

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMAN

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología



Tesis de Doctorado en Ciencias Exactas e Ingeniería

**Fabricación de Nanoestructuras Mediante Química Húmeda  
y su Caracterización Óptica y Eléctrica para Aplicaciones en  
Sensores UV**

María Priscila Zelaya

Directora: Mónica C. Tirado

Codirector: David M. Comedi

Julio 2023



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

Decano: Dr. Ing. Miguel Ángel Cabrera.

Vice Decano: Mg. Ing. Eduardo Martel.

Sec. Académico: Ing. María Fernanda Guzmán.

Sec. Administrativo: Ing. Carlos Andrés Ivan.

Sec. de Gestión y Extensión: Ing. Nora Perotti.

Sec. de Bienestar Estudiantil: Sr. Fabián Ayarde.

Dir. del Departamento de Posgrado: Dra. Sonia Mariel Vrech.

Dir. del Doctorado en Ciencias Exactas e Ingeniería: Dr. Guillermo Etse

### **Comisión de Supervisión del Doctorado:**

Dra. Mónica Tirado (Directora) (INFINOA-UNT)

Dr. David Comedi (Codirector) (INFINOA-UNT)

Dr. Miguel Ángel Cabrera (FACET-UNT)

Dra. Ana Georgina Elías (LIANM-FACET, INFINOA; CONICET-UNT)

### **Integrantes del Jurado:**

#### **Titulares:**

Dra. Susana Ribotta (INQUINOA-UNT)

Dra. Luciana Carina Schmidt (CONICET-UNC-UPV)

Dra. Gabriela Simonelli (INFINOA)

#### **Suplentes:**

Dra. Mónica Mercedes Vergara (INQUINOA-UNT)

Dra. Laura Cristina Damonte (CONICET-UNLP)

Dra. Ana Clelia Marigliano (INFINOA-UNT)

#### **Jurado con voz y sin voto:**

Dra. Ana Georgina Elías (titular)

Dr. Miguel Ángel Cabrera (suplente)



Esta Tesis se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología (FACET) de la Universidad Nacional de Tucumán (UNT) para optar al grado de Doctora en Ciencias Exactas e Ingeniería. La misma se realizó en el Grupo de Investigación NanoProject y en el Laboratorio de Nanomateriales y Propiedades Dieléctricas, ambos pertenecientes al Instituto de Física del Noroeste Argentino (INFNOA) CONICET-Departamento de Física, FACET-UNT.

Esta Tesis fue financiada en el marco de los Proyectos PIUNT E749 (2023-2026), Proyecto PIP (2021-2023), Proyecto PICT-2019-03795, Proyecto Ideas de Proyectos de Unidades Ejecutoras (PUE) (2020-2025), Proyecto PIUNT E637 (2018-2022), PICT PROJECT -2015-0865 (2016-2021), Proyecto PIP (Proyectos Plurianuales 2015-2020), Proyecto PIUNT 26/E535 (2014-2018).

El Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) otorgó una Beca Interna Doctoral (2017-2023) para el desarrollo de esta Tesis.

María Priscila Zelaya

Tesista

Dra. Monica Tirado

Director

Dr. David Comedi

Codirector



*A Dios y la Virgen.*  
*Para Analía y Curio.*  
*A mis Padres y Hermanos.*

# AGRADECIMIENTOS

A mis directores Dra. Mónica Tirado y Dr. David Comedi, quienes me recibieron y permitieron hacer el doctorado en el Nanoproject. Por todas las enseñanzas que me brindaron en estos años de formación y trabajo. Por la libertad que me proporcionaron para trabajar y decidir.

A los integrantes del Nanoproject, por los momentos compartidos. En especial a los que fueron mis compañeros de oficina, cursos y *after-office*.

A los integrantes de LAFISO por su amabilidad cuando necesite de su cooperación. Especialmente al Dr. German Bridoux por su ayuda y predisposición.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), donde me permitieron realizar parte de mi trabajo de tesis.

Al Departamento de Micro y Nanotecnología (CNEA), a Juan Bonaparte por abrirme las puertas y recibirme en Sala Limpia. A los que me auxiliaron en Sala Limpia: Claudio, Diego, Enrico, Dante, y un muy especial agradecimiento para Andrés Di Donato, quien fue con quien tuve la grata oportunidad de poder trabajar, discutir y diagramar algunos experimentos, sin su ayuda hubiera sido difícil hacerlo. A todos, gracias por su calidez y por hacerme sentir bienvenida cada vez que fui.

Al Dr. Daniel Vega, por permitirme realizar medidas en su laboratorio.

Al Dr. Guillermo Rozas, por realizar las medidas de fotoluminiscencia a bajas temperaturas.

A la Dra. Florencia Fagalde por abrirme las puertas de su laboratorio, sin reparo, las veces que fueron necesarias, gracias por la confianza y apoyo.

A la Dra. Cecilia Socolsky, quien fuera mi mentora y la primera persona en confiar en que podría hacer investigación. Quien predicó con el ejemplo la importancia de la rectitud laboral. Por ser una persona humilde y dedicada a su trabajo y contagiarme la pasión por la investigación. Gracias por abrirme las puertas y acompañarme en mis primeros pasos.

A todas las instituciones donde me forme académicamente, Escuela Normal “Tte Gral Julio A. Roca” (Monteros), y Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, de la Universidad Nacional de Tucumán

A CONICET por otorgarme la beca que me permitió realizar el doctorado.

*A los docentes que ejercen con convicción y dedicación, esa profesión tan noble y sacrificada. Mi admiración y agradecimiento a ellos.*

A **Ani** por la paciencia, los cuidados y la comprensión. Por ser mi sostén, confidente y consejera. Gracias por preocuparte por mí, más que yo misma, por enseñarme a darle la importancia y lugar que se merecen las cosas. Gracias por tus valoraciones tan generosas sobre mi persona, espero ser digna de ellas. Gracias por aceptarme, elegir estar a mi lado y alentarme a seguir cuando creo que ya no vale la pena. Gracias por la tranquilidad que me brindas ante la incertidumbre. Gracias por tu ayuda infinita, no hubiera llegado hasta aquí, si no hubieses estado junto a mí. Gracias por todo el amor que me brindas.

A **mis padres** amados, **Macacha y Arturo**, por ser personas rectas, de trabajo y valores nobles. Gracias por su bondad. Gracias por enseñarme con el ejemplo que “somos lo que hacemos día a día”. Gracias por enseñarme el valor de la libertad. Gracias por ser pacientes con esta chinita determinada que los hizo asustar y renegar más de una vez. Gracias por la educación que me brindaron y me brindan. Gracias por enseñarme a buscar lo que quiero con convicción y dedicación. Gracias por educar desde el ejemplo y el amor.

A mis hermanos, **Arturi, Martita, Cota y Marior**, quienes a veces oficiaron de padres y colaboraron con mi educación como persona. Gracias por los consejos, retos e inspiración. Gracias por la contención y sus palabras sinceras, en especial, en los momentos que deben marcar el error. Gracias por su amor fraterno.

A **Curio**, mi “*Amor chiquito*” quien es mi compañero incondicional de estudio. Quien me levanta el ánimo cuando lo escucho venir y con quien disfruto los momentos de juego y paseo que hacemos. Gracias por las picardías de cada momento que me llenan de alegría. Gracias por ser mi mascota.

A **Isa**, amiga que el deporte me regalo quien es una persona de temple y generosidad admirables. Gracias por abrirme la puerta de tu casa y familia. Gracias por más de la mitad de nuestras vidas de amistad. Gracias por ser incondicional. Gracias por hacerme el mejor regalo de todos, **Curio**.

A **Luz**, amiga y compañera que me brindo la licenciatura, con quien nos hemos desvelado estudiando y charlando. Gracias por estar y acompañarme desde el principio en esto, en especial por las horas que te quedabas conmigo acompañándome para que pudiera trabajar en el laboratorio cuando éramos estudiantes.

A **Mayra, Andreita, Jose, Caro y Agos**, amigas y compañeras de cursos, quienes llegaron a mi vida para hacer el doctorado más ameno y llevadero. Quienes me enseñaron a pedir ayuda cuando hay malos ratos en la investigación. Por nuestras charlas “científicas.” Por su enorme generosidad y paciencia, por quererme, aunque sea la *Entropía* en sus vidas. Por hacer de cada uno de mis viajes, una hermosa experiencia y siempre querer volver.

A **Laura**, esa amiga inesperada del doctorado. Por tu amabilidad y preocupación. Por tus palabras de aliento y consejos. Por ayudarme sin tener que hacerlo, por ofrecerme soluciones cuando creías que las necesitaba. Por las charlas de la vida, el arte y los museos. Por estar cerca a pesar de la distancia.

A **Ceci**, amiga que me llevo del grupo donde hice la tesis, por ser la más “simpática,” por nuestras charlas y por prestarme el oído y el hombro en los momentos que los necesité.

A **Marian**, gracias por las charlas, consejos y risas.

A “**Las Mejoras**”, Yani Ag., Yani Al., Naty, Ivi, Rosi, Dany, Anita M. y Vale, amigas que me han acompañado en todo momento respetando mis distancias y silencios. Gracias por estar a pesar mío.

A **Leo, Ja, Javi, Darío y Flor**, quienes me desconectaban del trabajo y alegraban con sus ocurrencias, comentarios incisivos y bromas, gracias por su amistad.

A **Carito y Romi**, amigas de la facultad, buenas consejeras y conocedoras de la vida académica como pocas, gracias por ayudarme y guiarme cuando las necesite

*Esta tesis se hizo gracias al amor y apoyo que todos ustedes me brindaron,  
gracias.*



# Resumen

El desarrollo y la mejora de dispositivos electrónicos, ópticos y optoelectrónicos, así como el estudio de la física y la química que los involucra, dependen en gran medida de la clase de materiales seleccionados. En este contexto, los semiconductores nano y microestructurados han despertado gran interés debido a las propiedades particulares y novedosas que presentan en estas dimensiones. Las variaciones en la morfología y tamaño de las estructuras, la influencia de los diferentes métodos de síntesis, o los cambios en el entorno superficial de las mismas, modifican drásticamente sus propiedades y proporcionan nuevas variables de control que no existen en la macro escala.

Entre los materiales semiconductores, el ZnO, en particular, constituye un material muy prometedor debido a sus óptimas propiedades como, banda de energía prohibida directa en la región del ultravioleta, alta energía de enlace excitónica, alta movilidad de electrones y la posibilidad de síntesis nano y submicroestructuras de manera relativamente sencilla a partir de diferentes técnicas de costo reducido y de fácil acceso.

Esta Tesis se enfoca en la selección del mejor método y condiciones de síntesis para el crecimiento de nanohilos (NHs) y submicrohilos (SMHs) de ZnO sobre sustrato de silicio tipo p y en el tratamiento post-síntesis, buscando con esta combinación de variables obtener las propiedades ópticas y eléctricas deseadas para futuras aplicaciones en el desarrollo de sensores de luz ultravioleta.

En la primera etapa del trabajo se sintetizaron NHs y SMHs de ZnO mediante las técnicas hidrotermal, depósito en baño químico y microondas. La homogeneidad de la morfología de los NHs y SMHs, la orientación preferencial definida, la reproducibilidad de las muestras y la uniformidad en el recubrimiento del sustrato, fueron junto con las propiedades ópticas los primeros criterios de selección de las técnicas de síntesis, de sus parámetros de crecimiento para la obtención de las estructuras de ZnO.

Las muestras obtenidas en esta Tesis fueron analizadas mediante microscopía de electrones de barrido y transmisión, difracción de rayos X, espectroscopía dispersiva de rayos X y espectroscopía de micro Raman y fotoluminiscencia (FL) a temperatura ambiente y a bajas temperaturas.

En una segunda etapa, se estudiaron los efectos de los tratamientos post-síntesis, como ser el tratamiento con plasma de argón y el tratamiento térmico en atmósfera de  $Ar/O_2$ . Los SMHs obtenidos mediante síntesis hidrotermal, sometidos a diferentes tiempos de tratamiento con plasma, mostraron daños superficiales pequeños, pero manteniendo la morfología de SMHs. La caracterización óptica de las muestras se realizó a partir de medidas de fotoluminiscencia a temperatura ambiente y se determinó que las muestras expuestas durante diferentes tiempos al plasma de Ar tienen una mejora sustancial en la relación de intensidades relativas del ultravioleta respecto al visible ( $I_{UV}/I_{VIS}$ ), mostrando una dependencia no lineal de los tiempos de exposición, alcanzando la mejor relación de intensidad UV/VIS de  $\sim 1.568$  (un aumento de  $\sim 174$  veces de la muestra tratada con Ar durante 4 minutos con respecto a la muestra sin tratar).

En una tercera etapa, y a partir de los resultados obtenidos de las síntesis de las submicroestructuras de ZnO, se optó por estudiar los efectos sobre la estabilidad y las propiedades ópticas de los SMHs de ZnO posterior a los tratamientos térmicos en atmósferas de  $Ar/O_2$  a diferentes temperaturas, como paso previo al recubrimiento de los SMHs de ZnO con MgO. Posteriormente, se recubrieron muestras de SMHs de ZnO con MgO (material de ancho de banda mayor al de ZnO), formando submicrohilos de núcleo/corteza (ZnO/MgO). El recubrimiento de los SMHs de ZnO con MgO se realizó mediante transporte de vapor en un horno tubular con temperaturas, atmósferas y presiones controladas. Las estructuras core/shell de ZnO/MgO se caracterizaron mediante FL a temperatura ambiente, SEM y ER.

De los resultados obtenidos a partir del depósito de MgO a altas temperaturas sobre ZnO sintetizado de manera hidrotermal concluimos que no es conveniente porque aumenta la densidad de defectos como resultado del calentamiento y la capa de MgO no llega a resolver ese problema.

Durante el trabajo realizado en esta tesis se estandarizaron numerosos métodos de síntesis para la obtención de estructuras soportadas 1-D de ZnO. Se caracterizaron las muestras sintetizadas mediante diferentes técnicas, como ser: SEM, TEM, FL a temperatura ambiente, DRX y Raman. Se seleccionó el método de síntesis considerado más adecuado para proveer las muestras de ZnO de acuerdo a las propiedades buscadas. Se realizaron diferentes tratamientos post-síntesis, tratamientos térmicos, tratamientos con plasma de argón y recubrimiento de los SMHs con MgO formando estructuras

core/shell ZnO/MgO. Las muestras resultantes de los diferentes tratamientos se caracterizaron por SEM, TEM, Fotoluminiscencia a bajas temperaturas y temperatura ambiente, DRX, Raman.

A partir de los sucesivos resultados obtenidos se seleccionó la muestra de submicrohilos de ZnO obtenidos mediante síntesis hidrotermal con tratamiento post-síntesis con ataque con plasma de argón durante 4 minutos para desarrollar el prototipo de sensor UV.

## Publicaciones realizadas durante el Doctorado

1. “*Single-step ZnO nanorod bunches formation on p-type Si-conductive substrates by electrophoretic deposition*”. Silvina Real, Omar Espíndola, **María Priscila Zelaya**, Oscar Marin, David Comedi, and Mónica Tirado. Surfaces and Interfaces, 23, 100930 (2021). ISSN: 2468-0230  
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100930>
2. “*Magnetotransport Properties of Microstructured ZnO Thin Films Grown on a- and r-Plane Sapphire Substrates*”. José Barzola-Quiquia, **María Priscila Zelaya**, Omar Espíndola, Oscar Marin-Ramirez, David Comedi, Pablo D. Esquinazi, Mónica Tirado. Physica Status Solidi: Basic Solid State Physics 260 (4) 2200607 (2023).  
[DOI: 10.1002/pssb.202200607](https://doi.org/10.1002/pssb.202200607)
3. “*Argon Plasma-Enhanced UV Light Emission on ZnO Submicrowires Grown by Hydrothermal Method*”. **Zelaya, María Priscila** and Di Donato, Andrés and Bonaparte, Juan and Steren, Laura and Comedi, David and Tirado, Monica. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, JALCOM-D-23-03009, marzo 2023. Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4379519>  
or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4379519>

## Publicaciones en edición

1. “*Ultraviolet emission enhancement by argon plasma treatment of ZnO/MgO core/shell structures synthesized by hydrothermal and vapor transport method*”. **María Priscila Zelaya**, Andrés Di Donato, Juan Bonaparte, Laura Steren, David Comedi, Mónica Tirado. Para ser enviado a una revista de la especialidad (2023).

## Trabajos derivados de esta Tesis presentados a Congresos Nacionales e Internacionales (con los Abstracts publicados en los respectivos Libros de Resúmenes)

1. “*Síntesis de nanomateriales y su aplicación en dispositivos*”. **Priscila Zelaya**, Patricio Alastuey, Omar Espíndola, Silvina Real, Nadia Vega, Oscar Marin, David Comedi, Mónica Tirado. **XXIII JORNADAS CIENTÍFICAS Y ENCUENTRO DE JÓVENES INVESTIGADORES: “AUGUSTO E. PALAVECINO”**, del 16 al 17 de diciembre de 2022, en San Miguel de Tucumán. <https://www.youtube.com/watch?v=J7aP9hDVcIk>
2. “*Optimización de Submicrohilos de ZnO para su Aplicación en Sensores de Luz UV*”. **Zelaya, María Priscila**; Bridoux, Germán; Di Donato, Andrés; Bonaparte, Juan; Comedi, David; Tirado, Mónica. **NANO 2022: XXI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados**, del 9 al 11 de agosto de 2022, Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Córdoba, Argentina. Modalidad virtual. (Conferencia Oral: Lic. M. P. Zelaya). <https://nano2022.com.ar/>
3. “*ZnO nanorod bunches formation by Electrophoresis Deposition Technique: influence of the conductivity of the substrate*”. Omar Espíndola, Silvina Real, **María Priscila Zelaya**, Oscar Marin, David Comedi, Mónica Tirado. **ELKIN 2022: 14th International Symposium on Electrokinetics and Research Workshop of the Israel Science Foundation**, Universidad de Tel Aviv, Tel Aviv, Israel, del 4 al 6 de julio de 2022 (Charla Oral en la sesión Colloids and Electrophoresis).
4. “*Influencia del sustrato y del tratamiento con plasma de H en las propiedades eléctricas de microhilos de ZnO*”. Espíndola, Omar A.; **Zelaya, María Priscila**; Comedi, David M.; Tirado, Mónica C. **Encuentro Científico de Investigadores de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología de la Universidad Nacional de Tucumán: ECIFACET 2021**, San Miguel de Tucumán del 23 al 27 de agosto de 2021. Modalidad e-póster: <https://drive.google.com/open?id=1hu-aT1C8dvoKvF34JCzIchj8EVr9pNix> m
5. “*ZnO nanowires: growth, properties and their application in devices*”. Mónica Tirado Omar Espíndola, Patricio Alastuey, **Priscila Zelaya**, Silvina Real, Nadia Vega, Oscar Marin, David Comedi. **The 5th EMN Mauritius Meeting 2019: Computation and Theory & Nanowires**, Port Louis, Mauritius, del 26 al 30 de noviembre de 2019, (Conferencia Invitada). <http://emnmeeting.org/2019-nanowires/>
6. “*UV exciton emission enhanced by plasma treatment over ZnO/MgO core/shell nanowires*”. **Priscila Zelaya**, Nadia Vega, Andrés Di Donato, Juan Bonaparte, Laura Steren, David Comedi, Mónica Tirado. **The 5th EMN Mauritius Meeting 2019: Computation and Theory & Nanowires**, Port Louis, Mauritius, del 26 al 30 de noviembre de 2019 (Póster oral).

7. “Dispositivos electrofotónicos basados en nanohilos semiconductores de ZnO”. **Priscila Zelaya**, Nadia Vega, David Comedi y Mónica Tirado. **XX JORNADAS CIENTÍFICAS Y ENCUENTRO DE JÓVENES INVESTIGADORES: “AUGUSTO E. PALAVECINO”**, del 23 al 25 de octubre de 2019, en San Miguel de Tucumán. (Conferencia).
8. “Semiconductores nanoestructurados para aplicaciones fotónicas, optoelectrónicas y fotovoltaicas”, **Priscila Zelaya**, Nadia Vega, David Comedi y Mónica Tirado. **Curso de Posgrado** “Dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos. Diseño y desarrollo de tecnologías limpias y sustentables. Aplicación e impacto social”, organizado por el Centro Latinoamericano de Formación Interdisciplinaria: CELFI (Ministerio Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva de la Argentina: MINCyT), la **Secretaría de Ciencia y Tecnología (SeCyT) de la Universidad Nacional de Córdoba** y aprobado como curso de posgrado por la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba. El curso tuvo lugar entre el 29 de julio y el 2 de agosto de 2019, en la ciudad de Córdoba. (Conferencia Invitada).
9. “Novel Plasma Treatment over ZnO/MgO Core/Shell Nanostructures for the Enhancement of UV Exciton Emission”. **Priscila Zelaya**, Nadia Vega, Andrés Di Donato, Juan Bonaparte, Laura Steren, David Comedi, Mónica Tirado. **14th International Conference on Advanced Nano Materials, Topic: Nanomaterials**, Universidad de Aveiro, Aveiro, Portugal del 17 al 19 de julio de 2019 (Póster ID 275).
10. “Optimización de la Emisión Excitónica UV de Nanoestructuras Core/Shell de ZnO/MgO Mediante Ataque por Plasma”. **Priscila Zelaya**, Nadia Vega, Andrés Di Donato, Juan Bonaparte, Laura Steren, David Comedi, Mónica Tirado. **XIX Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados: NANO 2019**, Centro Atómico Constituyentes - Parque Tecnológico Miguelete, Buenos Aires, Argentina, del 5 al 7 de junio de 2019 (Póster).
11. “Influencia del sustrato en las nanoestructuras de ZnO crecidas mediante deposición electroforética”. Espíndola, O; Real, S; **Zelaya, P**; Marin, O; Comedi, D; Tirado, M. Libro de Resúmenes ISBN 978-987-754-221-9, pp 37. **2do. Encuentro Científico de Investigadores de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología** de la Universidad Nacional de Tucumán: ECIFACET 2019, San Miguel de Tucumán del 25 al 26 de abril de 2019 (Modalidad Póster).
12. “Efecto del annealing sobre nanoestructuras de ZnO sintetizadas en medio Acuoso”. **Zelaya, M. Priscila**; Vega, Nadia; Comedi, David; Tirado, Mónica. Libro de Resúmenes ISBN 978-987-754-221-9, pp 112. **2do. Encuentro Científico de Investigadores de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología** de la Universidad Nacional de Tucumán: ECIFACET 2019, San Miguel de Tucumán del 25 al 26 de abril de 2019 (Modalidad Póster).
13. “Propiedades Ópticas y Morfológicas de nanohilos de ZnO: Influencia de la Temperatura del Tratamiento Térmico”. **Zelaya, M.** Priscila; Vega, Nadia; Comedi, David y Tirado, Mónica. **XXI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica**, Tucumán, Argentina, del 14 al 17 de abril de 2019 (Fisicoquímica de Nanopartículas - Presentación Oral: Zelaya, Priscila).

14. “Crecimiento de nanohilos de ZnO mediante síntesis hidrotérmica para su aplicación en sensores UV”. Zelaya M., Vega N.C., Marin O., Comedi D., Tirado M. **103º Reunión Nacional de Física, Asociación Física Argentina**, Buenos Aires, Argentina, del 17 al 21 de setiembre de 2018 (Materia Condensada: Física en la nanoescala - Póster).
  
15. “*Obtaining ZnO Nanowires by Hydrothermal Synthesis*”. **P. Zelaya**, O. Marin, D. Comedi, M. Tirado. **School of Nanoscience and Nanotechnology**, Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, Comisión Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires, Argentina, agosto 2018 (Póster: presentación oral).
  
16. “*ZnO nanostructures: growth, properties and their application in devices*”. D. Comedi; M. Tirado; O. Marin; S. Real; M. Carrillo; N. Vega; V. González Lemus; E. Tossi; O. Espíndola; P. Alastuey; **P. Zelaya**; C. Jerez; G. Trimarco. **10th German-Japanese Symposium on Nanostructures**, Wenden, Alemania, del 4 al 7 de marzo de 2018 (Póster oral).
  
17. “*Nanoestructuras de ZnO crecidas mediante Deposición Electroforética: influencia del sustrato*”. O. Espíndola, S. Real, **P. Zelaya**, O. Marín, D. Comedi, M. Tirado. **WORKSHOP VII ESCUELA NANOANDES: Nanomateriales y Nanoestructuras para Energía y Salud**, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, del 22 de noviembre al 1 de diciembre de 2017 (Póster).



# Índice general

## **1. Introducción**

**1.1.** Introducción y motivación: El ZnO como nano-semiconductor

**1.2.** Objetivos y enfoque de la tesis

**1.3.** Características elementales del ZnO

1.3.1. Estructura cristalina

1.3.2. Estructura electrónica de bandas

1.3.3. Defectos intrínsecos y su influencia en las propiedades ópticas

1.3.4. Propiedades eléctricas

**1.4.** Aplicaciones de ZnO en dispositivos de nanoestructuras

**1.5.** Referencias del Capítulo 1

## **2. Aspectos Experimentales: Técnicas de Caracterización**

**2.1.** Caracterización Estructural y Morfológica

2.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

2.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

2.1.3. Difracción de rayos X (XRD)

2.1.4. Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDX)

**2.2.** Caracterización Óptica y de Dispersión Inelástica

2.2.1. Fotoluminiscencia (FL) a temperatura ambiente

2.2.2. Espectroscopía Raman (ER)

**2.3.** Referencias del Capítulo 2

## **3. Síntesis de estructuras óxido de zinc (ZnO) y óxido de zinc recubierto con óxido de magnesio (ZnO-MgO)**

**3.1.** Introducción

**3.2.** Sustrato empleado como soporte

**3.3.** Preparación del sustrato

**3.4.** Síntesis

3.4.1. Síntesis sol-gel (SG)

3.4.2. Síntesis y deposición de nanopartículas de ZnO

- 3.5. Fundamentos de síntesis en Baño Químico (BQ)
- 3.6. Fundamentos de síntesis Hidrotermal (H)
- 3.7. Fundamentos de síntesis Hidrotermal asistida por Microondas (MW)
- 3.8. Reactivos y síntesis en medio acuoso
  - 3.8.1. Síntesis en BQ de submicrohilos (SMHs) de ZnO
  - 3.8.2. Síntesis H de submicrohilos (SMHs) de ZnO
  - 3.8.3. Síntesis asistida por MW de nanohilos (NHs) de ZnO
- 3.9. Fundamento de Depósito por Transporte de Vapor (VTD)
  - 3.9.1. Síntesis de estructuras núcleo/corteza de ZnO recubierto con MgO (ZnO-MgO) mediante Depósito por Transporte de Vapor (VTD)
- 3.10. Referencias del Capítulo 3

#### 4. Caracterización de estructuras óxido de zinc (ZnO) mediante BQ, H y MW

- 4.1. Introducción
- 4.2. Caracterización de las estructuras 1-D ZnO obtenidos por diferentes síntesis:
- 4.3. Caracterizaciones: Parte I
  - A. Film de nanopartículas obtenidas mediante dip-coating.
  - B. Estructuras de ZnO sintetizados en baño químico.
    - Microscopía electrónica de barrido
    - Fotoluminiscencia
  - C. Estructuras de ZnO sintetizados en sistema hidrotermal
    - Microscopía electrónica de barrido
    - Fotoluminiscencia
  - D. Estructuras de ZnO sintetizados en sistema hidrotermal asistido por microondas
    - Microscopía electrónica de barrido
    - Fotoluminiscencia
- 4.3.1. **Conclusiones parciales: Parte I**
- 4.4 Caracterizaciones: Parte II
  - A. Estructuras de ZnO sintetizadas en sistema hidrotermal (H) y asistida por microondas (MW)
    - Difracción de rayos X (DRX)
    - Espectroscopia Raman (ER)
- 4.5. Resultados obtenidos y conclusiones parciales del Capítulo 4
- 4.6. Referencias del Capítulo 4

## **5. Tratamiento con Plasma de Argón de los SMHs-H de ZnO**

### **5.1. Introducción**

### **5.2. Fundamento y Equipo**

### **5.3. Condiciones y Metodología de Trabajo**

### **5.4. Selección de Muestras sobre las que se hace el Tratamiento con Plasma de Ar**

### **5.5. Caracterizaciones y Resultados de las Muestras Tratadas con Plasma de Argón**

#### **5.5.1. Espectroscopía Raman (ER)**

#### **5.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

#### **5.5.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

#### **5.5.4. Difracción de rayos X (DRX)**

#### **5.5.5. Fotoluminiscencia (FL)**

#### **5.5.6. Fotoluminiscencia a bajas temperaturas (FL a BT)**

### **5.6. Resultados obtenidos y conclusiones parciales del Capítulo 5**

### **5.7. Referencias del Capítulo 5**

## **6. Tratamientos Térmicos en Atmósfera de Argón/Oxígeno ( $Ar/O_2$ )**

### **6.1. Introducción**

### **6.2. Fundamento y Equipo**

### **6.3. Selección de Muestras sobre las que se hace el Tratamiento Térmico**

### **6.4. Condiciones y Metodología de Trabajo**

### **6.5. Caracterizaciones y Resultados de las Muestras Tratadas Térmicamente**

#### **6.5.1. Espectroscopía Raman (EM)**

#### **6.5.2. Fotoluminiscencia a Temperatura Ambiente (FL)**

#### **6.5.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

### **6.6. Resultados obtenidos y conclusiones parciales del Capítulo 6**

### **6.7. Referencias del Capítulo 6**

## **7. Estructuras de ZnO/MgO: Caracterización y Tratamiento con plasma de Argón**

### **7.1. Introducción**

### **7.2. Recubrimiento de las SMHs-H de ZnO con MgO: Estructuras núcleo-corteza**

### **7.3. Caracterización de las estructuras ZnO/MgO**

- 7.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)
  - 7.3.2. Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDX)
  - 7.3.3. Espectroscopia Raman (ER)
  - 7.3.4. Fotoluminiscencia a temperatura ambiente (FL)
- 7.4. Resultados obtenidos y conclusiones parciales del Capítulo 7**
- Referencias
- Capítulo 7

## **8. Conclusiones**

# CAPÍTULO 1

## Introducción

# **Contenido**

## **Introducción**

**1.1** Introducción y motivación: El ZnO como nano y submicro-semiconductor

**1.2** Objetivos y enfoque de la tesis

**1.3** Características elementales del ZnO

1.3.1 Estructura cristalina

1.3.2 Estructura electrónica de bandas

1.3.3 Defectos intrínsecos y su influencia en las propiedades ópticas

**1.4** Referencias del Capítulo 1

## Introducción

En las últimas décadas, la nanociencia y nanotecnología se ha vuelto una rama muy importante de la ciencia y la tecnología. Un nanómetro ( $10^{-9}$  m) es la milmillonésima parte de un metro. Los nanómetros se usan para medir las longitudes de onda de la luz y las distancias entre los átomos de las moléculas. Se definen como nanomateriales a la materia estructurada que posee una de sus dimensiones inferior a  $100\text{ nm}$ . Aunque algunos autores, de manera más laxa, incluyen materiales con dimensiones hasta algunos cientos de nanómetros dentro de la nanotecnología.

La nanociencia conecta la química, la física, la biología, la ciencia de los materiales, entre otras. Las nociones de nanociencia fueron introducidas por Richard Feynman en los años 50.<sup>1</sup> Sin embargo, fue décadas más tarde cuando el desarrollo de estos conceptos comenzó a tomar forma gracias a los avances tecnológicos de las técnicas de caracterización, así como mejoras en las técnicas de síntesis tanto químicas como físicas. Estos avances permitieron aplicaciones singulares y viables con características novedosas. En la actualidad, la nanotecnología está experimentando un crecimiento significativo, con aplicaciones en diversos campos como la medicina, electrónica, informática, energía, construcción, agricultura y cosmética, actuando como nexos entre múltiples campos de estudio. A principios del siglo XX, los semiconductores fueron descubiertos, y a partir de ahí se han aprovechado y explotado en diversos dispositivos, y aún siguen estando en el centro de la revolución presentando continuos desafíos por resolver en el campo de la nanotecnología de semiconductores.

En este capítulo se presentan las motivaciones que llevaron a la realización de esta tesis, exponiendo el contexto actual en el que se encuentra el óxido de zinc (ZnO) como semiconductor para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos. A continuación, se detallan los objetivos del trabajo, y se dedica una sección final a describir las características fundamentales del ZnO, que servirán como referencia para comprender el estudio realizado.

## 1.1. Introducción y motivación: El ZnO como nano y submicro-semiconductor

En la actualidad, los semiconductores son fundamentales en la electrónica moderna, ya que constituyen la base de diversos dispositivos como transistores, circuitos integrados, celdas solares, diodos emisores de luz (LEDs), puntos cuánticos, entre otros.<sup>2</sup> El primer transistor fue creado con unos pocos centímetros a partir de Germanio (Ge) en 1947.<sup>3</sup> Pero con el tiempo, el silicio (Si) que es uno de los materiales más abundante en la naturaleza, de fácil oxidación (de gran utilidad para evitar fugas eléctricas a través de la superficie) y que tiene un punto de fusión cercano a los 500 °C, ganó terreno en la industria, llevándolo a ser el semiconductor de mayor importancia en la actualidad.<sup>4</sup> Entre otros semiconductores muy empleados se encuentran los que son III-Nitruro, como GaN, AlN y InN, y el ZnO, la característica común en todos ellos es que cristalizan en estructura de wurtzita, lo que les confiere una gran estabilidad, también presentan desplazamientos de banda para la fabricación de dispositivos heteroestructurados.<sup>5</sup> La incorporación de heteroestructuras de nanohilos en fotodetectores abrió interesantes oportunidades de aplicación y mejora del rendimiento.

Los nanocables semiconductores son nanocristales casi unidimensionales, con dos dimensiones en el rango de 10 – 100 nm y longitudes varias veces mayores, de hasta varios micrómetros. Estos nanoobjetos constituyen el último límite de disminución de tamaño para diferentes dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y sensores.<sup>6-8</sup> Tanto los nanocables individuales como las matrices de nanocables se estudian como fotodetectores potenciales utilizando diversos materiales.<sup>9</sup> La baja dimensionalidad, la calidad cristalina y la elevada relación superficie-volumen (área superficial/volumen) son elementos importantes para comprender su rendimiento. Los fotodetectores de nanohilos pueden presentar una mayor absorción que una película delgada de grosor equivalente<sup>10</sup> Otra característica interesante de los fotodetectores de nanocables es su compatibilidad con la tecnología de silicio, ya sea como soporte de crecimiento o como oblea portadora con procedimientos de transferencia sencillos, lo que abre interesantes posibilidades de integración del detector. En tal configuración, los materiales con desajuste de red pueden crecer epitaxialmente sin defectos gracias a la relajación de la tensión de desajuste por deformación superficial,<sup>11</sup> lo que conduce a un espesor crítico significativamente mayor en comparación con las heteroestructuras en capas bidimensionales. Esto amplía las posibles combinaciones de materiales y espesores en la región activa del detector. Por otro lado, las heteroestructuras radiales son interesantes, por ejemplo, para proporcionar

una envoltura pasivante que reduzca la sensibilidad del nanohilo a la química del entorno. Las heteroestructuras axiales y radiales pueden combinarse para obtener un confinamiento tridimensional del portador, lo que resulta interesante para controlar el tiempo de relajación del portador<sup>12,13</sup> o reducir el efecto de la recombinación superficial.<sup>14,15</sup>

De los semiconductores antes mencionados ni el Si ni el GaAs (con anchos de banda en el infrarrojo) poseen propiedades físicas adecuadas para aplicaciones en electrónica transparente, alta temperatura, alta potencia o fotoemisión en el rango UV-azul. En este contexto, entran en juego los compuestos de nitruro de galio (GaN) y óxido de zinc (ZnO), que son semiconductores con una banda prohibida directa en el UV cercano ( $E_g \sim 3,4 \text{ eV}$ ). Ambos materiales tienen la misma estructura cristalina (wurtzita hexagonal) y un parámetro de red similar (con una diferencia de menos del 2%), lo que los hace compatibles para combinarlos en heteroestructuras.<sup>16</sup> Es importante destacar que el ZnO presenta algunas ventajas significativas en comparación con su competidor GaN, su energía de ligadura excitónica es de aproximadamente  $60 \text{ meV}$  (la más alta entre los semiconductores II-VI y III-V) a temperatura ambiente, mientras que la del GaN es de aproximadamente  $25 \text{ meV}$ . Esto confiere al ZnO una mayor eficiencia de recombinación radiativa.<sup>17</sup> De hecho, se ha logrado la emisión excitónica estimulada en el ZnO a temperaturas cercanas a los  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>18</sup> Además, la tecnología y los materiales necesarios para el crecimiento del ZnO son mucho más económicos, y se puede fabricar a temperaturas relativamente bajas y sobre sustratos de bajo costo, como vidrio.<sup>16,19</sup> Entre las características del ZnO que sobresalen son su resistencia mecánica, resistencia a la radiación, una elevada conductividad térmica y su alto coeficiente piezoeléctrico.<sup>16,17</sup> En conjunto, estas propiedades del ZnO lo convierten en un candidato ideal para una gran variedad de dispositivos, desde sensores hasta diodos láser ultravioleta y dispositivos basados en la nanotecnología, como las pantallas.

En los últimos años, se han documentado en la literatura diversos tipos de morfologías de nanoestructuras de ZnO. La Fig.1 muestra algunos ejemplos, donde se pueden observar nanoobjetos con formas de hilos, tubos, cintas, hélices, peines, tetrápodos, entre otros. Es importante destacar que la capacidad de fabricar múltiples nanoestructuras de ZnO con facilidad refleja la complejidad de los mecanismos de crecimiento asociados. Estos mecanismos constituyen uno de los temas de investigación que se explorarán en esta tesis.

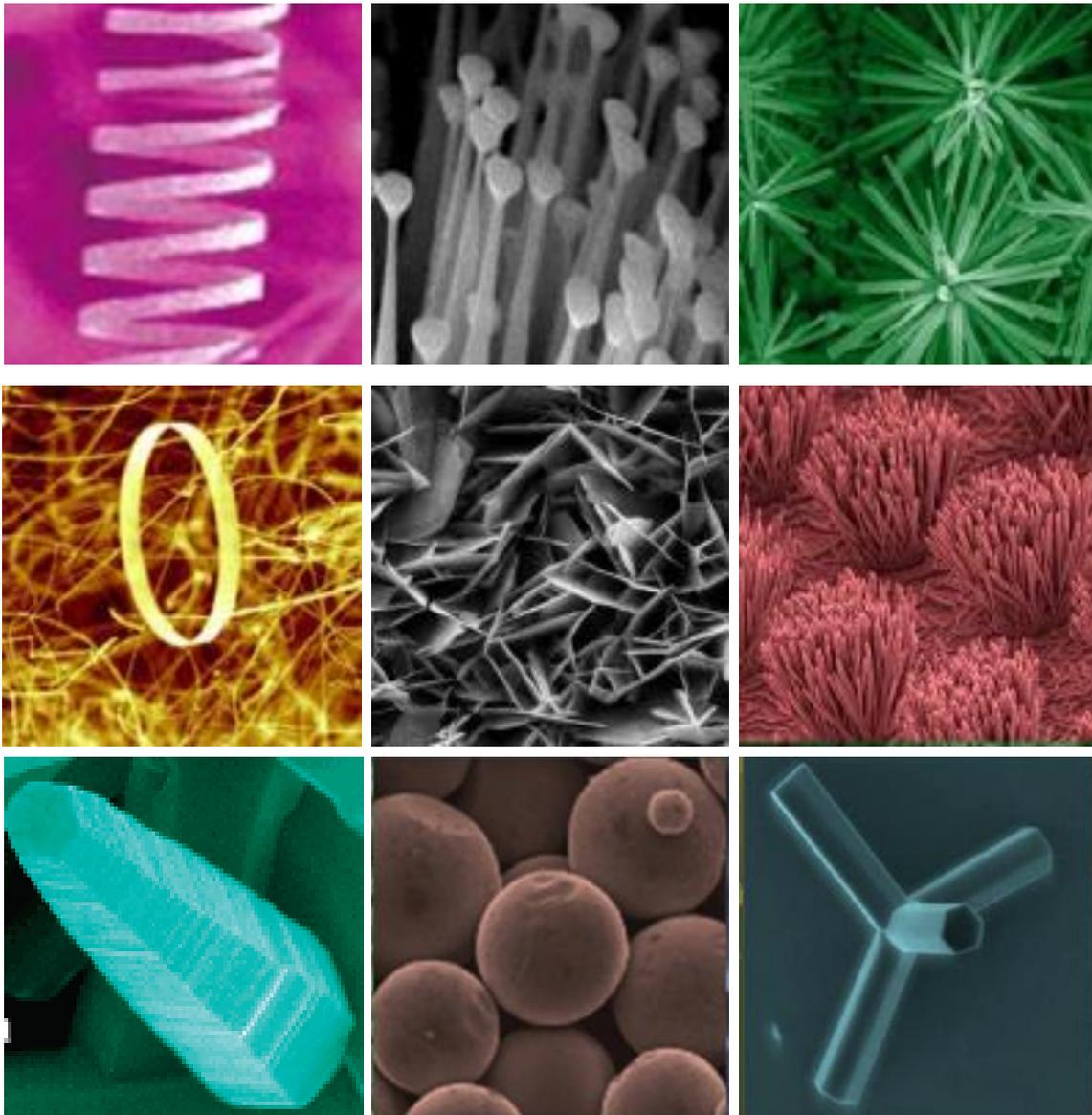


Fig. 1. Imágenes de nanoestructuras de ZnO. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de distintas nanoestructuras de ZnO sintetizadas por evaporación térmica de polvos sólidos.<sup>20-22</sup>

Trabajar en la nanoescala implica no solo reducir el tamaño, sino que también conlleva un aumento significativo en la relación superficie/volumen. Esto maximiza la sensibilidad en aplicaciones de detección y la absorción de luz para una cantidad determinada de material, lo que promueve un mejor aprovechamiento de la energía lumínica incidente. Se han logrado numerosos dispositivos optoelectrónicos basados en nanoestructuras de ZnO, como celdas solares,<sup>23</sup> LEDs,<sup>24</sup> nano-láseres,<sup>25</sup> transistores de efecto de campo,<sup>26</sup> sensores biológicos y de gases,<sup>27,28</sup> fotodetectores,<sup>29</sup> nano-generadores eléctricos,<sup>30</sup> así como aplicaciones en fotocatalisis.<sup>31</sup>

Sin embargo, estos dispositivos tienen un potencial de mejora significativo y requieren superar ciertos desafíos. Por ejemplo, existe una dificultad inherente para lograr un dopaje tipo p confiable y estable en ZnO, ya que naturalmente es un semiconductor tipo n debido a la baja energía de formación de estados donores.<sup>32</sup> Esto impide, entre otras cosas, alcanzar la alta eficiencia cuántica externa de aproximadamente el 70% que se logra en los LEDs basados en tecnología de GaN.<sup>33</sup> Por lo tanto, se está realizando un gran esfuerzo científico para superar esta limitación, ya sea combinando ZnO (tipo n) con otros semiconductores (tipo p) o desarrollando nuevas técnicas de dopaje tipo p. Se han fabricado LEDs con una eficiencia de alrededor del 35% , a un costo menor, utilizando nanoestructuras híbridas de ZnO-GaN.<sup>34</sup>

Cuando las dimensiones de un semiconductor son del orden o menores que el radio de Bohr del excitón ( $r_B \sim 2 \text{ nm}$  para ZnO),<sup>35,36</sup> se alcanza el régimen cuántico. En este régimen, restringir el tamaño del excitón conduce a un aumento en la energía del ancho de banda (según el principio de incertidumbre de Heisenberg), lo que permite regular las frecuencias de absorción y emisión de luz en función de las dimensiones del semiconductor. En las nanoestructuras de ZnO con un tamaño característico mayor que  $r_B$ , como las desarrolladas en esta tesis, una alternativa para controlar  $E_g$  es la adición de Mg o Cd a la estructura cristalina.<sup>37,38</sup> Los compuestos  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  y  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  pueden incrementar (hasta  $\sim 4,1 \text{ eV}$ ) y disminuir (hasta  $\sim 1,8 \text{ eV}$ ), respectivamente, el valor de  $E_g$ , dependiendo del valor de  $x$ . La nanoescala presenta una característica fundamental que debe ser considerada en cualquier aplicación, la cual es el aumento de la densidad de defectos en los materiales semiconductores a nivel nanométrico. Este aumento se debe a la discontinuidad temprana de la estructura en las superficies cuando se reduce el tamaño del semiconductor. Estos defectos tienen un impacto significativo en las propiedades fotónicas y optoelectrónicas del material.<sup>39</sup> Además, la presencia de defectos e impurezas en el cristal genera nuevos estados de electrones y/o huecos dentro de la banda prohibida, lo cual afecta a las propiedades ópticas asociadas al ancho de banda. Entre los efectos adversos, se observa un incremento en la probabilidad de decaimiento no radiativo y una disminución en la energía de la luminiscencia (lo cual puede ser aprovechado para producir luz de diferentes colores). También se ven afectadas las características eléctricas debido a que los estados de superficie actúan como trampas de carga, restringiendo el transporte eléctrico.<sup>40</sup> No obstante, en muchos casos es posible reducir estos efectos a través de tratamientos térmicos<sup>41</sup> o la pasivación superficial mediante la adición de otro

material.<sup>42</sup> Sin embargo, tanto el control como el entendimiento fenomenológico de estos métodos y otros en el caso del ZnO no están completamente desarrollados.

En el ámbito de las aplicaciones en la nanoescala, la conversión de luz a frecuencias más altas tiene un amplio rango de utilidades en sistemas híbridos optoelectrónicos,<sup>43</sup> sensores,<sup>44,45</sup> entre otros campos. Por ejemplo, en el caso de las celdas solares, se puede mejorar la eficiencia al doparlas con nanoobjetos capaces de generar luz con energías de alta absorción para la celda, a partir de la radiación incidente que tiene frecuencias de baja absorción para el dispositivo.<sup>46</sup> Esto permite maximizar la captación de energía solar y mejorar el rendimiento de la celda.

Esto permite visualizar con mayor claridad las características y detalles del objeto bajo estudio, mejorando así la capacidad de observación y análisis en microscopía óptica.

Estos son solo algunos ejemplos de cómo la conversión de luz a frecuencias más altas en la nanoescala tiene aplicaciones prácticas y beneficiosas en diversos campos, impulsando avances en tecnología y ciencia.

## **1.2. Objetivos y enfoque de la tesis**

Como se mencionó anteriormente, al reducir las dimensiones de un semiconductor a la nano y submicroescala, surgen numerosas propiedades que ofrecen nuevas oportunidades en los campos de la nano-fotónica y la nano-optoelectrónica. Entre estos semiconductores, el ZnO ha demostrado ser especialmente prometedor, con una amplia gama de aplicaciones ya demostradas. Sin embargo, aún existe un gran potencial por explorar y los dispositivos fabricados hasta ahora están lejos de alcanzar su máximo rendimiento.

Este trabajo de investigación se propone contribuir al conocimiento científico y tecnológico sobre la física de los nanohilos (NHs) y submicrohilos (SMHs) de ZnO, aportando estrategias para el control del crecimiento de estas estructuras y modificación de sus propiedades, y por ende ajustar las propiedades y características para la posible nueva generación de dispositivos optoelectrónicos.

En esta dirección, se plantea el estudio de diferentes técnicas de síntesis del ZnO en medio acuoso, como ser baño químico, hidrotermal y microondas, y su relación con las propiedades morfológicas y ópticas, y a partir de éstas, seleccionar cuales son las técnicas que generan las estructuras con las propiedades que buscamos. Una vez optimizados los NHs y SMHs de ZnO, además de la selección del sustrato adecuado, se

ensaya y demuestra su integración. Como parte del trabajo de integración, se realizó un estudio de las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas. Posteriormente, se realiza el estudio del origen y la supresión de defectos mediante diferentes tratamientos físicos post-síntesis, como ser ataque con plasma de argón a diferentes tiempos de exposición, tratamientos térmicos, a diferentes atmósferas y temperaturas, y se hace un estudio de los efectos del recubrimiento de los SMHs de ZnO (núcleo) con una capa de MgO (corteza), cuyo espesor fue variado y sus efectos estudiados mediante diferentes técnicas. En esta dirección, se estudia la optimización de la fotoluminiscencia excitónica UV, analizando su capacidad como corteza pasivadora de defectos superficiales del submicrohilo.

Finalmente, basados en los resultados obtenidos de los diferentes tratamientos post-síntesis y de las estructuras núcleo/corteza, se atacan dichas estructuras con plasma de argón, se estudian sus diferentes propiedades y la optimización de la fotoluminiscencia UV, analizando la capacidad de combinación de las diferentes síntesis y tratamientos para la mejora sustancial de las características buscadas.

### **1.3. Características del ZnO**

Es relevante destacar que tanto las propiedades estructurales como ópticas del ZnO han sido objeto de estudio durante años.<sup>47</sup> En la nanotecnología, se ha retomado el interés a partir de año 2000. Específicamente, en el año 2001 se logró demostrar por primera vez la emisión laser de nanohilos de ZnO,<sup>48</sup> lo cual ha generado un considerable número de investigaciones sobre las propiedades ópticas de nano-dispositivos basados en ZnO,<sup>17</sup> y que han motivado el desarrollo de esta tesis.

En las siguientes líneas, se expondrán las características de la estructura cristalina y electrónica de bandas del ZnO, además de analizar brevemente de qué manera los defectos afectan las propiedades ópticas de este semiconductor. Asimismo, se discutirá el debate en curso acerca del origen de las diferentes bandas de emisión observadas en el material.

### 1.3.1. Estructura cristalina

Bajo condiciones normales de presión y temperatura, el ZnO tiende a cristalizar preferentemente en la estructura wurtzita.<sup>49</sup> También existen otras fases cristalinas posibles, como las estructuras sal de roca y zinc-blenda. Sin embargo, la estructura zinc-blenda solo es estable cuando el crecimiento ocurre sobre sustratos con una simetría cristalina cúbica, mientras que la sal de roca es una fase metaestable que solo se obtiene bajo altas presiones.<sup>50</sup>

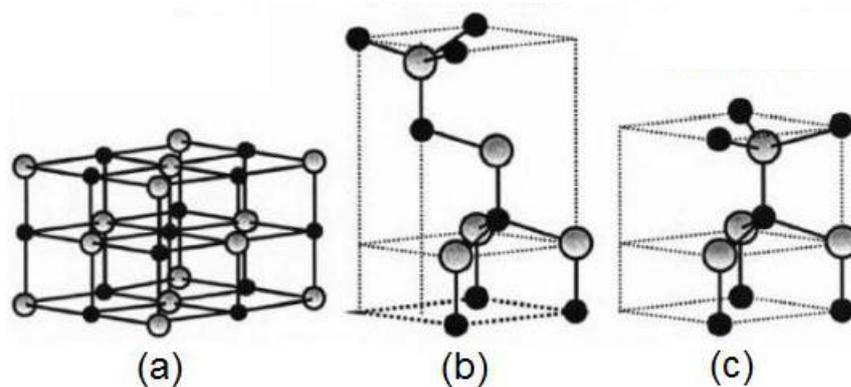


Fig. 2. El ZnO presenta tres estructuras cristalinas: (a) Sal de roca; (b) Blenda de zinc; (c) Wurtzita. Las esferas grises son el Zn y las esferas negras son el O.

La estructura fundamental de la wurtzita se puede describir mediante dos subredes alternadas de iones  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$ , de modo que cada ion  $Zn^{2+}$  ( $O^{2-}$ ) está rodeado por iones  $O^{2-}$  ( $Zn^{2+}$ ), formando un tetraedro. Esta coordinación no centro simétrica le confiere al material una gran susceptibilidad no lineal y establece una simetría polar a lo largo del eje hexagonal, lo cual es responsable de las propiedades piezoeléctricas del semiconductor.<sup>50</sup>

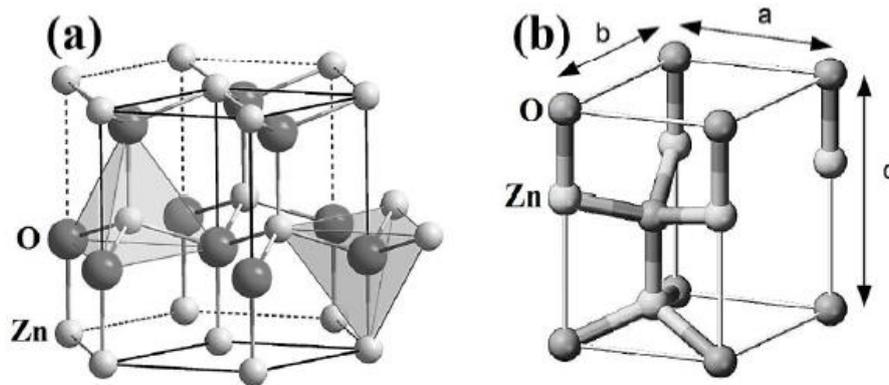


Fig. 3. Diagrama de la estructura hexagonal wurtzita. En la figura (a) se muestra la representación de la estructura wurtzita de un cristal de ZnO, mientras que en (b) se esquematiza la celda unidad.

Los parámetros de red de la celda unidad (ver Fig.3 b) son  $a = b = 3,2495 \text{ \AA}$  y  $c = 5,2069 \text{ \AA}$ , a lo que resulta en una densidad de  $5,605 \text{ g/cm}^3$ .<sup>51</sup> Las 4 terminaciones más comunes para la superficie de una estructura de ZnO wurtzita son las caras no polares  $(11\bar{2}0)$  y  $(10\bar{1}0)$  las cuales tienen un número igual de átomos de Zn y O, y las caras polares Zn  $(0001)$  y O  $(000\bar{1})$  a lo largo del eje c. En la superficie, la interacción entre las cargas polares dependen de su distribución, y la estructura se adapta para minimizar la energía electrostática. Esta interacción puede utilizarse como fuerza motriz para la síntesis de ZnO con diferentes morfologías.<sup>50</sup>

### 1.3.2. Estructura electrónica de bandas

La comprensión de la estructura electrónica de bandas proporciona información sobre los estados de electrones y huecos en el material, lo que resulta fundamental para manipular y utilizar de manera efectiva un semiconductor en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos eficientes.

Diversos grupos de investigadores han realizado cálculos del diagrama electrónico para ZnO en sus tres fases cristalinas empleando distintos métodos, como la *aproximación de densidad local* (LDA, por sus siglas en inglés) y el modelo de *enlace fuerte* (TB).<sup>50</sup> Al mismo tiempo, se han empleado técnicas experimentales como la espectroscopía de fotoelectrones UV y de rayos X (UPS y XPS, por sus siglas en inglés), difracción de electrones de baja energía (LEED, por sus siglas en inglés), y espectroscopía

electrónica de pérdidas de energía (EELS, por sus siglas en inglés), obteniendo resultados consistentes con las predicciones teóricas.<sup>52</sup>

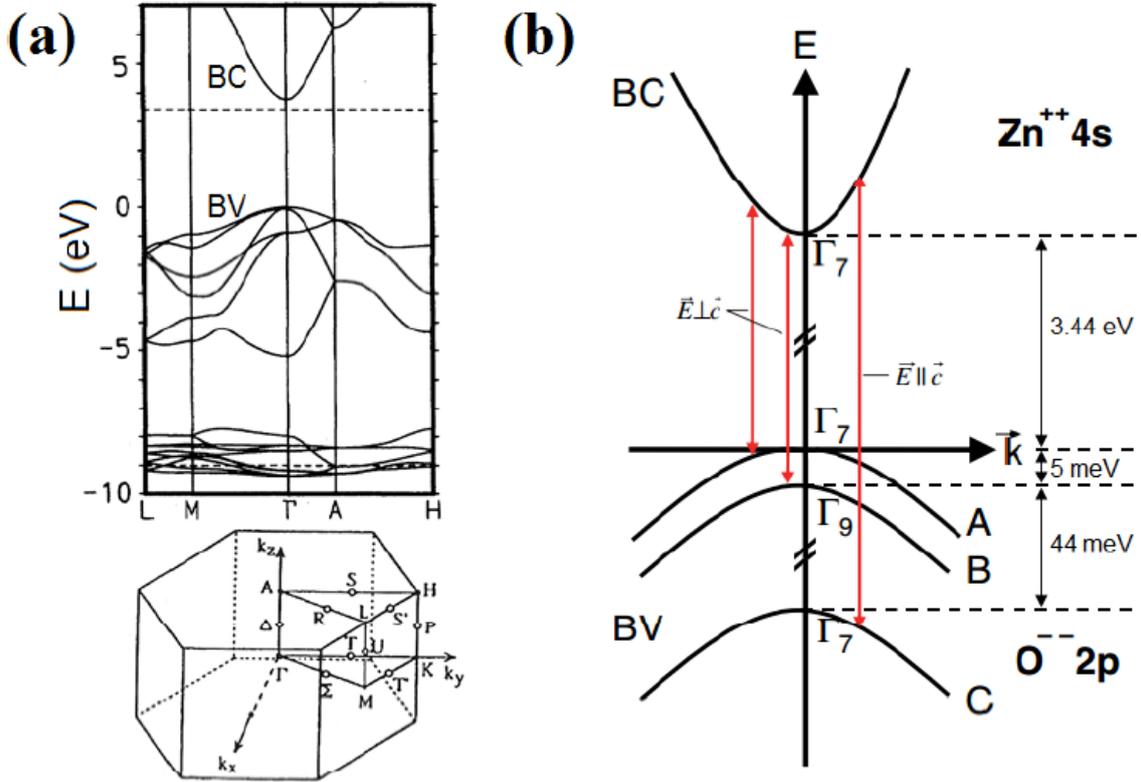


Fig. 4. Estructura electrónica de bandas de ZnO. La figura (a) muestra el diagrama de bandas de ZnO con estructura wurtzita calculado teóricamente,<sup>53</sup> y la figura (b) resume las medidas experimentales a 4,2 K<sup>49</sup> y reglas de selección para transiciones BV-BC.<sup>54</sup>

En la Fig.4 a) se muestra el resultado del cálculo para la estructura wurtzita utilizando LDA, con la inclusión de pseudopotenciales corregidos por auto iteración para tener en cuenta la influencia precisa de los electrones 3d del Zn<sup>55</sup> (la configuración electrónica externa del Zn es 3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>, mientras que la del O es 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>). En la parte inferior de la figura se presenta la nomenclatura utilizada para describir la primera zona de Brillouin, con el eje z paralelo al eje c. El diagrama electrónico de bandas muestra que tanto el mínimo de la banda de conducción (BC) como el máximo de la banda de valencia (BV) se encuentran en el punto  $\Gamma$ , con  $k = 0$ , lo que indica que el semiconductor tiene una banda prohibida directa. La línea punteada en el diagrama compara este resultado con el valor medido. Las nueve bandas inferiores (alrededor de -9 eV) corresponden a los niveles 3d del Zn, las siguientes seis bandas (entre -5 eV y 0 eV) están asociadas a los

estados ligados  $2p$  del  $O$ , y los estados de conducción se relacionan con los niveles vacíos  $4s$  del  $Zn$ . No se muestra en el gráfico las bandas  $2s$  del  $O$ , las cuales se sitúan aproximadamente en  $-20 eV$ .

En la Fig.4 b) se muestra un diagrama simplificado alrededor de  $k = 0$  que representa medidas experimentales a  $4,2 K$ .<sup>56</sup> En este diagrama, se pueden observar las tres subbandas de la banda de valencia (BV), denominadas A, B, y C, las cuales son originadas por la interacción espín-orbita y la influencia del campo cristalino.<sup>49</sup> También se muestran las reglas de selección para transiciones entre bandas. Las subbandas A y C tienen simetría  $\Gamma_7$ , mientras que B tiene simetría  $\Gamma_9$ . En cuanto a las energías, C-B se separan aproximadamente en  $44 meV$ , entre B y A  $\sim 5 meV$ , y el ancho de banda prohibida, es decir entre A y BC  $3,44 eV$ .

### 1.3.3. Defectos intrínsecos y su influencia en las propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de un semiconductor dependen no solo de su estructura de bandas intrínseca, como se presentó en la sección anterior, sino también de los defectos presentes en la estructura cristalina. Para caracterizar esto, la comunidad científica ha realizado amplios análisis de las propiedades fotónicas del ZnO, especialmente estudiando su luminiscencia tanto a bajas temperaturas como a temperatura ambiente.

En la Fig.5 se muestra un espectro típico de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de una muestra de nanoestructuras de ZnO excitada. En dicha figura se puede observar una banda de emisión en la región ultravioleta (UV) y otra banda de emisión visible que abarca un espectro más amplio. La banda de emisión UV se atribuye comúnmente a transiciones relacionadas con la banda prohibida del material, que consisten principalmente en recombinaciones radiativas de partículas llamadas *excitones*. Un excitón se forma cuando un electrón es excitado por radiación electromagnética externa y se encuentra unido al hueco que dejó mediante la atracción Coulombiana. Estas partículas pueden ser libres y difundir a través del material durante su tiempo de vida promedio, tras lo cual se recombinan radiativamente o no radiativamente. También pueden estar ligadas a defectos o impurezas presentes en el material, lo que las localiza espacialmente. A temperatura ambiente, principalmente se generan excitones libres,

mientras que, a bajas temperaturas, debajo de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la recombinación de excitones ligados también contribuye al espectro UV con energías ligeramente diferentes.

En relación a la banda visible, su origen se ha endilgado a la presencia de diferentes tipos de defectos en la estructura cristalina del semiconductor, los cuales generan estados adicionales dentro de la banda prohibida. Estos defectos pueden ser clasificados como extrínsecos cuando están relacionados con elementos ajenos al material (impurezas) y como intrínsecos cuando implican átomos propios del óxido que se encuentran fuera de su posición reticular.

Estos centros de defectos pueden ser introducidos en el material durante el proceso de síntesis o en procesos posteriores al crecimiento, como recocidos térmicos o implantación de iones. Estos defectos no solo afectan las propiedades ópticas del semiconductor, sino también las propiedades eléctricas. Ambas propiedades pueden ser controladas y modificadas mediante la regulación de la cantidad y tipos de defectos presentes en el material.

Cuando se produce el dopado de un semiconductor, se dice que es de tipo  $n$  (o  $p$ ) cuando se generan principalmente estados donores (aceptores) con energías ligeramente por debajo (o por encima) de la banda de conducción (BC) o la banda de valencia (BV), los cuales son capaces de conducir corriente eléctrica.

Sin embargo, los defectos que son principalmente responsables de la luminiscencia en el rango de  $420 - 750\text{ nm}$  ( $2,6 - 1,7\text{ eV}$ ) son de tipo profundo. Estos defectos tienen niveles de energía variados dentro de la banda prohibido y se encuentran más alejados de la BC y la BV en comparación con los defectos asociados al dopado de tipo  $n$  o  $p$ .

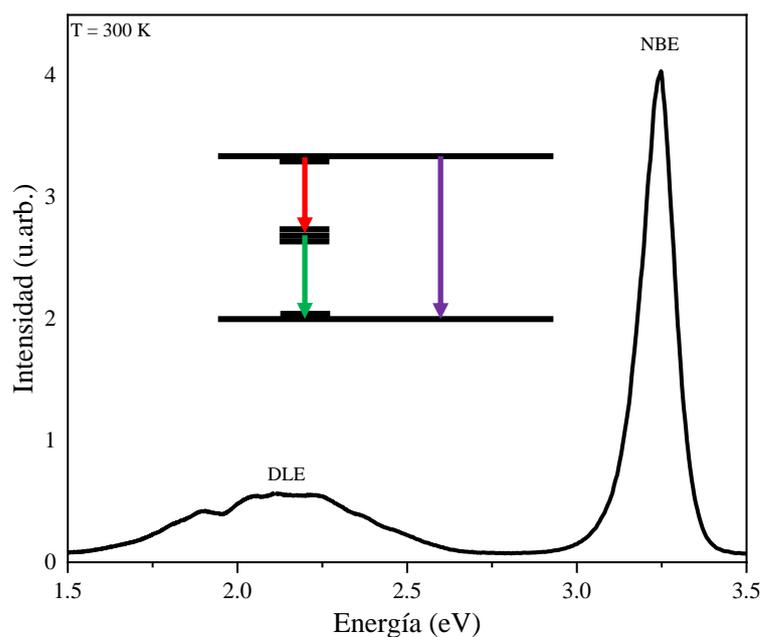


Fig. 5. Espectro típico de emisión y estados de defectos intrínsecos para ZnO. La figura muestra un espectro de fotoluminiscencia característico de nanoestructuras de ZnO excitadas en donde se distinguen dos bandas de emisión, una en el rango UV y otra en el visible.

El estudio del comportamiento de los defectos profundos es fundamental para comprender el origen de la emisión visible en el ZnO, un tema ha sido objeto de estudio desde hace varias décadas. Especialmente, la luminiscencia relacionada con los defectos de tipo intrínseco ha sido objeto de numerosos informes que proponen hipótesis diversas. En este sentido, la emisión visible en el ZnO ha sido atribuida a vacancias de oxígeno ( $V_O$ ),<sup>57-59</sup> intersticiales de oxígeno ( $O_i$ ),<sup>17,60-62</sup> vacancias de Zn ( $V_{Zn}$ ),<sup>63-65</sup> intersticiales de Zn ( $Zn_i$ ),<sup>66</sup> anti-sitios de Zn y anti-sitios de O, ya sea átomos de Zn ocupando posiciones de la red de O ( $Zn_O$ ) y viceversa ( $O_{Zn}$ ); y aglomeraciones de vacancias como ( $V_OZn_i$ ).<sup>67</sup>

La Tabla 1 resume la amplia gama de bandas de colores que se han relacionado en la literatura a transiciones entre los niveles ilustrados en la Fig.4. Cabe remarcar, que el diagrama de la Fig.4 b) y la Tabla 1 fueron construidos en base a una recopilación realizada por M. Willander et al.<sup>68</sup>

Tabla 1. Tabla 1. Transiciones electrónicas asociadas a la luminiscencia visible en ZnO. La tabla describe distintas bandas de emisión en el visible reportadas en la literatura para ZnO, y las respectivas transiciones desde, hacia, o entre estados de defectos propuestas por los autores de las referencias correspondientes, señaladas en cada caso.	
Color de emisión	Transición propuesta en la bibliografía
Violeta	$Zn_i \rightarrow BV$
Violeta a Azul	$BC, Zn_i \rightarrow V_{Zn}$ $V_O \rightarrow BV$
Cian a Verde	$BC, V_O, Zn_i, Zn_i^+ \rightarrow V_{Zn}^-$ $V_O^+ \rightarrow BV$ $BC \rightarrow O_{Zn}$
Verde a Naranja	$BC, Zn_i \rightarrow O_i$
Amarillo a Rojo	$BC, Zn_i \rightarrow V_O^{++}$
Rojo	$V_{Zn}^{--} \rightarrow V_{Zn}^-$

Como se puede ver en la Tabla 1, son muchos los tipos de defectos que pueden intervenir, y la luminiscencia visible resulta en general una suma de muchas contribuciones. Sin embargo, variando adecuadamente los parámetros de fabricación, cada una de ellas puede ser amplificadas o disminuidas, siendo éste generalmente el método experimental utilizado para la asignación de bandas de emisión a defectos específicos.

## 1.4. Referencias del Capítulo 1

1. Richard, P. Feynman. There's plenty of room at the bottom. *Eng. Sci.* **23**, 22–36 (1960).
2. Jeong, C. *et al.* Deep Learning for Semiconductor Materials and Devices Design. in *2023 7th IEEE Electron Devices Technology & Manufacturing Conference (EDTM)* 1–3 (IEEE, 2023).
3. Cressler, J. D. Silicon Earth: A Historical Perspective on the Invention/Discovery of the Transistor. *IEEE Electron Devices Mag.* **1**, 16–24 (2023).
4. Chen, X., Lin, J. & Wang, K. A Review of Silicon-Based Integrated Optical Switches. *Laser Photon. Rev.* 2200571 (2023).
5. Janotti, A. & Van De Walle, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports Prog. Phys.* **72**, (2009).
6. Lu, W. & Lieber, C. M. Nanoelectronics from the bottom up. *Nanosci. Technol. A Collect. Rev. from Nat. Journals* 137–146 (2009) doi:10.1142/9789814287005\_0014.
7. Yan, R., Gargas, D. & Yang, P. Nanowire photonics. *Nat. Photonics* **3**, 569–576 (2009).
8. Cui, Y., Wei, Q., Park, H. & Lieber, C. M. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science (80-)*. **293**, 1289–1292 (2001).
9. Soci, C. *et al.* ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain. *Nano Lett.* **7**, 1003–1009 (2007).
10. Zardo, I. *et al.* Raman spectroscopy of wurtzite and zinc-blende GaAs nanowires: Polarization dependence, selection rules, and strain effects. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **80**, 1–11 (2009).
11. Hersee, S. D. *et al.* Nanoheteroepitaxy for the integration of highly mismatched semiconductor materials. *IEEE J. Quantum Electron.* **38**, 1017–1028 (2002).
12. García De Arquer, F. P., Armin, A., Meredith, P. & Sargent, E. H. Solution-

- processed semiconductors for next-generation photodetectors. *Nat. Rev. Mater.* **2**, 1–16 (2017).
13. García de Arquer, F. P. *et al.* Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. *Science* **373**, (2021).
  14. Renard, J., Songmuang, R., Bougerol, C., Daudin, B. & Gayral, B. Exciton and biexciton luminescence from single GaN/AlN quantum dots in nanowires. *Nano Lett.* **8**, 2092–2096 (2008).
  15. Gérard, J. M., Cabrol, O. & Sermage, B. InAs quantum boxes: Highly efficient radiative traps for light emitting devices on Si. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3123–3125 (1996).
  16. Özgür, Ü. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 1–103 (2005).
  17. Wang, Z. L. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 829–858 (2004).
  18. Bagnall, D. M. *et al.* High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1038–1040 (1998).
  19. Hoffmann, R. C., Sanctis, S. & Schneider, J. J. Molecular Precursors for ZnO Nanoparticles: Field-Assisted Synthesis, Electrophoretic Deposition, and Field-Effect Transistor Device Performance. *Inorg. Chem.* **56**, 7550–7557 (2017).
  20. Beitollahi, H., Tajik, S., Garkani Nejad, F. & Safaei, M. Recent advances in ZnO nanostructure-based electrochemical sensors and biosensors. *J. Mater. Chem. B* **8**, 5826–5844 (2020).
  21. Tong, Y. *et al.* <JPhysChemB\_2006\_v110\_p20263-20267\_Tong.pdf>. *J. Phys. Chem. B* 20263–20267 (2006).
  22. Laurenti, M., Stassi, S., Canavese, G. & Cauda, V. Surface Engineering of Nanostructured ZnO Surfaces. *Adv. Mater. Interfaces* **4**, (2017).
  23. Son, D.-Y., Im, J.-H., Kim, H.-S. & Park, N.-G. 11% efficient perovskite solar cell based on ZnO nanorods: an effective charge collection system. *J. Phys. Chem. C* **118**, 16567–16573 (2014).

24. Chen, M.-T. *et al.* Near UV LEDs made with in situ doped pn homojunction ZnO nanowire arrays. *Nano Lett.* **10**, 4387–4393 (2010).
25. Lyu, J. *et al.* On-Chip Ultralow-Threshold Tunable CdSSe Nanobelt Lasers Excited by the Emission of Linked ZnO Nanowire. *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 3861–3868 (2023).
26. Tang, K. *et al.* Enhancing UV photodetection performance of an individual ZnO microwire p–n homojunction via interfacial engineering. *Nanoscale* **15**, 2292–2304 (2023).
27. Kurugundla, G. K., Godavarti, U., Saidireddy, P. & Pothukanuri, N. Zinc oxide based gas sensors and their derivatives: a critical review. *J. Mater. Chem. C* (2023).
28. Khanna, N., Tamrakar, R. K., Tiwari, S. & Upadhyay, K. ZnO metal oxide nanoparticle as biological tool. *Rev. Inorg. Chem.* (2023).
29. Hu, J., Chen, J., Ma, T. & Li, Z. Research advances in ZnO nanomaterials-based UV photodetectors: A Review. *Nanotechnology* (2023).
30. Abubakar, S. *et al.* Controlled Growth of Semiconducting ZnO Nanorods for Piezoelectric Energy Harvesting-Based Nanogenerators. *Nanomaterials* **13**, 1025 (2023).
31. Wang, P. *et al.* Selective photocatalytic oxidative coupling of methane via regulating methyl intermediates over metal/ZnO nanoparticles. *Angew. Chemie* **135**, e202304301 (2023).
32. Ogale, S. B. *Thin films and heterostructures for oxide electronics.* (Springer Science & Business Media, 2005).
33. Zhang, Y., Xu, R., Kang, Q., Zhang, X. & Zhang, Z. Recent Advances on GaN-Based Micro-LEDs. *Micromachines* **14**, 991 (2023).
34. Kumar, V., Etefa, H. F., Efa, M. T. & Jule, L. T. Hybrid 1D Semiconducting ZnO and GaN Nanostructures for Light-Emitting Devices. *1D Semicond. Hybrid Nanostructures Synth. Appl. Gas Sens. Optoelectron.* 205–216 (2023).
35. Alivisatos, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots.

- Science* (80-. ). **271**, 933–937 (1996).
36. Yin, M. *et al.* Zinc oxide quantum rods. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6206–6207 (2004).
  37. Falson, J. & Kawasaki, M. A review of the quantum Hall effects in MgZnO/ZnO heterostructures. *Reports Prog. Phys.* **81**, 56501 (2018).
  38. Ma, X., Chen, P., Zhang, R. & Yang, D. Optical properties of sputtered hexagonal CdZnO films with band gap energies from 1.8 to 3.3 eV. *J. Alloys Compd.* **509**, 6599–6602 (2011).
  39. Robert, B. & Brown, E. B. *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices.* (2004).
  40. Chia, A. C. E. *et al.* Electrical transport and optical model of GaAs-AlInP core-shell nanowires. *J. Appl. Phys.* **111**, (2012).
  41. Kang, H. S., Kang, J. S., Kim, J. W. & Lee, S. Y. Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films. *J. Appl. Phys.* **95**, 1246–1250 (2004).
  42. Chia, A. C. E. *et al.* Surface depletion and electrical transport model of AlInP-passivated GaAs nanowires. *Semicond. Sci. Technol.* **28**, (2013).
  43. Lee, J. M., Pyun, Y. B., Yi, J., Choung, J. W. & Park, W. Il. ZnO nanorod-graphene hybrid architectures for multifunctional conductors. *J. Phys. Chem. C* **113**, 19134–19138 (2009).
  44. Ferhati, H. & Djeflal, F. Enhanced performance of ultraviolet photodetector based on sputtered ZnO/Au/ZnO multilayer structure. *Superlattices Microstruct.* **134**, 106225 (2019).
  45. Barnett, C. J. *et al.* Investigation into the effects of surface stripping ZnO nanosheets. *Nanotechnology* **29**, (2018).
  46. Ding, M. *et al.* One-dimensional zinc oxide nanomaterials for application in high-performance advanced optoelectronic devices. *Crystals* **8**, 1–29 (2018).
  47. Wöll, C. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. *Prog. Surf. Sci.* **82**, 55–120 (2007).

48. Huang, M. H. *et al.* ChemInform Abstract: Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *ChemInform* **32**, no-no (2010).
49. Klingshirn, C. ZnO: From basics towards applications. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **244**, 3027–3073 (2007).
50. Jagadish, C. & Pearton, S. J. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications.* (Elsevier, 2011).
51. Lide, D. R. Handbook of. *Chem. Phys.* **1993**, (1992).
52. Ivanov, I. & Pollmann, J. Electronic structure of ideal and relaxed surfaces of ZnO: A prototype ionic wurtzite semiconductor and its surface properties. *Phys. Rev. B* **24**, 7275–7296 (1981).
53. Ding, Y. & Wang, Z. L. Structures of planar defects in ZnO nanobelts and nanowires. *Micron* **40**, 335–342 (2009).
54. Chang, B. S. *et al.* Synthesis of Interface-Driven Tunable Bandgap Metal Oxides. *ACS Mater. Lett.* **2**, 1211–1217 (2020).
55. Vogel, D., Kröger, P. & Pollmann, J. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **52**, 316–319 (1995).
56. Meyer, B. K. *et al.* Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **241**, 231–260 (2004).
57. Ashrafi, A. & Jagadish, C. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *J. Appl. Phys.* **102**, 4 (2007).
58. Bates, C. H., White, W. B. & Roy, R. New high-pressure polymorph of zinc oxide. *Science (80-. )*. **137**, 993 (1962).
59. Jaffe, J. E., Snyder, J. A., Lin, Z. & Hess, A. C. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO. *Phys. Rev. B* **62**, 1660 (2000).
60. Liu, X., Wu, X., Cao, H. & Chang, R. P. H. Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **95**, 3141–3147 (2004).
61. Li, D. *et al.* Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures

- fabricated by the chemical and evaporation methods. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1601–1603 (2004).
62. Greene, L. *et al.* Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays. *Angewandte Chemie* vol. 115 3139–3142 at <https://doi.org/10.1002/ange.200351461> (2003).
  63. Tuomisto, F., Saarinen, K., Look, D. C. & Farlow, G. C. Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO. *Phys. Rev. B* **72**, 85206 (2005).
  64. Bylander, E. G. Surface effects on the low-energy cathodoluminescence of zinc oxide. *J. Appl. Phys.* **49**, 1188–1195 (1978).
  65. Liu, M., Kitai, A. H. & Mascher, P. Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese. *J. Lumin.* **54**, 35–42 (1992).
  66. Gomi, M., Oohira, N., Ozaki, K. & Koyano, M. Photoluminescent and structural properties of precipitated ZnO fine particles. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 481 (2003).
  67. Janotti, A. & Van De Walle, C. G. Hydrogen multicentre bonds. *Nat. Mater.* **6**, 44–47 (2007).
  68. Willander, M. *et al.* Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices. *Materials (Basel)*. **3**, 2643–2667 (2010).

# **CAPÍTULO 2**

**Aspectos Experimentales:  
Técnicas de Caracterización**

# Contenido

## Aspectos Experimentales: Técnicas de Caracterización

### 2.1. Caracterización Estructural y Morfológica

- 2.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- 2.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
- 2.1.3. Difracción de rayos X (XRD)
- 2.1.4. Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDX)

### 2.2. Caracterización Óptica y de Dispersión Inelástica

- 2.2.1. Fotoluminiscencia (FL) a temperatura ambiente
- 2.2.2. Espectroscopía Raman (ER)

### 2.3. Referencias del Capítulo 2

## **Aspectos Experimentales: Técnicas de Caracterización**

### **Introducción**

El desafío de estudiar las propiedades de nano y submicroestructuras semiconductoras implica la necesidad de utilizar diferentes técnicas de caracterización que permitan obtener información relevante de las muestras para la determinación de sus propiedades.

En este capítulo se presentan los detalles de las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de las muestras de ZnO, y se mencionan los fenómenos físicos implicados en ellas a fin de entender de qué manera la información obtenida puede contribuir a los estudios planteados en este trabajo de Tesis.

### **2.1. Caracterización Estructural y Morfológica**

La morfología y composición de las muestras a escala nanométrica y submicrométrica revisten una gran importancia, ya que pueden afectar otras propiedades de interés, como las ópticas, eléctricas y magnéticas. Sin embargo, su relevancia principal radica en comprender las propiedades de la superficie de estos materiales, dado que, al estar nanoestructurados, la superficie expuesta es mayor, lo que da lugar a nuevos comportamientos físicos y químicos.

En la actualidad, existen diversas técnicas de caracterización estructural que han sido exitosamente utilizadas en materiales sólidos a granel o en forma de películas delgadas, las cuales pueden adaptarse para el estudio de nanoestructuras. Entre estas técnicas destacan la difracción de rayos X (XRD), la espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDX), la Fotoluminiscencia (FL) y la espectroscopía Raman.

Sin embargo, hay otras técnicas, como las microscopías ópticas, que no pueden emplearse en materiales nanométricos debido a que el tamaño de las muestras a estudiar es menor que la longitud de onda de la radiación incidente.<sup>1</sup> Ante esta situación, la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se presentan como las herramientas más importantes para la caracterización morfológica y han contribuido significativamente al avance de la nanociencia en los últimos tiempos.<sup>2</sup>

### 2.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido o microscopía SEM (por su sigla en inglés Scanning Electron Microscopy) utiliza un haz de electrones de alta energía focalizado para generar una variedad de señales de la superficie de las especies sólidas con las que toma contacto. Las señales derivadas de esta interacción electrón-materia revelan información sobre la morfología externa de la muestra (textura), la estructura cristalina (de forma indirecta a partir de la morfología) y las orientaciones de las nanoestructuras que componen la muestra. En muchas aplicaciones la información es colectada a lo largo de un área seleccionada de la superficie de la muestra, y una imagen 2D se genera en la pantalla mostrando las variaciones espaciales. En áreas de 1 a 5  $\mu m^2$  se pueden tomar imágenes en el llamado modo escaneo con las técnicas convencionales de SEM (rangos de magnificación entre los 20 $\times$  y los 30.000 $\times$  aproximadamente, con una resolución espacial de 10 nm). Además, el SEM está capacitado para analizar lugares puntuales seleccionados en la muestra; esta característica es muy usada para la determinación de composiciones químicas utilizando una técnica completamente compatible, la espectroscopía de rayos X dispersiva en energía.

El modo más común de uso de un equipo de SEM es en el de detección de electrones secundarios emitidos por los átomos excitados por el haz de electrones incidentes. Estos electrones secundarios se producen en átomos de la superficie de la muestra, o cercanos a ella, y la intensidad de esta señal depende, entre otras cosas, del ángulo en que el haz de electrones llega a la superficie de la muestra. Como consecuencia de lo angosto del haz de electrones del SEM, las imágenes tomadas en este modo tienen una gran profundidad de campo, y gracias a eso es posible obtener características tridimensionales de los materiales que se está analizando.<sup>3</sup>

En un sistema típico de SEM como el que se muestra en la Fig.1, los electrones inicialmente son emitidos térmicamente desde un cátodo de tungsteno, y luego son acelerados por una diferencia de tensión en el tubo principal, alcanzando una energía que puede ir desde los 0,2 keV hasta los 40 keV. Posteriormente, los electrones son focalizados en una o dos lentes condensadoras donde se reduce el tamaño del haz hasta conseguir un spot de entre 0,4 nm y 5 nm de diámetro, que atraviesa un par de bobinas deflectoras, al final de las lentes, que desvían el rayo en las direcciones “x” e “y”, realizando así el barrido en un área rectangular de la muestra. De la interacción de los electrones con los átomos de la muestra, en una zona conocida como volumen de

interacción y que tiene una profundidad de entre  $100\text{ nm}$  y  $5\ \mu\text{m}$  con respecto de la superficie, se generan electrones con alta energía (como consecuencia de la interacción de dispersión elástica), electrones secundarios (debido a una interacción de dispersión inelástica) y una emisión de radiación electromagnética. Cada una de estas señales es captada en un detector específico, y mediante el uso de amplificadores puede convertirse en una serie de píxeles que forman la imagen en un monitor de una computadora.<sup>4</sup>

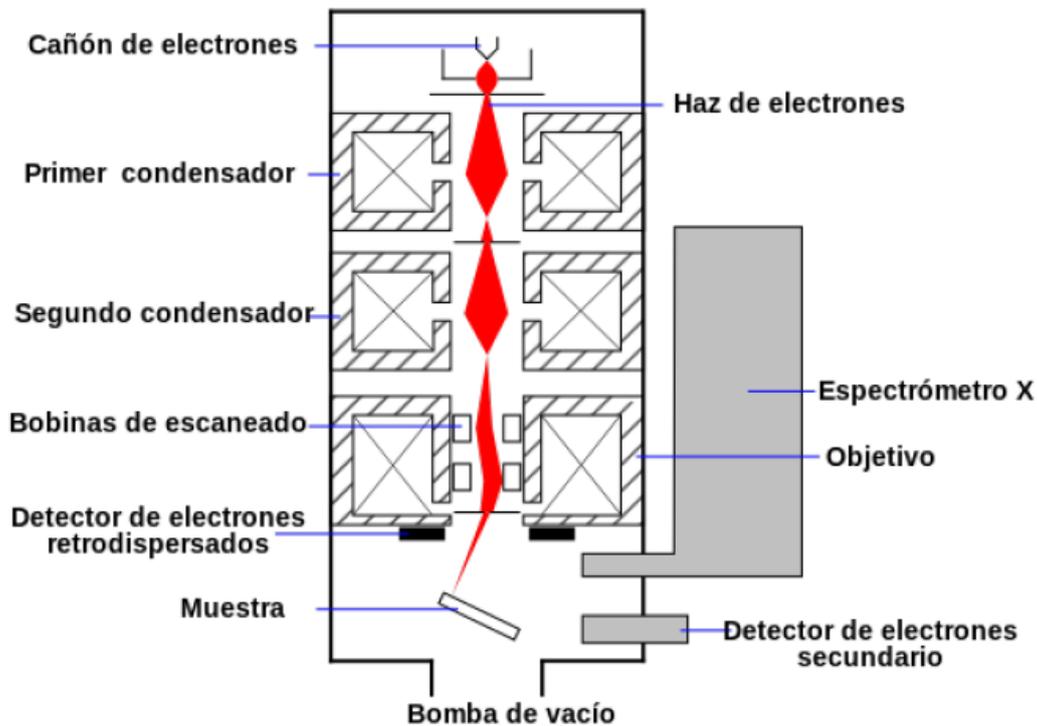


Fig. 1. Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido equipado con un detector de rayos X (EDS).<sup>5</sup>

Para un uso convencional del SEM las muestras deben ser eléctricamente conductoras, por lo menos en la superficie, y estar debidamente conectadas a tierra para evitar de esta manera la acumulación de carga. Por lo tanto, si la muestra es metálica no requiere de mucha preparación para poder ser observada por SEM, mientras que, si se trata de un aislante eléctrico, debe recubrirse con una delgada capa de metal (usualmente oro o plata), para evitar de esta manera que se carguen durante la incidencia del haz de electrones, y eliminar así efectos no deseados como imágenes con imperfecciones. En el caso de las nanoestructuras semiconductoras se obtienen imágenes de alta calidad sin necesidad de preparar la superficie de las muestras al trabajar con valores de energía intermedias para el haz de electrones. Específicamente las muestras de NHs de ZnO crecidos sobre diferentes sustratos fueron estudiados con los equipos SEM del Centro

Integral de Microscopía Electrónica CONICET-Universidad Nacional de Tucumán y en el Centro de Microscopía Avanzada de la Universidad Nacional de Buenos Aires.

### **2.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La microscopía electrónica de transmisión o microscopía TEM (por su sigla en inglés Transmission Electron Microscopy) es una técnica de microscopía electrónica donde un haz de electrones es transmitido a través de la muestra a estudiar, para lo cual ésta debe ser muy delgada, o ser un corte ultra delgado de la original. El haz de electrones atraviesa la materia y la imagen obtenida es el resultado de la interacción de estos electrones con los átomos de la muestra. Las imágenes TEM tienen una gran resolución en comparación con los microscopios ópticos, debido a la menor longitud de onda de De Broglie de los electrones comparada con las de la luz visible. Esto permite que se examine con detalle fino incluso a una fila de átomos.<sup>6</sup> Como sucede con el SEM, la microscopía TEM es usada en varios campos de la Ciencia, tales como la Física, Química, Biología, Biomedicina, Ciencia de los Materiales, entre otras.<sup>7</sup>

Su principio de funcionamiento presenta algunas similitudes con las ya descritas para el microscopio SEM: los electrones se generan térmicamente desde un cátodo de tungsteno o lantano (ver Fig.2) y son acelerados por un alto voltaje (entre 100 y 300 kV) generando una corriente en el vacío del sistema. Por lo general, la primera focalización y la dirección inicial del haz de electrones se establecen con un cilindro de Wehnelt. Luego, a partir de las primeras lentes se focaliza aún más el haz y se direcciona finalmente, para que interactúe con la muestra. La redirección de los electrones se consigue mediante dos efectos físicos: primero usando campos magnéticos que mueven a los electrones según la fuerza de Lorentz, y segundo, con el uso de campos electrostáticos que pueden desviar el haz usando ángulo constante. Con ambos campos, acoplándolos en direcciones opuestas, se puede manejar el movimiento del haz de electrones.<sup>6</sup>

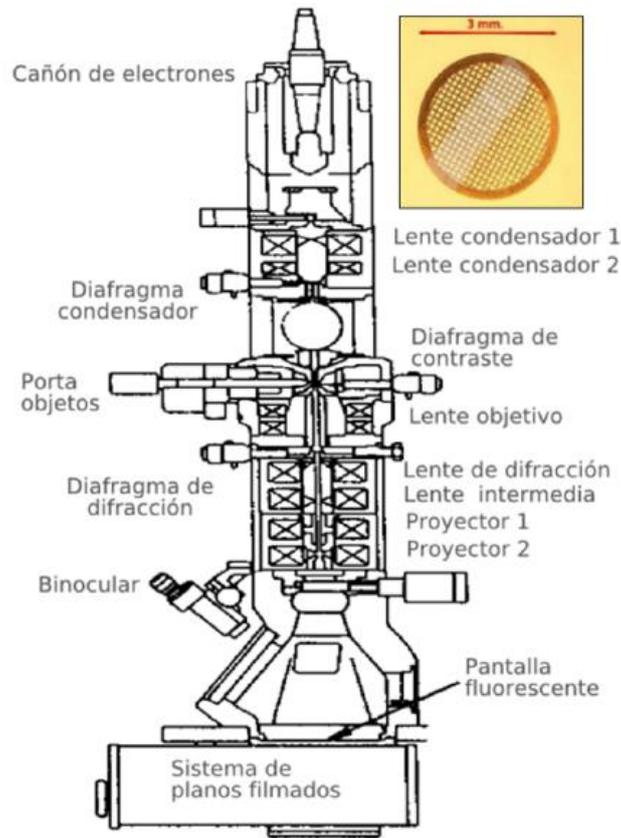


Fig. 2. Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión. Arriba a la derecha se muestra una grilla portamuestra.<sup>8</sup>

El TEM presenta además un modo de imagen muy importante y poderoso para la caracterización las propiedades cristalinas de los materiales en escala atómica tales como nanosistemas metálicos y semiconductores: la microscopía por transmisión de electrones de alta resolución HRTEM (por su sigla en inglés High-Resolution Transmission Electron Microscopy), la cual permite obtener una imagen directa de la estructura atómica de la muestra.<sup>2</sup>

La preparación de la muestra es un proceso complicado y dependerá del tipo de muestra a observar y del tipo de análisis que se quiere llevar a cabo. Por lo general, la muestra a estudiar debe tener un espesor aproximado de algunos cientos de nanómetros, por lo cual en muestras bulk se tiene que realizar un corte de una lámina muy delgada de la misma. En el caso de materiales cuyo tamaño es menor que el camino libre medio del electrón que lo atraviesa, tales como nanohilos o nanopartículas, se pueden preparar fácilmente con la deposición de la muestra, diluida en una solución, en una grilla de TEM o en sustratos.<sup>9</sup>

### 2.1.3. Difracción de rayos X (XRD)

La cristalografía de rayos X o difracción de rayos X (XRD por su sigla en inglés X-Ray Diffraction) es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X en sólidos en estado cristalino.<sup>10</sup> Los rayos X son dispersados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que la distancia interatómica. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, debido a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción (Ley de Bragg).

La difracción en una dirección dada se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unidad del cristal en esa dirección. Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante; cuando la diferencia de fase es de  $180^\circ$ , las ondas se anulan entre sí. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda. Puesto que un cristal está compuesto de un gran número de celdas unidad, la interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido con un detector de rayos X.

La condición para que las ondas estén en fase es que la diferencia de sus caminos ópticos sea cero o un múltiplo entero  $n$  de la longitud de onda. En un cristal, la diferencia en el camino óptico entre átomos situados en posiciones equivalentes en distintas celdas unidad es  $2d \sin \theta$ , donde  $d$  es la distancia entre los planos imaginarios que unen los puntos equivalentes de la red cristalina. Es decir, para que se observe interferencia constructiva de rayos X a un ángulo de observación  $2\theta$ , se debe cumplir la condición establecida por la Ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Como en el caso de la dispersión elástica por un átomo, la difracción cristalina se puede interpretar como la reflexión especular de los rayos X por todos los planos del cristal a un ángulo  $\theta$  del haz incidente y separados entre sí por la distancia  $d$  que cumple la Ley de Bragg. Por este motivo, los puntos del patrón de difracción se denominan “reflexiones” (ver Fig.3).

Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la intensidad y posición de los rayos X difractados, y su análisis posterior por medios matemáticos, permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material estudiado. Dada la relación existente entre la estructura tridimensional de las moléculas y sus propiedades químicas y físicas, la cristalografía ha contribuido al avance en varias disciplinas científicas como la química, la biología molecular, la geología, la física aplicada y la ciencia de materiales. En el caso de muestras nanométricas, los patrones de XRD proveen información sobre la cristalinidad, el tamaño de las nanoestructuras (en algunos casos), y la orientación preferencial de crecimiento.

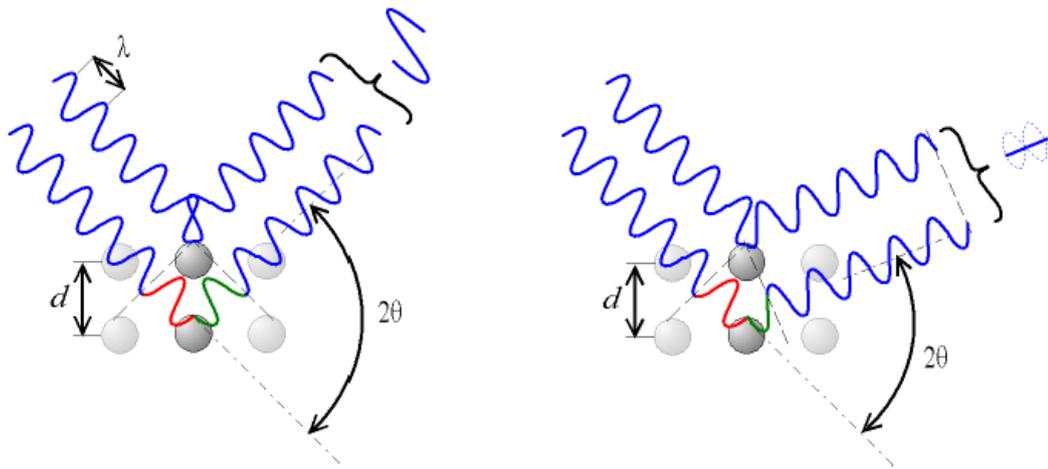


Fig. 3. Ley de Bragg: Los átomos o grupos de átomos en la red cristalina están representados por esferas (para simplificar el diagrama, la tercera dimensión del cristal no se representa). Las esferas se sitúan sobre planos imaginarios paralelos, perpendiculares al diagrama, separados por  $d$ . Los rayos X inciden sobre los planos a un ángulo  $\theta$ . En la imagen de la izquierda, la diferencia en el camino recorrido por las ondas dispersadas por los dos planos es un múltiplo entero de la longitud de onda; por lo tanto, las ondas emergentes están en fase y se observa difracción a un ángulo  $\theta$  respecto de los planos de difracción o  $2\theta$  respecto al haz incidente. A la derecha, con un ángulo de incidencia diferente, la Ley de Bragg no se cumple para esta familia de planos cristalinos; las ondas emergentes están desfasadas y no se observa difracción.<sup>11,12</sup>

En la Fig.4 se observa un esquema del sistema experimental empleado comúnmente para el estudio de XRD.

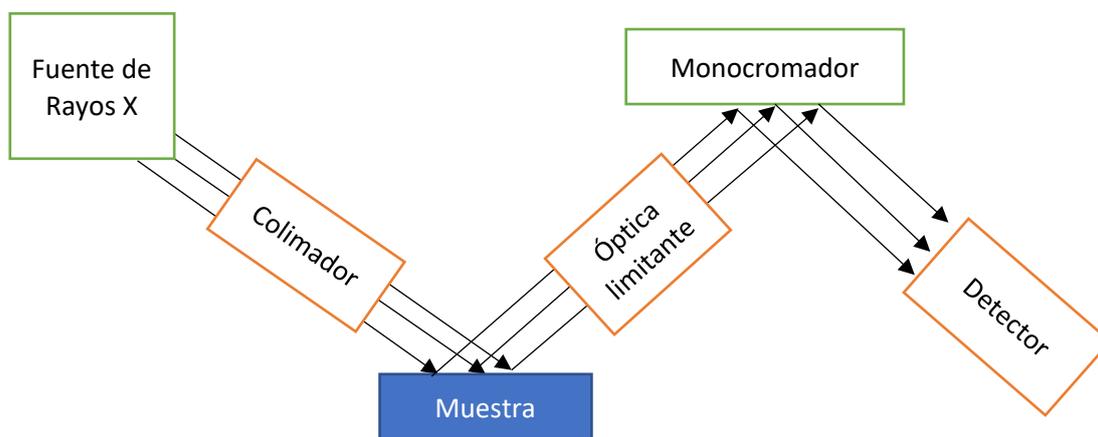


Fig. 4. Sistema de medición de difracción de rayos X.

Los difractogramas de rayos X analizados en esta Tesis fueron obtenidos por un equipo difractómetro Panalytical Empyrean con radiación de las líneas de  $CuK$  ( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ), y con una potencia  $40\text{ kV}$  y  $30\text{ mA}$ ; fueron colectados en un rango de  $30 - 60^\circ$ .

El equipo de rayos X se encuentra ubicado en el Departamento Física de la Materia Condensada, en el Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

#### 2.1.4. Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDX)

La técnica de espectroscopia de rayos X dispersiva en energía, EDS o EDX (por su sigla en inglés Energy-dispersive X-ray spectroscopy), es una técnica analítica usada para el estudio elemental de la caracterización química de una muestra. Se basa en la interacción de un rayo electrónico con la materia, y sigue con el principio fundamental de que cada material tiene una única estructura atómica o molecular que permite brindar un único espectro.<sup>3</sup> La emisión de rayos X de la muestra es estimulada por el haz de electrones de alta energía (por ejemplo los que se producen en un sistema SEM) que es focalizado en la muestra. El electrón incidente excita a un electrón de una de las capas energéticas más profundas de un átomo, dejando allí un hueco. Luego, un electrón de otras energías mayores recombina con este hueco, y se emite un fotón con energía en la

región de los rayos X. La intensidad y la energía de esta emisión se pueden medir con un espectrómetro de dispersión de energía. Luego, debido a que la energía de los rayos X es característica de la diferencia de energía entre los niveles internos del átomo emisor, el espectro EDX puede brindar la composición elemental de la muestra medida.

En esta Tesis las caracterizaciones EDX se hicieron en los mismos equipos donde se obtuvieron las imágenes SEM.

## **2.2. Caracterización Óptica y de Dispersión Inelástica**

Muchas de las características principales de los semiconductores, como sus niveles energéticos, son estudiadas gracias a las diferentes técnicas de interacción de radiación óptica con la materia. Estas herramientas además brindan información sobre las aptitudes de un semiconductor para su aplicación en determinados dispositivos optoelectrónicos.

Como en la caracterización estructural, no existe un único método destacado o fundamental para la caracterización óptica de un semiconductor, sino que todas ellas son complementarias, e igualmente contribuyen al conocimiento básico de la materia como de sus propiedades relevantes para su aplicación en dispositivos.<sup>13</sup>

### **2.2.1. Fotoluminiscencia (FL)**

La fotoluminiscencia (en inglés Photoluminescence, PL) es un fenómeno radiativo en el cual, a diferencia de otros procesos como la refracción, reflexión, o dispersión de la luz, intervienen transiciones electrónicas tras la interacción del material con radiación electromagnética (fotones). Se genera debido a la excitación óptica de un material, cuyos electrones excitados vuelven a su estado base recombinando radiativamente, emitiendo determinados fotones de longitudes de onda propias del gap del semiconductor o de los estados electrónicos de defectos presentes en él. El material absorbe energía lumínica y re-irradia fotones con una energía que depende de las características de la iluminación incidente (frecuencia, vector de onda, potencia, etc.) y de la sustancia misma. Este fenómeno puede describirse en términos de mecánica cuántica como la excitación (inducida por el fotón incidente) de un electrón a un estado de mayor energía, que al regresar a su estado original da lugar a la emisión de otro fotón con energía igual a la

residual. FL es una técnica no destructiva sensible a la composición y configuración cristalina del material y por tanto a la presencia de impurezas, defectos, fallas estructurales y tensiones mecánicas en la estructura, entre otros aspectos. La espectroscopía de FL es una de las técnicas ópticas más usadas en la industria del semiconductor, ya que es no invasiva y tiene una capacidad poderosa y sensitiva para encontrar impurezas y defectos en los semiconductores del grupo III-V de la tabla periódica (GaAs, por ejemplo) y, en algunos casos especiales, también en el Si, que afectan considerablemente la calidad del material y la performance del dispositivo. Como se discutió en la Introducción de esta Tesis, una dada impureza produce un conjunto de características, que sirven como huella digital del tipo de impureza existente en el material en estudio. Incluso en un solo espectro de FL se pueden observar diferentes tipos de defectos. Esta técnica se usa para obtener una idea de la concentración de estos defectos y el grado de cristalinidad de una muestra, que puede reflejarse en el ancho medio de los picos, aunque no en forma cuantitativa. En algunos casos favorables, la FL puede determinar el gap de un semiconductor si se utiliza la excitación adecuada. Incluso, al estudiar compuestos ternarios donde la composición varía, los cambios en los espectros de FL se pueden correlacionar directamente con la composición de determinado material.<sup>13</sup>

En un experimento de FL, la fuente de excitación puede ser cualquier tipo de láser cuya energía fotónica exceda la energía del gap del semiconductor a examinar y cuya potencia sea capaz de generar una buena señal. Existen muchos láseres comerciales que se usan con este fin, incluyendo los de He-Cd, He-Ne y los de  $Ar^+$ , que son los que se emplean generalmente para el estudio de muestras de Si y  $Al_xGa_{1-x}As$ . La potencia del láser no debe ser demasiado alta para evitar la descomposición o destrucción de la muestra. En el caso en que se quiera reducir la potencia debido a que en la muestra además de ser un semiconductor hay otro material más sensible, como complejos químicos o polímeros, se pueden usar filtros de atenuación a la salida del láser.

Una vez que el haz sale del láser, pasa por un sistema de espejos y lentes que sirven para dirigir y focalizar el haz sobre la muestra. Cuando el haz del láser llega a la muestra, con un spot de 1 mm de diámetro aproximadamente, se genera en el semiconductor el fenómeno físico de la excitación de electrones y de la emisión de la FL cuando los mismos relajan y vuelven a su estado fundamental. Esta emisión es recolectada luego a partir de otras lentes y llega al monocromador. Antes, existe un filtro para eliminar la señal de la reflexión difusa del láser en el espectro final.

En el monocromador, la señal se descompone en cada longitud de onda con su correspondiente intensidad. Un monocromador puede utilizar cualquiera de los fenómenos de refracción (utilizando un prisma) o de difracción (utilizando una red de difracción) para separar espacialmente los diferentes colores de la luz. Usualmente el monocromador cuenta con un mecanismo que permite dirigir el color seleccionado hacia una ranura de salida, por donde el rayo de luz monocromático puede abandonar el dispositivo. Se considera que los espectros de FL tomados a temperaturas menores que a ambiente son las mejores, debido a que, de esta manera, se elimina la contribución de la excitación térmica de las cargas. Con esta variante de enfriado de la muestra se obtienen picos más finos y fáciles de detectar. Además, al trabajar en bajas temperaturas, se elimina la contribución de las recombinaciones no radiativa del sistema en estudio, generando una alta eficiencia en el proceso de FL dando como resultado un crecimiento de la relación señal-ruido.<sup>14</sup>

En la Fig.5 se presenta un esquema del sistema experimental utilizado en esta Tesis para la adquisición de los espectros de FL. Se emplea un láser de He-Cd, Modelo IK5452RE de Kimmon Koha Co., que genera radiación con dos posibles longitudes de onda, 325 nm, y 442 nm, con potencias de 15 y 86 mW respectivamente. Con la línea UV de 325 nm para la excitación (energía de excitación  $\hbar\omega_{exc} = 3,185 eV$ ) el área iluminada sobre la muestra es de  $\sim 3 mm^2$ , esto implica una densidad de potencia de excitación de  $5 mW/mm^2$ ; por lo tanto, durante un experimento de FL de este Trabajo de Tesis la fluencia del láser fue de  $\sim 8,2 \cdot 10^{15} \text{ fotones}/mm^2$ .

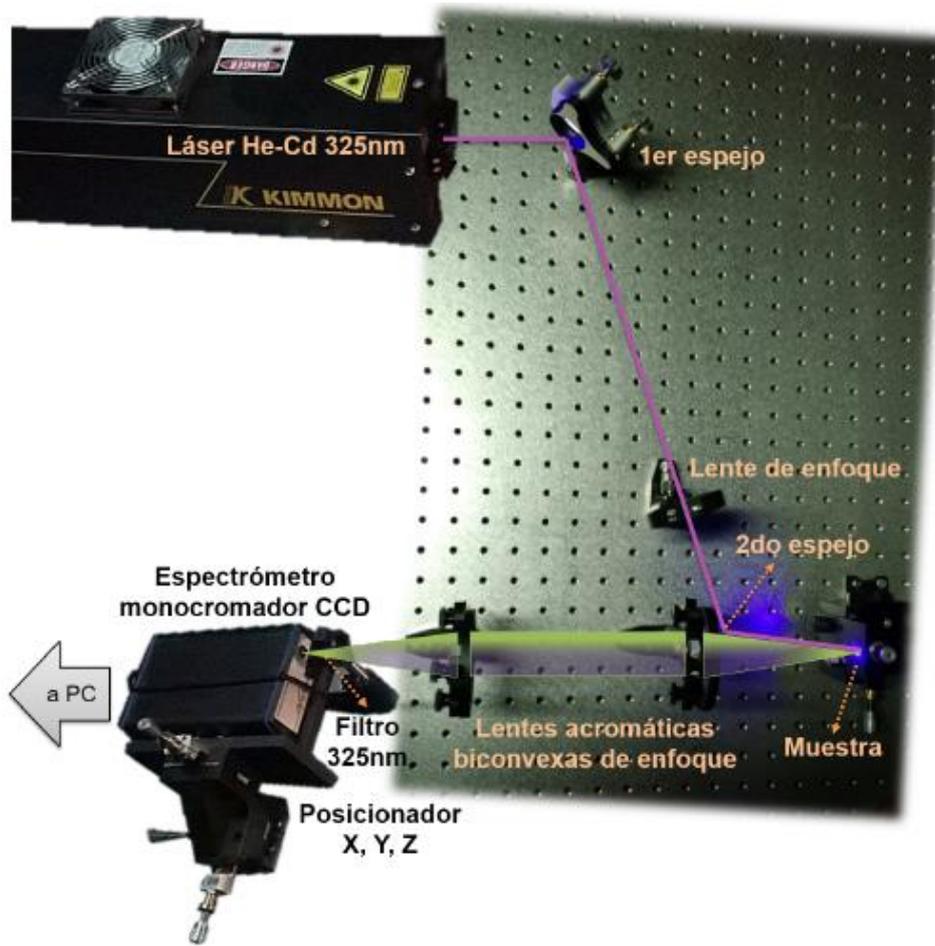


Fig. 5. Esquema del sistema experimental utilizado en esta Tesis para la medición de los espectros de FL.<sup>15</sup>

La concentración de excitones  $n_p$  puede estimarse usando la siguiente expresión:<sup>16</sup>

$$n_p = \frac{I_{exc}\tau}{\hbar\omega_{exc}d} \quad (2)$$

donde  $I_{exc}$  y  $\hbar\omega_{exc}$  son la potencia y energía de los fotones del haz láser incidente respectivamente,  $d$  denota el espesor de la muestra ( $\sim 60 \text{ nm}$  para los nanohilos) y  $\tau$  es el tiempo de vida media de los excitones, cuyo valor típico es de  $\sim 300 \text{ ps}$ .<sup>17</sup> De acuerdo con esta ecuación, la concentración de excitones al medir con una potencia de  $5 \text{ mW/mm}^2$  es de aproximadamente  $4,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , un valor bajo que permite asegurar que siempre se está trabajando fuera del régimen de emisión estimulada.<sup>18</sup>

Se empleó una geometría de retrodispersión para la detección de la luz emitida por la muestra usando dos lentes acromáticas biconvexas para concentrar la luz sobre la rendija de entrada de un espectrómetro monocromador alta resolución AvaSpec-ULS3648 StarLine, que posee una red de difracción y una cámara CCD (por su sigla en

inglés charge coupled device), que se encarga de recolectar en un arreglo lineal de píxeles los fotones dispersados por la red de difracción. Cada píxel está posicionado y calibrado para detectar una determinada ventana de longitudes de onda, produciendo una señal eléctrica proporcional a la energía lumínica incidente. Todo este sistema experimental se encuentra en el Laboratorio de Física del Sólido, FACET, Universidad Nacional de Tucumán. Todos los espectros de FL se obtuvieron a temperatura ambiente, a presión atmosférica, y en aire, lo cual se pudo hacer debido a que se obtiene una muy buena señal de FL de las muestras. Los espectros que se muestran en esta Tesis son siempre comparativos con respecto a alguna muestra que se considera referencia: se comparan intensidades y energías. Debido a esto no se consideró necesario realizar una corrección de los mismos mediante el uso de la función transferencia del sistema óptico experimental empleado en las mediciones.

#### **2.2.4. Espectroscopía Raman (ER)**

La espectroscopía Raman (ER) es una técnica que se basa en la dispersión inelástica de un haz electromagnético en un material, originada por la interacción de la radiación incidente con vibraciones moleculares o modos vibracionales de la red cristalina (fonones). Cuando luz de longitud de onda  $\lambda_0$  incide sobre una sustancia, si la dispersión elástica de Rayleigh generada (que conserva la energía del fotón incidente) es filtrada, radiación asociada a dispersión inelástica (de mucha menor intensidad), puede detectarse. El fotón que incide sobre la muestra puede absorber energía de los distintos modos vibracionales característicos del material (ganando energía) o, por el contrario, generar uno o más fonones (perdiendo energía). El primer caso recibe el nombre de dispersión Raman tipo anti-Stokes y el segundo se denomina de tipo Stokes.<sup>19</sup>

El corrimiento Raman para un modo particular ( $n$ ) se calcula como  $\Delta\omega_n = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_n}\right)$  y se reporta típicamente en unidades de  $cm^{-1}$ . El experimento de ER consiste en excitar una muestra con una energía determinada, y registrar la emisión a otras longitudes de onda utilizando un monocromador y un fotodetector. Para evitar que fenómenos como FL interfieran en la medición de señal Raman, debe escogerse una longitud de onda de excitación adecuada (por ejemplo, una en la cual el material no absorba significativamente).

El sistema general para experimentos de espectroscopía Raman consiste en una fuente de luz monocromática, generalmente un láser, equipamiento óptico para hacer

incidir el haz de luz en la muestra y recolectar la luz difractada, un espectrómetro para analizar la luz difractada y un detector para coleccionar la señal.

Se realizaron estudios de espectroscopía Raman a los SMHs y NHs en el Instituto de Química Física perteneciente al Instituto de Química del Noroeste Argentino (INQUINOA-CONICET-UNT), el cual cuenta con un Microscopio Raman Thermo Scientific DXR equipado con un detector CCD (Fig.6). Este instrumento nos permite focalizar el haz incidente y tomar el espectro Raman a temperatura ambiente en el rango 3.500 a 50  $cm^{-1}$  empleando un láser verde de estado sólido (532 nm) de 9 mW de potencia. Se obtiene una resolución de 1  $cm^{-1}$  con una densidad de 900 ranuras/mm. Se utiliza una ranura confocal de 50  $\mu m$  y se realizan 60 exposiciones de 2 s cada una para conseguir suficiente relación señal-ruido.



Fig. 6. Microscopio Raman Thermo Scientific DXR.

### 2.3. Referencias del Capítulo 2

1. Steiner, T. D. *Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications*. (Artech House, 2004).
2. Bogner, A., Jouneau, P. H., Thollet, G., Basset, D. & Gauthier, C. A history of scanning electron microscopy developments: Towards ‘wet-STEM’ imaging. *Micron* **38**, 390–401 (2007).
3. Goldstein, J. I. *et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. (springer, 2017).
4. Reimer, L. *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. vol. 36 (Springer, 2013).
5. Stokes, D. *Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM)*. (John Wiley & Sons, 2008).
6. Fultz, B. & Howe, J. M. *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. (Springer Science & Business Media, 2012).
7. Egerton, R. F. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM. *Reports Prog. Phys.* **72**, (2009).
8. Crewe, A. V, Wall, J. & Langmore, J. Visibility of single atoms. *Science* (80-. ). **168**, 1338–1340 (1970).

9. Ayache, J., Beaunier, L., Boumendil, J., Ehret, G. & Laub, D. *Sample preparation handbook for transmission electron microscopy: techniques*. vol. 2 (Springer Science & Business Media, 2010).
10. Waseda, Y., Matsubara, E. & Shinoda, K. *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*. (Springer Science & Business Media, 2011).
11. Stauss, H. E. Specular reflection of X-rays [5]. *Nature* vol. 114 88–89 at <https://doi.org/10.1038/114088a0> (1924).
12. Bragg, W. L. & A, P. R. S. L. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **89**, 248–277 (1913).
13. Perkowitz, S. *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*. (2012).
14. Skoog, D. A., Holler, F. J. & Crouch, S. R. *Principles of instrumental analysis*. (Cengage learning, 2017).
15. Tosi, M. E. Estudios de Superficies de Nanoestructuras Semiconductoras. (2019).
16. Klingshirn, C. ZnO: From basics towards applications. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **244**, 3027–3073 (2007).
17. Jin, B. J., Woo, H. S., Im, S., Bae, S. H. & Lee, S. Y. Relationship between photoluminescence and electrical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* **169**, 521–524 (2001).
18. Zu, P. *et al.* Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature. *Solid State Commun.* **103**, 459–463 (1997).
19. Smith, F. G., King, T. A. & Dawes, D. L. Optics and Photonics: An Introduction . *Am. J. Phys.* **69**, 236–237 (2001).



# CAPÍTULO 3

Síntesis de Óxido de Zinc (ZnO)  
y Óxido de ZnO recubierto con  
Óxido de Magnesio (ZnO-MgO)

## **Contenido**

### **Síntesis de estructuras óxido de zinc (ZnO) y óxido de zinc recubierto con óxido de magnesio (ZnO-MgO)**

#### **3.1. Introducción**

#### **3.2. Sustratos empleados como soporte**

#### **3.3. Preparación del sustrato**

#### **3.4. Síntesis**

##### **3.4.1. Síntesis sol-gel (SG)**

##### **3.4.2. Síntesis y deposición de nanopartículas de ZnO**

#### **3.5. Fundamentos de síntesis en Baño Químico (BQ)**

#### **3.6. Fundamentos de síntesis Hidrotermal (H)**

#### **3.7. Fundamentos de síntesis Hidrotermal asistida por Microondas (MW)**

#### **3.8. Reactivos y síntesis en medio acuoso**

##### **3.8.1. Síntesis en BQ de submicrohilos de ZnO**

##### **3.8.2. Síntesis H de submicrohilos de ZnO**

##### **3.8.3. Síntesis asistida por MW de nanohilos de ZnO**

#### **3.9. Fundamento de Depósito por Transporte de Vapor (VTD)**

##### **3.9.1. Síntesis de estructuras núcleo/corteza de ZnO recubierto con MgO (ZnO-MgO) mediante Depósito por Transporte de Vapor (VTD)**

#### **3.10. Referencias del Capítulo 3**

# Síntesis de Óxido de Zinc (ZnO) y Óxido de ZnO recubierto con Óxido de Magnesio (ZnO-MgO)

## 3.1. Introducción

Desde hace más de 20 años el empleo de estructuras de baja dimensionalidad ha despertado un gran interés para la creación de dispositivos innovadores que aprovechan su alta relación superficie-volumen. El rápido avance de la microelectrónica moderna ha llevado a que los nanohilos (NHs) y submicrohilos (SMHs) sean objeto de interés, convirtiéndose en un campo de investigación activo.<sup>1,2</sup> Gracias a sus numerosas aplicaciones y capacidad de integración en áreas extensas con morfologías controladas se han abierto nuevos horizontes para sistemas electrónicos y optoelectrónicos basados en estas estructuras, con potencial de fabricación a gran escala en el futuro.<sup>3</sup>

En este contexto, es crucial lograr un control preciso de las dimensiones y propiedades de los nanohilos y los submicrohilos para su aplicación efectiva en dispositivos. Esto implica la necesidad de un conocimiento previo de los fenómenos que ocurren en sistemas unidimensionales (1-D). Hasta el presente, se han abordado y resuelto varios problemas fundamentales, como los mecanismos de crecimiento y control de morfología y propiedades,<sup>4,5</sup> lo que proporciona una base sólida para futuras investigaciones en este campo.

En la actualidad, se emplean diversos métodos de fabricación para el crecimiento de nano y submicro estructuras de ZnO.<sup>6,7</sup>

Para el crecimiento de estas estructuras hay diversas técnicas empleadas, destacando las síntesis en fase gaseosa<sup>8</sup> y en soluciones químicas.<sup>9</sup> Al comparar ambas técnicas, los métodos basados en soluciones químicas permiten sintetizar nanoestructuras a bajo costos en sustratos de mayor área y, por lo tanto, son mejores para la producción a gran escala.

Los NHs y SMHs de ZnO se pueden crecer mediante un amplio número de técnicas de deposición química escalables en superficie, como la deposición de vapor químico orgánico,<sup>10,11</sup> electrodeposición,<sup>12</sup> deposición en baño químico,<sup>13</sup> hidrotérmal,<sup>14</sup> asistida por microondas,<sup>15</sup> entre otras.

Los objetivos de la implementación de los métodos de síntesis química son, básicamente, mejorar la pureza de los materiales de interés, minimizar los tiempos y temperaturas de síntesis, conseguir procedimientos que permitan gran reproducibilidad

de las características fisicoquímicas del producto, bajo costo en la producción de las muestras.

Este capítulo se centra en los métodos implementados para la obtención de las estructuras ZnO y ZnO/MgO. La importancia de las propiedades de estas estructuras depende fuertemente de los parámetros que se emplean en su fabricación y de la técnica que se usa para su obtención.

En este capítulo se detallan los reactivos y materiales empleados para fabricación de las diferentes estructuras de ZnO, que es el material base de esta tesis. Se hace una breve descripción del sustrato ensayado en las diferentes técnicas de síntesis.

Posteriormente, se describen los fundamentos de cada una de las técnicas de síntesis en vía húmeda que fueron aplicadas, seguido de las metodologías y condiciones de trabajo de cada una de las técnicas.

En una segunda parte se describen el fundamento de la síntesis empleada para la síntesis de MgO como cubierta (“*shell*”) para obtener las estructuras núcleo/corteza (“*core/shell*”) por transporte de vapor, seguido de las condiciones de trabajo empleadas para obtener ZnO/MgO.

### **3.2. Sustrato empleado como soporte**

Para el crecimiento de nanoestructuras unidimensionales de ZnO soportadas, se pueden emplear diversas técnicas de síntesis y sustratos, teniendo en cuenta varios factores como ser la temperatura, reactividad del sustrato con el medio de reacción y los reactivos. Dependiendo de cuál sea la aplicación deseada de las nano o microestructuras a obtener, se puede realizar la mejor selección tanto de la técnica de síntesis como del sustrato. Los sustratos empleados como soporte en nuestros estudios fueron obleas de: a) silicio cristalino dopado con boro tipo p (Wafer University) de 280  $\mu m$  de espesor, 3,5 cm de diámetro y con orientación <100>

### **3.3. Preparación del sustrato**

Los sustratos se prepararon a partir de las obleas antes mencionadas, las cuales tienen una presentación de mayor tamaño al que se podía trabajar, ya que los recipientes

en donde se realizaron las diferentes síntesis son de menor tamaño. Para adaptar los sustratos a nuestras necesidades, se dividieron las obleas en rectángulos más pequeños de  $15\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ , colocándolas con la cara pulida hacia arriba y apoyándolas sobre una superficie limpia. A continuación, con una punta de diamante se realizó un único corte ejerciendo presión, para evitar tener que repetir los cortes y rayarla, lo que generaría irregularidades sobre la misma. Se repitió el proceso las veces que fue necesario hasta obtener el número de piezas de sustrato requeridas para trabajar.

Una vez obtenidos los sustratos con el tamaño deseado, se prosiguió a la limpieza de estos. Primero se colocaron en un vaso de precipitado con metanol durante  $5\text{ minutos}$ , se extrajeron del recipiente y se escurrió el excedente de metanol con papel tissue apoyado en los bordes. A continuación, se sumergieron en acetona durante  $5\text{ minutos}$ , se sacaron y se escurrió el excedente de acetona, como en el paso anterior. Se emplearon dos solventes diferentes, metanol y acetona, para remover las impurezas de diferentes polaridades que puedan estar adheridas a la superficie. Posteriormente, se secaron los sustratos en estufa durante  $5\text{ minutos}$  a  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Finalmente, se dejaron enfriar a temperatura ambiente en un recipiente tapado. Este procedimiento está esquematizado en la Fig. 1.

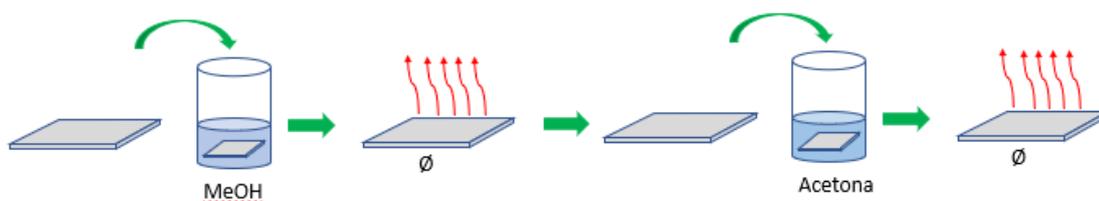


Fig.1. Esquema de limpieza de todos los sustratos empleados para las síntesis de esta tesis.

### 3.4. Síntesis

La obtención de nano y/o microestructuras de ZnO se puede lograr mediante diversos métodos de síntesis, pudiendo dividirse en dos grandes ramas: fase vapor y fase líquida.

Las técnicas en fase vapor tradicionalmente, han sido las más empleadas para el desarrollo de dispositivos de calidad electrónica y optoelectrónica, mientras que la síntesis en fase líquida se consideraba un método que proporcionaba materiales de no tan elevada calidad, pero más accesible económicamente. En las últimas décadas de

investigación los métodos de síntesis en fase líquida han demostrado que también pueden producir materiales de alta calidad y óptimos, siendo algunos métodos escalables a niveles industriales, donde es importante que el proceso sea económico, fácil de implementar y tenga alto rendimiento.

Existen numerosos métodos de síntesis en fase líquida que pueden emplearse para la síntesis de ZnO, entre los cuales se encuentran las técnicas sol-gel,<sup>16</sup> baño químico,<sup>17</sup> hidrotermal,<sup>18</sup> hidrotermal asistida por microondas,<sup>19</sup> deposición electroforética,<sup>20</sup> electroquímica,<sup>21</sup> entre otras.

Los métodos de síntesis desarrollados en esta tesis fueron: sol-gel, baño químico, hidrotermal y asistida por microondas, de los cuales se detallarán sus fundamentos en las siguientes secciones.

La obtención de las estructuras unidimensionales (1-D) estudiadas en este trabajo se realizaron en síntesis de dos pasos:

El primer paso, fue el denominado “semillado” obtenido con nanopartículas de ZnO sintetizadas con la técnica sol-gel sobre los diferentes sustratos.

En el segundo paso, se sintetizaron los nanohilos y/o submicrohilos empleando las técnicas de baño químico, hidrotermal y la síntesis asistida por microondas.

### **3.4.1. Síntesis Sol-Gel**

La Síntesis Sol-Gel es una vía de química húmeda para la síntesis de dispersiones coloidales de materiales inorgánicos y materiales híbridos orgánicos – inorgánicos, en especial óxidos e híbridos basados en óxidos.

A partir de las dispersiones coloidales se pueden preparar partículas de diversos tamaños y morfologías. Aunque la fabricación de diferentes formas de productos finales requiere algunas consideraciones específicas, los fundamentos y planteamientos generales de las síntesis de las dispersiones coloidales son los mismos.

El proceso sol-gel típico consiste en la hidrólisis y condensación de precursores. Los precursores pueden ser alcóxidos metálicos o sales inorgánicas y orgánicas. Pueden utilizarse disolventes orgánicos o acuosos para disolver los precursores, y a menudo se agregan catalizadores para favorecer las reacciones de hidrólisis y condensación.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son procesos de pasos múltiples, que ocurren secuencialmente y en paralelo. Cada reacción secuencial puede ser reversible. La

condensación da lugar a la formación de grupos de óxidos a nano escala. Estas agrupaciones a nano escalas, junto con su morfología, pueden adaptarse controlando las reacciones de hidrólisis y condensación, las cuales puede ser controladas por la temperatura de reacción, sabiendo que las altas temperaturas favorecen una reacción de hidrólisis rápida, dando lugar a una elevada sobresaturación, que a su vez favorece la formación de un gran número de núcleos pequeños,<sup>22</sup> siendo el tamaño y dispersión de las partículas regulado por el tiempo de envejecimiento.<sup>23</sup>

Entre las diversas aplicaciones que posee la química sol gel, una de ellas es la formación de capas delgadas de nanopartículas sobre un sustrato para el crecimiento de estructuras unidimensionales epitaxiales.<sup>24</sup> Para ello se encuentran disponibles docenas de métodos y la elección depende de diversos factores como ser la viscosidad de la solución, el espesor del recubrimiento deseado y la velocidad del recubrimiento. Uno de los más ampliamente utilizados y que empleamos en el desarrollo de esta tesis, es el recubrimiento por *dip-coating* (o inmersión).

En *dip-coating* un sustrato se sumerge en una solución y se retira a una velocidad constante. A medida que el sustrato se retira hacia arriba, se arrastra una capa de solución y una combinación de arrastre viscoso, gravedad, tensión superficial, fuerza inercial de la capa límite de fluido en la zona de deposición y los gradientes de tensión superficial, del balance de todas estas fuerzas dependen las características finales del film. El espesor de una película recubierta por inmersión suele estar en el rango de 5 – 500 nm.<sup>25</sup>

El método de *dip-coating* consta de las siguientes etapas: a) Inmersión, b) Preparación, c) Deposición y drenaje, d) Drenaje y e) Evaporación. Dependiendo de la solución precursora el paso e) puede acompañar los pasos c) y d).<sup>25</sup> Un esquema de los pasos involucrados en el método de *dip-coating* se muestra en la Fig.2.

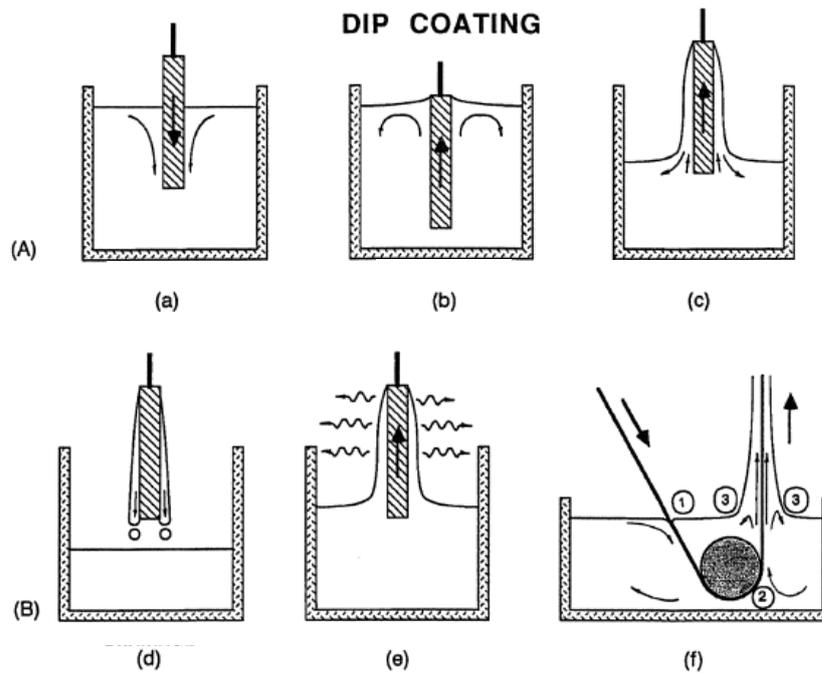


Fig.2. Etapas del proceso de revestimiento por inmersión.<sup>25</sup>

### 3.4.2. Síntesis y deposición de nanopartículas de ZnO: “semillado”

Como ya se dijo anteriormente, el crecimiento de las nano y/o microestructuras de ZnO se llevó a cabo mediante un método de química húmeda de dos pasos basado en una modificación propia de lo informado por Tam et al.<sup>26</sup> El primer paso, similar a una síntesis ya reportada,<sup>27</sup> consiste en lo que se conoce como el “semillado” de las partículas de ZnO que se depositan mediante *dip-coating* sobre los sustratos de Si a partir de una solución etanólica utilizando acetato de zinc dihidrato  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  (SigmaAldrich, 99,99%) y etanol ( $CH_3CH_2OH$ ) (Cicarelli, 99,5% ACS). Se preparó a una solución en etanol de 8 mM de acetato de zinc dihidratado a 70 °C con agitación durante 30 minutos en recipiente cerrado. La solución se colocó en un vaso de precipitado, se realizó una inmersión mediante *dip-coating*, seguida de calentamiento en estufa a 125 °C por 5 minutos. Esta secuencia se repitió 5 veces, siendo el último tiempo de calentamiento de 5 horas para asegurar la adhesión de las partículas a la superficie de la oblea. Posteriormente, se sacó la muestra de la estufa, se dejó enfriar a temperatura ambiente en un recipiente tapado. Un esquema del proceso se muestra en la Fig.3.

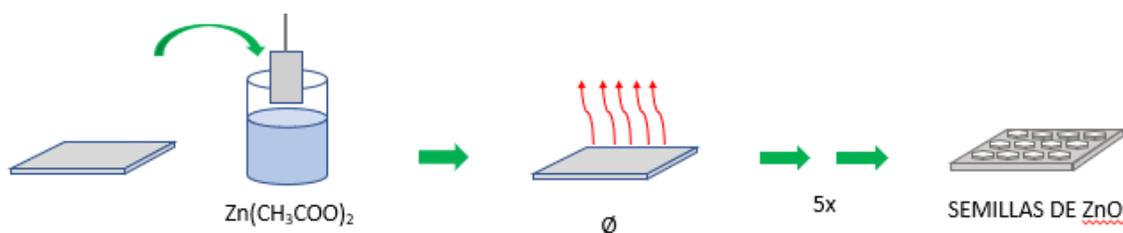


Fig.3. Distribución de semillas de ZnO presintetizadas en sustrato de silicio mediante *dip-coating*.

El sustrato con el semillado de nanopartículas de ZnO es el que se usa para la segunda etapa de síntesis, que es el crecimiento de las estructuras 1-D de ZnO.

Las estructuras 1-D de ZnO se pueden sintetizar en una variedad de sustratos mediante la distribución de semillas presintetizadas sobre el mismo.<sup>28</sup> Se ha encontrado que el semillado en el sustrato con cristales de ZnO reduce la barrera termodinámica al facilitar sitios de nucleación, mejorando de esta manera la relación de aspecto de las estructuras 1-D sintetizadas.<sup>29</sup> El semillado sobre el sustrato es, por lo tanto, un factor muy importante en el crecimiento de dichas nano o microestructuras 1-D de ZnO.

### 3.5. Fundamento de síntesis en Baño Químico (BQ)

El Depósito en Baño Químico (CBD, por sus siglas en inglés), es también conocido como crecimiento en solución, precipitación controlada o simplemente deposición química. Dicha reacción tiene lugar entre los precursores disueltos generalmente en solución acuosa a baja temperatura y depende de las condiciones de crecimiento, como ser, temperatura del baño, la velocidad de agitación, el pH, la concentración de la solución, etc.

El método de Depósito en Baño Químico (BQ) es un proceso relativamente económico, simple y muy conveniente para el crecimiento de nano y microestructuras sobre superficies extensas. Una gran variedad de sustratos pueden ser empleados en este tipo de método al ser un proceso a bajas temperaturas. La síntesis en BQ es un proceso lento que facilita una mejor orientación de los cristalitos mejorando la estructura de grano. Dependiendo de las condiciones de depósito, el crecimiento puede tener lugar por condensación iónica de los materiales sobre los sustratos o por adsorción de partículas coloidales de la solución sobre el sustrato.<sup>9</sup>

Cuando se realiza dicha síntesis sobre un sustrato pre-tratado mediante un semillado el crecimiento tiene lugar por adsorción de partículas coloidales de la solución

sobre las semillas en el sustrato. Para el crecimiento de NHs y SMHs mediante deposición en BQ se emplean sustratos previamente sembrados con nanopartículas de ZnO, con el fin de obtener estructuras unidimensionales mejor alineadas y con menor densidad de defectos profundos.<sup>30,31</sup>

El proceso de nucleación en un sustrato con semillas del mismo material que se encuentra en la solución puede ser tanto homogéneo como heterogéneo, dependiendo de las condiciones específicas del sistema y los materiales involucrados.

En nuestro sistema, la nucleación heterogénea ocurre cuando la formación de los nuevos cristales se inicia en la presencia de núcleos preexistentes en el sustrato, como semillas del mismo material que se encuentran en la solución. Estas semillas actúan como sitios de nucleación, lo que facilita el proceso de formación de nuevos cristales sobre ellas. La nucleación heterogénea es generalmente más fácil de controlar y puede ocurrir a condiciones menos estrictas en comparación con la nucleación homogénea, ya que las semillas en el sustrato proporcionan puntos de inicio para la formación de los nuevos cristales.

En la formación de los NHs o SMHs de ZnO, el tamaño está determinado por las condiciones experimentales, prevaleciendo el tiempo de su formación. También la temperatura,<sup>17</sup> el pH,<sup>32</sup> y la concentración de los reactivos<sup>33</sup> son variables que afectan el tamaño de las estructuras. Para cualquier precipitado hay un número mínimo de iones o moléculas requeridas para producir una segunda fase estable en contacto con la solución. La velocidad a la cual el núcleo se forma depende del grado de sobresaturación.

El proceso de síntesis por CBD implica la inmersión del sustrato en una solución que contiene los precursores para la formación del material deseado. La elección de los precursores químicos y las condiciones del baño químico, son cuidadosamente controladas para lograr la síntesis del material deseado con las características deseadas.

Durante la deposición química, los iones o compuestos en la solución reaccionan con el sustrato sólido, ya sea mediante una reacción de oxidación-reducción, una reacción de precipitación o una reacción de intercambio iónico, entre otros tipos de reacciones químicas. Esto da lugar a la formación de un nuevo material o recubrimiento en la superficie del sustrato. La velocidad y el mecanismo de la reacción dependerán de la composición de la solución, las condiciones del baño químico y las características del sustrato.

La síntesis por CBD es ampliamente utilizada en la fabricación de materiales y recubrimientos con aplicaciones en la electrónica, la óptica, la energía, la biotecnología y

otros campos. Permite la obtención de materiales con control preciso de la composición química, la morfología, el espesor y otras propiedades, lo que la convierte en una técnica versátil y eficaz para la producción de materiales avanzados con propiedades específicas.

El método BQ actualmente está atrayendo considerable atención ya que no requiere instrumentación sofisticada como el sistema de vacío y otros equipos caros. Se necesitan equipos simples como placa caliente con agitador magnético. Los productos químicos iniciales están comúnmente disponibles y son de bajo costo económico.

Con el método BQ, se puede recubrir una gran cantidad de sustratos en un solo paso con un diseño de plantilla adecuado. Además, cualquier superficie insoluble a la que la solución tenga acceso libre será un sustrato adecuado para la deposición.

### **3.6. Fundamentos de síntesis Hidrotermal (H)**

La síntesis hidrotermal es un método que tiene origen en la geología. El primero en otorgar el nombre hidrotermal fue el geólogo británico, Sir Roderick Murchison (1792-1871), para describir la acción del agua a temperatura y presión elevadas para provocar cambios en la corteza terrestre y conducir a la formación de varias rocas y minerales. La naturaleza proporciona un excelente ejemplo de condiciones hidrotermales, es decir, un medio acuoso por encima de 100 °C y 1 *bar* de presión.

A través de simulaciones en el laboratorio los geólogos y mineralogistas llevaron a cabo los primeros trabajos sobre la técnica hidrotermal en el siglo XIX para comprender el origen de las rocas y minerales simulando las condiciones naturales existentes bajo la corteza terrestre. De esta manera se determinaron las condiciones necesarias para la formación de minerales, lo que contribuyó al conocimiento de los procesos geológicos.

La tecnología hidrotérmica del siglo XXI dio un giro, y en el último tiempo, está más inclinada hacia la nanotecnología debido a sus ventajas en la obtención de nanocristales homogéneos, monodispersos y de alta calidad con un tamaño y forma controlados. Además de las condiciones de presión y temperatura más bajas de la síntesis, los aparatos requeridos son simples, los experimentos son de corta duración, a lo que se le suma un menor costo de producción.<sup>34</sup>

Casi todos los grupos de nanocristales avanzados han logrado sintetizarse por técnica hidrotérmica, como metales,<sup>35</sup> óxidos metálicos y semiconductores,<sup>36</sup> incluidos los compuestos II-VI<sup>37</sup> y III-V,<sup>38</sup> silicatos,<sup>39</sup> sulfuros,<sup>40</sup> hidróxidos,<sup>41</sup> tungstatos,<sup>42</sup> titanatos,<sup>43</sup> zeolitas,<sup>44</sup> etc.

La síntesis hidrotermal generalmente se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $1\text{ bar}$  de presión. El incremento de la temperatura le permite al agua actuar como una hidrólisis reactiva. Esto también permite la aceleración de la cinética de varias reacciones como la transformación de sólidos en suspensión. Estas condiciones favorecen la formación de estructuras metaestables y más complejas que en las condiciones normales.

La clave de la síntesis hidrotérmica es que se lleva a cabo en un ambiente cerrado, lo que permite mantener el agua en estado líquido a temperaturas superiores a su punto de ebullición, lo que a su vez puede tener un efecto significativo en las propiedades del material sintetizado.

Es importante tener en cuenta que las condiciones hidrotérmicas pueden variar dependiendo del sistema de reacción y del material que se esté sintetizando. En algunos casos, pueden requerirse temperaturas y presiones más altas para lograr la síntesis deseada.

En condiciones hidrotermales, los reactivos que de otro modo serían difíciles de disolver, se disuelven en forma de complejos, en cuya formación puede participar el agua misma. Por lo tanto, se pueden obtener las condiciones de las reacciones de transporte químico, de las cuales las síntesis hidrotermales pueden considerarse un caso especial.

Además, cuando se realiza una reacción en un sistema cerrado se puede calentar la mezcla de reacción a una temperatura superior al punto de ebullición del disolvente y de los reactivos, lo cual incrementará la velocidad de reacción (por cada incremento de temperatura de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  se doblará la velocidad de reacción). La presión reduce el volumen de reacción, incrementando así la concentración y la frecuencia de colisiones entre reactivos y, por lo tanto, acelerando la reacción.

En general, las reacciones activadas por presión suelen ser más limpias que las activadas, por ejemplo, con microondas. La aplicación de microondas puede producir sobrecalentamientos locales que aceleran reacciones de descomposición, conduciendo así a la formación de subproductos de reacción y a rendimientos inferiores de los productos deseados.

El principal objetivo de la aplicación de presión a las reacciones químicas es mejorar su velocidad y aumentar los rendimientos de obtención de los productos de reacción.

Un ejemplo de los recipientes típicos que se usan en la síntesis hidrotermal se puede observar en la Fig.4.



Fig.4. Sistema hidrotermal empleado para la síntesis. El recipiente donde se realiza la síntesis permanece cerrado durante la síntesis y a lo largo del proceso de enfriamiento. (Figura obtenida de internet <https://www.amazon.com/-/es/autoclave-hidrot%C3%A9rmica-digesti%C3%B3n-recipiente-laboratorio/dp/B07KKBS9X6>).

### 3.7. Fundamentos de síntesis Hidrotermal asistida por Microondas (MW)

La síntesis por microondas crea posibilidades completamente nuevas para realizar transformaciones químicas. Debido a que las microondas pueden transferir energía directamente a las especies reactivas, lo que se denomina “calentamiento molecular”, pueden promover transformaciones que actualmente no son posibles con el calentamiento convencional. Permite aplicarse efectivamente a cualquier esquema de reacción, mejorando los rendimientos y produciendo reacciones químicas más limpias.<sup>45-47</sup>

Un microondas es una forma de energía electromagnética que cae en el extremo de frecuencia más baja del espectro electromagnético, y se define en el rango de frecuencia de 300 a aproximadamente 300.000 MHz (megahercios). Dentro de esta región de energía electromagnética, solo se ve afectada la rotación molecular, no la estructura molecular.

Las microondas se acoplan directamente con las moléculas que están presentes en la mezcla de reacción, lo que conduce a un rápido aumento de la temperatura.

Debido a que el proceso no depende de la conductividad térmica de los materiales del recipiente, el resultado es un sobrecalentamiento localizado instantáneo de cualquiera de las sustancias que se encuentre presente y reaccione a la rotación dipolar o la conducción iónica, los dos mecanismos fundamentales para transferir energía de

microondas a las sustancias que se calientan. Cuando se apaga la energía microondas, el calor latente es todo lo que queda.

La rotación dipolar es una interacción en la que las moléculas polares intentan alinearse con el campo eléctrico del microondas que cambia rápidamente. El movimiento de rotación de la molécula cuando intenta orientarse con el campo da como resultado la transferencia de energía. La capacidad de acoplamiento de este mecanismo está relacionada con la polaridad de las moléculas y su capacidad de alinearse con el campo eléctrico.

Hay una serie de factores que determinarán en última instancia la eficiencia del acoplamiento de rotación dipolar, sin embargo, cualquier especie polar (solvente y/o sustrato) que esté presente se encontrará con este mecanismo de transferencia de energía.

La segunda forma de transferir energía es la conducción iónica, que resulta si hay especies libres o iónicas presentes en la sustancia que se calienta. El campo eléctrico genera movimiento iónico cuando las moléculas intentan orientarse hacia el campo que cambia rápidamente. Esto provoca el sobrecalentamiento instantáneo que se mencionó anteriormente. La temperatura de la sustancia también afecta la conducción iónica: a medida que aumenta la temperatura, la transferencia de energía se vuelve más eficiente.<sup>47</sup>

La irradiación de microondas no afecta la energía de activación, pero proporciona el impulso para superar esta barrera y completar la reacción más rápidamente que los métodos de calentamiento convencionales.

Debido a su alta eficiencia en el empleo de la energía, la irradiación con microondas ofrece un método de calentamiento limpio, barato y conveniente que, a menudo, resulta en un mayor rendimiento y un menor tiempo de reacción.<sup>48</sup> Fundamentalmente, las microondas calientan las especies reaccionantes de forma diferente a los medios convencionales.

Como se sabe que muchos materiales inorgánicos se acoplan fuertemente a las microondas a temperaturas normales<sup>49</sup> dicha interacción de los materiales con las microondas conduce a lo que generalmente se describe como calentamiento dieléctrico<sup>50</sup> y por lo cual se ha investigado la síntesis de diversos materiales a través del calentamiento con irradiación de microondas.<sup>51,52</sup>

Desde la década de los '90 cuando Komarneni y su grupo sintetizaron variedad de polvos de óxidos se ha producido un gran avance en el desarrollo de la técnica combinada de síntesis hidrotermal con microondas,<sup>53</sup> por lo que se lo considera uno de los pioneros en la aplicación de la técnica con aplicación a la síntesis de compuestos inorgánicos

nanoestructurados. Una foto del equipo marca Biotage Initiator Plus utilizado para la síntesis hidrotermal asistida con MW se muestra en la Fig.5.



Fig.5. Equipo marca Biotage Initiator Plus empleado para la síntesis hidrotermal asistida con microondas de nanoestructuras de ZnO.

### 3.8. Reactivos y síntesis químicas en medio acuoso

Los sustratos sobre los cuales se depositaron las semillas de ZnO por medio de *dip-coating* fueron las plantillas sobre las cuales se hizo el crecimiento de las estructuras 1-D de ZnO, mediante las tres técnicas anteriormente detalladas (BQ, H y MW).

Los reactivos empleados para este segundo paso de la síntesis fueron nitrato de zinc hexahidratado [ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ], hexametilentetramina (HMTA) y agua destilada. Se prepararon las soluciones de [ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ] y HMTA ambas con agua destilada y de concentración 0,5 M. En las tres técnicas de síntesis empleadas se mezclaron de manera equimolar.

Mediante las síntesis en BQ e H se obtienen SMHs de ZnO, mientras que con el método de MW se logran conseguir NHs de ZnO.

#### 3.8.1. Síntesis en Baño Químico de submicrohilos de ZnO

Para la obtención de SMHs de ZnO mediante la síntesis en BQ se empleó un recipiente de vidrio como contenedor. Se mezclaron durante 5 minutos con agitador magnético y en recipiente cerrado, las soluciones de los precursores para homogeneizar los reactivos, previo a la introducción del sustrato con el semillado. El sustrato se coloca

inclinado con la cara donde se encuentran las semillas hacia abajo, apoyando un extremo del sustrato en la mitad de la base y el otro extremo en la pared del vaso de precipitación. Se calienta a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante *4 horas* en una platina calefactora, luego se deja reposar *1 hora* sin calentamiento. Se retira el sustrato con los SMHs de ZnO ya sintetizados y se lava 3 veces con agua destilada para eliminar el excedente de solución que se pueda encontrar en la superficie. Para eliminar el  $\text{H}_2\text{O}$  excedente que pueda quedar adsorbida en la superficie de las submicroestructuras sintetizadas se seca la muestra en estufa a  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante una hora. Posteriormente se deja enfriar y se guarda en un recipiente cerrado. Se puede observar un esquema de los pasos involucrados en la síntesis en BQ en la Fig.6.

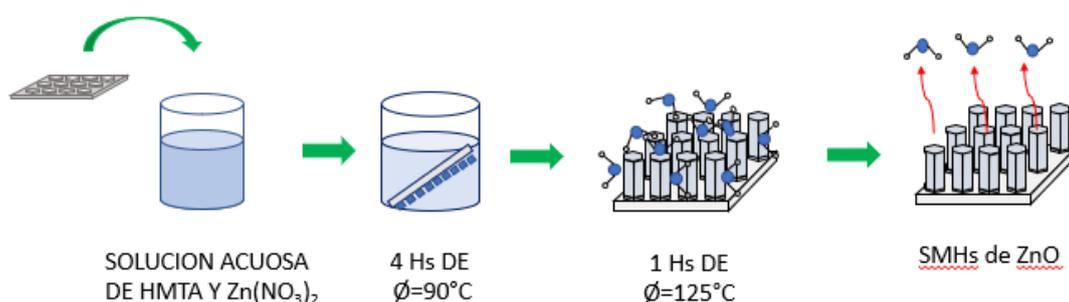


Fig.6. Esquema de las etapas del proceso de síntesis en baño químico para la obtención de SMHs de ZnO.

### 3.8.2. Síntesis Hidrotermal de submicrohilos de ZnO

Se usó un recipiente de teflón como contenedor, se procedió de la misma manera que en la síntesis BQ informada previamente. Previo al inicio del calentamiento, se colocó el recipiente dentro de un recipiente de acero inoxidable para constituir un sistema cerrado. Luego del armado el sistema, se colocó en la estufa y se procedió al calentamiento durante *4 horas* a  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Completado el tiempo, se retiró de la estufa y se dejó reposar durante una hora manteniendo el sistema cerrado. Luego se abrió el sistema, se retiró el sustrato con los SMHs de ZnO sintetizados, se lavó con agua destilada 3 veces para eliminar los excedentes de la superficie. Se secó y almacenó la muestra una vez lavada y escurrida, de la misma manera que en la síntesis mediante BQ. Un esquema de los pasos involucrados en la síntesis hidrotermal se muestra en la Fig.7.

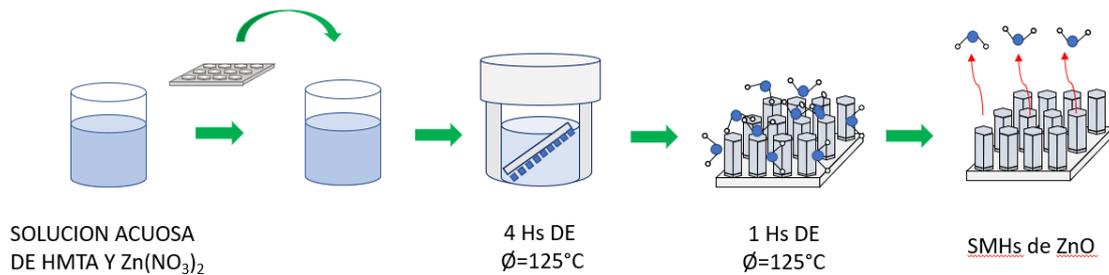


Fig.7. Esquema de las etapas del proceso de síntesis hidrotérmica para la obtención de SMHs de ZnO.

### 3.8.3. Síntesis asistida por Microondas de nanohilos de ZnO

Para la síntesis asistida por MW se empleó un recipiente de vidrio como contenedor. Se mezclaron las soluciones precursoras y se agitó durante 5 *minutos*, empleando agitador magnético en recipiente tapado, finalizada la agitación se introdujo el sustrato (con las mismas precauciones de colocación de sustrato antes mencionadas), se cerró el sistema con un septum de goma y aluminio. Se colocó el sistema dentro de la cavidad del equipo donde se irradia con las ondas electromagnéticas en la frecuencia de microondas. El sistema se programó para trabajar con temperatura de  $125^\circ C$  durante 15 *minutos*. Una vez cumplidos los minutos de trabajo, se abrió el sistema y se retiró el sustrato con los NHs de ZnO sintetizados y se lavó 3 veces con agua destilada para retirar los excesos de solución que pudieran quedar en la superficie. Se secó y se almacenó la muestra de igual modo que en las dos síntesis anteriores. Las etapas del proceso de síntesis asistida por microondas se muestran en el esquema de la Fig.8.

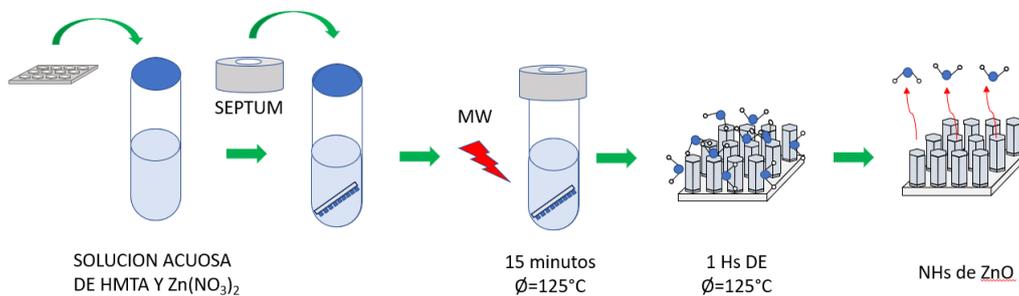


Fig.8. Esquema del proceso de síntesis asistida por microondas para la obtención de NHs de ZnO.

### 3.9. Fundamento de Depósito por Transporte de Vapor (VTD)

Es conocido que en las nano y submicroestructuras de semiconductores los efectos superficiales tienen un papel preponderante en las propiedades ópticas de tales estructuras. Por estas razones, muchas investigaciones han buscado comprender y direccionar dichos efectos. En los últimos años, se desarrollaron diferentes métodos de modificación superficial, una de ellas es la obtención de heteroestructuras núcleo-corteza, donde el núcleo, en nuestro sistema, es el ZnO y la corteza es una capa de óxido de magnesio (MgO). La elección del MgO no fue fortuita, ya que se ha demostrado que dichas heteroestructuras son una manera de solucionar las dificultades que presenta el ZnO en su superficie, por la que requiere un buen control de sus defectos superficiales, ya que estos son los inhiben la recombinación excitónica y favorecen las transiciones no radiativas o transiciones radiativas mediante los estados profundos produciendo luminiscencia en el visible.<sup>54,55</sup> La diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia del MgO es de 7,8 eV, por lo tanto, puede confinar las cargas excitadas de las bandas respectivas del ZnO.

Para crecer las capas de MgO sobre las estructuras de 1-D de ZnO se empleó el mecanismo de deposición por transporte de vapor (VTD, sus siglas en inglés), técnica ampliamente estudiada y aplicada en nuestro Grupo de Investigación NanoProject (<https://www.facet.unt.edu.ar/nanoproject/>) del INFINOA (UNT-CONICET).

La técnica de Deposición por Transporte de Vapor (VTD) consiste en generar los vapores de los elementos a partir de los cuales se quiere generar las estructuras, una vez generados, se transporta por el gas inerte o formador, mediante dos tipos de mecanismos: difusión y advección.<sup>56</sup> De manera somera, y basados en la conjetura de un flujo laminar el mecanismo de difusión dominará a elevadas presiones de trabajo dentro del tubo donde ocurre la síntesis y si se trabaja a presiones bajas, el mecanismo que predominará será el mecanismo de advección.

Cuando se presentan presiones intermedias, el transporte puede competir por ambos mecanismos. Una forma de comprobar experimentalmente la importancia de la difusión es buscar el crecimiento en sustratos colocados aguas arriba del crisol fuente.<sup>56</sup> El mecanismo de transporte determinará las distribuciones de velocidad y presión de los precursores a lo largo del eje del tubo del reactor, por lo que debe tenerse en cuenta al estudiar los mecanismos de crecimiento. Cuando la advección es dominante, la velocidad media de los vapores está determinada por el caudal de gas de transporte y la velocidad de bombeo. En estas condiciones, la presión del precursor X ( $P_X$ ) será máxima a cierta distancia de la fuente de X y luego disminuirá hasta cero a distancias mayores.<sup>56</sup> La

distancia a la que la  $P_x$  es máxima aumenta con el incremento del caudal de gas de transporte. Otros parámetros que pueden influir localmente en la concentración del precursor de crecimiento y en la distribución de la velocidad en la región de crecimiento son el diámetro del tubo del reactor, la forma del soporte del sustrato y su posición a lo largo de la sección transversal del tubo.<sup>57,58</sup>

El método de deposición VTD ofrece una serie de ventajas sobre los métodos químicos húmedos:

- El proceso de crecimiento ocurre a temperatura por debajo del punto de fusión.
- No requieren catalizador o capas de semillas ya que las nanoestructuras se pueden crecer directamente desde el sustrato.
- En algunos casos, el depósito de películas se produce a presión atmosférica sin necesidad de bombas de vacío, lo cual es deseable para la deposición de grandes áreas.
- No implican el contacto de la superficie de crecimiento con la fase líquida/sólida.
- Los parámetros de crecimiento, como la temperatura del sustrato, el tiempo de reacción, el gas portador y el caudal de gas, se pueden ajustar fácilmente para controlar la morfología y el tamaño de las nano o microestructuras.
- El consumo de productos químicos en el método de transporte en fase de vapor es mínimo en comparación con los métodos químicos húmedos.<sup>59</sup>

### **3.9.1. Síntesis de estructuras núcleo/corteza de ZnO recubierto con MgO (ZnO-MgO) mediante VTD**

La síntesis de la capa conformal del MgO sobre los submicrohilos de ZnO se realizó basada en estudios previos realizados en nuestro grupo de investigación.<sup>56,60,61</sup> El recubrimiento se obtuvo por deposición por transporte de vapor. El Mg fue provisto a partir de virutas de magnesio de alta pureza (1 gramo), las cuales se colocaron en un crisol de alúmina dentro de un horno tubular ubicado en el centro del tubo de cuarzo ( $X_c$ ), con una rampa de temperatura de  $675\text{ }^\circ\text{C} / 30\text{ min}$ . Una vez alcanzado los  $700\text{ }^\circ\text{C}$  se mantiene dicha temperatura durante  $30\text{ minutos}$  y luego se deja enfriar a una velocidad

de  $675\text{ }^{\circ}\text{C}$  /  $30\text{ min}$ . La atmósfera de crecimiento estuvo constituida por  $\text{Ar}$  y  $\text{O}_2$  con caudales de  $125\text{ sccm}$  y  $8\text{ sccm}$  ( $\text{sccm}$ : centímetro cúbico estándar por minuto), respectivamente. Las muestras de submicrohilos de  $\text{ZnO}$  (sintetizadas de manera hidrotérmica) que se recubrieron con  $\text{MgO}$ , se colocaron aguas abajo, es decir en el sentido de desplazamiento de los gases, a dos distancias diferentes ( $X_s$ )  $12$  y  $14\text{ cm}$ , respecto al centro del horno. Los espesores de los recubrimientos dependen de la distancia a la cual se coloca la muestra. Los recubrimientos a diferentes distancias  $X_s$  se realizaron por separado respetando siempre las mismas condiciones de deposición.

Un esquema de la deposición conformal de  $\text{MgO}$  sobre estructuras de  $\text{ZnO}$  mediante la técnica de transporte de vapor se muestra en la Fig.9.

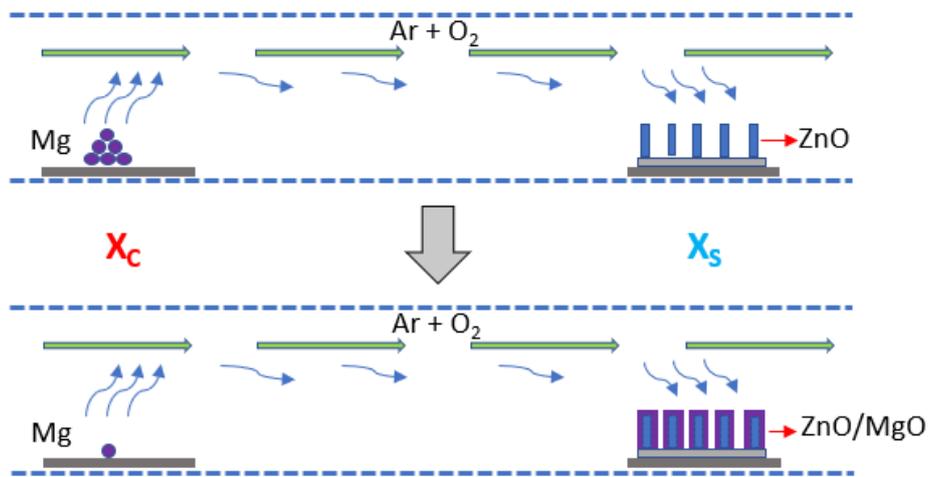


Fig.9. Esquema de la deposición conformal de  $\text{MgO}$  sobre estructuras de  $\text{ZnO}$  mediante la técnica VTD en un horno tubular en atmósfera de  $\text{Ar}$  y  $\text{O}_2$ .

### 3.10. Referencias del Capítulo 3

1. Alharbi, A. G. & Shafi, N. Design, fabrication and characterization of circular ZnO TFT for UV detection applications. *Microelectronics J.* **131**, 105648 (2023).
2. Ilickas, M. *et al.* ZnO UV sensor photoresponse enhancement by coating method optimization. *J. Photochem. Photobiol.* **14**, 100171 (2023).
3. Gupta, R., Chauhan, V., Gupta, D., Goel, S. & Kumar, R. Scaffold assisted synthesized metallic and semiconductor nanowires for electrochemical biosensing applications. in *Multifaceted Bio-Sensing Technology* 217–238 (Elsevier, 2023).
4. Devan, R. S., Patil, R. A., Lin, J. & Ma, Y. One-dimensional metal-oxide nanostructures: recent developments in synthesis, characterization, and applications. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 3326–3370 (2012).
5. Willander, M. *et al.* Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers. *Nanotechnology* **20**, 332001 (2009).
6. Djurišić, A. B., Chen, X., Leung, Y. H. & Ng, A. M. C. ZnO nanostructures: growth, properties and applications. *J. Mater. Chem.* **22**, 6526–6535 (2012).
7. Klingshirn, C. *et al.* 65 years of ZnO research—old and very recent results. *Phys. status solidi* **247**, 1424–1447 (2010).
8. Wang, Z. L. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **64**, 33–71 (2009).
9. Mane, R. S. & Lokhande, C. D. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. *Mater. Chem. Phys.* **65**, 1–31 (2000).
10. Wu, J. & Liu, S. Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition. *Adv. Mater.* **14**, 215–218 (2002).
11. Park, W. Il, Kim, D. H., Jung, S.-W. & Yi, G.-C. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4232–4234 (2002).
12. Skompska, M. & Zarębska, K. Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on transparent conducting substrates—a review. *Electrochim. Acta* **127**, 467–488 (2014).
13. Vayssieres, L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous

- solutions. *Adv. Mater.* **15**, 464–466 (2003).
14. Cheng, B. & Samulski, E. T. Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios. *Chem. Commun.* **4**, 986–987 (2004).
  15. Mirzaei, A. & Neri, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. *Sensors Actuators, B Chem.* **237**, 749–775 (2016).
  16. Mahdavi, R. & Talesh, S. S. A. Sol-gel synthesis, structural and enhanced photocatalytic performance of Al doped ZnO nanoparticles. *Adv. Powder Technol.* **28**, 1418–1425 (2017).
  17. Abdulrahman, A. F., Ahmed, S. M., Hamad, S. M. & Barzinjy, A. A. Effect of Growth Temperature on Morphological, Structural, and Optical Properties of ZnO Nanorods Using Modified Chemical Bath Deposition Method. *J. Electron. Mater.* **50**, 1482–1495 (2021).
  18. Nicholas, N. J., Franks, G. V. & Ducker, W. A. The mechanism for hydrothermal growth of zinc oxide. *CrystEngComm* **14**, 1232–1240 (2012).
  19. Shaporev, A. S., Ivanov, V. K., Baranchikov, A. E. & Tret'yakov, Y. D. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of ZnO. *Inorg. Mater.* **43**, 35–39 (2007).
  20. Real, S., Espíndola, O., Zelaya, M. P., Marin, O., Comedi, D. & Tirado, M. Single-step ZnO nanorod bunches formation on p-type Si-conductive substrates by electrophoretic deposition. *Surfaces and Interfaces* **23**, 100930 (2021).
  21. Pan, Y. W., Ren, S. T., Qu, S. L. & Wang, Q. Physical model for the exotic ultraviolet photo-conductivity of ZnO nanowire films. *Chinese Phys. B* **22**, (2013).
  22. Matijević, E. Monodispersed Metal (Hydrous) Oxides-A Fascinating Field of Colloid Science. *Acc. Chem. Res.* **14**, 22–29 (1981).
  23. Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing-C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer.pdf.
  24. Giri, P. K., Dhara, S. & Chakraborty, R. Effect of ZnO seed layer on the catalytic growth of vertically aligned ZnO nanorod arrays. *Mater. Chem. Phys.* **122**, 18–22 (2010).
  25. Brinker, C. J., Clark, D. E. & Ulrich, D. R. *Better ceramics through chemistry III; Proceedings of the Symposium, Reno, NV, Apr. 5-9, 1988.* (1988).
  26. Tam, K. H. *et al.* Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method.

- J. Phys. Chem. B* **110**, 20865–20871 (2006).
27. Bahramian, R., Moshaii, A. & Eshghi, H. Effect of seeding modification of substrate on the growth and UV detection properties of ZnO nanowires. *Mater. Lett.* **179**, 222–225 (2016).
  28. Baruah, S., Thanachayanont, C. & Dutta, J. Growth of ZnO nanowires on nonwoven polyethylene fibers. *Sci. Technol. Adv. Mater.* (2008).
  29. Vayssieres, L., Keis, K., Lindquist, S. E. & Hagfeldt, A. Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO. *J. Phys. Chem. B* **105**, 3350–3352 (2001).
  30. Yang, L. L., Zhao, Q. X. & Willander, M. Size-controlled growth of well-aligned ZnO nanorod arrays with two-step chemical bath deposition method. *J. Alloys Compd.* **469**, 623–629 (2009).
  31. Guillemin, S. *et al.* Critical nucleation effects on the structural relationship between ZnO seed layer and nanowires. *J. Phys. Chem. C* **116**, 25106–25111 (2012).
  32. Gawali, S. A. *et al.* Synthesis of zinc oxide nanorods from chemical bath deposition at different pH solutions and impact on their surface properties. *J. Alloys Compd.* **704**, 788–794 (2017).
  33. Abdulrahman, A. F., Ahmed, S. M., Ahmed, N. M. & Almessiere, M. A. Enhancement of ZnO Nanorods Properties Using Modified Chemical Bath Deposition Method: Effect of Precursor Concentration. *Crystals* **10**, 386 (2020).
  34. Byrappa, K., Keerthiraj, N. & Byrappa, S. M. *Hydrothermal Growth of Crystals- Design and Processing. Handbook of Crystal Growth: Bulk Crystal Growth: Second Edition* vol. 2 (Elsevier B.V., 2015).
  35. Kim, M. *et al.* Hydrothermal synthesis of metal nanoparticles using glycerol as a reducing agent. *J. Supercrit. Fluids* **90**, 53–59 (2014).
  36. Adschiri, T., Hakuta, Y. & Arai, K. Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 4901–4907 (2000).
  37. Peng, Q., Dong, Y., Deng, Z., Sun, X. & Li, Y. Low-Temperature elemental-direct-reaction route to II–VI semiconductor nanocrystalline ZnSe and CdSe. *Inorg. Chem.* **40**, 3840–3841 (2001).
  38. Li, Y.-D. *et al.* Solvothermal Co-reduction Route to the Nanocrystalline III–V Semiconductor InAs. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7869–7870 (1997).
  39. MadhusudanaReddy, K. Synthesis of mesoporous vanadium silicate molecular

- sieves. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1059–1060 (1994).
40. Murray, Cb., Norris, D. J. & Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706–8715 (1993).
  41. Ding, Y. *et al.* Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powders: Control over size, shape, and structure via hydrothermal synthesis. *Chem. Mater.* **13**, 435–440 (2001).
  42. Dai, X.-J., Luo, Y.-S., Zhang, W.-D. & Fu, S.-Y. Facile hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of bismuth tungstate hierarchical hollow spheres with an ultrahigh surface area. *Dalt. Trans.* **39**, 3426–3432 (2010).
  43. Eckert Jr., J. O., Hung-Houston, C. C., Gersten, B. L., Lencka, M. M. & Riman, R. E. Kinetic and Mechanism of Hydrothermal of Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society* vol. 79 2929–2939 at (1996).
  44. Chen, H. *et al.* Hydrothermal synthesis of zeolites with three-dimensionally ordered mesoporous-imprinted structure. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 12390–12393 (2011).
  45. Rabenau, A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **24**, 1026–1040 (1985).
  46. Rao, K. J. & Ramesh, P. D. Use of microwaves for the synthesis and processing of materials. *Bull. Mater. Sci.* **18**, 447–465 (1995).
  47. Serpone, N. *Microwaves in Organic Synthesis Magnetic Nanoparticles Chirality at the Nanoscale Optical Properties of Nanoparticle Systems Catalytic Methods in Asymmetric Synthesis. Microwaves in Nanoparticle Synthesis* (2013).
  48. Unalan, H. E. *et al.* Rapid synthesis of aligned zinc oxide nanowires. *Nanotechnology* **19**, (2008).
  49. McGill, S. L., Walkiewicz, J. W. & Smyres, G. A. The effects of power level on the microwave heating of selected chemicals and minerals. *MRS Online Proc. Libr.* **124**, (1988).
  50. Grant, E. & Halstead, B. J. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chem. Soc. Rev.* **27**, 213–224 (1998).
  51. Vaidhyanathan, B., Ganguli, M. & Rao, K. J. Fast solid state synthesis of metal vanadates and chalcogenides using microwave irradiation. *Mater. Res. Bull.* **30**, 1173–1177 (1995).
  52. Bhunia, S. & Bose, D. N. Microwave synthesis, single crystal growth and

- characterization of ZnTe. *J. Cryst. Growth* **186**, 535–542 (1998).
53. Komarneni, S., Roy, R. & Li, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Mater. Res. Bull.* **27**, 1393–1405 (1992).
  54. Grinblat, G., Capeluto, M. G., Tirado, M., Bragas, A. V. & Comedi, D. Hierarchical ZnO nanostructures: Growth mechanisms and surface correlated photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.* **100**, (2012).
  55. Voss, T. *et al.* Localized versus delocalized states: Photoluminescence from electrochemically synthesized ZnO nanowires. *J. Appl. Phys.* **106**, 54304 (2009).
  56. Grinblat, G. *et al.* Luminescence and electrical properties of single ZnO/MgO core/shell nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 7–12 (2014).
  57. Marín Ramírez, O. A., Real, S. C., Vega, N. C., Tirado, M. C. & Comedi, D. M. ZnO Nanostructures Synthesized by Vapor Transport and Liquid Phase Synthesis Techniques: Growth and Properties. (2020).
  58. Tosi, E., Marin, O., Tirado, M. & Comedi, D. Seed-free growth of strongly UV emitting self-supported hybrid ZnO nanowire/graphite membranes. *Mater. Lett.* **269**, 127658 (2020).
  59. Hadia, N. M. A., Mohamed, W. S. & Abd El-sadek, M. S. Simultaneous synthesis of various Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanostructures by vapor transport technique. *Mater. Chem. Phys.* **235**, 121750 (2019).
  60. Grinblat, G., Borrero-González, L. J., Nunes, L. A. O., Tirado, M. & Comedi, D. Enhanced optical properties and (Zn, Mg) interdiffusion in vapour transport grown ZnO/MgO core/shell nanowires. *Nanotechnology* **25**, (2014).
  61. Vega, N. C. *et al.* The shell effect on the room temperature photoluminescence from ZnO/MgO core/shell nanowires: Exciton-phonon coupling and strain. *Nanotechnology* **28**, (2017).



# CAPÍTULO 4

Caracterización de Estructuras

ZnO

## Contenido

### 4. Caracterización de estructuras óxido de zinc (ZnO) mediante BQ, H y MW

#### 4.1. Introducción

#### 4.2. Caracterización de las estructuras 1-D ZnO obtenidos por diferentes síntesis:

#### 4.3. Caracterizaciones: Parte I

A. Film de nanopartículas obtenidas mediante dip-coating.

B. Estructuras de ZnO sintetizados en baño químico.

Microscopía electrónica de barrido

Fotoluminiscencia

C. Estructuras de ZnO sintetizados en sistema hidrotermal

Microscopía electrónica de barrido

Fotoluminiscencia

D. Estructuras de ZnO sintetizados en sistema hidrotermal asistido por microondas

Microscopía electrónica de barrido

Fotoluminiscencia

#### 4.3.1. Conclusiones parciales: Parte I

#### 4.3 Caracterizaciones: Parte II

A. Estructuras de ZnO sintetizadas en sistema hidrotermal (H) y asistida por microondas (MW)

Difracción de rayos X (DRX)

Espectroscopia Raman (ER)

#### 4.4. Resultados obtenidos y conclusiones parciales del Capítulo 4

#### 4.5. Referencias del Capítulo 4

## **Caracterización de Estructuras: ZnO**

### **4.1. Introducción**

En el desarrollo de la primera parte de este capítulo se muestra el resultado del crecimiento de las estructuras de ZnO a partir de los diferentes métodos de síntesis empleados, del orden de los nanómetros y submicrómetros.

Se describen los mecanismos de crecimiento asociados a la primera y segunda etapa de síntesis a través de una correlación entre los parámetros de síntesis y las técnicas empleadas.

Los productos obtenidos de las síntesis de solo estructuras de ZnO fueron sometidos a dos etapas de caracterización. La primera etapa fue de caracterización básica mediante microscopía electrónica de barrido y fotoluminiscencia, basados en tales caracterizaciones se realizó una selección para continuar con una segunda etapa de caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia raman (ER) para la posterior selección de los métodos de síntesis para continuar los estudios de estabilidad térmica mediante tratamiento térmico de las muestras elegidas (capítulos posteriores).

Los resultados que se enseñan y analizan en la tesis hacen referencia a muestras representativas de cada grupo de muestras obtenidas para cada método de síntesis y/o tratamiento.

### **4.2. Caracterización de las estructuras 1-D ZnO obtenidos por diferentes síntesis**

Los métodos de síntesis en medio acuoso se comenzaron a emplear para la síntesis de materiales con calidad optoelectrónica buscando disminuir los costos y pasos en los procesos de producción. Si los comparamos con los métodos de síntesis que suceden enteramente a elevadas temperaturas, estos últimos suelen implicar un mayor consumo energético, lo que encarece significativamente la producción a gran escala.

Por su parte, las síntesis químicas tradicionales implican trabajar a temperaturas no tan elevadas, empleado equipos sencillos y de menor consumo energético, lo que se traduce en una disminución de costos al momento de la producción masiva.

Los métodos de síntesis elegidos para las primeras pruebas de obtención de nanoestructuras\* semiconductoras de ZnO se basaron en la simplicidad de los equipos requeridos y en su practicidad para una futura aplicación en el desarrollo de sensores de luz ultravioleta. La segunda selección se realizó basándonos en los tiempos de síntesis, la facilidad de manipulación, la reproducibilidad, la estabilidad de los productos obtenidos y en sus propiedades generales para su uso en dispositivos de detección UV.

El estudio se basó en las mismas reacciones químicas dentro de diferentes sistemas de síntesis, para lo cual se explica el mecanismo por el que se obtienen las estructuras 1-D de ZnO y el rol de los reactivos empleados, en el mecanismo de reacción, de las reacciones químicas.

Una vez obtenidas las nanoestructuras de ZnO, se prosiguió con la selección de las técnicas de síntesis, para lo cual, se realizó una primera caracterización general, mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de fotoluminiscencia (FL).

Basada en los resultados se eligieron las técnicas de síntesis a emplear en estos casos, se complementó la caracterización con otras técnicas como ser DRX y ER.

Dentro de las diversas opciones de reactivos a emplear para la producción de ZnO, los seleccionados para hacer el desarrollo de esta tesis son: nitrato de zinc hexahidratado  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ , hexametilentetramina (HMTA) y agua destilada. La elección de estos reactivos no fue fortuita, se realizó debido a que sus propiedades son ya conocidas de manera vasta desde hace más de cuatro décadas, lo que nos exime de realizar los respectivos análisis y estudios.<sup>1-4</sup>

Las estructuras unidimensionales (1-D), tales como nanohilos, nanocolumnas o nanovarillas (nanorods), han demostrado ser más aplicables tecnológicamente debido a su alta relación superficie/volumen y a su conectividad.<sup>5,6</sup> Además, estas estructuras son más fáciles de integrar en dispositivos. Siendo la alineación un parámetro de gran importancia en las estructuras unidimensionales de ZnO y juega un papel notable en sus propiedades.

Es sabido que para obtener estructuras 1-D bien alineadas es necesario aplicar una capa de semillas de nanopartículas de ZnO en el sustrato, previo al crecimiento de las

---

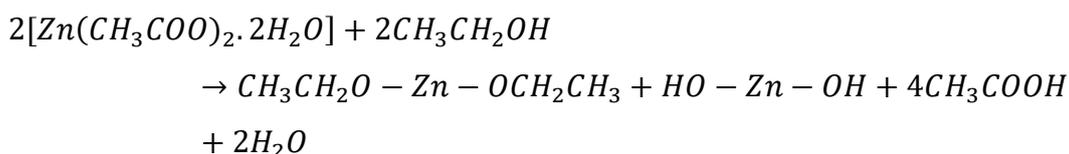
\* Se empleará el término nanoestructuras para englobar los términos nano- y submicroestructuras. Se especificará en los casos cuando se refiera particularmente a submicroestructuras.

estructuras. Investigaciones previas mostraron que el grosor, la rugosidad y la cristalinidad de la capa de semillas afectan la alineación de las estructuras 1-D de ZnO.<sup>7</sup>

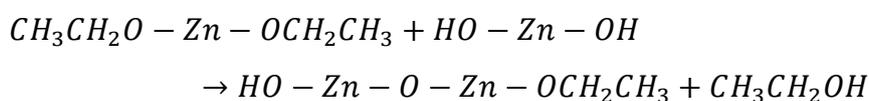
En la síntesis de las semillas de ZnO, se empleó acetato de zinc dihidratado ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) en etanol ( $CH_3CH_2OH$ ) empleando centros de nucleación aplicados en los sustratos mediante el semillado realizado por *dip-coating* (metodología explicada en el Capítulo 3).

Las reacciones implicadas en la formación de las semillas de ZnO son:

Hidrólisis:



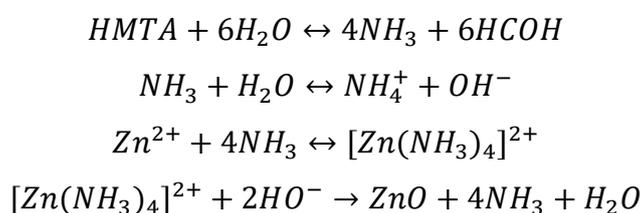
Condensación:



El empleo de acetato de zinc como precursor de las semillas de ZnO en lugar del nitrato de zinc se debe a que el nitrato tiene el inconveniente de que la eliminación de los componentes aniónicos puede ser difícil una vez fabricadas las películas delgadas. Mientras, que el acetato tiene la ventaja de que el grupo acetato se descompondrá durante el recocido de la muestra.<sup>8</sup>

La síntesis de las estructuras 1-D alineadas sobre la capa de semillas de ZnO depositada, es decir el paso número 2 del procedimiento es una etapa que actualmente tiene varias interpretaciones, precisamente enfocadas en el rol de la HMTA ( $C_6H_{12}N_4$ ) que es una amina terciaria soluble en agua.

Algunos investigadores asocian su descomposición en amoníaco y formaldehído con la formación de un intermediario tetraédrico en la que los ligandos son las moléculas de amoníaco liberada de la descomposición de la HMTA convirtiéndose en un intermediario del ZnO,<sup>9,10</sup> con el siguiente mecanismo de reacción:

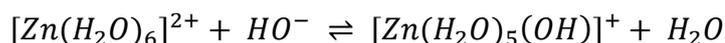


Esta aseveración no es exacta ya que la química del átomo de zinc al ser un catión divalente y pequeño desarrolla una fuerte interacción electrostática con el agua y tiene una fuerte energía de hidratación, siendo el  $Zn^{2+}$  un catión hidratado con simetría octaédrica  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ .<sup>11</sup> Esto se debe a que el agua actúa como un ligando que es donador  $\sigma$  y  $\pi$  y produce un fuerte solapamiento de sus orbitales moleculares con los orbitales  $d$  del catión.

El incremento de la temperatura le permite al agua actuar produciendo una hidrólisis reactiva, este aumento de la temperatura favorece también la aceleración de la cinética de formación del sólido.

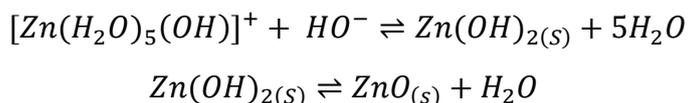
En nuestro sistema inorgánico, se conoce que el proceso es análogo a una condensación orgánica, entonces por analogía con la polimerización orgánica se pueden identificar varias etapas en los procesos de condensación de los elementos metálicos en solución acuosa.

La etapa de iniciación de nuestro sistema es el proceso de hidroxilación, que sucede cuando se disocia la HMTA en  $NH_4^+ + OH^-$  y la base ingresa a la esfera de coordinación interna como ligando hidróxi:



La hidroxilación se da mediante una reacción ácido base y es la etapa de iniciación de los procesos y el complejo hidroxilado es el precursor de la condensación.

Una vez presentes en la solución las especies hidroxiladas, la condensación puede suceder llevando a la formación del intermediario  $Zn(OH)_{2(s)}$  y a partir de éste la obtención del ZnO sólido:



Dentro de la solución donde ocurren las reacciones antes explicadas se encuentra el sustrato con el semillado de ZnO, lo que promueve la nucleación heterogénea en el sustrato (mientras que en el seno de la solución se produce la nucleación homogénea).

El hecho de que el crecimiento se produzca de manera anisotrópica es intrínseco de los métodos de síntesis en medio acuoso y a la estructura de wurtzita del ZnO.<sup>12,13</sup>

Cabe aclarar que en todos los casos se sintetizaron numerosas muestras a las que se caracterizaron completamente. En esta tesis se presenta una muestra ejemplo representativa de las estructuras de ZnO logradas para cada método utilizado para la síntesis.

### 4.3. Caracterizaciones: Parte I

La caracterización morfológica de las muestras sintetizadas se llevó a cabo empleando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (ZEISS SUPRA 55VP). Las medidas de los diámetros de las puntas de las estructuras obtenidas (nanohilos y submicrohilos) y de la longitud de éstos, se realizaron a partir de las micrografías SEM empleando el software Image J.

La microscopía electrónica de barrido nos permite visualizar la morfología de las estructuras de ZnO. Se puede observar la superficie desde arriba con lo cual se ven las puntas de las estructuras 1-D, lo que permite determinar sus diámetros. Por otra parte, se puede realizar un corte en algún extremo del sustrato y orientar el porta-muestra de tal forma que quede paralelo al haz de electrones. Con esta última configuración se puede determinar la longitud de las estructuras.

#### A. Film de nanopartículas obtenidas mediante *dip-coating*:

En la Fig.1 se puede apreciar el film de las nanopartículas de ZnO que se obtuvo mediante *dip-coating*, el cual presentó un espesor de  $s = (50 \pm 14) \text{ nm}$ . Los espesores se midieron a partir de un corte transversal de la muestra empleando SEM.

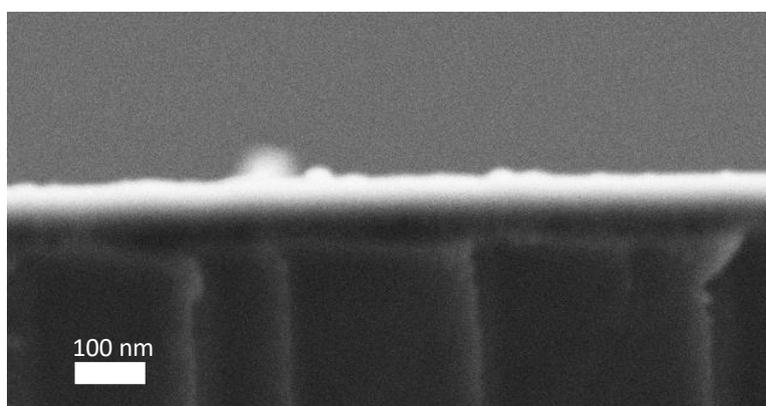


Fig.1. Micrografía SEM del film de nanopartículas de ZnO sobre el sustrato donde se realizó el semillado a partir de una solución etanólica de acetato de zinc. Espesor  $s = (50 \pm 14) \text{ nm}$ .

## B. Estructuras de ZnO sintetizados en baño químico:

### Microscopía electrónica de barrido:

La Fig.2 exhibe una micrografía SEM de las muestras sintetizadas mediante la técnica de baño químico ya descrita en el Capítulo 3.

A partir de las micrografías se pueden determinar las dimensiones de las estructuras de ZnO sintetizadas. En la síntesis mediante baño químico se obtuvieron submicroestructuras unidimensionales cuyo diámetro resulta  $d = (140 \pm 40) \text{ nm}$ , con longitud de  $l = (540 \pm 20) \text{ nm}$ . Ya que tanto la longitud como el diámetro son del orden de los cientos de nanómetros se clasificaron a estas estructuras como *submicrohilos*.

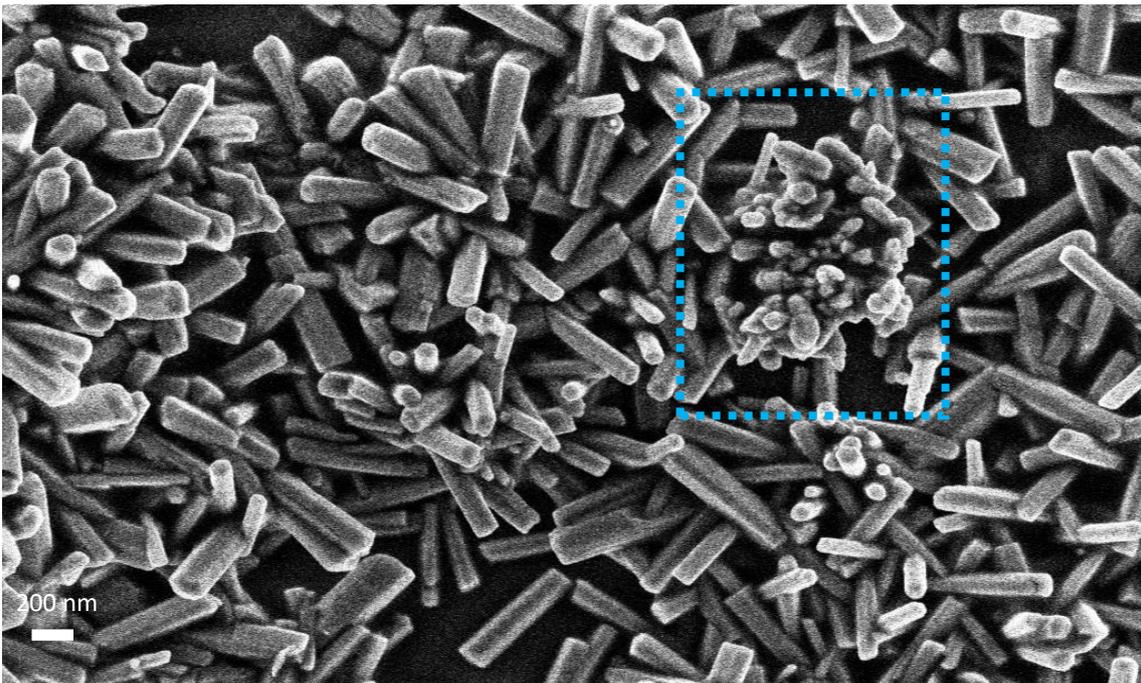


Fig.2. Micrografía SEM de submicrohilos de ZnO sintetizados mediante baño químico sobre un sustrato en el que se realizó el semillado a partir de una solución etanólica de acetato de zinc. El recuadro de línea punteada color turquesa muestra aglomeraciones de nanopartículas cuya morfología no es definida y tiene dimensiones variables, las cuales están ubicadas sobre los submicrohilos.

Se observa que los submicrohilos crecen radialmente a partir de un núcleo central y lo hacen de manera aleatoria formando ramilletes, donde solo una parte de estos están completamente paralelos respecto al sustrato y presentan un número aleatorio de submicrohilos que lo conforman.

Estructuras similares, pero de menor longitud y sintetizadas mediante la técnica de VTD, fueron obtenidas previamente por el grupo, donde se llegó a la conclusión de que tales estructuras se formaban en el gas de transporte a partir de las partículas que se

encontraban suspendidas en él, quedando soportadas en el sustrato debido a la acción de la gravedad.<sup>14</sup>

En el caso de los ramilletes que aquí se presentan, fueron obtenidos mediante el proceso de hidrólisis-condensación y en donde los submicrohilos crecieron a partir de las nanopartículas depositadas sobre el sustrato, que constituye el primer paso de la síntesis. En la Fig.3, se muestran submicroestructuras que fueron obtenidas del seno de la solución (a partir de nucleación homogénea) y en donde claramente se observan los *micro-twins*, estructuras que están unidas por la base y crecen en una misma dirección, pero en sentidos opuestos. Estas estructuras han sido reportados en los inicios de los estudios de las síntesis de nanoestructuras en medio líquido y en donde se estableció que presentan crecimiento anisotrópico inducido por dislocación axial y a su vez un crecimiento casi nulo en las caras laterales.<sup>15,16</sup> La síntesis mediante evaporación-condensación de nanohilos o nanovarillas presentaron *micro-twins* y defectos de apilamiento y se sugirió que dichas fallas no eran las causantes de su crecimiento anisótropo, pero resultan de suma importancia para la morfología final de las nano y submicroestructuras.<sup>17</sup>

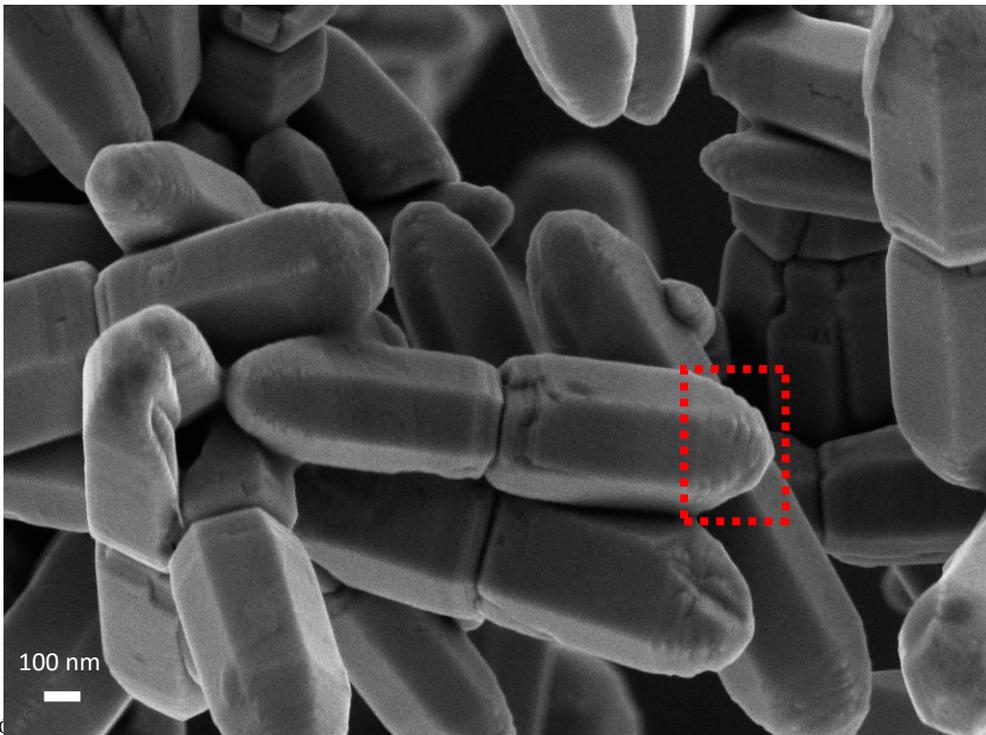


Fig.3. Solución

no de la  
s.

En el recuadro turquesa de la Fig.2, se observan aglomeraciones de nanopartículas cuya morfología no es definida y tiene dimensiones variables. Estas estructuras descritas se observaron ubicadas sobre los submicrohilos sintetizados.

En el recuadro de la Fig.3, se observa la morfología facetada y la baja relación de aspecto que se espera cuando se sintetizan estructuras en forma de hilos en medio líquido, que ha sido ampliamente descrita en la literatura antes presentada.

Nanoestructuras obtenidas mediante síntesis en condiciones similares fueron reportadas previamente.<sup>18,19</sup>

### **Fotoluminiscencia:**

La Fig.4 exhibe un espectro de fotoluminiscencia de óxido de zinc a temperatura ambiente, en donde se distingue la banda de emisión excitónica (centrada  $\sim 3,14$  eV; UV) y la emisión que corresponde a los defectos (centrada  $\sim 2,23$  eV). Se realizaron diversas medidas en diferentes zonas de la muestra y se encontraron variaciones despreciables en la emisión detectada, que se correlacionaba con las micrografías que se observaron del crecimiento de las muestras conseguidas mediante baño químico. Para determinar la contribución del semillado de NPs de ZnO que se hizo sobre el sustrato, también se tomó su espectro de FL. La emisión correspondiente al film de NPs depositado previamente a la síntesis de los submicrohilos, se observa en la Fig.4 como línea punteada de color azul, y en la que claramente se aprecia que la contribución de la misma a la emisión de las estructuras 1-D es al menos un orden de magnitud menor al orden de la emisión de los submicrohilos de ZnO, tanto en la zona visible como en la zona UV.

Podemos destacar que la intensidad de ambas emisiones no es tan elevada y la relación de emisión UV-Visible es próxima a 1. Tal relación es un factor importante para el diseño de dispositivos ópticos de ZnO que funcionan en la región del ultravioleta, debido a que ambos procesos compiten entre sí, por lo que se buscó sintetizar muestras de ZnO con señales en el verde de baja intensidad y señales en el UV lo más intensas posibles, teniendo en cuenta que el objetivo de esta tesis es lograr los mejores métodos y materiales para su aplicación en sensores UV.

Es conocido que el origen de la emisión en el visible del ZnO sigue siendo un tema controvertido. Con el pasar de los años y la profundización en los estudios, se han propuesto varias hipótesis para explicar dicha emisión. Se han propuesto diversos centros de luminiscencia como los posibles responsables de la luminiscencia verde: como las vacancias de oxígeno ionizado [ $V_O$ ],<sup>20-22</sup> intersticiales de oxígeno [ $O_i$ ],<sup>23-25</sup> vacancias de Zn [ $V_{Zn}$ ],<sup>26</sup> intersticiales de zinc [ $Zn_i$ ],<sup>27</sup> anti-sitios de oxígeno [ $O_{Zn}$ ], anti-sitios de zinc [ $Zn_o$ ] y aglomeraciones de vacancias [ $V_OZn_i$ ].<sup>28</sup>

Estudios previos de las propiedades ópticas de estructuras unidimensionales de ZnO mediante fotoluminiscencia y catodoluminiscencia, mostraron una correlación entre la orientación de las estructuras 1-D con las emisiones de luminiscencia a diferentes energías, considerando que la luz visible es emitida principalmente desde la región superficial de las nanoestructuras, mientras que la emisión UV procede del núcleo.<sup>29,30</sup> Diversos autores reportaron que la emisión cercana al borde de banda (NBE) se produce de manera más intensa desde los planos superiores (0001) de los submicrohilos de ZnO, mientras que la emisión del nivel profundo (DLE) dominante se produce desde las caras laterales de los submicrohilos, aduciendo que dichas emisiones se originaban principalmente a partir de los defectos en la superficie o zonas aledañas a ella.<sup>31</sup>

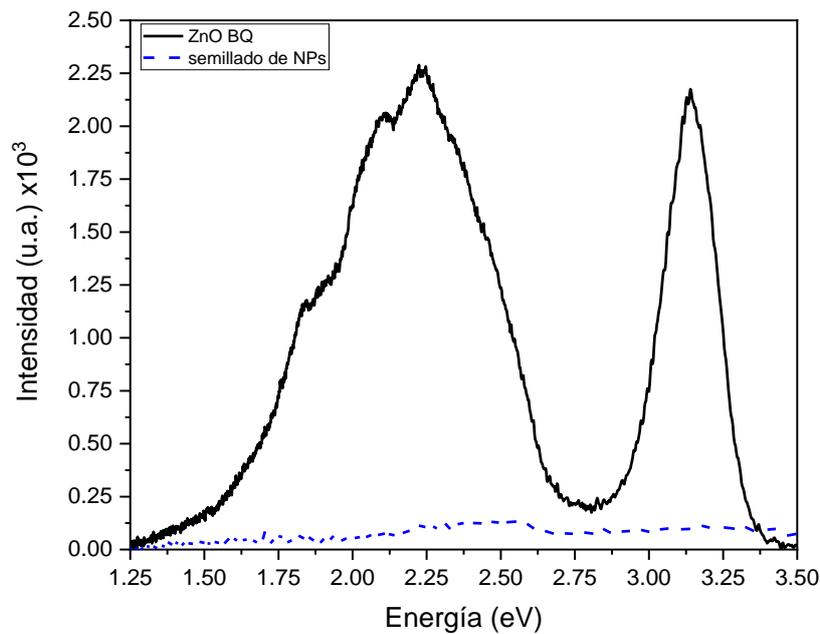


Fig.4. Espectro de fotoluminiscencia de los submicrohilos de ZnO crecidos en baño químico (línea negra continua). Espectro de la capa base de ZnO (semillado) depositada mediante *dip-coating* (línea azul punteada).

A partir de las micrografías y los espectros de FL de las muestras producidas en BQ, podríamos inferir que tanto la dispersión en los diámetros de los submicrohilos, como su manera aleatoria de crecimiento sobre el sustrato, es decir, en forma de submicrohilos normales a la superficie, ramilletes de submicrohilos, sus caras claramente facetadas y nanopartículas aglomeradas sobre los submicrohilos, son los responsables de la elevada intensidad de emisión en la región del verde, ya que las disposiciones aleatorias dejan expuestas los diferentes planos que contribuyen a dicha emisión.

Otro factor preponderante, es el entorno en el cual se realizó la síntesis, al no ser un sistema cerrado, la solución precursora se encontró expuesta a la atmósfera del laboratorio, lo que pudo provocar contaminación cruzada e introducir diversos tipos de impurezas que conduzcan a la formación de vacancias, intersticios o defectos que provoquen el incremento en la intensidad de la FL visible medida.

Al ser un sistema de síntesis abierto, es difícil controlar las condiciones circundantes al momento de la síntesis, lo que conduce a la baja reproducibilidad de las muestras con este tipo de sistema.

### **C. Estructuras de ZnO sintetizados en sistema hidrotermal:**

#### **Microscopía electrónica de barrido:**

En la Fig.5 se puede observar claramente la morfología de las muestras sintetizadas mediante sistema hidrotermal, el cual ya fue descrito en el Capítulo 3. En la Fig.5 a) y b) se exhiben micrografías de la misma muestra, pero a diferentes magnificaciones.

A partir de las micrografías se pueden determinar las dimensiones de las estructuras de ZnO sintetizadas. En la Fig.5a) se observa una región de la muestra representativa con magnificación. Empleando el software Image J se determinó que el diámetro promedio de las microestructuras es  $d = (256 \pm 11) \text{ nm}$ . A partir de la Fig.6, que es una micrografía obtenida de canto, se obtuvo la medida de longitud promedio de las microestructuras  $l = (2.745 \pm 2) \text{ nm}$ . Ya que tanto, la longitud como el diámetro son del orden de los cientos de nanómetros, se clasificaron a las estructuras obtenidas por síntesis hidrotermal como *submicrohilos* (SMHs) (al igual que las muestras obtenidas por BQ).

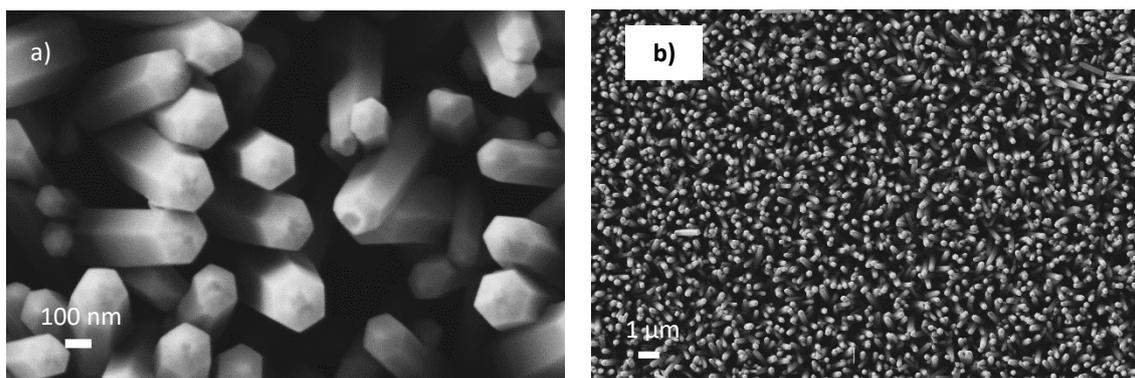


Fig.5. Micrografías con diferentes magnificaciones de una misma muestra obtenida a partir del crecimiento de ZnO mediante síntesis hidrotérmal. **a)** Micrografía con mayor magnificación donde la morfología hexagonal de los submicrohilos es apreciable. **b)** En esta micrografía se observa la uniformidad del recubrimiento y la orientación anisotrópica homogénea de los submicrohilos.

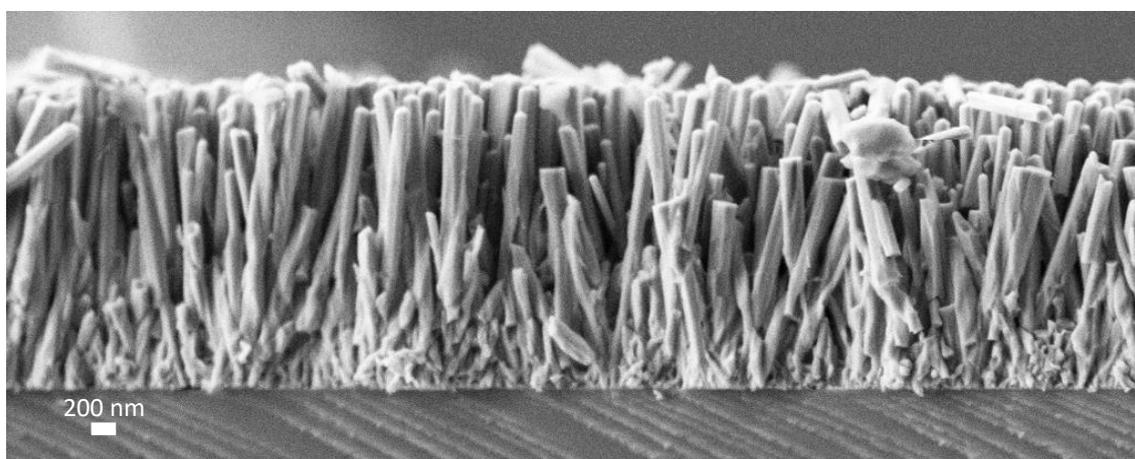


Fig.6. Micrografías de canto de la misma muestra que se exhibe en la Fig. 5 a) y b). Para poder observar la muestra de canto, fue necesario realizar un corte al sustrato con la muestra ya crecida, usando un lápiz con punta de diamante. Como consecuencia de este corte, se ven algunos submicrohilos “quebrados” en la parte delantera de la imagen.

En las micrografías de la Fig.5a) al ser una vista frontal de la muestra se identifica la sección transversal de los SMHs que presentan una sección hexagonal característica de la estructura de wurtzita del ZnO<sup>32</sup> con un ligero afinamiento hacia sus puntas.<sup>33</sup>

En la Fig.5b) se aprecia claramente que los SMHs cubren todo el sustrato de manera uniforme con alta densidad y que éstos crecieron de forma homogénea casi perpendicularmente a la base.

Como consecuencia de las imágenes SEM de las muestras sintetizadas de manera hidrotérmal, se concluye que las condiciones elegidas para la síntesis, así como la técnica

usada son propicias para obtener muestras con una disposición ordenada y uniforme de SMHs de ZnO.

### Fotoluminiscencia:

Las propiedades ópticas de las muestras de ZnO se estudiaron mediante espectroscopia FL a temperatura ambiente. La Fig.7 muestra un espectro de fotoluminiscencia representativo de la muestra de SMHs de ZnO obtenida por la técnica hidrotermal. Se observa una fuerte banda de emisión cercana al borde de banda (NBE) en el UV (centrada en unos 3,25 eV) y una banda más débil relacionada con defectos (emisión de nivel profundo - DLE) en el visible (2,12 eV), ambas típicas del ZnO.<sup>5</sup>

Se sabe que el pico NBE a temperatura ambiente en ZnO está dominado por las réplicas de fonones ópticos longitudinales (*LO*) de primer (*FX – 1LO*) y segundo (*FX – 2LO*) orden de la recombinación radiativa de excitones libres (*FX*).<sup>34</sup>

La fuerte emisión en el UV debería corresponder a la emisión cercana al borde de banda del ancho del band gap del ZnO debido a la recombinación de excitones.<sup>35</sup>

La relación de intensidades de las emisiones en el ultravioleta y en el visible resulta  $\frac{I_{UV}}{I_{VIS}} \sim 3,3$ .

La elevada intensidad de la emisión en el UV es una prueba de la alta pureza y gran cristalinidad de los SMHs de ZnO sintetizados por esta vía.

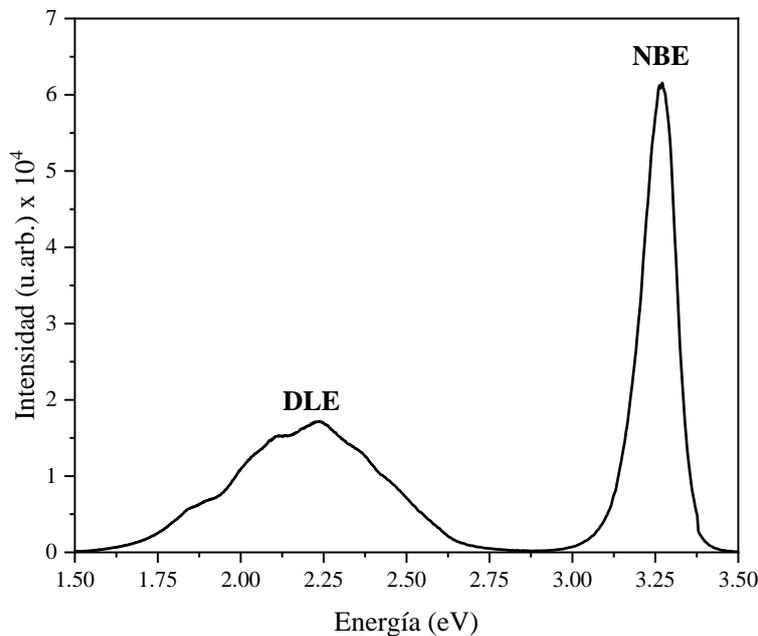


Fig.7. Espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de una muestra de SMHs de ZnO obtenida con síntesis hidrotermal.

#### **D. Estructuras de ZnO sintetizados en sistema hidrotermal asistido por microondas:**

##### **Microscopía electrónica de barrido:**

En la Fig.8 se puede ver que las estructuras de óxido de zinc que se produjeron empleando síntesis hidrotermal asistida por microondas consisten en estructuras unidimensionales con diámetro promedio de  $d = (78 \pm 16) \text{ nm}$  y longitud promedio de  $l = (549 \pm 5) \text{ nm}$ . Pudiendo ser clasificadas como *nanohilos* (NHs), debido a que el diámetro es del orden de las decenas de nanómetros.

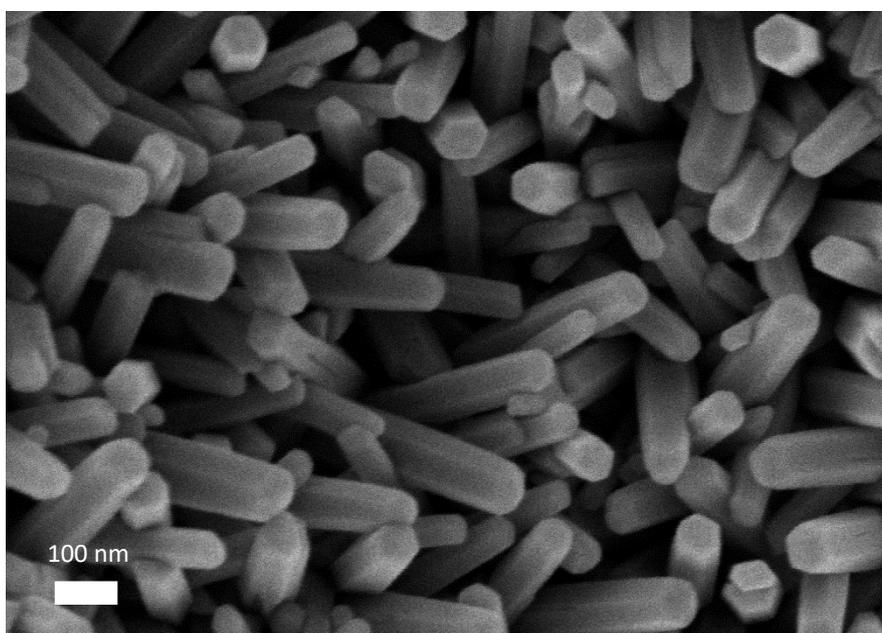


Fig.8. Imagen SEM de los NHs de ZnO sintetizados hidrotérmicamente asistido por radiación de microondas.

La sección transversal de los nanohilos enseña una morfología hexagonal con los extremos superiores planos. Además, los planos laterales no presentan en sus caras facetamiento o irregularidades, lo que otorga una clara perspectiva de la buena cristalinidad de los NHs.

En cuanto al recubrimiento del sustrato con el semillado, en la Fig.9 se pueden reconocer ciertos detalles de la no uniformidad de la muestra. En la Fig.9 a) en el recuadro

de línea punteada de color rojo se observan los NHs, mientras que en la zona de línea punteada de color verde se llega a divisar la superficie del silicio en donde se encontraron valles con menor densidad de NHs y donde algunas nanoestructuras crecen con morfología de *tetrapods*, lo cual podría deberse al espacio disponible en la superficie para que la estructura crezca horizontalmente. Respecto a la anisotropía de los NHs de esta muestra se advirtió una inclinación distribuida de manera aleatoria y sin patrones.

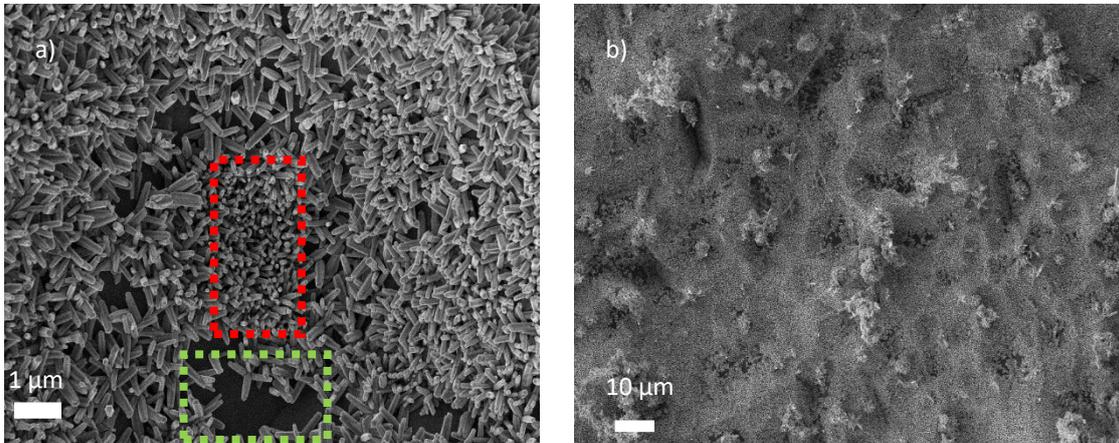


Fig.9.a) Micrografía donde se observan dos zonas enmarcadas. Recuadro de línea punteada de color rojo: los NHs. Recuadro de línea punteada de color verde: escaso recubrimiento del sustrato con estructuras tipo *tetrapods*. b) Vista de menor magnificación, donde se puede observar la superficie del sustrato recubierta, pero de manera poco uniforme con algunos valles donde se pueden apreciar la superficie del silicio.

A partir de los resultados de las micrografías de la síntesis hidrotérmal asistida por microondas se puede inferir que la técnica empleada es adecuada para la obtención de las nanoestructuras que se busca en este trabajo de tesis, a pesar de la inhomogeneidad de la anisotropía presentada, ya que se obtienen muy buenas propiedades ópticas, lo que se verá a continuación.

### **Fotoluminiscencia:**

La Fig.10 exhibe el espectro de fotoluminiscencia más representativo de la muestra de NHs de ZnO. Se observa una fuerte banda de emisión cercana al borde de banda (NBE) en el UV (centrada en unos 3,25 eV) y una banda más débil relacionada con defectos (emisión de nivel profundo - DLE) en el visible (2,12 eV), ambas típicas del ZnO.

En la relación de intensidades entre la emisión en el ultravioleta y el visible, se encontró una relación de  $\frac{I_{UV}}{I_{VIS}} \sim 2,7$ .

En dicho espectro de FL se aprecia el perfil espectral similar al conseguido de las muestras sintetizadas de manera hidrotérmal, además de presentar una relación de intensidades cercana a la reportada en la síntesis hidrotérmal.

Por lo que, a raíz de la elevada intensidad de emisión UV, sugiere una gran cristalinidad de los NHs.

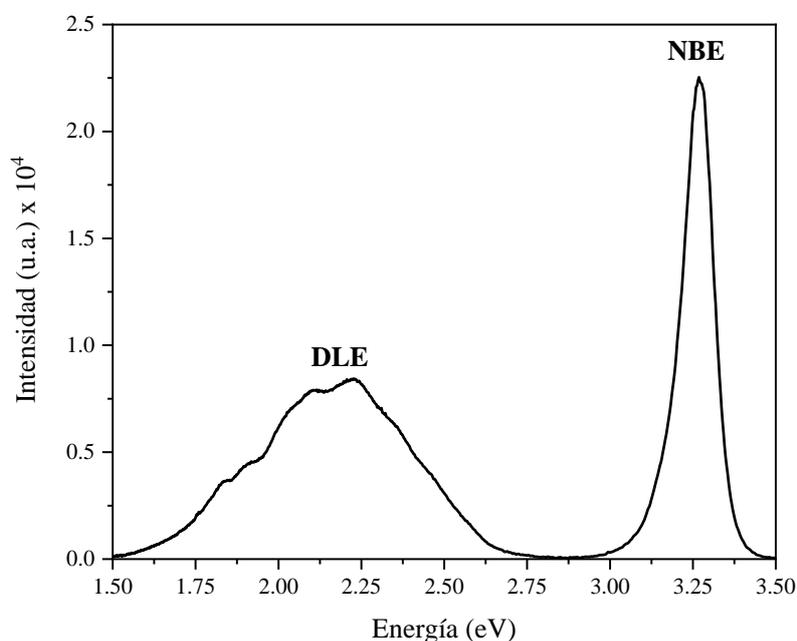


Fig.10. Espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de los NHs de ZnO crecidos mediante síntesis hidrotérmal asistida por microondas.

#### 4.3.1. Conclusiones parciales: Parte I

En esta sección se presentaron los resultados de la caracterización morfológica y óptica. Los análisis se hicieron en las muestras que se obtuvieron empleando tres diferentes técnicas de síntesis, baño químico, síntesis hidrotérmal y síntesis hidrotérmal asistida por microondas.

Las tres técnicas son diferentes, pero mantienen cierta similitud entre ellas como ser: entre el baño químico y la síntesis hidrotérmal emplean el calentamiento mediante convección; mientras que en la síntesis hidrotérmal asistida por microondas aplica el calentamiento dieléctrico mediante corriente de desplazamiento; por otra parte, la relación entre la síntesis hidrotérmal por convección y la síntesis hidrotérmal asistida por microondas emplean calentamientos mayores al punto de ebullición del agua y se aplican unos bares de presión mayor a la presión atmosférica. Mientras que en las tres técnicas

de síntesis se usaron los mismos precursores, se mantuvieron las relaciones de proporción entre ellos y el medio de preparación.

A través de la microscopía electrónica de barrido se analizó la morfología obtenida en cada caso, en donde se determinaron sus medidas de longitud y diámetro que se presentan en la Tabla 1.

<b>Tabla 1.</b> Técnicas de síntesis aplicadas para la obtención de estructuras de ZnO con las medidas de diámetro, longitud y dispersiones correspondientes a cada una de ellas.				
<b>Técnica</b>	<b>Diámetro [nm]</b>	<b>Dispersión [nm]</b>	<b>Longitud [nm]</b>	<b>Dispersión [nm]</b>
<b>Baño Químico</b>	142	35	542	22
<b>Hidrotermal</b>	256	11	274	2
<b>Microondas</b>	78	16	549	5

A partir de las micrografías se determinó la morfología homogénea de los SMHs y NHs de ZnO obtenidos por síntesis H (SMHs-H) y síntesis hidrotermal asistida por MW (NHs-MW), respectivamente. A partir de estos resultados se determinó que las técnicas a continuar aplicando serán las síntesis hidrotermal y síntesis hidrotermal asistida por microondas.

Se llegó a tal conclusión debido a que los SMHs crecidos en baño químico (SMHs-BQ) presentaron una alta dispersión en su morfología y en su diámetro, y además, la caracterización con fotoluminiscencia proporcionó un espectro que demuestra una elevada emisión en el verde lo que va en detrimento de la emisión en el ultravioleta, con una relación de  $\frac{I_{UV}}{I_{VIS}} \sim 1$ , siendo también la menor relación de intensidades comparándola con las obtenidas de los espectros de fotoluminiscencia correspondientes a los SMHs-H y los NHs-MW.

Tanto en las propiedades de la fotoluminiscencia como en la morfología, las muestras de ZnO provenientes del sistema hidrotermal y del sistema hidrotermal asistido por microondas tienen características muy similares entre sí. La diferencia que existe entre ambos tipos de estructuras son sus dimensiones, las muestras obtenidas cuando se usa microondas son de menor diámetro y longitud que las logradas mediante la técnica hidrotermal.

## 4.4 Caracterizaciones: Parte II

### A. Estructuras de ZnO sintetizadas en sistema hidrotérmal (H) y asistida por microondas (MW)

#### Difracción de rayos X:

Para la determinación de la estructura cristalina y la anisotropía del ZnO en sus formas SMHs-H y NHs-MW se empleó difracción de rayos X (DRX), técnica que revela información estructural de la muestra, como la composición química, la estructura cristalina, el tamaño de los cristales, la deformación, la orientación preferida y el espesor de capas, permitiendo, por lo tanto, analizar una amplia gama de materiales, desde polvos y sólidos hasta las películas delgadas y nanomateriales.

En la Fig.11 a) y b) se exponen los difractogramas tomados en el rango  $2\theta$  entre  $30^\circ$  y  $50^\circ$  de las muestras que fueron seleccionadas por presentar las mejores propiedades ópticas y morfológicas, según lo ya discutido en la sección anterior.

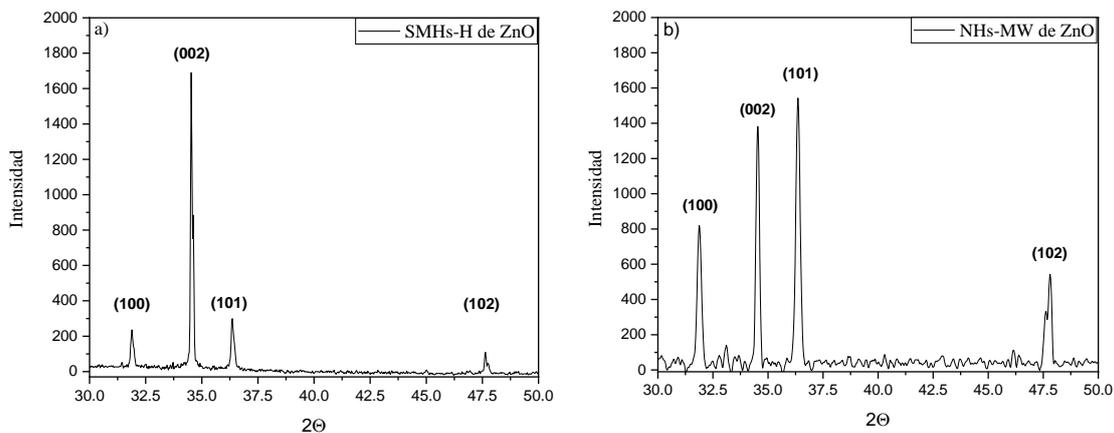


Fig.11. a) Difractograma de la muestra SMHs-H de ZnO. b) Difractograma de la muestra NHs-MW de ZnO.

Como se puede observar, la Fig.11a) indica para los SMHs-H una estructura altamente cristalina con una estructura wurtzita hexagonal como única fase, con un único pico fuerte localizado en  $34,4^\circ$ , el cual corresponde a la reflexión (002) del ZnO y otras tres reflexiones de muy baja intensidad localizada a  $\sim 31,7^\circ$ ,  $36,3^\circ$  y  $47,5^\circ$ , correspondientes a los planos cristalinos (100), (101) y (102) de la estructura de wurtzita hexagonal del ZnO (ficha JCPDS 036-1451).<sup>36</sup>

Mientras que en la Fig.11b) se expone el difractograma de los NHs-MW de ZnO, donde la mayor intensidad es de la reflexión del plano (101), pero todas las reflexiones restantes de los planos (100), (002) y (102) tienen una intensidad apreciable, comparándolas con la que presenta la máxima intensidad.

Si comparamos los difractogramas a) y b) de la Fig.11, se aprecia que los SMHs-H tienen una orientación de crecimiento a lo largo del eje c, mientras que en los NHs-MW podemos apreciar que no es la principal orientación o por lo menos los NHs-MW no se encuentran orientados de manera preferentemente vertical sobre el sustrato, sino que los NHs se encuentran apoyados en una de sus caras laterales, por lo que se reflejan los cuatro planos indicados con intensidades comparables, lo que no sucede en la muestra de los SMHs-H.

### **Espectroscopía Raman:**

La espectroscopía Raman es una técnica no invasiva usada en química y física de la materia condensada para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, y otros, proporcionando información sobre las propiedades estructurales como la composición química, la orientación o la calidad cristalina de las muestras. Tanto los SMHs-H como los NHs-MW de ZnO se estudiaron con esta técnica, ya que en los espectros Raman se pueden observar las señales dadas por los fonones, que corresponden a los modos vibracionales de la red cristalina.

En las Fig.12 a) y b) se presentan los espectros resultantes de las medidas de micro-Raman (longitud de onda de 532 nm, con 10 mW de potencia) a temperatura ambiente. En ambos casos se tomaron medidas en distintas posiciones en la muestra para verificar la reproducibilidad de los espectros.

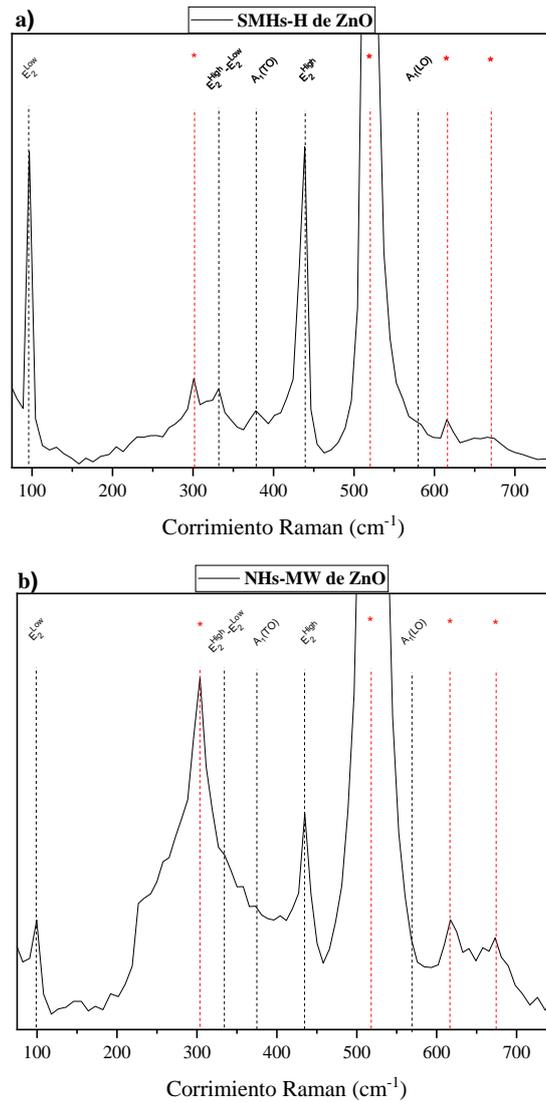


Fig.12. Espectros Raman característicos de las muestras **a)** SMHs-H de ZnO y **b)** NHs-MW de ZnO. Ambos espectros presentan los modos normales de vibración característicos del ZnO. Mientras que las líneas punteadas marcadas con asterisco rojo a 302, 520, 621 y 670  $cm^{-1}$  refieren a las señales del sustrato de silicio.<sup>37</sup>

Las señales que se esperarían en un espectro de ZnO de acuerdo con lo reportado previamente<sup>38-42</sup> son: los 2 picos más intensos están asociados a los modos  $E_2$ , el primero a  $99\text{ cm}^{-1}$  ( $E_2^{Low}$ ), dominado por las vibraciones de la subred de zinc, mientras que el segundo a  $437\text{ cm}^{-1}$  ( $E_2^{High}$ ) involucra principalmente a los átomos de oxígeno. En el rango de frecuencia intermedio  $540\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  hay dos modos que se encuentran estrechamente espaciados  $A_1(LO)$  cercano a  $574\text{ cm}^{-1}$  y  $B_1^{High}$  próximo a  $510\text{ cm}^{-1}$ . Mientras, a frecuencias más bajas, se encuentran  $2E_2^{Low} \sim 208\text{ cm}^{-1}$  (pico adicional de segundo orden),  $B_1^{Low} \sim 240\text{ cm}^{-1}$  y  $A_1(TO) \sim 380\text{ cm}^{-1}$ , de los cuales el último es el único que logramos distinguir en los espectros medidos Tabla 2.

**Tabla 2.** Tabla comparativa de los diferentes procesos con sus picos expresados en números de ondas obtenidos para los SMHs-H y NHs-MW, valores experimentales reportados<sup>40,42</sup> y valores determinados teóricamente por otros autores<sup>43,44</sup>.

Procesos	SMHs-H	NHs-MW	Cuscó <sup>42</sup>	Calleja <sup>40</sup>	Wang <sup>43</sup>	Serrano <sup>44</sup>
	Experimental				Teórico	
$E_2^{Low}$	99	99	99	101	91	91
$E_2^{High} - E_2^{Low}$	331.5	-	333	332	-	-
$A_1(TO)$	375.7	373.3	378	380	350.9	391
$E_2^{High}$	437	435	438	437	401.6	440
$A_1(LO)$	575-	-	574	574	501.7	560

En la Fig.12 a) y b) se observan los espectros Raman de los SMHs-H y NHs-MW en el rango de frecuencias desde  $75$  a  $750\text{ cm}^{-1}$ , las señales  $\sim 99\text{ cm}^{-1}$  son las correspondientes al modo  $E_2^{Low}$  que está dominado por las vibraciones de los átomos de zinc, probando la formación de la subred de zinc.<sup>40,42</sup> Los modos  $E_1(LO)$  y  $A_1(LO)$  son modos vibracionales con diferentes reglas de selección de polarización en la geometría de retrodispersión, donde  $A_1(LO)$  está permitida pero el modo  $E_1(LO)$  es un modo prohibido. Por lo que, en materiales desordenados, donde las reglas de selección se relajan, los dos modos frecuentemente se observan en una única banda, llamada banda  $LO$ , en nuestros espectros la observamos solo en la muestra SMHs-H a frecuencia de  $\sim 574\text{ cm}^{-1}$  como una única banda ancha, mientras que en la muestra NHs-MW no se la logra apreciar. Su aparición en el espectro está relacionada con el aumento de la densidad de vacancias de oxígeno ( $V_O$ ) en la estructura cristalina y con la estequiometría del ZnO.<sup>41,45</sup> La aparición de un pico ancho e intenso entre  $500$  y  $575\text{ cm}^{-1}$ , que es característico del Si donde están soportadas las muestras, limita la visión con mayor claridad de los modos vibracionales  $LO$ , principalmente del modo  $A_1(LO)$  que se encuentra en ese rango de frecuencia.

El modo  $A_1(TO)$  está relacionado con los modos de oscilación paralelos al eje  $c$  y principalmente con la subred de oxígeno más ligera, esta señal con un valor próximo a  $380\text{ cm}^{-1}$  que es el valor experimental reportado por Cuscó<sup>42</sup> y Calleja<sup>40</sup>. La señal  $E_2^{High}$  próxima a  $438\text{ cm}^{-1}$  corresponde principalmente a la vibración de la subred de oxígeno, donde los átomos se mueven de manera perpendicular al eje  $c$ .

También se observa la variación de intensidades del modo  $A_1(TO)$  en menor medida, este modo no está permitido por las reglas de selección de Raman para las estructuras unidimensionales con orientación preferencial en el eje  $c$ , por lo tanto, su

aparición sería ocasionada por la presencia de NHs o SMHs crecidos con orientaciones aleatorias respecto al sustrato.

La diferencia principal y más notoria es entre la intensidad de las señales que se encuentran entre los espectros 12a) y 12b). Como es bien conocido que en la técnica Raman la intensidad de las señales es directamente proporcional a la cantidad de muestra que se analiza, por lo que se verifica, lo que se supone es la diferencia entre ambas muestras, más allá de las dimensiones, la cantidad de muestra depositada sobre el sustrato. Las señales características del ZnO unidimensional en la muestra NHs-MW son de baja intensidad, en algunos casos siendo apenas perceptible, mientras que las señales del silicio son mucho más anchas e intensas, siempre comparando con la muestra de SMHs-H. Claramente, tales diferencias se deben a que en la muestra sintetizada mediante microondas la cantidad de ZnO que se deposita es menor y, como se vio en las micrografías SEM, existen zonas del sustrato de silicio donde no se cubren totalmente con las nanoestructuras por lo que sus señales en el Raman son más anchas e intensas que las correspondientes a las muestras obtenidas por síntesis hidrotermal.

#### **4.5. Resultados obtenidos y conclusiones parciales del Capítulo 4**

En la primera parte del Capítulo 4 se realizó una explicación de la razón de los reactivos empleados y los mecanismos de formación en la síntesis de las semillas de ZnO sobre el sustrato. Se señaló cuáles son los mecanismos propuestos para la formación de las estructuras 1-D a partir de una nucleación heterogénea sobre las NPs de ZnO depositadas mediante *dip-coating*. Se explicó cuál es el mecanismo adecuado de formación de los intermediarios de la reacción a partir de la química de coordinación del Zn y el agua, también cuál sería el rol de la HMTA en la reacción.

En la segunda parte, se expusieron las técnicas de caracterización tanto de la capa de semillado como de las muestras que se sintetizaron mediante BQ, H y MW. Se determinó el espesor de la capa de semillado y cuál es su contribución a las medidas de fotoluminiscencia. Se determinaron mediante SEM las dimensiones de las nano- y submicro-estructuras, como ser diámetro y longitud con sus respectivas dispersiones. También se detallaron las morfologías, uniformidad y densidad de cobertura del sustrato.

A partir de los resultados de las micrografías SEM de las distintas técnicas de síntesis, se puede inferir que, en la síntesis de BQ, al tener un control prácticamente nulo de las condiciones circundantes al sistema de síntesis (por ser este un sistema abierto) no fue posible determinar si partículas extrañas habían ingresado al seno de la solución y si éstas modificaron las condiciones de la reacción. Como se sabe, al ser necesario mantener el volumen de la solución constante, se fueron agregando alícuotas para mantenerlo, lo que seguramente produjo fluctuaciones de temperatura en el sistema de reacción. El control de la temperatura también es uno de los principales factores a tener en cuenta durante la síntesis de nanomateriales. Por tales factores, se cree que se produjo la baja uniformidad en la morfología proporcionando estructuras con formas diversas, como ser aglomeraciones de nanopartículas, submicrohilos, ramilletes de submicrohilos, *micro-twins*, etc. Además, algunas estructuras presentaron facetamiento en sus planos, principalmente en los extremos de las estructuras unidimensionales, siendo la cobertura de la superficie del soporte poco uniforme y dejando áreas sin cubrir con ZnO 1-D.

Cabe destacar que la caracterización fotoluminiscente de las muestras obtenidas mediante BQ coincide con la realizada mediante microscopía electrónica de barrido. En los espectros obtenidos por FL se observó una relación de intensidades entre la emisión UV y la verde próxima a la unidad, lo que nos arroja luz principalmente sobre los defectos de la muestra, como ser vacancias, intersticios o defectos.

Por otra parte, en los casos de las síntesis H y en MW, se consiguieron SMHs (diámetros de cientos de nanómetros) y NHs (diámetros de decenas de nanómetros), respectivamente. Las morfologías de ambas muestras son similares, uniformes, bien logradas y con elevada anisotropía en el caso de la síntesis H, mientras que en la síntesis asistida por MW la anisotropía de sus estructuras es menor, ya que se observan nanohilos con diferentes grados de inclinación en diversas direcciones. Entre ambas muestras, existen también diferencias en la densidad de cobertura del sustrato, en el caso de la técnica H se aprecia en las micrografías de menor magnificación una cobertura homogénea, mientras que en las correspondientes a la técnica asistida por microondas aparecen pequeños valles donde en algunos casos son ocupados por *tetrapods* de ZnO.

Los espectros de fotoluminiscencia de las muestras H y MW se podrían decir que son coincidentes con sus respectivas micrografías SEM, ya que al presentar una morfología más uniforme y mejor alineada se aprecian espectros con una mejor relación  $\frac{I_{UV}}{I_{VIS}}$ . Tanto para H como para MW, siendo mayor la relación de intensidades para el caso

de SMHs-H lo que podría corresponder a la mejor orientación, como a la uniformidad de la cobertura por parte de las estructuras y su anisotropía, que en el caso de los NHs-MW es menor. A raíz de estos resultados arrojados tanto por SEM como por FL, se decidió continuar con la caracterización solo de las muestras de SMHs-H y de las NHs-MW.

En una tercera parte del capítulo, se realizaron las caracterizaciones estructurales mediante DRX y espectroscopía Raman de las SMHs-H y NHs-MW.

Mediante la difracción de rayos X se determinó que ambas muestras son cristalinas con fase wurtzita debido a los planos que se logran apreciar en los difractogramas. Otra información que se pudo obtener, fueron que los submicrohilos obtenidos por síntesis hidrotérmica se encuentran dispuestos normales respecto al sustrato y orientados a lo largo de su eje c, ya que la reflexión principal es la (002); mientras que en la muestra correspondiente a los NHs-MW, la intensidad de los picos de las reflexiones distintas a (002) son comparables, lo que indicaría que las estructuras se encuentran dispuestas tanto normales al sustrato como apoyados en alguna de sus caras laterales, ya que se midieron reflexiones de los cuatro planos.

Con espectroscopía Raman se confirmó que ambas muestras presentan estructuras de wurtzita y que, como se determinó mediante microscopía, el sustrato se encuentra menos recubierto por los NHs-MW, característica que la confirman los picos más anchos e intensos correspondientes al silicio que se obtienen en este caso.

A partir de los resultados obtenidos de las múltiples caracterizaciones realizadas a las diferentes muestras sintetizadas, se decide continuar los estudios de investigación con las muestras del tipo SMHs-H y NHs-MW, ya que cuentan con las mejores propiedades morfológicas, ópticas y estructurales para cumplir con el objetivo de este trabajo de tesis.

#### 4.4. Referencias del Capítulo 4

1. Irish, D. E. & Jarv, T. Vibrational Spectral Studies of Solutions at Elevated Temperatures and Pressures. IV. Raman Spectra of Aqueous Zinc Nitrate Solutions. **37**, (1983).
2. Kamble, A. S. *et al.* Effect of hydroxide anion generating agents on growth and properties of ZnO nanorod arrays. *Electrochim. Acta* **149**, 386–393 (2014).
3. McPeak, K. M. *et al.* In situ X-ray absorption near-edge structure spectroscopy of ZnO nanowire growth during chemical bath deposition. *Chem. Mater.* **22**, 6162–6170 (2010).
4. Kruse, A. & Dinjus, E. Hot compressed water as reaction medium and reactant. Properties and synthesis reactions. *J. Supercrit. Fluids* **39**, 362–380 (2007).
5. Djurišić, A. B. & Leung, Y. H. Optical properties of ZnO nanostructures. *Small* **2**, 944–961 (2006).
6. Yang, R. S. & Wang, Z. L. Growth of self-assembled ZnO nanowire arrays. *Philos. Mag.* **87**, 2097–2104 (2007).
7. Bae, Y. S., Kim, D. C., Ahn, C. H., Kim, J. H. & Cho, H. K. Growth of ZnO nanorod arrays by hydrothermal method using homo-seed layers annealed at various temperatures. *Surf. Interface Anal.* **42**, 978–982 (2010).
8. Speaks, D. T. Effect of concentration, aging, and annealing on sol gel ZnO and Al-doped ZnO thin films. *Int. J. Mech. Mater. Eng.* **15**, 1–14 (2020).
9. Zhang, J. *et al.* Control of ZnO morphology via a simple solution route. *Chem. Mater.* **14**, 4172–4177 (2002).
10. Xu, S. & Wang, Z. L. One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties. *Nano Res.* **4**, 1013–1098 (2011).
11. McPeak, K. M. *et al.* Chemical bath deposition of ZnO nanowires at near-neutral pH conditions without hexamethylenetetramine (HMTA): Understanding the role of HMTA in ZnO nanowire growth. *Langmuir* **27**, 3672–3677 (2011).
12. Boercker, J. E., Schmidt, J. B. & Aydil, E. S. Transport limited growth of zinc oxide nanowires. *Cryst. Growth Des.* **9**, 2783–2789 (2009).
13. Xu, S., Shen, Y., Ding, Y. & Wang, Z. L. Growth and transfer of monolithic horizontal ZnO nanowire superstructures onto flexible substrates. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 1493–1497 (2010).
14. Grinblat, G., Capeluto, M. G., Tirado, M., Bragas, A. V. & Comedi, D. Hierarchical ZnO nanostructures: Growth mechanisms and surface correlated photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.* **100**, (2012).
15. Sears, G. W. A growth mechanism for mercury whiskers. *Acta Metall.* **3**, 361–366 (1955).
16. Sears, G. W. A mechanism of whisker growth. *Acta Metall.* **3**, 367–369 (1955).

17. Bögels, G., Meekes, H., Bennema, P. & Bollen, D. Growth mechanism of vapor-grown silver crystals: relation between twin formation and morphology. *J. Phys. Chem. B* **103**, 7577–7583 (1999).
18. Bai, W. *et al.* Large-scale synthesis of ZnO flower-like and brush pen-like nanostructures by a hydrothermal decomposition route. *Mater. Lett.* **61**, 3469–3472 (2007).
19. Zhang, H. *et al.* A novel low-temperature chemical solution route for straight and dendrite-like ZnO nanostructures. *Mater. Sci. Eng. B* **141**, 76–81 (2007).
20. Bates, C. H., White, W. B. & Roy, R. New high-pressure polymorph of zinc oxide. *Science (80-. )*. **137**, 993 (1962).
21. Ashrafi, A. & Jagadish, C. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *J. Appl. Phys.* **102**, 4 (2007).
22. Jaffe, J. E., Snyder, J. A., Lin, Z. & Hess, A. C. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO. *Phys. Rev. B* **62**, 1660 (2000).
23. Liu, X., Wu, X., Cao, H. & Chang, R. P. H. Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **95**, 3141–3147 (2004).
24. Li, D. *et al.* Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1601–1603 (2004).
25. Greene, L. E. *et al.* Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays. *Angew. Chemie* **115**, 3139–3142 (2003).
26. Tuomisto, F., Saarinen, K., Look, D. C. & Farlow, G. C. Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO. *Phys. Rev. B* **72**, 85206 (2005).
27. Gomi, M., Oohira, N., Ozaki, K. & Koyano, M. Photoluminescent and structural properties of precipitated ZnO fine particles. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **42**, 481–485 (2003).
28. Janotti, A. & Van De Walle, C. G. Native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **76**, 1–22 (2007).
29. Liao, X. & Zhang, X. Zinc Oxide Nanostructures and Their Core–Shell Luminescence Properties. *J. Phys. Chem. C* **111**, 9081–9085 (2007).
30. Djurišić, A. B. *et al.* Photoluminescence and electron paramagnetic resonance of ZnO tetrapod structures. *Adv. Funct. Mater.* **14**, 856–864 (2004).
31. Khranovskyy, V., Lazorenko, V., Lashkarev, G. & Yakimova, R. Luminescence anisotropy of ZnO microrods. *J. Lumin.* **132**, 2643–2647 (2012).
32. Schmidt-Mende, L. & MacManus-Driscoll, J. L. ZnO - nanostructures, defects, and devices. *Mater. Today* **10**, 40–48 (2007).
33. Baruah, S. & Dutta, J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, (2009).

34. Voss, T. *et al.* Influence of exciton-phonon coupling on the energy position of the near-band-edge photoluminescence of ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 3–6 (2006).
35. Vanheusden, K. *et al.* Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *J. Appl. Phys.* **79**, 7983–7990 (1996).
36. Saha, R., Saha, N. R., Karmakar, A., Dalapati, G. K. & Chattopadhyay, S. Generation of oxygen interstitials with excess in situ Ga doping in chemical bath deposition process for the growth of p-type ZnO nanowires. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **30**, 8796–8804 (2019).
37. Ribut, S. H., Abdullah, C. A. C. & Yusoff, M. Z. M. Investigations of structural and optical properties of zinc oxide thin films growth on various substrates. *Results Phys.* **13**, 102146 (2019).
38. Serrano, J. *et al.* Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **69**, 1–14 (2004).
39. Arguello, C. A., Rousseau, D. L. & Porto, S. P. S. First-order raman effect in wurtzite-type crystals. *Phys. Rev.* **181**, 1351–1363 (1969).
40. Calleja, J. M. & Cardona, M. Resonant Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* **16**, 3753–3761 (1977).
41. Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Vojisavljević, K., Bernikc, S. & Srečković, T. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. *J. Raman Spectrosc.* **41**, 914–921 (2010).
42. Cuscó, R. *et al.* Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, 1–11 (2007).
43. Wang, Z., Wang, F., Wang, L., Jia, Y. & Sun, Q. First-principles study of negative thermal expansion in zinc oxide. *J. Appl. Phys.* **114**, (2013).
44. Serrano, J. *et al.* Dispersive Phonon Linewidths: The [Formula presented] Phonons of ZnO. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 4 (2003).
45. Russo, V., Ghidelli, M., Gondoni, P., Casari, C. S. & Li Bassi, A. Multi-wavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide. *J. Appl. Phys.* **115**, (2014).

# **CAPÍTULO 5**

## Tratamiento con Plasma de Argón

## **Contenido**

### **5. Tratamiento con Plasma de Argón de los SMHs-H de ZnO**

#### **5.1. Introducción**

#### **5.2. Fundamento y Equipo**

#### **5.3. Condiciones y Metodología de Trabajo**

#### **5.4. Selección de Muestras sobre las que se hace el Tratamiento con Plasma de Ar**

#### **5.5. Caracterizaciones y Resultados de las Muestras Tratadas con Plasma de Argón**

##### **5.5.1. Espectroscopía Raman (ER)**

##### **5.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

##### **5.5.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

##### **5.5.4. Difracción de rayos X (DRX)**

##### **5.5.5. Fotoluminiscencia (FL)**

##### **5.5.6. Fotoluminiscencia a bajas temperaturas (FL a BT)**

#### **5.6. Resultados obtenidos y conclusiones parciales del Capítulo 5**

#### **5.7. Referencias del Capítulo 5**

## Tratamiento con Plasma de Argón de los SMHs-H de ZnO

### 5.1. Introducción

Como se sabe, cada método de síntesis proporciona muestras con diferentes características de emisión óptica atribuidas a diferentes defectos puntuales inherentes a distintos mecanismos de crecimiento específicos,<sup>1,2</sup> sin embargo, es importante recalcar que el rendimiento optoelectrónico en las nano y submicroestructuras está fuertemente influenciado por su superficie.<sup>3</sup>

Muchos años de investigación han demostrado que, debido a la gran superficie específica de las estructuras 1-D, la pasivación efectiva de las paredes en este tipo de estructuras es crucial para reducir la densidad de los estados superficiales y así poder usarlas para aplicaciones en optoelectrónica. Por lo tanto, los estados de trampa superficial acortan la vida útil de los portadores y se consideran responsables de la conocida luminiscencia verde "relacionada con defectos".<sup>4,5</sup>

Con el fin de obtener nano- y submicroestructuras de ZnO de alta calidad como materiales emisores de luz, numerosos autores han llevado a cabo diferentes modificaciones superficiales, tales como recubrimiento de las nanoestructuras con diferentes metales,<sup>6,7</sup> estructuras core-shell,<sup>8</sup> recubrimiento con polímeros<sup>9</sup> y grabado asistido por plasma.<sup>3,10-12</sup> Los plasmas se han utilizado ampliamente para el procesado de materiales, como la deposición de películas finas,<sup>13</sup> el grabado húmedo<sup>14</sup> y la modificación de superficies.<sup>15</sup>

Los procesos de grabado se valoran por su velocidad, selectividad, uniformidad, direccionalidad (isotrópica o anisotrópica), calidad de la superficie grabada y reproducibilidad. Los dos métodos de grabado más utilizados son los que emplean productos químicos líquidos (grabado húmedo) o plasmas de gas reactivo (grabado seco).

El grabado húmedo<sup>16</sup> presenta algunas ventajas: simplicidad, bajo costo, escaso daño al sustrato, alta selectividad y óptimo rendimiento. Pero sus principales limitaciones son su naturaleza isotrópica y la necesidad de eliminar grandes cantidades de materiales corrosivos y tóxicos.

El grabado en seco asistido por plasma (*Dry Etching*), comprende todos los procesos de grabado posibles por efecto del plasma. Los procedimientos de grabado se basan en la extracción de material de las superficies que se efectúan sin química húmeda. Los métodos de grabado en seco<sup>17</sup> se han convertido en el método preferido para los procesos de grabado en la fabricación de circuitos integrados. La ventaja más significativa

del grabado en seco sobre el húmedo es que proporciona un mayor potencial de resolución al superar el problema de la isotropía. Otras ventajas son la reducción del riesgo químico y de los problemas de tratamiento de residuos. Entre ellos, más precisamente el *Ion Milling*, debido a su cómodo funcionamiento y a su rentabilidad, es uno de los mejores métodos para optimizar la calidad de la superficie de las estructuras de ZnO. En el proceso de *Ion Milling*, se utiliza un cañón de iones de alta energía para bombardear la superficie de la muestra. Los iones de alta energía interactúan con los átomos superficiales débilmente unidos en la capa amorfa superior de la muestra que se está investigando y los eliminan para revelar una superficie limpia a nivel atómico. Varios parámetros, como la energía iónica y el ángulo de incidencia del haz, se ajustan a lo largo del proceso para optimizar el tiempo de preparación de la muestra y la calidad de la superficie.

Para el grabado asistido por plasma, se han empleado diversos gases reactivos, como  $H_2$ ,  $Ga^+$ ,  $CH_4$ , entre otros.<sup>18,19</sup> Entre las diversas fuentes que suelen emplearse, el *Ar*, como gas inerte, no induce ninguna reacción química en el material nativo. Por otra parte, una publicación reciente de Li et al.<sup>10</sup> muestra la mejora en las propiedades ópticas de submicrohilos de ZnO, obtenidos mediante la técnica VLS, a través del tratamiento con plasma de *Ar* a diferentes energías. Los autores encontraron que se pueden lograr mejoras de emisión óptica de aproximadamente 60 veces con 200 W de potencia de plasma.

Para mejorar la emisión de luz UV de los SMHs de ZnO sintetizados mediante la técnica hidrotermal, se investigó el efecto del tratamiento con plasma de argón sobre las propiedades de emisión de los SMHs de ZnO.<sup>20,21</sup>

El tratamiento con plasma de *Ar* se considera una técnica eficaz de modificación superficial debido a su bajo costo y seguridad. Se ha observado que diferentes energías de plasma conducen a diferentes efectos superficiales.<sup>20</sup> Aunque se ha publicado un gran número de estudios sobre mejoras mediante tratamientos con plasma los mecanismos responsables de las propiedades modificadas no han sido completamente comprendidos. En este trabajo, investigamos los efectos de un tratamiento con plasma *Ar* sobre las propiedades optoelectricas de los SMHs de ZnO. Las mejoras en las propiedades ópticas podrían atribuirse a la pasivación de defectos radiativos y no radiativos en las estructuras de ZnO, probablemente debido a la incorporación de hidrógeno.<sup>22</sup>

## 5.2. Fundamento y equipo

El plasma es un "gas ionizado" en el que existe aproximadamente el mismo número de electrones y de iones; se encuentra en un estado eléctricamente neutro desde un punto de vista macroscópico. La densidad de electrones ( $n_e$ ) y la densidad de iones ( $n_i$ ) son prácticamente iguales y se denominan densidad del plasma. Debido a que los electrones pueden viajar libremente dentro del plasma, éste tiene una propiedad conductora. Cuando se aplica una potencia de radiofrecuencia (RF) sobre un par de electrodos en una cámara de grabado, los electrones son acelerados por un campo eléctrico generado por la potencia de RF, adquieren energía cinética y colisionan con átomos y moléculas. Si la energía cinética de un electrón es superior a la energía de ionización (tensión de ionización), el electrón de la capa más externa del átomo o molécula es expulsado. Como resultado, el átomo neutro o la molécula se convierte en un ion.<sup>23</sup>

Por otra parte, el electrón que ha sido expulsado de la molécula o el átomo se suma al primer electrón que colisiona para formar ahora un total de dos electrones. Estos electrones se aceleran bajo el campo eléctrico, colisionan con otros átomos y moléculas y generan nuevos iones y electrones. El número de iones y electrones aumenta como en una avalancha y acaba superando un nivel umbral por encima del cual se inicia una descarga resultante que crea un plasma. El plasma se clasifica en plasma completamente ionizado, en el que el 100% de los iones y electrones están ionizados, y plasma débilmente ionizado, en el que el grado de ionización es bajo y coexiste una mezcla de iones, electrones, y átomos y moléculas neutros. Para el grabado en seco se utiliza una descarga luminiscente. El plasma generado por la descarga incandescente se clasifica como plasma débilmente ionizado y consta de igual número de cargas positivas y negativas, así como de átomos y moléculas eléctricamente neutros.<sup>23</sup>

El grado de ionización en un plasma de descarga luminiscente (*glow discharge*) es del orden de  $10^{-6} - 10^{-4}$ . En otras palabras, el grado de ionización es de aproximadamente 1 de cada 10.000 como máximo. La mayoría de las partículas permanecen neutras, y sólo existe un ion y un electrón por cada 10.000 partículas neutras. Por eso se denomina plasma débilmente ionizado.

Aunque los electrones tienen un nivel de energía comparable a una temperatura alta de  $10^4 K$  o superior, la cámara de grabado y la oblea permanecen a baja temperatura porque la masa de electrones es pequeña. Por este motivo, un plasma de descarga

luminiscente también se denomina plasma de baja temperatura, debido a que los electrones tienen suficiente energía para causar la excitación, ionización y disociación de átomos y moléculas, aún con la temperatura del gas permaneciendo cerca de la temperatura ambiente. Con todo, diversos tipos de reacciones son posibles a baja temperatura.

Para la formación del plasma se usa una fuente de voltaje que conduce la corriente a través del gas a bajas presiones entre dos platos paralelos o electrodos. El gas se descompone para formar el plasma, usualmente débilmente ionizado, es decir, la densidad del plasma es solo una fracción de la densidad del gas neutro.

Una descarga idealizada en geometría plano paralelo, consiste en una cámara de vacío que contiene dos electrodos paralelos separados por un espacio "l" y accionados por una fuente de energía RF. Los sustratos se colocan sobre uno de los electrodos, se admite que los gases de alimentación fluyan a través de la descarga y la bomba de vacío elimina los gases efluentes.

El voltaje de conducción típico de RF es  $V_{RF} = 100 - 1000 V$ . Cuando se opera a baja presión, la oblea está montada en el electrodo alimentado, y se utiliza para eliminar el material del sustrato.

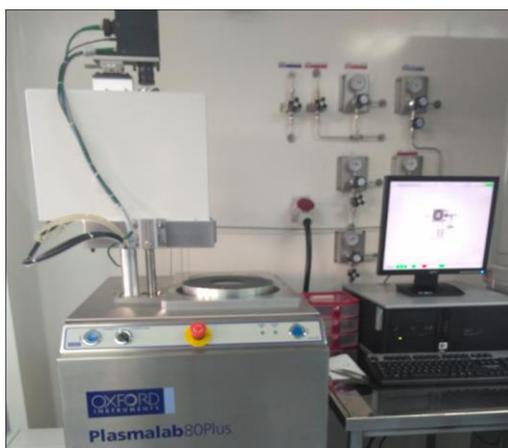


Fig.1. Equipo empleado para el tratamiento con plasma de argón. RIE OXFORD Plasmalab80Plus.  
(DMyN-CAC-CNEA)

### **5.3. Selección de Muestras que serán sometidas al Tratamiento con Plasma de Ar**

A partir de las diferentes caracterizaciones realizadas y explicadas en detalle en el Capítulo 4 de esta tesis, se concluyó que los SMHs-H presentan la mayor anisotropía en comparación con todas las muestras sintetizadas a lo largo de este trabajo, y que exhibieron, además, una muy buena homogeneidad en el recubrimiento del sustrato. Analizando las propiedades ópticas a través de las medidas de fotoluminiscencia, estas muestras también refieren la mejor relación de intensidades UV/Vis. Los difractogramas señalan que las muestras SMHs-H y NHs-MW son cristalinas con fase hexagonal tipo wurtzita y que los submicrohilos hidrotermales se encuentran normales respecto al sustrato y orientados a lo largo de su eje *c*, ya que la reflexión principal es la (002); mientras que los NHs-MW indican que la intensidad de los picos de las reflexiones distintas a (002) son de intensidades similares, lo que marcaría que las estructuras se encuentran tanto normales como paralelas al sustrato. Empleando espectroscopía Raman se confirmó que ambas muestras presentan estructuras hexagonales de wurtzita y que, como se determinó mediante micro-Raman, el silicio se encuentra menos recubierto por los NHs-MW, ya que los picos del sustrato son muchos más intensos que en el caso de los SMHs-H.

Teniendo en cuenta estos resultados, se decidió realizar el tratamiento con plasma de argón solamente a las muestras de SMHs-H, ya que en esta tesis se busca determinar los pasos que conduzcan finalmente a muestras que presenten las mejores propiedades ópticas como así también, una mayor anisotropía.

### **5.4. Condiciones y Metodología de Trabajo**

Se investigaron las propiedades morfológicas y ópticas de los SMHs-H de ZnO tratados con plasma de *Ar* de 250 *W* a diferentes tiempos (entre 0 y 10 *minutos*). Los SMHs-H de ZnO se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía micro-Raman y fotoluminiscencia (FL).

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Este procedimiento se llevó a cabo en tres muestras de submicrohilos de ZnO obtenidas mediante síntesis hidrotermal (como las descritas en el Capítulo 3 de esta Tesis), cada una dividida en seis piezas, para verificar su reproducibilidad. Dos trozos de cada muestra se utilizaron para las mediciones de referencia. Las otras cuatro piezas se trataron con plasma de argón a diferentes tiempos de exposición (1, 4, 8 y 10 *minutos*, respectivamente). Los tratamientos con *Ar* se realizaron con un plasma producido por radiofrecuencia (RF) estándar de 13,56 *MHz* utilizando un equipo RIE PLASMA LAB 80 PLUS (Oxford Plasma Technology). Antes de colocar las muestras en el equipo, la cámara se evacuó a una presión base de  $1 \cdot 10^{-5}$  *Torr* y después se pretrató con un plasma de *Ar* a una presión de 10 *mTorr* para minimizar el vapor de agua residual y otros posibles contaminantes de las paredes de la cámara de trabajo. Los tratamientos de las muestras se realizaron a la misma presión con el plasma *Ar* operado a un voltaje de descarga de 250 *V* y una potencia de polarización de 250 *W*. El flujo de *Ar* fue de 10 *sccm* y la temperatura de la muestra se mantuvo entre 2 y 5 °C.

La morfología de los SMHs-H de ZnO se caracterizó por SEM, utilizando un microscopio Carl-Zeiss SUPRA40 GEMINI®, con una resolución de 1,3 *nm* a 15 *kV*. Los diámetros y longitudes de los SMHs-H de ZnO se determinaron mediante análisis micrográfico, realizado con el software de código abierto Image J para cada muestra. Las fases cristalinas y sus estructuras se caracterizaron por DRX utilizando un difractómetro de la marca Panalytical, modelo Empyrean con detector PIXcel3D, en el rango  $2\theta$  entre 30° – 50°. Se obtuvieron rayos X monocromáticos de alta intensidad ( $\lambda = 0,154178$  *nm*) de la línea *CuK $\alpha$*  de una fuente de rayos X de *Cu* que opera a un voltaje de aceleración de electrones de 50 *kV*. Las medidas de micro-Raman se llevaron a cabo utilizando un láser de 10 *mW* a una longitud de onda de 532 *nm* (XDR Smart Raman Spectrometer, Thermo Scientific) en una geometría de retrodispersión. La microscopía electrónica de transmisión se realizó con una tensión de aceleración de 180 *kV* (Philips CM 200, Gerencia de Materiales, CAC, CNEA).

La espectroscopía de FL se realizó con la línea de 325 *nm* de un láser de *He – Cd* KIMMON IK5452R-E a 15 *mW* como fuente de excitación. La luz emitida por la muestra se focalizó en un espectrómetro CCD Avantes AVASPEC-ULS3648 con dos lentes acromáticas biconvexas. A la entrada del espectrómetro se colocó un filtro para eliminar la radiación dispersa del láser. Los espectros se obtuvieron directamente a temperatura ambiente en aire atmosférico.

## 5.5. Caracterizaciones y Resultados de las Muestras Tratadas con Plasma de Argón

### 5.5.1. Espectroscopía Raman (ER)

En la Fig.2 se comparan los espectros de micro-Raman para las muestras: sin tratamiento con plasma y las muestras expuestas a diferentes tiempos de tratamiento con plasma de argón (1, 4, 8 y 10 *minutos*). Los espectros de los SMHs-H fueron medidos en diferentes posiciones de la muestra para verificar la reproducibilidad de los espectros, en el rango de 75 a 700  $\text{cm}^{-1}$  y a temperatura ambiente.

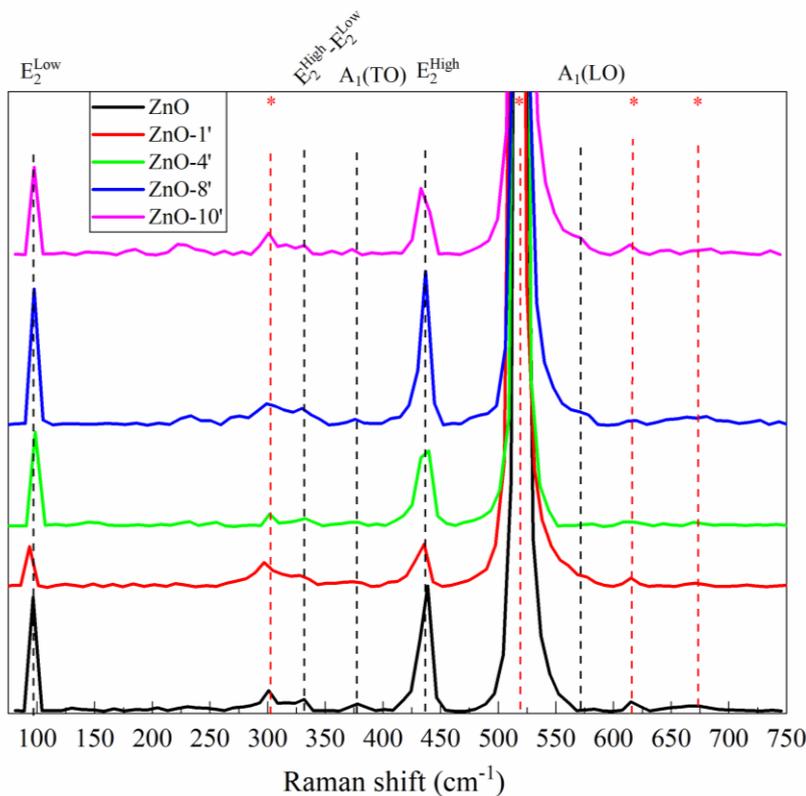


Fig. 2. Espectros Raman comparativos de las muestras sin tratamiento y a diferentes tiempos de tratamientos con plasma. Las líneas punteadas rojas a 302, 520, 621, 670  $\text{cm}^{-1}$  refiere a las señales de silicio.<sup>24</sup>

Como ya se señaló, el ZnO sintetizado por el método hidrotérmal cristaliza en la fase estructural tipo wurtzita. Esta estructura es una red hexagonal conformada por dos subredes alternadas de iones de zinc y de iones de oxígeno. Esta conformación ubica a cada ion con un entorno tetraédrico del otro ion, es decir, cada  $\text{O}^{2-}$  se encuentra rodeado por 4  $\text{Zn}^{2+}$ , y viceversa, proporcionándole simetría polar a lo largo del eje  $c$ .<sup>25</sup>

De acuerdo con lo reportado previamente en el Capítulo 4 en relación a la muestra de SMHs-H: los espectros de micro-Raman para la muestra sin tratamiento evidencian la presencia de ambos modos  $E_2$  no polares, que son los picos más destacados de la estructura de wurtzita, el primero a  $99 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_2^{Low}$ ), dominado por las vibraciones de la subred de zinc, mientras que el segundo aparece a  $437 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_2^{High}$ ) que involucra principalmente a las vibraciones de los átomos de oxígeno. En el rango de frecuencia intermedio ( $540 \text{ cm}^{-1}$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$ ) el pico del sustrato es muy intenso y ancho, mientras que los modos  $A_1(LO)$  y  $E_1(LO)$  presentan una pequeña diferencia de frecuencia y el modo  $E_1(LO)$  cercano a  $575 \text{ cm}^{-1}$  no está permitido en la geometría de retro dispersión lo que solo permite observar  $A_1(LO)$  que se encuentran estrechamente cercano a  $560 \text{ cm}^{-1}$ . Mientras que, a frecuencias más bajas, se encuentran  $2E_2^{Low} \sim 208 \text{ cm}^{-1}$  (pico adicional de segundo orden),  $B_1^{Low} \sim 240 \text{ cm}^{-1}$  y  $A_1(TO) \sim 380 \text{ cm}^{-1}$ , de los cuales el último es el único que se logró distinguir en los espectros medidos.

En la Fig.2 también se observan los espectros de micro-Raman de las muestras expuestas a los diferentes tiempos de tratamiento con plasma de *Ar*, marcados con líneas de diferentes colores (rojo, verde, azul y magenta para indicar 1, 4, 8 y 10 *minutos* de tratamiento, respectivamente). Algunos autores hacen referencia a la señal  $\sim 99 \text{ cm}^{-1}$  como la correspondiente al modo ( $E_2^{Low}$ ), el cual está dominado por las vibraciones de los átomos de zinc, lo que prueba la formación de la subred de zinc.<sup>26,27</sup>

Como se mencionó anteriormente las reglas de selección se relajan en los materiales desordenados, y los dos modos  $E_1(LO)$  y  $A_1(LO)$  frecuentemente se observan en una única banda, llamada banda *LO*. Como se ve claramente en la Fig.2 se observa la banda *LO* como una única banda ancha a la frecuencia de  $\sim 574 \text{ cm}^{-1}$ . Aún no hay certezas respecto a cuáles son las causas que la originan. Algunos autores asocian su aparición en el espectro con el aumento de la densidad de vacancias de oxígeno ( $V_O$ ) y a la presencia de zinc intersticial ( $Zn_i$ ),<sup>28</sup> también con la deficiencia severa de oxígeno en el medio de síntesis,<sup>29</sup> o con la estequiometría del ZnO,<sup>30,31</sup> otros autores consideran que es el modo de fonón superficial en términos de dispersión Raman inducida por campo eléctrico.<sup>32</sup>

Para las muestras tratadas con 4 y 10 *minutos* se observa un aumento de este hombro a  $574 \text{ cm}^{-1}$ , lo que podría indicar un aumento en la densidad de vacancias debido al aumento del tiempo de tratamiento.<sup>28,29</sup>

Debido a la aparición del pico característico del silicio, que es ancho e intenso entre  $500\text{ cm}^{-1}$  y  $550\text{ cm}^{-1}$ , éste limita la visión con mayor claridad de los modos vibracionales  $LO$ . Este modo vibracional  $LO$  fue reportado para muestras de ZnO sintetizada hidrotérmicamente<sup>33</sup> y muestras de ZnO dopadas.<sup>34</sup>

El pico  $E_2^{High}$  ubicado en  $\sim 438\text{ cm}^{-1}$  corresponde principalmente a la vibración de la subred de oxígeno, donde los átomos se mueven perpendicularmente al eje  $c$ . El modo  $A_1(TO)$  está relacionado con los modos de vibración paralelos al eje  $c$ , principalmente con la subred de oxígeno más ligera. Este pico a  $\sim 380\text{ cm}^{-1}$  coincide con el valor experimental reportado en la literatura.<sup>26,27,35</sup>

En las muestras expuestas al plasma no se observan variaciones representativas en los diferentes picos principales comparadas con la muestra sin tratamiento con plasma. Donde sí se llega apreciar una pequeña variación, es en el pico de la banda  $LO$ , lo que podría deberse a la pasivación por hidrógeno de las vacancias de oxígeno que se produce en términos de formación de defectos, lo cual fue propuesto por diversos autores.<sup>33,36,37</sup>

El hidrógeno podría estar presente dentro de la muestra como agua, o en forma de agua residual del sistema de vacío que se emplea para el tratamiento con plasma.<sup>37</sup>

Se realizaron diversos estudios del comportamiento del hidrógeno en el ZnO, a través de la exposición al plasma de hidrógeno, la implantación de  $H^+$  y el recocido en atmósfera de  $H_2$ .<sup>36,38,39</sup>

Lavrov et al.<sup>40</sup> estudiaron e identificaron hidrógeno en ZnO, mediante dos métodos distintos de introducción de hidrógeno, una a partir del tratamiento de un cristal de ZnO con plasma de hidrógeno y otro con tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno. Ellos identificaron dos tipos de estados donantes poco profundos: el hidrógeno intersticial centrado en el enlace  $H_{BC}$ , que está relacionado con la asimetría del fonón  $E_1(LO)$  lo que sugiere que el donante dominante es el hidrógeno centrado en el enlace, y el hidrógeno sustitucional unido a una vacante de oxígeno  $H_O$ , que fue asociado a la señal  $330\text{ cm}^{-1}$  (y a la señal  $I_4$  en la fotoluminiscencia que se estudiará en la sección de medidas de fotoluminiscencia a bajas temperaturas). Los autores sugirieron que las concentraciones del hidrógeno donante  $H_O$  no son homogéneas y se localizan principalmente en la superficie de las muestras, esto explicaría la tenue señal debido al  $H_O$  en nuestras medidas, ya que con Raman se sondea el “bulk” más que la superficie. Mientras que, para el hidrógeno centrado en el enlace  $H_{BC}$  especulan que tiene una concentración mínima en la superficie de las muestras y una mayor concentración en el

“bulk” de la muestra, esto se debería a que el  $H_{BC}$  se encuentra estabilizado por la interacción con otros defectos y debería ser móvil a temperatura ambiente de acuerdo a cálculos teóricos,<sup>41</sup> por lo que no sería posible su presencia en la superficie y se estabilizaría por la interacción con otros defectos.<sup>41</sup>

Otros estudios refieren a que el modo vibracional anómalo  $\sim 574 \text{ cm}^{-1}$  se debe a la relajación de las reglas de selección de Raman como consecuencia del desorden local debido a la presencia de impurezas creadoras de estados donantes como hidrógeno o nitrógeno.<sup>34</sup>

### **5.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

La Fig.3 muestra una micrografía SEM en vista plana de las muestras crecidas por síntesis hidrotermal. Se observan los SMHs-H con la sección transversal hexagonal de wurtzita característica del  $\text{ZnO}$ <sup>42</sup> y un ligero estrechamiento hacia sus puntas.<sup>43</sup> Los SMHs-H cubren uniformemente todo el sustrato con una alta densidad y tienen un diámetro medio de  $285 \text{ nm}$ . El recuadro de la Fig.3 muestra una sección transversal de los SMHs-H. La imagen expone claramente que los submicrohilos crecieron casi perpendicularmente al sustrato de manera uniforme. La longitud media de los SMHs-H es de  $2.084 \text{ nm}$ . Los resultados obtenidos a partir de las micrografías SEM muestran que las condiciones propuestas en este trabajo para la síntesis son óptimas para obtener una disposición ordenada de los SMHs-H de  $\text{ZnO}$ .

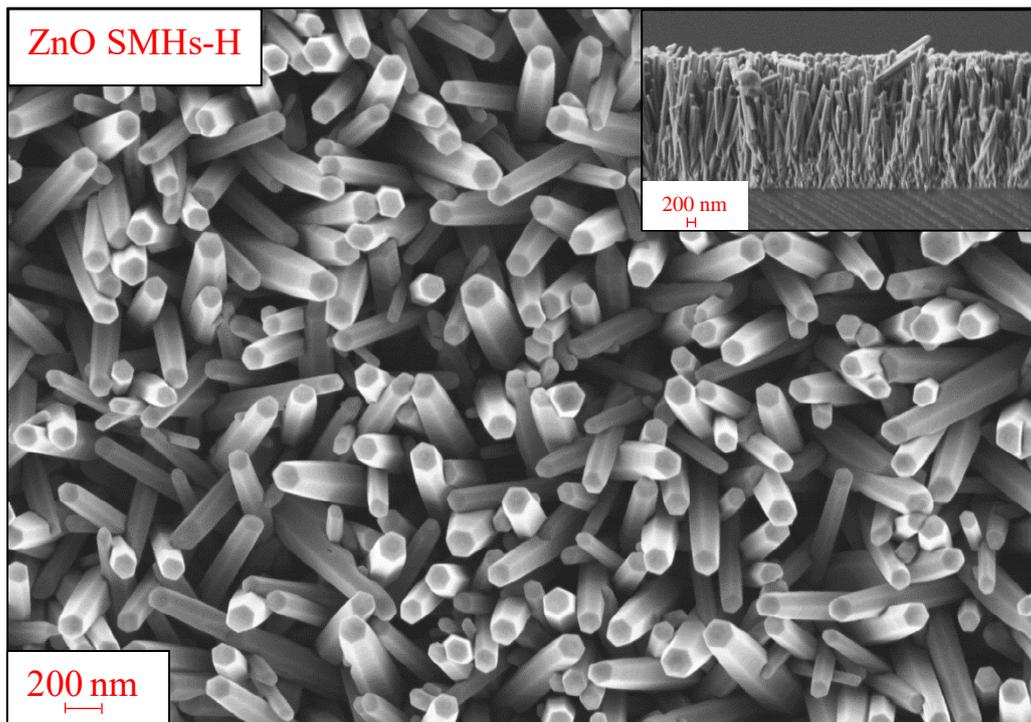


Fig. 3. Micrografía SEM (vista superior con aumento de 50 KX) de la muestra SMHs-H de ZnO obtenida por síntesis hidrotérmal a partir de soluciones acuosas. Una alta densidad de SMHs-H de ZnO cubre uniformemente todo el sustrato. Los submicrohilos son hexagonales con una orientación casi normal al sustrato. En el recuadro puede verse la sección transversal (aumento de 30 KX).

La Fig.4 muestra micrografías SEM de los SMHs-H de ZnO (vista plana) tratados con plasma de *Ar* a diferentes tiempos de exposición: 1, 4, 8 y 10 *min*. La morfología cambia claramente al aumentar el tiempo de tratamiento. La estructura prismática hexagonal bien definida observada en los SMHs-H originales se pierde gradualmente cuando los SMHs-H se exponen al tratamiento con plasma de *Ar*. Desde el primer minuto de exposición al plasma, algunos hexágonos se vuelven irregulares. Además, los bordes laterales de algunos SMHs-H se erosionan, cambiando gradualmente su morfología prismática a una forma más cilíndrica [Fig.4 (ZnO-1'- ZnO-10')].

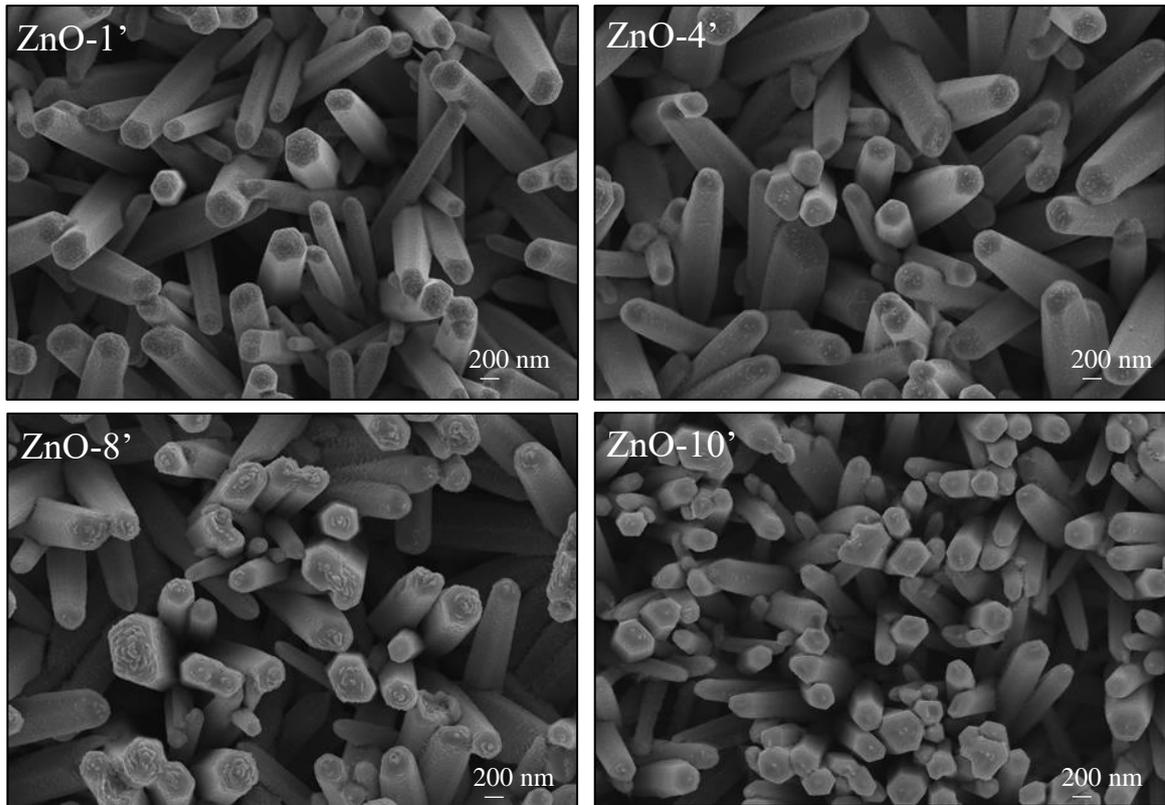
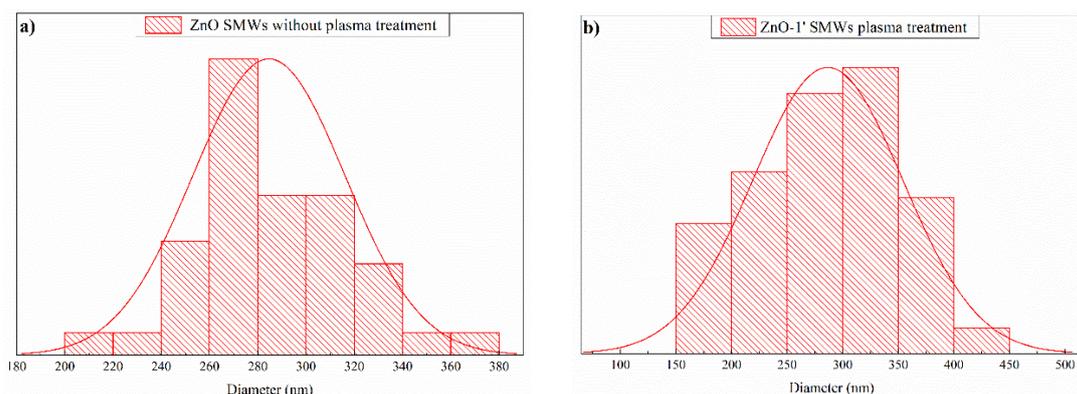


Fig. 4. Micrografías SEM (vista superior con aumento de 50 KX) de los SMHs-H de ZnO después del tratamiento con plasma argón a diferentes tiempos de exposición: 1, 4, 8 y 10 minutos (ZnO-1', ZnO-4', ZnO-8' y ZnO-10', respectivamente).

Además, algunos SMHs-H vecinos parecen fusionarse al aumentar el tiempo de tratamiento, dando lugar a submicrohilos unidos de mayor área de sección transversal. Los diámetros medios de los SMHs-H expuestos al plasma *Ar* varían con el tiempo de exposición entre 284 y 343 nm. Después de un tiempo de exposición de 8 min, muchos SMHs-H se fusionan en hilos cuya anchura es obviamente alargada en la dirección de fusión. Los histogramas de los diámetros de los SMHs-H se pueden observar en la Fig.5.



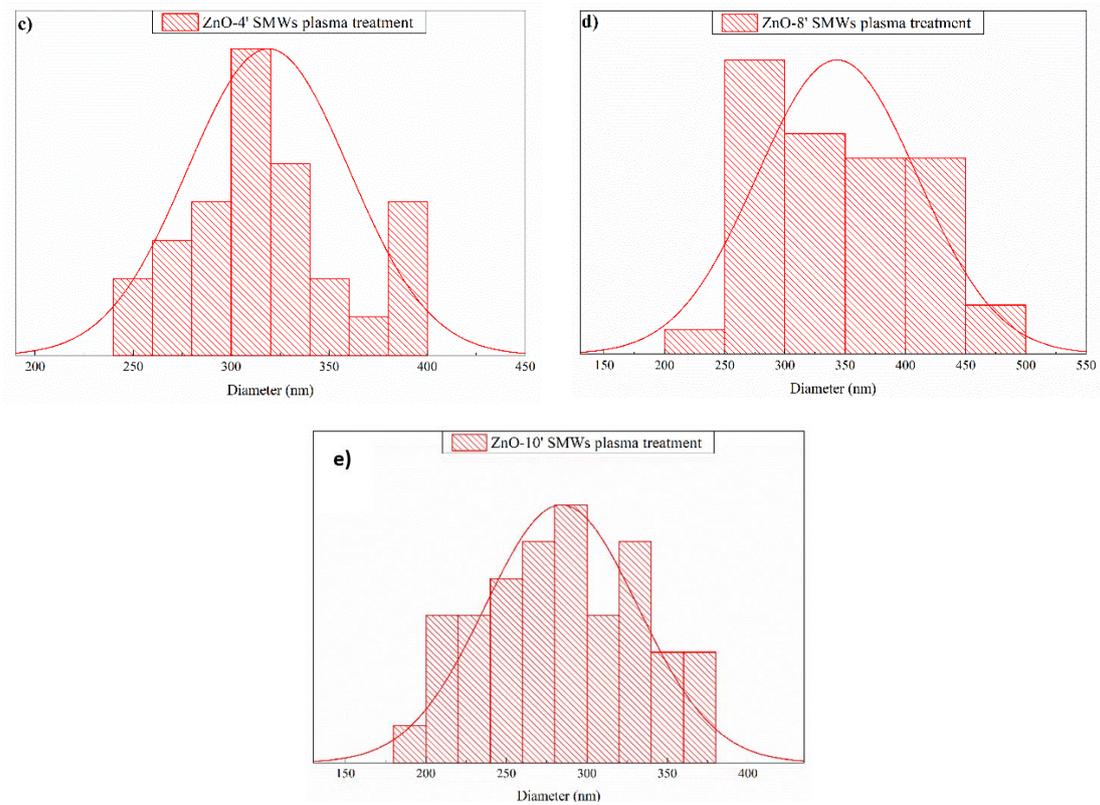


Fig. 5: Histogramas de distribuciones de diámetro de los SMHs-H obtenidos a partir del análisis de micrografías SEM correspondientes a muestras sin tratamiento con plasma (a) y con tratamiento con plasma a diferentes tiempos: (b) 1 minuto; (c) 4 minutos; (d) 8 minutos; (f) 10 minutos.

El diámetro medio de los SMHs-H en función del tiempo de exposición al tratamiento con plasma de *Ar* se muestra en la Fig.6, donde se observa un ligero aumento desde los 285 *nm* de los SMHs-H crecidos hasta un valor máximo de 343 *nm* para un tiempo de exposición de 8 *min*. En la Tabla 1 se exhiben el diámetro promedio de las muestras con sus respectivas desviaciones estándar (DE) y dispersiones.

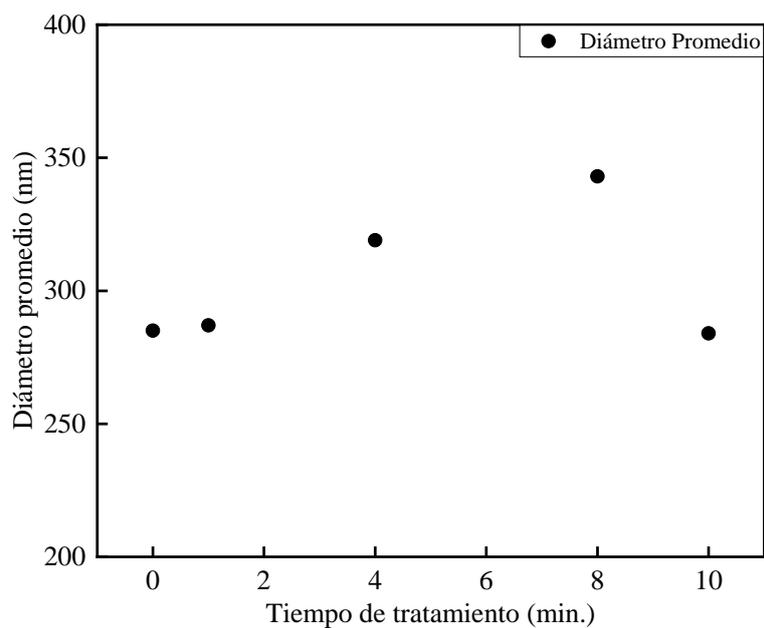


Fig. 6: Diámetro medio de las SMHs-H en función del tiempo de exposición al plasma de Ar.

Tabla 1: Diámetro promedio de los SMHs-H de ZnO con sus respectivas desviaciones estándar (DE) y dispersiones.

Muestras	Diámetro promedio (nm)	DE (nm)	Dispersion (%)
ZnO	285	32	11
ZnO-1'	287	68	24
ZnO-4'	319	41	13
ZnO-8'	343	66	19
ZnO-10'	284	47	16

La Fig.7 muestra micrografías SEM de la sección transversal de los SMHs-H de ZnO tratados con plasma Ar durante 1, 4, 8 y 10 min..

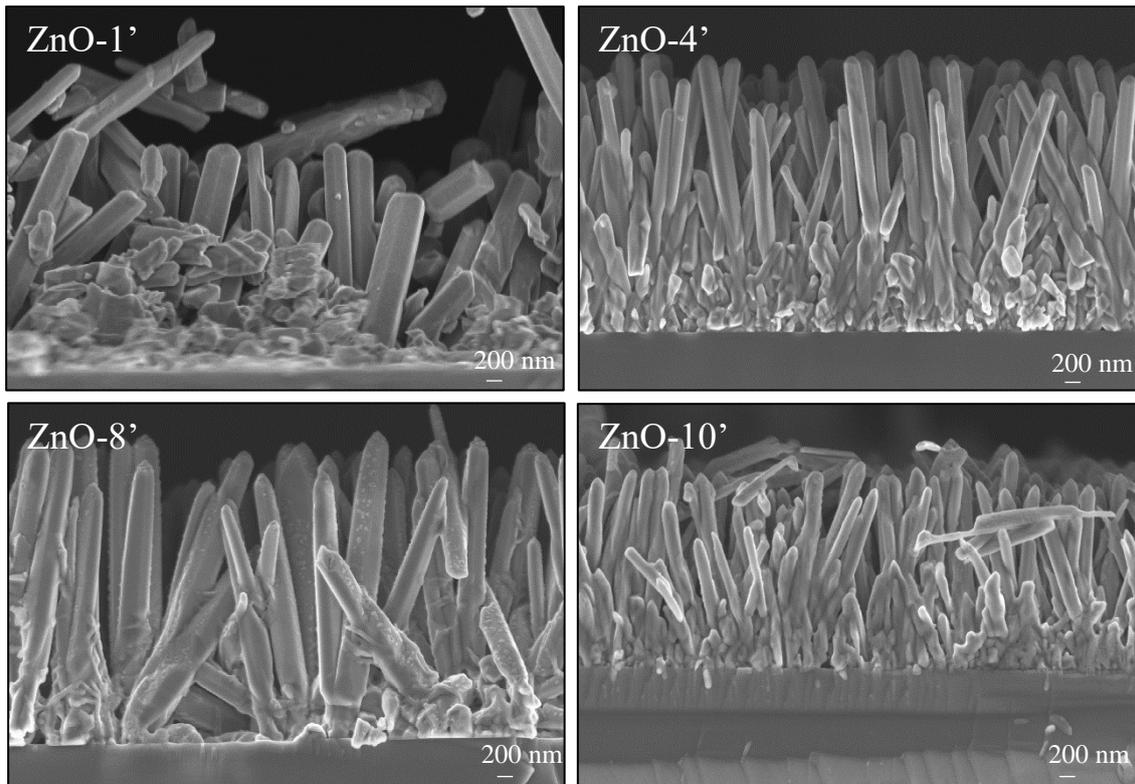


Fig. 7. Micrografías SEM (vista transversal con aumento de 50 KX) donde se muestran los SMHs-H de ZnO después del tratamiento con plasma Ar a diferentes tiempos de exposición: 1, 4, 8 y 10 minutos (ZnO-1', ZnO-4', ZnO-8' y ZnO-10', respectivamente).

La longitud media de los SMHs-H (Fig.8 y Tabla 2) disminuye monótonamente con el aumento del tiempo de tratamiento. De hecho, se espera que el tratamiento con plasma conduzca a la eliminación de las moléculas de ZnO principalmente de las puntas de los SMHs-H (dado que los SMHs-H están fuertemente orientados perpendicularmente al sustrato). Como resultado, los SMHs-H se hacen progresivamente más cortos con el aumento del tiempo de exposición. Además, también se visualiza una erosión creciente de los bordes laterales y el desarrollo de rugosidades cerca de las puntas de los SMHs-H. Esto puede observarse mejor en las imágenes de primer plano de la Fig.9. Se pueden analizar más detalles de la morfología de los SMHs-H de ZnO en las micrografías SEM a 200 aumentos KX.

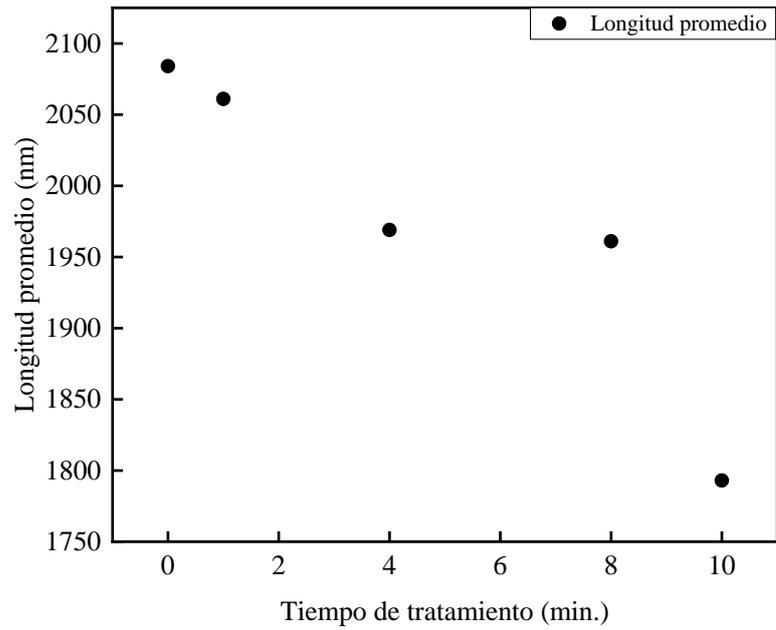


Fig. 8. Longitud media de la SMHs-H de ZnO en función del tiempo de exposición al tratamiento con plasma de Ar.

Tabla 2: Longitud promedio de los SMHs-H de ZnO con sus respectivas desviaciones estándar (DE) y dispersiones.

Muestras	Longitud promedio (nm)	DE (nm)	Dispersion (%)
ZnO	2084	245	12
ZnO-1'	2061	102	5
ZnO-4'	1969	55	3
ZnO-8'	1961	12	1
ZnO-10'	1793	93	5

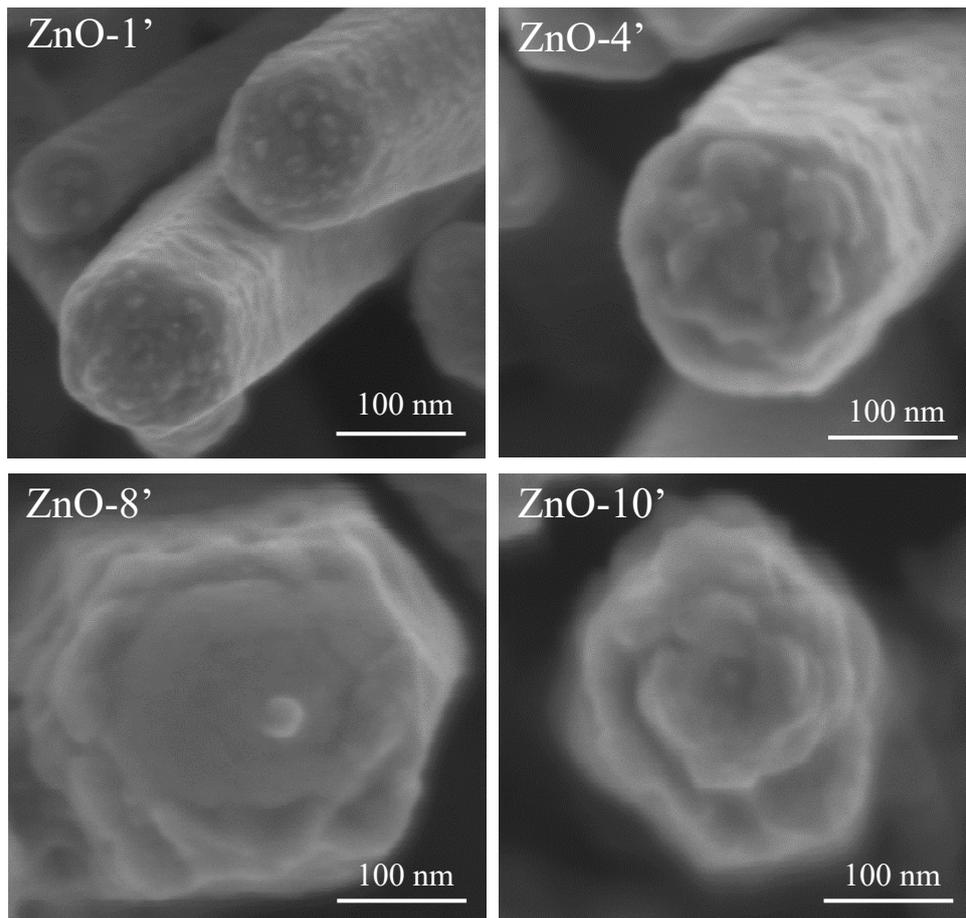


Fig. 9.: Micrografía SEM (vista superior con aumento de 200 KX) muestra los cambios observados en la parte superior de los submicrohilos: ZnO-1', ZnO-4', ZnO-8' y ZnO-10' para un tiempo de exposición al plasma de Ar de 1, 4, 8 y 10 minutos.

Durante 1 *min* de tratamiento, se desarrollan nanoprotusiones (NP) casi semiesféricas en las puntas de los SMHs-H y sus paredes laterales se vuelven estriadas. A mayor tiempo, las nanoprotusiones crecen lateralmente, adquiriendo forma de pétalo, mientras que las estrías de las paredes laterales se profundizan, desarrollando una fuerte rugosidad. Para un tratamiento de 10 *min*, la punta del SMHs-H ya ha perdido casi por completo la forma hexagonal. En la Tabla 3 se enumeran los tamaños medios de las nanoformaciones observadas en las puntas de los SMHs-H, con sus respectivas dispersiones estadísticas.

Tabla 3: Diámetro medio de las nanoprotusiones (NP) observadas en las puntas SMW con sus respectivas desviaciones estándar (SD) y dispersiones.

Muestras	Diámetro promedio de la NP (nm)	DE (nm)	Dispersion (%)
ZnO-1'	18	4	23
ZnO-4'	10	3	29
ZnO-8'	23	5	23
ZnO-10'	80	20	25

Dado que el plasma se obtiene inyectando un gas *Ar* en una cámara, que luego se ioniza parcialmente aplicando una tensión de radiofrecuencia de 250 V de amplitud entre dos electrodos,<sup>23</sup> el impacto de iones *Ar* con energías superiores al umbral de sputtering (del orden de 10 eV) sobre la superficie de los SMHs-H de ZnO dará lugar a la extracción de moléculas de ZnO. Además, la energía cinética depositada puede crear un intenso desorden acompañado de una mayor difusión atómica en la región superficial. La eliminación de moléculas de ZnO por impacto iónico crea pequeños valles y colinas que pueden dar lugar a una mayor rugosidad y ondulaciones.<sup>44</sup> Además, las moléculas de ZnO desorbidas pueden sobresaturarse en la fase de vapor y depositarse en los SMHs-H en forma de nanopartículas.<sup>45</sup> Las NPs observadas en las superficies de los SMHs-H no son isotrópicas ni monodispersas: sus alturas se sitúan entre 20 y 40 nm, mientras que sus diámetros varían entre 10 y 80 nm.

### 5.5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Fig.10 muestra imágenes TEM correspondientes a un SMH-H de ZnO con 4 min de tratamiento con plasma. En ambas imágenes se puede distinguir una capa rugosa en el SMH-H de ZnO, correspondiente a las NPs observadas en las imágenes SEM de la Fig.10 (ZnO-4'). Estructuras similares fueron reportadas previamente.<sup>46</sup> Las imágenes TEM revelan que la capa rugosa tiene un grosor promedio de 48 nm en las paredes laterales y de 20 nm en la punta del SMH-H. En la imagen, es posible distinguir la rugosidad y algunas nanopartículas en la superficie de los SMHs-H de ZnO que pueden haber resultado de la redeposición de especies de ZnO pulverizadas por el ataque con plasma debido al efecto de “*knock off*”, es decir, debido a la transferencia de energía por parte del plasma y a la alteración de la superficie por dichos tratamientos

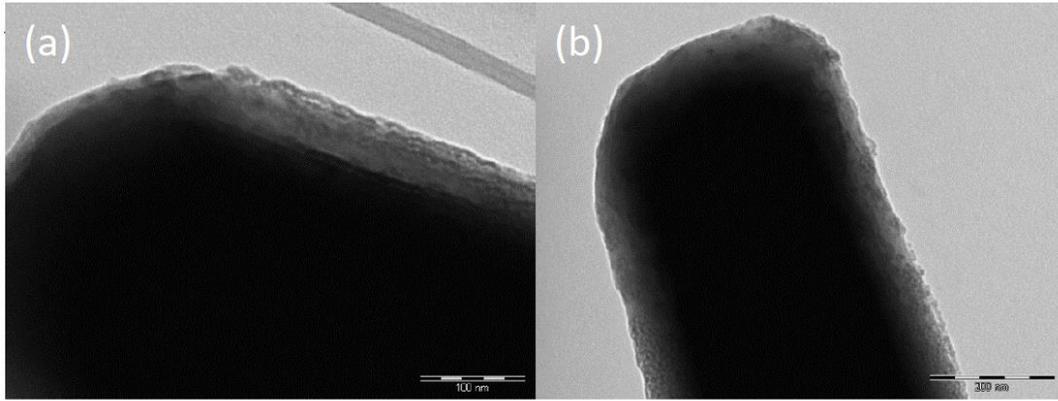


Fig. 10: Las imágenes TEM muestran un SMH-H de ZnO después del tratamiento con plasma Ar durante 4 minutos (a) escala 100 nm y (b) escala 200 nm.

En la Fig.11 se pueden ver otras imágenes TEM, que muestran detalles similares a los de la Fig.11 en las paredes laterales y en la punta de los submicrohilos.

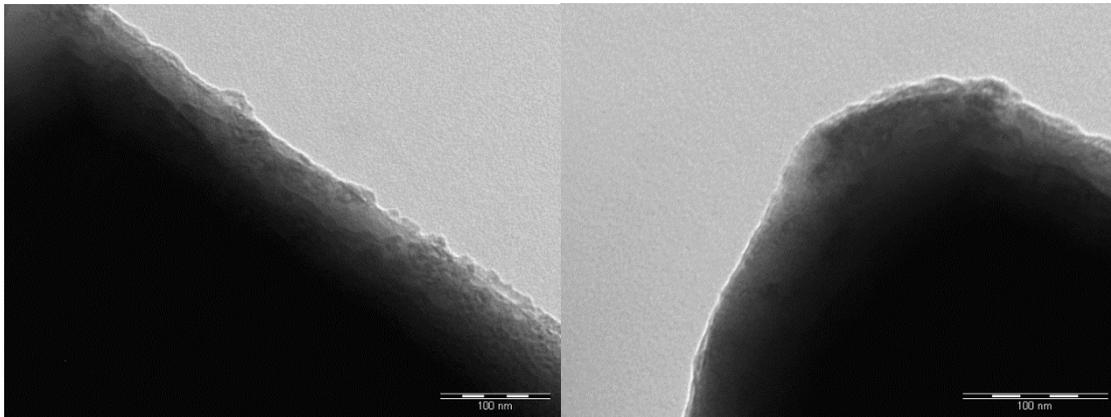


Fig. 11: Las imágenes TEM muestran detalles de un SMH-H de ZnO después del tratamiento con plasma de Ar durante 4 minutos (escala de 100 nm). Las imágenes de TEM revelan una capa rugosa tanto en las paredes laterales como en la punta de los SMHs-H.

#### 5.5.4. Difracción de Rayos X (DRX)

Se realizaron medidas de difracción de rayos X para estudiar la cristalinidad de los SMHs-H de ZnO antes y después de las exposiciones al plasma.

La Fig.12 muestra los patrones de DRX en el rango  $2\theta$  entre  $30^\circ - 50^\circ$  de las muestras de SMHs-H de ZnO tal como crecieron y tratadas con plasma de Ar para diferentes tiempos de tratamiento. Como puede observarse, los patrones indican una estructura altamente cristalina con wurtzita hexagonal como única fase: un pico fuerte localizado, en todas las muestras, a  $34,43^\circ$  correspondiente a la reflexión (002) del ZnO

y otras tres reflexiones de muy baja intensidad localizadas a  $\approx 31,74^\circ$ ,  $36,27^\circ$  y  $47,54^\circ$ , correspondientes, respectivamente, a los planos cristalinos (100), (101) y (102) de la wurtzita hexagonal del ZnO (ficha JCPDS 036-1451). Sólo en la muestra tratada durante 1 *min* aparece una mayor contribución de los planos (101), (102) y (100). La muestra expuesta durante 4 *min* muestra una orientación preferencial especialmente alta. Los patrones de DRX muestran una única fase de los SMHs-H de ZnO sin ninguna otra fase secundaria impura en grandes proporciones para ser detectada, como Zn metálico, Zn(OH)<sub>2</sub> (hidróxido de zinc) (tarjeta ICSD #50447<sup>47</sup>) o ZnO<sub>2</sub> (peróxido de zinc)<sup>48</sup>, lo que revela que las sub-microestructuras de las muestras están compuestas de ZnO puro.

El patrón de DRX no cambia significativamente tras el tratamiento con plasma, lo que indica que el plasma no produjo modificaciones relevantes en la cristalinidad del “*bulk*” de las muestras. Sin embargo, debemos recordar que la medida de DRX es una medida que proporciona información principalmente del material masivo y no de la superficie de la muestra.

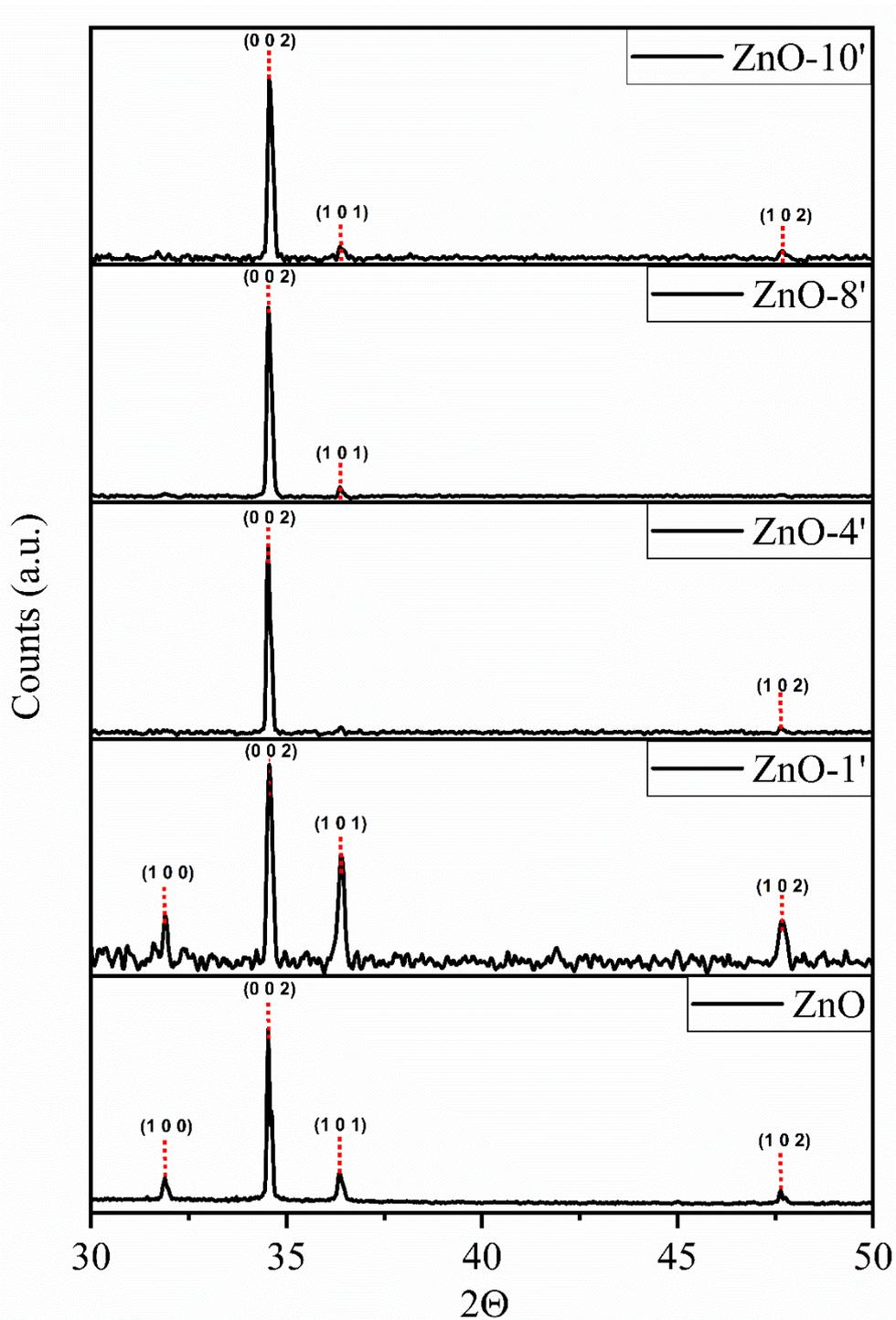


Fig. 12: Patrones de difracción de rayos X para la muestra sin tratamiento y las muestras con tratamiento con plasma de Ar durante 1, 4, 8 y 10 minutos. Los datos de DRX se comparan con un patrón de una muestra estándar de ZnO policristalino marcado en cada difractograma con líneas rojas discontinuas. Tarjeta de referencia JCPDS 036-1451. La muestra presenta una reflexión de alta intensidad situada a  $34,43^\circ$ , que corresponde a la reflexión del plano (002) del ZnO.

### 5.1.5. Fotoluminiscencia (FL)

Las propiedades ópticas de las muestras de ZnO se estudiaron mediante espectroscopía de FL a temperatura ambiente. La Fig.13 a) muestra un espectro de fotoluminiscencia representativo de la muestra de SMHs-H de ZnO. Se observa una fuerte banda de emisión cercana al borde de banda (NBE) en el UV (centrada en unos 3,25 eV) y una banda más débil relacionada con defectos (emisión de nivel profundo - DLE) en el visible (2,12 eV), ambas típicas del ZnO.<sup>3</sup> . La Fig.13 b) muestra los espectros de FL de los SMHs-H de ZnO expuestas a plasma *Ar* durante diferentes tiempos. La normalización de los espectros se realizó dividiendo el valor de la intensidad de emisión en cada espectro por su correspondiente intensidad máxima, que en todos los casos fue igual al máximo de la banda UV. El NBE domina en todos los espectros, y la emisión visible en el resto de las muestras es apenas perceptible, lo que demuestra la alta calidad de todas las muestras.

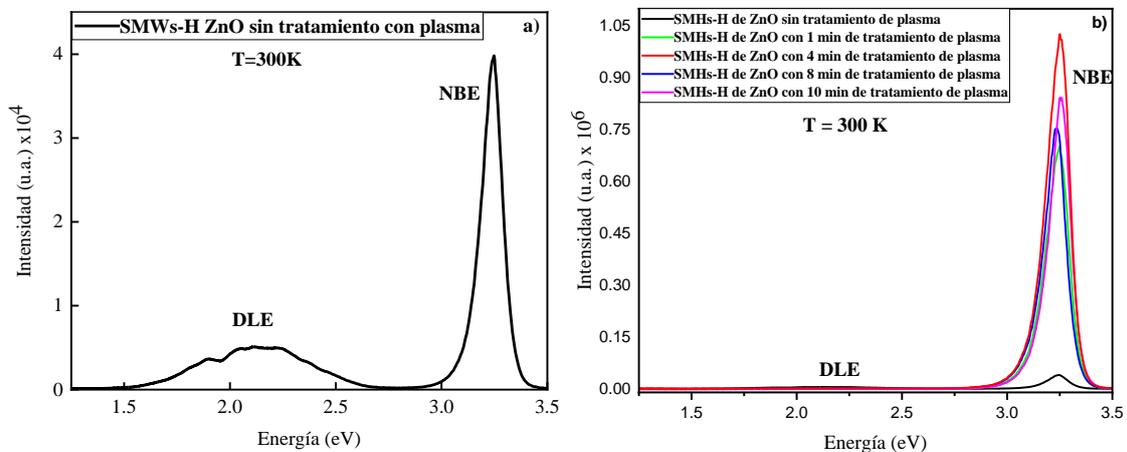


Fig. 13. a) Espectro de FL a temperatura ambiente de una muestra de SMHs-H de ZnO sin exposición a plasma; b) Espectros de FL de muestras de SMHs-H de ZnO con diferente exposición al plasma de argón (ZnO-1', ZnO-4', ZnO-8', y ZnO-10') y la muestra de referencia (ZnO).

Se sabe que el pico NBE a temperatura ambiente en ZnO está dominado por las réplicas de fonones ópticos longitudinales (LO) de primer (FX-1LO) y segundo orden (FX-2LO) de la recombinación radiativa de excitones libres (FX).<sup>22,49</sup>

La Fig.14 muestra las relaciones  $I_{UV}/I_{VIS}$  en función de los tiempos de tratamiento con plasma de *Ar*. En las muestras tratadas, se observa un fuerte aumento de la emisión UV y una disminución de la emisión visible. Para las muestras tratadas durante cuatro minutos, encontramos la máxima intensidad UV con la mínima emisión en el rango

visible, por lo que la relación  $I_{UV}/I_{VIS}$  resultó de aproximadamente 1.570, es decir, un aumento de 174 veces con respecto a la muestra no tratada. Por lo tanto, las muestras tratadas durante 4 *min* presentaron la mejor relación de intensidades entre todas las muestras medidas. Sin embargo, todos los tratamientos produjeron relaciones de intensidad  $I_{UV}/I_{VIS}$  significativamente más altas que las muestras no tratadas.

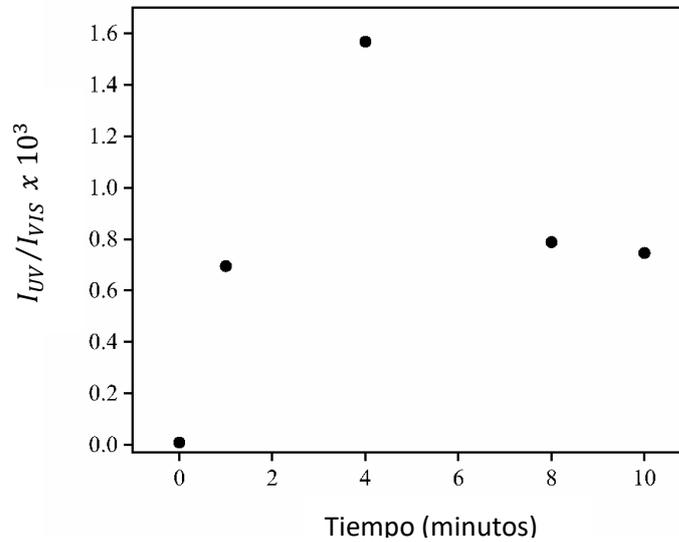


Fig. 14. Relaciones  $I_{UV}/I_{VIS} \times 10^3$  en función del tiempo de tratamiento con plasma de Ar. Los valores de las intensidades se obtuvieron a partir de los espectros de FL de todas las muestras de SMHS-H (ZnO, ZnO-1', ZnO-4', ZnO-8', y ZnO-10') a temperatura ambiente.

La Fig.15 (a - e) muestra el análisis realizado para cuantificar las contribuciones relativas de FX-1LO y FX-2LO a los espectros de FL de las muestras estudiadas. La Tabla 4 muestra los valores de intensidad integrados de las contribuciones de FX-1LO y FX-2LO. Para el análisis de los datos se utilizó la función Voigt, que proporciona un buen ajuste para las réplicas de fonones a temperatura ambiente.

Tabla 4: Valores de intensidad integrados de las contribuciones FX-1LO y FX-2LO a la banda UV.

Picos	Tiempo de tratamiento (minutos)				
	0	1	4	8	10
FX-1LO	3486	53037	105439	58628	97284
FX-2LO	810	30405	99328	60064	59561

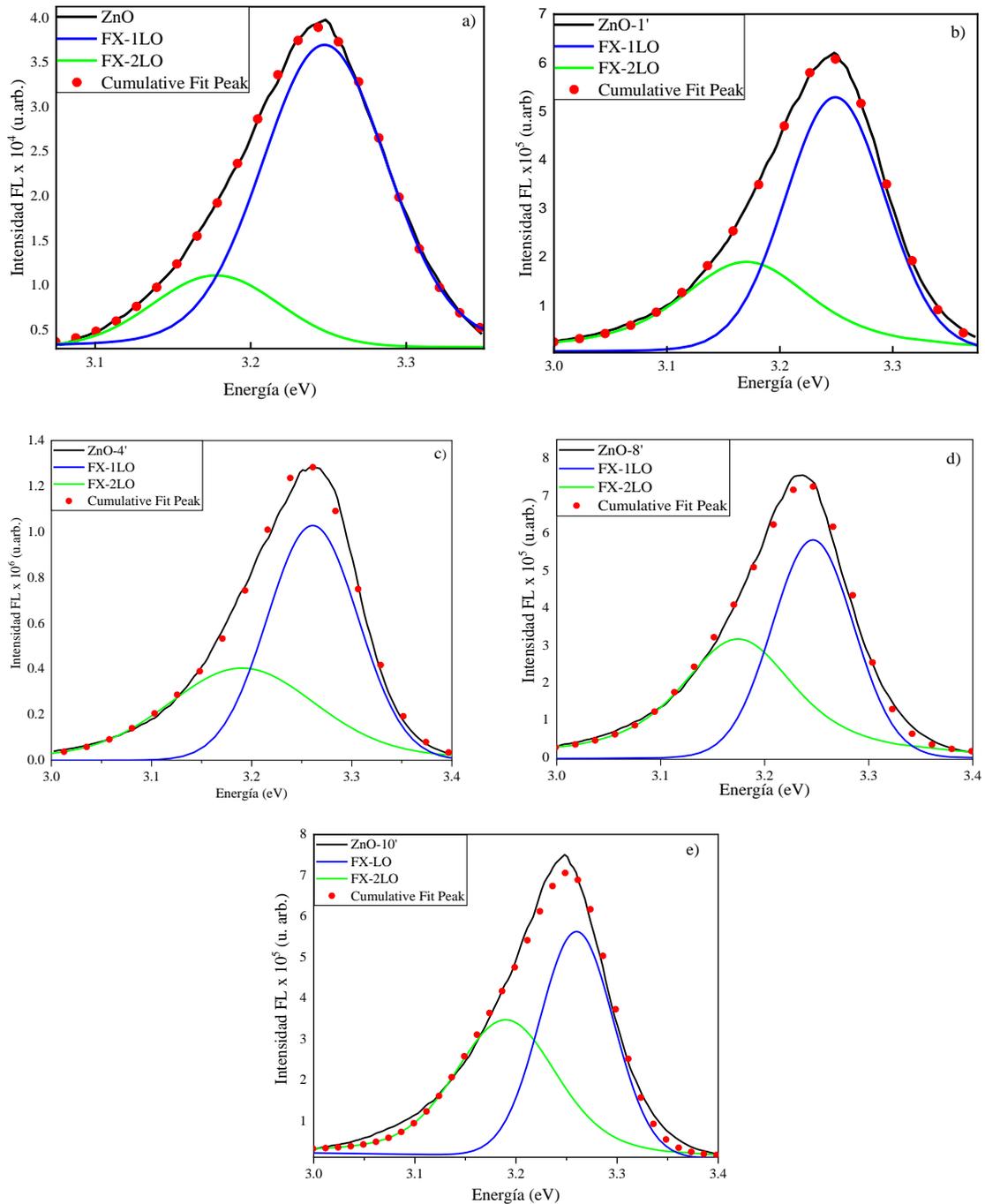


Fig. 15. Espectros de FL con los resultados de los ajustes utilizando la función Voigt para los SMHs-H de (a) ZnO sin tratamiento, (b) ZnO-1', (c) ZnO-4', (d) ZnO-8', y (e) ZnO-10'.

Es evidente que, aunque ambas réplicas fonónicas de la emisión excitónica aumentan con el incremento del tiempo de tratamiento, la contribución relativa de la segunda réplica aumenta más que la de la primera. Esto puede observarse en la Fig.16, donde se ha representado gráficamente la relación de intensidad integrada FX-2LO/FX-1LO. Esta relación aumenta al aumentar el tiempo de tratamiento, pasa por un máximo entre 4 y 8 *minutos*, y luego disminuye a partir de los 8 *minutos* de

tratamiento. Por lo tanto, parece que el aumento del desorden en las superficies de los SMHs-H debido al bombardeo de iones *Ar* favorece el acoplamiento de excitones con fonones múltiples.

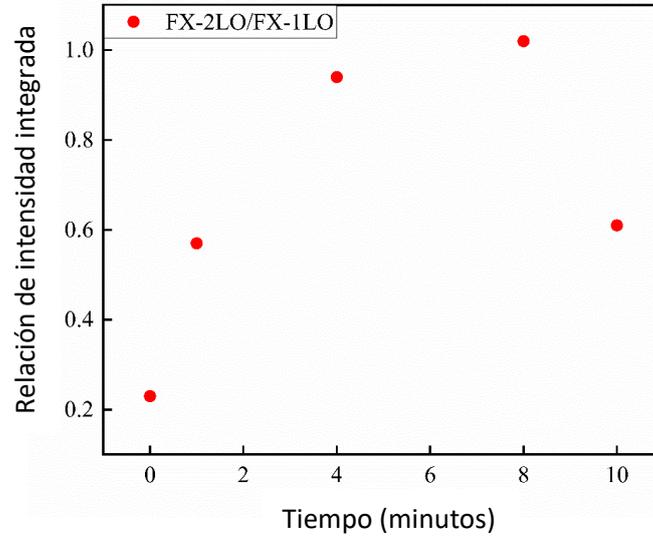


Fig. 16. Relación de intensidad integrada FX-2LO/FX-1LO frente al tiempo de tratamiento con plasma *Ar*. Estas relaciones se obtuvieron a partir de los ajustes de la función Voigt de los espectros de FL (véase la Fig. 16).

El tratamiento con plasma *Ar* se ha utilizado anteriormente para cambiar la morfología de las películas policristalinas de ZnO, y se observó una reducción de la rugosidad en tratamientos de minutos de duración.<sup>50,51</sup> En otros experimentos, la rugosidad aumentó con los tiempos de tratamiento, mientras que la concentración de portadores y la emisión de NBE también aumentaron.<sup>22</sup> También se realizaron estudios con nanohilos de ZnO orientados al azar, y se observó una erosión significativa acompañada de un aumento sustancial de la relación  $I_{UV}/I_{VIS}$ .<sup>3</sup> Algunos autores propusieron que esta mejora de las propiedades ópticas podría ser el resultado de la pasivación por *H* de los centros de recombinación no radiativa si parte de la incorporación de *H* pudiera proceder del vapor de agua residual en la cámara de tratamiento.<sup>3,22</sup> Además de los tratamientos posteriores a la síntesis, hay que tener en cuenta el método de síntesis utilizado. Los investigadores han determinado que cuando se sintetizan diferentes óxidos, como el ZnO y las perovskitas, en medio acuoso a bajas temperaturas, se incorporan grandes cantidades de hidrógeno a las estructuras, y posteriormente, mediante tratamientos post-síntesis, se elimina en forma de vapor de agua.<sup>52</sup> De este modo, las propias muestras son una posible fuente de vapor de agua. Podemos observar que la

pasivación por  $H$  de los defectos tras los tratamientos con plasma es una posibilidad, que dependería en gran medida del vacío, la composición del plasma, las condiciones de limpieza de la cámara y el método de obtención de las muestras.

Es bien conocido que el sputtering de semiconductores compuestos polares, en general, produce una pérdida preferencial del componente aniónico, lo que debería dar lugar a más vacantes de  $O$ . Otro efecto que se ha invocado para discutir el aumento de la relación  $I_{UV}/I_{VIS}$  es el efecto de "limpieza" del plasma,<sup>10</sup> es decir, la desorción inducida por iones energéticos de adsorbatos atmosféricos, que normalmente se supone que actúan como trampas de electrones en la superficie. Lo que queda claro a partir de las imágenes SEM es que los tratamientos con plasma conducen a una rugosidad superficial significativa, que implica el desarrollo de escalones y valles en la superficie del ZnO. Estos escalones deberían actuar como sitios eficientes para los adsorbatos atmosféricos, que están disponibles inmediatamente después de que las SMHs-H de ZnO sean extraídas de la cámara de tratamiento y expuestas al aire atmosférico. Si la densidad superficial de sitios de adsorción favorables aumenta debido al tratamiento con plasma, también lo hará la densidad de especies adsorbidas después de la exposición atmosférica. Dependiendo de su electronegatividad,<sup>53,54</sup> diferentes adsorbatos pueden actuar como trampas o donantes de electrones. Las especies adsorbidas son esenciales para definir la FL de diferentes materiales de ZnO. Se ha demostrado que la adsorción de  $O_2$  da lugar a superóxido  $O^{2-}$  al atrapar un electrón de la banda de conducción, lo que se correlaciona con un aumento sustancial de la intensidad de la emisión verde visible. Sin embargo, otros adsorbatos, como el  $H_2O$  y el  $N_2$ , aumentan la emisión UV a expensas de la emisión visible. Además, los adsorbatos afectan a la carga espacial en la superficie de los SMHs-H de ZnO, aumentando o disminuyendo así la curvatura de la banda superficial y el ancho de la capa de agotamiento. La curvatura de la banda superficial, ya sea hacia arriba o hacia abajo, puede actuar como una barrera superficial de electrones o huecos, afectando así a la dinámica de los portadores de fotocarga cerca de las paredes y puntas de los SMHs-H. Se ha demostrado que la flexión de banda afecta sustancialmente a la FL del ZnO, con un aumento de la emisión verde para la flexión de banda hacia arriba.<sup>55</sup> Esto se ha explicado en términos de disociación de excitones bajo el efecto del fuerte campo eléctrico en la región de agotamiento y la creación de estados de vacante positivamente ionizados en estas regiones debido a la flexión de banda.

Teniendo en cuenta estos puntos, se puede pensar que el aumento de la relación  $I_{UV}/I_{VIS}$  tras el tratamiento con plasma en los SMHs-H también podría ser el resultado de

un cambio de la carga espacial superficial en las regiones tratadas cerca de las puntas de los SMHs-H que conduce a una reducción de la típica flexión inicial de bandas hacia arriba, y la creación de nuevos sitios de adsorción energéticamente favorables para el  $H_2O$  y el  $N_2$  y la creación de estados superficiales defectuosos. De hecho, se ha observado que el bombardeo de la superficie del ZnO con iones  $Ar$  provoca una flexión de banda hacia abajo.<sup>54</sup>

Otro efecto no considerado en trabajos anteriores es el efecto de dopaje superficial por vacantes de oxígeno introducidas por el sputtering preferencial de átomos de  $O$  por iones  $Ar$  energéticos. Este efecto reduciría el ancho de la capa de agotamiento y el efecto de flexión de banda hacia arriba en la FL.

Además de los efectos electrónicos que acabamos de comentar, la rugosidad inducida por el plasma en las puntas de los SMHs-H debería provocar un efecto puramente óptico: una reducción de la reflectividad UV y, por tanto, un aumento de la transmitancia de fotones hacia el exterior. Esto también conduciría a un aumento de la intensidad de la emisión UV detectada que, como se ha demostrado anteriormente, llega principalmente a través de las puntas del hilo de ZnO mientras que la emisión visible lo hace principalmente a través de las paredes laterales.<sup>53,54</sup>

### **5.1.6. Fotoluminiscencia a Bajas Temperaturas (FL a BT)**

Mediante fotoluminiscencia a bajas temperatura (FL a BT) se analizaron las muestras de SMHs-H de ZnO que se sintetizaron sin ningún tratamiento posterior a su obtención (muestra de referencia) y las muestras que luego fueron tratadas con plasma de argón.

Se empleó la FL a BT con el objetivo de caracterizar las propiedades ópticas y electrónicas de las muestras, porque permite observar los estados con una energía de enlace pequeña, como los excitones, las impurezas de baja energía y los defectos, que normalmente no se pueden observar a temperatura ambiente.<sup>56</sup>

Algunas razones para llevar a cabo el empleo de esta técnica:

- Efecto de la temperatura: A temperatura ambiente principalmente solo los excitones libres son generados, mientras que a bajas temperaturas ( $< 150 K$ ) la

recombinación de excitones ligados también contribuye al espectro UV con energías ligeramente diferentes.

- Bandas de energía y niveles electrónicos: la FL a BT permite estudiar las bandas de energía y los niveles electrónicos del semiconductor porque a bajas temperaturas se vuelven más nítidas y se distinguen mejor, facilitando su identificación. Esto es debido a la reducción de la influencia de los fonones (mediante la interacción electrón-fonón) en los procesos de recombinación de los fotoportadores. En particular, se reducen significativamente los procesos de recombinación no radiativa multi-fonones y por lo tanto aumenta significativamente la recombinación radiativa y la intensidad de la FL simplificándose su interpretación.

### **Condiciones de Trabajo**

Se utilizó un esquema experimental similar al empleado para realizar las mediciones de FL a temperatura ambiente. Se midieron espectros de FL en función de la temperatura refrigerando la muestra montada en un criostato refrigerado alternativamente con *He* o *N* líquido en un rango de temperatura de trabajo de 6 – 300 K. Para la excitación se utilizó un láser de *He – Cd* a una longitud de onda de 325 nm. Las mediciones se realizaron con un espectrómetro triple *Jobin Yvon T64000*. La caracterización experimental a bajas temperaturas fue realizada por el Dr. Guillermo Rozas, del Grupo de Fotónica y Optoelectrónica del Instituto Balseiro.

### **Propiedades del ZnO sin tratamiento y con tratamiento con plasma de argón**

La Fig.17 exhibe los espectros de FL en la región ultravioleta en escala logarítmica correspondientes a la muestra de SMHs-H de ZnO sintetizada, sin tratamiento con plasma, medidos a diferentes temperaturas en un rango de 6 a 200 K. Como esperado, el espectro medido a la temperatura más baja (6 K) presenta picos relativamente finos y detalles que al aumentar la temperatura se van ensanchando y perdiendo en picos anchos y relativamente lisos. Además, las bandas se corren hacia el rojo por la disminución de la banda de energía prohibida con el ascenso de la temperatura.

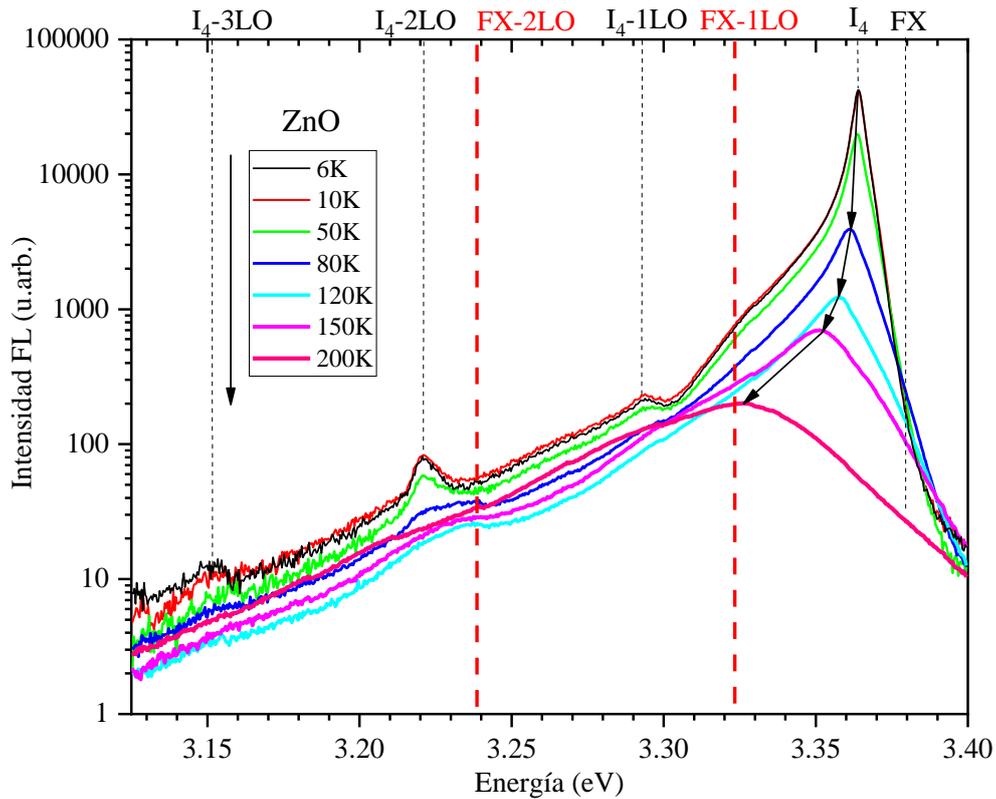


Fig.17. Espectro de FL en la región UV correspondientes a la muestra de SMHs-H de ZnO sin tratamiento posterior a su síntesis, señalándose FX, D<sup>0</sup>X, D<sup>0</sup>X-LO, D<sup>0</sup>X-2LO, FX-1LO y FX-2LO. Espectros medidos en función de la temperatura, en el intervalo 6-200 K.

A bajas temperaturas, los excitones permanecen ligados a centros de potencial debido a defectos y dopantes en el cristal. En la medida que la temperatura aumenta, los excitones son liberados de dichos centros, comenzando a prevalecer los picos asociados al excitón libre (FX). Dado que la energía de ligadura del excitón en ZnO es alta (60 meV), el excitón se mantiene incluso a temperatura ambiente. Ozgür realizó estudios detallados de la FL en función de la temperatura en muestras de ZnO (cristales masivos y films), atribuyendo los picos observados a los siguientes procesos<sup>57</sup>:

- Temperaturas 6, 10, 50 K: FX=3,391; I<sub>4</sub>=D<sup>0</sup>X=3,364; I<sub>4</sub>-LO=3,2938; FX-1LO o defectos estructurales=3,324; I<sub>4</sub>-2LO=3,22065; I<sub>4</sub>-3LO=3,15265;
- Temperatura 80 K: I<sub>4</sub>=D<sup>0</sup>X=3,3609; I<sub>4</sub>-LO=3,2938; I<sub>4</sub>-2LO o DAP o (e,A<sup>0</sup>)=3,22065;
- Temperatura 120 K: I<sub>4</sub>=D<sup>0</sup>X=3,3572;
- Temperatura 150 K: I<sub>4</sub>=D<sup>0</sup>X=3,3517;
- Temperatura 200 K: FX-1LO=3,3257;
- Temperatura 300 K: Combinación de FX-1LO y FX-2LO=3,2799.

La emisión NBE a 6 K está formada por una serie de picos en la región de 3,15 a 3,40 eV. El hombro débil (casi imperceptible) a 3,374 eV se atribuye a la recombinación de excitones libres (FX)<sup>57,58</sup>. El pico en 3,364 eV se atribuye a la recombinación sin fonones de excitones unidos a un donante de hidrógeno ( $I_4=H^0X$ ),<sup>25,40,59-62</sup>. También se observan tres picos adicionales en el lado de baja energía del excitón ligado etiquetados como  $I_4-1LO=3,295$  eV,  $I_4-2LO=3,221$  eV y  $I_4-3LO=3,153$  eV. A temperatura ambiente, la banda ancha asimétrica observada ha sido asignada a la primera réplica fonónica del excitón libre (FX-1LO=3,323 eV y FX-2LO=3,239 eV). Calculada a partir de:

$$E_m = E_0 - m\hbar\omega_{LO} + \Delta E$$

donde  $E_m$  es la posición del pico,  $E_0$  es la energía excitónica,  $m$  es un número entero,  $\hbar\omega_{LO}$  es la energía del fonón óptico longitudinal (aproximadamente 72 meV) y  $\Delta E$  es la energía cinética de los excitones libres.<sup>63</sup> Estudios posteriores mostraron que el mismo análisis se puede hacer consistentemente en nanohilos de ZnO.<sup>64</sup>

Al aumentar gradualmente la temperatura, la intensidad de  $I_4$  se debilita debido al aumento de los procesos de recombinación no radiativa y la liberación progresiva de los excitones del estado donante. Además, el pico se desplaza hacia una energía más baja como resultado de la reducción de la banda de energía prohibida. A temperaturas mayores de 150 K, el pico  $I_4$  es demasiado débil para ser identificado y el pico FX-1LO se vuelve dominante en el espectro.<sup>65</sup>

Se observa que la intensidad de los picos asociados a los excitones libres y los que están asociados a los excitones ligados, tienen una dependencia opuesta con la temperatura. Las intensidades de las réplicas fonónicas de los excitones libres aumentan con la temperatura, mientras que las intensidades de las réplicas de los excitones ligados disminuyen con la temperatura, y prácticamente no son detectables a temperaturas mayores a 80 K. Esto puede atribuirse principalmente al cambio en la ocupación térmica de los estados fundamentales de los excitones enlazados y libres. También se observa que la rápida reducción de la intensidad de emisión es el resultado de la rápida ionización térmica de los excitones enlazados al aumentar la temperatura.<sup>63</sup>

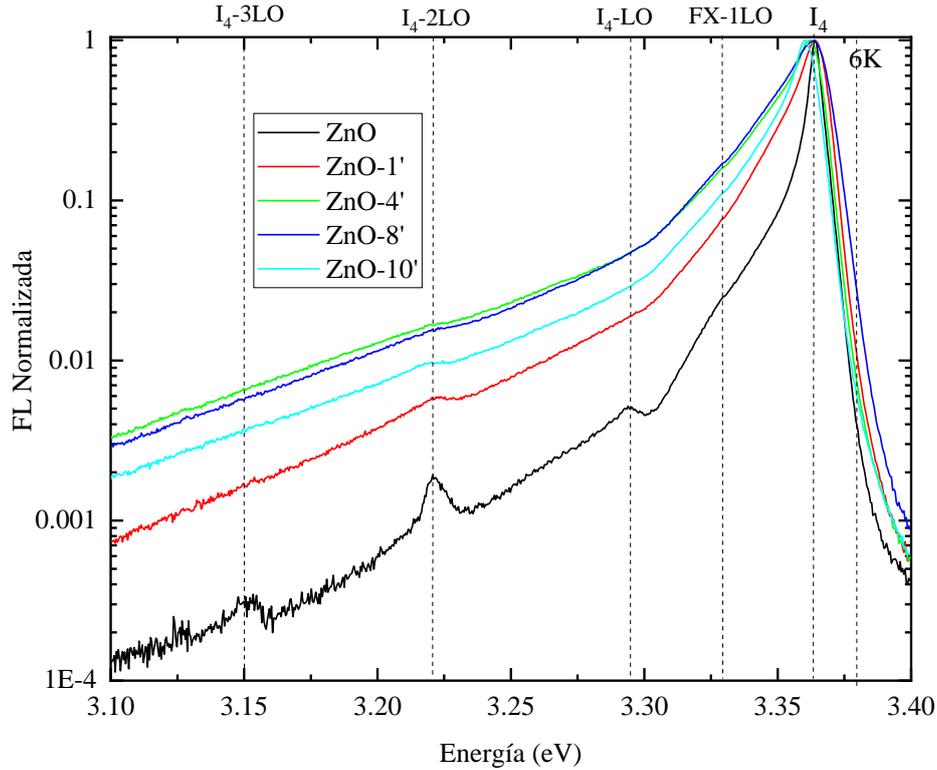


Fig. 18. Espectros de FL a BT de las muestras de SMHs-H de ZnO normalizados correspondientes a 6 K. Se observa el aumento de las intensidades de las emisiones de las emisiones NBE de las diferentes muestras tratadas durante diferentes tiempos de exposición al plasma de argón.

En la Fig.18 se observan los espectros normalizados en el pico  $I_4$  medidos a 6 K de todas las muestras aquí señaladas. Se aprecia el ensanchamiento de las señales NBE de todas las muestras de SMHs-H de ZnO atacadas con plasma respecto a la muestra de SMHs-H de ZnO sin tratamiento, lo que sugiere que el daño a la superficie es causado por el plasma de argón a través de la pulverización de los átomos en la superficie siendo también el causante de la desaparición de las réplicas fonónicas con el aumento del tiempo de exposición. Tras la exposición al plasma se observa un aumento de la emisión 3,364 sin producir ninguna variación en la posición del máximo del pico asociado al donante superficial, lo cual permitiría inferir que las señales NBE de las muestras atacadas aumentan su intensidad debido al aumento de los donantes superficiales.

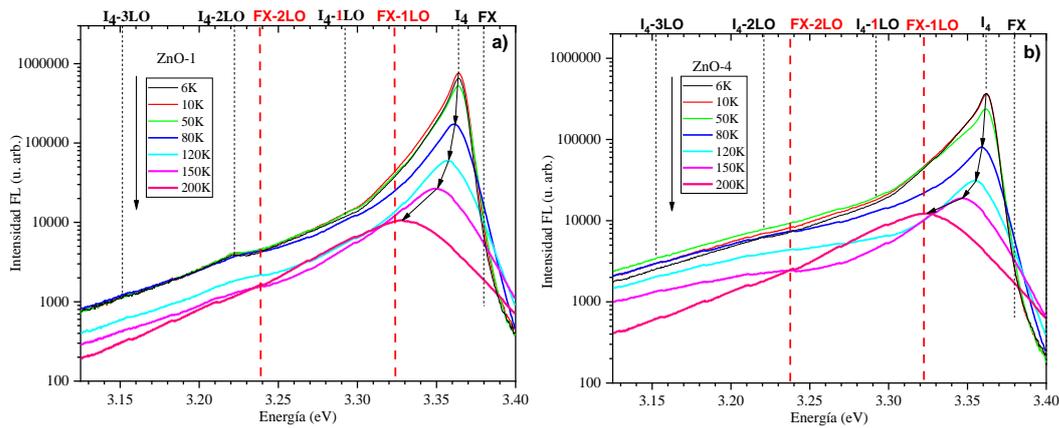
Advertimos que en la Fig.19 los espectros de emisión de las FX-1LO y FX-2LO presentan un ensanchamiento térmico y a mayores temperaturas evolucionan hacia una curva de FL asimétrica y sin picos claros. A su vez, el máximo de la señal de la FL tomada a temperatura ambiente se presenta entre las señales de FX-1LO y FX-2LO, lo que

coincidiría con la contribución de ambas réplicas de FX en el espectro medido a temperatura ambiente y lo estimado teóricamente a partir de nuestro análisis de la FL a temperatura ambiente en la sección anterior.

La presencia del pico  $I_4$  nos confirma que el hidrógeno queda incluido en la estructura del ZnO, lo que es propio del medio en el que se realiza la síntesis. Esto es algo que suponíamos que podría suceder a partir del análisis de los mecanismos de reacción asociados y el estudio de la bibliografía en donde se indicó que el hidrógeno puede difundir fácilmente en el cristal de ZnO durante el crecimiento o su procesamiento.<sup>66</sup> Esto también se correlaciona con los estudios teóricos de Van der Walle, que plantea la factibilidad del hidrógeno como donante superficial, la molécula de  $H_2$  y la formación de complejos formados por una vacante de oxígeno y un átomo de hidrógeno que también se comporta como donante superficial.<sup>37</sup>

La emisión de la FL del nivel profundo (DLE) de la muestra no se presenta porque solo se midió FL a BT en la región del ultravioleta.

La Fig.19 (a – d) exhibe los espectros de FL a BT de las muestras de SMHs-H de ZnO expuestas a diferentes tiempos de tratamiento con plasma de argón.



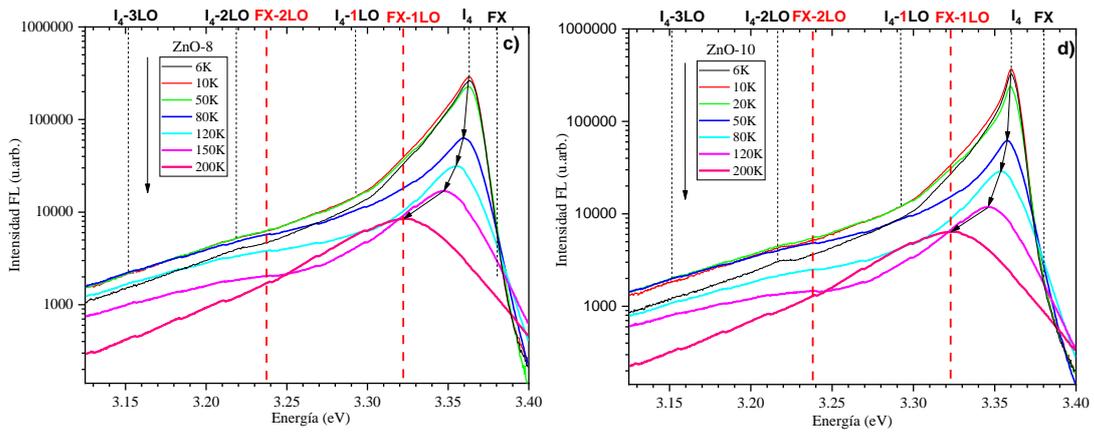


Fig.19. Espectros de FL a BT de las muestras de SMHs-H de ZnO expuestas a diferentes tiempos de tratamiento con plasma de argón: a) 1 minuto; b) 4 minutos; c) 8 minutos ; d)10 minutos.

La característica principal observada en las muestras tratadas con plasma de argón es el incremento de la intensidad y el ancho de la señal asociada a los excitones unidos a un donante de hidrógeno.

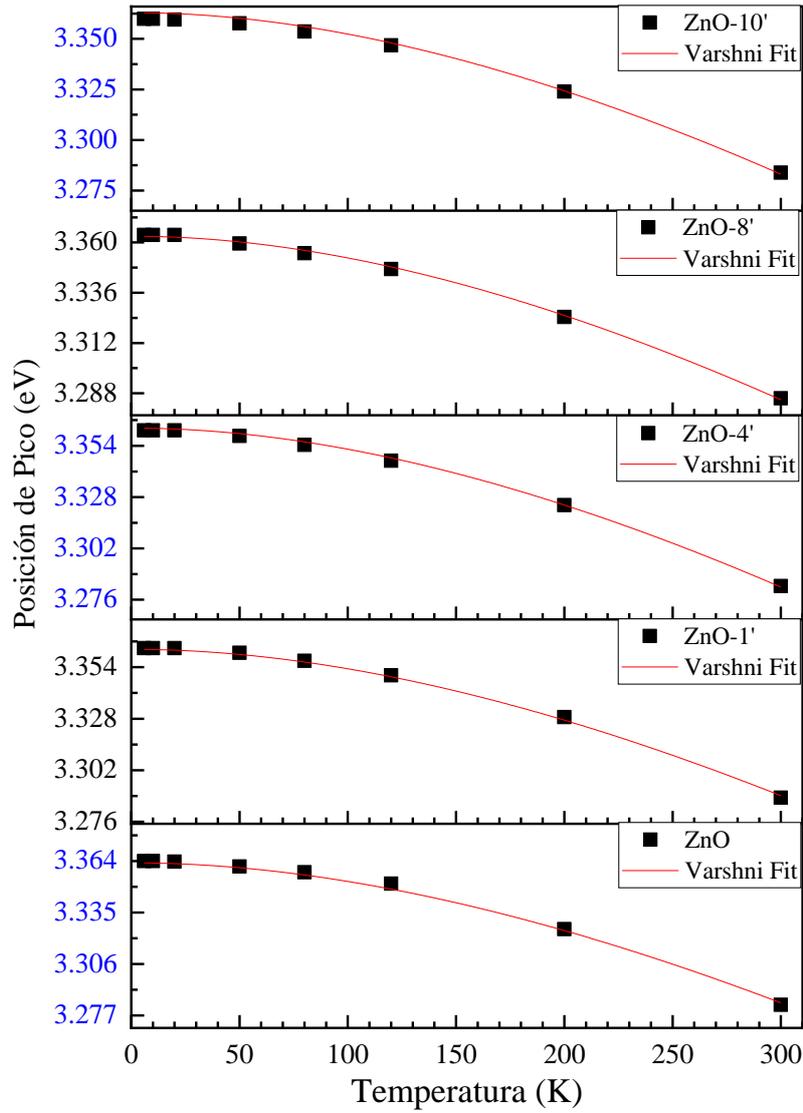


Fig. 20. Dependencia de la posición de los picos de  $I_4$  de todas las muestras de SMHs-H de ZnO aquí estudiadas. Las líneas rojas son ajustes de datos experimentales a la Ley de Varshni.

Como se observa en la Fig.20 las energías del excitón unido al donante disminuyen con la temperatura según la ley de Varshni:<sup>67</sup>

$$E_m(T) = E_m(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \Theta_D}$$

donde  $E_m(T)$  es el máximo de la emisión en  $T = 0 K$ ,  $\Theta_D$  es la temperatura de Debye (para ZnO se asumió  $\Theta_D = 920 K$ ) y para excitones en el cristal se encontró que  $E_m(T) = 3,363 eV$  y  $\alpha = 1meV/K$ , valores coincidentes con Fonoberov et al.<sup>68</sup>

El efecto de la hidrogenación del ZnO sobre las propiedades de la fotoluminiscencia se estudia hace muchos años.<sup>58,61,69-71</sup> Se ha propuesto que la mejora de la eficiencia de emisión ultravioleta tiene su origen en la pasivación de donantes y aceptores profundos a través de la transferencia de electrones entre el defecto/impureza y el hidrógeno.<sup>72</sup>

Comúnmente se estudia el dopado del ZnO con hidrógeno mediante tratamiento con plasma de hidrogeno,<sup>73</sup> implantación iónica,<sup>58</sup> annealing en diferentes gases,<sup>74</sup> entre otras técnicas.

En las muestras tratadas con plasma de hidrógeno se muestra un apagamiento de la DLE y además la aparición de una fuerte línea I<sub>4</sub> y la desaparición de la transición asociada a la primera replica fonónica. Esto indica una incorporación significativa de hidrógeno durante el tratamiento con plasma.<sup>73</sup>

En estudios teóricos de la energía necesaria para la disociación de una molécula de agua<sup>75</sup> y la energía requerida para la difusión de hidrógeno en el ZnO,<sup>41</sup> se determinó que la energía requerida para la obtención de protones a partir de una molécula de hidrógeno es necesario aportarle 3,2 eV, mientras que, para la disociación de una molécula de agua en sus componentes, protón y oxhidrilo, es necesario entregarle alrededor de 17,2 eV. Dada las condiciones de trabajo que se emplearon, el potencial del plasma es del orden de 20 eV, en donde los iones de argón formados durante la generación del plasma son acelerados hacia la superficie y puede transferir esta energía por las colisiones con la misma. Transfiriendo la energía necesaria para la ruptura de enlaces del agua que pueda encontrarse ocluida dentro de la estructura del ZnO y/o ionizar el hidrógeno presente.<sup>23</sup>

## **5.6. Resultados obtenidos y conclusiones parciales del Capítulo 5**

Los SMHs-H de ZnO crecidos hidrotérmicamente y alineados verticalmente se expusieron durante 1, 4, 8 y 10 *minutos* a un plasma de Ar excitado con voltaje de RF (13,56 Mhz, 250 V, 250 W) que operaba a una presión de trabajo de Ar de 10 mTorr con las muestras mantenidas a temperaturas entre 2 y 5 °C. Las SMHs-H se estudiaron minuciosamente por SEM, TEM, DRX, espectroscopías micro-Raman, FL a temperatura

ambiente y a bajas temperaturas. Los tratamientos con plasma *Ar* condujeron a la deformación superficial, principalmente en las puntas de las estructuras atacadas y a una erosión que aumentaba con el incremento del tiempo de tratamiento, lo que pudo producirse a partir del efecto de “*Knock off*”, proceso ampliamente observado y estudiado en los tratamientos con plasmas. Las superficies originalmente lisas de las SMHs-H mostraron nanopartículas semiesféricas durante 1 *minuto* de tratamiento que evolucionaron hacia morfologías en forma de pétalo en las puntas de las SMHs-H y paredes laterales estriadas para tiempos de tratamiento mayores.

Los espectros FL mostraron un fuerte aumento de la emisión NBE en el UV y una reducción de la ya pequeña emisión DLE en el visible, alcanzando la mejor relación de intensidad UV/vis de  $\sim 1570$  (un aumento de  $\sim 174$  veces con respecto a la muestra no tratada) para 4 *minutos* de tratamiento. El análisis de la banda UV en términos de réplica primera y fonónica de la emisión excitónica indica que el tratamiento con plasma *Ar* favorece el acoplamiento múltiple fonón-excitón, con correlación parcial con el aumento global observado de la relación de intensidad UV/visible.

Las posibles razones de la mejora inducida por el plasma *Ar* de la emisión UV de los SMHs-H de ZnO tratados se discuten en términos de trabajos previos, las morfologías observadas y los cambios que se espera que ocurran en las superficies de los SMHs-H como resultado de los impactos de iones de *Ar*, tales como el aumento del número de sitios de adsorción atmosférica, la reducción de la flexión de la banda superficial, la pasivación de los centros no radiativos por átomos del dopaje superficial por vacantes de *O* inducidas por sputter y las mejoras inducidas por la rugosidad de la transmitancia UV a través de las puntas de los SMHs-H.

A partir de los resultados de los espectros de FL a BT y su relación con estudios previos se confirmó la presencia de *H* como causante de las mejoras en los espectros de fotoluminiscencia.

Las suposiciones de que la presencia de hidrógeno podría ser la causante de la mejora en la señal ultravioleta y la disminución en la región del visible se confirmaron al encontrar la señal  $I_4 = 3,3636 \text{ eV}$ , asignada por diferentes investigaciones teóricas y experimentales. La señal  $I_4$  también se encontró en la muestra de ZnO sin tratamiento, corroborando de esta manera que la incorporación del hidrógeno se produjo durante la síntesis del ZnO.

Las diferencias entre las muestras sin exposición al plasma con las que sí lo fueron, son las intensidades de las señales, tanto en la región ultravioleta como en el visible. El ZnO sin tratamiento presenta un espectro a 6 K con una clara señal  $I_4$  con sus respectivas replicas fonónicas ( $I_{4-nLO}$ , con  $n=1,2,3$ ), y un pequeño hombro asociado a la señal de FX-1LO. Mientras que la señal asociada a la línea  $I_4$  aumenta significativamente en todas las muestras irradiadas con plasma y la desaparición de las transiciones asociadas a las réplicas fonónicas y FX-1LO. En los espectros de FL a temperatura ambiente mostraron el mismo comportamiento respecto a las intensidades en la región de borde de banda, se produjo un aumento en la intensidad. En la región del visible se observó que los SMHs-H de ZnO emiten a mayor intensidad, mientras que las muestras irradiadas con plasma tienen menor intensidad de emisión en esa zona.

Las posibles razones de estos resultados son que el hidrógeno se incluye en el ZnO, ya sea como donador superficial o formando parte de las moléculas de agua que, a partir de, la transferencia de energía realizada por el plasma se disocia generando  $H$  en diferentes formas químicas estables dentro del SMHs-H de ZnO, pudiendo ser  $H$ ,  $OH$  y  $H_2$ .

Al exponer las SMHs-H de ZnO al plasma de  $Ar$ , encontramos una forma de mejorar sus propiedades ópticas. Esto infiere un resultado muy relevante para aplicaciones en las que son necesarias superficies nanoestructuradas con excelentes propiedades de emisión, como por ejemplo para el desarrollo de sensores químicos ópticos.

## 5.7. Referencias

1. Ahn, C. H., Kim, Y. Y., Kim, D. C., Mohanta, S. K. & Cho, H. K. A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods. *J. Appl. Phys.* **105**, 1–6 (2009).
2. Djurišić, A. 25emB. & Leung, Y. H. Optical Properties of {ZnO} Nanostructures. *Small* **2**, 944–961 (2006).
3. Baratto, C., Comini, E., Ferroni, M., Faglia, G. & Sberveglieri, G. Plasma-induced enhancement of UV photoluminescence in ZnO nanowires. *CrystEngComm* **15**, 7981–7986 (2013).

4. Yang, Y. *et al.* Revealing the surface origin of green band emission from ZnO nanostructures by plasma immersion ion implantation induced quenching. *J. Appl. Phys.* **103**, (2008).
5. Grinblat, G., Capeluto, M. G., Tirado, M., Bragas, A. V. & Comedi, D. Hierarchical ZnO nanostructures: Growth mechanisms and surface correlated photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.* **100**, (2012).
6. Fu, Q. M. *et al.* Self-powered ultraviolet photodetector based on ZnO nanorod arrays decorated with sea anemone-like CuO nanostructures. *Mater. Lett.* **222**, 74–77 (2018).
7. Boscarino, S. *et al.* Investigation of ZnO-decorated CNTs for UV Light Detection Applications. *Nanomaterials* **9**, (2019).
8. Grinblat, G. *et al.* Luminescence and electrical properties of single ZnO/MgO core/shell nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 7–12 (2014).
9. Chia, A. C. E. & Lapierre, R. R. Contact planarization of ensemble nanowires. *Nanotechnology* **22**, (2011).
10. Li, H. *et al.* Improved Optical Property and Lasing of ZnO Nanowires by Ar Plasma Treatment. *Nanoscale Res. Lett.* **14**, 14–17 (2019).
11. Ra, H. W. & Im, Y. H. Effect of chemically reactive species on properties of ZnO nanowires exposed to oxygen and hydrogen plasma. *Nanotechnology* **19**, (2008).
12. Khan, W., Ajmal, H. M. S., Khan, F., Ul Huda, N. & Kim, S. D. Induced photonic response of ZnO nanorods grown on oxygen plasma-treated seed crystallites. *Nanomaterials* **8**, (2018).
13. Mukhortov, V. M., Golovko, Y. I., Tolmachev, G. N. & Klevtsov, A. N. The synthesis mechanism of complex oxide films formed in dense RF—plasma by reactive sputtering of stoichiometric targets. *Ferroelectrics* **247**, 75–83 (2000).
14. Zhuang, D. & Edgar, J. H. Wet etching of GaN, AlN, and SiC: a review. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **48**, 1–46 (2005).
15. Larson, B. J. *et al.* Cold-plasma modification of oxide surfaces for covalent biomolecule attachment. *Biosens. Bioelectron.* **21**, 796–801 (2005).
16. Edstrom, C. Wet etching of optical thin films. *Chem. Eng.* 90 (2010).
17. Nojiri, K. *Dry etching technology for semiconductors*. (Springer, 2015).
18. Flamm, D. L., Donnelly, V. M. & Ibbotson, D. E. Basic Chemistry and Mechanisms of Plasma Etching. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **1**, 23–30 (1983).

19. Curran, J. E. Physical and chemical etching in plasmas. *Thin Solid Films* **86**, 101–116 (1981).
20. Lee, J. M., Kim, K. K., Park, S. J. & Choi, W. K. Low-resistance and nonalloyed ohmic contacts to plasma treated ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3842–3844 (2001).
21. Zelaya, M. P. *et al.* Argon Plasma-Enhanced Uv Light Emission on ZnO Submicrowires Grown by Hydrothermal Method. Available SSRN 4379519.
22. Dao, H. T. & Makino, H. Enhancement in optoelectrical properties of polycrystalline ZnO thin films by Ar plasma. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **96**, 46–52 (2019).
23. Shul, R. J. & Pearton, S. J. *Handbook of advanced plasma processing techniques*. (Springer Science & Business Media, 2011).
24. Wang, Z., Wang, F., Wang, L., Jia, Y. & Sun, Q. First-principles study of negative thermal expansion in zinc oxide. *J. Appl. Phys.* **114**, (2013).
25. Klingshirn, C. ZnO: From basics towards applications. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **244**, 3027–3073 (2007).
26. Cuscó, R. *et al.* Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, 1–11 (2007).
27. Calleja, J. M. & Cardona, M. Resonant Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* **16**, 3753–3761 (1977).
28. Sayari, A., Marzouki, A., Lusson, A., Oueslati, M. & Sallet, V. Annealing and partial pressure ratio effects on ZnO films grown by metal-organic chemical vapor deposition using tert-butanol as oxidant. *Thin Solid Films* **518**, 6870–6875 (2010).
29. Xu, X. L., Lau, S. P., Chen, J. S., Chen, G. Y. & Tay, B. K. Polycrystalline ZnO thin films on Si (1 0 0) deposited by filtered cathodic vacuum arc. *J. Cryst. Growth* **223**, 201–205 (2001).
30. Russo, V., Ghidelli, M., Gondoni, P., Casari, C. S. & Li Bassi, A. Multi-wavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide. *J. Appl. Phys.* **115**, (2014).
31. Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Vojisavljević, K., Bernikc, S. & Srećković, T. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. *J. Raman Spectrosc.* **41**, 914–921 (2010).
32. Tzolov, M. *et al.* Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **379**, 28–36

- (2000).
33. Windisch, C. F., Exarhos, G. J., Yao, C. & Wang, L. Q. Raman study of the influence of hydrogen on defects in ZnO. *J. Appl. Phys.* **101**, (2007).
  34. Friedrich, F. & Nickel, N. H. Resonant Raman scattering in hydrogen and nitrogen doped ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 1–4 (2007).
  35. Marin, O., González, V., Budini, N., Tirado, M. & Comedi, D. The influence of methanol and NH<sub>4</sub>Cl on solvothermal ZnO synthesis and properties. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **126**, (2020).
  36. Li, C., Lv, J., Yao, S., Hu, J. & Liang, Z. Study of the degradation and recovery of the optical properties of H<sup>+</sup>-implanted ZnO pigments. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **295**, 11–15 (2013).
  37. Van De Walle, C. G. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1012–1015 (2000).
  38. Exarhos, G. J. & Sharma, S. K. Influence of processing variables on the structure and properties of ZnO films. *Thin Solid Films* **270**, 27–32 (1995).
  39. Lv, J., Li, C. & Belbruno, J. J. Defect evolution on the optical properties of H<sup>+</sup>-implanted ZnO whiskers. *CrystEngComm* **15**, 5620–5625 (2013).
  40. Lavrov, E. V., Herklotz, F. & Weber, J. Identification of two hydrogen donors in ZnO. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **79**, 1–13 (2009).
  41. Wardle, M. G., Goss, J. P. & Briddon, P. R. First-principles study of the diffusion of hydrogen in ZnO. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 1–4 (2006).
  42. Schmidt-Mende, L. & MacManus-Driscoll, J. L. ZnO - nanostructures, defects, and devices. *Mater. Today* **10**, 40–48 (2007).
  43. Baruah, S. & Dutta, J. pH-dependent growth of zinc oxide nanorods. *J. Cryst. Growth* **311**, 2549–2554 (2009).
  44. Hatsuse, T. *et al.* Origin of plasma-induced surface roughening and ripple formation during plasma etching: The crucial role of ion reflection. *J. Appl. Phys.* **124**, (2018).
  45. Ohring. Materials Science of Thin Films. *Materials Science of Thin Films at* <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-524975-1.x5000-9> (2002).
  46. Barnett, C. J. *et al.* The effects of surface stripping ZnO nanorods with argon bombardment. *Nanotechnology* **26**, 415701 (2015).
  47. Wang, M., Jiang, L., Kim, E. J. & Hahn, S. H. Electronic structure and optical properties of Zn (OH) 2: LDA+ U calculations and intense yellow luminescence.

- RSC Adv.* **5**, 87496–87503 (2015).
48. Chen, W. *et al.* Synthesis, thermal stability and properties of ZnO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **113**, 1320–1324 (2009).
  49. Voss, T. *et al.* Influence of exciton-phonon coupling on the energy position of the near-band-edge photoluminescence of ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 3–6 (2006).
  50. Joo, Y. H., Um, D. S. & Kim, C. Il. Tunable physical properties of Al-doped ZnO thin films by O<sub>2</sub> and Ar plasma treatments. *Mater. Res. Express* **8**, 126402 (2021).
  51. Andronikov, D. *et al.* High-efficiency plasma treatment for surface modification of LPCVD ZnO. *Semiconductors* **49**, 823–826 (2015).
  52. Richardson, J. J. *et al.* Thermally induced pore formation in epitaxial ZnO films grown from low temperature aqueous solution. *Cryst. Growth Des.* **11**, 3558–3563 (2011).
  53. Röhr, J. A., Sá, J. & Konezny, S. J. The role of adsorbates in the green emission and conductivity of zinc oxide. *Commun. Chem.* **2**, 1–7 (2019).
  54. Tosi, E., Comedi, D. & Zampieri, G. Band bending at the ZnO(0001)-Zn surface produced by electropositive, electronegative and atmospheric adsorbates. *Appl. Surf. Sci.* **495**, 143592 (2019).
  55. Wang, D. & Reynolds, N. Photoluminescence of Zinc Oxide Nanowires: The Effect of Surface Band Bending. *ISRN Condens. Matter Phys.* **2012**, 1–6 (2012).
  56. Hamby, D. W., Lucca, D. A., Klopstein, M. J. & Cantwell, G. Temperature dependent exciton photoluminescence of bulk ZnO. *J. Appl. Phys.* **93**, 3214–3217 (2003).
  57. Özgür, Ü. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 1–103 (2005).
  58. Meyer, B. K. *et al.* Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **241**, 231–260 (2004).
  59. Rodina, A. V. *et al.* Magneto-optical properties of bound excitons in ZnO. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **69**, 1–9 (2004).
  60. Strzhemechny, Y. M. *et al.* Remote hydrogen plasma doping of single crystal ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2545–2547 (2004).
  61. Alves, H. *et al.* Optical investigations on excitons bound to impurities and dislocations in ZnO. *Opt. Mater. (Amst)*. **23**, 33–37 (2003).

62. Thonke, K. *et al.* Donor–acceptor pair transitions in ZnO substrate material. *Phys. B Condens. Matter* **308**, 945–948 (2001).
63. Shan, W. *et al.* Nature of room-temperature photoluminescence in ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 1–3 (2005).
64. Vega, N. C. *et al.* The shell effect on the room temperature photoluminescence from ZnO/MgO core/shell nanowires: Exciton-phonon coupling and strain. *Nanotechnology* **28**, (2017).
65. Gu, X., Huo, K., Qian, G., Fu, J. & Chu, P. K. Temperature dependent photoluminescence from ZnO nanowires and nanosheets on brass substrate. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 2006–2009 (2008).
66. Thomas, D. G. Interstitial zinc in zinc oxide. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 229–237 (1957).
67. Varshni, Y. P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica* **34**, 149–154 (1967).
68. Fonoberov, V. A., Alim, K. A., Balandin, A. A., Xiu, F. & Liu, J. Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, 1–9 (2006).
69. Ohashi, N. *et al.* Passivation of active recombination centers in ZNO by hydrogen doping. *J. Appl. Phys.* **93**, 6386–6392 (2003).
70. Meyer, B. K., Sann, J., Hofmann, D. M., Neumann, C. & Zeuner, A. Shallow donors and acceptors in ZnO. *Semicond. Sci. Technol.* **20**, (2005).
71. Voss, T., Richters, J. P. & Dev, A. Surface effects and nonlinear optical properties of ZnO nanowires. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **247**, 2476–2487 (2010).
72. Thomas, D. G. & Lander, J. J. Hydrogen as a donor in zinc oxide. *J. Chem. Phys.* **25**, 1136–1142 (1956).
73. Strzhemechny, Y. M. *et al.* Remote hydrogen plasma processing of ZnO single crystal surfaces. *J. Appl. Phys.* **94**, 4256–4262 (2003).
74. Huang, X. H. *et al.* Universal photoluminescence evolution of solution-grown ZnO nanorods with annealing: Important role of hydrogen donor. *CrystEngComm* **13**, 7032–7036 (2011).
75. Wojciechowski, I. A. & Garrison, B. J. Collision-induced dissociation of water into ions. *J. Phys. Chem. B* **109**, 2894–2898 (2005).



# **CAPÍTULO 6**

## **Tratamiento Térmico de las Estructuras de ZnO**

## **Contenido**

### **Tratamientos Térmicos en Atmósfera de Argón/Oxígeno ( $Ar/O_2$ )**

**6.1.** Introducción

**6.2.** Fundamento y Equipo

**6.3.** Selección de Muestras sobre las que se hace el Tratamiento Térmico

**6.4.** Condiciones y Metodología de Trabajo

**6.5.** Caracterizaciones y Resultados de las Muestras Tratadas Térmicamente

6.5.1. Espectroscopía Raman (EM)

6.5.2. Fotoluminiscencia a Temperatura Ambiente (FL)

6.5.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

**6.6.** Resultados obtenidos y conclusiones parciales del Capítulo 6

**6.7.** Referencias del Capítulo 6

## Tratamientos Térmicos en Atmósfera de Argón/Oxígeno (Ar/O<sub>2</sub>)

### 6.1. Introducción

En este capítulo, se estudian los efectos sobre los SMHs-H de ZnO cuando se someten a diferentes tratamientos térmicos (TT).

En una primera parte se explican las condiciones y equipos empleados para realizar los tratamientos térmicos. A continuación, se exponen los resultados de las distintas caracterizaciones realizadas a posteriori a su tratamiento térmico mediante el análisis de los espectros de fotoluminiscencia (FL), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía Raman (ER).

El objetivo principal de los tratamientos térmicos es verificar si mediante el recocido térmico post-crecimiento es posible eliminar defectos que actúan como centros de recombinación no radiativa o como centros luminiscentes a través de estados profundos en la banda prohibida del semiconductor. Este paso es importante en el intento de reducir la emisión en el visible debido a defectos y fortalecer la emisión excitónica para la futura aplicación de los SMHs como sensores en el UV. Los SMHs bajo estudio son los crecidos en sustratos de Si dopado con boro (Si-p) mediante síntesis hidrotermal.

A temperatura ambiente, los espectros de fotoluminiscencia de los SMHs-H muestran la presencia de un pico intenso y amplio en la región ultravioleta, mientras que presenta un pico amplio, pero no tan intenso en la región visible. Esto indica que la recombinación de cargas generadas por la luz en los SMHs-H se ve principalmente influenciada por estados electrónicos profundos situados en la banda prohibida del ZnO, los cuales están asociados a defectos superficiales. Esta influencia se atribuye a la alta relación superficie-volumen de las muestras. Esto da lugar a una banda de fotoluminiscencia elevada en la región visible.<sup>1</sup> Se han propuesto diversos centros de luminiscencia como los posibles responsables de la luminiscencia verde: como las vacancias de oxígeno ionizado ( $V_O$ ),<sup>2-4</sup> intersticiales de oxígeno ( $O_i$ ),<sup>5-7</sup> vacancias de Zn ( $V_{Zn}$ ),<sup>8</sup> intersticiales de zinc ( $Zn_i$ ),<sup>9</sup> anti-sitios de oxígeno ( $O_{Zn}$ ), anti-sitios de zinc ( $Zn_o$ ) y complejos de vacancias ( $V_OZn_i$ ).<sup>10</sup>

## **6.2. Fundamento y Equipo**

Como se sabe, a temperatura ambiente el ZnO suele presentar dos bandas características de fotoluminiscencia,<sup>11,12</sup> una corresponde al rango ultravioleta y otra a la región visible. La señal en el UV se origina a partir de una emisión de borde de banda o de recombinación excitónica y la banda ancha en la región visible generalmente se atribuye a una combinación de diferentes bandas (azul, verde, amarilla, naranja-roja) indicando que tienen numerosos orígenes diferentes, como ser defectos intrínsecos o extrínsecos, dopantes, entre otros.<sup>13,14</sup>

La generación de defectos en las nanoestructuras de ZnO está directamente vinculada a las condiciones de preparación, así como a los parámetros utilizados en los tratamientos térmicos y las condiciones ambientales a las que se someten posteriormente las muestras obtenidas.

En las nanoestructuras de ZnO se observa con asiduidad la emisión de defectos en el verde. Con frecuencia se atribuye a vacancias de oxígeno y se utiliza para evaluar el rendimiento y estudiar mecanismos físicos en diversas aplicaciones, como la detección de gases<sup>15</sup> y la fotocatalisis.<sup>16,17</sup>

## **6.3. Selección de muestras para realizar tratamiento térmico**

Luego de realizar los tratamientos con plasma de argón sobre las muestras SMHs-H y observar la mejora en la emisión del ultravioleta, en este capítulo se estudiará el efecto de los tratamientos térmicos sobre los SMHs-H de ZnO, sin ningún tipo de otro tratamiento, en atmósfera de argón y oxígeno sobre la morfología y las propiedades ópticas de las muestras.

Las bases de la selección de este set de muestras son las ya mencionadas en el Capítulo 5, se evita detallar nuevamente para no ser redundante.

## **6.4. Condiciones y Metodología de Trabajo**

El tratamiento térmico se implementó mediante el uso de un horno tubular horizontal de 60 *cm* de largo (Modelo ORL-THL/2 Z). En su interior se ubica un tubo de cuarzo de 1 *m* de longitud, 1,7 *mm* de espesor y 34 *mm* de diámetro (ver esquema en Fig.1). En el interior de este tubo de cuarzo es donde se localizan convenientemente las muestras, y por donde además circulan los gases. A través del controlador de temperatura

se pueden programar distintos perfiles de variación de temperatura. La temperatura máxima alcanzada en el centro del horno es de 1.200 °C. La alimentación del horno es de 220 V – 50 Hz.

Las muestras colocadas en el horno pueden someterse a diferentes caudales de gases y presiones. Los equipos utilizados para el control de éstos fueron:

- Caudalímetro másico: se usaron dos caudalímetros másicos marca AALBORG, uno para controlar y medir el caudal del gas argón y otro para controlar y medir el caudal de oxígeno. Cada uno se encuentra debidamente calibrado para el tipo de gas a medir. A partir de una perilla reguladora, es posible establecer un límite para el caudal máximo que debe circular por el circuito de gas cerrado.
- Bomba mecánica: Para realizar el vacío en el tubo donde se colocan las muestras se usó una bomba de vacío medio Marca Varían Modelo DS-202. La entrada de la bomba se conecta al recinto a vaciar (el tubo de cuarzo en nuestro caso), y por medio de un cilindro rotatorio con paletas situado en una cámara, se aspira el aire del recinto y se expulsa por la salida de la bomba que se encuentra a presión atmosférica.
- Sensor de presión: se utiliza para la medición de la presión total del sistema, el mismo se ubica al final del tubo de cuarzo y manda su lectura a un tablero con las presiones indicadas en *mTorr*. Se usó un medidor de presión Marca Veeco cuyo mínimo valor posible de medir es de 1 *mTorr*.

Los gases empleados fueron *Ar* y *O<sub>2</sub>*, cuya pureza en ambos casos fue de 99,999%.

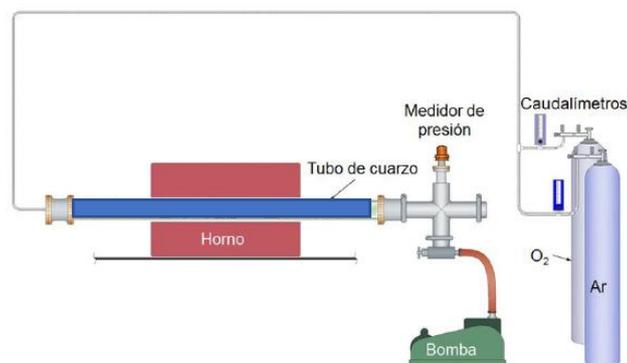


Fig. 1. Esquema del dispositivo donde se realizaron los tratamientos térmicos de las estructuras semiconductoras. Ilustración del sistema empleado: horno tubular horizontal con un tubo de cuarzo en su interior por el que circulan gases *Ar* y *O<sub>2</sub>* ultrapuros, en cuyo interior se ubican las muestras.

Una de las razones por las cuales se realizó el estudio del efecto de la temperatura sobre las estructuras 1-D obtenidas mediante síntesis hidrotermal descrito anteriormente, fue determinar si dichas estructuras soportarían temperaturas de recocido mucho mayores a las de su síntesis sin colapsar y perder su estructura 1-D, además de conocer cómo la temperatura afecta sus propiedades ópticas.

Las condiciones de trabajo en las cuales se realizaron los tratamientos térmicos fueron las mismas con las cuales se realizó el recubrimiento de ZnO con MgO mediante la técnica de depósito por transporte de vapor (VTD) (Capítulo 3.9.1).

Las dos diferencias entre ambas son: 1) no se empleó viruta de magnesio, porque solo se quiere analizar el efecto de la temperatura; y 2) los SMHs-H de ZnO se trataron a diferentes temperaturas, a 250, 450, 650 y 700 °C, siendo esta última la temperatura a la cual se realizó el depósito de MgO sobre ZnO.

La rampa de temperatura utilizada fue de 675 °C / 30 min. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se mantuvo dicha temperatura durante 30 minutos y luego se dejó enfriar a una velocidad de 675 °C / 30 min. La atmósfera de crecimiento estuvo constituida por Ar y O<sub>2</sub> con caudales de 125 sccm y 8 sccm (sccm: centímetro cúbico estándar por minuto), respectivamente.

Otra razón por la cual realizamos los estudios térmicos post-síntesis en ambiente de oxígeno es para intentar reducir la emisión en la región visible mediante la disminución de los defectos superficiales para, así, poder obtener una mejora de la emisión ultravioleta.

## **6.5. Caracterizaciones y Resultados de las Muestras Tratadas Térmicamente**

### **6.5.1. Espectroscopía Raman (ER)**

A partir de las medidas realizadas de las muestras de ZnO sintetizadas y luego tratadas térmicamente en atmósfera de argón/oxígeno, se realizó la caracterización de éstas mediante ER.

La Fig.2 muestra los espectros Raman de las muestras de ZnO antes y después de los tratamientos térmicos. Antes del tratamiento, se observa un espectro Raman de ZnO típico. Los picos Raman intensos en torno a 99 y 438  $cm^{-1}$  corresponden a los modos  $E_2^{Low}$  y  $E_2^{High}$ , mientras que los picos débiles en torno a 330 y 380  $cm^{-1}$  son los modos

de segundo orden y  $A_1(LO)$ , respectivamente.<sup>18</sup> Los espectros Raman muestran una estructura wurtzita típica del ZnO. Estas características espectrales y las frecuencias fonónicas observadas del ZnO concuerdan bien con las descritas anteriormente.<sup>19</sup>

Previamente nos referimos a los modos  $A_1$  y  $E_1$ , estos son los modos polares, y ambos son Raman e infrarrojos activos. Los modos  $E_2$  son infrarrojos inactivos, pero Raman activos.<sup>18,20</sup> El modo fonónico  $E_2$  de baja frecuencia ( $E_2^{Low}$ ) se debe principalmente a las vibraciones del Zn, mientras que el modo fonónico  $E_2$  de alta frecuencia ( $E_2^{High}$ ) implica a los átomos de oxígeno.<sup>21</sup>

La investigación de los defectos es importante para comprender las propiedades del óxido de zinc (ZnO).

Evaluar la cantidad de vacancias ya sea de oxígeno ( $V_O$ ) o zinc ( $V_{Zn}$ ) es difícil por la cantidad de vacancias ya que se necesita un método de detección muy sensible.

Para estudiar la presencia de las vacancias de oxígeno en ZnO mediante espectroscopía Raman nos centramos en el modo  $E_2^{High}$ , que es el modo relacionado con las vibraciones del óxido y que cambia con la variación de ( $V_O$ ). Mientras que para el estudio de las ( $V_{Zn}$ ) nos enfocamos en el pico ( $E_2^{Low}$ ), que es el relacionado con las vibraciones de la subred de zinc.

En la Fig.2 (b-d) se observan los espectros Raman asociados a los diferentes tratamientos de recocido realizados. Si se analizan comparativamente los espectros uno respecto del otro, se nota claramente que el tratamiento térmico no altera la posición del pico  $E_2^{High}$ , pero si lo hace en el pico  $E_2^{Low}$  referido a la subred de zinc.

A partir de diferentes estudios previos en donde en uno se estudió la relación entre  $E_2^{High}$  y  $E_2^{Low}$  con la presencia de vacancias de oxígeno y las vibraciones de la subred de zinc,<sup>22</sup> respectivamente; y en otro, donde se demostró que el modo  $E_2^{Low}$  es sensible a las tensiones producidas por la presencia de vacancias de zinc,<sup>23</sup> realizamos el estudio de los ER de las muestra tratadas a diferentes temperaturas.

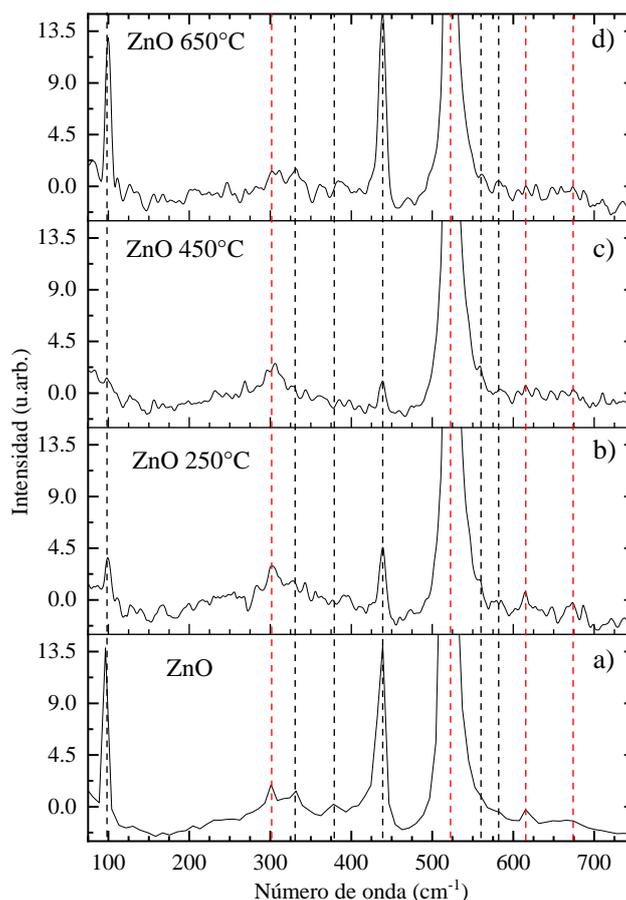


Fig. 2. Espectros Raman medidos a temperatura ambiente correspondientes a las muestras de SMHs-H de ZnO: a) sin TT, b) con TT a 250 °C, c) con TT a 450 °C, y d) con TT a 650 °C.

La Fig.3 muestra la intensidad Raman del modo  $E_2^{High}$  para las muestras sin tratamiento y con tratamiento. Con el incremento de la temperatura de los tratamientos se observa la variación de la intensidad Raman de los modos  $E_2^{High}$ . A medida que aumenta la temperatura desde la muestra sin tratamiento hasta 450 °C pasando por los 250 °C se observa una disminución de la intensidad de la señal  $E_2^{High}$ , y luego a 650 °C presenta un incremento, dicho comportamiento podría deberse al aumento de la porosidad interna debido a la desorción de  $H_2O$  e  $H_2$ , a 250 °C como a 450 °C, respectivamente, mientras que a 650 °C se produciría un reordenamiento estructural interno con una mejora considerable para que se produzca el incremento que se observa en la señal asociada a 650 °C, siendo mayor a la señal de la muestra sin tratamiento térmico.<sup>24</sup>

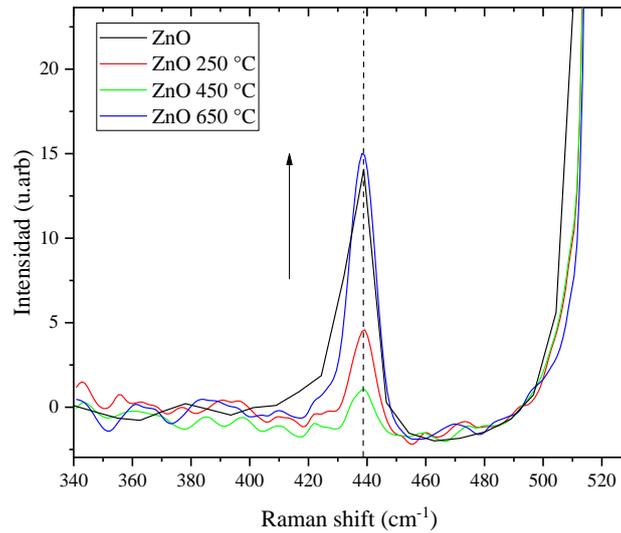


Fig. 3. Ampliación de los espectros Raman tomados de las muestras sin TT y con TT a 250 °C, 450 °C y 650 °C, en el rango de número de onda del modo fonónico  $E_2^{High}$ .

Analizando la Fig.4 se observa que el modo  $E_2^{Low}$  presenta variaciones en su intensidad según la temperatura del tratamiento térmico, lo que podría correlacionarse con la desorción de  $H_2O$  e  $H_2$  a las temperaturas de 250 y 450 °C, respectivamente, del mismo modo que ocurre con el pico  $E_2^{High}$ , y con el reordenamiento de la estructura a 650 °C pero con la diferencia de que presenta un corrimiento hacia una mayor número de ondas indicando la presencia de estrés por compresión a lo largo del eje c, ya que el modo  $E_2^{Low}$  es sensible a dichas tensiones producidas por la presencia de vacancias de zinc.<sup>23</sup>

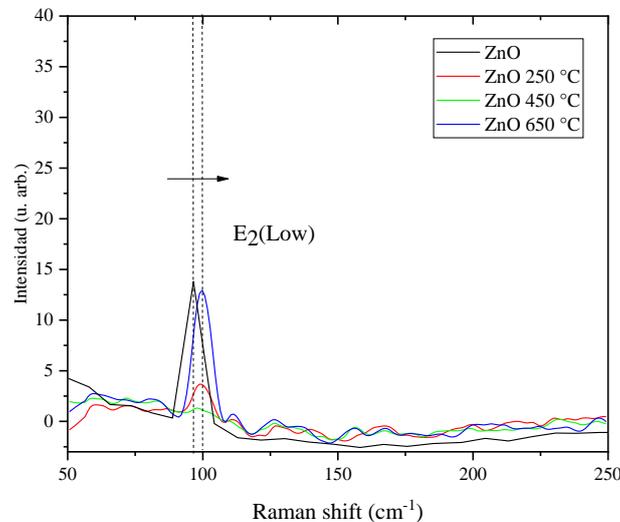


Fig. 4. Ampliación de los espectros Raman tomados de las muestras sin TT y con TT a 250 °C, 450 °C y 650 °C, en el rango de número de onda del modo fonónico  $E_2^{Low}$ .

Singh et al.<sup>25</sup> corroboraron que en las estructuras sintetizadas por coprecipitación la vacancia de zinc ( $V_{Zn}$ ) está unida a un hidrógeno y a una vacancia de oxígeno generando complejos de vacancias de zinc-oxígeno ( $V_{Zn} - V_O$ ). Mientras que en estructuras de ZnO sintetizadas por baño químico, Villafuerte et al.<sup>26</sup> también identificaron mediante ER la presencia de  $H_i$ ,  $V_{Zn}$ ,  $OH$  y complejos de vacancia de zinc-hidrógeno ( $V_{Zn} - nH$ ) pero en la zona de  $3.300 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ . A su vez, empleando medidas de espectroscopia infrarroja (IR) identificaron y asignaron las señales a los diferentes ( $V_{Zn} - nH$ ), con  $n = 1,2,3$ . Dado que los modos  $E_2^{Low}$  y  $E_2^{High}$  son sensibles a la vibración en la subred de Zn y a la vacante de oxígeno, respectivamente, los resultados indican que las muestras poco densas (es decir con mayor porosidad interna) presentaban un mayor nivel de ambos defectos.<sup>24</sup>

### 6.5.2. Fotoluminiscencia a Temperatura Ambiente (FL)

En la Fig.5 se presentan los espectros de FL a temperatura ambiente de los SMHs-H de ZnO a los cuales se les realizó tratamiento térmico en atmósfera de  $Ar/O_2$  a las temperaturas de 250, 450, 650 y 700 °C. Lo primero que se destaca en la Fig.5 b), es que en el tratamiento térmico a 250 °C se produce un aumento considerable de la emisión en el UV y una disminución de la emisión en la región del visible. En el tratamiento siguiente, es decir a 450 °C (Fig.5 c), ocurre lo contrario, hay una inversión de relación de intensidades, donde la señal predominante en esta muestra es la emisión en el visible y la señal del borde de banda es menor. En el ensayo realizado a 650 °C se puede apreciar que en el espectro de FL nuevamente la emisión del borde de banda vuelve a ser mayor que la emisión en la región visible, y con un comportamiento similar ocurre en la muestra tratada a 700 °C. De ahora en adelante no incluiremos los análisis de las muestras tratadas térmicamente a 700 °C porque los resultados son idénticos a los obtenidos en la muestra tratada a 650 °C.

Lo que se aprecia de los espectros, es que, en todas las muestras, tanto la de referencia como las tratadas térmicamente, la posición del máximo de intensidad de los picos de emisión ultravioleta permanece invariable con la temperatura, mientras que en las señales del visible se observa un corrimiento hacia el rojo cuando son tratadas con temperaturas mayores a 250 °C .

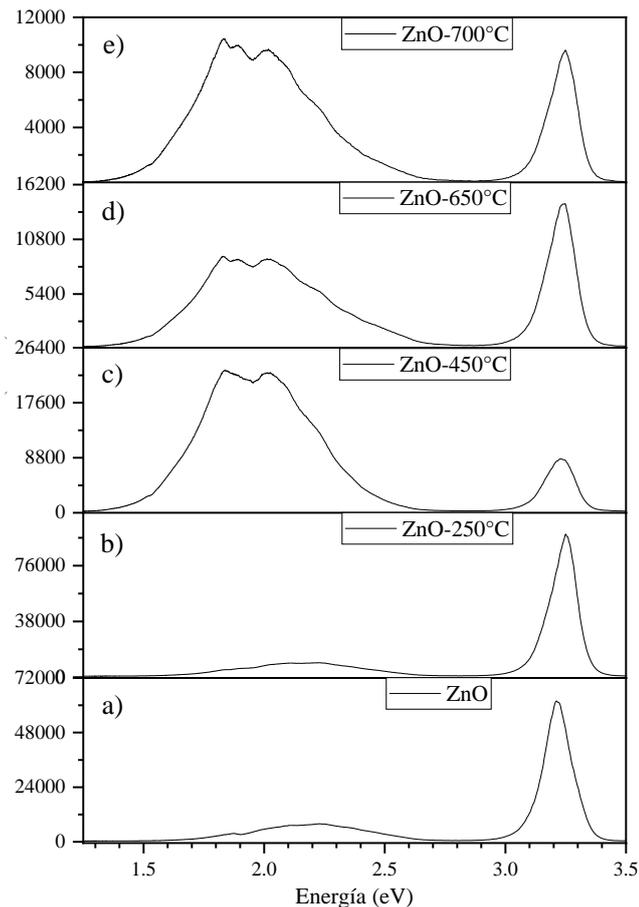


Fig.5. Espectros de fotoluminiscencia de las estructuras SMHs-H de ZnO: a) sin TT; b) con TT a 250 °C; c) con TT a 450 °C; d) con TT a 650 °C y e) con TT a 700 °C.

A partir de las observaciones previas de las energías e intensidades de los picos de FL, se realizó la deconvolución de las señales en el UV y en el visible, de las diferentes muestras estudiadas en este capítulo.

En la Fig.6 se muestran los espectros de las muestras sin TT y con tratamiento térmico a las temperaturas indicadas.

Como es ampliamente conocido, a temperatura ambiente, el ZnO suele exhibir un pico de emisión en la región ultravioleta debido a la recombinación de excitones libres en medidas de FL. Además, se observan posiblemente uno o más picos en el espectro visible, los cuales suelen atribuirse a emisiones debido a distintos tipos de defectos, que dan lugar a estados adicionales dentro del band gap, sin embargo el origen de estas emisiones aún no se comprende completamente.<sup>27,28</sup>

Con el afán de lograr entender los orígenes de las diferentes emisiones, se han propuesto diversas hipótesis para explicar las emisiones azul, verde, amarillo y naranja-rojo. Se sabe que diferentes tipos de defectos son los responsables de dichas emisiones,

pero su naturaleza química aún no se ha determinado de manera concluyente. La emisión verde, que es el tipo de defecto más observado, es aún controvertida.<sup>29</sup>

Diversos autores refieren a que la emisión verde se debe a defectos localizados en la superficie a partir de pruebas experimentales concluyentes de que se suprimen debido al recubrimiento superficial.<sup>30-34</sup> Villafuerte et al. asignaron el origen de la emisión verde a partir de los defectos relacionados con  $V_{Zn}$  y el hidrógeno en las superficies de nanohilos de ZnO sintetizados por baño químico.<sup>26</sup>

En el caso de las emisiones amarillas y naranja-roja, se propuso que estas pueden implicar niveles profundos similares pero diferentes estados iniciales, como ser la banda de conducción o donores superficiales.<sup>35</sup> Esta emisión generalmente se la atribuye a defectos intersticiales de oxígeno ( $O_i$ ),<sup>36,37</sup> aunque también se sugirió que podría deberse a la presencia de impurezas de cobre.<sup>38</sup> Otra hipótesis plantea que la presencia de  $Zn(OH)_2$  en la superficie de ZnO es lo que provoca el aumento de la intensidad de la emisión amarilla y verde.<sup>39</sup> Mientras que otros autores indican que la energía de emisión en esa región se debe al nivel de transición del complejo de defectos ( $V_{Zn} - 2H$ ).<sup>26</sup>

Para las emisiones en torno al naranja-rojo, con una energía de emisión alrededor de  $1,8 - 1,95 eV$  se atribuye a la presencia de un exceso de oxígeno,<sup>30,31</sup> defectos de  $O_i$ ,<sup>5</sup> presencia de dislocaciones superficiales,<sup>40</sup> y la presencia de complejo de defectos ( $V_{Zn} - H$ ).<sup>26</sup>

Se sabe que la relación entre las intensidades de emisión  $I_{UV}/I_{VIS}$  depende de la temperatura y de la atmósfera. Aquí corroboramos el efecto de la variación de la temperatura en las propiedades de las muestras tratadas, pero no del mismo modo el efecto de la atmósfera, ya que solo se enseñará los TT realizados en una única atmósfera  $Ar/O_2$ .

En la Fig.6 b), el efecto de la mejora obtenida luego del tratamiento térmico a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  está probablemente relacionado con la desorción de grupos  $OH$  de la superficie del ZnO. Los grupos hidroxilo están presentes en los SMHs-H porque durante la cristalización ingresan en los submicrohilos mediante la sustitución de aniones de oxígeno en sus posiciones,<sup>41</sup> durante el tratamiento térmico los  $OH$  adquieren la energía necesaria para escapar de sus sitios en la red cristalina, ya que la tasa de desorción alcanza su máximo cercano a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Cuando la temperatura de calentamiento aún es menor a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , el proceso de desorción de oxígeno puede dominar, de manera que la emisión roja causada por el exceso de oxígeno genera una señal débil.

En la Fig.6 c), observamos que cuando aumenta la temperatura del tratamiento, predomina el proceso de desorción de  $H_2$  junto con la pérdida de  $Zn$ , formando de esta manera complejos de vacancias de  $Zn$  aumentando de esta manera la intensidad de la emisión naranja-roja y, a su vez, la ausencia de una fuente de grupos hidroxilos puede provocar el incremento en la intensidad de emisión amarilla, ésta desorción produce el empeoramiento de la emisión UV a visible por la liberación de hidrógeno residual, coincidente con la reportado por Xie et al.<sup>29,30,42</sup>

En la Fig.6 d) aún se observan intensidades importantes de las emisiones naranja-roja y amarilla, que tendrían las mismas causas a las explicadas para la Fig.6 c), pero a diferencia de las muestras tratadas a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , aquí se hace notoria la mejora de la emisión UV, la cual podría deberse a un reordenamiento y relajamiento de la estructura cristalina por efecto de la temperatura, a medida que favorece el desprendimiento de  $H$  y agua de su estructura interna. Además, dado que se espera que los defectos comunes como las vacancias de  $Zn$  ( $V_{Zn}$ )<sup>26</sup> y zinc intersticial ( $Zn_i$ )<sup>43</sup> sean móviles a temperaturas relativamente bajas, la persistencia de defectos tras el recocido a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  apoya la hipótesis de que los complejos de defectos son responsable de la emisión visible.

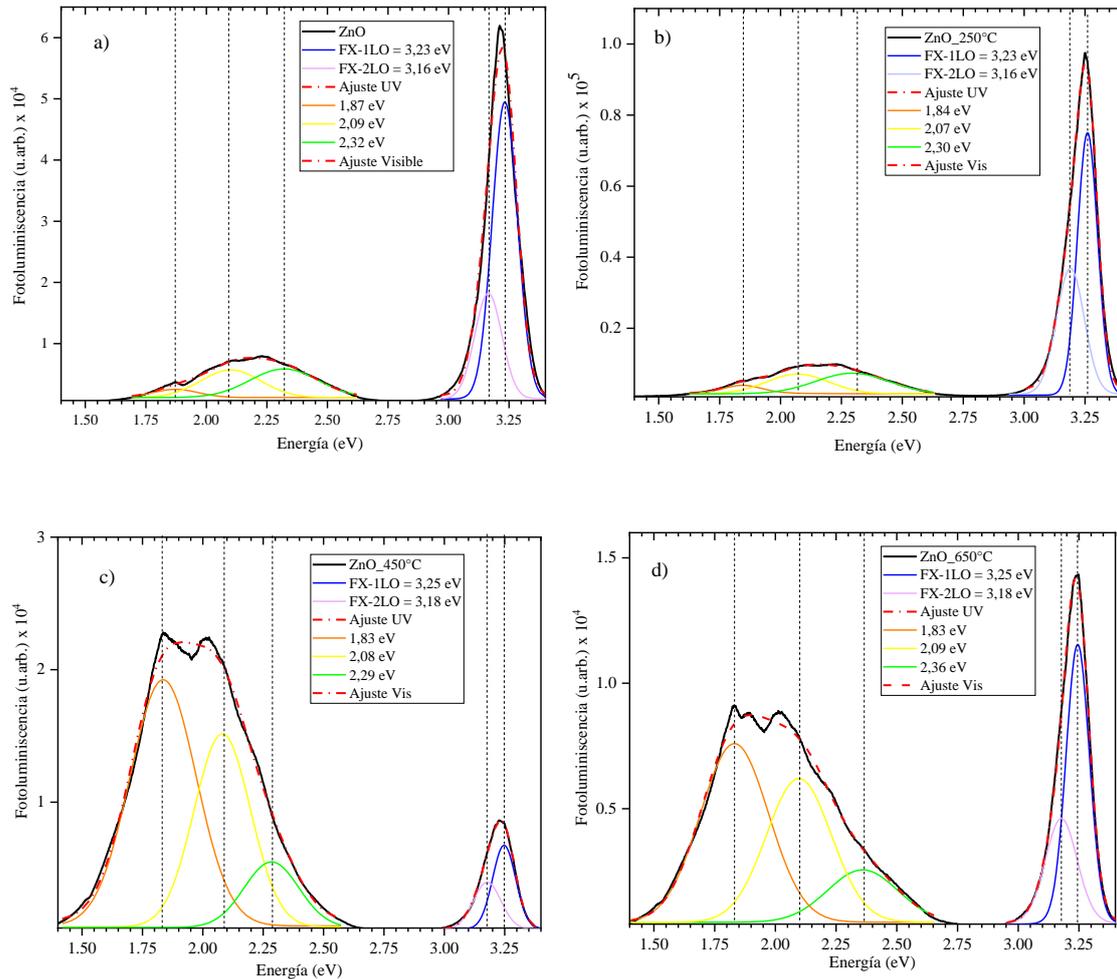


Fig. 6. Espectros de fotoluminiscencia de las estructuras SMHs-H de ZnO: a) sin TT, b) con TT a 250 °C, c) con TT a 450 °C y d) con TT a 650 °C.

### 6.5.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Fig.7 a) presenta una micrografía SEM con vista superior donde se observa la morfología de una muestra tipo de SMHs-H de ZnO, que fueron las seleccionadas para realizar los estudios de sus propiedades en función de los tratamientos térmicos en atmósfera de  $Ar/O_2$ . La descripción de la muestra sintetizada sin ningún tipo de tratamiento posterior fue descrita anteriormente en el Capítulo 5 (sección 5.5.2), por esa razón en esta sección nos centraremos únicamente en las muestras de SMHs-H tratadas térmicamente.

La Fig.7 (b-d) muestra las micrografías SEM de la vista superior de las muestras de SMHs-H de ZnO tratadas térmicamente a las temperaturas de 250, 450 y 650 °C, respectivamente.

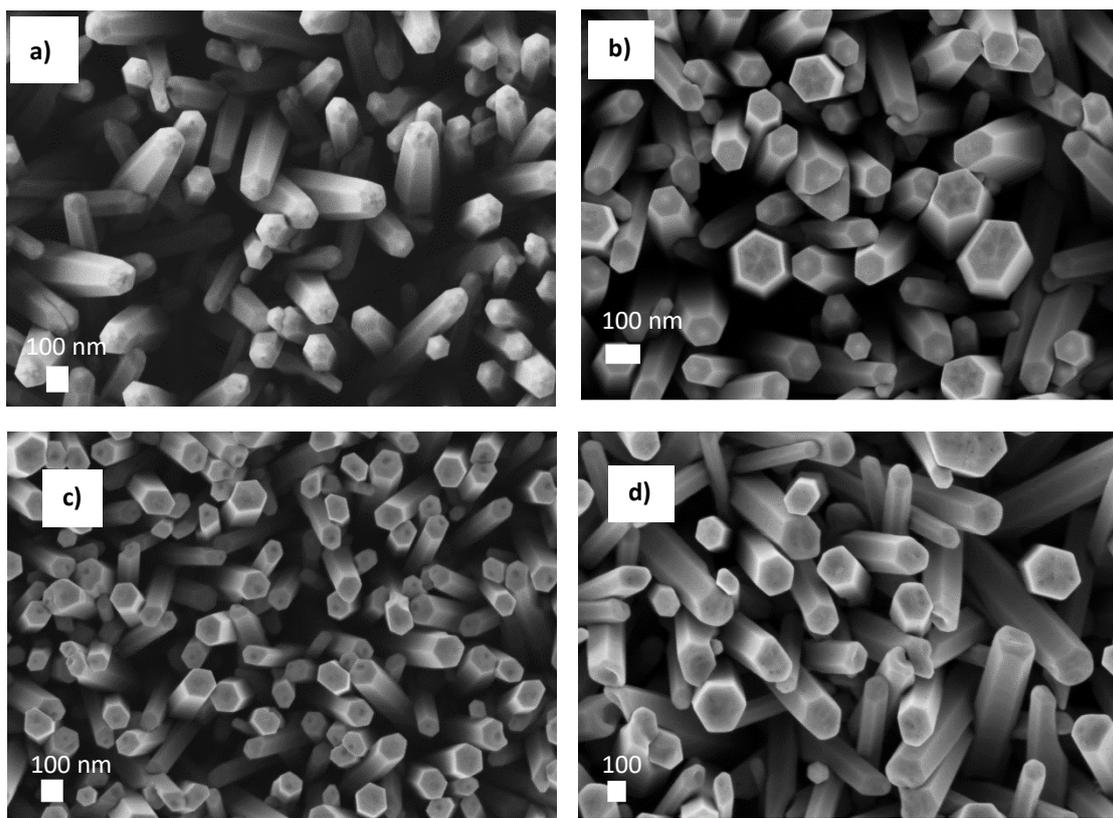


Fig. 7. Micrografías SEM de muestras de SMHs-H de ZnO: a) sin TT; b) con TT a 250 °C; c) con TT a 450 °C; d) con TT a 650 °C.

La Fig.7 muestra claramente que existen variaciones en la morfología de las puntas de los SMHs-H de ZnO, ya que con los diversos tratamientos térmicos se aprecia que la punta de éstos desaparece convirtiéndose en extremos planos. La morfología cambia al aumentar el tiempo de tratamiento. La estructura prismática hexagonal bien definida observada en los SMHs-H originales (Fig.7 a) se pierde gradualmente cuando los SMHs-H se exponen a las diferentes temperaturas. Desde el primer tratamiento térmico, las aristas de algunos hexágonos dejan las formas redondeadas mostrándose más definidas. Los SMHs tratados a 450 °C (Fig.7 c) empiezan a dejar entrever la aparición de pequeños huecos en los extremos de los submicrohilos, lo que podría deberse al  $H_2$  o  $H_2O$  que sale del interior de las estructuras 1-D que se estudian. Mientras que a 650 °C (Fig.7 d) se aprecia un mayor número de vacíos o huecos que en el tratamiento anterior, lo que significaría que al aumentar la temperatura se favorece el desprendimiento de  $H_2$  y agua de su estructura interna, estos resultados están en concordancia con estudios previos en los que se identificó la pérdida de  $H_2O$  a partir de resultados de TGA.<sup>41</sup> En la Tabla 1 se muestran los diámetros promedios de los SMHs-H de ZnO tratados

térmicamente a las diferentes temperaturas, con sus respectivas desviaciones estándar (DE) y dispersiones.

Tabla 1. Diámetro promedio de los SMHs-H de ZnO tratados térmicamente a las diferentes temperaturas, con sus respectivas desviaciones estándar (DE) y dispersiones.			
Temperatura de tratamiento (°C)	Diámetro promedio (nm)	DE (nm)	Dispersión (%)
Sin tratamiento	229	32	14
250	189	38	20
450	304	58	19
650	217	34	16

En la Fig. 8 se muestran micrografías SEM de la vista de canto de los SMHs-H de ZnO donde se observan los cambios morfológicos transversales después de los tratamientos térmicos. En la Tabla 2 se muestran las longitudes promedio de los SMHs-H de ZnO tratados térmicamente a las diferentes temperaturas, con sus respectivas desviaciones estándar (DE) y dispersiones.

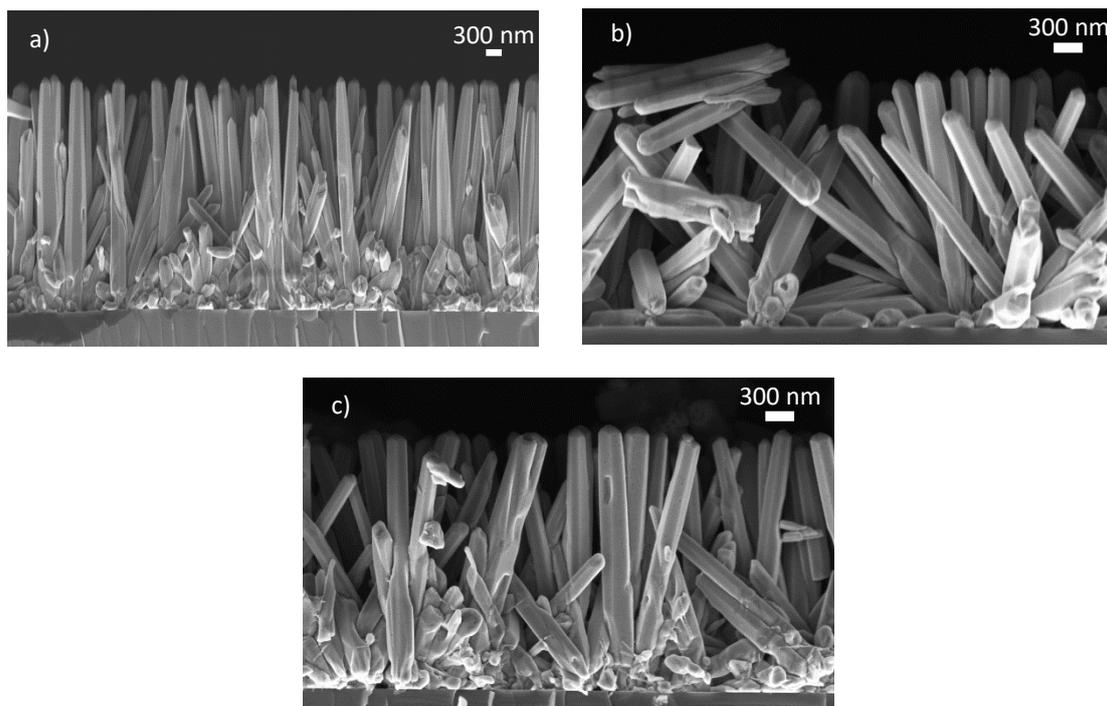


Fig. 8. Micrografías SEM (vista transversal con aumento de 50 KX) donde se muestran los SMHs-H de ZnO después de los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas: a) 250 °C, b) 450 °C, c) 650 °C.

Tabla 2. Longitud promedio de los SMHs-H de ZnO tratados térmicamente a las diferentes temperaturas correspondientes, con sus respectivas desviaciones estándar (DE) y dispersiones.

Temperatura de tratamiento (°C)	Longitud promedio (nm)	DE (nm)	Dispersión (%)
250	3411	98	3
450	3202	84	3
650	2369	114	5

La longitud media de los SMHs-H (Fig.8 y Tabla 2) disminuye monótonamente con el aumento del tiempo de tratamiento. Se espera que el tratamiento a diferentes temperaturas conduzca a la eliminación de las moléculas de ZnO principalmente de las puntas de los SMHs-H, como se logró ver en Fig.7 (b-d) dado que los SMHs-H están fuertemente orientados perpendicularmente al sustrato. Como resultado, los SMHs-H se hacen progresivamente más cortos con el aumento del tiempo de exposición al gas reactivo ( $O_2$ ) y al gas *carrier* (*Ar*).

Se prevé que pueda eliminarse material a medida que aumenta la temperatura ya que se estima la pérdida de  $H_2$  y agua a las diferentes temperaturas de calentamiento ya que el hidrógeno podría estar presente en diferentes clases de defectos implicando esto, las diferentes energías de estabilidad<sup>44</sup> y en esos diferentes desprendimientos se arrastre algo de material durante los recocidos.

## 6.6. Resultados obtenidos y conclusiones parciales del Capítulo 6

Las SMHs-H de ZnO se expusieron a diferentes temperaturas de tratamientos térmicos durante 30 *minutos* en una atmósfera de *Ar* y  $O_2$  con caudales de 125 *sccm* y 8 *sccm*, respectivamente, con una rampa de temperatura  $675\text{ }^\circ\text{C} / 30\text{ min}$ . Una vez alcanzados los  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (se mostraron los tratamientos térmicos de 250, 450 y  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , ya que el tratamiento a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  presentaba un comportamiento prácticamente idéntico al de  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ). Luego del TT las muestras se dejaron enfriar a una velocidad de  $675\text{ }^\circ\text{C} / 30\text{ min}$ .

Las muestras luego de ser sometidas a los TT se caracterizaron mediante SEM, ER y FL a temperatura ambiente.

A partir de las micrografías SEM tanto de vista del plano superior como de vista de canto, se observa que con el incremento de la temperatura de recocido también aumentaron los “huecos” u “orificios” en las superficies de las estructuras 1-D, en el plano superior como así también en las paredes laterales, lo que nos sugiere que el  $H_2$  o el agua residual que se forman a partir de los grupos  $OH$  y  $H$  presentes en la estructura cristalina coalescen en las respectivas moléculas de agua o hidrógeno gaseoso escapando a medida que se produce el calentamiento, la eliminación de oxígeno da como resultado vacantes de oxígeno que se combinan con las vacantes de zinc existentes para formar los huecos que se logran observar en la superficie. Esto sucedería, debido a que durante la síntesis al realizarse a bajas temperaturas eso limitaría la difusión y evitaría que las vacantes se alcancen entre sí hasta que se les realizan los diferentes tratamientos térmicos.

También se puede notar que la eliminación de agua se asoció a diferentes temperaturas de recocido, lo que indicaría que el hidrógeno presente en las muestras podría encontrarse en diferentes tipos de defectos con estabilidades diferentes.

En función de los resultados obtenidos de las medidas de FL de los SMHs-H de ZnO tratados a diferentes temperaturas de recocidos, se determinó que la emisión amarilla podría atribuirse ya sea a grupos  $Zn(OH)_2$ ,  $OH$  o los grupos de complejos de vacantes  $V_{Zn} - 2H$ . Mientras que la emisión verde pudo originarse por los defectos superficiales o también puede estar relacionado con la  $V_{Zn}$  y el hidrógeno presente en la superficie de los submicrohilos de ZnO. En la emisión naranja-roja podría predominar el proceso de desorción de  $H_2$  y de eliminación de  $Zn$ , formando de esta manera complejos de vacancias de  $Zn$ , especialmente desde las temperaturas de tratamiento  $> 450\text{ }^\circ\text{C}$  donde el proceso de formación de complejos de vacantes de zinc y vacantes de zinc-oxígeno tiene mayor relevancia, dadas las temperaturas a las cuales se predijeron su migración.

En el análisis de la variación de las intensidades de los modos de normales principales  $E_2^{Low}$  y  $E_2^{High}$  de los espectros Raman pudimos inferir que los tratamientos térmicos produjeron desorden estructural interno durante los tratamientos a  $250$  y  $450\text{ }^\circ\text{C}$  debido a la eliminación de  $H_2O$  y  $H_2$ , como así también, la formación de vacancias de zinc. En el análisis de dichos modos la disminución de la intensidad de la señal implica que podría deberse al aumento de la porosidad interna como consecuencias de la desorción de  $H_2O$  e  $H_2$ , tanto a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  como a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, mientras que a

650 °C se produciría un reordenamiento estructural interno, en lo referido al modo normal de la red de oxígeno. En el caso de la disminución de la intensidad del modo normal de la red de zinc, en los tratamientos a temperaturas de 250 y 450 °C se debería al incremento de la porosidad interna, con el reordenamiento posterior a 650 °C. A su vez, el desplazamiento hacia un mayor número de ondas indica la presencia de estrés por compresión a lo largo del eje c, ya que el modo  $E_2^{Low}$  es sensible a dichas tensiones producidas por la presencia de vacancias de zinc, lo que podemos correlacionar con el incremento de la emisión del rojo de los espectros de FL la cual se asocia a la formación de los complejos de vacantes de zinc y  $V_{Zn} - 2H$ , lo que es coincidente con los valores estimados teóricamente.

## 6.7. Referencias del Capítulo 6

1. Jin, B. J., Woo, H. S., Im, S., Bae, S. H. & Lee, S. Y. Relationship between photoluminescence and electrical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* **169**, 521–524 (2001).
2. Bates, C. H., White, W. B. & Roy, R. New high-pressure polymorph of zinc oxide. *Science (80-. )*. **137**, 993 (1962).
3. Ashrafi, A. & Jagadish, C. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *J. Appl. Phys.* **102**, 4 (2007).
4. Jaffe, J. E., Snyder, J. A., Lin, Z. & Hess, A. C. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO. *Phys. Rev. B* **62**, 1660 (2000).
5. Liu, X., Wu, X., Cao, H. & Chang, R. P. H. Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **95**, 3141–3147 (2004).
6. Li, D. *et al.* Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1601–1603 (2004).
7. Greene, L. E. *et al.* Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays. *Angew. Chemie* **115**, 3139–3142 (2003).
8. Tuomisto, F., Saarinen, K., Look, D. C. & Farlow, G. C. Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO. *Phys. Rev. B* **72**, 85206 (2005).
9. Gomi, M., Oohira, N., Ozaki, K. & Koyano, M. Photoluminescent and structural properties of precipitated ZnO fine particles. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **42**, 481–485 (2003).
10. Janotti, A. & Van De Walle, C. G. Native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **76**, 1–22 (2007).
11. Özgür, Ü. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 1–103 (2005).
12. Wang, D. F. & Zhang, T. J. Study on the defects of ZnO nanowire. *Solid State Commun.* **149**, 1947–1949 (2009).
13. Ha, B., Ham, H. & Lee, C. J. Photoluminescence of ZnO nanowires dependent on O<sub>2</sub> and Ar annealing. *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 2453–2456 (2008).
14. Schmidt-Mende, L. & MacManus-Driscoll, J. L. ZnO - nanostructures, defects,

- and devices. *Mater. Today* **10**, 40–48 (2007).
15. Ahn, M. W. *et al.* Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 91–94 (2008).
  16. Lai, Y., Meng, M., Yu, Y., Wang, X. & Ding, T. Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance. *Appl. Catal. B Environ.* **105**, 335–345 (2011).
  17. Kuo, T.-J., Lin, C.-N., Kuo, C.-L. & Huang, M. H. Growth of ultralong ZnO nanowires on silicon substrates by vapor transport and their use as recyclable photocatalysts. *Chem. Mater.* **19**, 5143–5147 (2007).
  18. Calleja, J. M. & Cardona, M. Resonant Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* **16**, 3753–3761 (1977).
  19. Cuscó, R. *et al.* Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, 1–11 (2007).
  20. Arguello, C. A., Rousseau, D. L. & Porto, S. P. S. First-order raman effect in wurtzite-type crystals. *Phys. Rev.* **181**, 1351–1363 (1969).
  21. Alim, K. A., Fonoberov, V. A., Shamsa, M. & Balandin, A. A. Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **97**, (2005).
  22. Silva, R. L. de S. e. & Franco, A. Raman spectroscopy study of structural disorder degree of ZnO ceramics. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **119**, 105227 (2020).
  23. Etcheverry, L. P., Flores, W. H., Silva, D. L. da & Moreira, E. C. Annealing effects on the structural and optical properties of ZnO nanostructures. *Mater. Res.* **21**, 1–7 (2018).
  24. Silva, R. L. de S. e. & Franco, A. Raman spectroscopy study of structural disorder degree of ZnO ceramics. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **119**, 105227 (2020).
  25. Singh, V. P., Das, D. & Rath, C. Studies on intrinsic defects related to Zn vacancy in ZnO nanoparticles. *Mater. Res. Bull.* **48**, 682–686 (2013).
  26. Villafuerte, J. *et al.* Zinc Vacancy-Hydrogen Complexes as Major Defects in ZnO Nanowires Grown by Chemical Bath Deposition. *J. Phys. Chem. C* **124**, 16652–16662 (2020).
  27. Özgür, Ü. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 11 (2005).

28. Wang, D. F. & Zhang, T. J. Study on the defects of ZnO nanowire. *Solid State Communications* vol. 149 1947–1949 at <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.07.038> (2009).
29. Leung, Y. H. *et al.* Green emission in ZnO nanostructures - Examination of the roles of oxygen and zinc vacancies. *Appl. Surf. Sci.* **271**, 202–209 (2013).
30. Djurišić, A. B. *et al.* Defect emissions in ZnO nanostructures. *Nanotechnology* **18**, (2007).
31. Ahn, C. H., Kim, Y. Y., Kim, D. C., Mohanta, S. K. & Cho, H. K. A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods. *J. Appl. Phys.* **105**, 1–6 (2009).
32. Willander, M. *et al.* Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices. *Materials (Basel)*. **3**, 2643–2667 (2010).
33. Grinblat, G. *et al.* Luminescence and electrical properties of single ZnO/MgO core/shell nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 7–12 (2014).
34. Vega, N. C. *et al.* The shell effect on the room temperature photoluminescence from ZnO/MgO core/shell nanowires: Exciton-phonon coupling and strain. *Nanotechnology* **28**, (2017).
35. Lauer, R. B. The IR photoluminescence emission band in ZnO. *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 249–253 (1973).
36. Greene, L. *et al.* Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays. *Angewandte Chemie* vol. 115 3139–3142 at <https://doi.org/10.1002/ange.200351461> (2003).
37. Liao, X. & Zhang, X. Zinc Oxide Nanostructures and Their Core–Shell Luminescence Properties. *J. Phys. Chem. C* **111**, 9081–9085 (2007).
38. Dingle, R. Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide. *Phys. Rev. Lett.* **23**, 579 (1969).
39. Zhou, H. *et al.* Behind the weak excitonic emission of ZnO quantum dots: ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub> core-shell structure. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 210–212 (2002).
40. Hong, R., Huang, J., He, H., Fan, Z. & Shao, J. Influence of different post-treatments on the structure and optical properties of zinc oxide thin films. *Appl. Surf. Sci.* **242**, 346–352 (2005).
41. Richardson, J. J. *et al.* Thermally induced pore formation in epitaxial ZnO films grown from low temperature aqueous solution. *Cryst. Growth Des.* **11**, 3558–

- 3563 (2011).
42. Xie, R. *et al.* Enhancement and patterning of ultraviolet emission in ZnO with an electron beam. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 1–4 (2006).
  43. Janotti, A. & Van De Walle, C. G. New insights into the role of native point defects in ZnO. *J. Cryst. Growth* **287**, 58–65 (2006).
  44. Janotti, A. & Van De Walle, C. G. Hydrogen multicentre bonds. *Nat. Mater.* **6**, 44–47 (2007).

# CAPÍTULO 7

## Estructuras ZnO/MgO: Caracterización

# **Contenido**

## **Estructuras de ZnO/MgO: Caracterización**

### **7.1. Introducción**

### **7.2. Recubrimiento de las SMHs-H de ZnO con MgO: Estructuras núcleo-corteza**

### **7.3. Caracterización de las estructuras ZnO/MgO**

#### 7.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

#### 7.3.2. Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)

#### 7.3.3. Espectroscopia Raman (ER)

#### 7.3.4. Fotoluminiscencia a temperatura ambiente (FL)

### **7.4. Resultados obtenidos y conclusiones parciales del Capítulo 7**

### **7.5. Referencias del Capítulo 7**

# Estructuras de ZnO/MgO: Caracterización

## 7.1. Introducción

En los semiconductores en escala nano y submicrométrica, los efectos de la superficie tienen un papel crucial en la determinación de sus características fotónicas y optoelectrónicas. Se ha llevado a cabo una amplia investigación para comprender y controlar estos efectos. A lo largo de los años, se han desarrollado diversos métodos de modificación superficial. Uno de ellos consiste en recubrir la superficie de la estructura de los hilos y submicrohilos mediante una capa dieléctrica resultando en una estructura conocida como núcleo-corteza (core-shell).

En relación a la modificación superficial, existen varios ejemplos del uso de heteroestructuras core-shell para modificar sus propiedades. En el caso específico del ZnO, cuyas propiedades se han descrito y analizado en esta tesis, el control de los estados superficiales es de importancia para obtener una emisión óptima en el UV. Estos estados superficiales inhiben la recombinación excitónica y favorecen las transiciones no radiativas o transiciones radiativas a través de estados profundos, lo que produce luminiscencia en el visible.

Previamente, se ha demostrado que los tratamientos superficiales con plasma de argón sobre las SMHs-H de ZnO mejoró considerablemente la pasivación de la emisión en el visible con el consiguiente incremento de la emisión de borde. Continuando con la búsqueda de la mejora de las propiedades ópticas se investigará el recubrimiento de la superficie de los SMHs-H con MgO, mediante la síntesis de estructuras core/shell ZnO/MgO (descrita en el capítulo 3).

Se ha demostrado que las estructuras de ZnO sintetizadas en sistemas acuosos expuestas a temperaturas 5 veces mayores a la temperatura aplicada para la síntesis no tienen la misma respuesta óptica que las estructuras sintetizadas a altas temperaturas, ya que la presencia de agua en el medio de síntesis produce la incorporación de *H* y *OH* de manera involuntaria en la estructura cristalina del ZnO, lo que no sucede en las síntesis a altas temperaturas y con sistemas más controlados.

En la búsqueda de la mejora de la relación  $I_{UV}/I_{VIS}$  se realizó el recubrimiento de los SMHs-H de ZnO con una capa de MgO, que actúa como corteza. El MgO, se conoce por tener una brecha de energía ancha (7,8 eV), actúa como una barrera que confina eficientemente las cargas excitadas en las bandas de valencia y conducción del

núcleo de ZnO. Algunos autores han sugerido que la capa de MgO elimina vacancias de oxígeno u otros defectos de las paredes de los submicrocristales de ZnO, lo que a su vez elimina los canales de recombinación que compiten con las recombinaciones excitónicas.<sup>1-3</sup> Otros han propuesto que el aumento de la emisión en el UV se debe a un efecto de apantallamiento dieléctrico característico de cualquier corteza dieléctrica.<sup>4</sup> Recientemente, se ha sugerido que la pasivación de las estructuras no se basa en la eliminación de estados superficiales, sino en la estabilización mecánica de la superficie nanométrica.<sup>5</sup>

## **7.2. Recubrimiento de las SMHs-H de ZnO con MgO: Estructuras núcleo-corteza**

Además, la síntesis de las SMHs-H de ZnO, se llevó a cabo el recubrimiento de estas muestras con MgO mediante la técnica de deposición de transporte de vapor (VTD) en un horno que se detalla en la Fig.1, que se describió previamente en el Capítulo 3. En esta síntesis, se empleó 1 g de Magnesio (99,99%, Sigma-Aldrich), fue colocado en una navicilla de Pt que actuó como contenedor. La temperatura de calentamiento que se utilizó fue de 700 °C , temperatura mayor al punto de fusión del Mg.<sup>6</sup> El magnesio sublimado y el oxígeno gaseoso, con un flujo de 8 sccm, ambos actúan como reactivos para la formación del MgO; mientras que el gas de argón actúa como *carrier*, con un flujo de 125 sccm, como se mencionó anteriormente, las muestras de ZnO se colocaron a dos distancias diferentes respecto al centro del horno, específicamente, a 12 y 14 cm, para de esta manera obtener recubrimientos de espesores diferentes, ya que el espesor de la capa de MgO que se deposita sobre los SMHs-H depende de la distancia al centro del horno a la que se ubica la muestra. El recubrimiento se realizó basándonos en trabajos previos del grupo.<sup>7</sup>

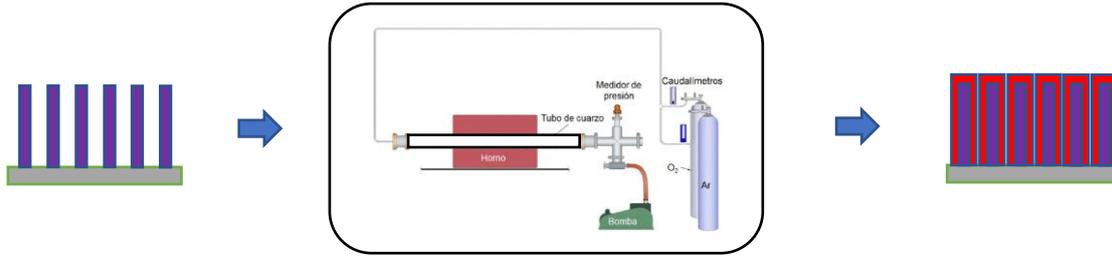


Fig. 1. Recuadro: Esquema del horno utilizado para la deposición del MgO (color rojo) sobre el ZnO (color lila). El sistema se compone de un horno tubular horizontal que contiene un tubo de cuarzo móvil a través del cual circulan los gases empleados Ar y O<sub>2</sub>. Las muestras se colocaron a dos distancias diferentes respecto al centro del horno.

### 7.3. Caracterización de las estructuras de ZnO/MgO

#### 7.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Fig.2 (a-b) se observan micrografías SEM de los SMHs-H de ZnO recubiertos con MgO. Se puede distinguir claramente que en ambos casos el recubrimiento obtenido es conformal a los SMHs.

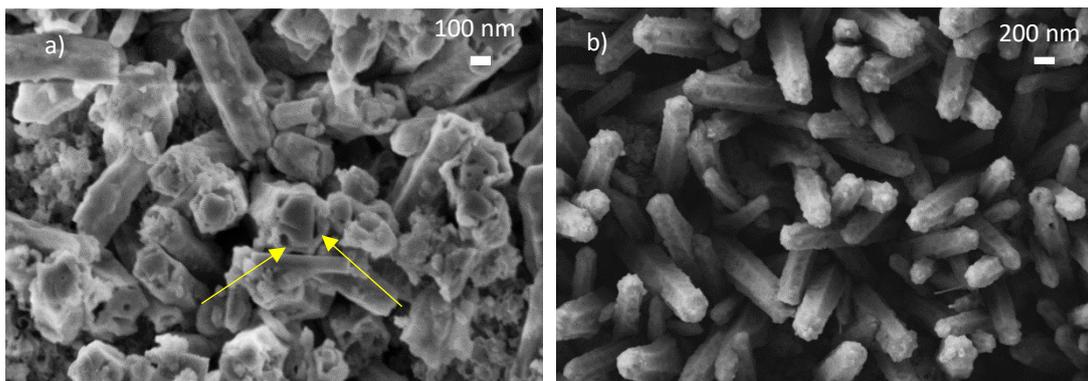


Fig. 2. Micrografías SEM de los SMHs-H de ZnO recubiertos con MgO. Las muestras se colocaron a dos distancias diferentes respecto al centro del horno: a) 12 cm y b) 14 cm. El recubrimiento es conformal a las submicroestructuras. Las flechas amarillas indican la presencia de "orificios" dentro de los SMHs-H de ZnO.

Para las muestras ubicadas a 12 cm del centro del horno (Fig.2 a), se obtuvieron recubrimientos de  $\sim 90$  nm de espesor, de ahora en más se denominarán muestras **A**, mientras que las muestras colocadas a 14 cm del centro (Fig.2 b) los recubrimientos tuvieron un espesor de  $\sim 66$  nm, y serán referenciadas como muestras **B**.

En la Tabla 1 se detallan, para ambos tipos de muestras, los diámetros promedios, desviación estándar (DE), dispersión y espesor de la capa de MgO que recubre el ZnO.

Tabla 1. Diámetro promedio de las muestras A y B de SMHs-H de ZnO recubiertas con MgO, con sus respectivas desviaciones estándar (DE) y dispersiones.				
Distancia al centro del horno (cm)	Diámetro Promedio de los SMHs de ZnO/MgO (nm)	DE (nm)	Dispersión (%)	Espesor promedio de MgO (nm)
12	318	83	26	90
14	295	59	19	66
Diámetro Promedio de los SMHs de ZnO		DE (nm)	Dispersión (%)	Espesor promedio de MgO (nm)
229		32	14	0

Si bien las estructuras en ambos casos permanecieron con su morfología hexagonal, aparecieron algunas diferencias entre las muestras.

La muestra **A** (Fig. 2a) es la que tiene mayor espesor del recubrimiento de los submicrohilos, pero no es completo el recubrimiento en las puntas de los mismos, mientras que en la muestra **B** (Fig. 2 b), se observa un recubrimiento homogéneo del MgO sobre los submicrohilos. Esta diferencia podría deberse al desfasaje de los parámetros de red que hay entre los óxidos, siendo el del MgO más pequeño que el del ZnO, lo que redundaría en las diferencias de las distancias interatómicas. Como es un sistema en el que hay desajustes de red, a medida que aumenta el espesor del MgO depositado, la energía de deformación aumenta dificultando el recubrimiento completo de los submicrohilos.<sup>8,9</sup>

Otra peculiaridad de la muestra **A** es que hay algunas estructuras que no presentan recubrimiento de las puntas con MgO, y a partir de esta falta de la capa de MgO se pueden observar los “orificios” dentro de los SMHs-H de ZnO, lo que fue descrito en el Capítulo 6 donde se analizaron los tratamientos térmicos del ZnO y se interpretó que estos orificios podrían producirse por la liberación del  $H_2O$  presente en el interior de los mismos.

### 7.3.2. Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDX)

En la Fig.3 (a-b) se muestran los espectros de EDS de las muestras **A** y **B**, verificando para ambas muestras la presencia de Zn, Mg y O. Este resultado permite corroborar que se depositó Mg sobre los SMHs-H de ZnO.

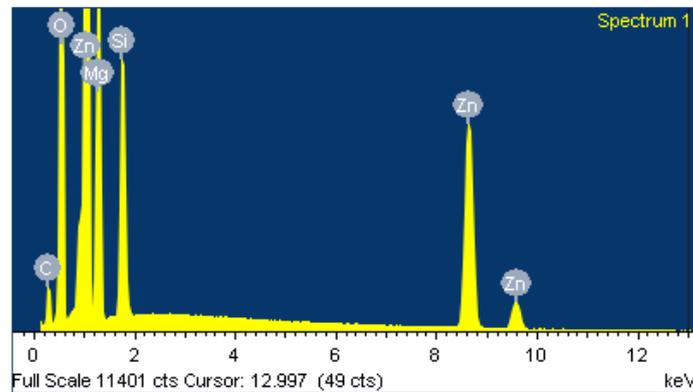


Fig. 3. a) Espectro EDS correspondiente a la muestra **A**.

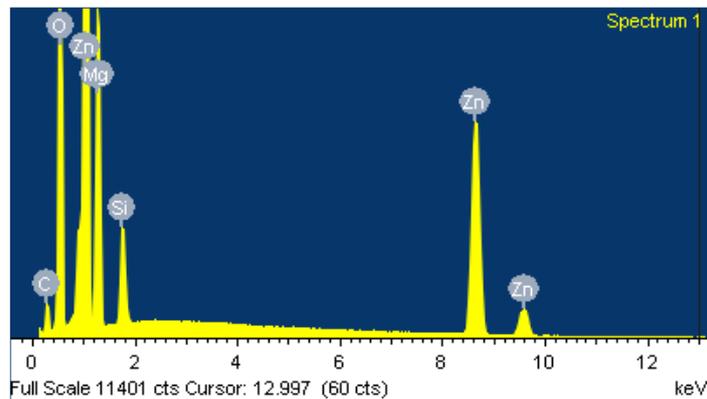


Fig. 3. b) Espectro EDS correspondiente a la muestra **B**.

### 7.3.3. Espectroscopia Raman (ER)

Las muestras **A** y **B** se caracterizaron mediante espectroscopía Raman. En la Fig.4 a) se muestra el espectro Raman correspondiente a la muestra **A**, donde los modos normales del ZnO no se logran ver, los únicos picos que se observan son los picos del Si cristalino (señalados en la figura con asteriscos rojos).

La ausencia de los modos normales de vibración del ZnO tanto del  $E_2^{Low}$  como del  $E_2^{High}$  podría deberse a que la capa depositada de MgO ya sea que absorbe o dispersa la

luz incidente, disminuyendo prácticamente por completo la interacción del haz con el ZnO. En la figura 4 b) se observa el espectro Raman de la muestra **B**, donde las señales debidas a los modos normales permitidos del ZnO no se llegan a divisar por las mismas razones expuestas para la muestra **A**. Diversos reportes sobre el MgO muestran que no presenta señal Raman hasta después de  $1500\text{ cm}^{-1}$ .<sup>10,11</sup>

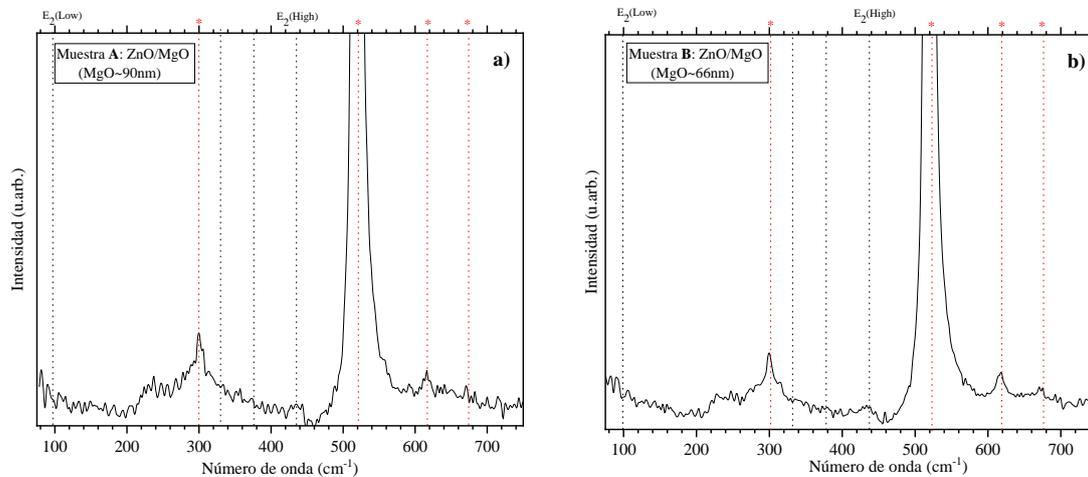


Fig. 4. a) Espectro Raman de la muestra **A**; b) Espectro Raman de la muestra **B**. Las líneas de punto color negro son donde se esperaría ver los modos vibracionales principales del ZnO. Las líneas de punto color rojo son las señales debido al Si cristalino.

### 7.3.4. Fotoluminiscencia a temperatura ambiente (FL)

En la Fig.5 se muestran los espectros de fotoluminiscencia correspondientes a las muestras **A** y **B** en escala logarítmica.

En la Fig.5 a) se comparan los espectros de fotoluminiscencia de SMHs-H ZnO (línea negra), ZnO tratado térmicamente a  $700^{\circ}\text{C}$  (línea roja) y MUESTRA **A**=ZnO/MgO ( $\sim 90\text{ nm}$ ) (línea verde). En la Fig.5 b) se aprecian los espectros de fotoluminiscencia de SMHs-H ZnO (línea negra), ZnO tratado térmicamente a  $700^{\circ}\text{C}$  (línea roja) y MUESTRA **B**=ZnO/MgO ( $\sim 66\text{ nm}$ ) (línea azul).

Tanto **A** como **B**, exhiben la presencia de una banda excitónica de FL característica de la emisión de borde de banda, cercana a los  $3,26\text{ eV}$  y otra banda ancha asociada a diferentes defectos de las estructuras, centrada aproximadamente en  $2,1\text{ eV}$ .

Lo que se observa a primera vista, cuando comparamos ambas figuras, es que la emisión en el visible de la muestra **A** es menor que la de la muestra **B**, mientras que la emisión en el UV de la muestra **A** es mayor que la de la muestra **B**. Por lo tanto, la muestra

con mayor espesor de recubrimiento de MgO presenta menor emisión en el visible y mayor emisión en el UV.

Otra particularidad para señalar es que los picos asociados a la emisión de borde no presentan corrimiento energético, respecto a la posición del mismo pico de la muestra de SMHs-H de ZnO sin recubrir, aún luego del tratamiento térmico y tampoco al realizar el depósito de la capa de MgO.

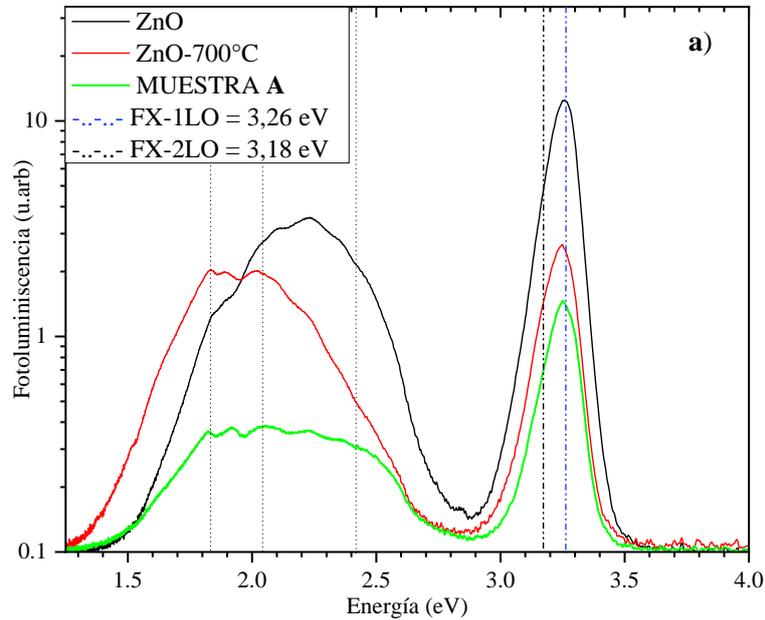


Fig. 5 a) Espectros de FL de ZnO (línea negra), ZnO-700°C (línea roja), MUESTRA A: ZnO/MgO (~90 nm) (línea verde).

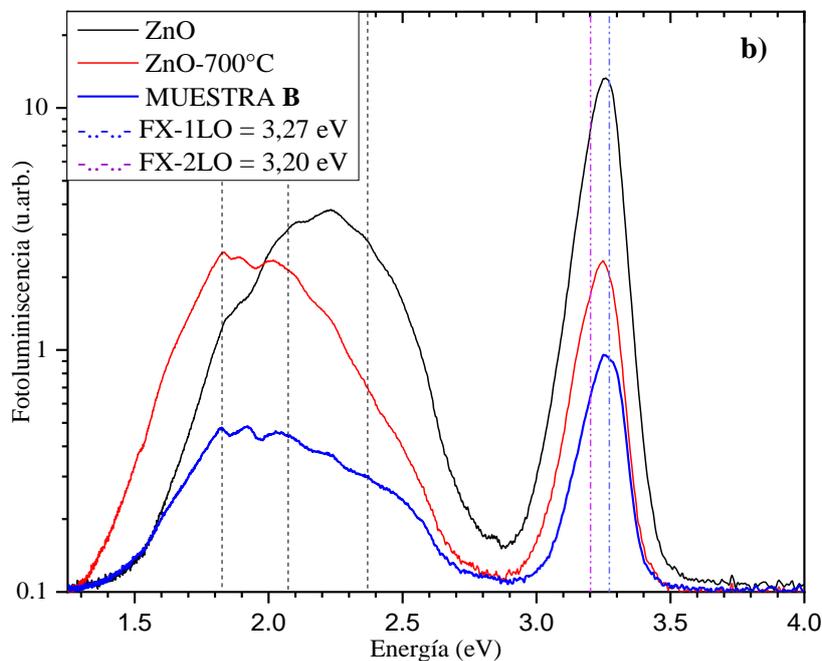


Fig. 5 b) Espectros de FL de ZnO (línea negra), ZnO-700°C (línea roja), MUESTRA B: ZnO/MgO (~66 nm) (línea azul).

El espectro de ZnO (línea negra) está presente en ambas figuras como referencias de las modificaciones que van sucediendo en las muestras de ZnO a medida que se realizan los diferentes tratamientos.

Los espectros de ZnO-700°C (línea roja) en las muestras ubicadas a 12 cm (Fig.5 a) y a 14 cm (Fig.5 b) del centro, como se explicó en Capítulo 6.5.2, presentan las siguientes relaciones de intensidades  $A \left( \frac{I_{UV}}{I_{VIS}} \right) \sim 1,3$  y en  $B \left( \frac{I_{UV}}{I_{VIS}} \right) \sim 0,9$ . Ambos valores de relaciones de intensidad obtenidos son menores que la relación de intensidad de la muestra de ZnO sin tratamiento que es  $\sim 3$ .

Posteriormente, cuando se sintetizó el recubrimiento del MgO, en las mismas condiciones en las que se realizaron los tratamientos térmicos descrito en el Capítulo 6, se obtuvieron diversos espesores de recubrimiento. Se eligieron dos espesores, el resultante de colocar la muestra a 12 cm del centro y calentar durante 30 minutos, con espesor de  $\sim 90$  nm, Fig.5 a) [MUESTRA A (línea verde)]; mientras que la segunda selección es la obtenida cuando se colocó la muestra a 14 cm del centro del horno y se calentó durante 30 minutos, con espesor de  $\sim 66$  nm, Fig.5 b) [(MUESTRA B (línea azul))].

En la Fig.5 a) el espectro de FL de la muestra A arroja una relación de intensidades de  $A \left( \frac{I_{UV}}{I_{VIS}} \right) \sim 3,8$  y la muestra B presenta una relación de intensidades de  $B \left( \frac{I_{UV}}{I_{VIS}} \right) \sim 2$ . Tanto A como B, exhiben una mejora en sus relaciones de intensidad con respecto a la muestra tratada térmicamente. Particularmente la muestra A tiene una leve mejoría respecto a la muestra virgen de ZnO.

Los espectros de fotoluminiscencia de las muestras A y B tienen la emisión característica en el UV, centrada en  $\sim 3,26$  eV y una banda en el visible centrada cerca de 2,1 eV.<sup>7,12</sup>

La emisión excitónica se ve mejorada en las muestras A y B respecto a las muestras tratadas térmicamente, principalmente por la disminución de la emisión del visible, la que es menor en la muestra A comparada con la B, es decir, la emisión de la FL en el visible disminuye cuando aumenta el espesor de la capa de recubrimiento con MgO, lo que fue ya planteado para diversas estructuras de ZnO/MgO obtenidas a partir de diferentes síntesis a las aquí presentadas.<sup>7,13</sup>

En la muestra **A** observamos que la relación de contribución de FX-1LO/ FX-2LO es mayor a la contribución de FX-1LO/ FX-2LO de la muestra **B**, lo que podría deberse a que **A** tiene una capa de MgO de mayor espesor que **B**. Como se sabe, para lograr pasivar de manera óptima la superficie del ZnO es necesario depositar una capa sustancialmente gruesa de MgO.<sup>7</sup>

El apagado de los estados superficiales es importante para lograr una emisión mejorada en el UV, porque al lograr pasivar eficazmente se pueden inhibir las recombinaciones excitónicas mediante las transiciones que suceden a partir de procesos no radiativos o radiativos competidores que involucran estados profundos que producen luminiscencia en el visible.<sup>14,15</sup>

Como es bien conocido, existen diversos estudios sobre las causantes de la emisión en el visible en las nanoestructuras de ZnO. Algunos la correlacionan con el área de superficie específica y, por lo tanto está relacionada con los defectos en dichas superficies,<sup>15</sup> mientras que otros asignan esa emisión a defectos profundos relacionados con las vacancias de zinc,<sup>16</sup> intermediarios de reacción  $Zn(OH)_2$  presentes en la superficie,<sup>17</sup> complejos de vacantes de zinc ( $V_{Zn} - 2H$ ),<sup>16</sup> dislocaciones superficiales<sup>18</sup> y a la presencia de exceso de oxígeno.<sup>19,20</sup>

Antes de que se produzca el crecimiento de MgO mediante transporte de vapor, los SMHs-H de ZnO son expuestos al incremento de temperatura a más de 600 °C en una atmósfera de  $Ar/O_2$ , como se estudió en el capítulo anterior.

Esto provoca la desorción de la mayoría de las especies adsorbidas cuando la temperatura del horno es cercana a los 150 °C, al continuar incrementando la temperatura se desorben los grupos OH que se encuentran como sustituyentes de oxígeno en las capas más cercanas a la superficie porque adquieren la energía necesaria para poder liberarse de la estructura cristalina, al llegar a temperaturas que rondan los 450 °C empieza a predominar la desorción de  $H_2$  junto con la pérdida de Zn, produciendo un incremento en la intensidad de la emisión cercana al rojo debido a la formación de complejos de vacancias de Zn.<sup>20-22</sup>

A diferencia de estudios previos, en los que el proceso de síntesis de la capa pasivante reduce la densidad de trampas de electrones en las paredes de las nanoestructuras de ZnO, disminuyendo la flexión de la banda superficial y logrando una mejor protección contra la exposición a los adsorbatos presentes en la atmósfera,<sup>23</sup> en las muestras aquí estudiadas, tenemos la presencia de adsorbatos que provienen del medio

circundante a la muestra. También debemos tener presente que la muestra pierde  $OH$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$  y además se producen las vacantes de  $Zn$  al ser expuesta a temperaturas mayores a las que se emplearon para su síntesis, produciendo, de esta manera, nuevas trampas dentro de las estructuras y en la interfaz.

La interfaz que se forma entre  $ZnO/MgO$  presenta irregularidades entre ambos óxidos, lo que se observó en el análisis de las micrográficas SEM (sección 7.3.1).

Durante el incremento de la temperatura además de la desorción de los compuestos fisisorbidos de la superficie del  $ZnO$ , también se elimina el  $H_2O$  que se encuentra dentro de los SMHs-H,<sup>20,24,25</sup> será un proceso que ocurrirá mientras se incrementa la temperatura lo que conlleva a la formación de vacancias de zinc produciendo tensiones internas.<sup>16,26</sup>

En las muestras **A** y **B** se muestra una mejora de las relaciones de intensidades UV/Visible pero no de la magnitud que presentan las estructuras obtenidas a altas temperaturas, en donde se observó que la intensidad de la FL excitónica del UV aumentaba en 2 órdenes de magnitud y la emisión debida a los defectos en el visible disminuía en valores cercanos a los 2 órdenes de magnitud, siendo la variación total de la relación de UV/Visible cercana a los 4 órdenes de magnitud.<sup>27</sup>

En la Fig.6 (a-b) se presentan los análisis de los picos de emisión UV de las muestras **A** y **B**, respectivamente, en escala lineal. Se analizaron las componentes de cada pico, sabiendo que las medidas de FL en el UV del  $ZnO$  están dominadas por las réplicas fonónicas de la emisión del excitón libre.<sup>28</sup> A partir del análisis de las componentes que constituyen los picos de UV de **A** y **B**, se encontró que los máximos de las dos contribuciones coinciden con los valores de FX-1LO y FX-2LO, tanto en **A** como en **B**. La diferencia de energía entre los máximos de las contribuciones en la muestra **A** y **B** se aproximan a la energía fonónica LO ( $\hbar\omega_{LO} \approx 0,072 eV$ ), por esa razón se los asignó de esa manera. En ambas muestras se aprecia que la emisión de borde está dominada por la primera réplica del excitón, mientras que, en menor medida, también contribuyen las segundas réplicas; siendo mayor la diferencia de contribuciones en la muestra **A**.

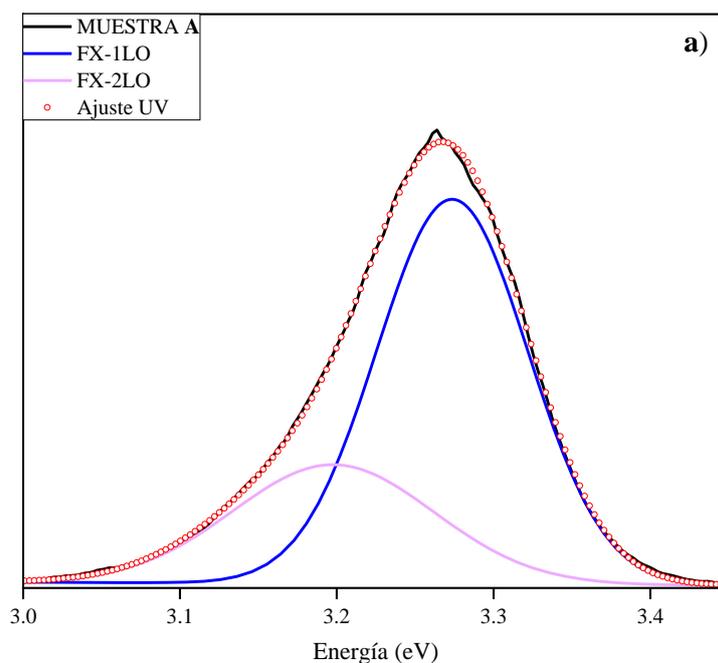


Fig. 6. a) Muestra **A**: Espectros de FL experimentales (línea negra), ajuste del espectro (puntos redondos). Los componentes de los ajustes asignados a su primera réplica fonónica (color azul) y a su segunda réplica fonónica (color lila).

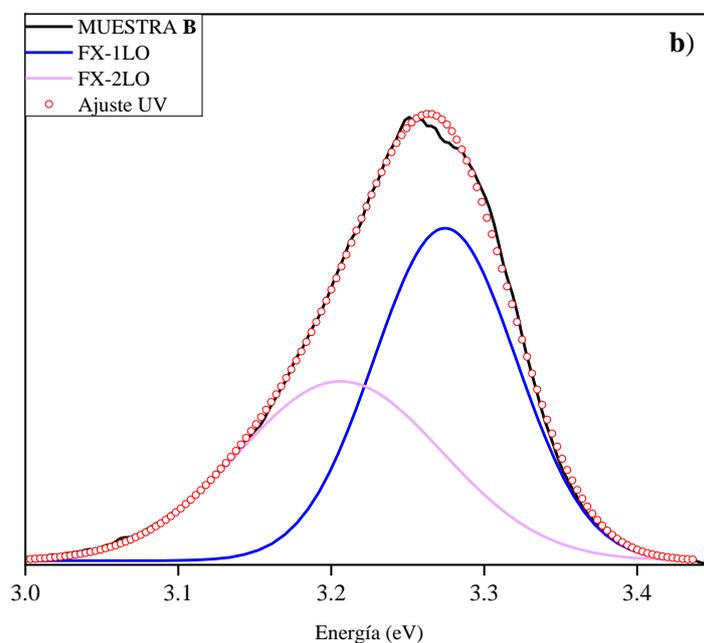


Fig. 6. b) Muestra **B**: Espectros de FL experimentales (línea negra), ajuste del espectro (puntos redondos). Los componentes de los ajustes asignados a su primera réplica fonónica (color azul) y a su segunda réplica fonónica (color lila).

Teniendo presente el análisis de los SMHs-H de ZnO a bajas temperaturas (Capítulo 5.1.6) sobre las emisiones del borde cercano de banda, sabemos que el pico del excitón ligado al donante ( $I_4$ ) es la emisión dominante a baja temperatura, mientras que en los espectros a temperatura ambiente están dominados por las réplicas de fonones

ópticos longitudinales de primer y segundo orden de los excitones libres. La disminución de la intensidad del pico  $I_4$  se debe a la disociación térmica del  $I_4$  en excitón libre.<sup>29</sup>

Cuando la temperatura es superior a 150 K, el pico  $I_4$  queda enmascarado por otros picos. Generalmente se acepta que un canal de recombinación no radiativo es el responsable del apagado térmico de la intensidad de  $I_4$ .<sup>30</sup>

#### 7.4. Resultados obtenidos y conclusiones parciales del Capítulo 7

Sobre los SMHs de ZnO con estructura 1-D en forma de hilos se sintetizó MgO. Las condiciones que se aplicaron para obtener los dos espesores diferentes fueron las mismas que emplearon para realizar los tratamientos térmicos durante 30 *minutos*, con la diferencia en la posición respecto al centro del horno.

Posteriormente, se caracterizaron ambas muestras, mediante SEM, ER, EDS y FL a temperatura ambiente. A partir de la microscopia SEM se determinó el espesor de los depósitos de MgO sobre el ZnO, siendo  $\sim 90$  nm para la muestra **A** y  $\sim 66$  nm para la muestra **B**. De las micrografías de vista superior se observó que las estructuras de **A** y **B** mantuvieron su morfología hexagonal, pero en la muestra **A** se presentan algunas irregularidades al aumentar el espesor del MgO depositado, la energía de deformación aumenta dificultando el recubrimiento completo de los submicrohilos. De estos desajustes, algunas de las puntas no se encuentran recubiertas con MgO. De esta falta de la capa de MgO se observan los “orificios” dentro de los SMHs-H de ZnO, que podría deberse a la liberación de  $H_2O$  del interior de estos.

Durante el incremento de la temperatura se suceden diferentes efectos que se deben a las diferencias de energías que se necesita transferir a la muestra para que ocurran, a las temperaturas más bajas se produce la desorción de los compuestos fisisorbidos de la superficie del ZnO, continuando con la eliminación de los grupos  $OH$  de las capas cercanas a la superficie pero que se encuentran dentro de la red, seguido de la eliminación de  $H_2$  y  $H_2O$ , hasta que se llega a la temperatura a la cual condensa el MgO sobre el ZnO.

En función de los resultados obtenidos de los espectros de fotoluminiscencia de las estructuras núcleo/corteza de ZnO/MgO con diferentes espesores de MgO se determinó que la emisión amarilla que se atribuye a la presencia de  $Zn(OH)_2$  superficial, disminuye con el recubrimiento, lo cual es lógico considerando que las temperaturas para la eliminación del  $Zn(OH)_2$  es menos de la mitad de la temperatura alcanzada al

momento de la condensación del MgO. La emisión verde podría originarse por defectos superficiales o en los límites de grano, así como por las vacantes de zinc ( $V_{Zn}$ ) y el hidrógeno presente en la superficie de los hilos de ZnO. Mientras que, la emisión naranja-roja podría estar relacionada con la eliminación de  $H_2O$  e  $H_2$ , especialmente a temperaturas de tratamiento superiores a 450 °C. Esto implica la formación de complejos de vacantes de vacantes de zinc, dado que se predijo su migración a esas temperaturas.

De la ER tomada de estas muestras arrojaron que el MgO produce la ausencia de los modos normales de vibración del ZnO tanto del  $E_2^{Low}$  como del  $E_2^{High}$  podría deberse a que absorbe o dispersa la luz incidente, disminuyendo prácticamente por completo la interacción del haz con el ZnO.

De los resultados obtenidos a partir del depósito de MgO a altas temperaturas sobre ZnO sintetizado de manera hidrotermal concluimos que no es conveniente porque aumenta la densidad de defectos como resultado del calentamiento y la capa de MgO no llega a resolver ese problema. Una manera posible de resolver el incremento de los defectos producidos por las altas temperaturas sería realizar el depósito de MgO a bajas temperaturas, siendo los diferentes métodos de síntesis en vía húmeda que empleamos para la síntesis de ZnO opciones que podríamos emplear.

## 7.5. Referencias del Capítulo 7

1. Shi, Z. F. *et al.* Photoluminescence performance enhancement of ZnO/MgO heterostructured nanowires and their applications in ultraviolet laser diodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 13813–13820 (2015).
2. Yang, S. *et al.* Identification and characteristics of ZnO/MgO core-shell nanowires. *AIP Adv.* **5**, (2015).
3. Gao, M. *et al.* Synthesis and characterization of aligned ZnO/MgO core-shell nanorod arrays on ITO substrate. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **112**, 539–545 (2013).
4. Richters, J. P., Voss, T., Kim, D. S., Scholz, R. & Zacharias, M. Enhanced surface-excitonic emission in ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires. *Nanotechnology* **19**, (2008).
5. Bozyigit, D. *et al.* Soft surfaces of nanomaterials enable strong phonon interactions. *Nature* **531**, 618–622 (2016).
6. Ohring. Materials Science of Thin Films. *Materials Science of Thin Films at* <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-524975-1.x5000-9> (2002).
7. Grinblat, G. *et al.* Luminescence and electrical properties of single ZnO/MgO core/shell nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 7–12 (2014).
8. Yan, X., Fan, S., Zhang, X. & Ren, X. Analysis of Critical Dimensions for Nanowire Core-Multishell Heterostructures. *Nanoscale Res. Lett.* **10**, (2015).
9. Raychaudhuri, S. & Yu, E. T. Critical dimensions in coherently strained coaxial nanowire heterostructures. *J. Appl. Phys.* **99**, (2006).
10. Athar, T., Hakeem, A. & Ahmed, W. Synthesis of MgO nanopowder via non aqueous sol-gel method. *Adv. Sci. Lett.* **7**, 27–29 (2012).
11. Abed, C., Ali, M. Ben, Addad, A. & Elhouichet, H. Growth, structural and optical properties of ZnO-ZnMgO-MgO nanocomposites and their photocatalytic activity under sunlight irradiation. *Mater. Res. Bull.* **110**, 230–238 (2019).
12. Grinblat, G., Borrero-González, L. J., Nunes, L. A. O., Tirado, M. & Comedi, D. Enhanced optical properties and (Zn, Mg) interdiffusion in vapour transport grown ZnO/MgO core/shell nanowires. *Nanotechnology* **25**, (2014).

13. Wu, Y., Wu, W., Zou, X. M., Xu, L. & Li, J. C. Growth and great UV emission improvement of highly crystalline quality core-shell ZnO/MgO nanowires. *Mater. Lett.* **84**, 147–150 (2012).
14. Voss, T. *et al.* Localized versus delocalized states: Photoluminescence from electrochemically synthesized ZnO nanowires. *J. Appl. Phys.* **106**, 54304 (2009).
15. Grinblat, G., Capeluto, M. G., Tirado, M., Bragas, A. V. & Comedi, D. Hierarchical ZnO nanostructures: Growth mechanisms and surface correlated photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.* **100**, (2012).
16. Villafuerte, J. *et al.* Zinc Vacancy-Hydrogen Complexes as Major Defects in ZnO Nanowires Grown by Chemical Bath Deposition. *J. Phys. Chem. C* **124**, 16652–16662 (2020).
17. Zhou, H. *et al.* Behind the weak excitonic emission of ZnO quantum dots: ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub> core-shell structure. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 210–212 (2002).
18. Hong, R., Huang, J., He, H., Fan, Z. & Shao, J. Influence of different post-treatments on the structure and optical properties of zinc oxide thin films. *Appl. Surf. Sci.* **242**, 346–352 (2005).
19. Ahn, C. H., Mohanta, S. K., Lee, N. E. & Cho, H. K. Enhanced exciton-phonon interactions in photoluminescence of ZnO nanopencils. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 17–20 (2009).
20. Djurišić, A. B. *et al.* Defect emissions in ZnO nanostructures. *Nanotechnology* **18**, (2007).
21. Xie, R. *et al.* Enhancement and patterning of ultraviolet emission in ZnO with an electron beam. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 1–4 (2006).
22. Leung, Y. H. *et al.* Green emission in ZnO nanostructures - Examination of the roles of oxygen and zinc vacancies. *Appl. Surf. Sci.* **271**, 202–209 (2013).
23. Chen, C. Y. *et al.* Probing surface band bending of surface-engineered metal oxide nanowires. *ACS Nano* **6**, 9366–9372 (2012).
24. Villafuerte, J. *et al.* Engineering nitrogen- And hydrogen-related defects in ZnO nanowires using thermal annealing. *Phys. Rev. Mater.* **5**, 1–15 (2021).

25. Singh, V. P., Das, D. & Rath, C. Studies on intrinsic defects related to Zn vacancy in ZnO nanoparticles. *Mater. Res. Bull.* **48**, 682–686 (2013).
26. Etcheverry, L. P., Flores, W. H., Silva, D. L. da & Moreira, E. C. Annealing effects on the structural and optical properties of ZnO nanostructures. *Mater. Res.* **21**, 1–7 (2018).
27. Vega, N. C. *et al.* The shell effect on the room temperature photoluminescence from ZnO/MgO core/shell nanowires: Exciton-phonon coupling and strain. *Nanotechnology* **28**, (2017).
28. Shan, W. *et al.* Nature of room-temperature photoluminescence in ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 1–3 (2005).
29. Makino, T. *et al.* Temperature quenching of exciton luminescence intensity in ZnO/(Mg,Zn)O multiple quantum wells. *J. Appl. Phys.* **93**, 5929–5933 (2003).
30. Gu, X., Huo, K., Qian, G., Fu, J. & Chu, P. K. Temperature dependent photoluminescence from ZnO nanowires and nanosheets on brass substrate. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 2006–2009 (2008).



# **CAPÍTULO 8**

## **Conclusiones**

Durante el transcurso del Doctorado se realizaron diversas síntesis, ensayos, pruebas y caracterizaciones, los cuales no pudieron ser presentados en esta tesis por cuestiones de extensión de la misma.

Del trabajo que se realizó y no se desarrolló en esta tesis, se encuentran: síntesis de ZnO sobre diversos sustratos (inorgánicos y poliméricos), síntesis en baño químico de estructuras core/shell ZnO/MgO, síntesis de ZnO mediante deposición electroforética, tratamientos térmicos en diferentes atmósferas, y el estudio de la influencia de la posición y tiempo de reacción en la formación de MgO sobre estructuras de ZnO.

En este Trabajo de Tesis escrito se presentó un extenso estudio sobre nano y submicroestructuras de ZnO, en lo que respecta a la síntesis, mecanismos de crecimiento, tratamientos post-síntesis y propiedades ópticas, como así también se analizaron características morfológicas, trabajando en el estudio de conjuntos de ellos.

El foco se centró principalmente en las diferentes técnicas de síntesis y en la dependencia de las propiedades de las estructuras unidimensionales con los reactivos y los parámetros de síntesis. Se obtuvieron una gran variedad de nano y submicroestructuras de ZnO, como ser: hilos, tetrapods, twins, nanopartículas, etc. Se emplearon sustratos de silicio dopado como soporte.

Se fundamentó el empleo de los reactivos y los mecanismos de formación en la síntesis de las semillas de ZnO sobre el sustrato. Se señaló cuáles son los mecanismos propuestos para la formación de las estructuras 1-D a partir de una nucleación heterogénea sobre las NPs de ZnO depositadas mediante *dip-coating*. Se explicó cuál es el mecanismo adecuado de formación de los intermediarios de la reacción a partir de la química de coordinación del Zn y el agua y también cuál sería el rol de la HMTA en la reacción.

Se determinó el espesor de la capa de semillado y cuál es su contribución a las medidas de fotoluminiscencia. Se determinaron mediante SEM las dimensiones de las nano- y submicro-estructuras. Se detallaron las morfologías, características y densidad de cobertura del sustrato.

Se determinó que la síntesis de BQ prácticamente no posee control de las condiciones circundantes al sistema de síntesis. Se determinó que tales factores son los responsables de la baja uniformidad en la morfología, cobertura poco homogénea del soporte y la baja relación  $I_{UV}/I_{VIS}$  de las medidas de fotoluminiscencia.

En las síntesis hidrotermal H y por microondas MW, se obtuvieron SMHs (diámetros de cientos de nanómetros) y NHs (diámetros de decenas de nanómetros), respectivamente. Las morfologías son similares, uniformes, bien logradas y con mayor anisotropía y cobertura del sustrato en la síntesis H, mientras que en la síntesis asistida por MW la anisotropía de sus estructuras como la densidad de ocupación del sustrato, es menor. Las caracterizaciones ópticas de los productos de ambas síntesis fueron coincidentes y arrojaron mayor relación de intensidades para el caso de SMHs-H lo que podría corresponder a la mejor orientación, como a la uniformidad de la cobertura por parte de las estructuras y su anisotropía, que en el caso de los NHs-MW es menor.

Se caracterizaron estructuralmente las muestras SMHs-H y NHs-MW mediante DRX y espectroscopía Raman. Se determinó que ambas muestras son cristalinas con fase wurtzita. Los submicrohilos se encuentran dispuestos normales respecto al sustrato y orientados a lo largo de su eje c, y los NHs-MW, se encuentran dispuestas tanto normales al sustrato como apoyados en alguna de sus caras laterales, ya que se midieron reflexiones de los cuatros planos.

Los SMHs de ZnO crecidas hidrotermalmente y alineadas verticalmente se expusieron durante varios minutos a un plasma de Ar. Las SMHs-H se estudiaron minuciosamente por SEM, TEM, DRX, espectroscopías micro-Raman, FL a temperatura ambiente y a bajas temperaturas. Los tratamientos con plasma Ar condujeron a la deformación superficial, a partir del efecto de “*Knock off*”.

Los espectros FL mostraron un fuerte aumento de la emisión NBE en el UV y una reducción de la emisión DLE en el visible, alcanzando la mejor relación de intensidad  $I_{UV}/I_{VIS} \sim 1568$  (un aumento de  $\sim 174$  veces con respecto a la muestra no tratada) para 4 minutos de tratamiento. El análisis de la banda UV en términos de la emisión excitónica y de la primera réplica fonónica de la emisión excitónica indica que el tratamiento con plasma Ar favorece el acoplamiento múltiple fonón-excitón, con una correlación parcial con el aumento global observado de la relación de intensidad  $I_{UV}/I_{VIS}$ .

Las posibles razones de la mejora inducida por el plasma Ar de la emisión UV de los SMHs tratados se discuten en términos de trabajos previos, las morfologías observadas y los cambios que se espera que ocurran en las superficies de los SMHs como resultado de los impactos de iones Ar, tales como el aumento del número de sitios de adsorción atmosférica, la reducción de la flexión de la banda superficial, la pasivación de los centros no radiativos por átomos de H, el dopaje superficial por vacantes de O

inducidas por sputter y las mejoras inducidas por la rugosidad de la transmitancia UV a través de las puntas de los SMHs-H.

A partir de los resultados de los espectros de FL a BT y su relación con estudios previos se confirmó la presencia de hidrógeno como causante de las mejoras en los espectros de fotoluminiscencia.

Las suposiciones de que la presencia de hidrógeno podría ser la causante de la mejora en la señal ultravioleta y la disminución en la región del visible se confirmaron al encontrar la señal  $I_4 = 3,3636 \text{ eV}$ , asignada por diferentes investigaciones teóricas y experimentales. La señal  $I_4$  también se encontró en la muestra de ZnO sin tratamiento, corroborando de esta manera que la incorporación del hidrogeno se produjo durante la síntesis del ZnO.

El ZnO sin tratamiento presenta un espectro a 6 K con una clara señal  $I_4$  con sus respectivas replicas fonónicas ( $I_4-nLO$ , con  $n=1,2,3$ ), y un pequeño hombro asociado a la señal de  $FX - 1LO$ . Mientras que la señal asociada a la línea  $I_4$  aumenta significativamente en todas las muestras irradiadas con plasma y la desaparición de las transiciones asociadas a las réplicas fonónicas y  $FX - 1LO$ . En los espectros de FL a temperatura ambiente mostraron el mismo comportamiento respecto a las intensidades en la región de borde de banda, se produjo un aumento en la intensidad. En la región del visible se observó que los SMHs de ZnO emiten a mayor intensidad, mientras que las muestras irradiadas con plasma tienen menor intensidad de emisión en esa zona.

A partir de los resultados se discuten en términos de trabajos previos, el hidrógeno se incluye en el ZnO, ya sea como donador superficial o formando parte de las moléculas de agua que, a partir de, la transferencia de energía realizada por el plasma es disociada generando  $H$  en diferentes formas químicas estables dentro del SMHs-H de ZnO, pudiendo ser  $H$ ,  $OH$  y  $H_2$ .

Al exponer las SMHs-H de ZnO al plasma  $Ar$ , encontramos una forma de mejorar sus propiedades ópticas. Esto debería ser muy relevante para aplicaciones en las que son necesarias superficies nanoestructuradas con excelentes propiedades de emisión, como por ejemplo para el desarrollo de sensores químicos ópticos.

Las muestras luego de ser tratadas térmicamente se caracterizaron mediante ER, FL a temperatura ambiente y SEM.

A partir de las micrografías SEM observamos que con el incremento de la temperatura de recocido también aumentaron los “huecos” u “orificios” en las superficies de las estructuras 1-D, lo que nos sugiere que el  $H_2$  o el agua residual que se forman a

partir de los grupos  $OH$  y el  $H$ , presente en la estructura cristalina coalescen en las respectivas moléculas de agua o hidrógeno gaseoso escapando a medida que se produce el calentamiento, la eliminación de oxígeno da como resultado vacantes de oxígeno que se combinan con las vacantes de zinc existentes para formar los huecos que observamos en la superficie. Esto sucedería, debido a que durante la síntesis al realizarse a bajas temperaturas eso limitaría la difusión y evitaría que las vacantes se alcancen entre si hasta que se les realizan los diferentes tratamientos térmicos.

También podemos notar que la eliminación de agua se asoció a diferentes temperaturas de recocido, lo que indicaría que el hidrógeno presente en las muestras podría encontrarse en diferentes tipos de defectos con estabilidades diferentes.

En función de los resultados obtenidos de las medidas de FL de los SMHs-H de ZnO tratados a diferentes temperaturas de recocidos, se determinó que la emisión amarilla podría atribuirse ya sea a grupos  $Zn(OH)_2$ ,  $OH$  o los grupos de complejos de vacantes  $V_{Zn}-2H$ . Mientras que la emisión verde pudo originarse por los defectos superficiales, o también puede estar relacionado con la  $V_{Zn}$  y el hidrógeno presente en la superficie. En la emisión naranja-roja podría predominar el proceso de desorción de  $H_2$  y de eliminación de  $Zn$ , formando de esta manera complejos de vacancias de  $Zn$ , especialmente desde las temperaturas de tratamiento  $> 450\text{ }^\circ\text{C}$  donde el proceso de formación de complejos de vacantes de zinc y vacantes de zinc-oxígeno tiene mayor relevancia, dadas las temperaturas a las cuales se predijeron su migración.

En el análisis de la variación de las intensidades de los modos de normales principales  $E_2^{Low}$  y  $E_2^{High}$  de los espectros Raman pudimos inferir que los tratamientos térmicos produjeron desorden estructural interno durante los tratamientos a  $250$  y  $450\text{ }^\circ\text{C}$  debido a la eliminación de  $H_2O$  y  $H_2$ , como así también, la formación de vacancias de zinc. En el análisis de dichos modos la disminución de la intensidad de la señal implica que podría deberse al aumento de la porosidad interna como consecuencias de la desorción de  $H_2O$  e  $H_2$ , tanto a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  como a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, mientras que a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  se produciría un reordenamiento estructural interno, en lo referido al modo normal de la red de oxígeno. En el caso de la disminución de la intensidad del modo normal de la red de zinc, en los tratamientos a temperaturas de  $250$  y  $450\text{ }^\circ\text{C}$  se debería al incremento de la porosidad interna, con el reordenamiento posterior a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . A su vez, el desplazamiento hacia un mayor número de onda indica la presencia de estrés por compresión a lo largo del eje  $c$ , ya que el modo  $E_2^{Low}$  es sensible a dichas tensiones

producidas por la presencia de vacancias de zinc, lo que podemos correlacionar con el incremento de la emisión del rojo de los espectros de FL la cual se asocia a la formación de los complejos de vacantes de zinc y  $V_{Zn} - 2H$ , lo que es coincidente con los valores estimados teóricamente.

Sobre los SMHs de ZnO con estructura 1-D en forma de hilos se llevó a cabo el recubrimiento de estas muestras con MgO mediante la técnica de deposición de transporte de vapor (VTD). Las condiciones que se aplicaron para obtener los dos espesores diferentes fueron las mismas que se emplearon para realizar los tratamientos térmicos durante 30 *minutos*, con la diferencia de la posición de la muestra respecto al centro del horno.

Posteriormente, se caracterizaron ambos tipos de muestras, mediante SEM, ER, EDX y FL a temperatura ambiente. A partir de la microscopía SEM se determinó el espesor de los depósitos de MgO sobre el ZnO, siendo  $\sim 90\text{ nm}$  para la muestra **A** y  $\sim 66\text{ nm}$  para la muestra **B**. De las micrografías de vista superior se observó que las estructuras de **A** y **B** mantuvieron su morfología hexagonal, pero en la muestra **A** se presentan algunas irregularidades al aumentar el espesor del MgO depositado, la energía de deformación aumenta dificultando el recubrimiento completo de los submicrohilos. De estos desajustes, algunas de las puntas no se encuentran recubiertas con MgO. De esta falta de la capa de MgO se observan los “orificios” dentro de los SMHs-H de ZnO, que podría deberse a la liberación de  $H_2O$  del interior de estos.

Durante el incremento de la temperatura se suceden diferentes efectos que se deben a las diferencias de energías que se necesita transferir a la muestra para que ocurran, a las temperaturas más bajas se produce la desorción de los compuestos fisisorbidos de la superficie del ZnO, continuando con la eliminación de los grupos  $OH$  de las capas cercanas a la superficie pero que se encuentran dentro de la red, seguido de la eliminación de  $H_2$  y  $H_2O$ , hasta que se llega a la temperatura a la cual condensa el MgO sobre el ZnO.

En función de los resultados obtenidos de los espectros de fotoluminiscencia de las estructuras núcleo/corteza de ZnO/MgO con diferentes espesores de MgO se determinó que la emisión amarilla que se atribuye a la presencia de  $Zn(OH)_2$  superficial, disminuye con el recubrimiento, lo cual es lógico considerando que las temperaturas para la eliminación del  $Zn(OH)_2$  es menos de la mitad de la temperatura alcanzada al momento de la condensación del MgO. La emisión verde podría originarse por defectos superficiales o en los límites de grano, así como por las vacantes de zinc ( $V_{Zn}$ ) y el

hidrógeno presente en la superficie de los hilos de ZnO. Mientras que, la emisión naranja-roja podría estar relacionada con la eliminación de  $H_2O$  e  $H_2$ , especialmente a temperaturas de tratamiento superiores a 450 °C. Esto implica la formación de complejos de vacantes de zinc, dado que se predijo su migración a esas temperaturas.

De la ER tomada de estas muestras arrojaron que el MgO produce la ausencia de los modos normales de vibración del ZnO tanto del  $E_2^{Low}$  como del  $E_2^{High}$  podría deberse a que absorbe o dispersa la luz incidente, disminuyendo prácticamente por completo la interacción del haz con el ZnO.

Finalmente, con los conocimientos generados en la investigación realizada en esta Tesis y con la idea de proponer el diseño de un prototipo como sensor de luz ultravioleta, se determinó la capacidad de respuesta de las submicroestructuras a la luz UV a partir de mediciones de la fotocorriente. Para lo cual fue necesario colocar contactos de indio sobre la muestra y el sustrato de silicio y medir en primer lugar las curvas I-V, las cuales resultaron óhmicas, o sea se comprobó una relación lineal entre el voltaje y la corriente. A continuación, para la caracterización fotoeléctrica se realizaron medidas preliminares de la fotoconductividad en oscuro y bajo iluminación UV de las muestras de SMHs-H de ZnO sin tratar, tratadas con argón y también a las muestras sometidas a diferentes recocidos. Estas medidas de fotoconductividad permitieron determinar una respuesta significativamente mejor de los SMHs-H tratados con plasma de argón en comparación con todos los otros tipos de muestras. Finalmente, del conjunto de muestras obtenidas a lo largo del desarrollo de esta Tesis, la muestra tratada durante 4 minutos con plasma de argón es la que presenta la mayor fotoconductividad, con un valor aproximado de un 70 % de cambio en la fotocorriente entre el valor en oscuro y cuando se ilumina la muestra con luz UV. Estos datos aún se encuentran en análisis, razón por la cual no se incorporaron a la tesis.

A partir de los resultados obtenidos de las diferentes síntesis, de los tratamientos post-síntesis y caracterizaciones realizadas durante el desarrollo de la tesis para construir un prototipo de sensor de luz ultravioleta se propone optar por los siguientes pasos:

1. **Semillado de nanopartículas de ZnO:** sobre sustrato de silicio dopado tipo p (con boro) realizar un “semillado” de nanopartículas de ZnO sintetizadas con la

técnica sol-gel, usando una solución etanólica de 8 mM de acetato de zinc dihidratado a 70 °C con agitación durante 30 minutos en recipiente cerrado. El semillado se logra mediante *dip-coating* seguido de un calentamiento en estufa a 125 °C por 5 minutos. Esta secuencia se repite 5 veces, siendo el último tiempo de calentamiento de 5 horas para asegurar la adhesión de las partículas a la superficie del sustrato. Posteriormente, se retira la muestra de la estufa, se deja enfriar a temperatura ambiente en un recipiente tapado.

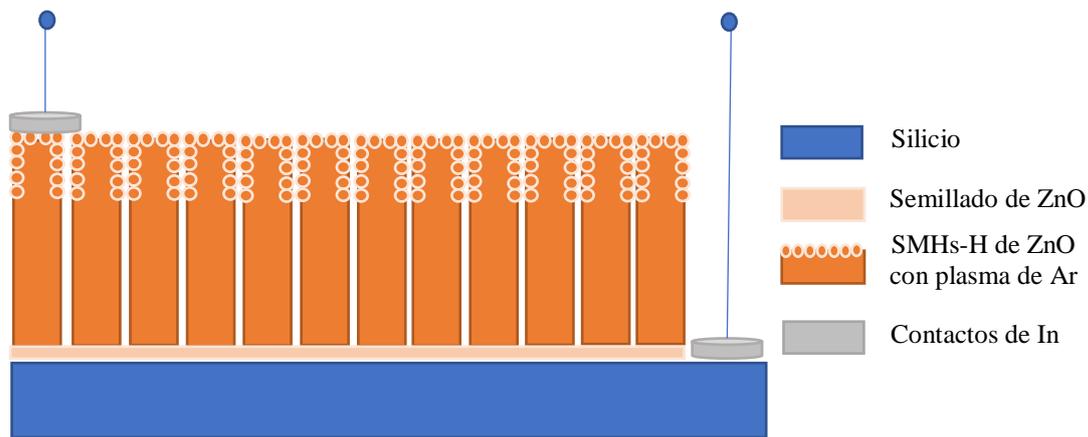
2. **Síntesis Hidrotermal de submicrohilos de ZnO:** los sustratos sobre los cuales se depositaron las semillas de ZnO son las plantillas sobre las cuales se hace el crecimiento de las estructuras 1-D de ZnO, mediante la síntesis hidrotermal. La solución a utilizar es nitrato de zinc hexahidratado y HMTA en agua destilada a una concentración de 0,5 M. En un recipiente de teflón se mezclan durante 5 minutos las soluciones de los precursores para homogeneizar los reactivos, previo a la introducción del sustrato con el semillado. El sustrato se coloca inclinado con la cara donde se encuentran las semillas hacia abajo, apoyando un extremo del sustrato en la mitad de la base y el otro extremo en la pared del recipiente. Previo al inicio del calentamiento, se coloca el recipiente de teflón dentro de un reactor de acero inoxidable para constituir un sistema cerrado. El reactor se coloca en la estufa y se procede al calentamiento durante 4 horas a 125 °C. Completado el tiempo, se retira de la estufa y se deja reposar durante una hora manteniendo el sistema cerrado. Luego se abre, se retira el sustrato con los SMHs de ZnO sintetizados, se lava con agua destilada 3 veces para eliminar los excedentes de la superficie. Se seca y almacena la muestra una vez lavada y escurrida.

3. **Tratamiento con plasma de argón:** con anterioridad al tratamiento de la muestra, la cámara se evacúa a una presión base de  $1 \cdot 10^{-5}$  Torr y se pretrata con un plasma de Ar a una presión de 10 mTorr para minimizar el vapor de agua residual y otros posibles contaminantes de las paredes de la cámara de trabajo. Luego la muestra de submicrohilos de ZnO se somete a un tratamiento con plasma de Ar producido por radiofrecuencia (RF) estándar de 13,56 MHz, operado a un voltaje de descarga de 250 V y una potencia de polarización de 250 W, durante 4 minutos. El flujo de Ar es de 10 sccm y la temperatura de la muestra se mantiene entre 2 y 5 °C.

4. **Incorporar los contactos:** finalmente se colocan los contactos de indio, uno en la parte superior de la muestra (sobre los submicrohilos de ZnO) y el otro en la cara superior del sustrato (ver esquema).

5. **Conectar el “dispositivo”, iluminar con UV y medir la fotocorriente**

En el esquema se presenta el prototipo propuesto en esta Tesis como sensor UV.



Esquema. Prototipo de sensor de luz UV empleando como sustrato silicio, con semillado de ZnO, seguido de síntesis de SMHs-H de ZnO, con 4 minutos de tratamiento con plasma de argón y por último añadiendo los contactos de In.

De las diferentes propuestas planteadas durante el trabajo de tesis y de los resultados que se obtuvieron, se propuso continuar con algunas líneas que quedaron planteadas y de las cuales ya se realizaron pruebas de conceptos y algunas caracterizaciones:

1. De los sustratos que se ensayaron como soporte de nanoestructuras de ZnO sintetizadas a bajas temperaturas los más prometedores son los de polímeros, empleándolos para desarrollar dispositivos optoelectrónicos flexibles y transparentes.
2. A partir de las síntesis de nanohilos de ZnO empleando síntesis hidrotérmica asistida por microondas se propone optimizar las condiciones de síntesis y a partir de ellas sintetizar estructuras core/shell ZnO/MgO todo a bajas temperaturas para evitar la formación de defectos que se produjeron por los tratamientos térmicos.

Los resultados presentados en esta tesis son promisorios y se confía que sean de utilidad para avanzar en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos eficientes basados en nano y submicroestructuras de ZnO.