



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Título: Síntesis y Estudio de Nano Estructuras de ZnO Crecidas por PVD.

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES**

**Presenta:
Ing. Patricia Horta Fraijo**

**Asesor Interno:
Dr. Sergio Alfonso Pérez García**

**Asesor Externo:
Dr. Rafael García Gutiérrez.**

CHIHUAHUA, CHIH.

Julio , 2013

RESUMEN

Los semiconductores en forma nano estructurada como el oxido de zinc (ZnO) son hoy en día estudiados, esto debido a la gran importancia que tienen dadas sus propiedades y su uso en la elaboración de dispositivos electrónicos y opto electrónicos como lo son las celdas solares. La industria busca materiales capaces de sustituir a los actuales usados en el área de aprovechamiento de la luz solar, esto con el fin de optar con alternativas que mejoren la eficiencia y los dispositivos actuales.

En el presente trabajo de tesis el principal objetivo es el estudio de nano estructuras de ZnO sintetizadas por el método de depósito físico de vapores (PVD, por sus siglas en ingles), en sustratos de interés para la investigación y la industria. Se sintetizaron varias series de muestras, en las cuales se variaron los parámetros de depósito tales como: temperatura, tipo de sustrato, flujo y presión. Con ello se buscaba determinar y establecer las condiciones óptimas de la síntesis de este material nano estructurado.

Las micro y nano estructuras de ZnO depositadas en esta investigación fueron caracterizadas estructuralmente usando difracción de rayos X (DRX), las propiedades ópticas fueron analizadas por termo luminiscencia y catodo luminiscencia, mientras que la morfología fue determinada por microscopía electrónica de barrido.

En la primera serie de muestras de ZnO sintetizadas en este trabajo se encontró que el tipo y la temperatura de sustrato, son relevantes en cuanto al tipo de morfología y calidad obtenida. Los estudios de DRX revelan que la estructura tipo hexagonal wurtzita en todas las muestras, siendo ésta característica del material a temperatura ambiente

En la segunda serie se incorpora una impurificación a la síntesis, cuya finalidad fue la obtención de ZnO tipo p, esta se llevo a cabo por dos métodos los cuales fueron: (1) Preparar la aleación de zinc con plata e incorporarla a la metodología convencionalmente utilizada con PVD y (2) la evaporación individualizada de los elementos dentro del reactor tubular de cuarzo, en donde se pudo apreciar que hubo resultados inesperados en cuanto a la cantidad de plata dentro de la síntesis y la morfología de dicho material. Concluyendo que se sintetizaron nano-estructuras de ZnO con diferentes morfologías por la técnica PVD utilizando un reactor tubular de cuarzo. Los materiales sintetizados en esta investigación se estudian mediante las técnicas del estado del arte como son, MEB,EDS,DRX,TL y CL.

SUMMARY

Nanostructured semiconductors like zinc oxide are nowadays often studied because of their properties, also their use in electronic and optoelectronic devices, like photovoltaic cells. More capable materials are searched in order to be a substitution of actual materials to take advantage of solar light, with the purpose of choosing alternatives that improve the efficiency of actual devices.

The main objective in this work of thesis is the study of ZnO nanostructures synthesized by physical vapor deposition technique (PVD), on substrates of interest for industry and research. there were synthesized several series of samples, with parameters like temperature, type of substrate, flux and pressure were varied in the deposition. All this was to establish and determine optimal conditions for this nanostructured material synthesis.

Zinc oxide micro and nanostructures deposited in this research was structurally characterized using X-ray diffraction (XRD), optical properties were analyzed by thermoluminescence and cathodoluminescence, and morphology was determined by scanning electron microscope.

The first series of samples of ZnO reveal that temperature and type of substrate are important in order to obtain different morphologies and quality. XRD studies show that the hexagonal wurtzite structure was present in all of the samples, which is a characteristic of this material at room temperature.

For the second series, ZnO doped synthesis was involved in order to obtain P-type ZnO. Two methods were used: the first consists to prepare an alloy with Silver and Zinc. After that,

use the conventional method PVD, and the second consists in the evaporation of individual elements in a quartz tube reactor. The results of quantity of silver were notoriously unexpected, and very influential in morphology of this material. Finally, it is concluded that ZnO nanostructures with different morphologies were synthesized by PVD technique using a quartz tube reactor. The material's characterization techniques used in this research were the state of the art SEM, EDS, XRD, TL and CL techniques.

TABLA DE CONTENIDO

<i>RESUMEN</i>	<i>ii</i>
<i>SUMMARY</i>	<i>iii</i>
<i>TABLA DE CONTENIDO</i>	<i>v</i>
<i>LISTA DE FIGURAS</i>	<i>vii</i>
<i>LISTA DE TABLAS</i>	<i>ix</i>
<i>AGRADECIMIENTOS</i>	<i>x</i>
<i>RECONOCIMIENTOS</i>	<i>xi</i>
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
1.1 ANTECEDENTES:.....	2
1.1.1 Generalidades de los Semiconductores	2
1.1.2 Propiedades de los semiconductores	2
1.1.3 Propiedades del óxido de zinc (ZnO)	4
1.2 JUSTIFICACIÓN	6
CAPÍTULO II MATERIALES Y MÉTODOS	9
2.1 MATERIALES	9
2.1.1 Limpieza	9
2.1.2 Precursores	10
2.2 METODOLOGÍA.....	12
2.2.1 Depósito físico en fase vapor (PVD)	12
2.3 CARACTERIZACIÓN.....	19
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
3.1 DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS.....	20
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANO ESTRUCTURAS DE ZNO	23

3.2.1	<i>Serie 1: ZnO con diferentes sustratos</i>	23
3.2.2	<i>Microscopia Electrónica de Barrido</i>	24
3.2.3	<i>Espectroscopia de dispersión de rayos X</i>	25
3.2.4	<i>Termoluminiscencia</i>	27
3.2.5	<i>Cátodo luminiscencia</i>	29
3.3	SERIE 2: CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS DE ZNO CON Y SIN IMPURIFICACIÓN DE PLATA (AG)	32
3.3.1	<i>Caracterización de estructura, morfología, composición, luminiscencia: DRX, MEB, EDS</i>	32
3.3.2	<i>Microscopia Electrónica de Barrido</i>	34
3.3.3	<i>Espectroscopia de dispersión de rayos X</i>	38
3.4	SERIE 3: CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS DE ZNO CON Y SIN IMPURIFICACIÓN DE PLATA (AG)	43
3.4.1	<i>Caracterización de estructura, morfología, composición, luminiscencia: DRX, MEB, EDS y TL</i>	43
3.4.2	<i>Microscopia Electrónica de Barrido</i>	47
3.4.3	<i>Espectroscopia de dispersión de rayos X</i>	50
3.4.4	<i>Termoluminiscencia</i>	53
CAPÍTULO IV CONCLUSIONES		58
CAPÍTULO V APÉNDICES		62
5.1	APÉNDICE A: MATERIALES Y MÉTODOS	62
5.2	APÉNDICE B: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	63
	<i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	63
	<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	66
	<i>Termoluminiscencia</i>	67
	<i>Erosión Catódica</i>	70
5.3	APÉNDICE C: FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE DEPÓSITO FÍSICO EN FASE VAPOR	74
	<i>Referencias Bibliográficas</i>	81

LISTA DE FIGURAS

Figura1- 1 Configuración estructural de la fase Wurzita para el ZnO	4
Figura1- 2 Reactor tubular horizontal con 3 zonas de calentamiento para PVD	14
Figura1- 3 Difractogramas para la primera serie de depósito con diferente tipo de sustrato, e iguales condiciones de síntesis.....	24
Figura1- 4 Micrografías de ZnO en distintos sustratos, bajo parámetros de síntesis del material iguales.	25
Figura1- 5 EDS de los diferentes sustratos de nanoestructuras de ZnO y su composición.	26
Figura1- 6 Curvas de TL para cada síntesis de ZnO en distintos sustratos.....	27
Figura1- 7 Espectro de CL de muestras de ZnO con distintos sustratos, con emisiones en un rango 380-392 nm y en 500-580 nm aproximadamente.....	29
Figura1- 8 Imágenes de CL de distintas regiones del depósito de ZnO/SiO ₂	31
Figura1- 9 Difractograma de la síntesis de ZnO: Ag se muestran los planos característicos de una estructura hexagonal y los picos de la impurificación de plata.....	32
Figura1- 10 Difractogramas de ZnO en sustrato SiO ₂ /Au, mostrando los planos de la estructura hexagonal.	33
Figura1- 11 Micrografías de la muestra S3.- ZnO:Ag/SiO ₂ /Au.....	35
Figura1- 12 Micrografías de la muestra S4.- ZnO:Ag/SiO ₂ /Au.....	36
Figura1- 13 Micrografías de la muestra S5.- ZnO:Ag/SiO ₂ /Au.....	37
Figura1- 14 Micrografías de la muestra S5.- ZnO:Ag/SiO ₂ /Au a mayor amplificación.	38
Figura1- 15 EDS de los diferentes sustratos de nanoestructuras de ZnO: Ag sobre el Au/SiO ₂ y su composición.	39
Figura1- 16 EDS de los diferentes sustratos de nanoestructuras de ZnO: Ag sobre Au/SiO ₂ y su composición.	40
Figura1- 17 EDS de los diferentes sustratos de nano estructuras de ZnO con impurificación no intencional de Ag sobre el SiO ₂ /Au y su composición	42
Figura1- 18 Difractogramas de la síntesis de ZnO :Ag 1, donde se muestran los planos característicos de una estructura hexagonal y los picos correspondientes a la impurificación de plata.	43
Figura1- 19 Difractogramas de la síntesis de ZnO, donde se muestran los planos característicos de una estructura hexagonal y picos correspondientes a la impurificación de plata.	44

Figura1- 20 Difractogramas de la síntesis de ZnO:Ag, donde se muestran los planos característicos de una estructura hexagonal y picos correspondientes a la impurificación de plata.	45
Figura1- 21 Difractogramas de la síntesis de ZnO:Ag, donde se muestran los planos característicos de una estructura hexagonal.	46
Figura1- 22 Micrografías de la muestra 1 ZnO:Ag/Au/Si	47
Figura1- 23 Micrografías de la muestra ZnO/Au/Si	48
Figura1- 24 Micrografías de la muestra ZnO:Ag/Au/Si	49
Figura1- 25 Micrografías de la muestra ZnO:Ag/Au/Si	49
Figura1- 26 EDS de nanoestructuras de ZnO:Ag sobre Au/Si	51
Figura1- 27 EDS de ZnO sobre Au/Si	51
Figura1- 28 EDS de ZnO:Ag sobre Au/Si	52
Figura1- 29 EDS de ZnO:Ag sobre Au/Si	53
Figura1- 30 Curva de TL de ZnO impurificado con Ag en sustrato Au/Si.....	54
Figura1- 31 Curva de TL de la síntesis 3 de ZnO	55
Figura1- 32 Curva de TL de la síntesis 4 de ZnO:Ag	56
Figura1- 33 Curva de TL de ZnO:Ag en sustrato Au /Si.....	57
Figura1- 34 Difractómetro de Rayos X SIEMENS D5000 y su representación esquemática. 63	
Figura1- 35: Difracción de haz incidente de Rayos x al ángulo de 2 planos separados por una distancia d.	65
Figura1- 36 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM.....	66
Figura1- 37 A) Equipo de TL y B) Equipo de radiación Gamma.....	68
Figura1- 38 Esquema del equipo de erosión catódica con sus componentes y la imagen ilustrativa del equipo.....	70
Figura1- 39 Diagrama de Fases Zinc-Plata.....	79
Figura1- 40 Diagrama de Fases Zinc-Plata.....	79
Figura1- 41 Diagrama de equilibrio de presión de vapor Ag.....	80

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades Físicas de ZnO.....	5
Tabla 2 características Físicas de los precursores	11
Tabla 3 Parámetros de depósito serie 1.....	15
Tabla 4 Cantidades planteadas y reales de zinc y plata	16
Tabla 5 Parámetros de depósito serie 2.....	17
Tabla 6 Parámetros de síntesis de ZnO con y sin impurificación.	18
Tabla 7 Técnicas empleadas para la determinación de las propiedades del material.....	19
Tabla 8 Valores utilizados en equipo erosión catódica para deposito de oro en SiO ₂	73

AGRADECIMIENTOS

A Dios que nos brinda el impulso de conseguir mejores retos y metas en nuestra vida, que nos acompaña y nos lleva a recorrer el sabio camino que nos deparó.

A mi madre, quien ha sido la fuente de inspiración para soñar, trabajar y conseguir lo que me proponga, por tener siempre la fe puesta en mí sabiendo que en lo que haga lo lograré y será un orgullo para mi familia. Le agradezco la confianza que deposita en mí, aun y cuando yo no tenga alguna en mi misma y por sobre todo darme el apoyo que me hace continuar siempre adelante, por su amor, su comprensión y por ser siempre mi mejor ejemplo a seguir.

A mi padre que me ha apoyado con sus palabras de aliento, que me hace saber que la superación profesional es importante en este mundo tan competitivo.

A mis hermanitas, quienes me han visto crecer en muchos ámbitos y nunca dudaron de mis ambiciones, y estuvieron ahí de soporte en los momentos más complicados.

A mis amigos, con quienes compartí este espacio de tiempo, esta fracción de vida y con quienes me alegra haber coincidido, por sus palabras, sus acciones y sus buenos deseos.

A mi novio, por acompañarme en cada etapa de superación que hemos iniciado, por sus atenciones, sus palabras, por dedicarse el tiempo a comprenderme y apoyarme.

RECONOCIMIENTOS

A CONACYT por el apoyo económico brindado en la duración de este posgrado.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, por poner a nuestro alcance la opción de un posgrado en convenio.

A la Universidad de Sonora, la cual nos alojó en nuestro trayecto por finalizar el posgrado, previéndonos de lo necesario.

Al Dr. Enrique Álvarez, por estar al pendiente de nuestro desempeño y escuchar nuestras inquietudes.

A los Maestros que nos impartieron clases, por proporcionarnos los pilares del conocimiento, con la mejor de las disposiciones.

A mi Asesor el Dr. Rafael García Gutiérrez, quien me dio la oportunidad de trabajar con él, por sus enseñanzas, por su apoyo y confianza en mí. Por fomentar en mí el dinamismo y participación.

Al Dr. Ricardo Rangel Segura, por permitirme ampliar mis conocimientos con sus enseñanzas, por abrirme la puerta a su espacio de trabajo con fin de lograr éste nuevo reto y por su amistad.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, quien proporcionó el equipo utilizado para el desarrollo de las caracterizaciones en la presente tesis.

A mi estimado M.C. Antonio Ramos C, quien aparte de compartir su conocimiento y tiempo, me regaló algo más grande que es su amistad.

Capítulo I Introducción

El óxido de Zinc es un material semiconductor con propiedades interesantes, entre las más importantes se encuentran la alta sensibilidad para gases, piezo-electricidad y foto conductividad.[1-5] Estas importantes propiedades que se ha hecho uso de nuevas tecnología para la obtención de nano estructuras semiconductoras de este material para aplicarlo a nuevos dispositivos opto-electrónicos[6]. Los métodos de producción convencionales tienen elevados costos y la necesidad de sintetizar materiales nano estructurados ha motivado al empleo de distintas técnicas de crecimiento entre las cuales se encuentran: depósito químico en fase de vapor (CVD, por sus siglas en inglés)[7,8], vapor- líquido- sólido (VLS, por sus siglas en inglés)[9], depósito por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) [10], depósito de vapor químico metal orgánico (MOCVD, por sus siglas en inglés)[11], método de sol-gel y depósito físico en fase vapor(PVD, por sus siglas en inglés)[12,13].

Esta última técnica (PVD) fue la que se llevó a cabo en la presente investigación con el fin de sintetizar y estudiar las nano estructuras de óxido de zinc, haciendo uso de distintos sustratos que son de interés para la industria. La determinación de este tipo de método fue debida a su procedimiento de fácil elaboración y nos brinda una alternativa menos costosa que resulta conveniente al sector industrial para producción a gran escala. Además en este trabajo se investiga la impurificación de ZnO con plata, como un intento de sintetizar el material (ZnO) tipo p.

1.1 Antecedentes:

1.1.1 Generalidades de los Semiconductores

Los semiconductores son materiales de propiedades eléctricas intermedias entre los conductores metálicos y los aislantes.[4] Los materiales semiconductores son de gran importancia en los avances tecnológicos actuales, esto debido a que forman parte de componentes esenciales en la elaboración de dispositivos relacionados con el aprovechamiento de la energía solar.

1.1.2 Propiedades de los semiconductores

En el estado sólido se encuentran los materiales conductores, aislantes y los semiconductores. Cada uno de ellos está conformado por tres diferentes bandas que son: banda de valencia, banda de conducción y banda de energías prohibidas a la que llamaremos "gap" en la cual no es posible que permanezcan los electrones por abarcar energías no permitidas a menos que se impurifique el material.

Clasificación de los Semiconductores

A continuación se denominan algunos criterios para la clasificación de los semiconductores:

- 1) Según el ancho de la banda prohibida (gap), entre estos podemos encontrar semiconductores de gap pequeño, aquellos cuyo valor de gap es menor de 2 electrón-volts y semiconductores de amplio gap, aquellos cuyo valor esta en el rango de 2-4 electrón-volts.

2) Por el número de elementos que lo componen: Elementales (Si,Ge,Se), binarios (CdS,GaAs, ZnO, PbS) y ternarios (CuInSe, CuInTe).

3) Por grupos de acuerdo a los elementos de la tabla periódica que los conforman: Grupo IV (Si,Ge,Sn), grupo III-V (GaAs, GaP, GaN), grupo II-VI (CdS, ZnO, CdSe) y grupo IV-VI (PbS). [15]

Semiconductores Intrínsecos

Son aquellos semiconductores que no están impurificados con otro material. En esta clase de semiconductores la promoción de electrones se da de la siguiente manera: A temperaturas altas los átomos que forman la matriz vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio. Estas vibraciones ocasionalmente confieren la suficiente energía a algunos de los electrones enlazados a los átomos de la red cristalina facilitándoles el rompimiento del enlace y dejándolos libres para moverse dentro del cristal. [15]

Semiconductores Extrínsecos

En este tipo de semiconductores la generación de cargas es creada por la adición de ciertos tipos de impurezas, proceso conocido como dopaje. El semiconductor resultante es llamado extrínseco.

En un semiconductor tipo n, además de los electrones libres que se producen por la aplicación de energía térmica, el átomo o impureza actúa como donador de electrones libres a la red cristalina. Por lo tanto el número de dichos electrones es mayor al número de huecos (cargas positivas), incrementándose de ésta manera las concentraciones de carga del semiconductor.

En los semiconductores tipo p, impurezas son aceptores de electrones libres de la red, por lo que en cada átomo existe un hueco adicional en la red, disminuyendo la concentración de cargas negativas y aumentando las positivas. [15]

1.1.3 Propiedades del óxido de zinc (ZnO)

Uno de los materiales semiconductores es el óxido de zinc (ZnO), el cual es un semiconductor compuesto que se sintetiza naturalmente como tipo n y se encuentra en tres formas estructurales diferentes que son rock-salt, zinc-blenda y wurzita, siendo ésta última la más estable de los arreglos estructurales en condición ambiental [16]. La estructura del ZnO en fase Wurzita (Figura 1)

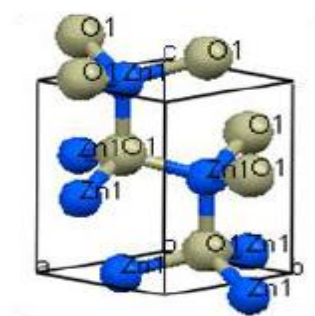


Figura1- 1 Configuración estructural de la fase Wurzita para el ZnO

[Ozgur et al. 2005].

Se conforma por una celda unitaria que está compuesta por dos estructuras hexagonales empacadas (hcp), los parámetros de red reportados en la carta cristalográfica 82028-ICSD para este material se representan en la Tabla1. La estructura wurzita presenta un arreglo en donde cada átomo de Zn esta tetraédricamente coordinado a cuatro átomos de oxígeno, electrones-p; las capas ocupadas por los átomos de Zn están

alternados con capas ocupadas por átomos de oxígeno. Se incluyen en la misma tabla algunas de las propiedades representativas del ZnO [17].

Tabla 1 Propiedades Físicas de ZnO

Propiedades	Valores
Parámetros reticulares a 300K:	0.32495
a (nm)	0.52069
c (nm)	1.602
a/c	0.345
u	
Densidad (g/cm ³)	5.606
Fase estable a 300K	wurtzita
Punto de fusión (°C)	1975
Conductividad térmica	0.6, 1-1.2
Coefficiente de expansión lineal (/°C)	a: 6.5x10 ⁻⁶ , c: 3.0x10 ⁻⁶
Constante dieléctrica estática	8.656
Índice de refracción	2.008, 2.029
Brecha prohibida de energía (eV)	3.4 (directa)
Concentración intrínseca de portadores(/cm ³)	<10 ⁶
Energía de enlace de excitón (60 meV)	60
Masa efectiva del electrón	0.24
Movilidad electrónica de Hall para monocristales (tipo n, cm ² /Vs)	200
Masa efectiva de hueco	0.59
Movilidad electrónica de Hall para monocristales (tipo p, cm ² /Vs)	5-50

Los parámetros reticulares reportados para la estructura tipo wurtzita van desde 3.2475 Å a 3.2501 Å para “a” y de 5.2042 Å hasta 5.2075 Å para “c”, Estas variaciones también afectan a la razón c/a y el parámetro “u”, es decir la distancia de enlace entre los elementos que constituyen la estructura. La desviación de los parámetros reticulares para la estructura tipo wurtzita están relacionados a la estabilidad de la red y al carácter iónico del cristal.

1.2 JUSTIFICACIÓN

En los últimos años se ha visto un creciente desarrollo en la investigación de los denominados materiales nanoestructurados. Estos han capturado el interés no solo en las áreas de investigación de materiales, sino también en la industria. Lo anterior se debe a que generalmente las propiedades fisicoquímicas de un material mejoran cuando se les emplea en dimensiones nano métricas. Uno de estos materiales que presenta dichas propiedades es el Óxido de Zinc. Mende y Schmidt[18] hacen alusión a este material argumentando *“ZnO tiene un amplio rango de propiedades que dependen del dopaje, incluyendo un rango de conductividad de metálico a aislante, alta transparencia, piezoelectricidad, una banda prohibida ancha, y ferromagnetismo a relativamente altas temperaturas. Sin mucho esfuerzo, se pueden crecer formas diferentes en escala nanométrica, esto permite que novedosos dispositivos sean logrados”*. Además se ha reportado que el óxido de zinc tiene potenciales aplicaciones en *“dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, como lo son foto detectores UV, celdas solares, diodos emisores de luz y diodos laser.”*[19]

El óxido de zinc ha sido explorado como uno de los componentes claves para una variedad de películas delgadas y celdas solares basadas en nano estructuras de bajo costo. Las nano estructuras de ZnO son diseñadas y desarrolladas para celdas solares de alta eficiencia, lo que proveerá una opción relativamente barata para grandes áreas de celdas solares.[20]

Particularmente, la síntesis de nano estructuras de óxido de zinc se han llevado a cabo por varias técnicas de crecimientos “Deposito por baño químico[21], deposito por laser pulsado[22], entre otros métodos se encuentra el depósito físico de vapor, etc.

En la presente investigación se sintetizarán nano estructuras de Óxido de Zinc por el método de depósito físico de vapor (PVD, por sus siglas en inglés), esto debido a que las nano estructuras obtenidas de óxido de zinc mediante síntesis por PVD son más sencillas de elaborar y tienen menor costo de producción, además de que presentan propiedades para aplicación en el área de luz de estado sólido y en celdas de alta eficiencia. Con esto se conseguirá estudiar dicho material, conocer las características y propiedades para poder llevar a cabo alguna de las aplicaciones anteriormente mencionadas. Con ello se desea mejorar los dispositivos ya existentes en el mercado como lo son las celdas solares, en cuanto a lo que eficiencia y precio se refiere, y de igual manera presentar una alternativa de material que sea competencia en diodos emisores de luz UV y visible actuales.

HIPÓTESIS

Es posible depositar morfologías de ZnO nanoestructurado por el método de PVD, mediante la variación de los parámetros de depósito, flujo, temperatura y presión.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y estudiar nano estructuras de ZnO depositadas por PVD en sustratos de interés en la investigación de materiales e industria opto-electrónica, como son silicio y silica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Experimentar la operación de un reactor tubular de cuarzo para depósito físico de vapores.
- Crear Nano estructuras de óxido de zinc usando como precursores Zn y oxígeno de ultra alta pureza.
- Variar los parámetros (flujo, presión, temperatura, etc.) de síntesis para encontrar las condiciones óptimas de crecimiento.
- Estudiar las estructuras de ZnO por los siguientes métodos:
 - Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
 - Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)
 - Difracción de Rayos X (XRD)
 - Luminiscencia :
 - Termoluminiscencia (TL)
 - Cátodo Luminiscencia (CL)
- Crear Nano estructuras de ZnO dopadas (Tipo n y p)

Capítulo II Materiales y Métodos

Para iniciar la síntesis de un material nano estructurado es necesario considerar los materiales y métodos requeridos para esta labor. Posteriormente se procede a la realización de la metodología, la cual nos permitirá obtener el material deseado.

2.1 Materiales

Uno de los aspectos más importantes a tomar en cuenta en la síntesis de nano estructuras son los sustratos. Los sustratos usados para el depósito de nano estructuras de ZnO con y sin impurificación planteadas en la presente investigación son los siguientes:

- Silice con deposito de gotas oro (Au/SiO₂).
- Silicio (100) y Silicio (111).
- Silice (SiO₂)

2.1.2 Limpieza

Uno de los aspectos más importantes dentro de la fabricación de materiales semiconductores, es la limpieza al sustrato que se utilizará en la síntesis de nano estructuras de ZnO. Esto se debe a que la presencia de partículas y contaminantes en la oblea de silicio y sílice, afectan la factibilidad de la síntesis a llevar a cabo. Es así como el procedimiento básico de limpieza de los mismos requiere la remoción de cualquier impureza no deseada, esto mediante soluciones acuosas ya que presentan una facilidad de manejo y efectividad en lo que a esto respecta a esta tarea. Los sustratos utilizados

fueron Si(100), SiO₂, Au:SiO₂ en los que el proceso a seguir para su manejo y limpieza fueron los siguientes:

Limpieza de sustrato SiO₂ y SiO₂-Au

Para llevar a cabo esta limpieza fue necesario hacer uso de guantes y pinzas, posteriormente se cortaron sustratos de 2cm x 2cm que fueron lavados con un limpiador de precisión potente (Alconox) el cual requiere el 1% en la solución de agua y tallados con cepillo. Se removieron la espuma y suciedad con agua des ionizada, después de esto se colocaron en un vaso de precipitado con ácido hidro clorhídrico 9/16 ml en 25 ml de agua se puso alrededor de 30 minutos en un baño ultrasónico, una vez transcurrido este lapso se enjuagan los sustratos con agua destilada nuevamente y seguido con acetona (CH₃(CO)CH₃ Sigma Aldrich) y después con alcohol isopropilico (C₃H₈O).

2.1.3 Precursores

Los reactivos utilizados en la síntesis de materiales nano estructurados mediante el uso de la técnica de PVD, deben ser de una pureza considerable para descartar cualquier tipo de material no deseado dentro del proceso. Los reactivos utilizados se muestran a continuación

Balines de zinc 5 mm de 99.999% de pureza (sigma aldrich)

Hojuelas de plata 10µm 99.9% de pureza (sigma aldrich)

Oxigeno (Praxair)

Argon (Praxair)

Tabla 2 características Físicas de los precursores

Características/ Precursores	Zinc (99.999%)	Plata (99.9%)
Apariencia (Color)	Plata brillante	Plata opaco
Forma	Perdigon	Hojuelas
Tamaño de partícula	5 mm	10 μm
Densidad	7.133 g/mL a 25°C	10.49 g/cm ³

Algunos de los materiales para el manejo de los sustratos como precursores a utilizar en la síntesis de nano estructuras se enuncian a continuación

Bote de cerámica

Espátula

Sanitas

Gafas protectoras

Pinzas

Guantes

Papel para pesar

La disponibilidad de equipo para la realización de la síntesis del material nano estructurado, se muestra en el siguiente listado:

- Campana Extractora Hamilton Safe Aire.
- Balanza analítica OHAUS GA110
- Reactor tubular de cuarzo

- Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)
- Difractometro de Rayos X (DRX)
- Equipo para Termoluminiscencia TL/OSL Riso
- Equipo para Cátodo luminiscencia (CL)

2.2 Metodología

Al conseguir los materiales necesarios para la síntesis del material nano estructurado, ahora se puede llevar a cabo la metodología para poder realizar dicho objetivo.

2.2.1 Depósito físico en fase vapor (PVD).

El método de depósito físico en fase vapor, es el depósito atómico en el cual el material es vaporizado de una fuente sólida o líquida en forma de átomos o moléculas, transportado en la forma de vapor a través de vacío o en ambiente gaseoso a baja presión al sustrato donde allí condensa [23]. Este proceso es llevar a cabo en vacío o atmósfera controlada, con el fin de evitar las interacciones del vapor con los contaminantes presentes en el medio. Se requiere que para el proceso de PVD, tenemos pasos fundamentales en los cuales se realiza el depósito y estos son:

- 1) El material a depositar se convierte en vapor por medios físicos.
- 2) El vapor es transportado a través de la región de baja presión desde la fuente hasta el sustrato por medio de un gas de acarreo.

3) El vapor del material condensa sobre el sustrato y forma finalmente una capa muy fina de depósito.

Metodología utilizada para el procedimiento experimental

Las nano estructuras de oxido de zinc sin dopar fueron sintetizadas por el método de depósito físico de vapor (PVD), el cual consiste en un reactor tubular horizontal de cuarzo de 3" de diámetro con tres zonas de calentamiento ver figura(2), se usan precursores de ultra alta pureza zinc (Zn) y oxígeno (O_2), previamente pesados en la balanza (ScienTech ZSA 80) para el zinc (99.999% Sigma Aldrich), una vez con el material ya listo, el zinc se coloca en un bote de alúmina (Al_2O_3) a la entrada del reactor, ya logrado esto se incorpora el manipulador magnético de cuarzo en el tubo de cuarzo de 1/2", el cual efectuará el desplazamiento necesario del bote hacia la zona de calentamiento en la que se realiza la evaporación del material por medios físicos.

Una vez logrado esto se sitúa en la parte media del tubo el porta sustratos de cuarzo con los distintos sustratos colocados en el, ya asegurado que el reactor se encuentra cerrado, se procede a crear vacío en éste mediante bombas mecánicas, y se vigila que no existan fugas dentro del reactor, para ello es necesario ir verificando la presión y de existir alguna fuga se hacen inspecciones y pruebas por diferentes métodos como son: aplicación de alcohol para verificar las regiones en las cuales la presión varia cuando se le vierte en los sellos del reactor y por otro método, colocar jabón en las mismas áreas y donde visualmente tenemos burbujeo se encuentra la fuga que causa estragos en el sistema de vacío requerido.

Al tener el control de vacío esperado, se procede al tratamiento térmico para el sustrato alrededor de 30 minutos a 900°C en la zona 2 del reactor, al pasar este lapso se incrementa la temperatura en la zona 1 a 600°C , ya que es alcanzada dicha temperatura, se da un lapso de 30 minutos para que sea estable, en esta zona será puesto el zinc mediante el movimiento del manipulador magnético anteriormente mencionado.

El proceso a seguir es la apertura del flujo de Argón (ml/min) y subsecuentemente el oxígeno (ml/min) con el cual se creará la atmosfera necesaria para la síntesis. Se espera un lapso de 5 minutos y posteriormente se introduce el zinc a la zona 1, mediante el manipulador magnético de cuarzo, los vapores generados bajo estas condiciones son acarreados con un flujo de Argón, los cuales viajan hasta el lugar donde se encuentran los diferentes sustratos (silicio, silice y silice con deposito de oro) y el vapor metálico reacciona con la atmosfera de oxígeno para así condensarse en el sustrato como nano estructuras del material deseado.

En la figura 2 se muestra la configuración esquemática del reactor para el método PVD usando los precursores y gases pertinentes.

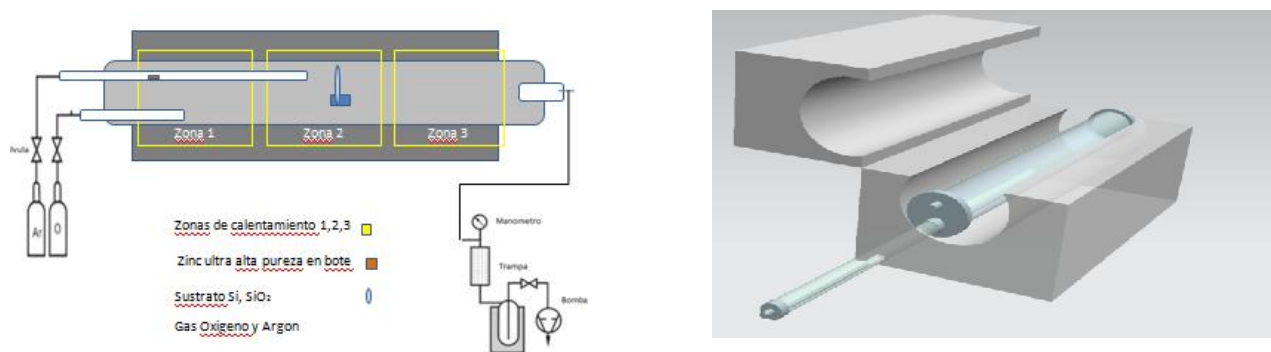
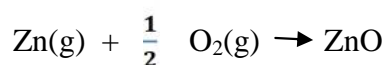


Figura1- 2 Reactor tubular horizontal con 3 zonas de calentamiento para PVD

La reacción realizada es la siguiente:



Al finalizar el tiempo correspondiente para que se lleve a cabo la síntesis, se bajan las temperaturas del reactor, una vez disminuidas a cero en el controlador de temperatura (es decir dejándolo a temperatura ambiente). Se procede al cierre del flujo de oxígeno y subsecuentemente del argón, dejando el sistema en vacío y esperando el descenso de temperaturas para la recolección del sustrato con nano estructuras esperado, esto toma alrededor de una hora. Concluido esto y enfriado el sustrato se retira del reactor y se lleva a los posteriores análisis para su caracterización.

Para el sustrato Au:SiO₂ fue necesario realizar un recubrimiento de oro con la finalidad de tener centros de nucleación para el ZnO[24], esto se llevo a cabo mediante Erosión Catódica [apéndice B] y a continuación un tratamiento térmico (900°) para poder efectuar la síntesis del material.

Las condiciones de depósito utilizadas en la primera serie de síntesis se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3 Parámetros de depósito serie 1

		FLUJO	MÁSICO			
DEPOSITO	Zn PE SO (gr)	Oxigeno (ml/min)	Argón (ml/min)	Presión (Torr)	Tiempo de depósito (min)	Temperaturas (zona 1, zona 2) °C
S001 , S002,S003 ZnO	1	200	200	50	15	(600,900)

* S001,S002,S003 corresponde a cada uno de los diferentes sustratos a utilizar correspondientemente (ZnO -Si(100), ZnO/(Au/SiO₂), ZnO /(SiO₂))

En el caso de la síntesis de nano estructuras de oxido de zinc que se impurifican mediante la incorporación de plata, la metodología a seguir fue distinta en cuanto a las temperaturas en cada zona del reactor y uso de 2 bombas mecánicas para alcanzar la presión necesaria. En base a esto es por lo que se plantea a continuación los pasos siguientes:

Para esta síntesis de ZnO con impurificación de plata se plantea el sustrato Au /SiO₂.

1.-Haciendo uso de la balanza pesar la cantidad de cinc y plata a utilizar para el depósito. Las cantidades se presentan en la siguiente tabla 4:

Tabla 4 Cantidades planteadas y reales de zinc y plata

Cantidades Planteadas					Cantidades Reales Obtenidas				
DEPOSITO	ZINC %ATOMICO	Zn PESO	PLATA %ATOMICO	Ag PESO	DEPOSITO	ZINC %ATOMICO	Zn PESO	PLATA %ATOMICO	Ag PESO
S003 ZnO/Ag	90.33	1.7	9.66	0.3	S003 ZnO/Ag	88.13	1.6856	11.86	0.3744
S004 ZnO/Ag	90.33	1.7	11.55	0.3	S004 ZnO/Ag	88.44	1.6925	11.55	0.3648
S005 ZnO		1.7			S005 ZnO		1.6647		

- 2.- Se hace lavado de tubos del reactor para eliminar cualquier contaminación
- 3.- Se coloca individualmente cinc y plata en sus correspondientes botes de alúmina dentro del reactor.
- 4.- Lavamos los sustratos a utilizar.

5.- Posicionamos cada uno de los botes con el contenido de zinc y plata, situándolos en la zona del reactor correspondiente.

6.- Los parámetros utilizados se muestran en la siguiente tabla 5:

Tabla 5 Parámetros de depósito serie 2

DEPOSITOS	OXIGENO (ml/min)	ARGON (ml/min)	Temperatura(zona 1,zona2)	Presión (Torrs)	Tiempo de deposito (min):	Ag evaporado (gr)	Zn evaporado (gr)
S003 ZnO/Ag	241	348.92	1200, 900	7.984	15	0.1007	1.6526
S004 ZnO/Ag	241	323.07	1200, 900	8.142	7 ½	0.3648	1.6925
S005 ZnO	241	323.07	1200, 900	7.48	15	-----	1.6626

* La columna 7 y 8 muestra la evaporación correspondiente de plata y zinc. Para estos depósitos, estos valores se determinan mediante el pesado previo al depósito y posterior a éste.

7.- Se procede a realizar la metodología descrita con anterioridad para cada uno de los depósitos realizados. La diferencia con la metodología descrita con anterioridad, es que la plata siempre se encuentra situada en la zona de evaporación desde el inicio del método de síntesis de PVD.

En el caso de las siguiente síntesis de ZnO con impurificación de plata se plantea el uso de sustratos Si(111)/Au, y la elaboración previa de una aleación de cinc con plata, antes someterla al método PVD. Se llevan a cabo los pasos de la metodología anteriormente descrita, pero ahora colocando la aleación de Zn-Ag en la zona 1.

Tabla 6 Parámetros de síntesis de ZnO con y sin impurificación.

ALEACION (Zn-Ag %)	DEPOSITO	Zn /Ag PESO (gr)	FLUJO Oxigeno (ml/min)	MÁSICO Argon (ml/min)	Presion (Torrs)	Tiempo de deposito (min)	Temperat uras (zona 1, zona 2) °C
95-5	ZnO Ag 1	$(4.5837+0.41)=$ 4.99	898	449	14.6	30	(900,700)
100-0	ZnO 3	1.5636	898	449	14.6	30	(700,600)
99-1	ZnO Ag 4	$(4.5232+0.086)=$ 4.60	898	479	14.6	15	(600,500)
99-1	ZnO Ag 5	2.2991	898	479	14.6	30	(600,500)

2.3 Caracterización

Las micro y nano estructuras de oxido de zinc obtenidas, se caracterizaron para determinar sus propiedades estructurales, ópticas. Además de determinar las características que presentan como morfología, cristalinidad, composición química. Las técnicas utilizadas para la caracterización de este material se presentan en la siguiente tabla 7.

Tabla 7 Técnicas empleadas para la determinación de las propiedades del material.

	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	
MORFOLOGÍA	ESTRUCTURA O COMPOSICIÓN	PROPIEDADES OPTICAS
Microscopía Electrónica de Barrido	Difracción de Rayos X	Cátodo Luminiscencia
	Espectroscopia de Dispersión de Rayos X	Termoluminiscencia

En el apartado denominado [Apendice B](#), Se encuentran los fundamentos teóricos de las técnicas utilizadas y parámetros para realizar la medición y obtención de las propiedades y características del oxido de zinc.

Capítulo III Resultados y Discusión

Los sustratos utilizados fueron silicio mono cristalino (100) y (111), sílice (SiO_2), previamente limpiados como se especifica en el capítulo 2.

En el caso de silicio mono cristalino, se le depositó oro mediante la técnica de erosión catódica y se sometió a un tratamiento térmico, con el fin de obtener partículas de oro que fungen como centros de nucleación del ZnO.[\[24\]](#)

3.1 Descripción de las muestras

Los depósitos realizados por PVD se dividieron en tres series: (1) ZnO sin impurificación, (2) ZnO con y sin impurificado de plata, cuyo contenido era situado individualmente para su evaporación en el reactor, (3) ZnO impurificado con plata, mediante la realización previa de una aleación entre Zn-Ag.

Serie 1(Contenido único de ZnO sin impurificación)

La primera serie de depósito de óxido de zinc consiste en la utilización de diferentes sustratos, Silicio (100), SiO_2 , Au/ SiO_2 . Las variables contempladas para este depósito como Temperatura se elige de 600°C en la zona 1 correspondiente a la zona de evaporación del precursor Zinc, 900°C en la zona 2 donde se encuentra el sustrato donde condensa los vapores para su depósito. En relación a los flujos de los gases utilizados (Oxígeno y Argón a 200 ml/min cada uno), con un manejo de presión de 50 Torr y un tiempo de 15 minutos. Se eligen estas condiciones para los tres sustratos para evaluar si la morfología se ve modificada acorde a los distintos sustratos.

Serie 2 (Contenido de Zn O con y sin impurificación de plata, cuyo contenido era situado individualmente para su evaporación en el reactor)

La segunda serie consiste en 3 síntesis diferentes:

1)S005.-Síntesis de óxido de zinc que consiste en la utilización de un sustrato SiO₂/Au. Las variables contempladas para este depósito como Temperatura se elige de 1200°C en la zona 1, correspondiente a la zona de evaporación del precursor Zinc, 900°C en la zona 2 donde se encuentra el sustrato, es decir donde condensa los vapores para su depósito. En relación a los flujos máxicos de los gases utilizados (Oxígeno 241 ml/min y Argón a 323.07 ml/min cada uno), con un manejo de presión de 7.48 Torr y un tiempo de 15 minutos. Se eligen estas condiciones para evaluar si la morfología se ve modificada.

2)S004.-Síntesis de óxido de zinc con impurificación de plata que consiste en la utilización de un sustrato SiO₂/Au. Las variables contempladas para este depósito como Temperatura se elige de 1200°C en la zona 1, correspondiente a la zona de evaporación del precursor Zinc, 900°C en la zona 2 donde se encuentra el sustrato, es decir donde condensa los vapores para su depósito. En relación a los flujos máxicos de los gases utilizados (Oxígeno 241 ml/min y Argón a 323.07 ml/min cada uno), con un manejo de presión de 8.142 Torr y un tiempo de 7.30 minutos. Se eligen estas condiciones para evaluar si la morfología se ve modificada.

3)S003.-Síntesis de óxido de zinc con impurificación de plata que consiste en la utilización de un sustrato SiO₂/Au. Las variables contempladas para este depósito como Temperatura se elige de 1200°C en la zona 1, correspondiente a la zona de evaporación del precursor Zinc, 900°C en la zona 2 donde se encuentra el sustrato, es decir donde

condensa los vapores para su depósito. En relación a los flujos máxicos de los gases utilizados (Oxígeno 241 ml/min y Argón a 348.92.07 ml/min cada uno), con un manejo de presión de 7.984 Torrs y un tiempo de 15 minutos. Se eligen estas condiciones para evaluar si la morfología se ve modificada.

Serie 3(Contenido de Zn O con y sin impurificación de plata, aleación Zn:Ag la cual se sitúa en una zona del reactor)

La tercera serie de depósito de óxido de zinc contempla el ZnO con y sin impurificación de plata, para ello se hace uso del sustrato Au/ Si(111) y aleación de Zn:Ag. Se efectúan 3 síntesis:

1) Para el depósito ZnO se contemplan las siguientes variables: Temperatura de 700°C en la zona 1, correspondiente a la zona de evaporación del precursor zinc, 600°C en la zona 2 donde se encuentra el sustrato y se condensan los vapores para su depósito. En relación a los flujos de los gases utilizados (oxígeno 898 ml/min y argón a 449 ml/min cada uno), con un manejo de presión de 14.6 Torrs y un tiempo de 30 minutos.

2) Para el depósito ZnO: Ag 1 con (95-5% de Aleación correspondiente, cuyo peso es 4.99 gr) se contemplan las siguientes variables: Temperatura de 900°C en la zona 1, correspondiente a la zona de evaporación del precursor Zinc, 700°C en la zona 2 donde se encuentra el sustrato y se condensan los vapores para su depósito. En relación a los flujos máxicos de los gases utilizados (oxígeno 898 ml/min y argón a 449 ml/min cada uno), con un manejo de presión de 14.6 Torrs y un tiempo de 30 minutos.

3) Para el depósito ZnO: Ag 4 con (99-1% de Aleación correspondiente, cuyo peso es 4.60 gr) se contemplan las siguientes variables: Temperatura de 600°C en la zona

1 correspondiente a la zona de evaporación del precursor Zinc, 500°C en la zona 2 donde se encuentra el sustrato y se condensan los vapores para su depósito. En relación a los flujos máxicos de los gases utilizados (oxígeno 898 ml/min y argón a 479 ml/min cada uno), con un manejo de presión de 14.6 Torrs y un tiempo de 15 minutos.

4) Para el depósito ZnO: Ag4 con (99-1% de Aleación correspondiente, cuyo peso es 2.29 gr) se contemplan las siguientes variables: Temperatura de 600°C en la zona 1 correspondiente a la zona de evaporación del precursor Zinc, 500°C en la zona 2 donde se encuentra el sustrato y se condensan los vapores para su depósito. En relación a los flujos máxicos de los gases utilizados (oxígeno 898 ml/min y argón a 479 ml/min cada uno), con un manejo de presión de 14.6 Torrs y un tiempo de 30 minutos.

3.2 Caracterización de las nano estructuras de ZnO

Caracterización de estructura, morfología, composición, luminiscencia: DRX, MEB, EDS, CL y TL. A fin de caracterizar los depósitos se analizan las nanoestructuras e iniciaremos con la serie 1.

3.2.1 Serie 1: ZnO con diferentes sustratos.

Esta primera serie se estudia por difracción de rayos X, nos presentan los difractogramas correspondientes para cada una de las síntesis en la figura 3. Es apreciable el carácter cristalino en todas las muestras, siendo notorios los planos característicos de una estructura hexagonal wurtzita. No existe presencia de otras fases cristalinas ni

impurezas, por lo que podemos atribuirle una cristalinidad esperada del ZnO en su estructura hexagonal.

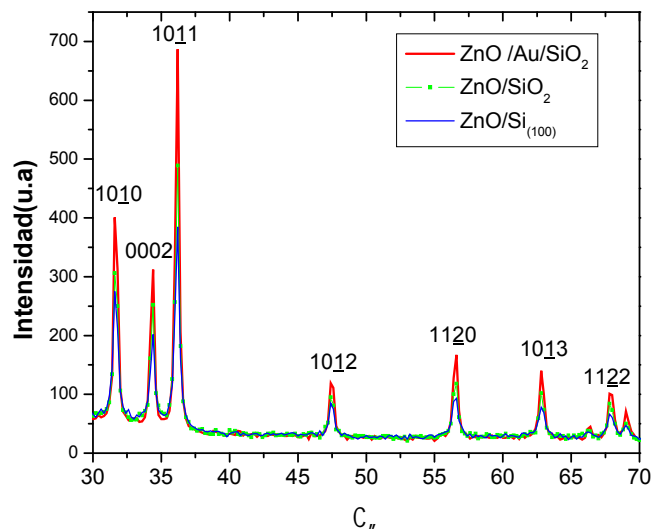


Figura1- 3 Difractogramas para la primera serie de depósito con diferente tipo de sustrato, e iguales condiciones de síntesis.

El plano con más intensidad de todas las muestras es el (101) ubicado en 36.20° , seguido del (100) correspondiente a 31.76° y posteriormente el (002) con 34.40° , viéndose en ese orden de intensidad de los picos presentados en el difractograma para las muestras (ZnO/Au/SiO₂, ZnO/SiO₂, ZnO/Si) respectivas.

3.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido

La morfología superficial de las muestras se tiene mediante el estudio por Microscopia electrónica de barrido (MEB), nos permiten identificar la diversidad de morfologías obtenidas de las nano estructuras de ZnO. En la siguiente figura, se muestran las micrográficas de cada una de las muestras de la serie 1 con distintos sustratos. Podemos visualizar que tienen diferentes formas, es decir en el caso del sustrato ZnO-Si

se obtuvieron mayormente láminas, alambres y varillas micro y nano estructuradas. Además en el segundo sustrato $\text{ZnO}/\text{Au}/\text{SiO}_2$ se aprecian casi en su totalidad varillas, aunado a esto en el ultimo deposito ZnO/SiO_2 tenemos la presencia de alambres y laminas micro y nano estructuradas. En la figura 4 se muestran las micrografías para los distintos depósitos de la serie

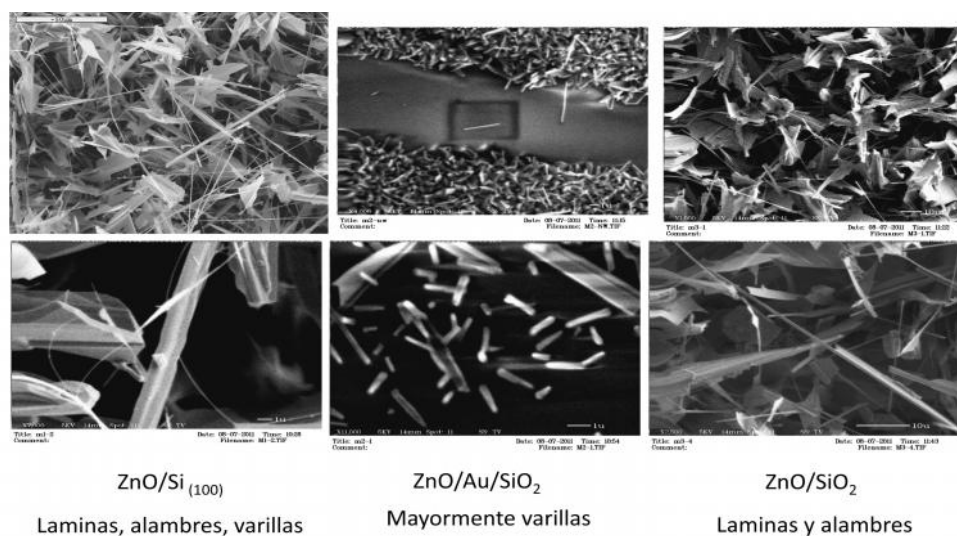


Figura1- 4 Micrografías de ZnO en distintos sustratos, bajo parámetros de síntesis del material iguales.

3.2.3 Espectroscopia de dispersión de rayos X

En la presente sección se muestran los resultados de las mediciones de espectroscopia de dispersión de rayos X, en referencia a la serie 1 ZnO en diferentes sustratos.

Las muestras de la serie 1 fueron analizadas por espectroscopia de dispersión de rayos X(EDS), para estudiar la información de la composición del material micro y nano estructurado que se sintetizó. Éstos nos indican que efectivamente tenemos la presencia

de cinc y oxígeno esperado en cada uno de los depósitos además de la presencia del sustrato de silicio. Los análisis de EDS para las distintas regiones se muestran en la siguiente figura 5.

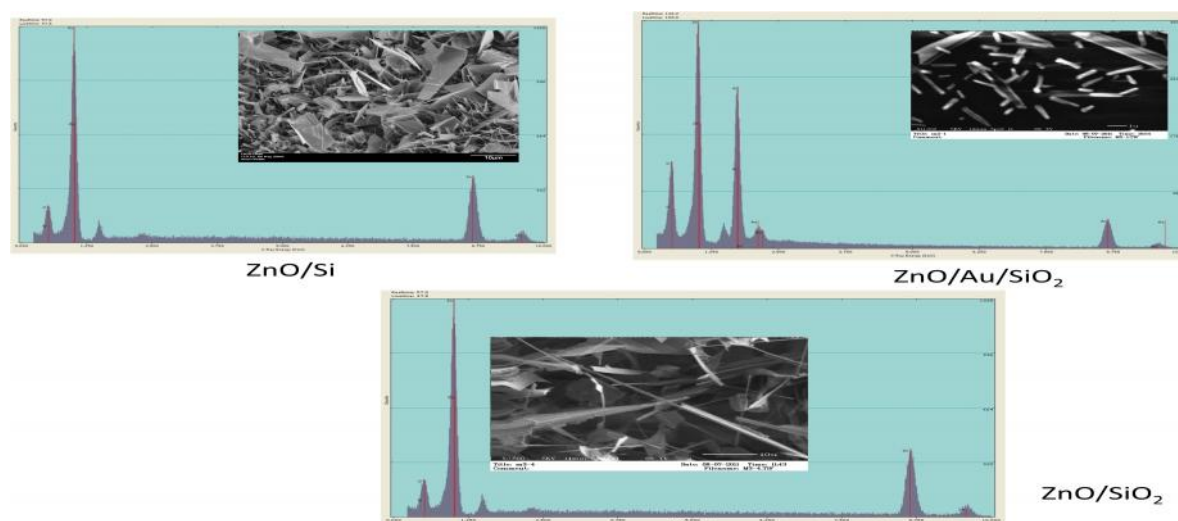


Figura1- 5 EDS de los diferentes sustratos de nanoestructuras de ZnO y su composición.

Se observa en el caso de ZnO con sustrato de silicio, se tienen los picos característicos de zinc y oxígeno deseados, en este se detecta la presencia del sustrato, en este caso silicio. En el siguiente depósito de ZnO con sustrato de SiO₂ con Au, se aprecia el pico característico de zinc y oxígeno, aunque también contamos con el del sustrato y el oro, esto queda reflejado debido a que las micro y nano estructuras posiblemente por ser varillas, no ocupan toda la sección del sustrato. Por último, en el caso del ZnO con sustrato SiO₂, los picos característicos de zinc y oxígeno son notorios, y se presenta el pico del sustrato en este caso también.

3.2.4 Termoluminiscencia

El estudio realizado de la termoluminiscencia nos representa las medidas ópticas en los picos probablemente compuestos, cuya intensidad vemos relacionada con la profundidad de trampa del material sintetizado. Los resultados de TL para estos depósitos se muestran a continuación en la figura 6.

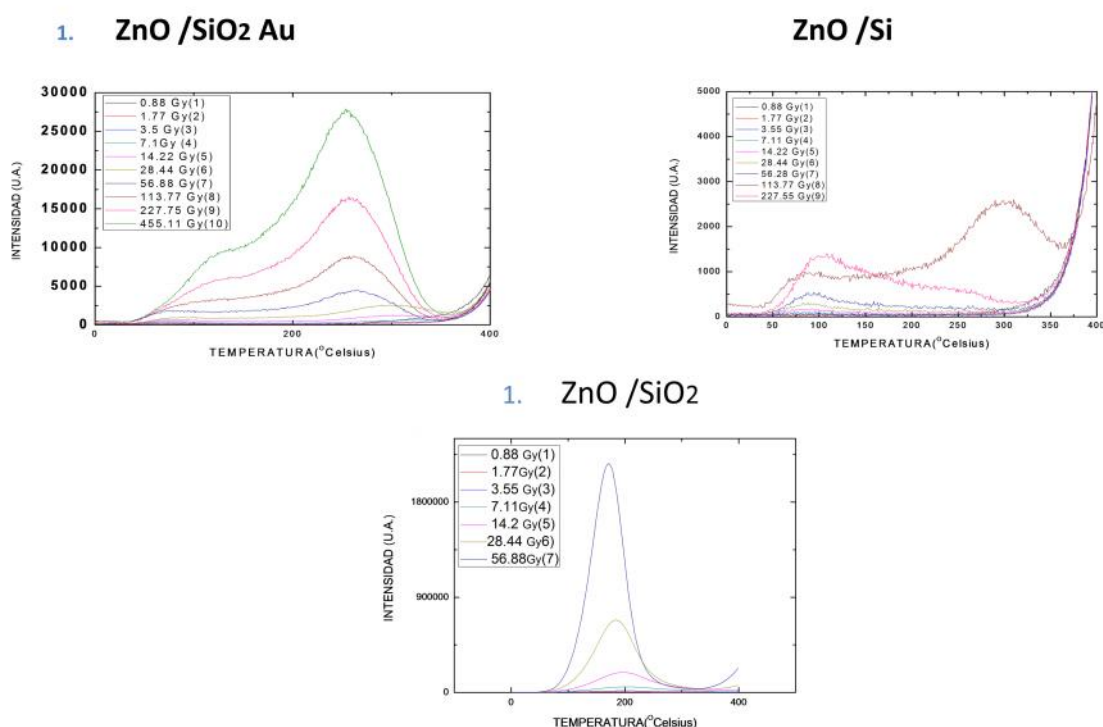


Figura1- 6 Curvas de TL para cada síntesis de ZnO en distintos sustratos.

Para el depósito de ZnO/SiO₂/Au, se obtuvieron diversas curvas de emisión en el estudio de TL, en las cuales encontramos 2 picos posiblemente compuestos, esto se denota por el levantamiento que se observa en la grafica, el primero pico está situado a 128°C, con una intensidad de 9488.76, correspondiente a la dosis más alta de radiación 455.11 Gy a la que se sometió el material, aunado a esta curva tenemos el pico más significativo el cual se encuentra a 253°C, con una intensidad de 28044.94, en la dosis

más alta. Es por ello, que podemos decir que tiene una energía de máxima emisión de la curva de TL que se relaciona con la profundidad de trampa del material. Además tenemos diferentes curvas, todas ellas asociadas a las distintas dosis de radiación sometidas, las cuales tienen sus máximos significativos del primer pico compuesto entre (100-150°C) y el segundo pico entre (250-270 °C), en sus profundidades de trampa.

En sustrato ZnO/Si, se visualizan picos que son posiblemente compuestos como se aprecia en el primer levantamiento de la gráfica, siendo el primero a una temperatura de 98.03°C, con una intensidad de 1341.2, a la dosis más alta que se sometió el material que fue de 277Gy. En la curva siguiente con dosis menor de 113.77Gys, se nota un levantamiento inicial de un pico probablemente compuesto, cuya temperatura fue de 83.4 °C y una intensidad de 973.31, además del pico más distintivo a 298.28°C con una intensidad de 2577.2, en donde vemos como son las profundidades de trampa de este material. Es por ello que podemos representar un rango en el cual se presentan los picos que es entre 80-100°C, para los primeros levantamientos de dichos picos compuestos, esto en referencia para cada dosis y profundidad de trampa.

El estudio de TL para el sustrato ZnO/SiO₂, nos indica la presencia de picos menos compuestos, pero se presentan a menores dosis de radiación. En cuanto a la curva más significativa, se presenta a 170°C con una intensidad de 2.1×10^6 en la dosis de 58.8Gy, la segunda curva la encontramos a una temperatura de 182.3°C con una intensidad de 687640.4 a 28.44 Gy, puede que las profundidades de trampa sean mayores cabe la posibilidad de que sean atribuidas a una interferencia del sustrato dichas emisiones.

3.2.5 Cátodo luminiscencia.

Con fin de llevar a cabo el análisis de las propiedades ópticas de las nano estructuras sintetizadas, se realizó el estudio de Cátodo luminiscencia. El espectro de cátodo luminiscencia de las micro y nano estructuras de ZnO depositadas en distintos sustratos se muestra en la siguiente figura 1-7.

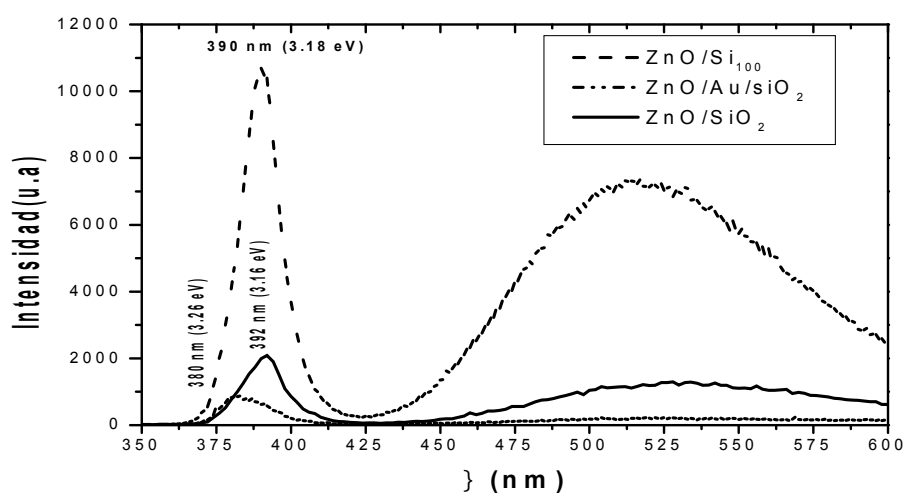


Figura1- 7 Espectro de CL de muestras de ZnO con distintos sustratos, con emisiones en un rango 380-392 nm y en 500-580 nm aproximadamente.

Para la síntesis de ZnO sobre Si, se encontró un grafica con un pico en 390 nm de longitud de onda(), equivalente a 3.18 e. V, con una intensidad de 10710.63 y otro pico en 518 nm de longitud de onda y una intensidad de 7330.3.

El pico encontrado a 390 nm está asociado a una fuerte emisión en el ultravioleta(U.V), atribuido a la recombinación de excitones, mientras que el pico a 526 nm representa una emisión fuerte en la región del espectro visible(verde), esta debida a

la recombinación entre huecos atrapados en los defectos de superficie y los electrones atrapados en las vacancias de oxígeno.

En el caso de las micro y nano estructuras de ZnO sobre SiO₂, apreciamos en la grafica un pico en 392 nm () equivalente a 3.16 e.V, con una intensidad de 2063.67 y otro pico en 518 nm () y una intensidad de 1313.24.

El pico situado en 392 nm tiene relación a la emisión UV, no es tan intenso ya se aprecia una intensidad menor para este pico, cabe resaltar que para el pico en 526.86 nm se ve mayormente disminuido, la emisión en la región visible (verde).

En relación a ZnO sintetizado sobre SiO₂/Au, en la grafica se representa un pico en 380 nm () equivalente a 3.26 e.V con una intensidad de 866.40. En este caso vemos que el pico está relacionado con la emisión en U.V, siendo este de menor intensidad y se ve atenuada la emisión en el espectro visible (verde). Las imágenes de emisión de cátodo luminiscencia se muestran en la siguiente figura 8.

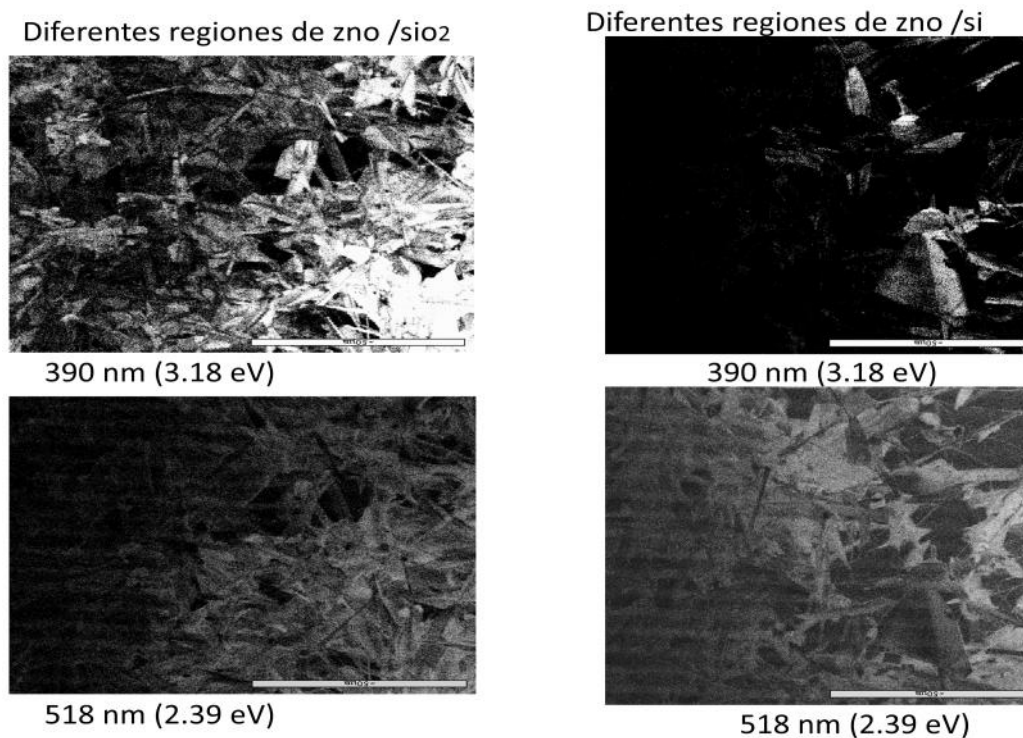


Figura1- 8 Imágenes de CL de distintas regiones del depósito de ZnO/SiO₂

En el lado izquierdo se muestran las imágenes de distintas regiones del depósito de ZnO en sustrato SiO₂, las cuales muestran las emisiones atribuidas a los picos significativos de las curvas obtenidas. La emisión de 390 nm equivalente a (3.18eV). y la otra en 518 nm equivalente a (2.39 eV). En cambio en la parte derecha se muestra las imágenes de distintas regiones del depósito de ZnO en sustrato de Si, las cuales se correlacionan con los picos más significativos del espectro de CL. Una de ellas en 390 nm equivalente a (3.18e.V) y otra emisión en 518 nm (2.39 e.V).[24-26]

3.3 Serie 2: Caracterización de las nanoestructuras de ZnO con y sin impurificación de plata (Ag)

3.3.1 Caracterización de estructura, morfología, composición, luminiscencia: DRX, MEB, EDS.

A fin de caracterizar los depósitos se analizan las nano estructuras a continuación presentaremos los resultados de la serie 2.

Serie 2: La cual consiste en tres distintas síntesis con el mismo sustrato, variando parámetros de depósito. Esta segunda serie se estudia por difracción de rayos X, nos presentan los difractogramas correspondientes para cada una de las síntesis en las figura 9, figura 10. Es apreciable el carácter cristalino en todas las muestras, siendo notorios los planos característicos de una estructura hexagonal wurtzita. No existe presencia de otras fases cristalinas ni impurezas distintas a la planteada, por lo que podemos atribuirle una cristalinidad esperada del ZnO en su estructura hexagonal.

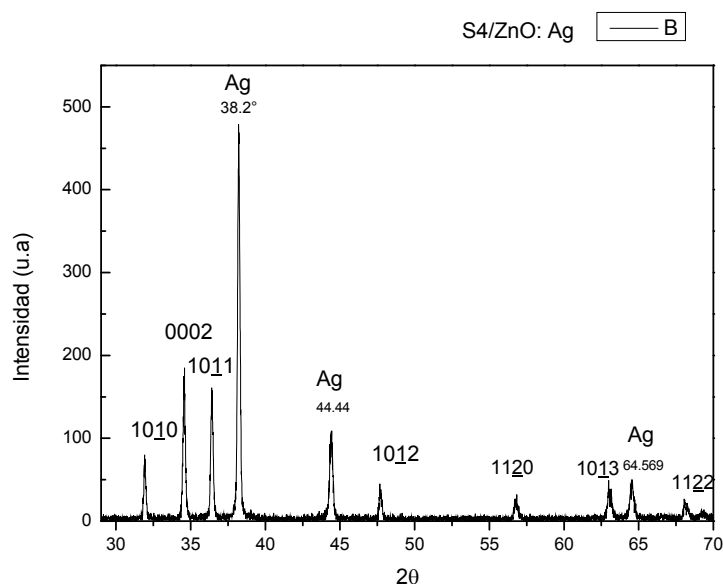


Figura1- 9 Difractograma de la síntesis de ZnO: Ag se muestran los planos característicos de una estructura hexagonal y los picos de la impurificación de plata.

El plano con mayor intensidad para esta muestra es el (002) ubicado en 34.5° , seguido del (101) correspondiente a 36.4° y posteriormente el (100) con 31.9° , viéndose en ese orden de intensidad de los picos presentados en el difractograma para las muestra. Se aprecia una intensidad mayor en el pico correspondiente a la impurificación de plata, situada en 38.2° , lo cual nos representa que hubo un mayor crecimiento preferencial en un plano específico para la plata.

En el caso de la segunda síntesis se planteo ZnO únicamente, pero en este caso hubo impurificación no intencional con plata. La grafica obtenida se muestra en la figura 10.

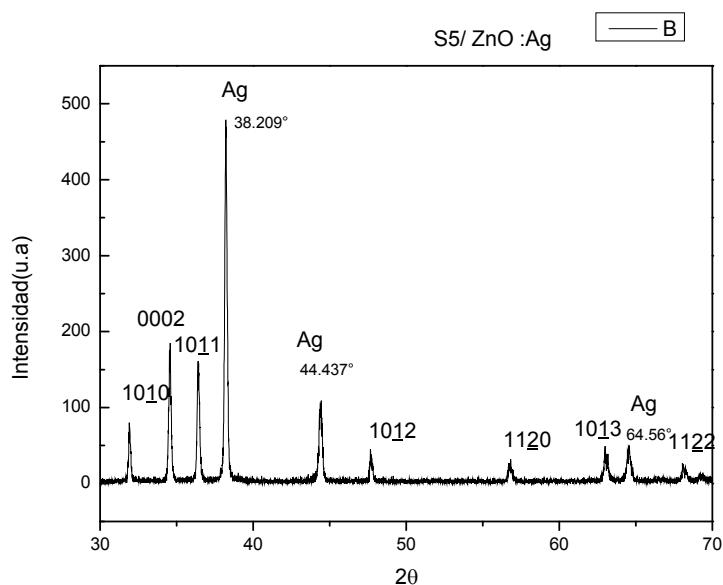


Figura1- 10 Difractogramas de ZnO en sustrato SiO₂/Au, mostrando los planos de la estructura hexagonal.

El plano con mayor intensidad para esta muestra es el (002) ubicado en 34.57° , seguido del (101) correspondiente a 36.40° y posteriormente el (100) con 31.91° , viéndose en ese orden de intensidad de los picos presentados en el difractograma para las muestra. Se aprecia una intensidad mayor en el pico correspondiente a la impurificación

de plata, situada en 38.208° , lo cual nos representa que hubo un mayor crecimiento preferencial en un plano específico para la plata.

3.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido

La morfología superficial de las muestras obtenidas de las distintas síntesis se estudia mediante Microscopia electrónica de barrido (MEB), la cual nos permiten identificar la diversidad de morfologías de las nano estructuras de ZnO. En la siguiente figura, se muestran las micrografías de cada una de las muestras de la serie 2. Podemos visualizar en la figura 11 que tienen diferentes formas, es decir para cada caso de las síntesis, para el depósito denominado S3 de ZnO/SiO₂/Au, se obtuvieron mayormente varillas micro y nano estructuradas. Además en la segunda síntesis S4 de ZnO/Au/SiO₂ se aprecian casi en su totalidad varillas, por último el depósito S5 ZnO:Ag /SiO₂/Au tenemos la presencia de varillas de ZnO de 100 nm.

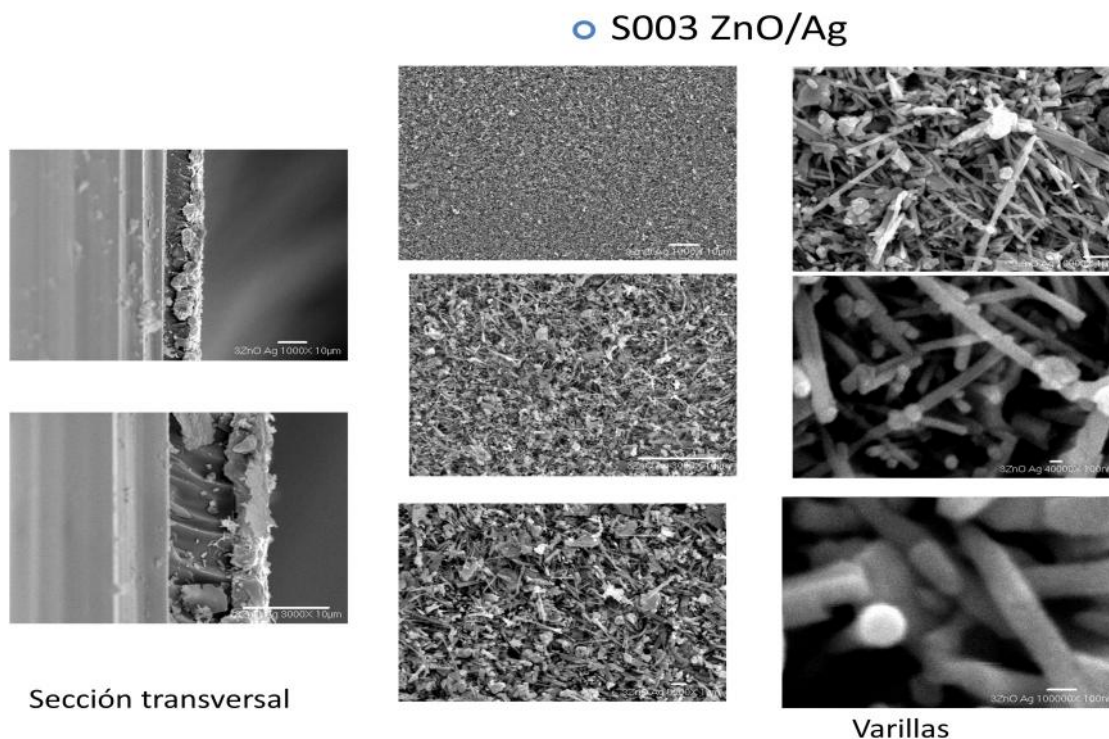


Figura1- 11 Micrografías de la muestra S3.- ZnO:Ag/SiO₂/Au.

Micrografías de la muestra S3.- ZnO:Ag /SiO₂/Au, del lado izquierdo se observa la sección transversal del sustrato con el depósito, y del lado derecho la morfología mayormente varillas de ZnO 100-150 nm de ancho.

En las micrografías de la síntesis S3.- ZnO:Ag /SiO₂/Au, se aprecia la sección transversal del sustrato y el depósito, el espesor aproximado de éste es de 1-2 μm, mientras que para las micro y nano estructuras obtenidas reflejan valores de 100 nm de ancho y largo 500nm -1 μm. La presencia de la plata está reflejada en el depósito como agregados más oscuros. La figura 12 se observan las micrografías electrónicas de la síntesis de ZnO :Ag, denominada S004.

○ S004 ZnO/Ag

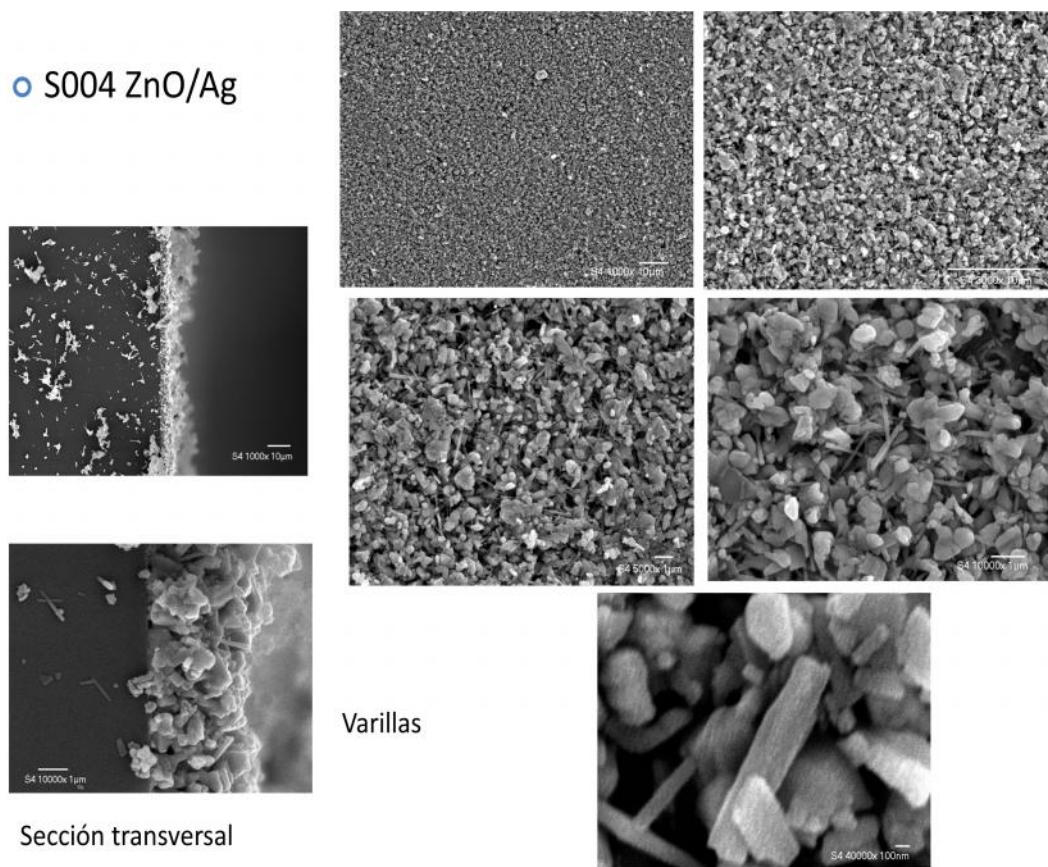


Figura1- 12 Micrografías de la muestra S4.- ZnO:Ag/SiO₂/Au

Micrografías de la muestra S4.- ZnO:Ag /SiO₂/Au, del lado izquierdo se observa la sección transversal del sustrato con el depósito, y del lado derecho la morfología en este caso varillas de ZnO 100-150 nm de ancho.

En las micrografías de la síntesis S4.- ZnO:Ag /SiO₂/Au, se aprecia la sección transversal del sustrato y el depósito, el espesor aproximado de éste es de 2 μ m, mientras que para las micro y nano estructuras obtenidas reflejan valores de 100 nm de ancho y largo 500nm. La presencia de la plata está reflejada en el depósito como agregados más oscuros. En la siguiente figura 13 se ilustra la morfología de las micro y nano estructuras para el depósito S5 de ZnO con Ag.

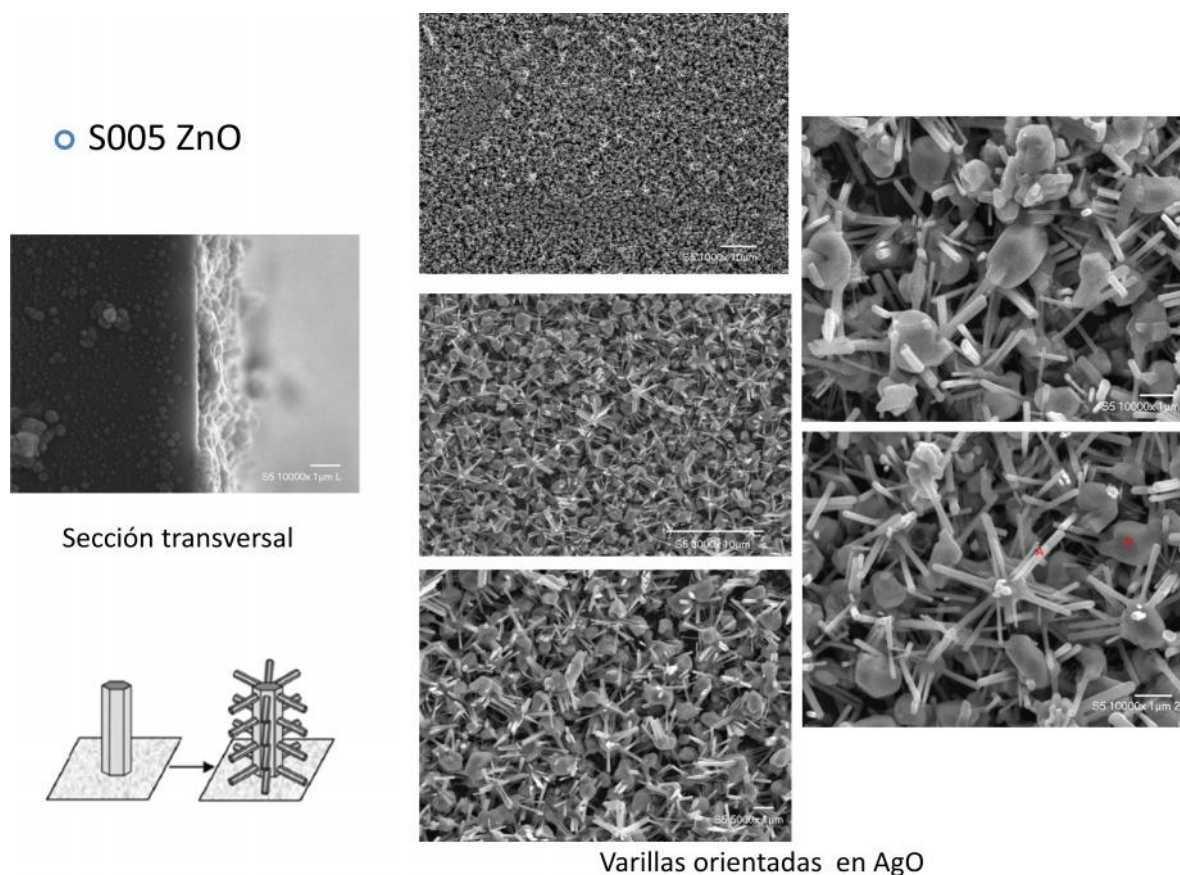


Figura1- 13 Micrografías de la muestra S5.- ZnO:Ag/SiO₂/Au

Micrografías de la muestra S5.- ZnO:Ag /SiO₂/Au, del lado izquierdo se observa la sección transversal del sustrato con el depósito, y del lado derecho la morfología en este caso varillas de ZnO 100nm de ancho.

En las micrografías de la síntesis S5.- ZnO:Ag /SiO₂/Au, se aprecia la sección transversal del sustrato y el depósito, el espesor aproximado de éste es de 100-150 nm, mientras que para las micro y nano estructuras obtenidas reflejan valores de 100 nm de ancho y largo 1-2 μm . La presencia de la plata está reflejada en el depósito como hexágonos, en los cuales se da el crecimiento en cada una de las caras, como se ilustra esquemáticamente en el dibujo de la figura 13, incluso en la cara superior se ve este tipo

de crecimiento en gran parte del depósito, y se alcanza a visualizar que pueden tener un arreglo casi ordenado en dicha columna en forma de cepillo.

En la figura 14 se muestran imágenes tomadas con TEM, en donde se aprecian las varillas nano estructuradas, las dimensiones aproximadas de algunas varillas.

IMÁGENES DE ALTA RESOLUCION S005

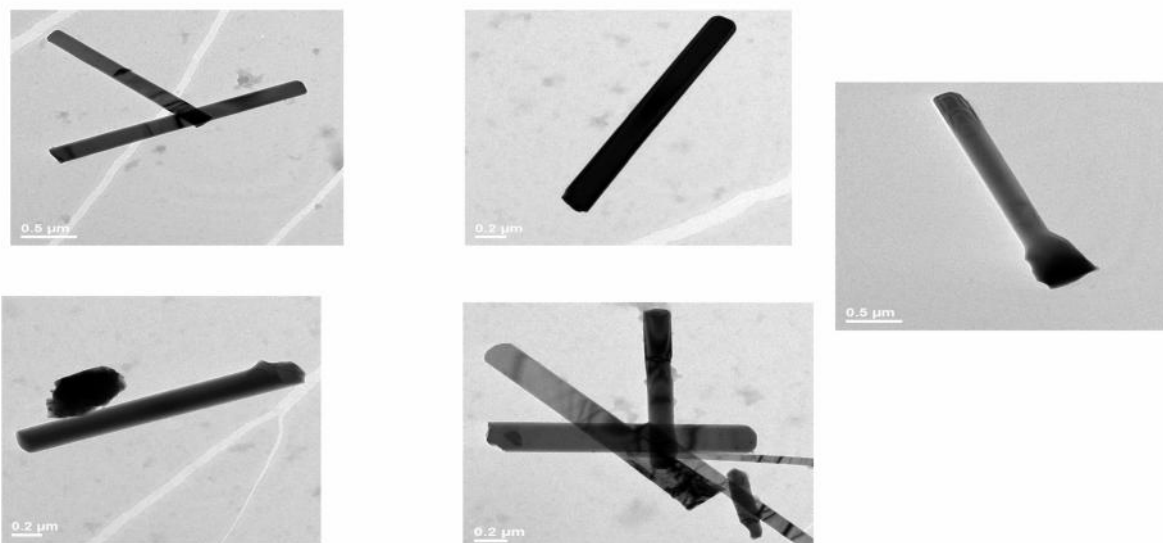


Figura1- 14 Micrografías de la muestra S5.- ZnO:Ag/SiO₂/Au a mayor amplificación.

3.3.3 Espectroscopia de dispersión de rayos X

En la presente sección se muestran los resultados de las mediciones de espectroscopia de dispersión de rayos X, en referencia a la serie 2, síntesis de ZnO para un solo tipo de sustrato SiO₂/Au.

Las muestras de la serie 2 fueron analizadas por espectroscopia de dispersión de rayos X(EDS), para estudiar la información de la composición del material nano estructurado que se sintetizó. Éstos nos indican que efectivamente tenemos la presencia de cinc y oxígeno esperado en cada uno de los depósitos, además la presencia de cobre en la composición ésta atribuida al recubrimiento metálico que fue aplicado a la muestra, por medio de erosión catódica, esto con el fin de mejorar las imágenes captadas por el equipo, y evitar que se cargue eléctricamente la superficie. Se localiza la impurificación de éstas nano estructuras de ZnO en el estudio de EDS, siendo esta la plata.

En el primer análisis de EDS para deposito S3 de ZnO:Ag sobre el Au/ SiO₂, se obtuvieron las siguientes graficas para las secciones puntualizadas, esto se muestra en la siguiente figura 15:

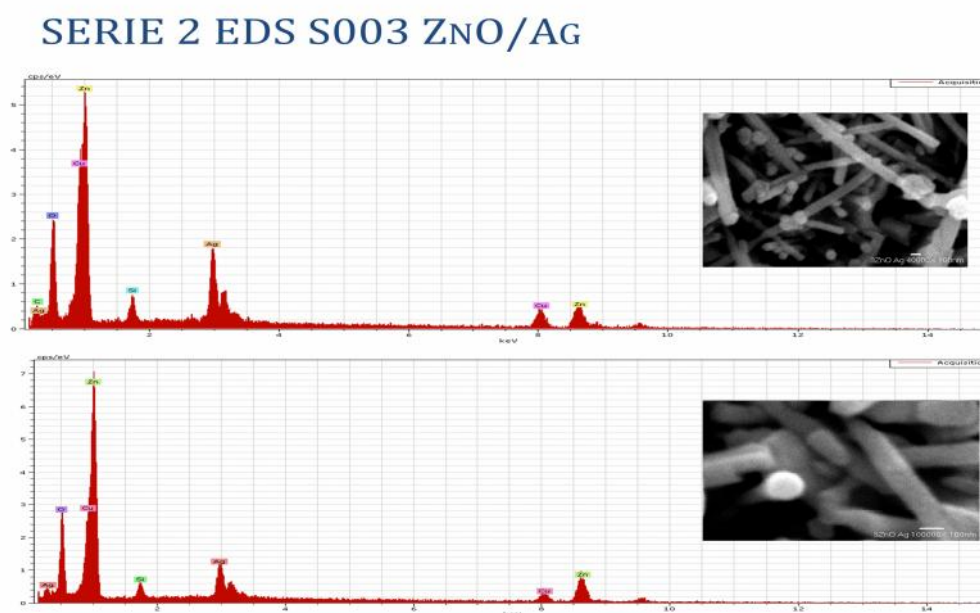


Figura1- 15 EDS de los diferentes sustratos de nanoestructuras de ZnO: Ag sobre el Au/SiO₂ y su composición.

Se observa en el caso de la síntesis S3 de ZnO:Ag sobre el Au/ SiO₂ se tienen los picos característicos de zinc y oxígeno deseados, en este también se detecta la presencia del sustrato, así como el material con el cual se metalizo la muestra para obtener mejores imágenes, es decir la presencia del cobre se atribuye a esto. Las imágenes que encontramos para cada una de las graficas correspondientes, son las áreas donde se le realizó EDS.

En el siguiente análisis de EDS para deposito S4 de ZnO:Ag sobre el Au/ SiO₂, se obtuvieron las siguientes graficas para las secciones puntualizadas, esto se muestra en la siguiente figura 16:

EDS S004 ZNO /AG

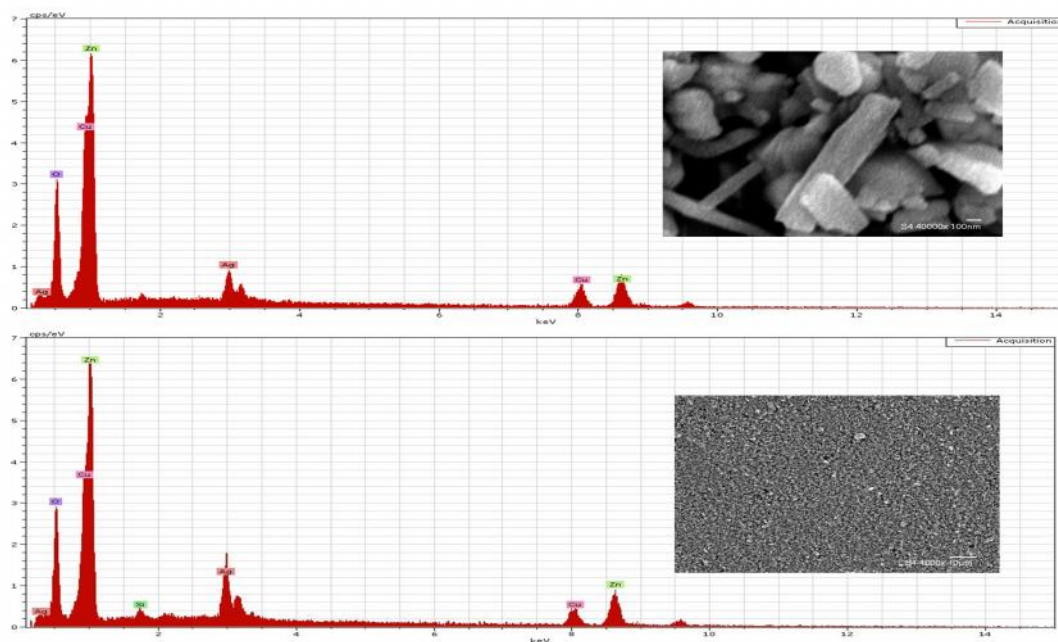


Figura1- 16 EDS de los diferentes sustratos de nanoestructuras de ZnO: Ag sobre Au/SiO₂ y su composición.

Se observa en el caso de la síntesis S4 de ZnO:Ag sobre el SiO₂/Au se tienen los picos característicos de zinc y oxígeno deseados, en este también se detecta la presencia del sustrato es decir Silicio, así como el material con el cual se impurificó es decir la plata. Además del material presente con el cual se metalizó la muestra para obtener mejores imágenes, es decir la presencia del cobre se atribuye a esto. Las imágenes que encontramos para cada una de las gráficas correspondientes, son las áreas donde se le realizó EDS.

En el último análisis de EDS para depósito S5 de ZnO:Ag sobre el Au /SiO₂, se obtuvieron las siguientes gráficas para las secciones puntualizadas, esto se muestra en la siguiente figura 17:

EDS S005 ZnO

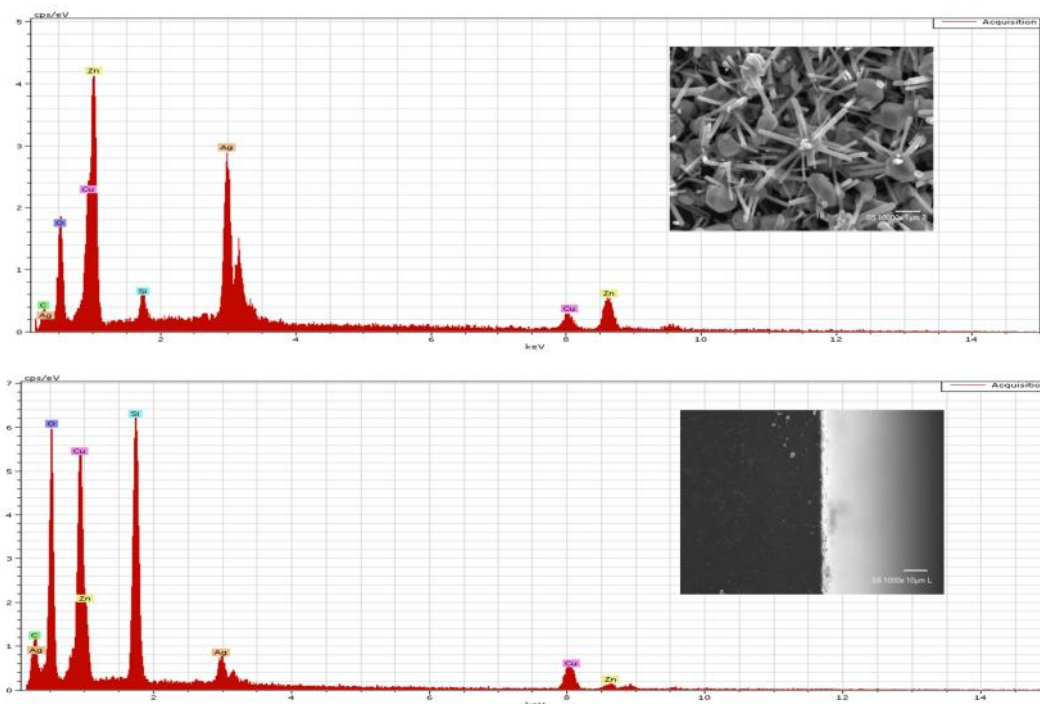


Figura1- 17 EDS de los diferentes sustratos de nano estructuras de ZnO con impurificación no intencional de Ag sobre el SiO₂/Au y su composición

Se observa en el caso de la síntesis S5 de ZnO: Ag sobre el SiO₂/Au se tienen los picos característicos de cinc y oxígeno deseados, en este también se detecta la presencia del sustrato, es decir Silicio, así como el material con el cual se metalizo la muestra para obtener mejores imágenes, es decir la presencia del cobre . Además de la impurificación no planteada de plata se ve presente en el estudio de EDS. Las imágenes que encontramos para cada una de las graficas correspondientes, son las áreas donde se le realizo EDS.

3.4 Serie 3: Caracterización de las nanoestructuras de ZnO con y sin impurificación de plata (Ag)

3.4.1 Caracterización de estructura, morfología, composición, luminiscencia: DRX, MEB, EDS y TL.

A fin de caracterizar los depósitos se analizan las micro y nanoestructuras, a continuación la serie3.

Serie 3: La cual consiste en cuatro distintas síntesis con el mismo sustrato, variando parámetros de depósito. Esta serie se estudia por difracción de rayos X, que nos presenta los difractogramas correspondientes para cada una de las síntesis en las figura 19, figura 20, figura 21 y figura 22. Es apreciable el carácter cristalino en todas las muestras, siendo notorios los planos característicos de una estructura hexagonal tipo wurzita. No existe presencia de otras fases cristalinas ni impurezas distintas a la planteada, por lo que podemos atribuirle una cristalinidad esperada del ZnO. La muestra 1 de ZnO Ag se presentan sus difractogramas a continuación.

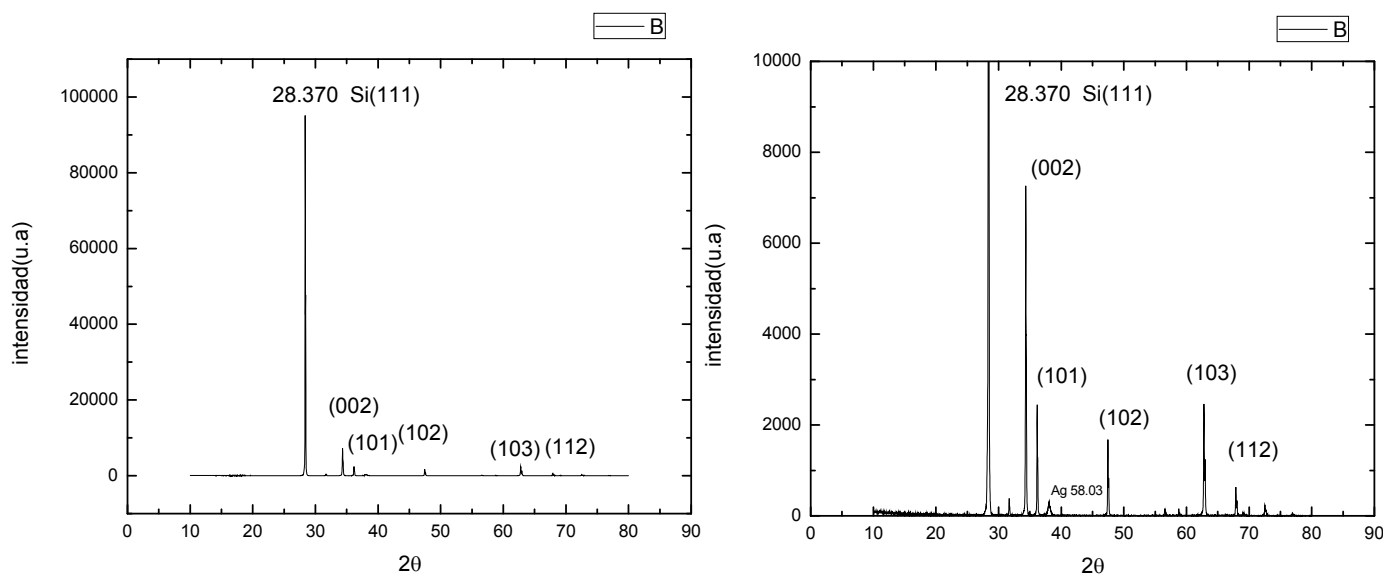


Figura1- 18 Difractogramas de la síntesis de ZnO :Ag 1, donde se muestran los planos característicos de una estructura hexagonal y los picos correspondientes a la impurificación de plata.

El plano preferencial para esta muestra es el (002) ubicado en 34.5° con la mayor intensidad, seguido del (103) correspondiente a 62.8° y posteriormente el (101) con 36.02° , viéndose en ese orden de intensidad de los picos presentados en el difractograma para las muestra. Se aprecia una intensidad mayor en el pico correspondiente al sustrato, en este caso silicio (111) situada en 28.37° , lo cual nos representa que hubo coalescencia del sustrato con el depósito.

En el caso de la segunda síntesis se depositó ZnO únicamente. El difractograma obtenido se muestra a continuación.

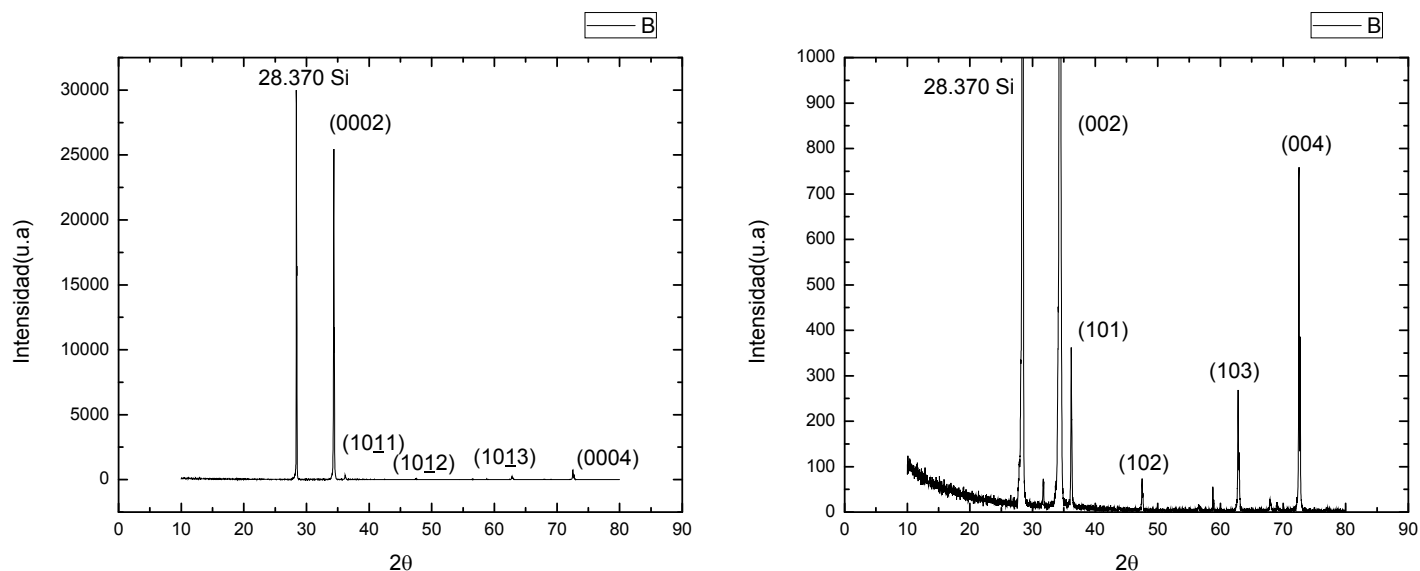


Figura1- 19 Difractogramas de la síntesis de ZnO, donde se muestran los planos característicos de una estructura hexagonal y picos correspondientes a la impurificación de plata.

El plano preferencial para esta muestra es el (002) ubicado en 34.37° con la mayor intensidad, seguido del (004) correspondiente a 72.52° y posteriormente el (101) con 36.19° , viéndose en ese orden de intensidad de los picos presentados en el difractograma para las muestra. Se aprecia una intensidad mayor en el pico

correspondiente al sustrato, en este caso silicio (111) situada en 28.37° , lo cual nos representa que hubo coalescencia del sustrato con el depósito.

El análisis de DRX para la tercera síntesis de ZnO con impurificación de Plata, se muestra a continuación con su difractograma.

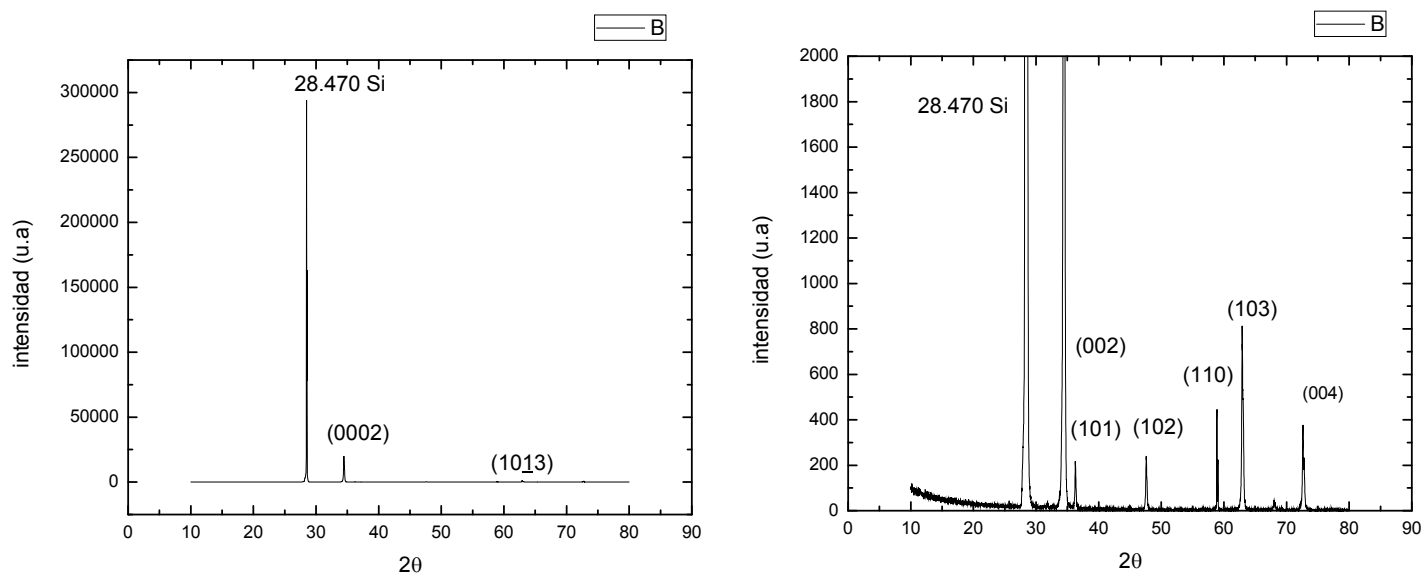


Figura1- 20 Difractogramas de la síntesis de ZnO:Ag, donde se muestran los planos característicos de una estructura hexagonal y picos correspondientes a la impurificación de plata.

El plano preferencial para esta muestra es el (002) ubicado en 34.43° con la mayor intensidad, seguido del (103) correspondiente a 62.9° y posteriormente el (110) con 56.85° , viéndose en ese orden de intensidad de los picos presentados en el difractograma para las muestra. Se aprecia una intensidad mayor en el pico correspondiente al sustrato, en este caso silicio (111) situada en 28.47° , lo cual nos representa que hubo coalescencia del sustrato con el depósito.

El análisis de DRX para la cuarta y última síntesis de ZnO con impurificación de

Plata, se muestra a continuación con su difractograma.

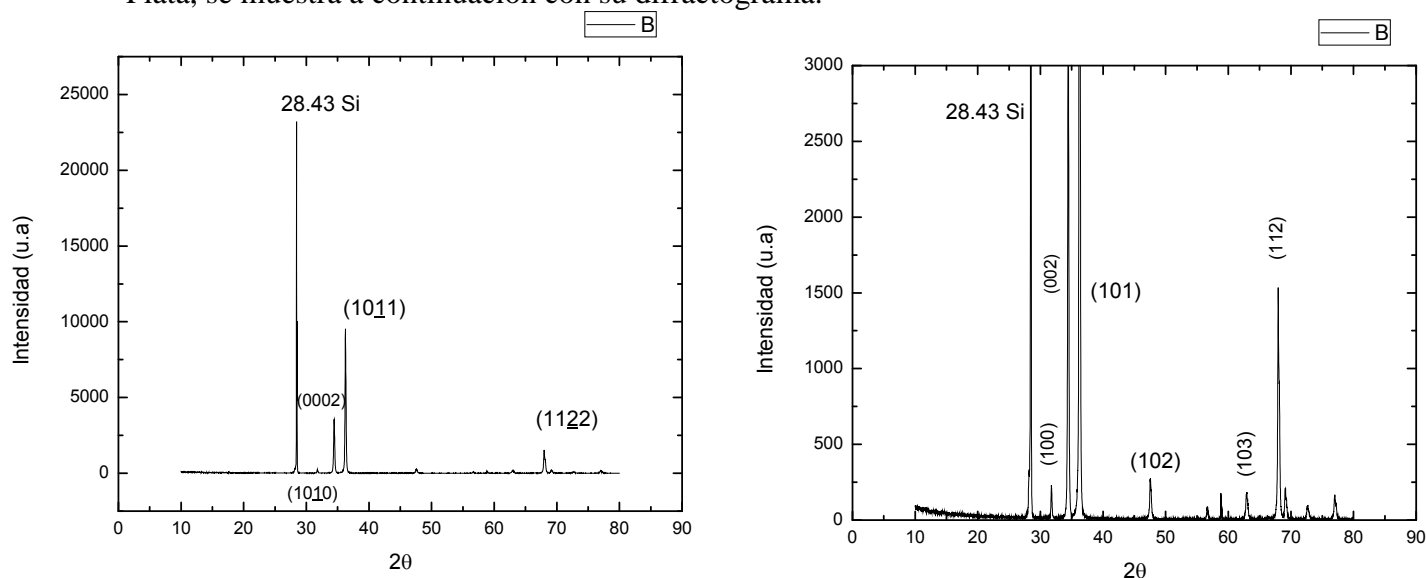


Figura1- 21 Difractogramas de la síntesis de ZnO:Ag, donde se muestran los planos característicos de una estructura hexagonal.

El plano preferencial para esta muestra es el (101) situado a 36.33° , seguido del (002) ubicado en 34.47° con la mayor intensidad, seguido del (103) correspondiente a 62.9° y posteriormente el (110) con 67.88° , viéndose en ese orden de intensidad de los picos presentados en el difractograma para las muestra. Se aprecia una intensidad mayor en el pico correspondiente al sustrato, en este caso silicio (111) situada en 28.43° , lo cual nos representa que hubo coalescencia del sustrato con el depósito.

3.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido.

La morfología superficial de las muestras obtenidas de las distintas síntesis se estudia mediante Microscopia electrónica de barrido (MEB), la cual nos permiten identificar la diversidad de morfologías de las micro y nano estructuras de ZnO. En la siguiente figura, se muestran las micrografías de cada una de las muestras de la serie 3.

Podemos visualizar el primer depósito de esta en la figura 22.

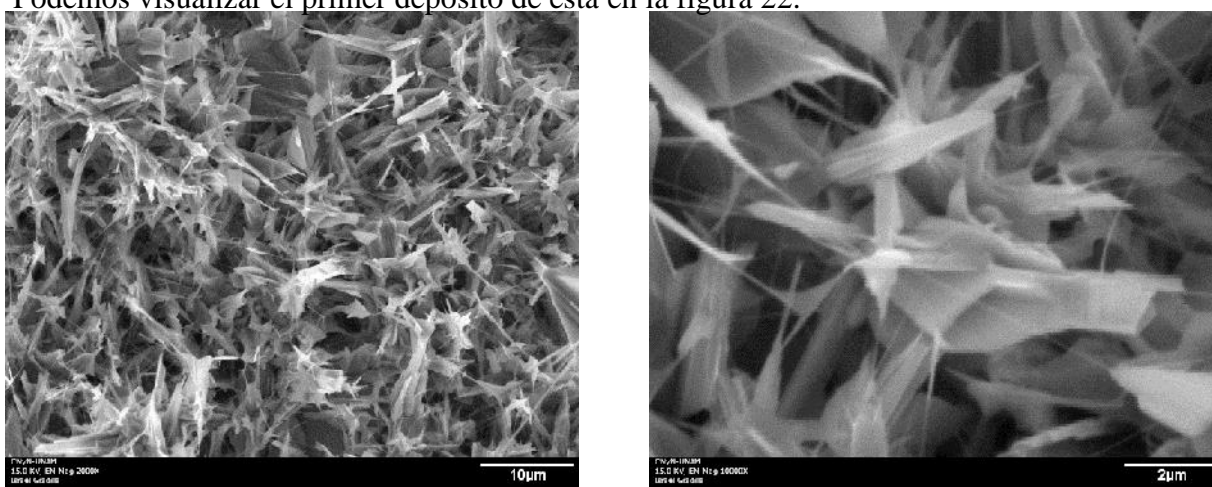


Figura1- 22 Micrografías de la muestra 1 ZnO:Ag/Au/Si

Las micrografías de la muestra 1 ZnO:Ag / Au /Si, del lado izquierdo se observa las nano estructuras a una magnificación menor, y del lado derecho la morfología una magnificación mayor donde se aprecian placas de gran extensión y varillas de 50-100 nm de ancho.

En las micrografías de la síntesis ZnO:Ag / Au/ Si, se aprecia una gran área de placas y varillas micro y nano estructuradas del material en cuestión, las placas tienen extensión mayor en un rango de micras de longitud, en cambio las varillas muestran un ancho menor a los 100 nm y una longitud de micras.

Para la segunda síntesis a estudiar ZnO sobre Au/ Si, las micrografías obtenidas del material micro estructurado se muestran en la siguiente figura 23.

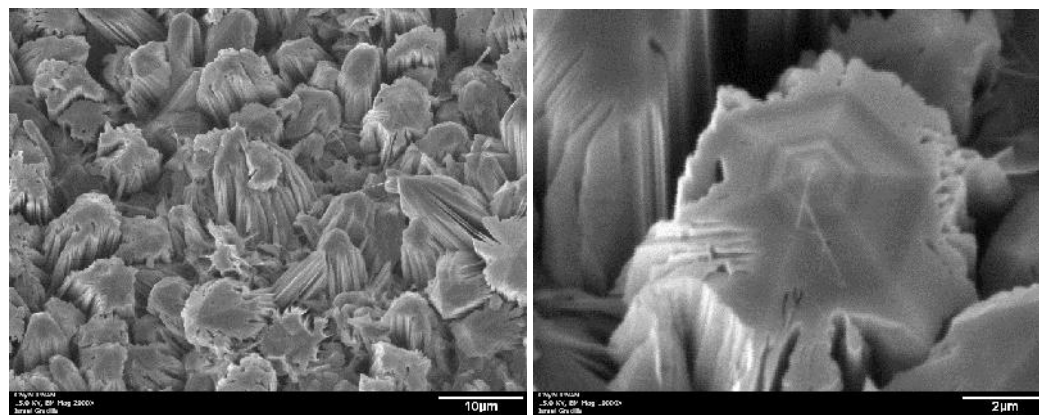


Figura1- 23 Micrografías de la muestra ZnO/Au/Si

Las micrografías de la muestra ZnO / Au/ Si, del lado izquierdo se observa las micro estructuras a una magnificación menor, y del lado derecho la morfología una magnificación mayor donde se aprecian las islas.

En las micrografías de la síntesis ZnO / Au/Si se aprecia una gran área de islas micro estructuradas del material en cuestión, las islas muestran coalescencia al sustrato.

En las micrografías de la tercer síntesis ZnO:Ag / Au/ Si, se muestran la morfología en la siguiente figura 24.

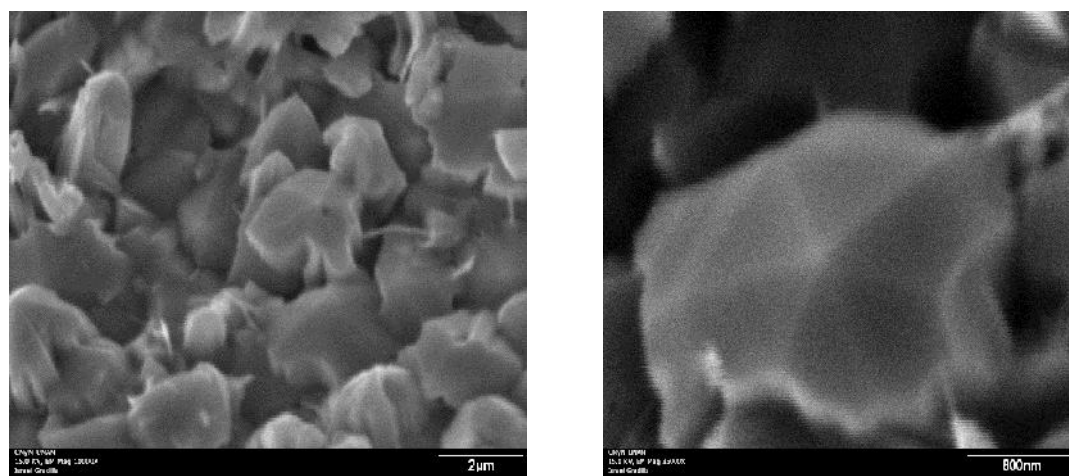


Figura1- 24 Micrografías de la muestra ZnO:Ag/Au/Si

Micrografías de la muestra ZnO:Ag / Au/ Si, del lado izquierdo se observa las nano estructuras a una magnificación menor, y del lado derecho la morfología una magnificación mayor donde se aprecian la formación de islas. En las micrografías de la síntesis ZnO :Ag / Au/ Si, se aprecia una gran área de islas nano estructuradas del material en cuestión, las islas muestran coalescencia al sustrato y un levantamiento en pico menos pronunciado.

En el caso de la cuarta y última síntesis de micro estructuras de ZnO impurificadas, encontramos a continuación la morfología obtenida en las micrografías de la figura 25.

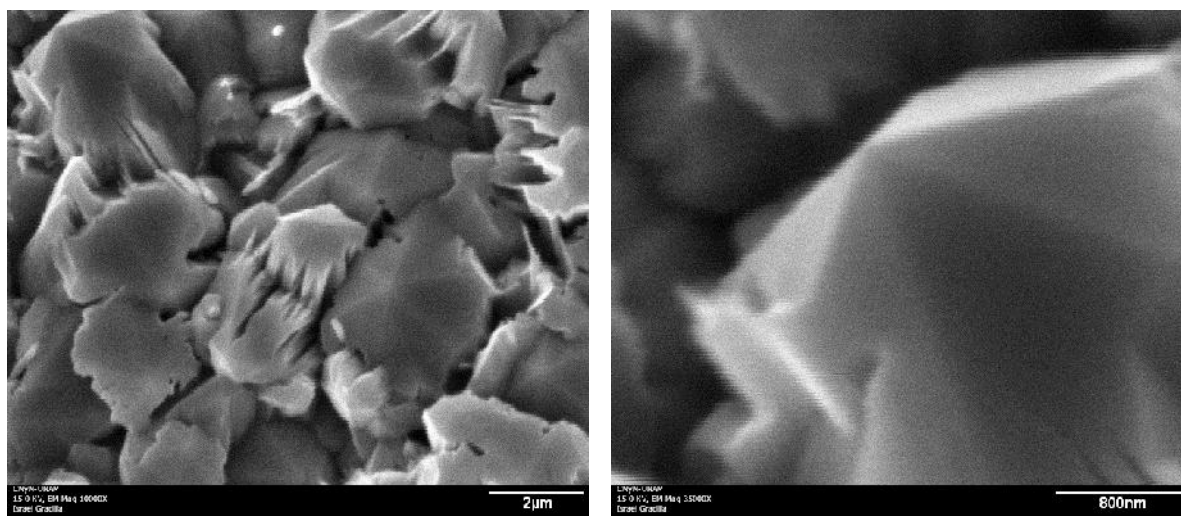


Figura1- 25 Micrografías de la muestra ZnO:Ag/Au/Si

Las micrografías de la muestra ZnO / Au/Si del lado izquierdo se observa las micro estructuras a una magnificación menor, y del lado derecho la morfología una magnificación mayor donde se aprecian la formación de islas.

En las micrografías de la síntesis ZnO:Ag / Au /Si, se aprecia una gran área de islas micro estructuradas del material en cuestión, las islas muestran coalescencia al sustrato u un levantamiento en pico un poco más pronunciado.

3.4.3 Espectroscopia de dispersión de rayos X.

En la presente sección se muestran los resultados de las mediciones de espectroscopia de dispersión de rayos X, en referencia a la serie 3, síntesis de ZnO con y sin impurificación para el mismo tipo de sustrato Au/ Si.

Las muestras de la serie 2 fueron analizadas por espectroscopia de dispersión de rayos X(EDS), para estudiar la información de la composición del material nano estructurado que se sintetizó. Éstos nos indican que efectivamente tenemos la presencia de zinc y oxígeno esperado en cada uno de los depósitos, pero de igual manera se localiza la impurificación de éstas nano- estructuras de ZnO.

En el primer análisis de EDS para deposito 1 de ZnO:Ag sobre el Au/SiO₂ se obtuvieron las siguientes graficas para las secciones puntualizadas, esto se muestra en la siguiente figura 26.

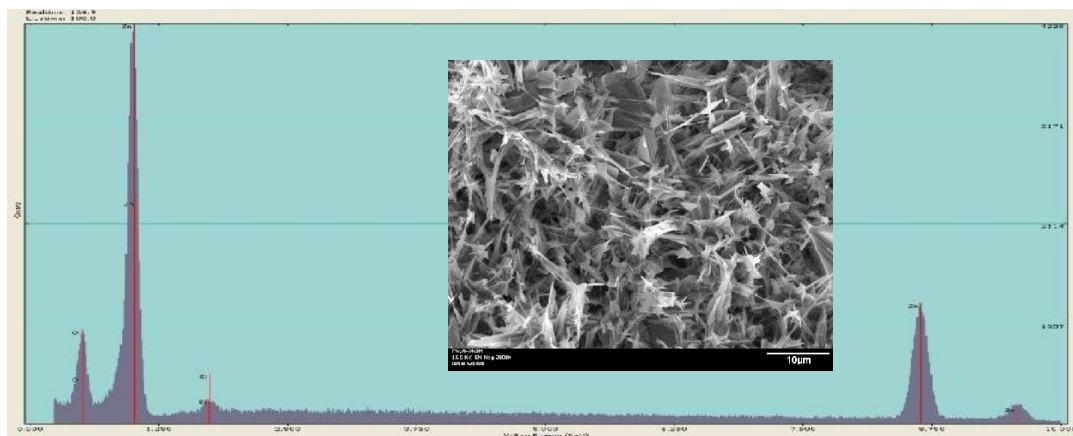


Figura1- 26 EDS de nanoestructuras de ZnO:Ag sobre Au/Si

El EDS de nano estructuras de ZnO:Ag sobre el Au/ Si y su composición.

Se observa en el caso de la síntesis ZnO:Ag sobre el Au/ SiO₂ se tienen los picos característicos de zinc y oxígeno deseados, en este también se detecta la presencia del sustrato, en este caso silicio. Las imágenes que encontramos para cada una de las graficas correspondientes, son las áreas donde se le realizo EDS.

En la segunda síntesis del material el análisis de EDS para depósito ZnO sobre el Au/ Si, se obtuvieron las siguientes graficas para las secciones puntualizadas, esto se muestra en la siguiente figura 27:

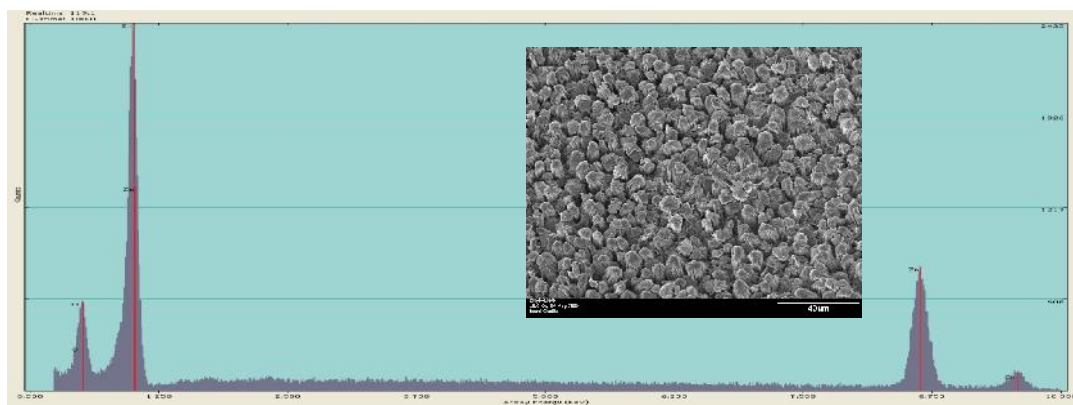


Figura1- 27 EDS de ZnO sobre Au/Si

Se observa en el caso de la síntesis ZnO sobre el sustrato Au/ Si se tienen los picos característicos de zinc y oxígeno deseados, en este no se detecta la presencia del sustrato. Las imágenes que encontramos para cada una de las graficas correspondientes, son las áreas donde se le realizó EDS.

En el tercer deposito el análisis de EDS para deposito ZnO:Ag sobre el sustrato Au/ Si/, se obtuvieron las siguientes gráficas para las secciones puntualizadas, esto se muestra en la siguiente figura 28:

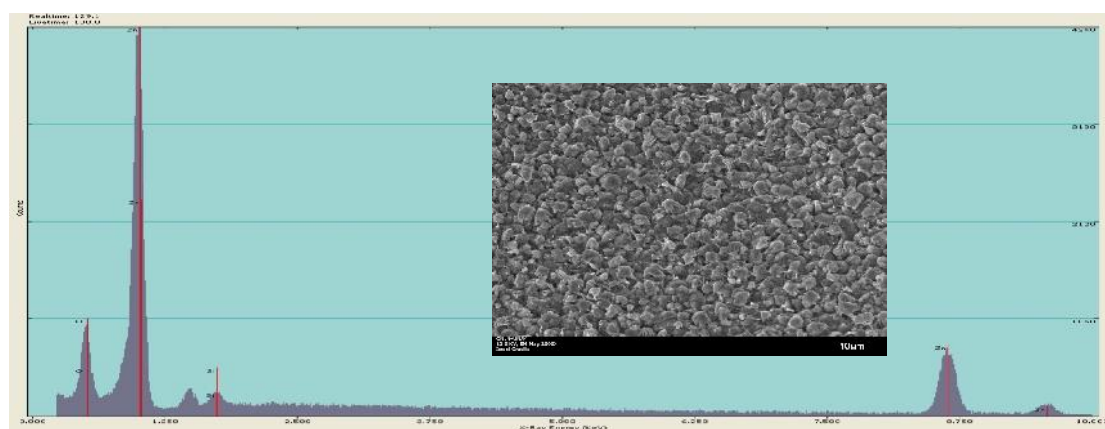


Figura1- 28 EDS de ZnO:Ag sobre Au/Si

Se observa en el caso de la síntesis ZnO:Ag sobre el sustrato Au/ Si que se tienen los picos característicos de zinc y oxígeno deseados, en este también se detecta la presencia del sustrato, en este caso silicio. Las imágenes que encontramos para cada una de las graficas correspondientes, son las áreas donde se le realizó EDS.

En el ultimo deposito el análisis de EDS para deposito ZnO:Ag sobre el Au /Si, se obtuvieron las siguientes graficas para las secciones puntualizadas, esto se muestra en la siguiente figura 29.

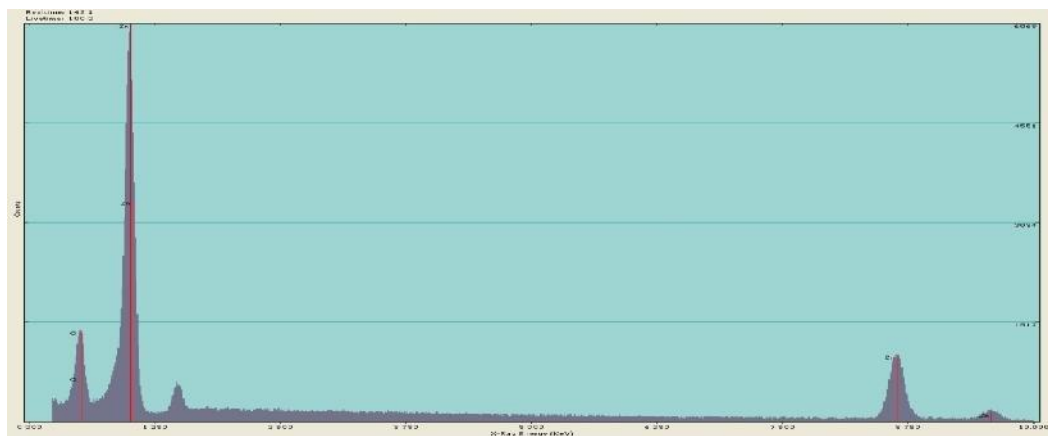


Figura1- 29 EDS de ZnO:Ag sobre Au/Si

Se observa en el caso de la síntesis ZnO:Ag sobre el Au/ Si se tienen los picos característicos de zinc y oxígeno deseados, en este no se detecta la presencia del sustrato. Las imágenes que encontramos para cada una de las graficas correspondientes, son las áreas donde se le realizó EDS.

3.4.4 Termoluminiscencia

El estudio realizado de la termoluminiscencia nos representa las medidas ópticas en los picos probablemente compuestos, cuya intensidad vemos relacionada con la profundidad de las trampas del material sintetizado.

Las curvas de TL obtenidas para el primer deposito de ZnO: Ag sobre Au/ Si, se muestran en la siguiente figura 30.

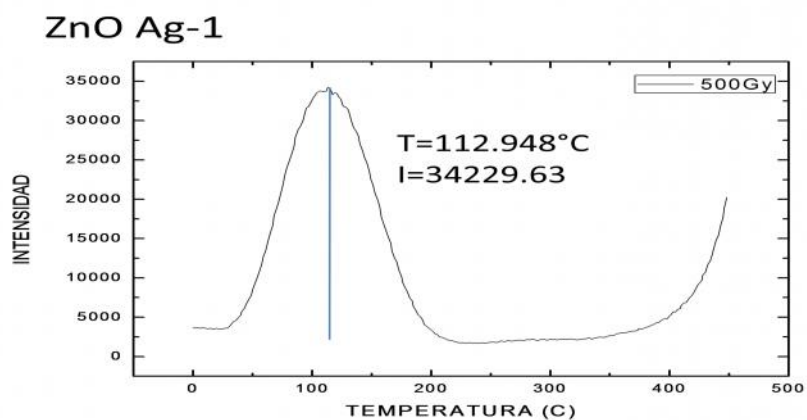


Figura1- 30 Curva de TL de ZnO impurificado con Ag en sustrato Au/Si

Para el depósito de ZnO:Ag/ Au/Si, se obtuvo la curva de emisión en el estudio de TL, en la cual encontramos un pico el cual se encuentra situado a 112.948°C, con una intensidad de 34229.63, correspondiente a la dosis más alta de radiación 500 Gy a la que se sometió el material. Es por ello, que podemos inferir que el pico en esta curva, tiene una energía de máxima emisión que se relaciona con la profundidad de la trampa del material.

En relación al segundo depósito de ZnO, este es sin impurificación, los datos obtenidos los vemos reflejados en una curva de TL en la siguiente figura 31.

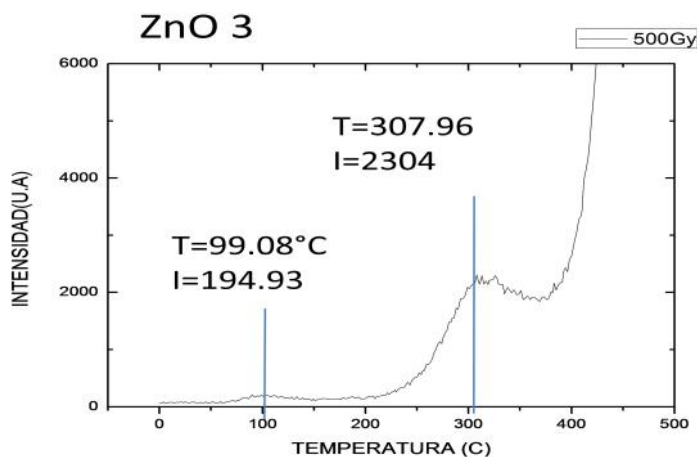


Figura1- 31 Curva de TL de la síntesis 3 de ZnO

La curva de TL de la síntesis 3 de ZnO donde se aprecian los levantamientos de la curva a determinadas temperaturas, con una dosis de 500 Gy.

En sustrato ZnO/ Au /Si, se visualizan picos posiblemente compuestos como se aprecia en el primer levantamiento de la grafica, siendo el primero a una temperatura de 99.08°C, con una intensidad de 194.93, a la dosis más alta que se sometió el material que fue de 500Gy. En el siguiente levantamiento que tiene la curva de TL, se nota un segundo levantamiento de pico probablemente compuesto, cuya temperatura fue de 307.96 °C y una intensidad de 2304, en donde vemos como son las profundidades de trampa de este material. Es por ello que podemos representar un rango en el cual se presentan los picos que es entre 90-320°C, para los primeros levantamientos de dichos picos compuestos, esto en referencia para cada dosis y profundidad de la trampa.

En el tercer deposito, los datos obtenidos del estudio de TL para el depósito de ZnO:Ag/ Au /Si se visualizan en la siguiente figura 32.

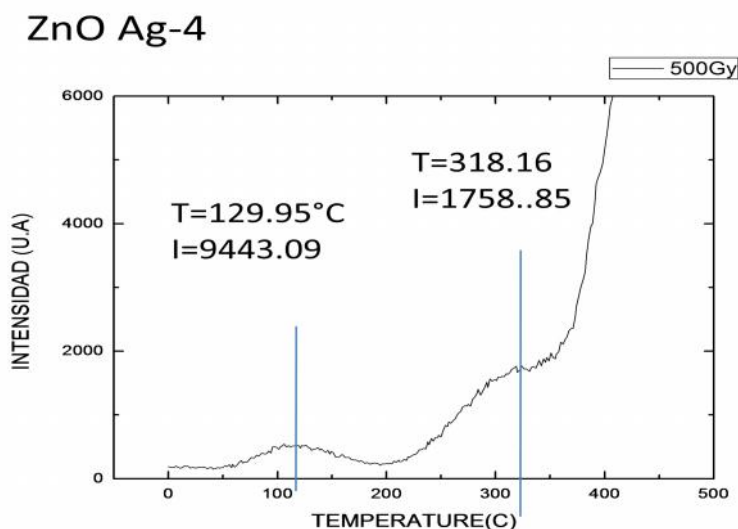


Figura1- 32 Curva de TL de la síntesis 4 de ZnO:Ag

La Curva de TL de la síntesis 4 de ZnO:Ag donde se aprecian los levantamientos de la curva a determinadas temperaturas, con una dosis de 500 Gy.

En sustrato ZnO/ Au/ Si, se visualizan picos posiblemente compuestos como se aprecia en el primer levantamiento de la grafica, siendo el primero a una temperatura de 129.95°C, con una intensidad de 9443.09, a la dosis más alta que se sometió el material que fue de 500Gy. En el siguiente levantamiento que tiene la curva de TL, se nota un segundo levantamiento de pico probablemente compuesto, cuya temperatura fue de 318.16 °C y una intensidad de 1758.85, en donde vemos como son las profundidades de trampa de este material. Es por ello que podemos representar un rango en el cual se presentan los picos que es entre 120-320°C, para los primeros levantamientos de dichos picos compuestos, esto en referencia para cada dosis y profundidad de la trampa.

En el caso del último depósito de la serie 3, síntesis de ZnO: Ag/ Au/ Si, sus valores obtenidos de TL fueron representados por la siguiente figura 33.

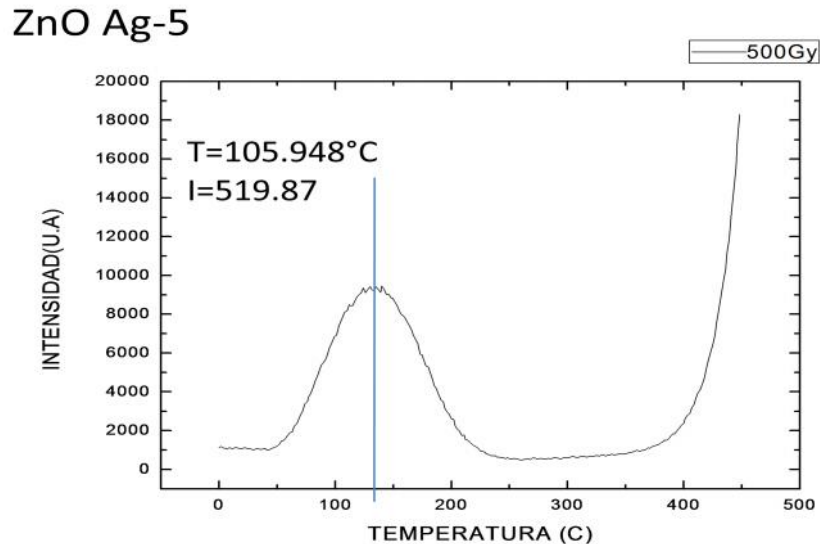


Figura1- 33 Curva de TL de ZnO:Ag en sustrato Au /Si

Para el depósito de ZnO:Ag/ Au/ Si, se obtuvo la curva de emisión en el estudio de TL, en la cual encontramos un pico el cual se encuentra situado a 105.948°C, con una intensidad de 519.87, correspondiente a la dosis más alta de radiación 500 Gy a la que se sometió el material. Es por ello, que podemos inferir que el pico en esta curva, tiene una energía de máxima emisión que se relaciona con la profundidad de trampa del material.

Capítulo IV Conclusiones

Se sintetizaron micro y nano-estructuras de ZnO con diferentes morfologías por la técnica PVD utilizando un reactor tubular de cuarzo. Los materiales sintetizados en esta investigación fueron estudiados mediante las técnicas del estado del arte como son, MEB,EDS,DRX,TL y CL.

Serie 1

En esta síntesis la variable a modificar fue el sustrato, mientras que temperatura, presión y flujo quedaron estables, lo que fue determinante para la diversidad de micro y nano estructuras obtenidas. Por lo tanto se concluye que el sustrato influye significativamente en la morfología de las micro y nano-estructuras de ZnO, vemos que la presencia de oro como centro de nucleación nos favorece en la formación de varillas. En cuanto a las propiedades ópticas, se presentan emisiones en la región UV y visible (verde) en CL, la emisión de mayor relevancia es sin duda la correspondiente al UV puesto que éste rango es usualmente utilizado para la construcción de materiales en aplicaciones de la rama de la optoelectrónica. Por otra parte los estudios de TL demuestra que el ZnO, micro y nano-estructurado posibilita su aplicación en dosimetría, dado que al estar sujeto a dosis de radiación elevadas, proporciona emisión de TL.

Existen diferencias entre las emisiones obtenidas en el estudio de CL en relación a las micro o nano estructura del material, presentándose una atenuación de las intensidades en relación a dicha micro o nano estructura. Si es conocido que la técnica de TL nos proporciona intensidades que nos brindan una noción de los defectos y trampas existentes en el material, entonces si hablamos de la conjugación éstas técnicas, nos permiten figurar el tipo de estructuras en relación a las emisiones obtenidas de CL,

mientras que las intensidades de TL nos ayudan en un estudio más extensivo de energías a correlacionar los defectos asociados a las emisiones de CL.

Serie 2

Los parámetros variados en estas síntesis fueron, el sustrato, presión, flujo y el tiempo de depósito, mientras que la temperatura se mantuvo fija. Cabe resaltar que en esta serie la impurificación con plata influyo en las micro y nano estructuras sintetizadas, como es el caso del sustrato donde apreciamos un acomodo hexagonal ZnO al rededor de la plata metálica. Lo anterior nos permite asumir que tenemos un crecimiento mayormente ordenado y favorable sobre los metales de transición como es la plata, esto en base a referencias de crecimiento de ZnO pero en oxido de titanio y estaño, usando los óxidos como centros de nucleación[27]. El análisis de DRX y EDS de estos depósitos, nos permitieron visualizar exceso de plata para dichas muestras, por lo que se anula el análisis de TL, CL principalmente por la posible interferencia de Ag para estas mediciones.

Serie 3

Para estas síntesis el sustrato utilizado fue el mismo en todos los casos Au/Si(111), la presión se manejo igual para todas las síntesis, mientras que las concentraciones de Ag fueron variadas. Las islas micro estructuradas se obtuvieron a temperaturas menores para la evaporación de la aleación y la zona correspondiente al sustrato, en un rango de 600-700 °C para Zn:Ag a evaporar y para el sustrato un rango de

600-500°C. Los resultados de TL para éstos depósitos nos brindan curvas de emisión a la dosis más elevada al a que se expuso el material, dando viables posibilidades de este material para aplicaciones dosimétricas.

Las micro y nano-estructuras presentaron un mayor orden utilizando los siguientes parámetros temperaturas (zinc 600°C y sustrato 900°C), presión 50Torr y flujo Argón, y oxígeno (200ml/min) con el sustrato que contenía oro en la superficie.

Resumiendo, en esta investigación se demostró que la técnica PVD proporciona una buena posibilidad para depositar en un corto tiempo grandes áreas de micro y nano-estructuras de ZnO, mediante la variación de parámetros fácilmente controlables como son temperatura, el tiempo de depósito, el flujo de los gases y los sustratos. Además esta técnica de PVD brinda una opción relativamente económica en la producción de este tipo de materiales micro y nano-estructurados.

Trabajo Futuro

- Realizar la síntesis de nano estructuras de ZnO sobre sustratos de silicio y sílice con centros de nucleación como el plata metálica y algunos óxidos de titanio, estaño.
- Hacer un estudio extensivo en donde se calcule la energía de emisión de TL, cuyo fin sea correlacionarla con los valores de energía de CL y obtener los defectos a los cuales este asociado.
- Analizar las propiedades eléctricas del material
- Construir dispositivos opto-electrónicos como diodos, lámparas electroluminiscentes y celdas solares, basados en ZnO.

Capítulo V Apéndices

5.1 Apéndice A: Materiales y Métodos

El Limpieza de tubos de cuarzo del reactor

Uno de los aspectos importantes para el proceso de depósito físico en fase de vapor es el lavado de los tubos de cuarzo del reactor, para lo cual fue utilizado jabón, agua des ionizada y alcohol se siguieron el procedimiento:

Se cepillo con jabón el interior de cada tubo y se enjuago con agua,

Se enjuaga con agua des ionizada

Se enjuaga con alcohol

5.2 Apéndice B: Técnicas de Caracterización

De acuerdo al manual de estilo, el subtítulo de cuarto nivel deberá estar alineado a la izquierda, con la fuente en cursiva y negrita, para efectos de organización del documento, se sugiere que no existan más de cuatro niveles de texto

En base a los estudios planteados para el material sintetizado se llevaron a cabo los procesos de caracterización, las técnicas empleadas se mencionan a continuación:

Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos x se emplea para conocer las características cristalinas del material en cuestión, con ello poder la estructura característica del material, el plano preferencial que presenta, etc. [28]

Los análisis se realizaron en un difracto metro SIEMENS D5000 (ver figura 34) con una fuente cobre Cu de rayos x $K = 1.541874 \text{ \AA}$.

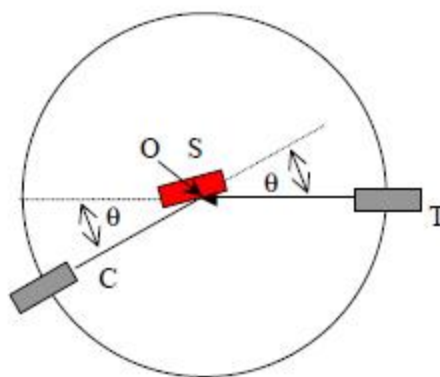


Figura1- 34 Difractometro de Rayos X SIEMENS D5000 y su representación esquemática.

En el Difractometro de Rayos X SIEMENS D5000, la representación esquemática del difractometro de rayos X, donde T es la fuente Cu K =1.54Å, C el detector, S es la muestra y O es el eje de rotación para la muestra y el detector.

El difractor es un aparato usado para determinar los ángulos a los cuales la difracción ocurre en una muestra. Una muestra S, en forma de una placa se coloca de manera que la rotación se lleve a cabo en el eje O. Este eje es perpendicular al plano de la página. El haz de rayos-X es generado en el punto T, y las intensidades de los haces difractados son detectadas por un contador C. El contador se encuentra en un dispositivo móvil, el cual también puede ser rotado alrededor del eje O; su posición angular en términos de 2θ se marca en una regla graduada. El contenedor y la muestra están mecánicamente acoplados, de tal manera que la rotación de la muestra en un ángulo está acompañada por una rotación del contador n de 2θ . Dado que el contador se mueve a una velocidad constante, un medidor gráfico automáticamente las intensidad de los rayos difractados (monitoreados por el contador) como una función de 2θ . 2θ es el de ángulo de difracción, el cual se mide experimentalmente.

Una manera de determinar la estructura de un cristal, es mediante el análisis de éste por Difracción de rayos X, la explicación a este conlleva al fenómeno explicado por la ley de Bragg, la cual establece:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Donde d es el espacio entre los planos, θ es el ángulo en el cual el haz de Rayos X incide en relación al plano y λ siendo la longitud de onda de dichos rayos x, y n siendo

un número integrador usualmente 1. En la siguiente figura 35 se muestra esquemáticamente esta relación.

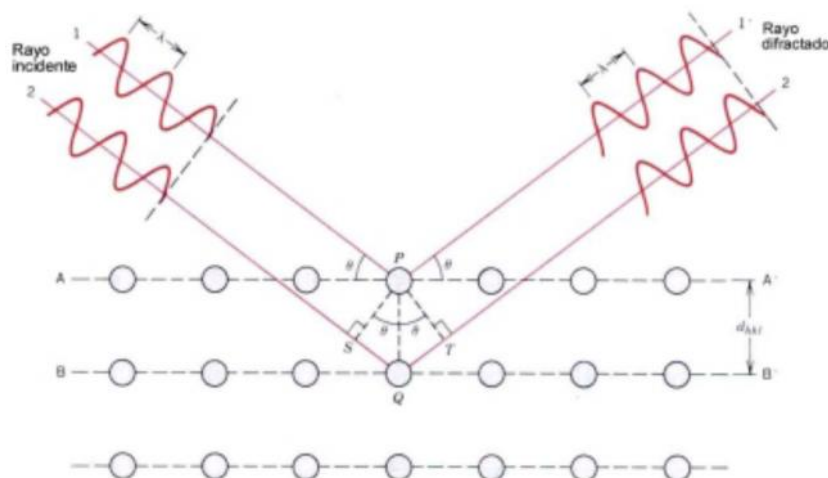


Figura1- 35: Difracción de haz incidente de Rayos x al ángulo de 2 planos separados por una distancia d.

La posición de 2 para las señales obtenidas mediante este método, corresponden al ZnO según la carta cristalográfica 00-0003-0888, del centro internacional para los datos de difracción.

Microscopía Electrónica de Barrido

Para analizar la morfología obtenida de las síntesis de nano estructuras realizadas de ZnO con y sin impurificación, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido, donde se tomaron imágenes de la superficie de la muestra, así como los casos en los que se vio la sección transversal del depósito en cuestión. El MEB utilizado fue un JEOL JSM el cual se muestra en la figura 36 el cual realizó magnificaciones en un rango de 3000-100000 x y hasta una escala de 500 nm -2 μ m.

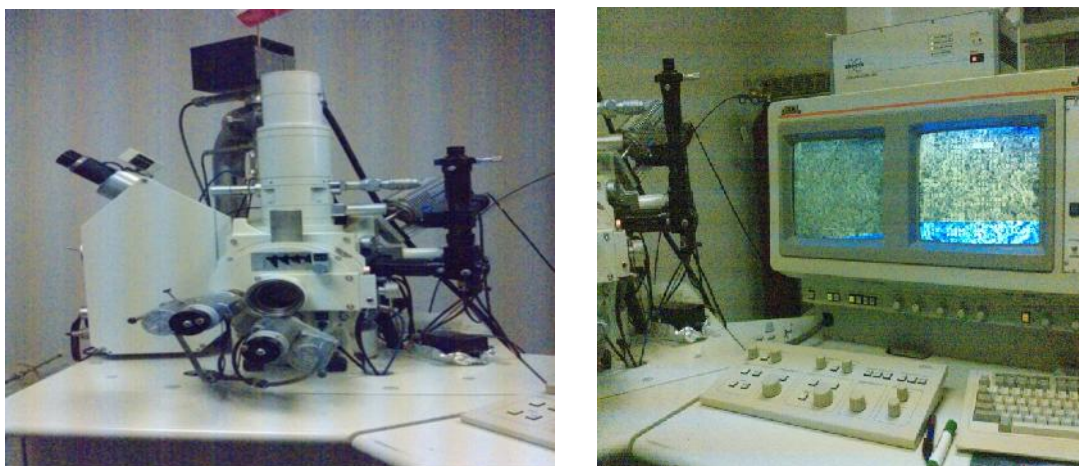


Figura1- 36 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM.

La técnica de microscopía electrónica de barrido usa un haz de alta energía de electrones enfocado, para generar una variedad de señales en la superficie de la muestra sólida. Las señales que derivan de las interacciones de la muestra - electrón revelan información acerca de la muestra incluyendo en estas la morfología, la composición química, la estructura cristalina y orientación de los materiales. El MEB es capaz de desempeñar análisis de puntos localizados sobre la muestra, este acercamiento es

especialmente útil en la determinación química cuantitativa o semi-cuantitativa de la composición (usando EDS).

Los principios fundamentales de MEB

En un MEB los electrones acelerados cargan significantes cantidades de energía cinética, y esta energía, y esta energía es disipada como una variedad de señales producidas por las interacciones electrón- muestra, cuando los electrones incidentes son desacelerados en una muestra solida. Estas señales incluyen electrones secundarios (que producen imágenes de MEB), electrones retro dispersados, difracción de electrones retro dispersados, fotones y luz visible (Cátodo luminiscencia) y calor.

Instrumentación de MEB: Los componentes esenciales de todos los MEBs incluyen lo siguiente: Fuente de electrones (cañón), lentes de electrones (bobinas) y porta muestras y detector para todas las señales de interés.[\[29\]](#)

Termoluminiscencia.

Esta técnica espectral puede dar información sobre los estados de superficie, liberación de trampas y otros procesos involucrados en la emisión, la emisión de luz brindada a razón de calentamiento. Algunas veces el par electrón- hueco producido por irradiación de la muestra no se re combina rápidamente, pero vuelven atrapados en estados meta estables con tiempo de vida prolongado. Al calentar la muestra se excita las vibraciones de red que pueden transferir energía cinética a electrones y huecos contenidos en las trampas, y por lo tanto liberarlos, con el acompañamiento de emisión óptica de fotones que constituyen la termo luminiscencia. Para medir termo luminiscencia, la

energía necesitada para traer consigo la liberación de los electrones y huecos de trampas es entregada por el calentamiento gradual de la muestra, y el grabado de la emisión de luz como una función de temperatura. La energía correspondiente a la máxima emisión, llamada pico de brillo, es la energía necesitada para traer consigo la liberación de las trampas, y este debe ser considerado como una medida de la profundidad de trampa.

Para el estudio de las nanoestructuras obtenidas y su comportamiento termoluminiscente, se hizo uso del equipo de TL (RISO TL/OSL READER MODEL DA-20) que se ilustra en la Figura 37.

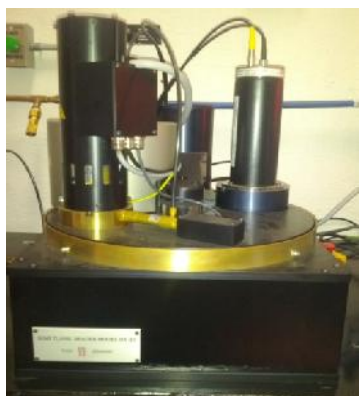


Figura1- 37 A) Equipo de TL y B) Equipo de radiación Gamma

A la izquierda se encuentra el equipo de TL y a la derecha el equipo de radiación Gamma Cell 220 Excel MDS Nordion.

La fuente de este equipo de TL es un radioisótopo, Estroncio $90(^{90}\text{Sr})$, y para el equipo de radiación externo Gamma Cell su fuente corresponde a Cobalto $60(^{60}\text{Co})$.

Este proceso de TL envuelve la emisión de luz de un previamente material irradiado, y posteriormente sometido a calor. Nos permite conocer el comportamiento de un material

1.- Inicia con la exposición previa del material a algún tipo de radiación ionizante o no ionizante (luz ultra violeta, nuclear, rayos cósmicos, etc. a una temperatura T_0 , donde dicha radiación interacciona con el material.

2.- Los efectos de esta interacción producen pares de electrones y huecos, defectos y daños en el material, de tal forma que en una cantidad de portadores de carga son atrapados en un estado de equilibrio meta estable.

3.- Comprende un proceso de recombinación radiativa, el cual es estimulado térmicamente de una temperatura T_0 a una temperatura $T > T_0$, la cual generalmente es lineal y así liberando los portadores de carga de las trampas para posteriormente recombinarse con algún otro centro emitiendo fotones.

En principio, los lectores de dosimetría termoluminiscente miden la intensidad de TL integrada como una función de la temperatura de calentamiento del fosforo TL, proporcionando una curva llamada comúnmente curva de brillo (Glow curve). La curva de brillo presenta uno o varios máximos (picos de TL) como consecuencia de los procesos de recombinación de portadores de carga liberados térmicamente[30].

Erosión Catódica

El proceso físico de erosión, envuelve la vaporización de átomos de la superficie por la transferencia de inercia de partículas energéticas de tamaño atómico. Las partículas energéticas son usualmente iones de un material gaseoso aceleradas en un campo eléctrico. Típicamente la superficie que es erosionada es la fuente del material depositado. En el proceso normalmente se hace uso de argón, creando un plasma que es activado por descarga eléctrica, en donde los iones que lo componen impactan sobre el blanco removiendo átomos del mismo y depositándolos en el sustrato.

Erosión catódica es otro tipo de técnica de depósito que es primordialmente usada para depositar películas delgadas de dieléctrico y metal. Un sistema típico de erosión es mostrado en la figura 38.

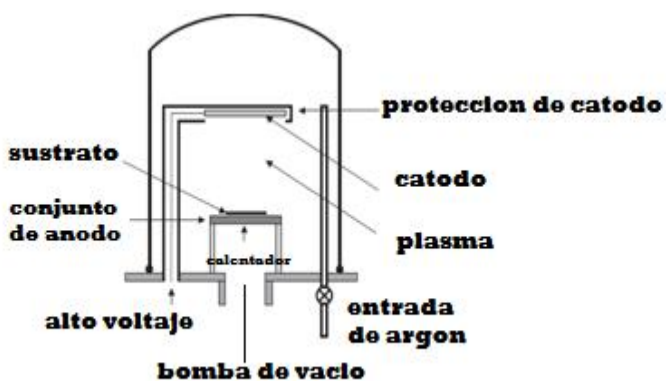


Figura1- 38 Esquema del equipo de erosión catódica con sus componentes y la imagen ilustrativa del equipo.

Este contiene un objetivo del material deseado, el cual es eléctricamente conectado a tierra y sirve como el cátodo. Los electrones son acelerados entre dos placas de metal que sostienen obleas(ánodo) y el objetivo cátodo bajo condiciones de vacío, el

gas argón es introducido dentro de la cámara y es ionizado a iones con carga positiva mediante colisiones con los otros electrones generan electrones secundarios que adquieren suficiente energía para ionizar nuevos átomos de argón.

Este proceso además genera un plasma dentro de la cámara, el argón es usualmente usado para erosionar porque es de naturaleza inerte y alta pureza. Los iones son luego acelerados hacia el cátodo objetivo. Por el impacto al objetivo del cátodo, suficientes átomos del objetivo son erosionados los cuales se depositan en la superficie de la oblea que se encuentra frente al objetivo. La principal característica del método de erosión es que el material objetivo es depositado en la oblea sin ningún cambio químico o composicional.[\[23,30\]](#)

Manual de Operación de parámetros utilizados en Erosión Catódica para recubrimiento de SiO₂.

Con la finalidad de manipular el equipo de Erosión catódica se presentan a continuación una serie de pasos a seguir para los depósitos de oro en substratos de SiO₂

- 1.- Se conecta el cable de alimentación del equipo a la conexión de voltaje.
- 2.-Se procede a destapar la cámara de erosión catódica, levantando la tapa y después girando esta hacia la izquierda.
- 3.-Se coloca el substrato al cual se le depositara el material de interés, en este caso SiO₂.
- 4.-Se vuelve a colocar la tapa en la condición inicial, es decir girándola y bajándola a su postura cerrada.
- 5.-Una vez logrados esto sigue la puesta en marcha del sistema, dándole encendido y configurando los siguientes parámetros.
 - En el comando del programa presionar el botón de Main.
 - Ingresar al comando Start y presionar Vaccum.
 - Posteriormente presionar el botón de Roug Pump On.

En la pantalla se mostrara el descenso de vacio hasta llegar a cero, una vez sucedido esto se procede a abrir la válvula de paso del tanque de Argón. Con ello ya podemos indicar en el equipo el comando Gas Valve hasta configurar la presión requerida en (mTorr).

-El siguiente paso es ir al comando Main y accesar a la indicación Timed Sputter, posteriormente a Sputter set Point e indicar el porcentaje de potencia y los mili amperes ocupados.

-Ya configurado esto se selecciona la duración de la erosión catódica, en el comando Sputter time.

-Se inicia el proceso de erosión con el comando de Start Sputter.

Una vez terminado el depósito de material por este método se procede a retirar el vacío, mediante el comando Vacuum - Gas Valve-Close-Rough Pump - Off. Se retira el sustrato con el material deseado, mediante la apertura de la cámara y seguido de esto se cierra dicha cámara.

Tabla 8 Valores utilizados en equipo erosión catódica para depósito de oro en SiO₂

Tipos	Numero de P. C realizadas a 1 Substrato	Tiempo de p.c (segundos)	% Potencia	Presión (mTorr)
1	2	90	80	20
		30	50	100
2	1	90	50	100

En esta tabla se indican los parámetros establecidos para cada erosión catódica, en el caso del tipo 1 se conformo de dos depósitos a diferentes valores de presión, potencia y tiempo de P.C. En el segundo tipo se aprecia solo un depósito con únicas características.

5.3 Apéndice C: Fundamentos Teóricos de Depósito Físico en Fase Vapor

El procesamiento es realizado en un ambiente gaseoso de baja presión (vacío), Este ambiente de baja presión brinda un largo camino libre para las colisiones entre la fuente de vaporización y el sustrato. Este también permite el control de la cantidad de gases y contaminación de vapor durante el procesamiento. El ambiente en vacío es generado por un sistema el cual incluye una cámara de depósito, sistema de vacío bombeado, entrada de gas al sistema.

Gases y Vapores.

Un gas es definido como un estado de la materia donde los átomos y las moléculas que componen el material uniformemente llenan el contenedor que contiene el material. Un vapor puede ser definido como una especie gaseosa la cual puede ser fácilmente condensada o adsorbida en superficies.

Un gas o vapor es caracterizado por su peso atómico o molecular, y la densidad numérica expresada en átomos o moléculas por centímetro cúbico. El peso atómico o molecular es medido en unidades de masa atómica (amu).

Ejemplo de masa atómica y molecular de algunos gases y vapores (amu).

Molécula de oxígeno 32

Átomo de Argón 40

El número de Avogadro es el número de moléculas en un mol del material y es igual a 6.023×10^{23} átomos/mol, bajo el estándar de temperatura y presión de 0°C y 760 Torr, un mol de gas ocupado en un volumen de 22.4 litros. En un estándar de centímetro cúbico de gas, hay 2.69×10^{19} moléculas.

La condición donde la presión de gas en un contenedor es menor que la presión ambiental se llama vacío. La diferencia de presión puede ser pequeña, como la usada por el control de flujo de gas en el sistema o grande como la usada en un sistema PVD para dar un largo camino libre para las partículas vaporizadas y para permitir el control de gases y contaminación para cualquier nivel deseado. Un vacío rudimentario (10^{-3} Torr) es el cual tiene una presión cerca de 10^{-6} en relación a la atmosférica de 10^{13} moléculas /cm³. Un buen vacío (10^{-6} Torr) tiene una presión de 10^{-9} que de atmosfera o de 10^{10} moléculas /cm³. En un muy ultra alto vacío (UHV - 10^{-12} Torr) donde hay cerca de 10^4 moléculas por centímetro cubico.

Presión de Gas y Presión parcial.

Las moléculas en un gas tienen una energía cinética de $1/2 mv^2$ donde m es la masa y v es la velocidad o igual a $3/2 kT$ donde k es la constante de Boltzman y T es la temperatura en grados kelvin. A temperatura ambiente $3/2 kT$ es igual a 0.025(1/40) eV. Cuando estas moléculas golpean una superficie ellas ejercen una presión la cual es medida como fuerza por unidad de área. La presión ejercida a una temperatura dada y una densidad de gas, depende del peso atómico/ peso molecular de las moléculas de gas. La presión es la suma de las fuerzas ejercidas por todas las partículas que inciden sobre la superficie, si hay una mezcla de gases o de gases y vapores, entonces cada gas o vapor ejercerá una presión parcial y la presión total será la suma de sus presiones parciales.

Movimiento molecular

Velocidad molecular

Las moléculas de gas a baja presión y en equilibrio térmico, tienen una distribución de velocidades la cual puede ser representada por la distribución Maxwell-Boltzmann. La velocidad de las moléculas en un gas es proporcional a $(T/M)^{1/2}$ donde T es la temperatura Kelvin y M es el peso molecular.

Camino libre

Este es el promedio de la distancia viajada por las moléculas de gas entre colisiones y es proporcional a T/P donde P es presión.

Frecuencia de Colisión

La frecuencia de colisión para un átomo en gas es proporcional a $P/(MT)^{1/2}$.

Flujo de Gas.

Cuando el camino libre recorrido de las moléculas de gas es corto, hay una fricción interna apreciable y el flujo de gas es llamado flujo viscoso. si se presenta un movimiento vórtice, el flujo viscoso es llamado flujo turbulento. si la turbulencia no está presente, el flujo viscoso es llamado flujo laminar. Cuando el camino libre recorrido para colisiones es largo, las moléculas se mueven independientemente de cada una y el flujo es llamado flujo molecular.

Ley de un gas ideal

Para un gas a baja presión donde hay una pequeña interacción molécula a molécula, la presión de gas y volumen como función de temperatura está dada por la ley de gas ideal. Esta establece que la presión por volumen dividido por la temperatura absoluta es igual a una constante.

PV/T=constante

Presión de Vapor y condensación

La presión de vapor en equilibrio de un material es la presión parcial de un material en un contenedor cerrado. En la superficie como muchos átomos / moléculas son regresadas a la superficie como son dejadas en ella, y la presión esta en equilibrio. Esta presión de vapor es llamada presión de vapor saturada, desde que la presión de vapor se convierte más alta que el valor, algunos de los vapores condensan.

Evaporización de materiales

Los átomos o moléculas de un material pueden vaporizarse de una superficie de un material líquido o solido. El equilibrio de la presión de vapor de muestras gaseosas sobre un liquido o solido en una cámara cerrada es la presión a la cual un número igual de átomos están dejando una superficie plana como son regresados a la superficie a una temperatura dada. El equilibrio de la presión de vapor de un material es fuertemente dependiente de la temperatura, y la presión de vapor de diferentes materiales está dada bastamente a diferentes temperaturas.

La ecuación que describe la distribución de velocidades de los átomos dentro del reactor tubular es la distribución de Maxwell- Boltzmann para rapidezces. La cual establece lo siguiente:

$$D(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

m=masa v= velocidad k= constante de Boltzmann

T= Temperatura

- Aplicando esta ecuación de distribución a la geometría del reactor podemos calcular la cantidad de partículas o moléculas que golpean una superficie (sección transversal del sustrato) en una unidad de área y de tiempo:

$$Jn = \frac{P}{(2\pi K T m)^{\frac{1}{2}}}$$

P=Presión m=masa k= constante de Boltzmann T= Temperatura

- Como se puede observar en la ecuación de flujo, la cantidad de átomos que llegaran al sustrato depende directamente de la presión a la que se hace el depósito. [23]

Diagrama de fases de los materiales utilizados.

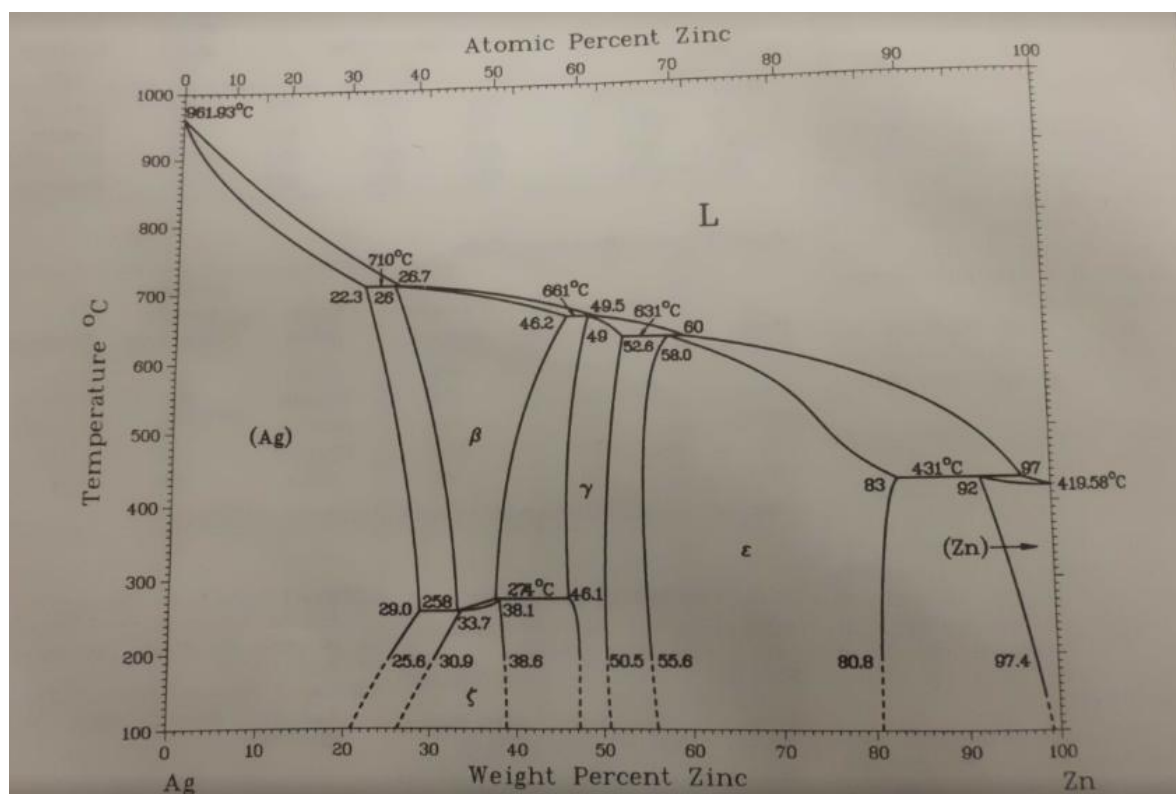


Figura1- 39 Diagrama de Fases Zinc-Plata

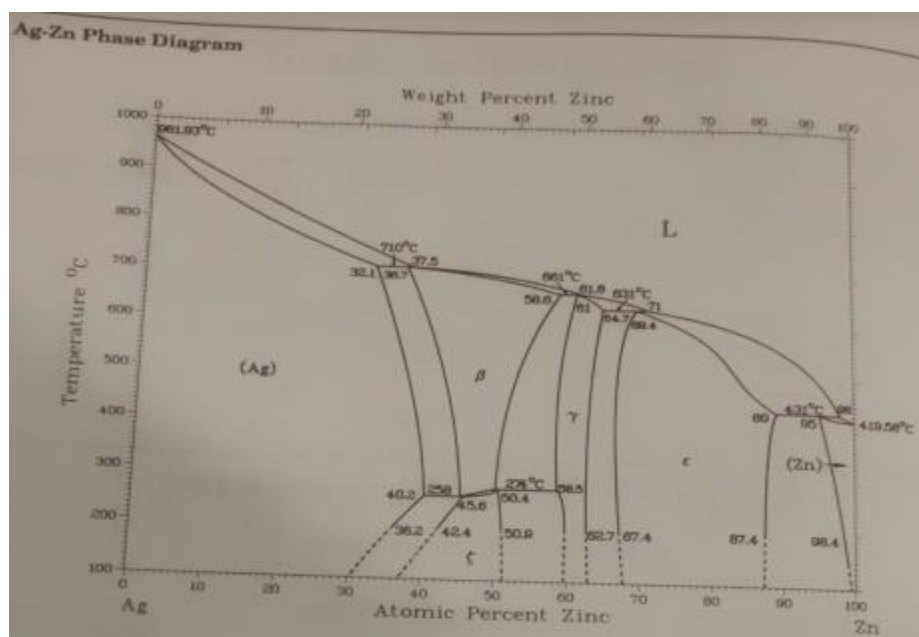


Figura1- 40 Diagrama de Fases Zinc-Plata

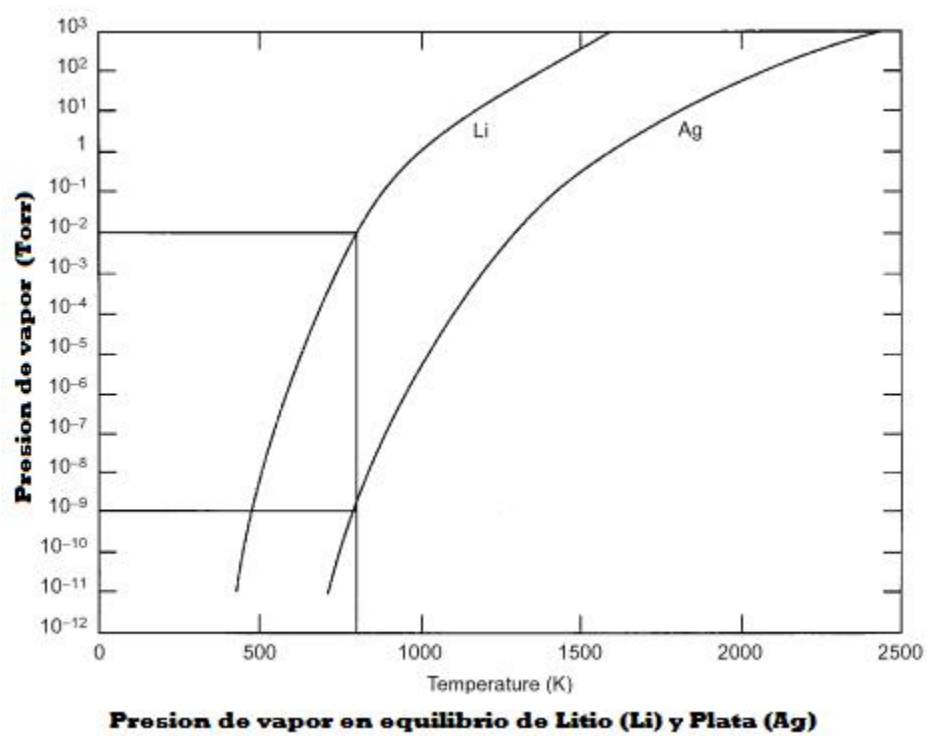


Figura1- 41 Diagrama de equilibrio de presión de vapor Ag

Referencias Bibliográficas

- [1] Shalaka C. Navale, V. R., I.S.Mulla. (2009). Investigations on Ru doped ZnO: Strain calculations and gas sensing study. *Elsevier*, 139, 466-470. doi: 10.1016/j.snb.2009.03.068.
- [2] Cheng, C., Liu, B., Yang, H., Zhou, W., Sun, L., Chen, R., Fan, H. J. (2009). Hierarchical Assembly of ZnO Nanostructures on SnO₂ Backbone Nanowires: Low-Temperature Hydrothermal Preparation and Optical Properties. *ACS Nano*, 3(10), 3069-3076.
- [3] Wang, Z. L., & Song, J. (2006). Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays (Vol. 312, pp. 242-246).
- [4] Gao, P. X., & Wang, Z. L. (2005). Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 97(4), 044304-044307.
- [5] Godlewski, M., Guziewicz, E., Kopalko, K., Luka, G., Lukasiewicz, M. I., Krajewski, T. Gieraltowska, S. Zinc oxide for electronic, photovoltaic and optoelectronic applications. *Low Temperature Physics*, 37(3), 235-240.
- [6] Litton, C. W., Collins, T. C., Reynolds, D. C., Capper, P., Kasap, S., & Willoughby, A. *Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications*: Wiley.
- [7] Liao, X., & Zhang, X. (2007). Zinc Oxide Nanostructures and Their Core-Shell Luminescence Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(26), 9081-9085. doi: 10.1021/jp0663208

[8] Amizam, S., Mamat, M. H., Khusaimi, Z., Sahdan, M. Z., Abdullah, S., Rusop, M., & Hartini, A. R. (2009). Synthesis and structural properties of zinc oxide flower-like nanostructures by thermal chemical vapour deposition method.

Materials Research Innovations, 13(3), 207-210. doi:10.1179/143307509x440316

[9] Huang, M. H., Wu, Y., Feick, H., Tran, N., Weber, E., & Yang, P. (2001). Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport. *Advanced Materials*, 13(2), 113-116.

[10] Valerini, D., Caricato, A. P., Lomascolo, M., Romano, F., Taurino, A., Tunno, T., & Martino, M. (2008). Zinc oxide nanostructures grown by pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, 93(3), 729-733.

[11] Rusu, E., Burlacu, A., Ursaki, V., Stratan, G., Purica, M., Budianu, E., & Monaico, E. (2007, Oct. 15 2007-Sept. 17 2007). *ZnO Micro/Nano Structures by MOCVD and Vapour Transport Technique: Growth and Characterization*. Paper presented at the Semiconductor Conference, 2007. CAS 2007. International.

[12] Perez Taborda Jaime, R. L. H. (2008). PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE OXIDO DE ZINC (ZnO). *Scientia et Technica*.

[13] Lisheng Wang and Xiaozhong Zhanga), S. Z., Zhou, G., Zhou, Y., & Qi, J. (2005). Synthesis of well-aligned ZnO nanowires by simple physical vapor deposition on c-oriented ZnO thin films without catalysts or additives. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 86(024108). doi: 10.1063/1.1851607.

- [14] Askeland Donald R., P. P. P. (2009). *Ciencia e Ingeniería de Materiales* (cuarta ed.): CENGAGE LEARNING.
- [15] Trindade, T., de Jesus, J. D. P., & O'Brien, P. (1994). Preparation of zinc oxide and zinc sulfide powders by controlled precipitation from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry*, 4(10), 1611-1617.
- [16] Ozgur, U., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Dogan, S. Morkoc, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4), 041301-041103.
- [17] Pearton S.J, N. D. P., Ip k, & Heo Y.W., S. T. (2005). Recent progress in processing and properties of ZnO *Elsevier*, 50, 293-340.
- [18] Schmidt-MendeLukas, M.-D. J. L. (2007). ZnO – nanostructures, defects, and devices. *Elsevier Ltd*, 10(materials today), 40-48.
- [19] Litton Cole W, C. T. C., Reynold Donald C. *Zinc oxide materials for electronic and optoelectronic device*: Wiley.
- [20] Sood Ashok K, L. W. Z., Polla Dennis L., . Dhar Nibir K, Manzur Tariq, . Anwar A.F.M. (2011). Nanostructures for Optoelectronic Applications, Optoelectronic Devices and Properties. *INTECH*. doi: DOI: 10.5772/16202
- [21] Chu, J. B., Huang, S. M., Zhang, D. W., Bian, Z. Q., Li, X. D., Sun, Z., & Yin, X. J. (2009). Nanostructured ZnO thin films by chemical bath deposition in basic aqueous ammonia solutions for photovoltaic applications. *Applied Physics A*, 95(3), 849-855. doi: 10.1007/s00339-009-5084-7.

[22] Valerini, D., Caricato, A. P., Lomascolo, M., Romano, F., Taurino, A., Tunno, T., & Martino, M. (2008). Zinc oxide nanostructures grown by pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, 93(3), 729-733. doi: 10.1007/s00339-008-4703-z.

[23] Mattox, D. M. (2007). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*: Elsevier Science.

[24] Todd, S. (2004). *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*.

[25] Lin, B., Zhuxi, F., & Jia, Y. (2001). Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Applied Physics Letters*, 79(7), 943-945.

[26] Garcia R., N.-G. R., Berman-Mendoza D., Barboza-Flores M., Rangel S. R. (2011). Synthesis and characterization of In-doped ZnO nano-powders produced by combustion synthesis. *Revista Mexicana de Física*, 57, 10-12.

[27] Shi, F., & Xue, C. (2012). Morphology and growth mechanism of multileg ZnO nanostructures by chemical vapor deposition. [10.1039/C2CE25250C]. *CrystEngComm*, 14(12), 4173-4175. doi: 10.1039/c2ce25250c

[28] Cowley, J. M. (1995). *Diffraction physics [electronic resource]*: Elsevier Science & Technology Books.

[29] Goldstein Joseph , N. D. E., . Joy David C, . Lyman Charles E, Echlin Patrick, Lifshin Eric , Sawyer Linda ,Michael J.R. , Goldstein Joseph I, Kchlin Patrick , Michael Joseph R. , Goldstein Joseph, L.C. Sawyer, J.R Michael. (2002). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*.

[30] Furetta, C. (2009). *Handbook of Thermoluminescence* (2 ed.): World Scientific Publishing Company, Incorporated.

[31] ASM Handbook, Vol.5 surface Engineering, 1999.