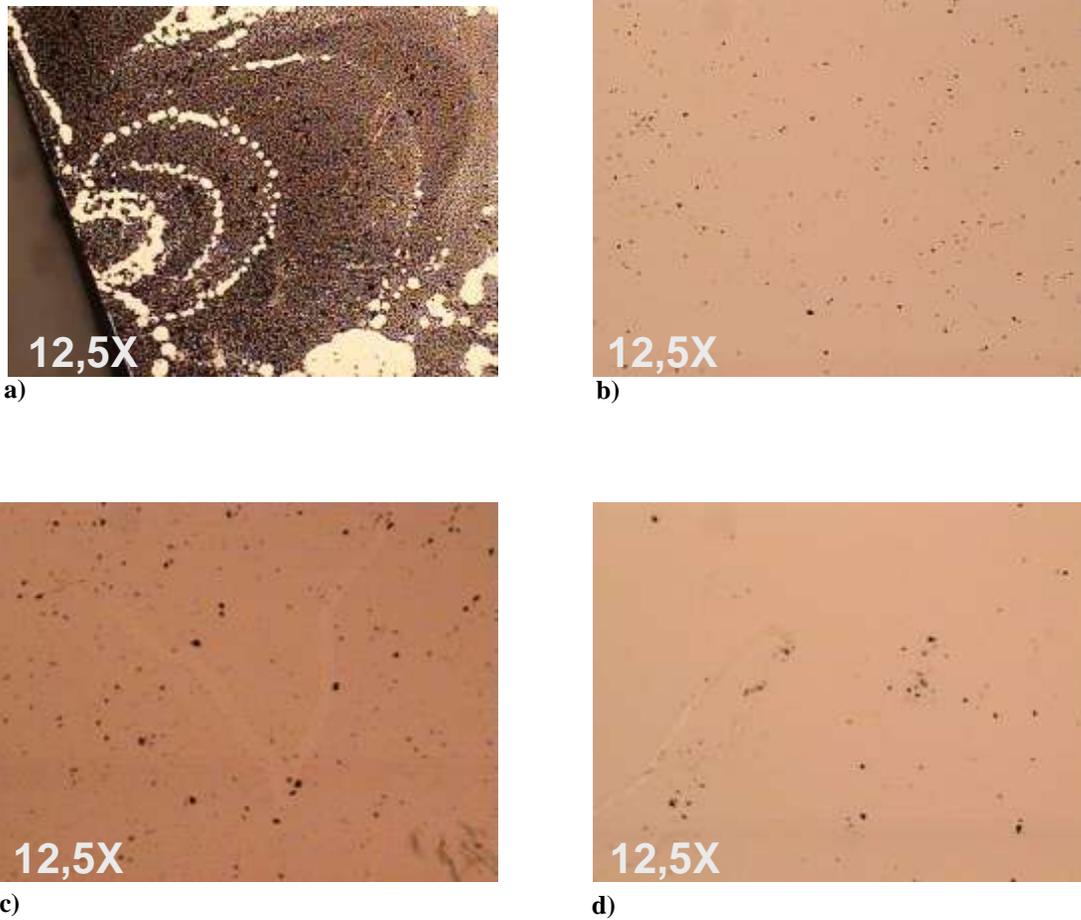


Fig. 6.7 Micrografías de las microestructuras de ZnO depositados sobre Si(100) y Au como catalizador. **a)** 12.5x temperatura del substrato (ts) de 500 °C y flujo de argón (fa) 200ccm. **b)** 12,5x ts: 700°C y fa:200ccm . **c)** 25 x ts: 500°C y fa: 50ccm. **d)** 25x ts: 700°C y fa: 50ccm

Las figuras 6.8a y 6.8b muestran dos fotografías representativas de nanohilos de ZnO sobre zafiro obtenidas con el SEM. La figura 6.8a pone en evidencia el crecimiento con simetría hexagonal de los nanohilos sobre este sustrato.

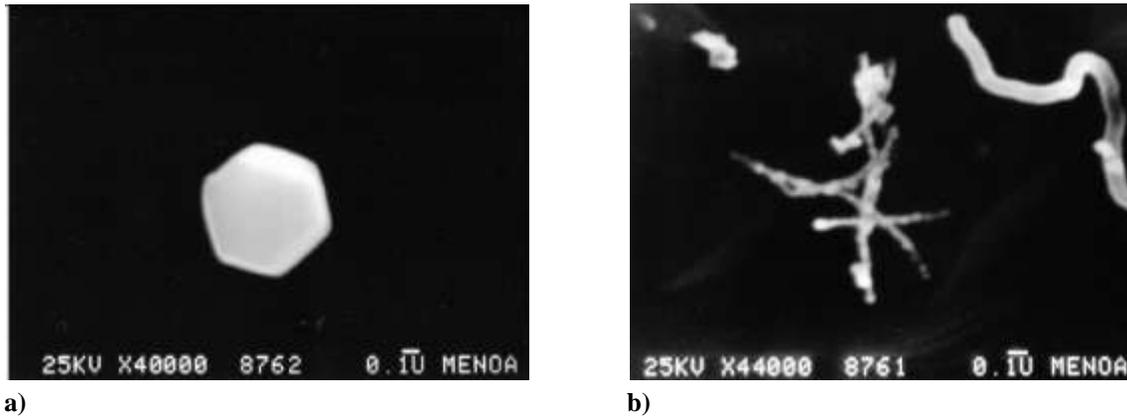


Fig. 6.8 Micrografías con SEM de nanohilos de ZnO sobre zafiro. 40000x y 44000x

La figura 6.9 muestra una fotografía obtenida con SEM de nanohilos de ZnO crecidos sobre Si (100) a 500°C. La figura muestra cierto grado de orientación de los nanohilos en la dirección de flujo de argón.

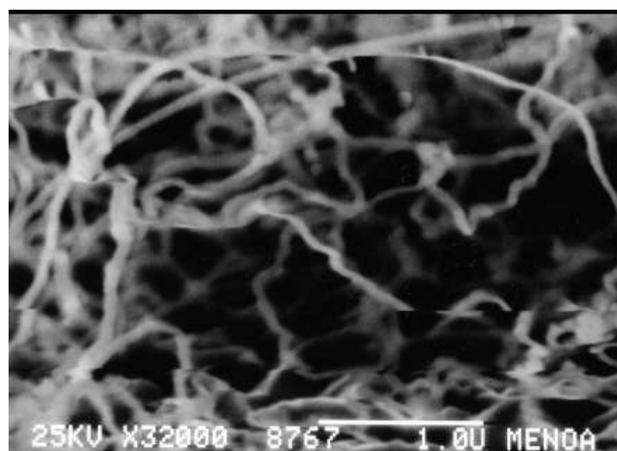


Fig. 6.9 Muestra de nanohilos de ZnO crecidos sobre Si (100) con oro. 32000x, SEM

6.2.3 Discusión y conclusiones

En este trabajo se ha observado cualitativamente la influencia que tienen sobre el crecimiento, los parámetros que intervienen durante el proceso de fabricación: temperatura y flujo de argón. Las fotografías tomadas con microscopio metalográfico, muestran que a temperaturas superiores a los 500°C el depósito de ZnO sobre los sustratos disminuye notablemente. También se hace clara la influencia del flujo de argón sobre dicho depósito. En las muestras depositadas con un flujo de 50 ccm se observa poca cantidad de cristalitas de ZnO dispersos sobre el sustrato tanto de zafiro como de Si. Por otro lado con un flujo de 200 ccm el depósito del ZnO es notablemente mayor en ambos sustratos. Las fotografías tomadas con SEM permiten determinar el tamaño de los nanohilos obtenidos: tienen una longitud del orden de 1 μm y su diámetro entre 60 y 120 nm. La figura 6.8a) ilustra la sección transversal con simetría hexagonal de estos nanohilos de ZnO crecidos sobre zafiro a 500°C

En este trabajo, figura 6.9, la fotografía SEM muestra que no se ha logrado una dirección preferencial de crecimiento. Existen en la literatura controversias con respecto al crecimiento orientado de ZnO sobre sustratos de Si. L. Luo et al., muestran crecimiento de nanohilos de ZnO sin orientación preferencial y le adjudican a la falta de una buena adaptación de los parámetros de la red (lattice mismatch) del ZnO y del Si [L. Luo et al. (2006)]. Sin embargo Zeng y Zhao obtienen nanohilos alineados de ZnO sobre Si (100) mediante la técnica (MCTE) [Yu-Jia Zeng et al (2005)]. Consideramos que es necesario profundizar el estudio de la influencia de factores como el flujo de argón para obtener nanohilos orientados.

En estos resultados preliminares sobre el estudio de los mecanismos y técnicas de crecimiento de nanohilos, se han logrado sintetizar nanohilos orientados de ZnO, a temperaturas relativamente bajas, empleando las técnicas VLS y MCTE como mecanismo y técnica de crecimiento respectivamente. Para ello se han utilizado distintos sustratos: Si (100) con una fina capa de oro como catalizador y zafiro. Hemos empleado una mezcla de polvos de ZnO y grafito ya que el carbono reduce la temperatura de vaporización del ZnO.

6.3 Conclusiones

En estos resultados preliminares sobre el estudio de los mecanismos y técnicas de crecimiento de nanohilos, se han logrado sintetizar nanohilos de ZnO empleando las técnicas VLS y MCTE como mecanismo y técnica de crecimiento respectivamente. Se ha podido observar que a menor temperatura y a mayor flujo de argón se favorece el crecimiento orientado de nanohilos

Los resultados sobre diferentes sustratos demuestran que el material y estructura del sustrato juegan un rol importante en la determinación de la reacción cinética que lleva a la formación de nanoestructuras de ZnO. Para ello se han utilizado distintos sustratos: Si/SiO₂, Si (100) con una fina capa de oro como catalizador y zafiro. El crecimiento ordenado y epitaxial parecen estar causados por la epitaxia relacionadas con las direcciones cristalinas del Si y del zafiro [Todd Steiner Editor, (2004)].

7 FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOHILOS Y MICROHILOS

En este capítulo se presentan resultados de fabricación de nanohilos y microhilos de ZnO. Los nanohilos se fabrican con distintas temperaturas y variando los flujos de gases.

7.1 Crecimiento de nanoestructuras de ZnO a diferentes temperaturas en ambiente de Argón y Oxígeno

Los nanohilos de ZnO se fabrican a través de la técnica MCTE en el sistema experimental descrito en el capítulo 5. Para el control de flujo de argón se sustituyó el caudalímetro de área variable por un caudalímetro másico ya que en este caso no hace falta hacer una corrección por cambio de presión o temperatura del gas. Este caudalímetro está calibrado para Argón de marca y modelo AALBORG GFC 17.

Los sustratos usados son de zafiro, tamaño 5x5 mm con orientación cristalina (0001). Un crisol de alúmina que contiene una mezcla de polvos de ZnO y de grafito en (1:1 relación en peso) se coloca en el interior del tubo de cuarzo en una posición correspondiente al centro del horno. Los sustratos fueron ubicados dentro del tubo de cuarzo a distintas distancias respecto del centro del horno, a 450°C, 600°C, 730°C y 900°C.

Después de una purga del sistema con argón y la evacuación del tubo de cuarzo hasta una presión de base de 20 mTorr (fijada por una pequeña abertura de la válvula de entrada de aire en condición de máxima velocidad de bombeo), se estableció un flujo constante de oxígeno regulando una válvula de entrada de este gas hasta que la presión en el tubo llegó a 400 mTorr. La presión parcial de oxígeno juega un rol importante en la calidad de los nanohilos de ZnO alineados [Song J. et al (2005)], [Dala S. H. et al (2006)]. Luego se establece un flujo constante de Ar de 250 sccm para transportar los gases evaporados a alta temperatura. A través de la programación del controlador de temperatura, se llevó la

temperatura en el centro del horno a un valor de $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una tasa de $25\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$. Este valor de temperatura se mantuvo constante en $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora y luego se procedió al enfriado natural del horno, en ambiente de oxígeno y argón, hasta temperatura ambiente.

Los nanohilos obtenidos se observaron con microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio ZEISS SUPRA 55VP (CIME – Tucumán).

Con el fin de caracterizar el material depositado se realizó espectroscopía de absorción de rayos X (XAS, X-ray absorption spectroscopy) incluyendo EXAFS y XANES en el borde K del Zn y a temperatura ambiente; fueron realizadas en la línea XAFS del LNLS (Campinas Brasil) en el modo fluorescencia utilizando un monocromador de Si (111).

Además, se midieron los espectros de fotoluminiscencia, usando como fuente de excitación la línea en 325 nm de un láser de HeCd y un espectrómetro de CCD OCEAN OPTICS. Estas medidas fueron hechas en el Instituto de Física de Sao Carlos, Universidad de Sao Paulo, Sao Carlos, Brasil.

La estructura cristalina fue analizada con Difracción de Rayos X empleando el equipo Difractómetro RX Philips PW3830 con ánodo de cobre (Cu_Kalfa radiation, $\lambda = 1.54\text{ \AA}$), y monocromador de grafito (para el filtrado de Kbeta del Cu). Estas medidas fueron realizadas en la Facultad de Física Matemática y Astronomía perteneciente a la Universidad Nacional de Córdoba.

7.2 Resultados

Para la temperatura de crecimiento de 450°C se han obtenido nanoestructuras de ZnO cuya morfología no está definida según puede observarse en la figura 7.1.

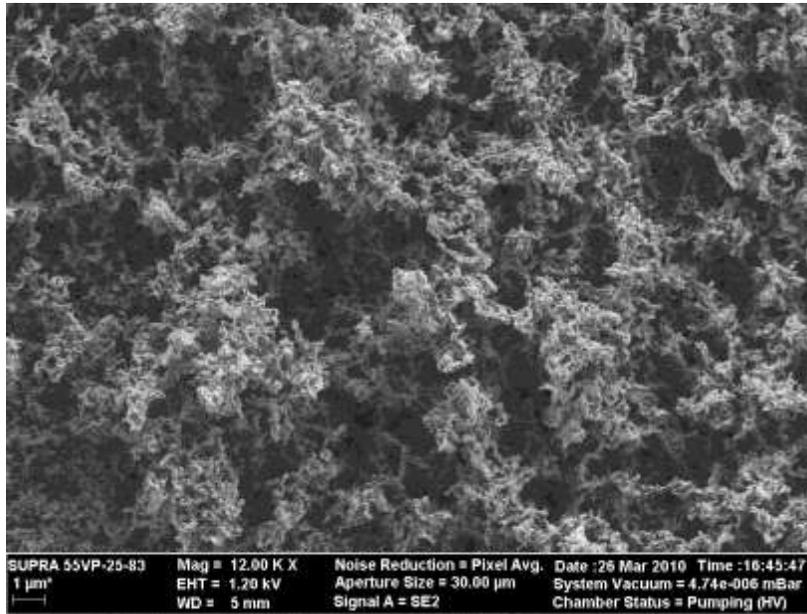


Fig 7.1 Imagen SEM de nanoestructuras de ZnO crecidas a 450°C.

En la figura 7.2 se observan micro y nanoestructuras de ZnO crecidas a 600°C. La figura 7.3 es una ampliación de la figura anterior en la que ya se advierten nanohilos crecidos sobre las microestructuras y cuyas longitudes varían entre los 0,45 a 1,00 μm , los diámetros entre 20 y 30 nm. Aquí los nanohilos no presentan una dirección preferencial de crecimiento. La figura 7.4 corresponde a nanohilos crecidos a 730°C. Aquí pueden observarse estructuras que parecen ramificarse desde el sustrato. En las puntas de algunas de estas ramas se advierte la formación de tetrápodos (ver ampliación). Las longitudes de los nanohilos varían entre los 500 a 1000nm, los diámetros entre los 60 y 80 nm.

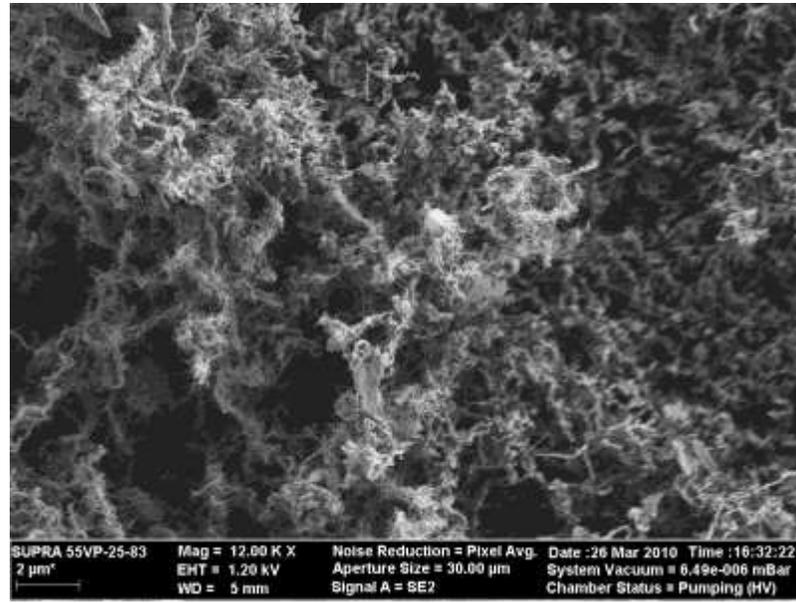


Fig 7.2 Imagen SEM de nano y microestructuras de ZnO crecidas a 600°C

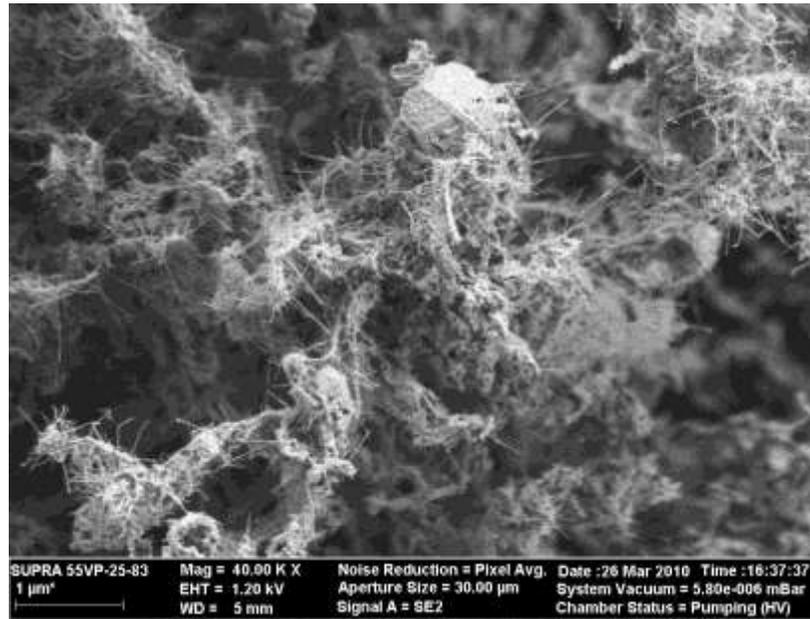
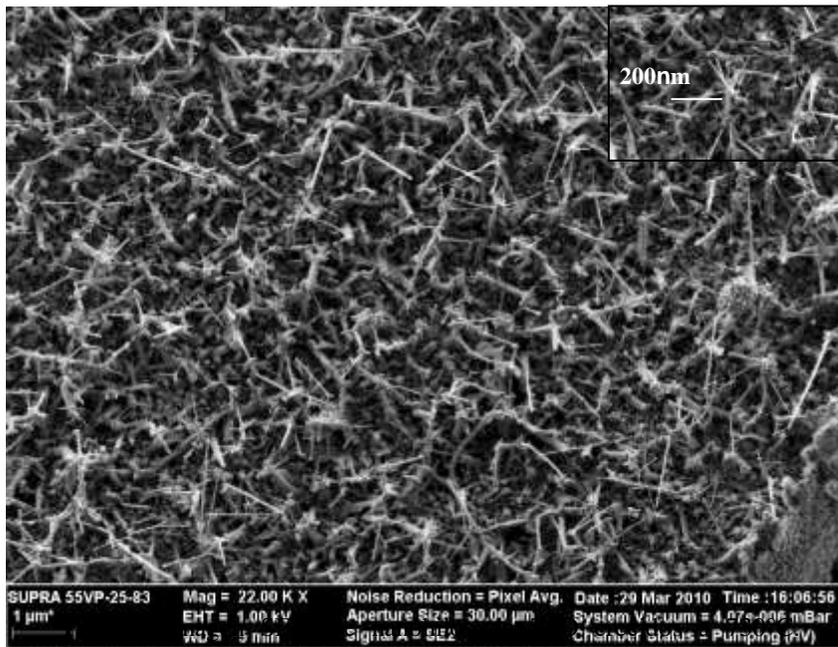


Fig 7.3 Imagen SEM, ampliación de la Fig. 6.11, en las que ya se observan nanohilos crecidos a 600°C



Estructuras ramificadas. La ampliación muestra tetrápodos

En las figuras 7.5 y 7.6 se muestran las nanoestructuras de ZnO crecidas a 900°C. Pueden observarse zonas con gran densidad de nanohilos, y en otras la aparición de pequeñas láminas. Las longitudes de los nanohilos varían entre 1 y 2 μm y los diámetros miden aproximadamente 0,15 μm . El largo de las láminas es de 7,8 μm y el ancho de 3,20 μm .

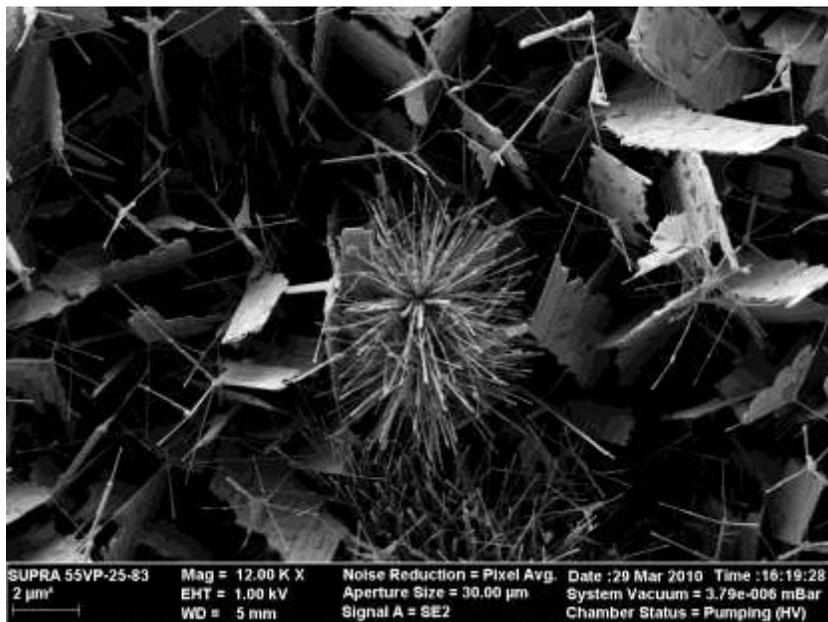


Fig 7.5 Imagen SEM de nanoestructuras de ZnO crecidos a 900°C. Zonas con gran densidad de nanohilos y la aparición de pequeñas láminas

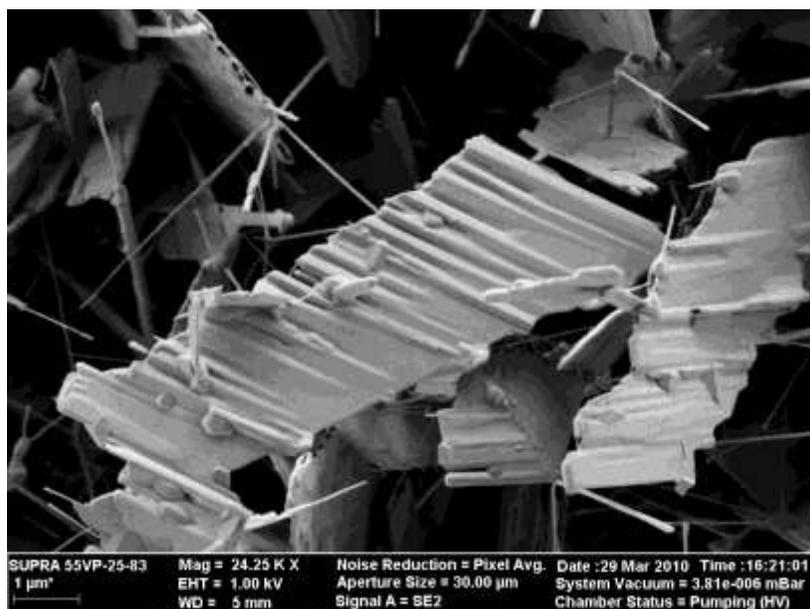


Fig 7.6 Imagen SEM de una lámina de ZnO crecida a 900°C

En la tabla 7.1 se ha pretendido presentar claramente las dimensiones de las nanoestructuras obtenidas a las distintas temperaturas de crecimiento. Se ha empleado el programa PMD, el cual fue desarrollado en LAFISO, para medir las dimensiones de las nanoestructuras obtenidas.

Analizando las fotografías anteriores se puede apreciar claramente cómo influye la temperatura de crecimiento en la morfología y tamaño de las nanoestructuras obtenidas, lo cual se resume en la Tabla 7.1.

| Temperatura de crecimiento | Estructura | Longitudes | Diámetros |
|-----------------------------------|-----------------------------------|--|-----------------------|
| 450°C | No está definida | - | - |
| 600°C | Nanohilos sin orientación | 0,45 a 1,00 μm | 20 y 30 nm |
| 730°C | Nanohilos orientados y tetrápodos | 0,40 a 1,00 μm | 60 y 80 nm |
| 900°C | Nanohilos y laminas | 1 y 2 μm (nanohilos) 7,8 μm x 3,20 μm (láminas) | 150 nm (nanohilos) |

Tabla 7.1 Longitudes y diámetros de las distintas estructuras obtenidas a diferentes temperaturas de crecimiento

En la figura 7.7 se muestran los espectros de fotoluminiscencia (PL) obtenidos para las muestras depositadas a distintas temperaturas de sustrato.

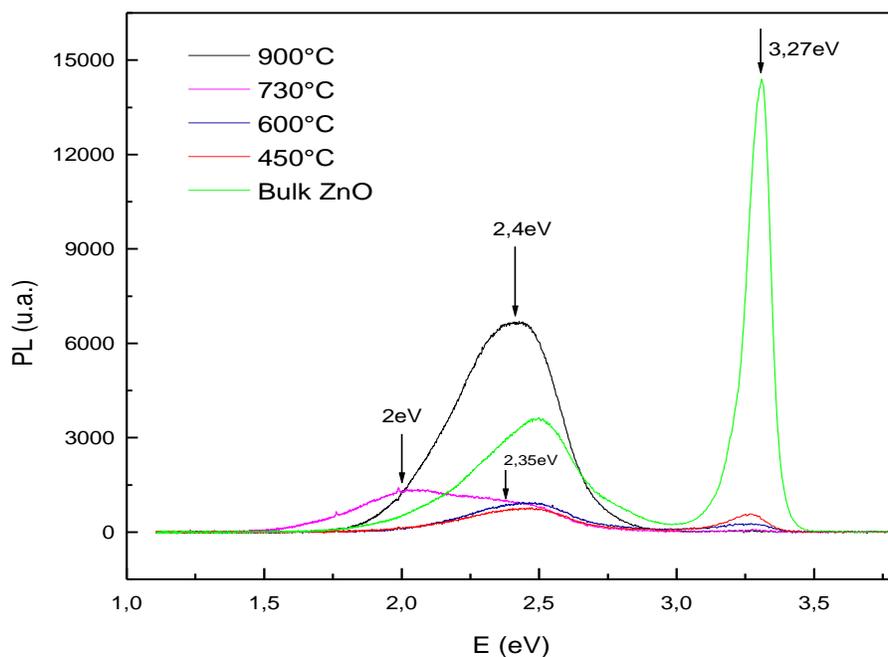


Fig. 7.7 Espectros de PL de los nanohilos para distintas temperaturas de fabricación. Para comparar se muestra además el espectro correspondiente a una muestra bulk de ZnO

Se pueden observar dos características principales en los espectros de PL. Un pico en la región del ultravioleta (UV) y otro más ancho centrado en la región del verde. El pico UV está en 380 nm, que corresponde a una energía de fotón de 3,27 eV. Esta energía coincide con la energía de banda prohibida de ZnO, indicando que este pico de fotoluminiscencia resulta de la recombinación de un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia (pico de borde de banda). El pico ancho se ubica en 2,4 eV y se debe a la recombinación de electrones atrapados en estados profundos dentro de la banda prohibida. Este pico generalmente se asocia a defectos como vacancias de oxígeno o intersticios de Zn [Wu P. et al (2009)]. Además, se observa que la intensidad relativa del pico de estados profundos (I_{EP}) al pico de borde de banda (I_{BB}) cambia en función de la temperatura de fabricación de los nanohilos creciendo con el aumento de la temperatura (ver figura 7.8).

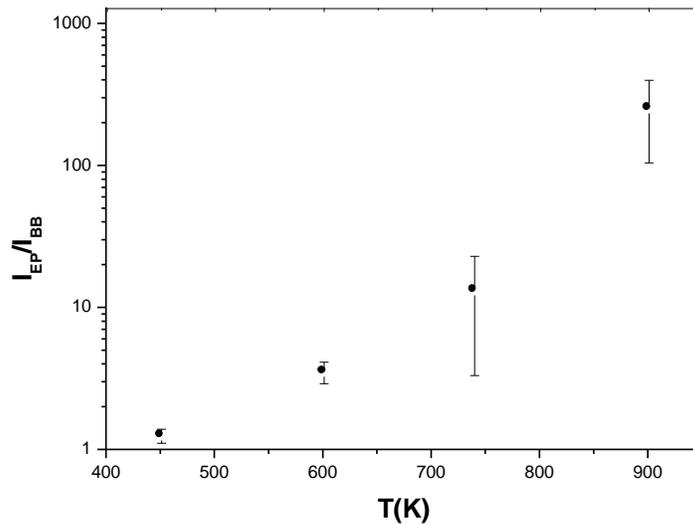


Fig. 7.8 Relación de intensidades de picos de estados profundos (I_{EP}) a pico de borde de banda (I_{BB}) como función de la temperatura de crecimiento de los nanohilos.

De la figura 7.8 se puede observar que a medida que la temperatura de crecimiento aumenta, la intensidad del pico de estados profundos también aumenta mientras que la intensidad del pico de borde de banda disminuye hasta prácticamente anularse para los casos de 730°C y 900 °C.

Otra característica particular de los espectros de PL medidos es que el pico de estados profundos correspondiente a la muestra fabricada a 730 °C es inusualmente ancho. Este pico puede ser ajustado con una superposición de dos picos, uno centrado en 2,35 eV y otro en 2 eV. Mientras que el pico de 2,35 eV es el observado en el resto de las muestras, el corrimiento al anaranjado representado por el de 2 eV sólo se observó en la muestra crecida a 730 °C.

Los picos de estados profundos de PL (pico en verde) se interpretan en la bibliografía como la recombinación radiativa de huecos fotoexcitados con electrones atrapados en vacancias de oxígeno [Wu P. et al (2009)]. Según los autores de [Salís I. et al (2004)] esta recombinación se produce en la superficie de los nanohilos, es decir, que a medida que el radio de los nanohilos es menor existe una mayor probabilidad de tener una recombinación de este tipo (verde) que una de borde de banda (UV). Es así que a medida que disminuye el radio de los nanohilos se observaría una disminución de la emisión de

borde de banda (UV) y el consecuente aumento de la emisión en la región del verde. Pero esta explicación no es adecuada para nuestros resultados.

Según [Park W. I. et al (2003)] la concentración de defectos, en general, aumenta exponencialmente con la temperatura de crecimiento y es por ello que se observa un aumento en la intensidad del pico correspondiente al verde (defectos) a medida que aumenta la temperatura de crecimiento en nuestras muestras.

Los autores de [Z-M. Liao et al (2008)] proponen tres procesos de emisiones de radiación en los nanohilos de ZnO debidos a vacancias doblemente ionizadas (2 eV), simplemente ionizadas (2.48 eV) y neutras (2.78 eV). La emisión que observamos en el anaranjado correspondería a las vacancias de oxígeno doblemente ionizadas. Aunque los autores de [Magnus W. et al (2010)] atribuyen a vacancias de oxígeno simplemente ionizadas la línea del anaranjado.

Se decidió estudiar en más profundidad las muestras crecidas a 730°C y 900°C ya que son las que presentan mayor densidad de nanohilos como así también una cierta orientación además de exhibir los espectros de fotoluminiscencia más intensos. La estructura cristalina se estudio con Difracción de Rayos X. También se les realizaron mediciones XEDS marca INCA para observar la cantidad relativa de elementos presentes en la muestras

En la figura 7.9 se observan los espectros de rayos X obtenidos.

(espectro S1 desplazado p/visualizar)

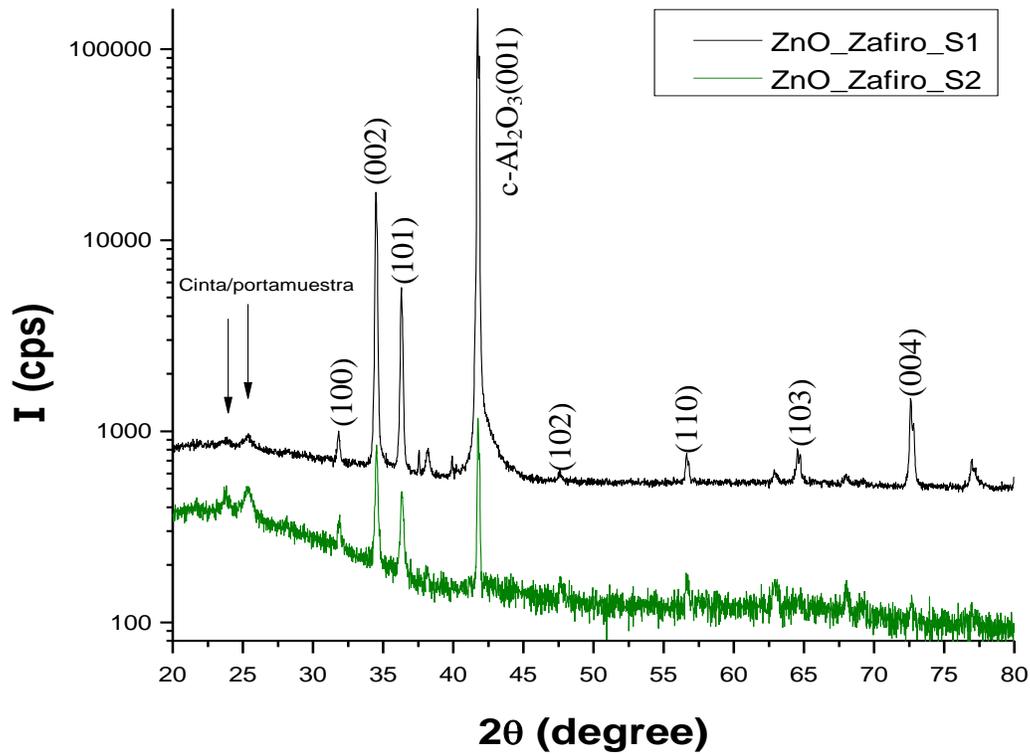
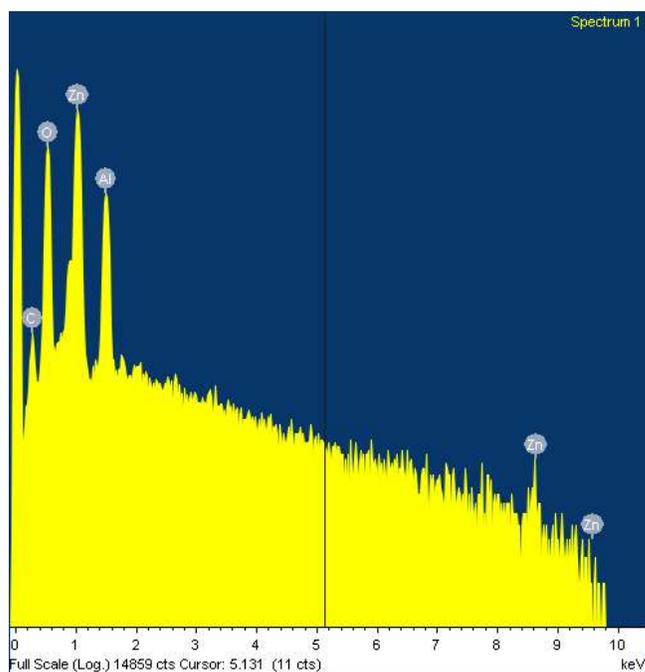


Fig. 7.9 Rayos x realizados a las muestras de 730° y 900°C, S1=730°C, S2=900°C. En la gráfica el pico más intenso corresponde al sustrato.

En ambas muestras la indexación de los picos muestra que los nanohilos crecen con la estructura wurtzite del ZnO.

El espectro XEDS para la muestra crecida a 730°C puede observarse en las figura 7.10. También podrá observarse un análisis con los valores de porcentaje atómico con el objeto determinar la estequiometría de la muestra.



| Elemento | Atómico% |
|----------|----------|
| C K | 6,40 |
| O K | 52,68 |
| Al K | 13,14 |
| Zn L | 27,28 |
| Total | 100 |

Fig. 7.10 XEDS realizado a la muestra de ZnO crecida a 730°C

En el espectro se observa claramente la presencia de los elementos de la muestra y del sustrato: C, O, Al y Zn. Se observa carbono debido a que este elemento se encuentra en la mezcla fuente y se deposita como partículas sobre la muestra crecida sin introducirse en la estructura del ZnO. Tenemos oxígeno proveniente del sustrato (Al_2O_3) y de la muestra (ZnO); con los datos de la tabla se puede determinar que 19,71 átomos de oxígeno pertenecen al material del sustrato del total de 52,68 calculado con el instrumento XEDS. El siguiente paso es determinar cuántos átomos de oxígeno forman parte del ZnO. $52,68 - 19,71 = 32,97$ átomos de oxígeno para formar compuesto con cinc. Hay un total de 27,78 átomos de Zn, o sea, menor cantidad que los átomos de oxígeno disponibles para formar el ZnO. Este resultado sería un indicativo de posibles vacancias de Zn ya que posee la energía de formación más baja de todos los defectos intrínsecos del ZnO tipo n, sobre todo cuando crece en una atmósfera rica en oxígeno [Magnus W. et al (2010)].

La figura 7.11 muestra los espectros XANES (near edge-XANES) obtenido para la muestra depositada en el rango de temperaturas de 600° a 900°C comparado con el espectro patrón de ZnO.

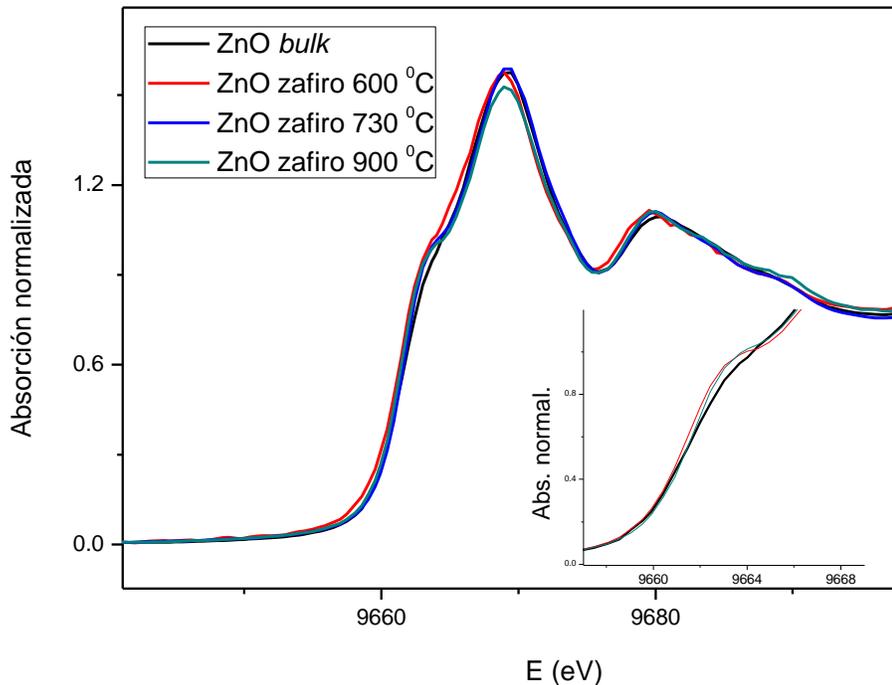


Fig. 7.11 Espectro XANES obtenido para una muestra depositada a 900 °C comparado con el espectro patrón de ZnO

En los XANES se evidencia un aumento del hombro en 9664 eV en los nanohilos y una notable disminución de la línea blanca (correspondiente al primer máximo en el espectro XANES asociado a la interacción con los primeros vecinos) en la muestra obtenida a 900 °C. La disminución de la línea blanca es generalmente asociada a la presencia de vacancias de O, lo que se corresponde con las mediciones de fotoluminiscencia. Estos rasgos serían consistentes con la formación de vacancias de oxígeno

7.2.1 Discusión y conclusiones

Se han fabricado una serie de muestras de nanohilos de ZnO en función de la temperatura de crecimiento (450, 600, 730 y 900 °C) sobre sustratos de zafiro en ambiente de oxígeno y con flujo de argón. Encontramos que a 730°C y 900 °C se observan estructuras ramificadas de nanohilos. A 900°C se observan además formaciones de plaquetas. Con esto es evidente la influencia de la temperatura de crecimiento de los nanohilos en la forma, densidad y tamaño obtenidos. Los espectros de PL muestran que a medida que se incrementa la temperatura de crecimiento el pico en la emisión del verde

aumenta mientras que el pico en la emisión UV disminuye hasta anularse. Este comportamiento en el verde indica un acrecentamiento en la concentración de defectos como consecuencia del incremento en la temperatura de crecimiento de las muestras. Según la literatura, estos defectos podrían corresponder a vacancias de zinc y vacancias de oxígeno siendo éstos los defectos nativos más probables en la banda luminiscente del verde [Magnus W. et al (2010)].

Los espectros de Rayos X demuestran la presencia de estructura wurtzite para las muestra crecidas a altas temperaturas.

El espectro XEDS demuestra que la composición química no es estequiométrica. Los espectros XANES realizadas a las muestras crecidas entre 600° y 900°C evidencian la formación de vacancias de oxígeno o la presencia de vacancias de Zn.

7.3 Efecto del catalizador oro en el crecimiento de nanohilos de ZnO. Variación presión de oxígeno y tiempo

Hasta aquí se han visto que se obtiene mayor densidad de nanohilos orientados a mayor temperatura sobre sustrato de zafiro que según la bibliografía [Todd Steiner Editor, (2004)] es el material que muestra una buena adaptación a la red con el ZnO. A continuación se realizan nuevos crecimientos sobre sustrato de zafiro con y sin oro, variando la presión de oxígeno [Song J. et al (2005)], [Dala S. H. et al (2006)] y experimentando con diferentes tiempos de crecimiento; el flujo de argón va a permanecer constante.

Nuevamente los nanohilos de ZnO se fabrican a través de la técnica MCTE en el sistema experimental implementado en LAFISO. El control de flujo de argón se realiza con el caudalímetro másico descrito en el capítulo 5. En este caso el flujo de argón permanecerá constante e igual a 250 ccm. El flujo de oxígeno se regula con una válvula de entrada de este gas. Los sustratos usados son de zafiro con y sin lámina de oro, tamaño 5x5 mm con orientación cristalina (0001). Un crisol de alúmina que contiene la mezcla de polvos de ZnO y de grafito en (1:1 relación en peso) se coloca en el interior del tubo de cuarzo en una posición correspondiente al centro del horno. Se prepara el horno para que

alcance una temperatura máxima de 1100°C (en el centro) a una velocidad de 25°C/min. Los sustratos se ubican dentro del tubo de cuarzo a distintas distancias respecto del centro del horno correspondientes a temperaturas de 730°C y 900°C.

Los muestras obtenidas se observaron con microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio ZEISS SUPRA 55VP (CIME – Tucumán). También se les realizaron mediciones XEDS marca INCA.

***Temperatura de crecimiento: 730°C**

| | |
|--|--|
| | <p>Figura 7.13 a)</p> <p>Flujo de Ar: 250ccm</p> <p>Sustrato: zafiro sin oro</p> <p>Presión de O₂ :1 Torr</p> <p>Tiempo de crecimiento: 1 hora</p> |
| | <p>Figura 7.13 b)</p> <p>Flujo de Ar: 250ccm</p> <p>Sustrato: zafiro con oro</p> <p>Presión de O₂ : 400 mTorr</p> <p>Tiempo de crecimiento: 1 hora</p> |



Figura 7.13 c)

Flujo de Ar: 250ccm

Sustrato: zafiro sin oro

Presión de O₂ : 400 mTorr

Tiempo de crecimiento: 1,5 horas

***Temperatura de crecimiento: 900°C**

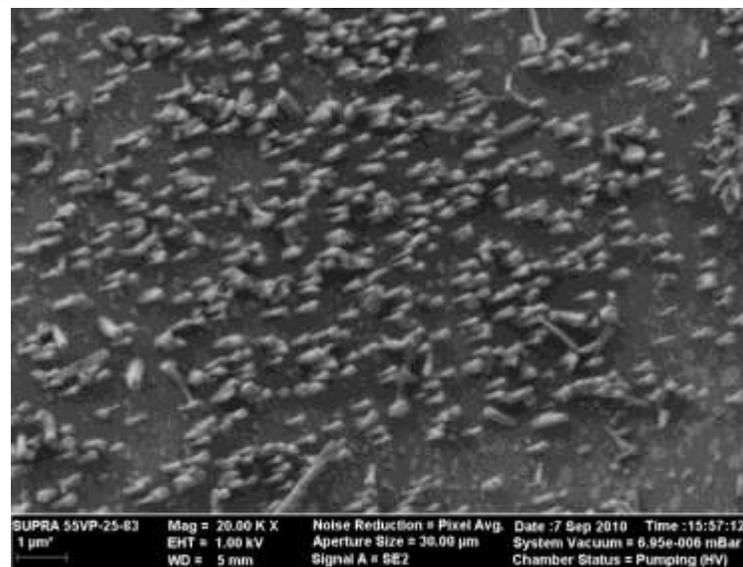


Figura 7.14 a)

Flujo de Ar: 250ccm

Sustrato: zafiro sin oro

Presión de O₂ : 1 Torr

Tiempo de crecimiento: 1 hora

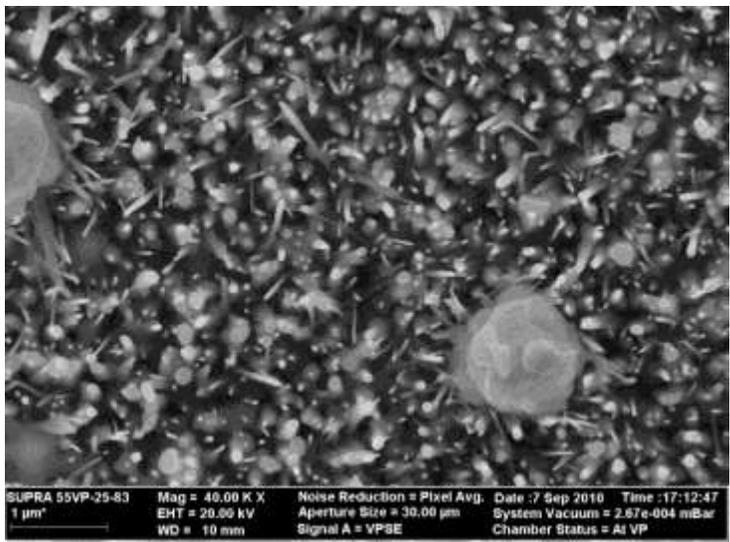
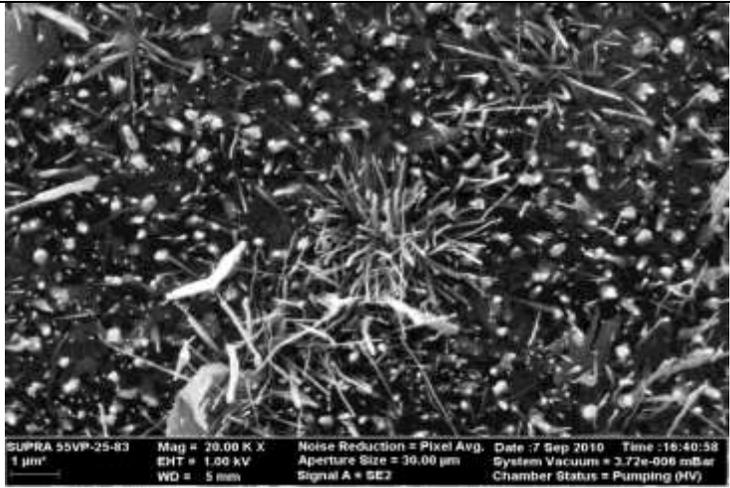


Figura 7.14 b)

Flujo de Ar: 250ccm

Sustrato: zafiro con oro

Presión de O₂ : 400 mTorr

Tiempo de crecimiento: 1 hora

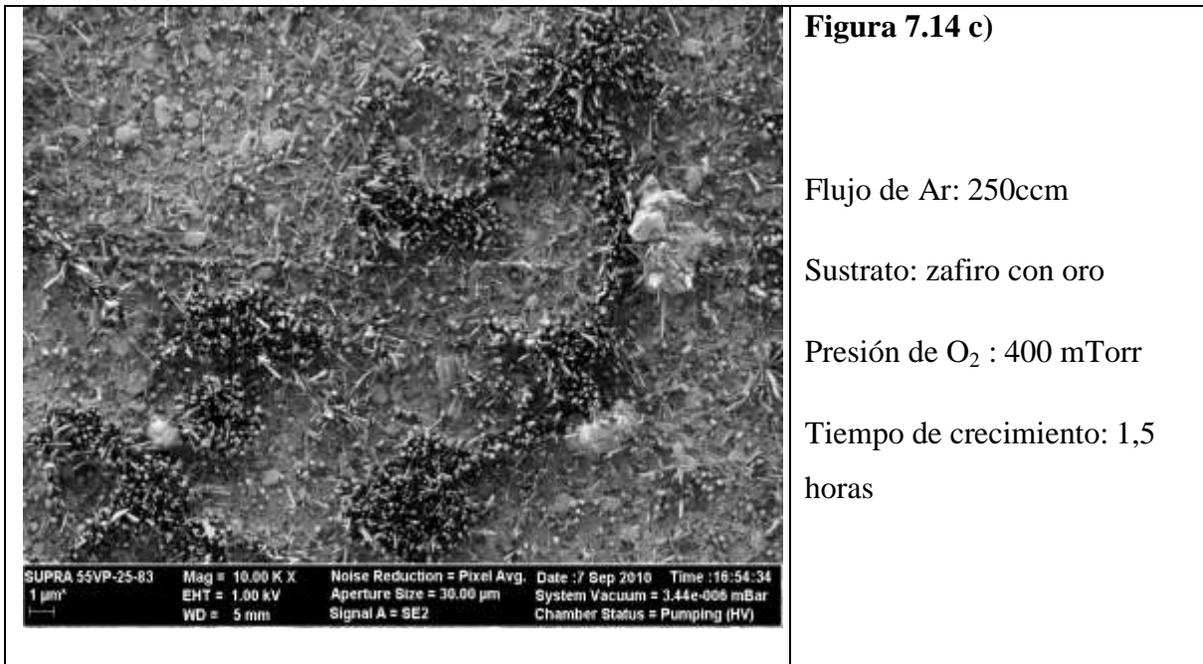


Figura 7.14 c)

Flujo de Ar: 250ccm

Sustrato: zafiro con oro

Presión de O₂ : 400 mTorr

Tiempo de crecimiento: 1,5 horas

7.3.1 Resultados

Para las muestras crecidas a 730°C, (figuras 7.13a a hasta 7.13c) se puede apreciar que aumentando la presión de oxígeno y el tiempo de crecimiento hay formación de cristales aunque no se observa formación de nanohilos en estas condiciones sobre alguno de los sustratos.

Para las muestras crecidas a 900°C podemos hacer el siguiente análisis:

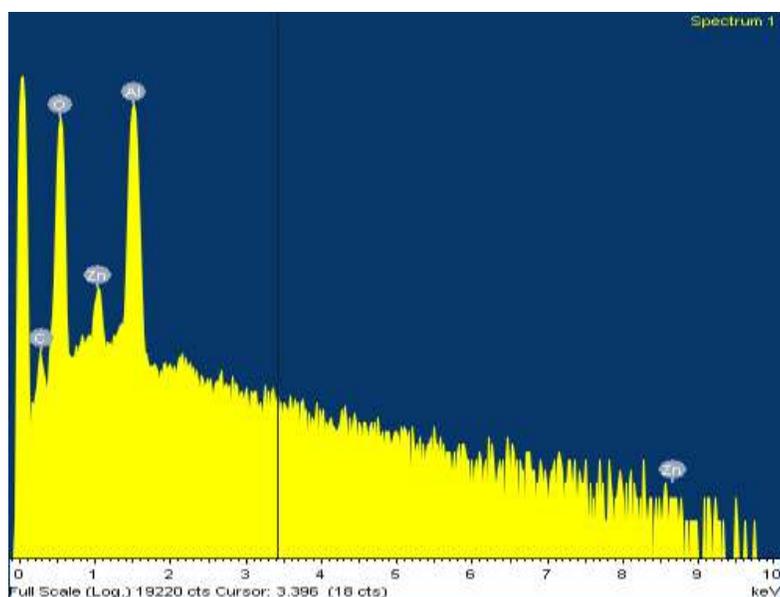
- en la figura 7.14a se observan nanohilos orientados y facetados aunque una baja densidad de ellos.
- en la figura 7.14b se observan nanohilos orientados, facetados y una gran densidad de ellos.
- en la figura 7.14c se observan dos tipos de morfologías: una zona con alta densidad de nanohilos orientados y otra con baja densidad de nanohilos no orientados.

En esta serie la baja presión de oxígeno ha favorecido el crecimiento orientado como así también la mayor densidad de nanohilos.

En las figuras 7.15 a 7.17 pueden observarse los espectros XEDS realizadas a estas muestras. En todas ellas se pueden detectar los elementos de la muestras y del sustrato; también carbono lo cual ya se explicó con anterioridad. En todos los casos se hará un análisis con los valores de porcentaje atómico con el objeto determinar la estequiometría de la muestra.

En la figura 7.15 se observa una cantidad de átomos de Zn menor a la necesaria para que la muestra de ZnO sea estequiométrica.

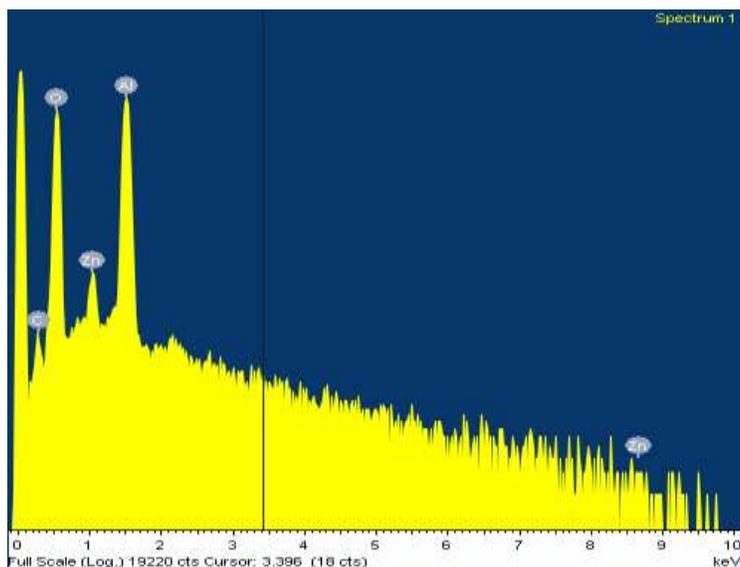
***Temperatura de crecimiento: 730°C**



| Elemento | Peso atómico % | Atómico% |
|---------------------------------------|----------------|----------|
| C K | 1,11 | 1,84 |
| O K | 51,46 | 64,09 |
| Al K | 45,23 | 33,40 |
| Zn L | 2,19 | 0,67 |
| Total | 100,00 | |
| Corresponde a Fig. 7.13c) | | |
| Flujo de Ar: 250ccm | | |
| Sustrato: zafiro sin oro | | |
| Presión de O ₂ : 400 mTorr | | |
| Tiempo de crecimiento: 1,5 horas | | |

Fig. 7.15 Espectro XEDS obtenido para la muestra depositada a 730 °C sobre zafiro sin oro. Flujo Ar: 250ccm, Presión de O₂: 400 mTorr, t_c = 1,5 hs.

***Temperatura de crecimiento: 900 °C**

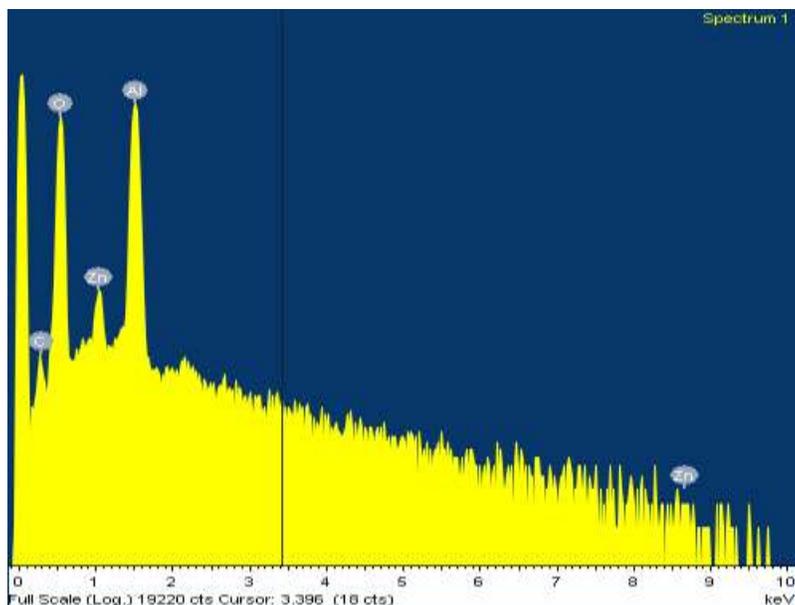


| Elemento | Peso atómico % | Atómico% |
|----------|----------------|----------|
| C K | 1,77 | 2,91 |
| O K | 50,25 | 62,17 |
| Al K | 47,33 | 34,72 |
| Zn L | 0,65 | 0,20 |
| Total | 100,00 | |

Corresponde a Fig. 7.14 b)
 Flujo de Ar: 250ccm
 Sustrato: zafiro sin oro
 Presión de O₂ : 1 Torr
 Tiempo de crecimiento: 1 hora

Fig. 7.16 Espectro XEDS obtenido para la muestra depositada a 900 °C sobre zafiro sin oro. Flujo Ar: 250ccm, Presión de O₂: 1 Torr, t_c = 1 h.

En la tabla que acompaña a la figura 7.16 se puede observar que los átomos de Zn son pocos para formar ZnO estequiométrico.



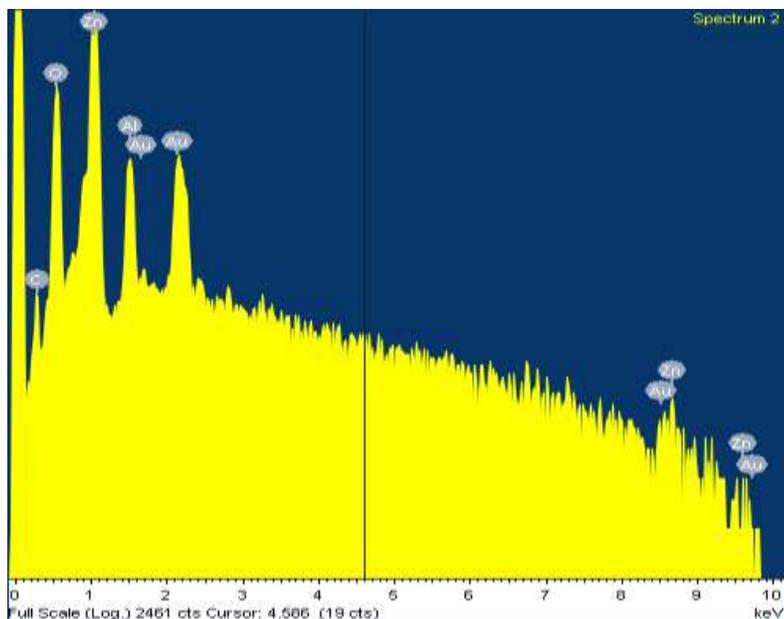
| Elemento | Peso atómico % | Atómico% |
|----------|----------------|----------|
| C K | 1,23 | 4,36 |
| O K | 17,76 | 47,24 |
| Al K | 4,61 | 7,27 |
| Zn L | 56,60 | 36,85 |
| Au M | 19,81 | 4,28 |
| Total | 100,00 | |

Corresponde a Fig. 7.14 b)
 Flujo de Ar: 250ccm
 Sustrato: zafiro con oro
 Presión de O₂ : 400 mTorr
 Tiempo de crecimiento: 1 hora

Fig. 7.17 Espectro XEDS obtenido para la muestra depositada a 900 °C sobre zafiro con oro. Flujo Ar: 250ccm, Presión de O₂: 400 mTorr, t_c = 1

En la figura 7.17 se observa una muestra de ZnO estequiométrica.

***Temperatura de crecimiento: 900°C**



| Elemento | Peso atómico % | Atómico% |
|----------|----------------|----------|
| C K | 1,47 | 4,31 |
| O K | 23,80 | 52,39 |
| Al K | 11,51 | 15,02 |
| Zn L | 47,19 | 25,42 |
| Au M | 16,03 | 2,87 |
| Total | 100,00 | |

Corresponde a Fig. 7.14 c)
 Flujo de Ar: 250ccm
 Sustrato: zafiro con oro
 Presión de O₂ : 400 mTorr
 Tiempo de crecimiento: 1,5 horas

Fig. 7.18 Espectro XEDS obtenido para la muestra depositada a 900 °C sobre zafiro con oro. Flujo Ar: 250ccm, Presión de O₂: 400 mTorr, t_c = 1,5 hs.

En este caso, figura 7.18, resulta ser que dentro de los errores experimentales se encuentra ZnO estequiométrico.

7.3.2 Discusión y conclusiones

Se han fabricado nanohilos de ZnO a dos temperaturas: 730°C y 900°C. Los sustratos son de zafiro con y sin oro (empleado como catalizador) a flujo constante de argón y variando la presión de oxígeno. El tiempo de crecimiento también ha sido un factor de estudio; se han empleado dos tiempos de crecimiento: 60 minutos y 90 minutos. Guiados por la fotografías SEM, se ha podido observar que a baja presión de oxígeno y con

catalizador obtenemos mayor densidad de nanohilos orientados con 60 minutos de crecimiento.

El análisis con el espectro XEDS ha demostrado que las muestras crecidas sin catalizador de oro se presentan pobres en Zn independientemente de la temperatura y del tiempo de crecimiento como así también de la presión de oxígeno que contiene el ambiente en la que crecen. Las muestras analizadas con catalizador de oro son las crecidas a 900°C a diferentes presiones de oxígeno y diferentes tiempo de crecimiento; presentan una composición química estequiométrica.

7.4 Nano y microhilos de ZnO crecidos por el método Carbotérmico.

7.4.1 Técnica de crecimiento. Descripción breve

En esta sección se presentan los resultados de la fabricación y caracterización de los micro y nanohilos crecidos por el método MCTE descrito en el capítulo 2. Se llevaron a cabo varias pruebas preliminares en donde se varían los parámetros de crecimiento que serán descritos en las siguientes secciones. Para la evaporación carbotérmica, se fabricaron pastillas presionadas de polvos de ZnO y C, empleados como precursores, mezclados en la razón 1:1 en peso. Luego para cada ensayo, una pastilla es introducida en un tubo de cuarzo dentro de un horno tubular. El horno es calentado a una velocidad determinada hasta alcanzar una temperatura superior a los 900°C. Allí se introduce, para algunos ensayos, argón para el transporte de los gases evaporados; en otros casos el proceso tiene lugar a presión atmosférica sin el empleo de gases. El tiempo de crecimiento también ha sido un parámetro variable en nuestros experimentos.

7.4.2 Empleo de la prensa hidráulica

Se ha empleado una prensa hidráulica para preparar fabricar las pastillas con la mezcla de polvos fuentes. Se prepararon tres pastillas, con la misma masa y presionadas con distinta fuerzas. Para la muestra 4 se utilizó otro molde con un diámetro mayor, se empleó mayor masa y una fuerza de presión también mayor. Todo ello puede observarse en la tabla 7.2. En todos los casos el tiempo de compresión es de 25 minutos.

| Muestra | Masa (mg) | Fuerza (kN) |
|----------------|------------------|--------------------|
| 1 | ~100 | 2 |
| 2 | ~100 | 3 |
| 3 | ~100 | 4 |
| 4 | ~250 | 10 |

Tabla 7.2 Tabla que indica las características de preparación de las pastillas de ZnO

En las figura 7.19 puede apreciarse la prensa hidráulica y el molde colocado en la misma para su prensado. En la figura 7.20 se puede observar una pastilla obtenida con este método.



Fig. 7.19 Fotografía del molde empleado para prensar los polvos fuentes junto a la prensa hidráulica durante un proceso de compresión



Fig. 7.20 Pastilla obtenida luego de prensarla

7.4.3 Crecimiento

En todos los casos el crecimiento se lleva a cabo en un horno tubular y dentro de un tubo de cuarzo transparente. La muestra se coloca en un crisol de alúmina y a éste en otro bote del mismo material, figura 7.21. Se introduce esto en el tubo de cuarzo que finalmente será ubicado en el horno quedando la muestra en el centro del mismo. El horno tubular tiene un controlador de temperatura EUROTHEM, figura 7.22.

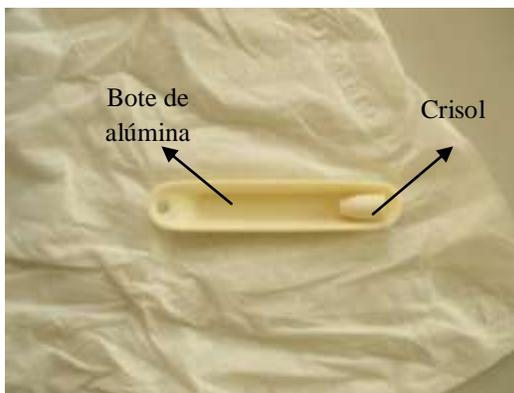


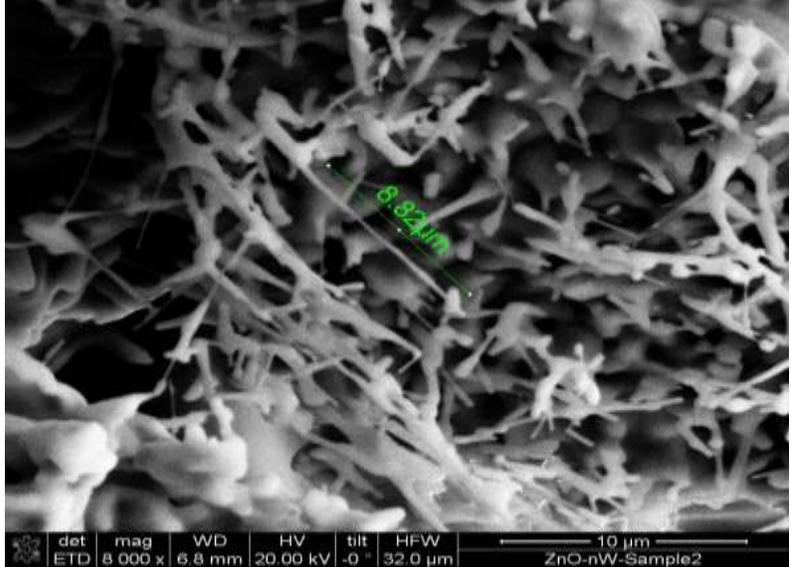
Fig. 7.21 Crisol y bote de alúmina en donde se coloca la muestra para el tratamiento térmico



Fig. 7.22 Horno tubular. En esta foto el dispositivo empleado para el crecimiento de las muestras

El horno es calentado a una tasa fija hasta alcanzar una temperatura superior a los 900°C. Los nano y microhilos se fabricaron usando distintos tiempos de crecimiento: 45 minutos y 1 hora.

En las siguientes figuras se pueden apreciar las fotografías obtenidas para las muestras 2 a 4.

| | |
|--|---|
|  | <p>Figura 7.22</p> <p>Microhilos muestra 2.</p> <p>Microscopio óptico</p> |
|  | <p>Figura 7.23</p> <p>Nanohilos muestra 2.</p> <p>Microscopio electrónico de barrido</p> |

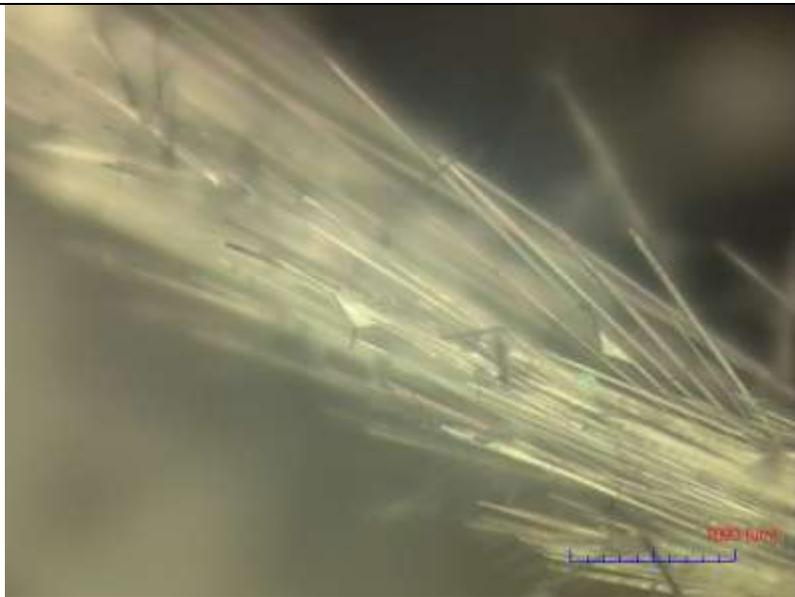


Figura 7.24

Microhilo muestra 3.

Microscopio óptico

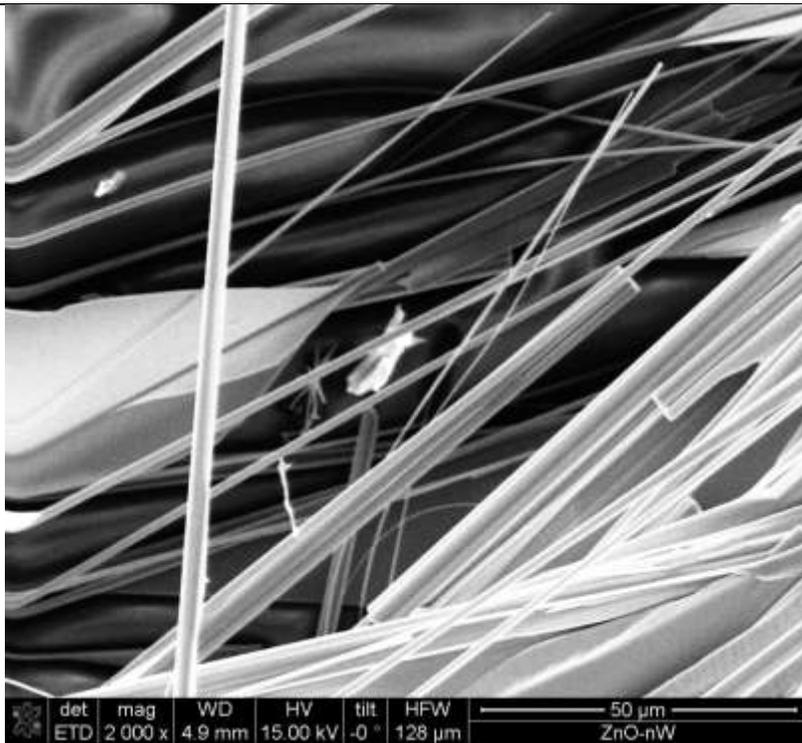
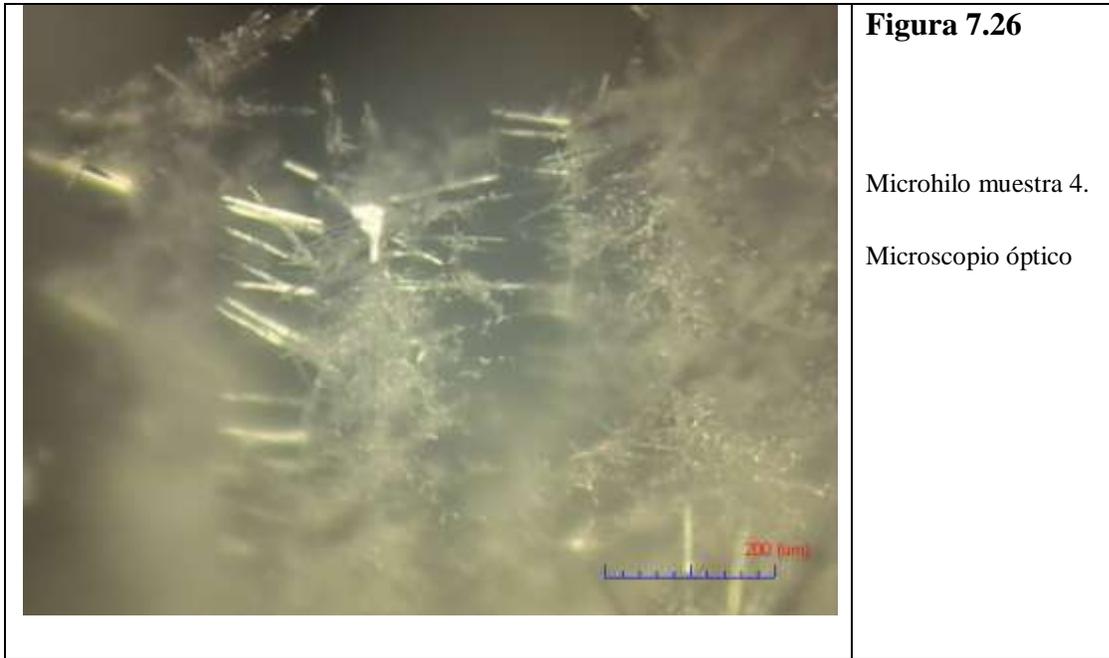


Figura 7.25

Nanohilos muestra 3.

Microscopio
electrónico de barrido



Para las pastillas fabricadas con mayor presión, las fotografías obtenidas con microscopio óptico muestran mayor densidad de microestructuras crecidas. Las fotografías tomadas con SEM también muestran una mayor densidad de estructuras micrométricas orientadas, figuras 7.22 a 7.26.

7.4.4 Técnicas de separación y aislamiento de nanohilos y microhilos. Pegado en sustratos de Si/Si₃N₄

Una vez fabricados los micro y nanohilos se separan y aíslan sobre un sustrato de Si/Si₃N₄ para ponerles contactos en forma individual y poder realizar mediciones de transporte eléctrico sobre un único hilo. El sustrato utilizado está compuesto de una base de Si tipo p dopado con boro, luego por una capa de SiO₂ de 10-15 nm de espesor y finalmente cubierto por una capa de Si₃N₄ de 150 nm de espesor. El material tipo p posee una orientación (100) y una resistividad de 1-10Ωcm. Este conjunto puede observarse en la figura 7.27.



Fig. 7.27 Sustrato sobre el cual se aíslan y contactan los microhilos

Sobre un sustrato limpio se esparce un fragmento de la muestra obtenida en el horno empleando una pinza de plástico. Luego el sustrato se pega con una cinta doble faz a un portamuestras para ser posteriormente sometido al proceso de “spin coating” que se describe a continuación.

Spin coating: el sustrato con la muestra se cubre con una gota de Polimetilmetacrilato (PMMA), un polímero sintético que se obtiene del metacrilato de metilo. Luego se hace girar el sistema a una velocidad de 2600 rpm durante 20 segundos a temperatura ambiente para lograr un espesor homogéneo de aproximadamente 350-400nm; para ello se emplea un motor de ventilador similar a los que se encuentran en los ordenadores. Finalmente el polímero que cubre la muestra es sometido a un tratamiento térmico de 175°C durante 30 minutos para endurecerlo.

7.4.5 Microfotoluminiscencia

Una de las técnicas más empleadas para investigar defectos en el ZnO es la fotoluminiscencia (PL²³). La resolución espacial en la PL se encuentra limitada a 1µm. El estudio de un solo nanohilo o microhilo permite la posibilidad de investigar en detalle la distribución espacial (en escala micrométrica) de la concentración de defectos, entre otras propiedades, combinado con otros experimentos [Villafuerte M., et al (2014)].

En esta tesis se ha empleado la técnica de microfotoluminiscencia (µPL) para explorar la variación de la concentración de defectos y del valor de la banda prohibida a lo largo de un microhilo. La µPL se midió en varios microhilos (entre 0,2 y 13 µm de diámetro) a 300K. La fuente láser empleada fue de HeCd en la línea de 325 nm y focalizada

²³ Por sus siglas en Inglés “Photoluminiscence”

en un spot de 1,5 μm . En la figura 7.28 se puede observar el espectro de μPL medido en diferentes posiciones, marcados de 1 a 4 en un solo microhilo. El diámetro del microhilo decrece desde la posición 1 a la posición 4. Se pueden observar dos picos principales, uno en la banda del ultravioleta (UV) y otro en la banda del verde (GL^{24}). Los defectos de estados profundos están relacionados con la banda del verde y que en este caso se extiende desde 2,10 a 2,58 eV con un pico en 2,37 eV (figura 7.28).

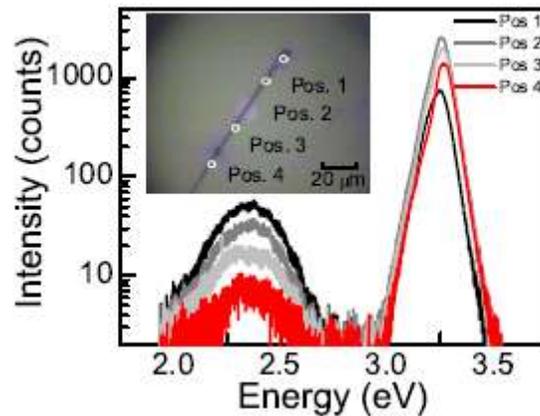


Fig. 7.28 Espectro de microfotoluminiscencia para diferentes posiciones en un solo microhilo. La figura interior muestra la imagen óptica del microhilo y los puntos indican los lugares en donde se llevaron a cabo las mediciones de los espectros.

El pico del UV es más agudo que en la banda del verde. Esto se atribuye a la recombinación del excitón o a la transición de borde de banda en la cual podrían estar involucrados estados donores poco profundos. En este caso, se observa un corrimiento hacia el rojo en los picos del UV a medida que se incrementa el diámetro del hilo, figura 7.29.

²⁴ Por sus siglas en Inglés “Green Luminiscence”

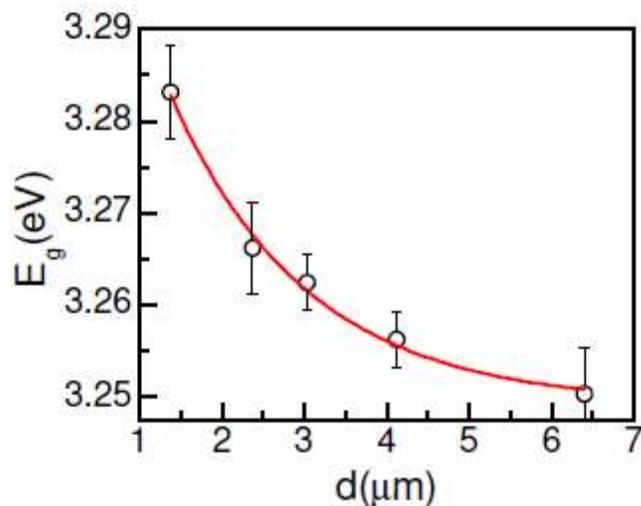


Fig. 7.29 Energía del pico del UV vs. el diámetro del microhilo. La línea roja representa el ajuste de los datos usando una función exponencial.

Este comportamiento indica el estrechamiento de la energía de la banda prohibida. Deducimos esto si razonamos que mientras la densidad de niveles profundos se incrementa para diámetros mayores, también se incrementará la densidad de otros tipos de defectos con un perfil exponencial similar. Ajustando los datos experimentales de la figura 7. 29 con una función exponencial, se encuentra para la energía de la banda prohibida, el siguiente valor $E_g = 3,33$ eV por extrapolación hacia diámetro cero [Villafuerte M., et al (2014)].

7.5 Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la influencia que tienen sobre el crecimiento, los parámetros que intervienen durante el proceso de fabricación de nanohilos de ZnO: temperatura y flujos de gases (argón y oxígeno). Las fotografías tomadas con microscopio electrónico demuestran que a mayor temperatura y con menor flujo de oxígeno se obtiene mayor densidad de nanohilos orientados. En estas muestras los rayos X revelan una estructura cristalina que coincide con la estructura wurtzite del ZnO.

Se han realizado mediciones de PL para las muestras crecidas en atmósfera de argón y oxígeno variando la temperatura de crecimiento y sobre sustrato de zafiro sin lámina de oro. Las muestras crecidas entre 450 y 900°C muestran un pico más intenso en la longitud de onda correspondiente al verde. A medida que se incrementa la temperatura de

crecimiento el pico en esta frecuencia aumenta mientras que el pico en la emisión UV disminuye hasta anularse. Este comportamiento en el verde indica un acrecentamiento en la concentración de defectos como consecuencia del incremento en la temperatura de crecimiento de las muestras. Según la literatura, estos defectos corresponderían a vacancias de oxígeno y a vacancias de cinc. La muestra de 730°C tiene un comportamiento atípico en la PL, presenta una emisión en el naranja que atribuimos a la presencia de vacancias de oxígeno doblemente ionizadas. Esto no concuerda con el artículo [Magnus W. et al (2010)] que dice que (2 eV) coincide con vacancias de O simplemente ionizadas. Los espectros XANES realizados a las muestras entre 600 y 900°C muestran una notable disminución de la línea blanca en la muestra obtenida a 900 °C. Estos rasgos serían consistentes con la formación de vacancias de oxígeno o la presencia de Zn intersticiales. Según la bibliografía el verde también se debe a vacancias de Zn.

Los espectros XEDS han demostrado que las muestras crecidas sin catalizador de oro se presentan pobres en Zn independientemente de la temperatura y del tiempo de crecimiento como así también de la presión de oxígeno que contiene el ambiente en la que crecen. Las muestras analizadas con catalizador de oro son las crecidas a 900°C a diferentes presiones de oxígeno y diferentes tiempo de crecimiento; presentan un una composición química estequiométrica.

Se ha empleado el método carbotérmico para el crecimiento de nanoestructuras. Para ello se han fabricado pastillas compactas obtenidas mediante prensado a distintas presiones. Se observa que para las muestras fabricadas con mayor presión, se obtiene mayor densidad de microestructuras crecidas. Esta característica ha sido observada con microscopio óptico y con microscopio electrónico de barrido. Este último instrumento ha permitido apreciar una mayor densidad de estructuras micrométricas orientadas. Estas muestras fueron separadas y aisladas con el propósito de estudiarlas mediante μ PL y también para realizarles contactos eléctricos para futuras mediciones de transporte eléctrico. La caracterización con μ PL en un solo microhilo ha permitido observar el estrechamiento de la banda prohibida como función de la concentración de defectos a lo largo del microhilo.

8 NANOHILOS DE ZnO DOPADOS CON LITIO

En este capítulo se describe la fabricación de nanohilos de ZnO dopados con Li. Se presentan los primeros experimentos realizados con el fin de obtener nanoestructuras semiconductoras dopadas tipo p.

8.1 Generalidades

Como se describe en el capítulo 1, debido a la presencia de defectos intrínsecos, los centros donores en el ZnO suelen estar identificados como vacancias o intersticiales de Zn. Las vacancias de Zn son aceptoras, pero estos niveles son compensados por los centros donores. El ZnO sin dopar es usualmente semiconductor tipo n.

Los defectos y los dopantes también cumplen un rol importante en las propiedades eléctricas del ZnO. Aunque se publicaron artículos con resultados en los que se indicaban nanoestructuras dopadas tipo p, este tema todavía no es claro debido a que estos resultados son contradictorios y poco reproducibles. Sin embargo, Eun-Cheol y Co, reportaron resultados basados en cálculos de primeros principios en donde sugieren un método para la fabricación de ZnO tipo p con Li y Na [Eun-Cheol L. et al (2004)].

El origen del ferromagnetismo en láminas delgadas y nanohilos de ZnO se encuentra estrechamente ligado con el dopaje tipo p [Esquinazi P. et al (2013)]. Aunque las primeras propuestas de ferromagnetismo mediante dopaje tipo p estuvieron relacionadas con el dopaje con iones magnéticos como el Mn, otros grupos encontraron a los defectos intrínsecos como el origen del ferromagnetismo y otros grupos debido a impurezas magnéticas [Dietl T. et al (2001)], [Ohno H. (1998)].

Recientemente se estableció que el origen del ferromagnetismo en materiales del grupo II-IV está relacionado con los defectos que provocan el dopaje tipo p [Dietl T. et al (2001)]. En este sentido, considerando la posibilidad de que altas temperaturas de Curie en semiconductores ferromagnéticos conduzcan a los inicios de las próximas generaciones de dispositivos en espintrónica utilizando magnetismo controlado electrónica u ópticamente [Ohno H. (1998)]; es por ello que muchos científicos apuntan a obtener ZnO tipo p.

Con el objetivo de estudiar la naturaleza de defectos y de obtener evidencia de dopaje tipo p en el ZnO en esta tesis mostramos resultados de crecimiento y caracterización óptica y espectroscópica de nanohilos de ZnO puro y dopados con Li.

8.2 Detalles experimentales

Una serie de muestras de nanohilos de ZnO son crecidas sobre sustratos de Si/SiO₂ y de zafiro, sin catalizador, y por el método de evaporación carbotérmica del ZnO (ver Capítulo 2). El crecimiento se llevó a cabo dentro del horno tubular que se encuentra en el laboratorio y cuyo funcionamiento fue descrito en el capítulo 5. Se mezclaron polvos de alta pureza de ZnO, grafito y Li con tres porcentajes de dopaje nominal: 10, 18 y 36% de Li. Estas muestras luego fueron introducidas en el centro del horno que se encuentra a una temperatura de 1100°C y a los sustratos a temperaturas de 900 y 730°C. En este capítulo se describen las muestras crecidas a las temperaturas indicadas sobre sustrato de Si/SiO₂ y con dopajes nominales del 10 y 18 % de Li.

Para la caracterización estructural se ha realizado difracción de rayos X empleando la línea K_α del Cu proveniente de un equipo Philips X-Pert. También se ha empleado un microscopio electrónico de barrido, Zeiss Supra 55VP; con un espectroscopio de dispersión de rayos X en energía (XEDS²⁵) con los cuales se estudiaron la morfología superficial y análisis espectral. El espectro de fotoluminiscencia (PL) se realizó con una lámpara de Xe. Los datos de espectroscopia de absorción de rayos X de estructura fina (EXAFS) fueron colectados para la línea K del Zn (9659 eV) en el modo fluorescencia en la línea XRF en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron LNLS (Campinas, Brazil), utilizando un haz de rayos X monocromático de 9.7 KeV.

²⁵ Por sus siglas en Inglés “X-ray Energy-Dispersive Spectroscopy”

8.3 Resultados

En las figuras 8.1, 8.2 y 8.3 se pueden observar los resultados en la caracterización con SEM, XEDS y PL de las muestras crecidas a 900 y 730°C con un 10 % de Li.

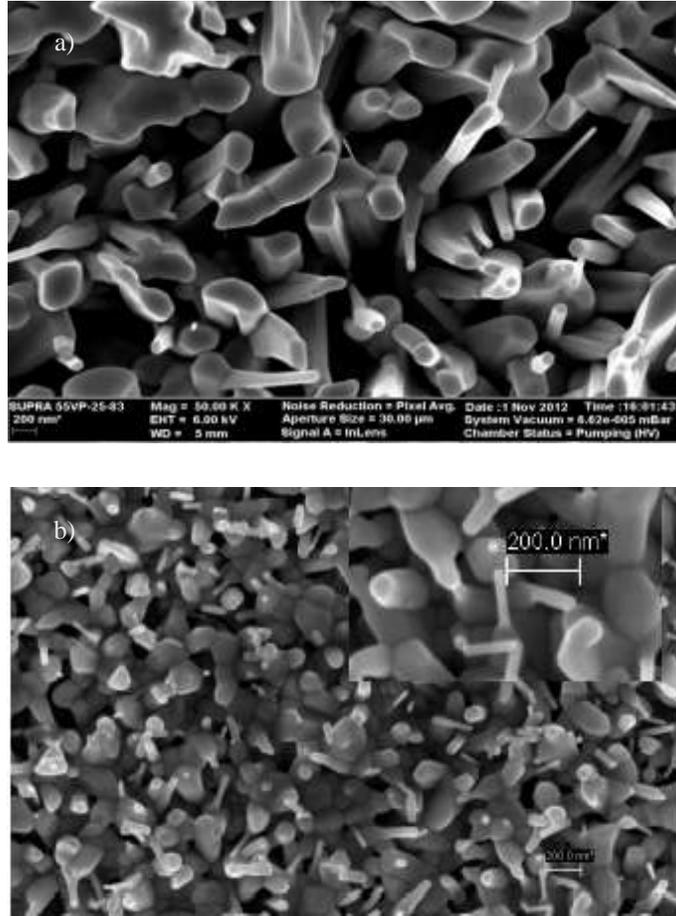


Figura 8.1 Imágenes SEM de nanohilos de ZnO depositados sobre Si/SiO₂ dopadas con 10% de Li. a) corresponde a una temperatura de crecimiento de 900°C y magnificación de 50.000x y b) temperatura de crecimiento de 730°C y magnificación de 80.000x.

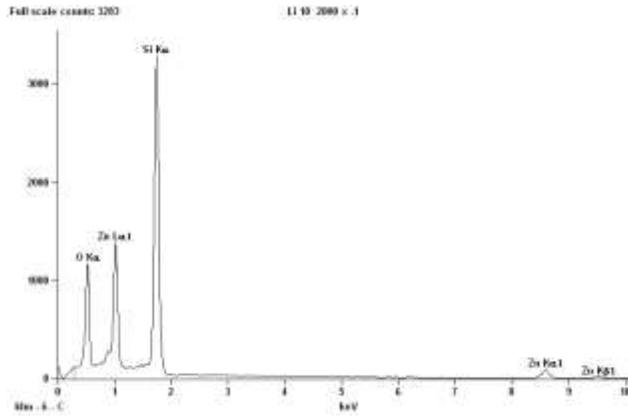


Figura 8.2 Análisis XEDS para la muestra crecida a 730°C

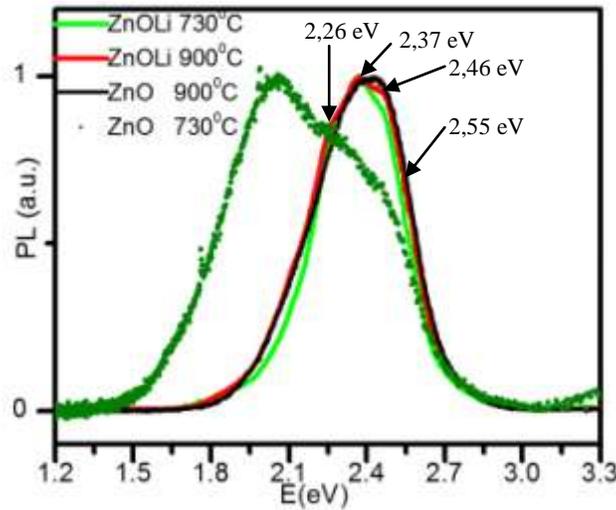


Figura 8.3 Espectro de emisión de PL para el ZnO puro y para las muestras crecidas a 900 y 730°C.

Las figuras 8.1a y 8.1b muestran imágenes SEM de los nanohilos de ZnO dopados con Li. En la imagen con mayor magnificación se obtiene mayor información acerca de la morfología de los nanohilos. Allí se puede observar que éstos se encuentran bien facetados con la sección transversal hexagonal, indicio del crecimiento de los nanohilos a lo largo de la dirección $\langle 0001 \rangle$ lo cual se confirma con la difracción de rayos X. La verticalidad de los nanohilos sugiere que el mecanismo de crecimiento se originó a partir

de semillas de Zn metálico actuando como catalizadores. Los diámetros se encuentran en el rango de los 40 a los 100 nm para la muestra crecida a 730°C y entre los 150 y 200 nm para la muestra crecida a 900°C.

El espectro XEDS muestra al ZnO sin impurezas para las muestras dopadas con Li. El Li no puede ser detectado en este tipo de análisis.

En los espectros de emisión de fotoluminiscencia de todas las muestras se observan dos picos principales, el excitón (que está filtrado en la Fig. 8.3) y una banda asociada a defectos cuyo ancho se encuentra entre los 1,8 y 3,0 eV (Fig. 8.3). Las dos muestras dopadas con Li y la pura crecida a 900°C muestran un ancho de banda centrado en 2,4 eV. Sin embargo, la muestra pura crecida a 730°C presenta la banda asociada a los defectos más ancha y decreciente cerca de 2,4 eV. La PL asociada a defectos y medida para la muestra crecida a 730°C es mucho menos intensa, en valores absolutos, que la muestra crecida a 900°C; esto se debe a que la generación de defectos se ve favorecida con el aumento de temperatura. Para la muestra dopada y crecida a 900°C se observan varios picos que nos permiten identificar cuatro bandas específicas de fotoluminiscencia, centrada a 2,26 y 2,37 eV, 2,55 y 2,46 eV (línea verde). También pudo identificarse un pico menos intenso a 2,12 eV (línea amarilla). Se detectaron picos similares para la muestra dopada y crecida a 730°C pero con intensidades relativas diferentes.

En la figura 8.4 se pueden observar barridos de excitación con monitoreo en emisión a 450 nm y 520 nm para las muestras dopadas con 10%Li crecidas a 730 y 900°C.

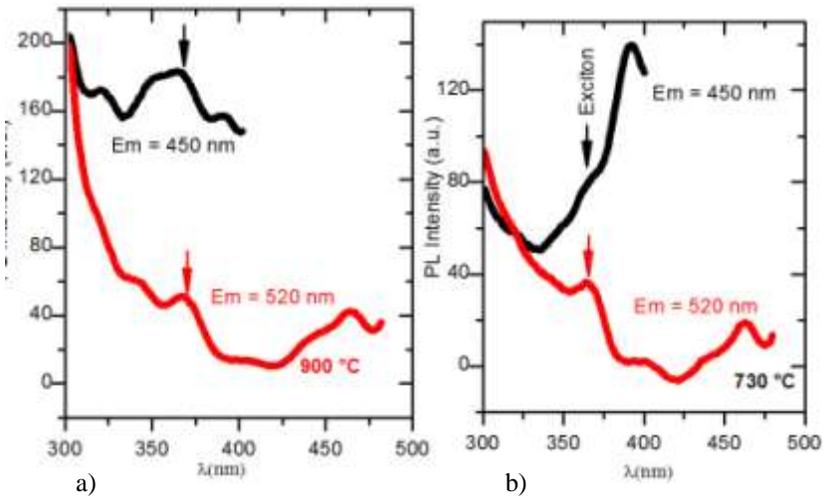


Figura 8.4 a) Espectro de excitación de PL con monitoreo en emisión a 450 nm para las muestras de ZnO con 10%Li crecidas a 730 y 900°C; b) Espectro de excitación de PL con monitoreo en emisión a 520 nm para las ZnO con 10%Li crecidas a 730 y 900°C.

Los espectros XANES de las muestras dopadas con Li, se pueden observar en la figura 8.5. Esta figura muestra un incremento en las intensidades de los hombros debido a la incorporación del Li y un pequeño decremento en la línea blanca independientemente de la temperatura de crecimiento. La figura también muestra un decremento significativo en la línea blanca para la muestra crecida a 900°C. Estos resultados son compatibles con la presencia de vacancias de O. Sin embargo estos resultados que deben ser confirmados con simulaciones utilizando primeros principios.

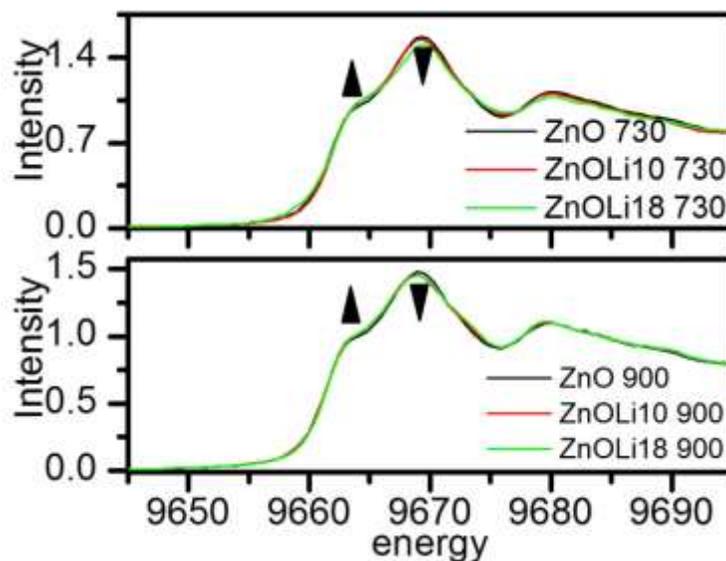


Figura 8.5 Estructura de absorción de rayos X cercanos al borde en nanohilos de ZnO puros y dopados con Li

8.4 Discusión y conclusiones

El espectro de fotoluminiscencia en nanoestructuras de ZnO sin dopar, usualmente exhibe dos bandas de luminiscencia, una banda de longitudes de onda corta, la cual se localiza cerca del borde de absorción del cristal, llamado el borde de luminiscencia, y una banda más amplia de longitudes de ondas largas cuyo máximo generalmente se encuentra en el rango espectral del verde. El borde de luminiscencia posee un excitón centrado en 3,35 eV. La banda en donde se encuentra el verde posee un pico alrededor de 2,4 eV y se relaciona con los defectos del material [Novodvorsky O. A. et al (2009)], [Rodnyi P. et al (2011)]. En la literatura son escasos los reportes acerca de medidas de fotoluminiscencia para el ZnO dopado con Li. En esta tesis identificamos una banda centrada en 2,46 eV para las muestras dopadas con Li como así también para la muestra pura crecida a 900°C; sin embargo, las muestras crecidas a 730°C (dopada y pura) presentan un pico menos intenso. Del análisis del espectro XANES se puede observar que las muestras crecidas a 900°C muestran un decremento mayor de la línea blanca comparada con las muestras crecidas a 730°C, lo cual es un indicador de una cantidad mayor de vacancias de oxígeno.

En el espectro de excitación de PL (figura 8.4) se observa un pico a 388 nm en ambas emisiones (450 y 520 nm); también se observa ausencia de emisión de PL (figura 8.3) por arriba de los 600 nm. Estos hechos sugieren que el Li forma niveles aceptores

poco profundos en sitios sustitucionales del Zn. Los resultados de la espectroscopia de luminiscencia (figura 8.3) muestran que la emisión debida a defectos está centrada en diferentes energías para las muestras puras y para la crecida a 730°C.

9 ESTUDIO DE TRANSPORTE ELECTRICO EN LÁMINAS DELGADAS, NANOHILOS Y MICROHILOS

En este capítulo se mostrarán los resultados de mediciones eléctricas en las muestras de nanohilos y microhilos de ZnO. También se presentarán resultados de mediciones de fotoconductividad y magnetofotoconductividad en láminas delgadas de ZnO. Se describen las técnicas de soldadura mecánica y nanolitografía utilizadas para la caracterización eléctrica de los microhilos.

9.1 Muestras ensayadas

En la tabla 9.1 se presentan las muestras ensayadas.

| Muestras | Temperatura de crecimiento | Estructura | Longitudes | Diámetros |
|----------|----------------------------|-------------------------------------|---|--------------------|
| Nh900 | 900°C | Nanohilos y laminas | 1 y 2 μm (nanohilos) 7,8 μm x 3,20 μm (láminas) | 150 nm (nanohilos) |
| Nh730 | 730°C | Nanohilos orientados y tetrápodos | 0,40 a 1,00 μm | 60 y 80 nm |
| LDm | 450°C | Lámina delgada magnética (LDm) | | |
| LDnm | 450°C | Lámina delgada no magnética (LD nm) | | |
| R1 | >1000°C | Microhilos (muestra R_1) | 13 μm | 0,8 y 1,4 mm |
| S3 | 1150°C | Microhilos (muestra | 2 μm | 30 μm |

| | | | | |
|--|--|------|--|--|
| | | S_3) | | |
|--|--|------|--|--|

Tabla 9.1. Muestras que se estudian en este capítulo

9.2 Nanohilos de ZnO sobre sustrato de Zafiro

Las muestras que se van a describir a continuación fueron crecidas sobre sustrato de zafiro, flujo de Ar: 250 sccm, presión O₂: 400 mTor, tiempo crecimiento: 1h.

Para realizar la caracterización eléctrica se depositaron dos contactos circulares de Al/Au usando minisputtering y se soldaron alambres de Cu con pintura de plata en las muestras de nanohilos descritas en el capítulo 7. Se midieron las curvas características tensión-corriente y resistencia en función de la temperatura (R-T) en el criogenerador de circuito cerrado de Helio. También se midió fotoresistencia empleando para ello una lámpara estable de Xenon de 1000 W con monocromador (200 – 800 nm).

9.2.1 Muestra crecida a 900°C (Nh900)

En la figura 9.1 se muestran la curva corriente-tensión (inserta) medida en la muestra Nh900, la resistencia a temperatura ambiente es del orden de los 5 MOhms. La curva de resistencia en función de la temperatura fue medida iluminando la muestra con $\lambda = 354$ nm empleando el monocromador. Se ha elegido esta longitud de onda porque su energía, 3,5 eV, abarca el ancho de la banda prohibida del ZnO bulk y con ello estar seguros de poder generar portadores de carga para aumentar la conductividad de la muestra. Se decidió medir R-T de esta forma para disminuir la resistencia de la muestra y así poder trabajar dentro del rango de apreciación de nuestros instrumentos. Se observa un comportamiento tipo semiconductor de la resistencia. En la figura 9.2 se muestra el ajuste realizado con el modelo de “Variable Range Hopping” de Efros-Shklovskii, como se describió en la sección 3.3.5: $\rho = \rho_0 \exp (T_0/T)^{1/2}$, obteniéndose un buen ajuste en todo el rango de temperaturas.

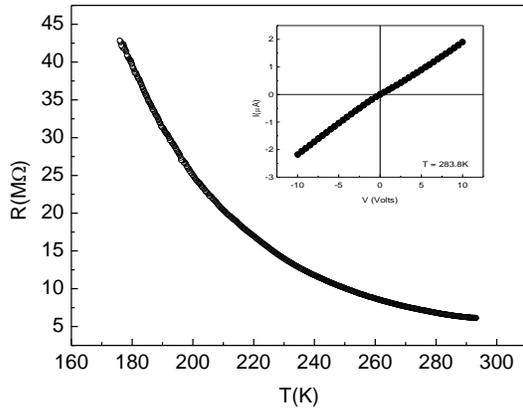


Fig. 9.1 Curva I-V medida en la muestra Nh900 (inset). Resistencia de la muestra en función de la temperatura iluminando con $\lambda = 354 \text{ nm}$

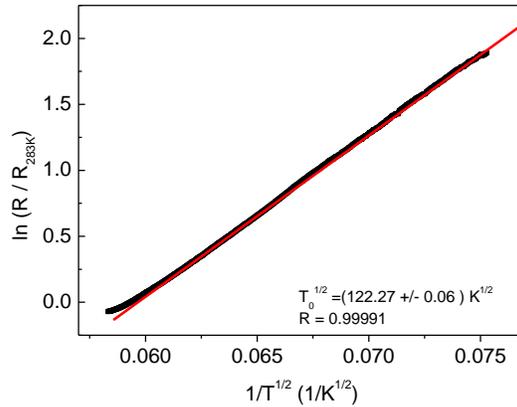


Fig. 9.2 Ajuste usando el modelo de Variable Range Hopping de Efros - Shklovskii

El parámetro T_0 de expresión corresponde a : $kT_0 = \frac{2,8e^2}{4\pi\epsilon_0\chi\xi}$, donde ξ es la longitud de

localización y χ es la constante dieléctrica del ZnO = 8,7 [Z-M. Liao et al (2008)]. El parámetro T_0 obtenido del ajuste es 14949.95 K. Con este valor se calculó una longitud de localización de 0,359 nm, equivalente al parámetro de red a de la estructura wurtzite del ZnO.

Las pruebas preliminares han mostrado que la muestra de 900 °C no presenta fotoconductividad persistente. En esta muestra también se ha estudiado la conductividad eléctrica a presión atmosférica y luego en vacío observándose un cambio apreciable en la misma. Esto denota el efecto dominante de la influencia de oxígeno abriendo un nuevo camino en el área de aplicaciones de sensores de gases [Khranovskyy V. et al (2009)].

9.2.2 Muestra crecida a 730°C (Nh730)

En la figura 9.3, se observa la primera curva I-V medida luego de que la muestra permaneciera en oscuro durante doce horas. Puede observarse una resistencia aproximada de 75 MΩ.

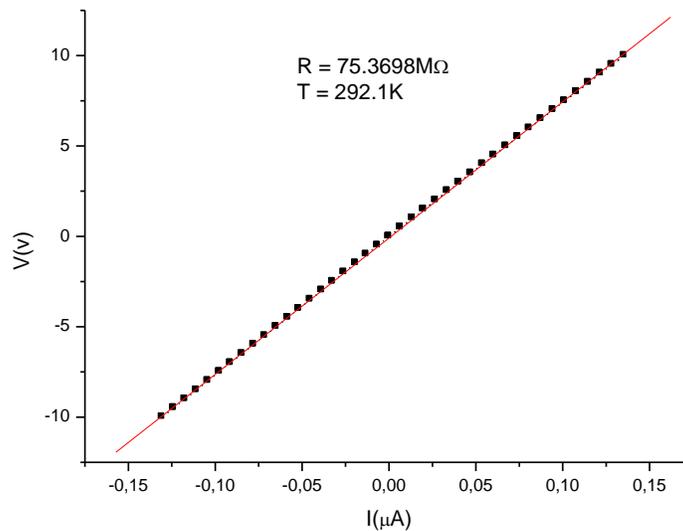


Fig. 9.3 Curva I-V de la muestra Nh730

Luego de haber permanecido en oscuro durante doce horas, se mide fotoconductividad en la muestra Nh730 a temperatura ambiente y en vacío. El procedimiento es el siguiente: primeramente se mide resistencia en función del tiempo con la muestra en oscuro, luego se ilumina con $\lambda = 354\text{nm}$ y finalmente se la cubre para terminar la medición en oscuro; se observa fotoconductividad persistente, figura 9.4. La fotoconductividad persistente ha sido observada en láminas delgadas y en nanohilos de ZnO. Este tipo de comportamiento se ha interpretado como consecuencia de la presencia de trampas profundas de huecos. Estas trampas aumentan el tiempo de vida de los fotoelectrones. En láminas delgadas de TiO_2 las inhomogeneidades en la microestructura, tales como bordes de grano o regiones de baja densidad, barreras de potencial que espacialmente separan electrones y huecos y así inhiben la recombinación [Comedi D. et al (2007)].

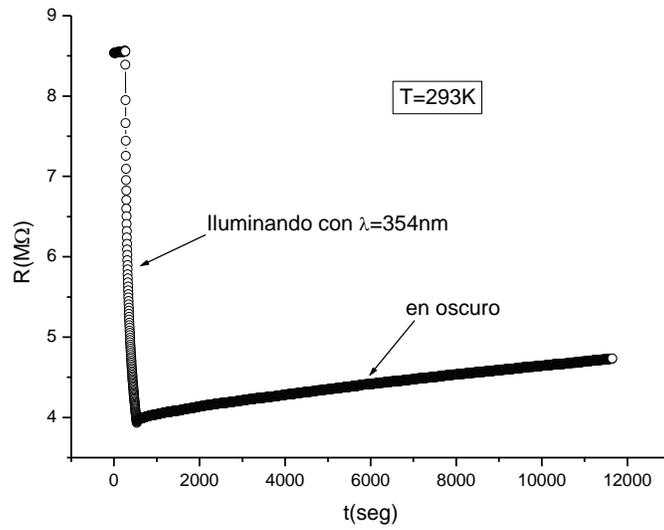


Fig. 9.4 Fotoconductividad medida en la muestra Nh730 luego de haber permanecido en oscuro durante una noche. Se mide fc con vacío de bomba mecánica.

Luego de esta última medición, se midió nuevamente una curva I-V después de haber permanecido en oscuro durante tres días. En la figura 9.5 se puede observar el resultado

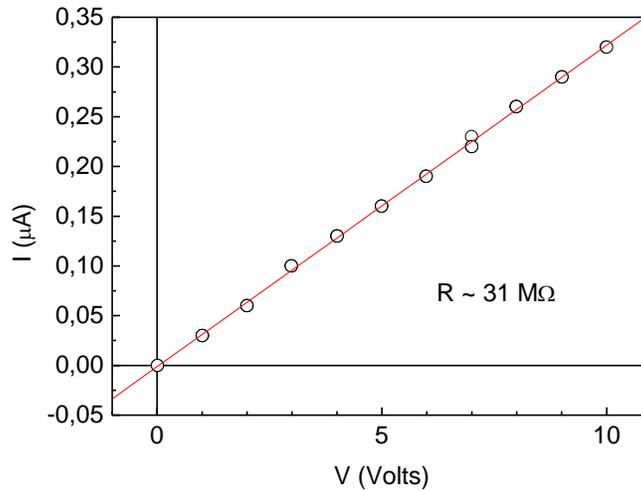


Fig. 9.5 Curva I-V de la muestra crecida a $730^{\circ}C$ luego de haber medido fotoconductividad

La resistencia no se ha recuperado a su valor inicial (75 M Ω) luego de haber sido iluminada con $\lambda = 345$ nm.

Se midió una curva R-T en oscuro, figura 9.6, que luego se va a emplear para hacer ajustes y estudiar los mecanismos de conducción.

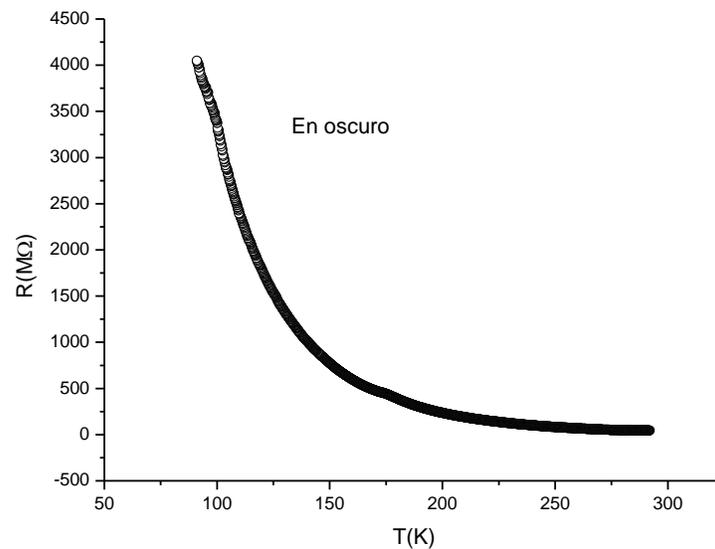


Fig. 9.6 Curva RT de la muestra crecida a 730°C medida en oscuro

Con el objetivo de obtener energías de activación (sección 3.3.4), en las figuras 9.7 y 9.8 se muestran la conductividad de la muestra como función de la temperatura graficado como $\ln(\sigma_{292}/\sigma)$ vs. $1000/T$, para dos rangos de temperatura: 174-292 K y 91-174 K respectivamente. Se ha graficado $\ln(\sigma/\sigma_{292})$ vs. T^{-1} , en donde σ_{292} es la conductividad a temperatura ambiente.

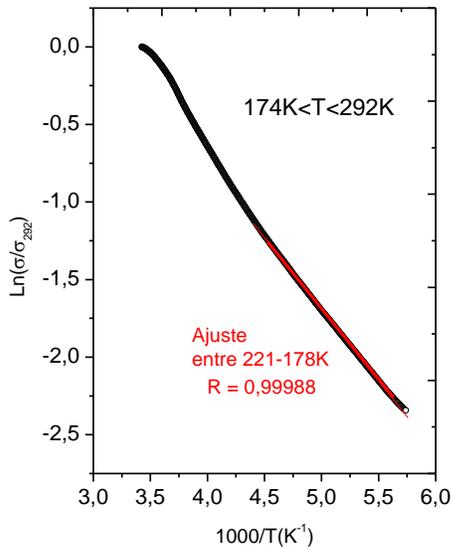


Fig. 9.7 Conductividad en función de la temperatura en el rango 174-292 K, graficada como $\ln(\sigma/\sigma_{292})$ vs. $1000/T$. La línea recta es un ajuste realizado a los datos

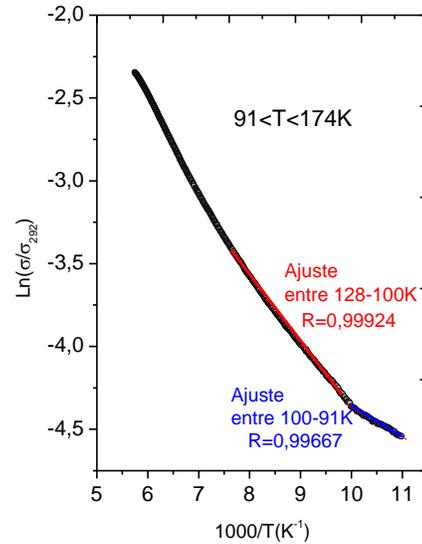


Fig. 9.8 Conductividad en función de la temperatura en el rango 91-174 K, graficada como $\ln(\sigma/\sigma_{292})$ vs. $1000/T$. Las líneas rectas son ajustes realizados a los datos

Para la gráfica de la figura 9.7, el ajuste realizado en los datos da una energía de activación ≈ 76 meV en el rango de 178-221K. Para la gráfica de la figura 9.8 las energías de activación son de ≈ 32 meV y ≈ 15 meV para los rangos de temperaturas 100-128K y 100-91K, respectivamente. El menor valor obtenido para energías de activación corresponde a 15 meV en el rango de temperaturas de 100-91K y que es consistente con el modelo de conducción por saltos dentro de una banda de impurezas (debido a los defectos que actúan como donores). Este valor corresponde al designado por Mott y Davis como ϵ_3 (sección 3.3.4).

A bajas temperaturas el mejor ajuste para los datos experimentales se obtiene teniendo en cuenta una dependencia $\ln\sigma \propto T^{-1/4}$, característico del fenómeno denominado VRH [N.F. Mott et al (1979)], según puede observarse en la figura 9.9.

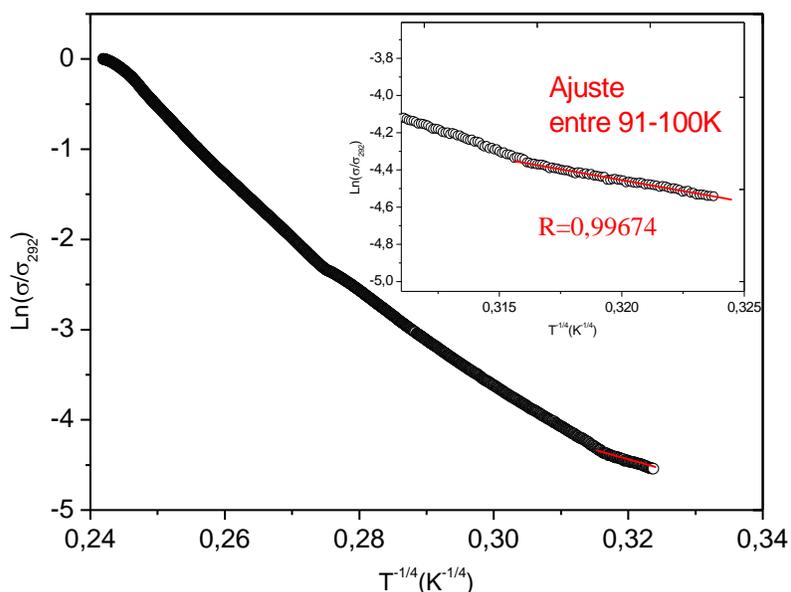


Fig. 9.9 Conductividad en función de la temperatura en el rango 91-100 K, graficada como $\ln(\sigma/\sigma_{292})$ vs. $T^{-1/4}$. La gráfica inserta muestra en detalle el ajuste en el rango 91-100K.

Reemplazando los datos en la expresión (3.6) de la sección 3.3.5, se obtiene un valor de $R \approx 1,3$ nm que es equivalente a 3,7 veces el parámetro de red a de la estructura wurtzite del ZnO.

Luego se calcula la energía de salto entre niveles de energía consecutivos cerca del nivel de Fermi, ecuación (3.7) de la sección 3.3.5. Se obtiene $\Delta W = 29$ meV

Para el rango de temperatura 91-100K se obtiene $\epsilon_3 = 15$ meV con un ajuste de T^{-1} y un coeficiente de correlación de $R=0,99667$. Por otra parte, resulta $\Delta W = 29$ meV con un coeficiente de correlación de $R=0,99674$.

9.3 Estudio de la influencia del campo magnético sobre la fotorresistencia en láminas delgadas de ZnO

Se han estudiado láminas delgadas de ZnO, en una de las láminas había sido reportado [Comedi D. et al (2007)] la presencia de interacción magnética. Las láminas fueron fabricadas y crecidas, sobre sustrato de zafiro (plano r), a través de depósito de laser pulsante a diferentes presiones de N_2 y para distintas temperaturas de sustrato empleando un excimer láser de KrF. Variando estos dos parámetros se pueden obtener láminas delgadas de ZnO magnéticas o no [Comedi D. et al (2007)]. Las muestras no magnéticas (LDnm) han crecido sobre el sustrato a una temperatura menor (300°C) con una presión mayor de N_2 (1,0 mbar) comparada con la muestra magnética (LDm) (400°C , 0,3 y 0,5 mbar). Las láminas delgadas de ZnO obtenidas mostraron una magnetización de saturación de 0,06 emu/g (muestra 1) y 0,02 emu/g (muestra 2) a 300K. La caracterización estructural, magnética y química realizadas indican una correlación entre la magnetización ferromagnética de las láminas delgadas de ZnO con la concentración de vacancias de Zn [Comedi D. et al (2007)].

Las medidas de resistencia eléctrica se realizaron con el instrumental del laboratorio empleando el nanovoltímetro y la fuente de corriente. Para las medidas eléctricas se emplearon dos contactos con alambre de oro sujetos con Indio a la muestra. Los contactos presentan comportamiento óhmico. Para mediciones de fotoconductividad se ha empleado el mococromador que se encuentra en el laboratorio.

Se obtuvo el espectro de fotocorriente de la muestra de ZnO magnética (LDm) midiendo la corriente en función de la energía E del fotón incidente. La figura 9.10 muestra la fotocorriente normalizada, $Pc(\lambda)/Pc(200)$, en función de la longitud de onda λ a 280, 100 y 30 K. Luego del incremento inicial en la fotocorriente debido a la generación de pares electrón-hueco, se llega a un máximo a 354 nm at 280 K ($\approx 3,5$ eV). Este resultado concuerda con lo obtenido para monocristales de ZnO. La principal característica en la figura 9.10a) es que la fotocorriente decrece con el aumento de la temperatura. Además del incremento de la tasa de recombinación con el aumento de la temperatura, la densidad de portadores fotoinducidos decrece cuando se incrementa la densidad de electrones en la oscuridad debido a que hay menos estados de energía disponibles, encima del nivel de

Fermi, para los fotoelectrones inducidos. Se obtuvieron resultados similares para la muestra LDnm.

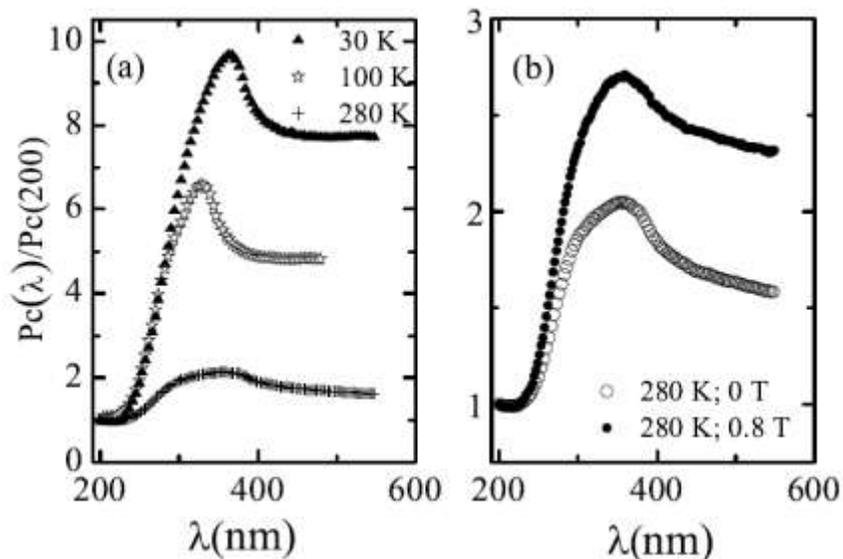


Fig. 9.10 a) Fotocorriente normalizada de la muestra LDm (de 100 nm de espesor) en función de la longitud de onda incidente a 30, 100 y 280 K. b) Las mismas mediciones sin (○) y con (●) campo magnético de 0,8 T.

En la figura 9.10b) puede observarse fotocorriente en función de la longitud de onda a temperatura ambiente con y sin campo magnético aplicado en la misma muestra que en a). El campo magnético se aplicó siempre paralelo a la superficie de la muestra. Las dos curvas de la figura 9.10b) son cualitativamente similares; la que tiene el campo magnético aplicado presenta fotoconductividad aproximadamente 1,35 veces mayor que la que no posee campo. Teniendo en cuenta el comportamiento mostrado en la figura 9.10, consideramos estudiar la fotorresistencia transitoria iluminando con una energía de 3,5 eV para los fotones incidentes, con y sin campo magnético aplicado sobre la misma muestra de ZnO. La figura 9.11 muestra la fotorresistencia en porcentaje (PR%) medida a 280 K (a) y a 15 K (b) con diferentes campos magnéticos aplicados. Para ambas temperaturas se puede observar el incremento de la PR% cuando se aplica campo magnético. Aunque la fotorresistencia es mayor a bajas temperaturas, la influencia del campo magnético es relativamente menor. Todo este comportamiento sugiere que cuando hay un campo

magnético aplicado se incrementa el tiempo de recombinación de los portadores fotoexcitados cuyo espín se encuentra polarizado.

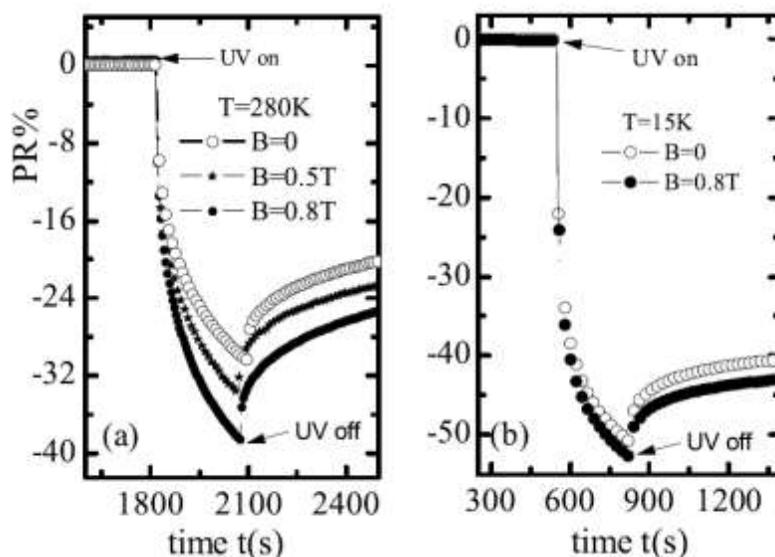


Fig. 9.11 Fotorresistencia (PR) de la muestra LDm iluminando con fotones de energía de 3,5 eV. a) A temperatura ambiente: sin campo aplicado (○), con campo de 0,5 T (★) y (●) 0,8 T. b) PR a 15K sin (○) y con campo magnético aplicado de 0,8 T (●).

Se realizaron los mismos experimentos que los mostrados en la figura 9.11 en la muestra de ZnO no magnética (LDnm), los resultados pueden observarse en la figura 9.12. Esta muestra no presenta dependencia de la fotoconductividad con campo magnético aplicado, dentro de los errores experimentales.

En la figura 9.13 se muestran ciclos de la fotorresistencia medida en la muestra 2 que posee menor magnetización que la muestra 1. En este experimento la muestra permanece iluminada hasta que la resistencia decrece a un valor de 1,2 MΩ, luego se apaga la luz hasta que la resistencia alcanza el valor de 2,2 MΩ. El mismo ciclo se repite, primero sin campo magnético y 24hs después (manteniendo la muestra en oscuro) con campo magnético aplicado de 0,5 T. Hay un evidente aumento en el tiempo que requiere la resistencia para recuperarse cuando la muestra se encuentra bajo un campo magnético. Este comportamiento es una consecuencia del decaimiento de la tasa de recombinación de los

portadores fotoexcitados con espín polarizado que se encuentran bajo la influencia del campo magnético. Sugerimos que las láminas delgadas de ZnO están formadas por de islas magnéticas tal como lo indican los bajos valores de magnetización. Por lo tanto, esperamos mayor influencia del campo magnético sobre la PR en muestras en donde la magnetización sea más homogénea.

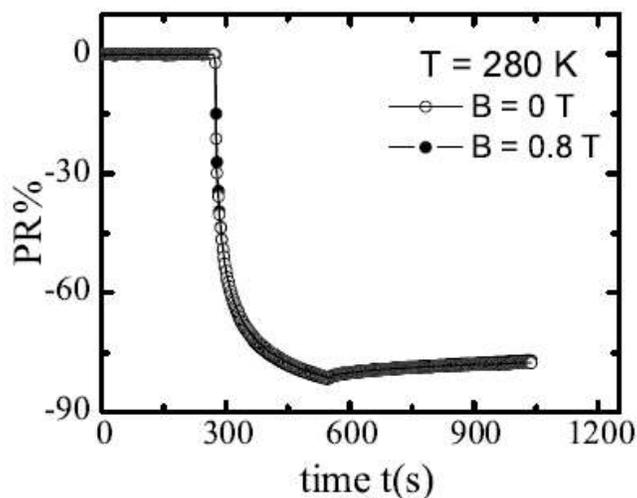


Fig. 9.12 Fotoresistencia (PR) de la muestra LDnm medida bajo iluminación de 3,4 eV de energía a 280 K sin (○) y con (●) campo magnético aplicado de 0,8 T

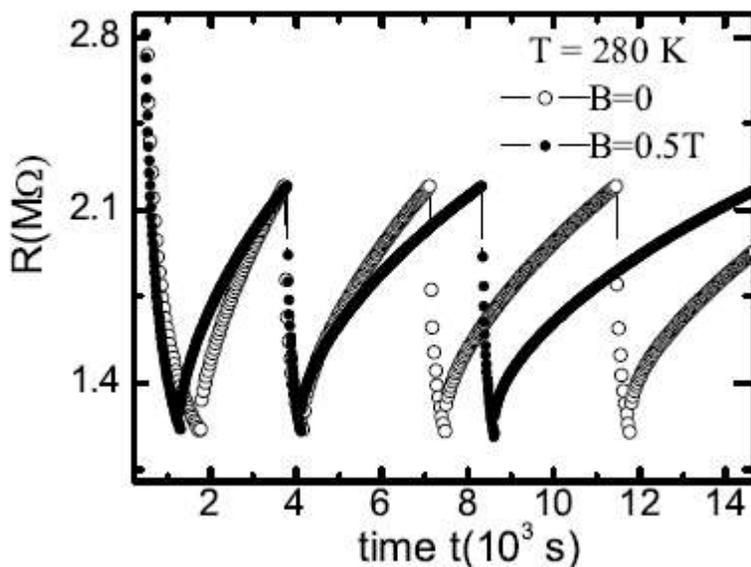


Fig. 9.13 Ciclos de fotoresistencia transitoria para la muestra LDnm alternando entre oscuridad e iluminación con luz UV. Los ciclados transcurren entre resistencias de 1,2 y 2,2 MΩ. Sin (○) y con (●) campo magnético aplicado de 0,5 T. Entre los dos ciclados, la muestra se mantuvo en oscuro durante 24hs.

La fotorresistividad refleja la cinética de los fotoportadores excitados y su interpretación detallada necesita por lo general tomar en cuenta la densidad de carga, la sección eficaz de captura para los electrones y los huecos y la densidad de trampas. Además, el proceso de recombinación dependiente del espín en semiconductores magnéticos también debe ser tenido en cuenta. Esta recombinación dependiente del espín es causada por la conservación del espín debido a un acoplamiento espín-órbita L-S que puede resultar débil pero no despreciable; la conservación del espín requiere la selección de espín en transiciones electrónicas y el acoplamiento L-S permite transiciones electrónicas entre diferentes bandas de espín polarizadas. Asimismo, los puntos de defectos introducen estados localizados dentro de la banda prohibida que deben tenerse en cuenta [Comedi D. et al (2007)]. En conclusión, nuestros resultados indican que en láminas delgadas de ZnO con defectos magnéticos inducidos, un campo magnético mejora el tiempo de recombinación de los portadores fotoexcitados incrementando la fotoconductividad. Estos efectos se observan perfectamente a temperatura ambiente.

9.4 Caracterización eléctrica de micro y nanohilos de ZnO fabricados por el método Carbotérmico

Para hacer posible la caracterización eléctrica, se contactaron electrodos empleando dos técnicas: nanolitografía y soldadura metálica según se tratara de nanohilos o microhilos respectivamente.

9.4.1 Soldadura metálica

Los microhilos se sueldan sobre un sustrato limpio y seco. Se utilizó In para soldar alambres de 25 μ m de diámetro, a los microhilos. Para ello se limpia con acetona un trozo pequeño de In y luego se raspa toda la superficie con el filo de una cuchilla. Después se colocan los microhilos sobre el sustrato limpio y a continuación los hilos de Au en los puntos en donde se quieren hacer los contactos. Finalmente se corta una lámina del In y se coloca sobre el punto: hilo de Au-microhilo para luego ejercer una pequeña presión con la punta de una pinza. De esta forma resultan estos contactos eléctricos, figura 9.13.

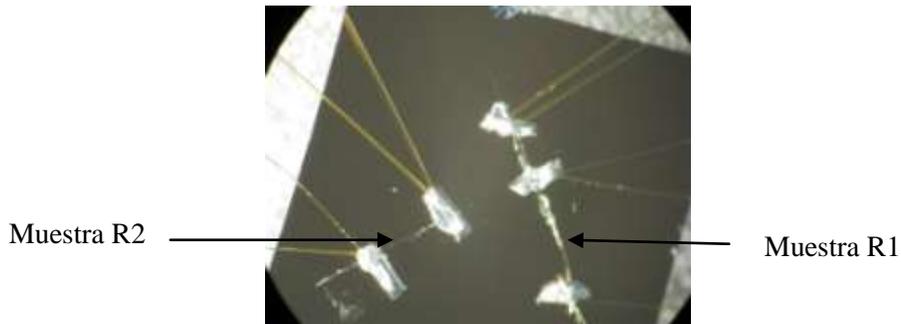


Fig. 9.13. Microhilos contactados con alambres de Au soldados con In. Se observan la muestra R1 a la derecha y la R2 a la izquierda.

9.4.2 Nanolitografía

Las muestras nanométricas no pueden contactarse manualmente haciendo uso de un microscopio óptico. Para ello la técnica empleada para hacer contactos eléctricos es la litografía por haz de electrones (EBL) por sus siglas en inglés. Luego del proceso de “spin coating” descrito en el capítulo 7 se prosigue con los siguientes pasos

- a) Irradiación con electrones: la muestra es irradiada por el rayo de electrones en las zonas elegidas para el paso de la corriente. Para ello se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido cuya marca y modelo es Fei NanoLab XT 200 Dual Beam. De esta manera el rayo de electrones destruye la cadena molecular de la estructura interna del PMMA (Polimetilmetacrilato) provocando un comportamiento químico diferente en las áreas irradiadas.
- b) Revelado: las áreas en donde se encuentran estas moléculas alteradas se disuelven más rápido con el revelador AR 600-55 (una mezcla de solventes orgánicos) que las zonas con PMMA que no han sido irradiadas por el haz de electrones. Después de uno a cuatro segundos en el revelador, la muestra es sumergida en un líquido que se denomina “stopper” AR-600-60 (una mezcla de solventes orgánicos) y que neutraliza el efecto del revelador. De esta forma el PMMA irradiado se desvanece sólo en las zonas donde se requiere depositar el circuito metálico. En la figura 9.14 pueden observarse los patrones que resultan impresos sobre los nanohilos.

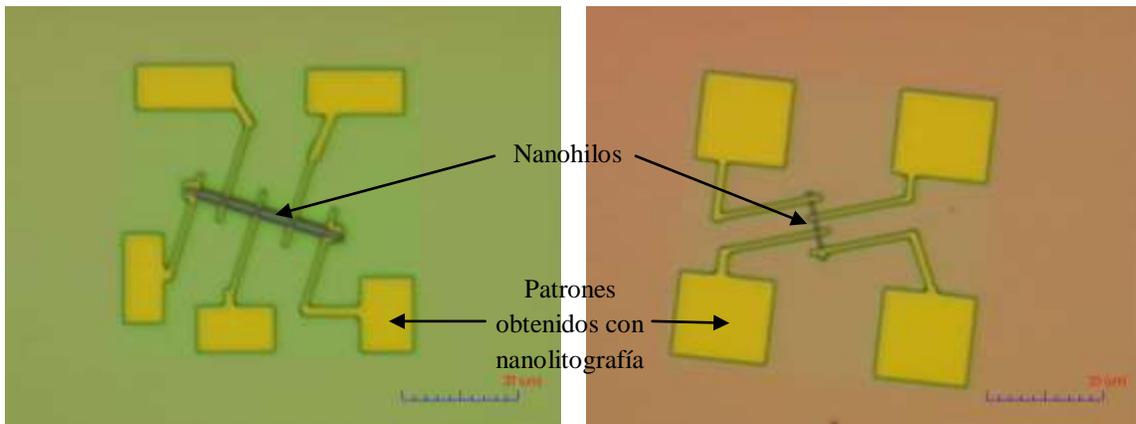


Fig. 9.14 Nanolitografía sobre nanohilos Las fotografía fue obtenida con microscopio óptico.

- c) Raspaje (scratching): las zonas del circuito de tamaño macroscópico en donde se van a soldar los cables de oro, deben hacerse con otra técnica. El método consiste en raspar y quitar el PMMA con una aguja controlada por un micromanipulador que tiene incorporado un microscopio óptico (SURUGA SEIKI CO., LTD) para poder observar el trabajo de raspaje.
- d) Depósito metálico: luego de soplar la muestra con nitrógeno a alta presión y así quitar el PMMA sobrante del trabajo de raspado, una capa delgada de platino de 5 nm es depositada sobre el sustrato en una cámara de vacío bajo una presión de $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Esta capa se deposita primero ya que las fuerzas de adhesión entre el platino y el nitruro de silicio (Si_3N_4) son mayores que aquellas entre el oro y el sustrato. Sobre la capa de platino se deposita una segunda capa de oro de aproximadamente 30 nm de espesor en la misma cámara de vacío. De esta manera se asegura una adecuada durabilidad del depósito metálico ya que la adherencia entre el platino y el oro es suficientemente fuerte. En la figura 9.15 pueden observarse un esquema de los pasos seguidos en la técnica de nanolitografía.

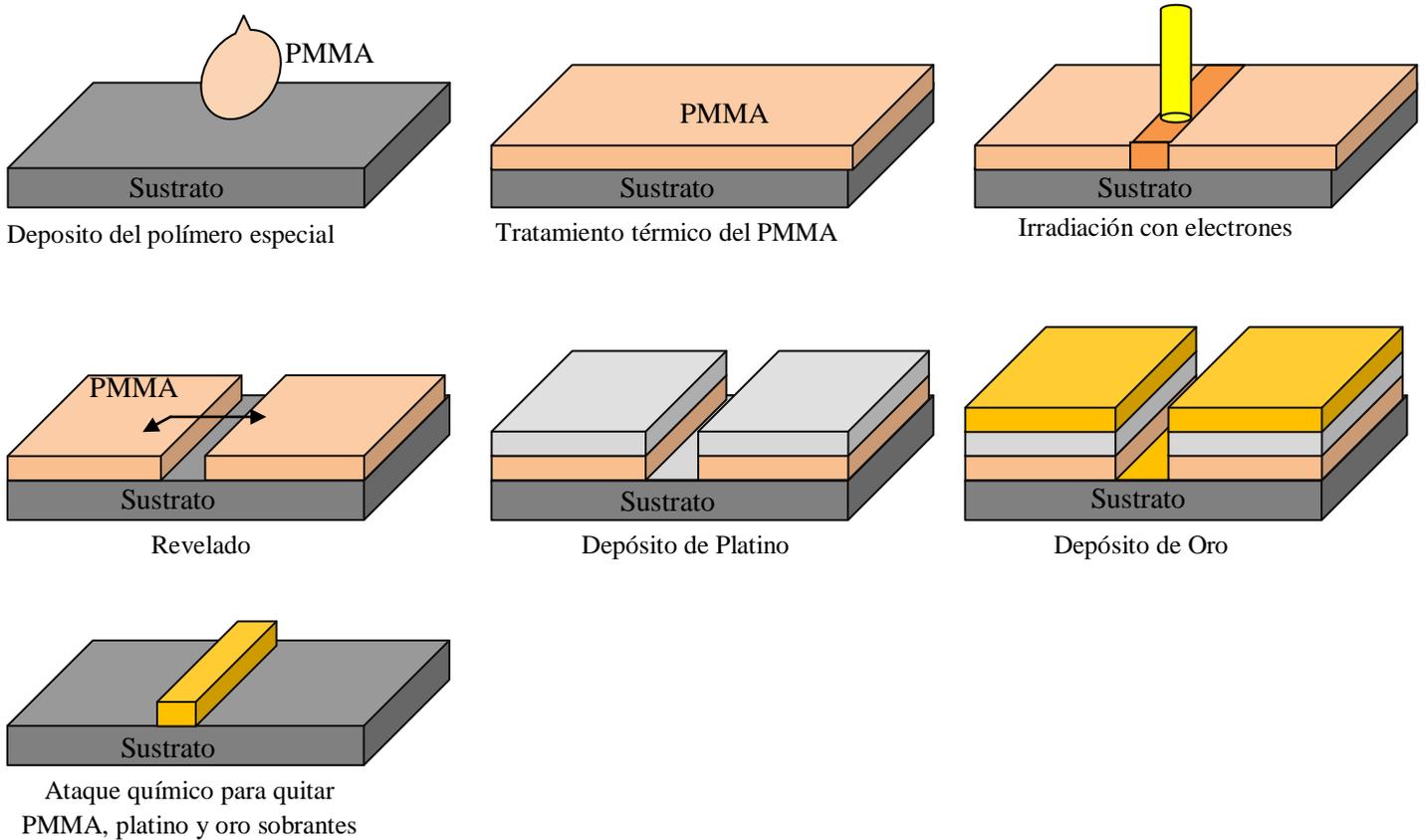


Fig. 9.15 Esquema de los pasos seguidos en la técnica de nanolitografía.

- e) Ataque químico (etching): ahora la muestra se introduce en un baño de acetona para remover el PMMA y las capas de platino y oro adheridos a este. De esta forma, sólo quedan las líneas del -circuito de Pt/Au, figura 9.16

Luego de los pasos mencionados anteriormente, el sustrato con la muestra es fijado con barniz en un dispositivo portador de muestras (chip carrier) el cual está diseñado para ser implementado en los instrumentos de medición. A continuación se ubica el sustrato+muestra bajo un microscopio óptico y se depositan pequeñas gotas de pintura de plata sobre los cuadrados microscópicos de Pt/Au, ver figura 9.16. Sobre estas gotas,

antes de que se sequen, se colocan alambres de oro de 25 μm de espesor manipulándolas con pinzas. Un procedimiento similar se lleva a cabo para conectar la otra punta del alambre de oro al chip carrier. Se puede apreciar lo descrito en las figuras 9.16 y 9.17.

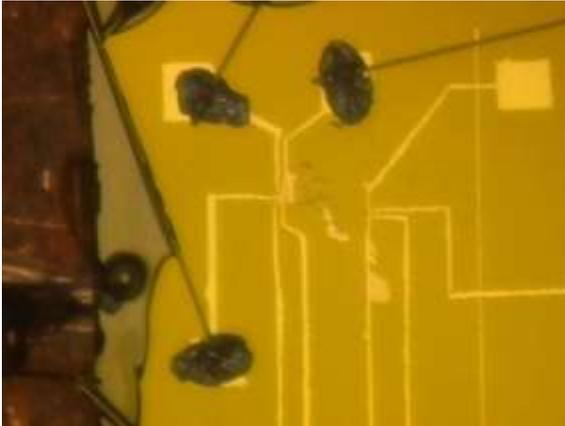


Fig. 9.16 Contactos con pintura de plata sobre el circuito de Pt/Au depositado en el sustrato de silicio. Nanolitografía

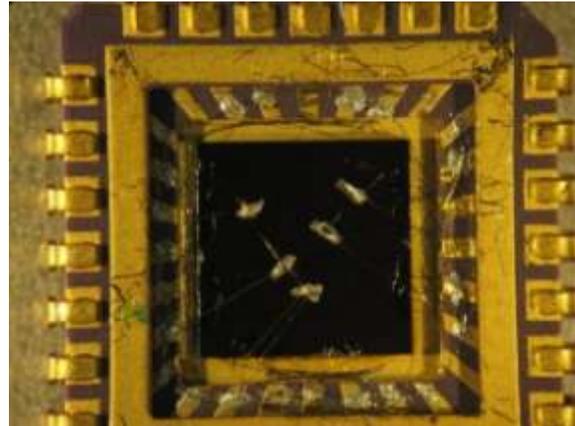


Fig. 9.17 Muestra sobre sustrato de silicio contactada con alambres de Au al chip carrier con pintura de plata. Soldadura fría

9.4.3 Resultados de transporte eléctrico y fotoconductividad UV. Influencia de la presión atmosférica sobre las propiedades de transporte

9.4.3.1 Caracterización de la muestra R1

Para la caracterización eléctrica se ha realizado midiendo curvas I-V, R-t y R-T iluminando la muestra con luz UV y en la oscuridad. También se ha estudiado la influencia de la presión atmosférica sobre las propiedades de transporte. Por otra parte, también se ha estudiado la fotoresistencia (PR) con y sin campo magnético aplicado. En las figuras 9. 18 a 9.21 pueden observarse los resultados

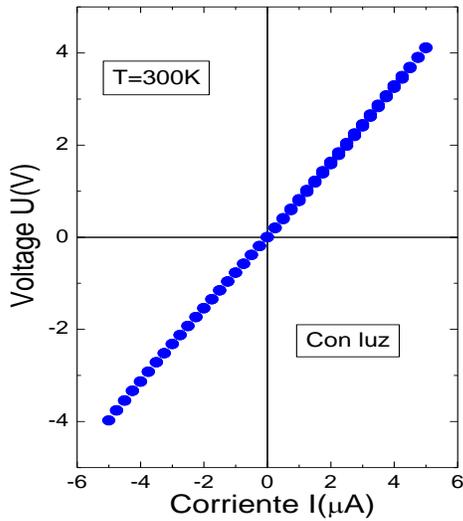


Fig. 9.18 Curva I-V iluminando con luz blanca

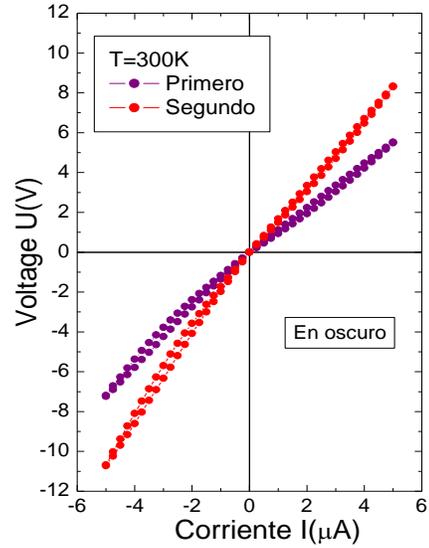


Fig. 9.19 Curvas I-V en oscuro

En la figura 9.19 se puede observar el cambio en la pendiente luego de la iluminación como consecuencia de la fotoconductividad. En la figura 9.20 se observa la curva R-T obtenida. En la figura 9.21 se aprecia el ajuste realizado en la curva R-T para obtener las energías de activación en los distintos rangos de temperaturas. En la figura 9.22 se observa se puede ver cómo influye la presión de oxígeno en la conductividad de la muestra. Esto denota el efecto dominante de la influencia de oxígeno abriendo un nuevo camino en el área de aplicaciones de sensores de gases [Khranovskyy V. et al (2009)].

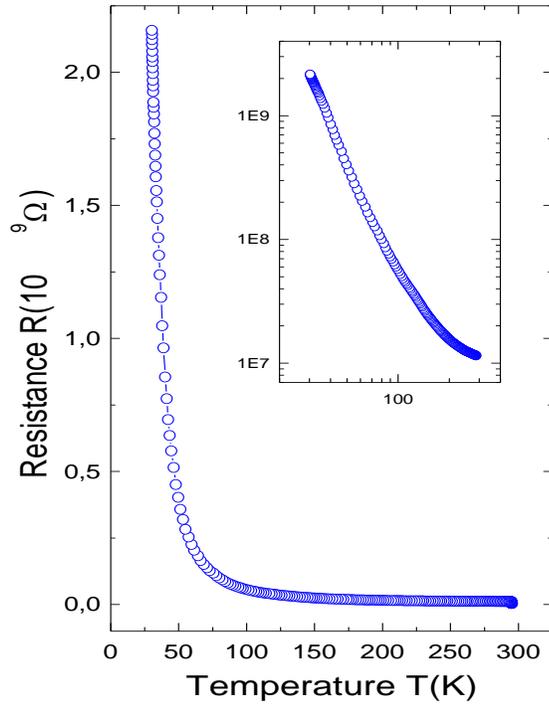


Fig. 9.20 Curva R-T bajando la temperatura. Inset es una gráfica Log-Log

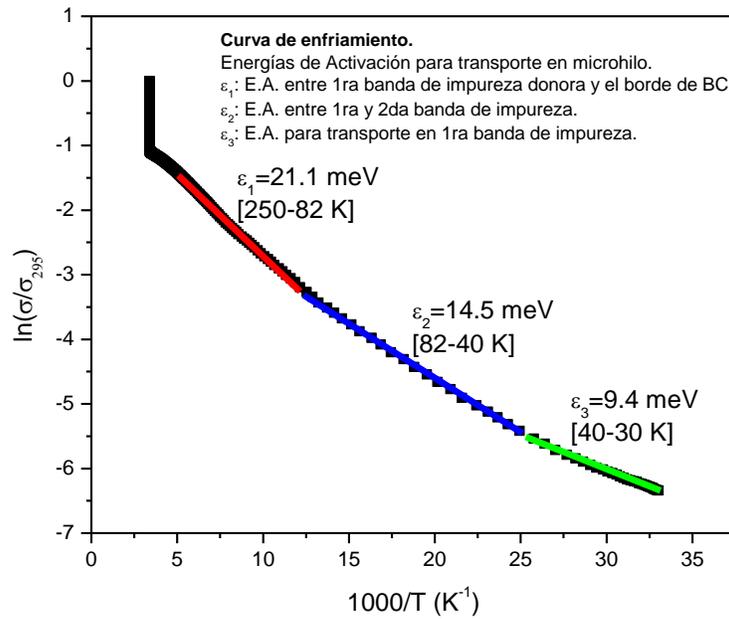


Fig. 9.21 Ajuste R-T bajando la temperatura para obtener energías de activación

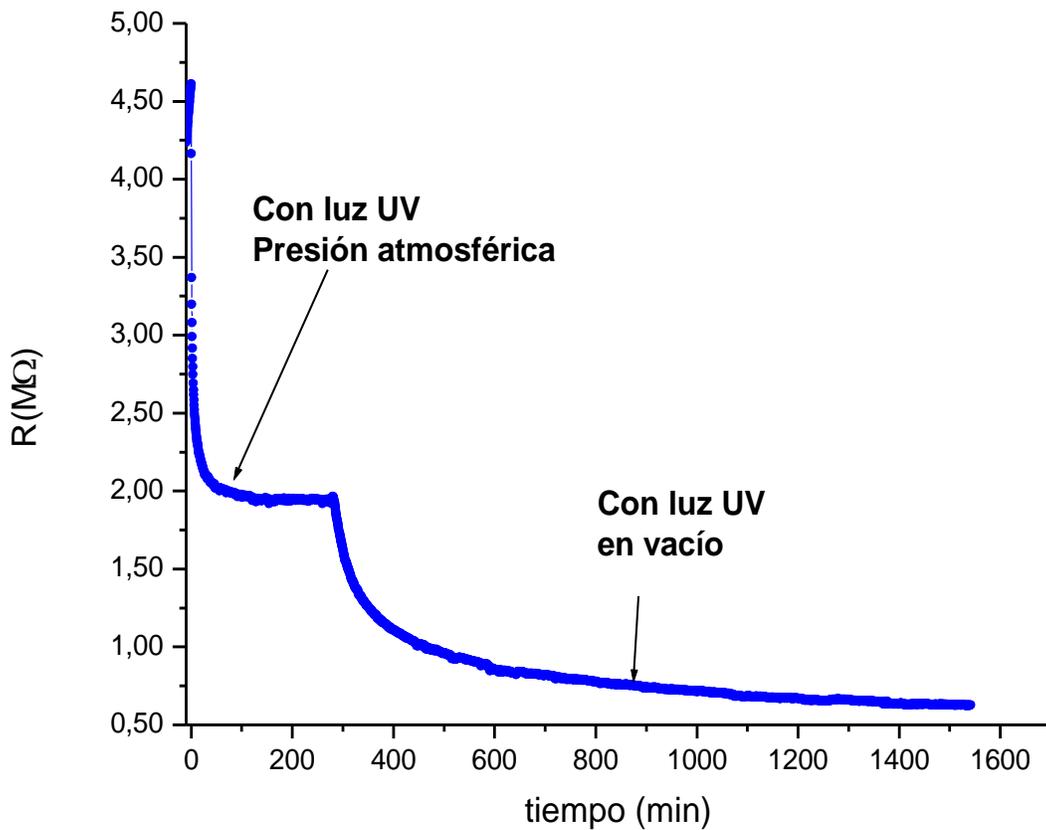


Fig. 9.22 R-t. Con luz UV, sin y con vacío. En esta curva se observa el tiempo de relación

Finalmente se decidió estudiar la PR para un rango amplio de longitudes de onda y cambiando el protocolo de medición. Este microhilo posee una resistencia muy alta mientras permanece en oscuro y en estas condiciones estamos en el límite de apreciación de nuestros instrumentos lo que limita la reproducibilidad de los resultados debido principalmente al ruido. Es por ello que las siguientes mediciones se han realizado luego de iluminar la muestra con $\lambda=250\text{nm}$ con lo cual se consigue disminuir la resistencia, estabilizarla y operar dentro del rango óptimo de medición de nuestros instrumentos. En la figura 9.23 se puede apreciar el resultado de las nuevas mediciones de PR.

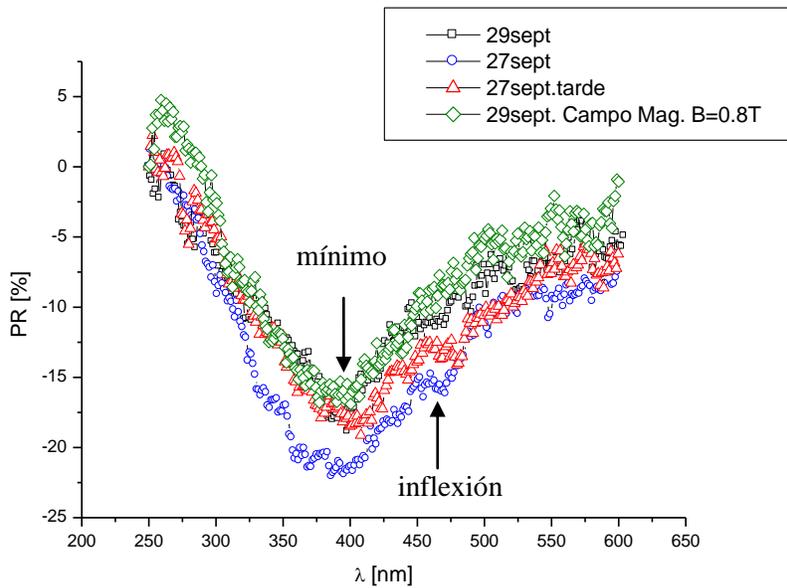


Fig. 9.23 Barrido en diferentes longitudes de onda (250-650 nm) a temperatura ambiente

Entonces, es posible reproducir los barridos PR vs λ si se satura a la longitud de onda inicial del barrido: 250 nm. Se observa mínimo ancho entre 370 a 400 nm y una reiterada inflexión en 470 nm aproximadamente. Con campo magnético aplicado no hubo cambio en la PR hasta alcanzar 470 nm; desde allí hasta los 525 nm aproximadamente desaparecen los dos cambios bruscos de pendiente.

Como puede notarse en la figura 9.23 la PR no es totalmente reproducible, la resistencia inicial no se recupera en períodos cortos de tiempo. Los tiempos extensos para la recuperación podrían deberse a los estados trampa que retienen portadores demorando la recombinación, pero la diferencia en los valores absoluto de las curvas medidas probablemente sea debido a las resistencias de contactos sumada a un efecto de la acumulación de carga en los electrodos.

9.4.3.2 Caracterización de la muestra S3

A este microhilo se lo caracterizó eléctricamente con curvas I-V y luego fotoconductividad para varias longitudes de onda a distintas temperaturas con y sin campo magnético aplicado. En las siguientes figuras se podrán observar los resultados de las mediciones realizadas.

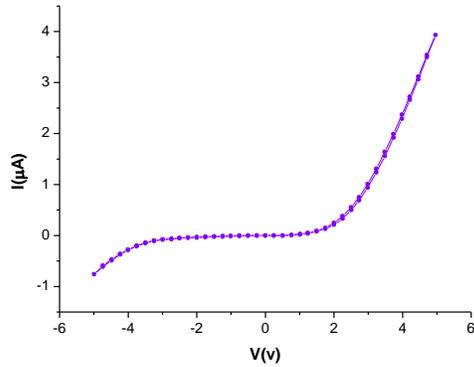


Fig. 9.24 Curva IV de la muestra S-3. A temperatura ambiente y con vacío de bomba mecánica después de haber permanecido 12 horas en oscuro

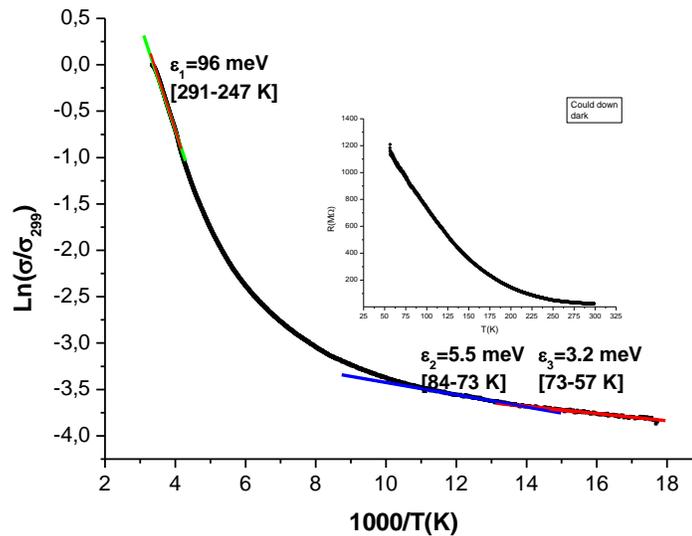


Fig. 9.25 Ajuste R-T de la muestra S-3. Obtención de energías de activación. Inset: Curva R-T

La figura 9.25 muestra la variación de la resistencia con la temperatura medidas en la muestra S-3. Con ajustes de curvas tipo Arrhenius en diferentes rangos de temperatura se calculan las energías de activación ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 como se describió en la sección 3.3.4 del capítulo 3.

A continuación se mostrarán los resultados de mediciones de PR como consecuencia de barridos para diferentes longitudes de onda (300-600nm). Primeramente se ilumina a la muestra con $\lambda = 300$ nm para conseguir con ello bajar y estabilizar la resistencia al igual que en la muestra R1. Luego se han realizado barridos a diferentes temperaturas con y sin campo magnético aplicado. Ello se puede observar en la figura 9.26

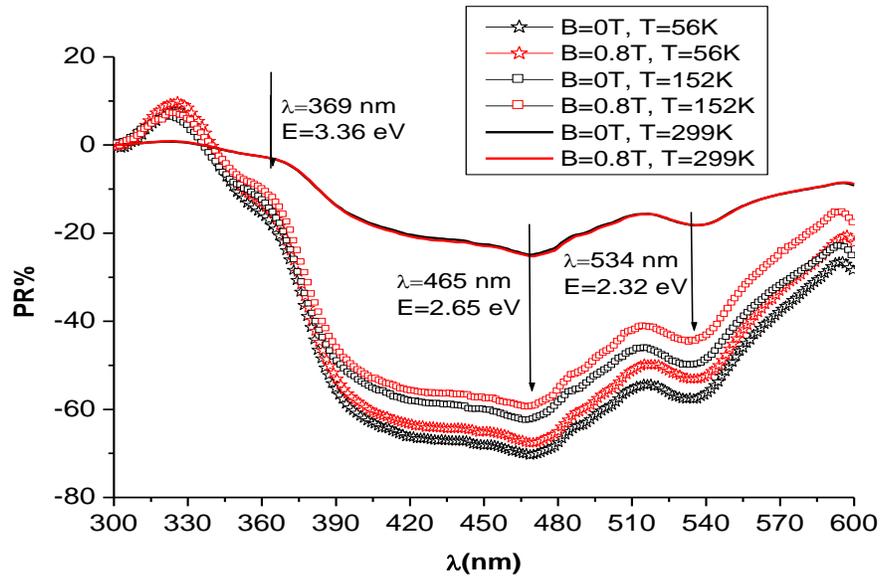


Fig. 9.26 Barridos en diferentes longitudes de onda (muestra S3) a diferentes temperaturas con y sin campo magnético

Un análisis del crecimiento y decaimiento de la fotoconductividad debe incluir contribuciones del llenado y vaciamiento de trampas. La probabilidad de un electrón (hueco) de escapar de una trampa profunda con energía E y sección eficaz por captura de un electrón (hueco), S_t , a una temperatura T , está dado por:

$$P = N_{eff} \nu S_t \exp(-\Delta E/kT) \quad (9.1)$$

en donde N_{eff} es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción (valencia) [Bube R. H. (1960)]. En la figura 9.26 se puede apreciar que para menores temperaturas la PR aumenta. Esto se puede explicar analizando la ecuación (9.1). A altas temperaturas hay muchos portadores en la banda de conducción, las trampas están prácticamente desocupadas y sus pocos portadores de carga no contribuyen significativamente a aumentar la conductividad de la muestra y por ello el cambio en PR es pequeño. En cambio, a bajas temperaturas, hay pocos portadores en la banda de conducción, las trampas están ocupadas (la probabilidad de escape de portadores es baja) entonces el aporte de estos portadores es significativo y por lo tanto también el aumento o cambio en la PR. Las inflexiones a 465 nm corresponderían a transiciones desde los niveles de V_{Zn} (neutra o ionizada) a la banda de valencia. En este caso los enlaces que quedaron libres de los Oxígenos (p o hibridación

sp²) tienen spines desapareados. Esto le provee momento magnético a la V_{Zn} de manera que, cuando se aplica H , se comporta como centro de scattering, incrementando la resistencia eléctrica. Esta sería la justificación de la desaparición de la inflexión (en el microhilo chico) y el corrimiento en el microhilo grande.

En el caso de la inflexión en 534 nm, podría decirse que corresponde a transiciones desde el nivel de la V_O^{**} (vacancia doblemente ionizada). Los enlaces libres de los átomos de Zn no tienen momento magnético en estado neutros, pero cuando se tiene la vacancia V_O^{**} , dos electrones 4s quedaron desapareados, aportándole momento magnético a la vacancia. Esta técnica de fotocorriente permite analizar tamaño del gap y los estados de defectos en el gap. La fotorresistencia con campo magnético aplicado permite analizar los estados de ionización de estos defectos.

9.5 Conclusiones

Las pruebas preliminares han mostrado que la muestra de nanohilos crecida a 900 °C (Capítulo 7) no presenta fotoconductividad. Para esta muestra, el ajuste realizado en la curva resistencia en función de la temperatura con el modelo de “Variable Range Hopping” de Efros-Shklovskii, ha permitido calcular la longitud de localización de 0,359 nm, equivalente al parámetro de red a de la estructura wurtzite del ZnO. La muestra de nanohilos crecida a 730 °C muestra fotoconductividad persistente luego de iluminar con $\lambda = 354$ nm que corresponde a la energía de la banda prohibida ($\sim 3,4$ eV). Se obtiene un valor de longitud de salto de $R \approx 1,3$ nm que es equivalente a 3,7 veces el parámetro de red a de la estructura wurtzite del ZnO. Para el rango de temperatura 91-100 K se obtiene $\epsilon_3 = 15$ meV con un ajuste de T^{-1} y un coeficiente de correlación de $R = 0,99667$. Por otra parte, resulta $\Delta W = 29$ meV con un coeficiente de correlación de $R = 0,99674$.

Se ha estudiado la fotorresistencia dependiente del campo magnético aplicado en láminas delgadas de ZnO, magnéticas y no. Los resultados indican que en láminas delgadas de ZnO con defectos magnéticos inducidos, un campo magnético mejora el tiempo de recombinación de los portadores fotoexcitados incrementando la fotoconductividad. Estos efectos se observan perfectamente a temperatura ambiente.

Se han medido curvas I-V, R-T y de PR en dos microhilos de diferentes tamaños y contactados con dos técnicas diferentes. Los resultados obtenidos son diferentes indicando este hecho que las características eléctricas y de transporte son función del tamaño de los microhilos y de la técnica empleada para realizar los contactos eléctricos.

CONCLUSIONES

En esta tesis se fabricaron micro y nano estructuras de ZnO. Se presentan resultados del estudio de sus propiedades ópticas y de transporte eléctrico en su estado intrínseco (sin dopar) y extrínseco (dopado). También se estudió la respuesta eléctrica ante diferentes perturbaciones (eléctricas, magnéticas y ópticas) en láminas delgadas de ZnO con y sin dopaje magnético.

En una primera etapa se llevó a cabo la instalación y calibración de un horno tubular para el crecimiento de nanohilos, en el Laboratorio de Física del Sólido, se sintetizaron nanohilos de ZnO empleando las técnicas VLS y MCTE como mecanismo y técnica de crecimiento respectivamente. En esta etapa se utilizaron distintos sustratos: Si/SiO₂, Si (100), con una fina capa de oro como catalizador, y zafiro.

A menor temperatura y a mayor flujo de argón se favorece el crecimiento orientado de nanohilos. Los resultados sobre diferentes sustratos demuestran que el material y estructura del sustrato juegan un rol importante en la determinación de la reacción cinética que lleva a la formación de nanoestructuras de ZnO. Sobre Si (100), la distribución de tamaños de las nanoestructuras fue mayor que para el sustrato de Si/SiO₂. Esto podría corresponderse a que se espera obtener nanoislas de oro de mayor tamaño como consecuencia de una mayor energía superficial para el material cristalino que para el óxido. Además, la nucleación y el crecimiento casi ordenado de los cristales de ZnO sobre el Si (100) y zafiro parecen estar relacionadas con las direcciones cristalinas de estos sustratos. En contraste, sobre SiO₂ amorfo, la carencia de cristalinidad inhibe los efectos epitaxiales por lo cual prevalece el crecimiento unidimensional al azar con el Au como catalizador.

Posteriormente se estudió la influencia que tienen sobre el crecimiento, los parámetros que intervienen durante el proceso de fabricación de nanohilos de ZnO: temperatura y flujos de gases (argón y oxígeno). El sustrato elegido para esta experiencia fue el zafiro sin catalizador. Demostramos que a mayor temperatura y con menor flujo de oxígeno se obtiene mayor densidad de nanohilos orientados y con una estructura cristalina wurtzite.

Encontramos una dependencia de la PL con la temperatura de crecimiento de los nanohilos crecidos sobre zafiro, lo que tiene una aplicabilidad para la construcción de dispositivos fotoelectrónicos. La PL en la banda de defectos (verde) aumenta con el incremento de la temperatura mientras que el pico en la emisión UV disminuye hasta anularse. Este comportamiento en la banda verde indica un acrecentamiento en la concentración de defectos como consecuencia del aumento en la temperatura de crecimiento de las muestras. Según la bibliografía la banda verde se debe a vacancias de Zn. La muestra de nanohilos crecida a 730°C tiene un comportamiento atípico en la PL, lo cual atribuimos a la presencia de vacancias de oxígeno doblemente ionizadas. Este resultado difiere de lo encontrado en la literatura. Los estudios espectroscópicos de absorción de rayos X presentados en esta tesis para las muestras entre 600 y 900°C, muestran una notable disminución de la línea blanca en la muestra obtenida a 900 °C. Estos rasgos serían consistentes con la formación de vacancias de oxígeno o la presencia de Zn intersticiales.

Demostramos en esta tesis que las muestras crecidas sin catalizador de oro se presentan pobres en Zn independientemente de la temperatura y de la presión de oxígeno que contiene el ambiente en la que crecen. Por otro lado las muestras analizadas con catalizador de oro a diferentes presiones de oxígeno y diferentes tiempos de crecimiento, presentan una composición química estequiométrica.

Durante esta tesis y mediante una colaboración con el la Universidad de Leipzig, implementamos en el LAFISO el método carbotermal para el crecimiento de microhilos. La caracterización con μ PL en un solo microhilo ha permitido mostrar que la concentración de defectos no es constante a lo largo del microhilo.

Durante esta tesis se fabricaron y estudiaron nanohilos de ZnO dopados con Li. Los resultados de medición del espectro de excitación de PL, sugieren que el Li forma niveles aceptores poco profundos en sitios sustitucionales del Zn, efecto que puede ser de gran importancia para la fabricación de semiconductores de ZnO tipo p y magnetodiluidos.

Las mediciones de transporte eléctrico en los nanohilos crecidos a 730°C muestran fotoconductividad persistente con $\lambda = 354$ nm que corresponde a la energía de la banda prohibida (~3,4 eV). Utilizando el modelo de saltos se obtiene un valor de longitud de salto

de $R \approx 1,3$ nm que es equivalente a 3,7 veces el parámetro de red a de la estructura wurtzite del ZnO y $\Delta W = 29$ meV.

Con respecto a las mediciones de transporte, uno de los grandes avances en esta tesis es el haber implementado un nuevo protocolo para las mediciones de fotoconductividad en presencia de campo magnético el cual permite independizar las mediciones de las condiciones iniciales, que es un tema crítico en fotoconductores persistentes. Se ha podido demostrar con este protocolo las propiedades magneto-ópticas del ZnO con magnetismo inducido por defectos lo que tiene una importante aplicación en espintrónica. Como conclusión final esta tesis es un avance en el estudio de las propiedades magneto ópticas del material ZnO y reafirma las posibilidades de reemplazar al GaN en diodos fotoluminiscentes y su potencial para ser utilizado en dispositivos magneto-ópticos.

Como resultado de esta tesis surgen otros temas interesantes para iniciar nuevas líneas de investigación entre los que podemos destacar los siguientes:

Se ha implementado una combinación de técnicas de caracterización que nos ha permitido estudiar y ubicar dentro la banda prohibida, niveles defectos intrínsecos y extrínsecos del ZnO. Entre estas técnicas se han usado los espectros de fotorresistencia en longitud de onda, siendo ésta poco explotada en la literatura y que puede dar mucha información sobre estados de defectos dentro del gap. Desde el punto de vista de la técnica sería importante explorar el método bajo diversas condiciones y parámetros de caracterización: velocidad del barrido, condiciones iniciales, etc. Por otro lado, es necesario desarrollar un modelo teórico que permita un ajuste de los espectros.

Por otra parte, queda para profundizar y explorar el protocolo de cicladados de resistencia para las mediciones de la fotoconductividad desarrollado en esta tesis. La fotorresistencia en el ZnO tiene un mecanismo de respuesta rápida y otro más lento, por lo que sería importante explorar la respuesta de la fotorresistencia a los cicladados en cada uno de estos regímenes con y sin aplicación de campos magnéticos.

Se han fabricado muestras de ZnO dopado con Li para hacerlo tipo p con el propósito de estudiar el orden magnético en estas muestras. También, el hecho de obtener ZnO tipo p permitirá formar homojunturas p-n con la finalidad de obtener leds que emitan en el visible y cuya aplicación es de suma importancia en el campo de la electrónica

aplicada. Para estudiar el dopaje tipo p es preciso obtener nuevas muestras de ZnO crecidas con distintas concentraciones de Li. La combinación de técnicas de espectroscopia de defectos y el protocolo de ciclados de fotorresistencia serán muy útiles para estudiar respuesta magnética en microhilos o películas delgadas de ZnO dopados con diferentes elementos magnéticos y no magnéticos.

BIBLIOGRAFÍA

- AALORG, Operating Manual GFC Mass Flow Controller.
- Agrawal Ravi and Espinosa Horacio D., *Nano Lett.*, 11, 786-790 (2011).
- Aksenov V. L., Kuzmin A. Yu., Purans J., and Tyutyunnikov S. I., “EXAFS Spectroscopy at Synchrotron-Radiation Beams”, *Physics of Particles and Nuclei*, Vol. 32, No. 6 (2001).
- Alford T. L., Feldman L. C., Mayer J. W. “Fundamentals of Nanoscale Film Analysis”, Springer Science + Business Media, Inc-(2007).
- Ankrum P. D., “Electrónica de los Semiconductores”, Editorial Prentice/Hall International, (1974).
- Askeland D. R., Phulé P. P. “Ciencia e Ingeniería de los Materiales”, 4ta Ed. CENGAGE Learning (2008).
- Atta C. M. “Vacuum Science and Engineering” Mc Gran - Hill Book Company, (1965).
- Berry A. D., Tonucci R. J., and Fatemi M. *Appl. Phys. Lett.*, 69:2846-2848. (1996).
- Bidroux G., “Transición inducida por campo eléctrico en láminas delgadas de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ”, Tesis de Licenciatura en Física (2003).
- Bond, W.L. *Acta Crystallographica*, 13, 814 (1960)
- Braunovic M., Konchits V. V., and Myshkin N. K., “Electrical Contacts – Fundamentals, Applications and Technology”, CRC Press, Taylor and Francis Group, (2006).
- Bube R. H., “Photoconductivity of Solids” (1960).
- Charles M. Lieber and Zhong Lin Wang, *MRS Bulletin / Volume 32 / Issue 02 / February*, pp 99-108 (2007).
- Cheng G. S., Zhang L. D., Chen S. H., Li Y., Li L., Zhu X. G., Zhu Y., Fei G. T. and Mao Y. Q. *J. Mater. Res.*, 15:347-350. (2000).
- Cincinnati Test Systems, Inc. Website: <http://www.cincinnati-test.com>.
- Comedi D., Heluani, S.P., Villafuerte, M., Arce, R.D., Koropecski, R.R., *J. Phys.: Condens. Matter* 19 486205 (2007).

- Dala S. H., Baptista D.L., Teo K. B. K., Lacerda R. G., Jefferson D. A., Milme W. I. *Nanotechnology* 17 , 4811-4818, (2006).
- Davies John H., “The Physics Of Low-Dimensional Semiconductors An Introduction”, Cambridge University Press, (1998).
- Dietl T. and Ohno H., *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 9, 185 (2001).
- Dietl, T. and Ohno, H. and Matsukura, F. and Cibert, J. and Ferand, D., *Science*, Vol 287, pag 1019, (2000).
- Dresselhaus M.S., Lin Y.M., Rabin O., Black M.R. “NANOWIRES” (2001).
- Egerton R. F. “Physical Principles of Electron Microscopy”, Springer -(2005).
- Esquinazi P., Hergert W., Spemann D., Setzer A., and Ernst A., *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS* 49, 4668 (2013).
- Eun-Cheol Lee and K. J. Chang, *Physical Review B* 70, 115210 (2004).
- Fan J.C., Sreekanth K.M., Xie Z., Chang S.L., Rao K.V., *Progress in Materials Science* 58, 874–985 (2013).
- Gao P. X., Ding Y., and Yang L., *Nano Letters*, Vol.3, N° 9 (2003),
- García Castañer B., “Introducción a la técnica de alto vacío”, Sección de publicaciones de la J. E. N. Madrid, (1966).
- Grundmann Marius, “The Physics of Semiconductors, An Introduction Including Devices and Nanophysics”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006).
- H. Bube, John Wiley & Sons, Inc “Photoconductivity of Solids”, Richard, (1960).
- Haug J., Chassé A., Dubiel M., Eisenschmidt C., Khalid M., and Esquinazi P., *J. Appl. Phys.*, vol. 110, p. 063507, (2011).
- Heiman D., “Photoluminescence Spectroscopy”, *Physics U600, Adv Lab I – Physics of Waves and Optics*, Northeastern University (2004).
- Heluani S.P., Braunstein G., Villafuerte M., Simonelli G., Dualde S., *Thin Solid Films*, Volume 515, Issue 4, 5, Pages 2379-2386 (2006).
- Heo Y.W., Tien L.C., Norton D.P., Kang B.S., Ren F., Gila B.P., Pearton S.J., *Appl.Phys. Lett.* 85 (2004).

- Heremans J., Thrush C. M., Lin Y.-M., Cronin S., Zhang Z., Dresselhaus M. S., and Manseld J. F. *Phys. Rev. B*, 61:2921-2930. (2000).
- <http://es.wikipedia.org/wiki/Nanolitograf%C3%Ada>.
- <http://www.ledsmagazine.com/articles/2005/03/news>.
- Iwanaga, H. and Shibata, N. Japanese, *Journal of Applied Physics*, 6, 415 (1967).
- Jacek Kossut “Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors”, edited by Jan A. Gaj, Springer (2010).
- Janotti A. and Van de Walle Chris G.; *Physical Review B* **76**, 165202, (2007).
- Jianping Xiao, Agnieszka Kuc, Thomas Frauenheim, and Thomas Heine, *PRL* 112, 106102 (2014).
- Khalid M., Ziese M., Setzer A., Esquinazi P., Lorenz M., Hochmuth H., Grundmann M., Spemann D., Butz T., Brauer G., Anwand W., Fischer G., Adeagbo W. A., Hergert W., and Ernst A., *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 035331, (2009).
- Khranovskyy V., Eiriksson J., Lloyd-Spetz A., Yakimova R., Hultman L. *Thin Solid Films*, **517**, 2073-2078, (2009).
- Kim Y.S., Park C.H., *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009).
- Kittel C., “Introducción a la Física del Estado Sólido”, Reverté (1965).
- Kung C.Y., Lin C.C., Young S.L., Lance Horng, Shih Y.T., Kao M.C., Chen H.Z., Lin H.H., Lin J.H., Wang S.J., Li J.M., *Thin Solid Films* 529, 181–184 (2013).
- L. Eun-Cheol and K. J. Chang, *Phys. Rev. B* **70**, 115210 (2004).
- L. Luo, Y. Zhang, S. S. Mao, L. Lin; “Fabrication and characterization of ZnO nanowires based UV photodiodes”, *Sensors and Actuators A127* 201-206. (2006).
- Liao Z.M., Lu Y., Xu J., Zhang J.M., Yu D.P., *Appl. Phys. A* 95 (2009).
- M. S. Dresselhaus, Y.M. Lin, O. Rabin, M.R. Black, G. Dresselhaus. “Nanowires”, January 2, (2003).
- Magnus W., Omer N., Jamil Rana S. et al, *Materials* 3, 2643-2667 (2010).
- Matt L., Joshua G., Peidong Y. “Semiconductor nanowires and Nanotubes”, *Annu. Rev. Mater. Res.* (2004). 34:83-122.

- McCord, M. A., M. J. Rooks, "SPIE Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication", (2000).
- Mesa F., Murillo J. M., Dussan A., "Estudio Del Comportamiento De Los Contactos Eléctricos De Al Y Ag Y Su Correlación Con La Conductividad Eléctrica En Películas Delgadas De Cu_3BiS_3 ", Revista Colombiana de Física, Vol. 43, No.1 (2011).
- Mott N. F., Davis E. A., "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", Clarendon Press, Oxford (1971).
- Mott N.F., Davis E.A., "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", 2nd ed. University Press, Oxford, (1979).
- Newville M., "Fundamentals of XANES", Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago (2004).
- Novodvorsky O. A., Gorbatenko L. S., Panchenko V. Y., Khramova O. D., Cherebilo Y. A., Wenzel C., Bartha J. W., Bublik V. T., and Shcherbachev K. D., Semiconductors **43**, 419 (2009).
- Ohno H. "Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic ", Science, Vol 281, N° 5379, págs 951-956, (1998).
- Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S. J. and Morkoç H. J. Appl. Phys. 98, 041301 (2005).
- Özgür Ü., Hofstetter D., Morkoç H., Proc. IEEE 98, 1255 (2010).
- Özgür Ü., Morkoç H. "Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KaA (2009).
- Ozin G. A., Nanochemistry: synthesis in diminishing dimensions. Adv. Mater., 4:612. (1992).
- Pan H., Yi J. B., Shen L. et al., Phys. Rev. Lett. 99, 127201, (2007)
- Park W. I., Jun Y. H., Jung S. W., and Gyu-Chul Yi. Applied Physics Letters **82**, 6, (2003).
- Philips L.J. "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape" (PDF), van der Pauw, Research Reports 13: 1–9 (1958).
- Plante M.C., Garrett J., Ghosh S.C., Kruse P., Schriemer H., Hall T., LaPierre R.R., Appl. Surf. Sci. 253, 2348 (2006).

- Puls J., Sadofev S., Schafer P., and Henneberger F., *Physical Review B* **89**, 081301(R) (2014).
- Rodnyi P. and Khodyuk I., *Optics and Spectroscopy* **111**, 776 (2011).
- Salís I., Temkin H., Narayanamurti V., *Physical Review B* **69**, 245401 (2004).
- Schadewitz A. “Angle and field dependance of the magnetoresistance of a multigraphene simple”, Bachelor thesis (2010).
- Shackelford J. “Ciencia de Materiales para Ingenieros”, 3ra. Ed., Prentice-Hall, (1992).
- Singh SB, Wang YF, Shao YC, Lai HY, Hsieh SH, Limaye MV, Chuang CH, Hsueh HC, Wang H, Chiou JW, Tsai HM, Pao CW, Chen CH, Lin HJ, Lee JF, Wu CT, Wu JJ, Pong WF, Ohigashi T, Kosugi N, Wang J, Zhou J, Regier T, Sham TK. “Observation of the Origin of d0 Magnetism in ZnO Nanostructures Using X-ray-based Microscopic and Spectroscopic Techniques.” *Nanoscale* 2014 Aug;6(15):9166-76
- Shklovskii and Efros, “Electron Properties of Doped Semiconductors”, (1984).
- Shu-Yi Tsai, Min-Hsiung Hon and Yang-Ming Lu, *J. Phys. Chem.C* 2011, 115 (20), pp 10252–10255.
- Slobodchikov S.V., Salikhov Kh.M., Russu E.V. and Malinin Yu.G. *Semiconductors*, 35, 464 (2001).
- Song J., Wang X., Riedo E., Wang Z. L. *Physical Chemistry Letters* **109**, 9869-9872, (2005).
- Stavola M., *Semiconductors and Semimetals Vol. 51B _Academic*, San Diego,(1999).
- Stehr J. E., Chen S. L., Filippov S., Devika M., Koteeswara Reddy N., Tu C. W., Chen W. M. and I Buyanova A. *Nanotechnology* 24 (2013).
- Todd Steiner Editor, “Semiconductors Nanostructures for Optoelectronic Applications”, Artech House, Inc Boston, London (2004).
- Tonucci R. J., Justus B. J., Campillo A. J., and Ford C. E.. *Nanochannel array glass*, *Science*, 258:783-785. (1992).
- Tremosa A., “Electrónica del Estado Sólido”, Ediciones Marymar, (1980).
- Villafuerte M. Ferreyra J. M., Zapata C. , Barzola-Quiquia J. , Iikawa F. , Esquinazi P. , Heluani S. P., de Lima Jr. M. M. and Cantarero A. , *J. Appl. Phys.* 115, 33101 (2014).

- Villafuerte M. Tesis doctoral, “Estudio de películas delgadas de $\text{TR}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ depositadas por ablación láser, (2005).
- Wagner R. S. and Ellis W. C. Appl. Phys. Lett., Vol 4, Nro5. (1964).
- Wang N., Cai Y., Zhang R.Q., “Growth of nanowires”, Materials Science and Engineering: R: Reports Volume 60, Issues 1–6, 31, Pages 1–51. March (2008).
- Wang X. J., Vlasenko L. S., Pearton S. J., Chen W. M. and Buyanova I. A., Journal of Physics D: Applied Physics Volume 42, 17 (2009).
- Wang, Z.L.; Song, J. Science, Vol. 312 no. 5771 pp. 242-246 (2006).
- WBT company, <http://www.wbt.de/index.php?2>.
- Wu P., Xingquan Zou Q. L., Cheng W., Zhang D., Zhao C., x Chi C., Xiao T.. Journal of Physics **188**, 012054 (2009).
- Yu P., Cardona M. “Fundamentals of Semiconductors”, Springer (2004).
- Yu-Jia Zeng, Zhi-Zhen Ye, Wei-Zhong Xu, Li-Ping Zhu and Bing-Hui Zhao, Applied Surface Science, 250, 1-4, 280-283, (2005).
- Zapata C., Khalid M., Simonelli G., Villafuerte M., Heluani S. P., and Esquinazi P., Applied Physics Letters, 99, 112503 (2011).
- Zhong Lin Wang and Jinhui Song, Vol 312, Science (2006).
- Z-M. Liao, H-Z. Zhang, Y-B Zhou, J. Xu. J-M. Zhang, D-P. Yu, Physics Letters A **372**, 4505–4509, (2008).