

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA Y  
ELECTROMAGNETISMO

EL ÓXIDO DE ZINC: CRECIMIENTO CRISTALINO  
MEDIANTE TRANSPORTE EN FASE GASEOSA Y  
CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS

RAMÓN TENA ZAERA

UNIVERSITAT DE VALENCIA  
Servei de Publicacions  
2004

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 12 de Novembre de 2004 davant un tribunal format per:

- D. Ignacio José Nebot Cil
- D. Cándid Reig Escrivá
- D. Jesús González Gómez
- D. Claude Levy – Clement
- D. Iván Mora Seró

Va ser dirigida per:

D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup> Carmen Martínez Tomás

D. Vicente Muñoz Sanjosé

©Copyright: Servei de Publicacions  
Ramón Tena Zaera

---

Depòsit legal:

I.S.B.N.:84-370-6084-2

Edita: Universitat de València  
Servei de Publicacions  
C/ Artes Gráficas, 13 bajo  
46010 València  
Spain  
Telèfon: 963864115

# UNIVERSITAT DE VALÈNCIA



DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I  
ELECTROMAGNETISME

**El óxido de zinc: crecimiento cristalino  
mediante transporte en fase gaseosa y  
caracterización de propiedades físicas.**

TESIS DOCTORAL

Ramón Tena Zaera

2004





UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Departament de Física Aplicada i  
Electromagnetisme  
Edifici d'Investigació  
c/ Dr. Moliner nº 50  
46100 Burjassot (València) Spain  
Tel: +34 96-3544345  
FAX : +34 96-3543146

Na M<sup>a</sup> Carmen Martínez Tomás i En Vicente Muñoz Sanjosé,  
Professors del Departament de Física Aplicada i Electromagnetisme de la Universitat  
de Valencia

INFORMEN:

Que la present memòria d'investigació titulada **“El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas”**, ha estat realitzada sota la seua direcció al Departament de Física Aplicada i Electromagnetisme de la Universitat de València pel llicenciat En Ramón Tena Zaera, i que constitueix la seua Tesi per a optar al grau de Doctor en Física.

I perquè així conste, en compliment de la legislació vigent, es presenta en la Universitat de València la referida Tesi Doctoral.

Burjassot, 3 de setembre de 2004

Signat: M<sup>a</sup> Carmen Martínez Tomás

Vicente Muñoz Sanjosé



*A mi familia*

*A Sara*





## Agradecimientos

Muchos sois los que habéis hecho posible la realización de este trabajo y en este momento siento la necesidad de agradecer vuestra ayuda: *“Gracias, muchas gracias por todo y a todos”*.

En la realización de este trabajo he tenido la suerte de tener a los profesores Carmen Martínez Tomás y Vicente Muñoz Sanjosé como directores del mismo. A ellos les quiero agradecer, además de la oportunidad que me dieron de *“vivir esta aventura”*, su amistad a lo largo de este período. Dicha amistad ha hecho que las ayudas se hayan ofrecido de forma espontánea, sin necesidad de pedir las, generando un ambiente de compañerismo deseado en la realización de todo tipo de trabajo.

Durante esta etapa he conocido a dos grandes amigos: Iván y Jesús. Ellos han sido mis *“compañeros de aventura”* y me han tenido que sufrir durante prácticamente todo este tiempo. Sus aportaciones a este trabajo y todo lo que les debo personalmente me resulta imposible de enumerar. Simplemente os pido un favor más: *“¡No cambiéis!. Personas como vosotros son siempre necesarias”*.

También quiero agradecer su ayuda a diferentes compañeros que han formado parte del grupo de crecimiento cristalino de la Universitat de València durante este período como son Cándid, Ramón, M<sup>a</sup> José, Maria, Mariola, Dani y Africa. Todos ellos han contribuido al desarrollo del grupo y han hecho que el trabajo diario transcurra en un ambiente amigable y distendido que siempre suaviza los momentos menos buenos.

De la misma forma quiero extender mi agradecimiento a todos los miembros del departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo de la Universitat de València, que siempre han estado abiertos a mis preguntas y dispuestos a ofrecerme

su ayuda. A otros miembros de esta misma universidad, como Nacho Nebot y Pepe Sánchez por su amabilidad y paciencia ante mis frecuentes dudas sobre química. Carlos Gómez por su colaboración en el estudio de las propiedades eléctricas de nuestros cristales de ZnO. Marcelo Arias, soplador de vidrio, por la realización prácticamente “*a la carta*” de las ampollas de crecimiento. José María González del Servicio de Informática por haberme liberado de más de un problema informático. Y a Jesús González, que aunque no pertenezca estrictamente a esta universidad mantiene una relación directa con el departamento, por iniciarme en la espectroscopia Raman. Y, sobretodo, por contagiarme el entusiasmo y la ilusión con que realiza el trabajo.

Tampoco me puedo olvidar del grupo de gente que nos reunimos habitualmente para comer, de los que somos y de los que fuimos ya que el carácter temporal de los puestos ocupados por la gente más joven hace que dicho grupo aumente o disminuya en función de las circunstancias del momento. Una lista recopilatoria podría ser la siguiente: Ana, Ángel, Ángela, Antonio, Antonio María, Arturo, Benito, Cándid, Daniele, Dobryna, Francesco, Juan Angel, Julio, Luca, Lluís, Martina, Mauricio, Pepe, Pere, Salva, Víctor, Ximo, etc. Todos ellos han hecho que el trabajo diario sea mucho más soportable.

Je voudrais remercier Mme Claude Lévy-Clément par l’opportunité qu’elle m’a donné de faire une partie de ce travail au “Laboratoire de Chimie Métallurgique des Terres Rares” du C.N.R.S (Centre National de la Recherche Scientifique) à Thiais (France), par m’avoir fait confiance et par sa préoccupation par rapport à mon devenir scientifique. Je voudrais aussi remercier toutes les personnes du Laboratoire: Abbou, Awa, Bouchra, Christian, Dominique, Lars, Sandra et Stéphane par leur cordial accueil et leur aide.

I am in debt with Amy M. Ryan and Gary Hodes for their collaboration on the *eta*-solar cells research during their stages in Thiais. Besides, I would like to thank Brian O’Regan for giving me the opportunity to visit his laboratory in the Energy Research Center of the Netherlands in Petten (Netherlands) and for supplying private information about the dye-sensitised solar cells.

Fuera del marco de la investigación también hay mucha gente que ha contribuido al hecho de que este trabajo se haya realizado con alegría e ilusión.

Entre ellos quiero destacar a mis compañeros de piso: Javi y Ricardo (“*los primos*”), a mis amigos de Vinaròs: todos y a mis amigos de la facultad: Abel, Álvaro y Pepe. Todos ellos me han mostrado su apoyo continuamente y me han ayudado a desconectar de este apasionante mundo de la investigación en momentos en los que era imprescindible.

Un punto especial lo quiero dedicar a mi familia, especialmente a mis padres, que siempre han estado a mi lado, ofreciéndome su apoyo y su cariño. Y a ti, Sara, tu proximidad, apoyo y paciencia han sido fundamentales durante la última etapa de este trabajo. “*Muchas gracias por quererme y hacerme tan feliz, cari*”.

Finalmente, quiero agradecer a los miembros del tribunal su presencia en la comisión que juzgará este trabajo.



## Indice

<b>Abstract.....</b>	<b>xi</b>
<b>Capítulo 1: Introducción.....</b>	<b>1</b>
Summary.....	6
<b>Capítulo 2: ZnO.....</b>	<b>9</b>
2.1. Propiedades físicas.....	9
2.2. Aplicaciones tecnológicas.....	11
2.3. Antecedentes.....	12
Summary.....	17
<b>Capítulo 3: Crecimiento de cristales de ZnO mediante transporte en fase gaseosa.....</b>	<b>19</b>
3.1. Método de crecimiento.....	19
3.1.1. Fundamentos básicos y características.....	19
3.1.2. Algunos conceptos teóricos básicos.....	23
3.1.3. Antecedentes en el crecimiento de cristales ZnO a partir de fase gaseosa.....	27
3.2. Análisis termoquímico.....	33
3.2.1. En ausencia de “especies adicionales”.....	34
3.2.2. En presencia de grafito.....	35
3.2.3. Efecto de la presión adicional de zinc.....	36
3.2.4. En presencia de metales.....	37
3.2.4.1. Hierro.....	38
3.2.4.2. Cobre.....	38

3.2.5. Posibles estrategias para controlar la presión adicional generada durante el durante el crecimiento.....	39
3.3. Detalles experimentales.....	41
3.3.1. Productos químicos utilizados.....	41
3.3.2. Ampollas de crecimiento.....	43
3.3.2.1. Geometría.....	44
3.3.2.2. Proceso de limpieza.....	45
3.3.2.3. Proceso de grafitado.....	45
3.3.2.4. Proceso de carga y sellado.....	47
3.3.3. Hornos y montajes utilizados durante el proceso de crecimiento.....	48
3.3.3.1. Hornos.....	48
3.3.3.2. Sistema de medida <i>in situ</i> del transporte de masa.....	51
3.3.3.3. Sistema de desplazamiento del horno manteniendo la ampolla fija.....	53
3.4. Resultados experimentales e interpretación.....	55
3.4.1. Estudio en función de la especie adicional.....	55
3.4.1.1. En ausencia de especies adicionales.....	56
3.4.1.2. En presencia de grafito.....	57
3.4.1.3. En presencia de metales.....	61
3.4.1.3a. En presencia de zinc (añadido directamente)..	61
3.4.1.3b. En presencia de hierro.....	63
3.4.1.3c. En presencia de cobre.....	65
3.4.2. Estudio sistemático del crecimiento de ZnO en ampollas grafitadas.....	65
3.4.2.1 Estudio en función de la diferencia de temperatura y de la presión inicial.....	66
3.4.2.2. Diseño de experiencias con diferentes presiones excedentarias de zinc.....	75
3.4.2.3. Ampollas con punta cónica. Diferentes configuraciones térmicas.....	78
3.4.2.3 <sup>a</sup> . Configuración horizontal.....	79

3.4.2.3b. Configuración vertical.....	80
3.4.2.3c. Configuración Piper & Polich.....	82
3.4.2.4. Ampollas con “dedo frío”.....	83
3.5. Tratamientos térmicos posteriores al crecimiento.....	84
Summary.....	88

## **Capítulo 4: Caracterización estructural.....91**

4.1. Difracción de Rayos X.....	91
4.1.1. Configuraciones y condiciones de medida.....	92
4.1.2. Resultados.....	94
4.1.2.1. Muestras sin tratamiento térmico posterior al crecimiento.....	94
4.1.2.2. Muestras recocidas.....	100
4.2. Espectroscopia Raman.....	104
4.2.1. Configuraciones y condiciones de medida.....	105
4.2.2. Resultados.....	105
4.2.2.1. Muestras sin tratamiento térmico posterior al crecimiento.....	106
4.2.2.2. Muestras recocidas.....	110
Summary.....	114

## **Capítulo 5: Caracterización óptica y eléctrica.....117**

5.1. Absorción óptica.....	117
5.1.1. Configuraciones y condiciones de medida.....	118
5.1.2. Resultados.....	120
5.1.2.1. Muestras sin tratamiento térmico posterior al crecimiento.....	120
5.1.2.2. Muestras recocidas.....	123
5.2. Propiedades eléctricas.....	125
5.1.1. Configuraciones y condiciones de medida.....	126
5.1.2. Resultados.....	127

5.1.2.1. Muestras sin tratamiento térmico posterior al crecimiento.....	128
5.1.2.2. Muestras recocidas.....	129
Summary.....	131

**Capítulo 6: *eta*-solar cells.....133**

6.1. Introduction.....	133
6.2. n-type material: ZnO.....	135
6.2.1. Deposition process.....	135
6.2.2. Physical properties.....	136
6.2.2.1. Morphology.....	136
6.2.2.2. Structural properties.....	138
6.2.2.3. Optical properties.....	140
6.3. Thin absorbers: CdTe and CdSe.....	141
6.3.1. CdTe.....	142
6.3.1.1. Deposition process.....	143
6.3.1.2. Physical properties.....	143
6.3.1.2a. Morphology.....	143
6.3.1.2b. Structural properties.....	144
6.3.1.2c. Optical properties.....	146
6.3.2. CdSe.....	147
6.3.2.1. Deposition process.....	147
6.3.2.2. Physical properties.....	148
6.3.2.2a. Morphology.....	148
6.3.2.2b. Structural properties.....	149
6.3.2.2c. Optical properties.....	151
6.4. p-type material: CuSCN.....	152
6.4.1. Deposition process.....	153
6.4.2. Physical properties.....	154
6.4.2.1. Morphology.....	154
6.4.2.2. Structural properties.....	155



6.4.2.3. Optical properties.....	156
6.5. Characterisation of the <i>eta</i> -solar cells.....	158
6.5.1. ZnO/CdTe/CuSCN solar cells.....	158
6.5.2. ZnO/CdSe/CuSCN solar cells.....	159
Summary... ..	163
<b>Capítulo 7: Principales aportaciones y conclusiones.....</b>	<b>165</b>
English version.....	170
<b>Bibliografía.....</b>	<b>175</b>



## Abstract

ZnO can be considered as an “old” semiconductor which has been compelling research attention for a long time because of its applications in many scientific and industrial areas such as acousto-optic devices, varistors, gas sensors, transparent conducting electrodes and optical window in solar cells. It has now received increasing attention and recognised as a promising candidate for applications related to its optoelectronic possibilities in the UV range. These potential applications have boosted research related to the growth of ZnO.

Due to its high melting point ( $\sim 2000^{\circ}\text{C}$ ), it is difficult to grow ZnO from the liquid phase. That is why hydrothermal and vapour transport methods have been mainly implemented so far for the growth of bulk ZnO crystals. ZnO crystals grown by the hydrothermal method can present a good crystalline quality, but the residual Li or K impurities, coming from the solvent could affect the electronic and optical properties of the material. Crystal growth from the vapour phase appears as an attractive alternative. Nevertheless, it has been well established that the growth rate of ZnO in closed ampoules at moderate temperatures ( $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ) and temperature gradients is very low if the process takes place in absence of any “additional species”. Higher growth rates are obtained if some particular “additional species” are introduced in the ampoule.

In this work, we will try to gain a further insight into the vapour generation and transport mechanisms involved in the ZnO growth using some “additional species”. The knowledge of these mechanisms can be very useful to optimise the growth rate and it could allow to control the gas composition inside the growth ampoule. This fact would allow to act on the off-stoichiometry degree of the ZnO crystals and, therefore, on their physical properties. Besides, we will analyse some ways to localise and control the onset of nucleation that can improve the structural properties and the crystal size.

On the other hand, some of the grown ZnO crystals will be annealed at temperatures in the range 900-1200 °C in vacuum, as well as in oxygen and zinc atmospheres. These annealing processes improve the structural quality and will be used as a tool to obtain some information about the initial intrinsic defects present in as-grown crystals.

Different fundamental characterisation techniques as X-ray diffraction, Raman spectroscopy, optical transmission and Hall effect measurements will be used to study the physical properties of the as-grown and annealed ZnO crystals.

In addition, we will study the application of two p-i-n heterostructures based on a ZnO electrodeposited layer, which shows nanocolumnar morphology, as *eta* (*extremely thin absorber*)-solar cells. The ZnO and the successively built up layers will be analysed by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and optical transmission and reflectance. Finally, the *i*-V curves and the energy conversion efficiency of the device will be measured.

# Capítulo 1

## Introducción

La necesidad de monocristales de diferentes materiales para diversas aplicaciones, tanto militares como civiles, ha hecho que el crecimiento cristalino haya sufrido un significativo progreso en los últimos 50 años [1]. Este progreso, junto con la mejora en las técnicas de caracterización, ha llevado consigo una profundización en el entendimiento de los mecanismos fundamentales que tienen lugar en un proceso de crecimiento. Así, combinando diferentes disciplinas (química, física, ingeniería, matemáticas, etc.), se ha llegado a tener un alto nivel de control y reproducibilidad sobre este tipo de procesos. No hay que olvidar que éstos fueron considerados como arte por diferentes autores en la década de los 50 [2,3] debido a su alto grado de complejidad y a la gran cantidad de parámetros involucrados en ellos.

La evolución en la producción de monocristales ha sido un fiel reflejo de la demanda que comenzó a finales de la década de 1940 con el descubrimiento del transistor y que ha tenido, y tiene, una determinante influencia en nuestra sociedad. Así, desde la obtención de monocristales de germanio de tamaño considerable en la década de los 50 [4], pasando por las 5000 toneladas de cristales masivos producidas anualmente a finales de los años 70 [5], se ha llegado a las 20000 en el año 1999 de las que el 60% correspondía a materiales semiconductores [6].

Gran parte de las expectativas de futuras tecnologías están centradas en dispositivos basados en materiales semiconductores. Dentro de dichas expectativas se puede destacar el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos. Para el desarrollo de dichos dispositivos es necesario, además del crecimiento de cristales masivos de alta calidad para ser utilizados como sustratos, la optimización de las técnicas de crecimiento epitaxial. Más concretamente, uno de los problemas

actuales más preocupantes es la gran cantidad de energía necesaria y la limitación existente en los métodos de generación convencionales. El desarrollo de dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos, con eficiencias adecuadas y con costes razonables, es una de las posibles soluciones. Por ejemplo, el desarrollo de procesos de fabricación de diodos emisores de luz verde, roja y amarilla para ser usados en los semáforos supondría un ahorro de energía eléctrica cercano a 800 kWh por año y semáforo [7]. Se puede extrapolar e imaginar el enorme ahorro energético que supondría su incorporación a los sistemas de iluminación general. Aún mayor sería la repercusión de la fabricación a gran escala de dispositivos solares con eficiencias del orden del 25-30%, que permitirían la utilización de una energía renovable, a un precio competitivo con la producción de energía convencional.

En la actualidad se encuentra establecido y consolidado el proceso de comercialización de diodos emisores de luz visible con longitud de onda larga, generalmente basados en la tecnología del arseniuro de galio (GaAs). Así, el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos emisores en todo el rango de longitudes de onda anteriormente citado depende fuertemente de la evolución de los semiconductores de gap ancho. Los nitruros, en especial el nitruro de galio (GaN), han sido considerados como los materiales más prometedores de cara a la fabricación de dispositivos ópticos en la zona de longitudes de onda cortas [8]. Sin embargo, la falta de disponibilidad de sustratos de GaN obliga a crecer capas delgadas de dicho material heteroepitaxialmente sobre otros sustratos. Este hecho limita la obtención de capas de GaN de buena calidad cristalina y con una superficie libre de fracturas. Todos estos problemas han reactivado el estudio de otro semiconductor de gap ancho como es el óxido de zinc (ZnO). Sus adecuadas propiedades físicas le convierten en un posible candidato tanto para su utilización como sustrato para el crecimiento heteroepitaxial de GaN, como para su utilización directa en dispositivos optoelectrónicos.

El gran interés tecnológico suscitado por el ZnO y la existencia de puntos abiertos al estudio y mejora en su proceso de crecimiento, junto con la experiencia existente en el grupo de crecimiento cristalino de la Universidad de Valencia en otros compuestos de la familia II-VI, nos han llevado a la realización de un estudio

sistemático del proceso de crecimiento de cristales masivos de ZnO mediante transporte en fase gaseosa. Sin olvidar el reto académico que supone el abordar el proceso de crecimiento de un material con un punto de fusión tan alto (~ 2000 °C) utilizando temperaturas más accesibles técnicamente en el entorno de los 1000 °C, que permite el uso de una tecnología y unas infraestructuras ostensiblemente menos específicas y más económicas. El objetivo general de este trabajo, que se concretará en el siguiente capítulo, ha sido profundizar en el conocimiento del proceso de crecimiento mediante transporte en fase gaseosa del ZnO y aplicar dicho conocimiento para aumentar el grado de control sobre las propiedades físicas de los cristales, dado que éstas son las que determinarán su utilidad en futuros dispositivos.

Por otro lado, la colaboración con el grupo de investigación francés dirigido por Claude Lévy-Clément y perteneciente al LCMTR (Laboratoire de la Chimie et des Terres Rares) del CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) nos ha permitido estudiar otra posible aplicación tecnológica del ZnO. Se ha abordado el proceso de crecimiento, así como el estudio de propiedades físicas y caracterización de un dispositivo basado en capas de ZnO con morfología columnar. Dicha morfología es muy interesante para el desarrollo de un nuevo tipo de dispositivos fotovoltaicos, conocidos como células solares tipo *eta*<sup>1</sup> [9] y que son una variante de las células solares de colorante [10] que tanta repercusión han tenido en la investigación relacionada con los dispositivos fotovoltaicos.

La memoria global del trabajo realizado se ha estructurado en 7 capítulos, el primero de los cuales lo constituye esta breve introducción. El contenido del resto se resume a continuación:

El capítulo 2 está dividido en tres apartados, en el primero se presentan las propiedades físicas del ZnO, extendiéndose en aquellas que son más relevantes en el proceso de crecimiento y en su posible aplicación tecnológica. En el segundo apartado se resumen dichas aplicaciones, citando los principales puntos abiertos. Se acaba comentando los antecedentes existentes y el estado actual del problema.

El capítulo 3 está dividido en cuatro apartados. En el primero se hace un repaso

---

<sup>1</sup> Extremely Thin Absorber.

general de los fundamentos básicos del método de crecimiento utilizado, así como de las peculiaridades en su aplicación al ZnO. En el segundo se muestra un análisis termoquímico de las posibles reacciones involucradas en el proceso. En el tercero realizaremos una descripción detallada de los dispositivos y montajes experimentales utilizados en los procesos de crecimiento, para pasar en el cuarto apartado a mostrar los resultados experimentales y al análisis de los mismos. En este apartado pondremos especial énfasis en las velocidades de transporte y en el color y tamaño de los cristales. Para finalizar, en el quinto apartado, se comentan los procesos de recocido a los que han sido sometidas algunas de las muestras y la variación de algunas de sus propiedades.

El capítulo 4 se centra en la caracterización estructural. En la primera parte se hace referencia a las medidas de difracción de rayos X y en la segunda a la espectroscopia Raman. En la interpretación de los resultados, obtenidos por ambas técnicas, se hará especial hincapié en la relación existente entre éstos y las condiciones de crecimiento, así como con los procesos de recocido posteriores.

El capítulo 5 está dividido en dos partes. En la primera se muestran los espectros de absorción óptica de diferentes muestras de ZnO, obtenidas a partir de los cristales masivos, y se analizan las diferencias en función de las condiciones de crecimiento o del proceso de recocido. Mientras que en la segunda parte se estudiarán las resistividades, movilidades y concentraciones de portadores determinadas mediante medidas de efecto Hall, analizando las diferencias existentes entre las muestras obtenidas en diferentes condiciones.

El capítulo 6 muestra el estudio hecho sobre el desarrollo de células solares tipo *eta*. Dicho capítulo consta de seis apartados. El primero repasa los fundamentos básicos del funcionamiento de este dispositivo y sus ventajas respecto a los dispositivos convencionales. A continuación siguen tres apartados, dedicados al crecimiento y estudio de propiedades físicas de cada uno de los materiales que constituyen la parte activa del dispositivo. En el quinto apartado se aborda la caracterización de las dos heteroestructuras propuestas como candidatas a células solares de tipo *eta*. Se acaba con un apartado en el que se comentan las conclusiones de dicho estudio.

Por último, en capítulo 7 presentaremos las principales aportaciones y



conclusiones del estudio realizado.

### **Summary.**

The history of crystal growth and its relevance on society progress is briefly commented at the beginning of the chapter. The importance of the semiconductor materials on the future technologies is discussed too, emphasising on the optoelectronic devices based on wide band gap semiconductors such as GaN or ZnO.

These potential applications, the previous experience of our research group on the crystal growth of others II-VI compounds and some academic reasons have motivated us to study the crystal growth of bulk ZnO and the application of two p-i-n heterostructures based on a ZnO layer as a photovoltaic device.

Finally, the outline of the thesis is given. It can be summarised as follows:

Chapter 1 consists on this brief introduction.

Chapter 2 consists on a review of the physical properties, technological applications and “state of the art” of the ZnO crystal growth.

Chapter 3 is divided in four sections. In the first one some fundamental aspects of the crystal growth by vapour transport methods will be reviewed and some details of their previous application to ZnO will be discussed. The second one consists on a thermochemical analysis of the possible chemical reactions involved in the ZnO growth process. In the third section the experimental systems used in the ZnO bulk growth experiments will be depicted. In the fourth one the analysis of the experimental results will be presented, focusing on the mass transport rate and the colour and size of the grown ZnO crystals. Finally, in the fifth section the experimental conditions of the post-growth annealing processes and the corresponding changes on the crystal colour will be explained.

Chapter 4 consists on a study of the structural properties of the obtained ZnO crystals. In the first section the results from X-ray diffraction will be analysed. The second one is dedicated to the analysis of the results obtained by Raman spectroscopy.

Chapter 5 is divided in two sections. In the first one the optical absorption spectra for different growth and annealing conditions will be shown. The second one is dedicated to the electrical measurements.

Chapter 6 is divided in six sections and shows the study on the *eta*-solar cells

based on ZnO. The first one consists on a brief introduction of this device: fundamental aspects and advantages as regards other solar devices. The next three sections are devoted to the growth process and the study of the physical properties of each active layer of the device. In the fifth section the *i*-V characterisation of the two heterostructures proposed as candidates to act as an *eta*-solar cell device will be shown.

Chapter 7 summarises the main contributions and conclusions of this work.



## **Capítulo 2**

### **ZnO.**

Como ya hemos dicho, en este capítulo se describen brevemente algunas propiedades físicas del ZnO. La finalidad es dar una información básica del material y profundizar en aquellas que son más importantes en su proceso de crecimiento y en las posibles aplicaciones tecnológicas posteriores.

A continuación se hace un repaso general de dichas aplicaciones, citando los principales puntos abiertos en el estudio del ZnO, relativos a las aplicaciones mencionadas.

Se acaba comentando los antecedentes bibliográficos existentes y el estado actual del problema, centrándonos en los puntos abiertos citados anteriormente.

#### **2.1.- Propiedades físicas.**

El ZnO es un material semiconductor de la familia II-VI. La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia [11]. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal tipo wurzita. En dicha estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados para compensar dichas repulsiones. Así, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa. Esta característica se puede apreciar con claridad en la siguiente figura.

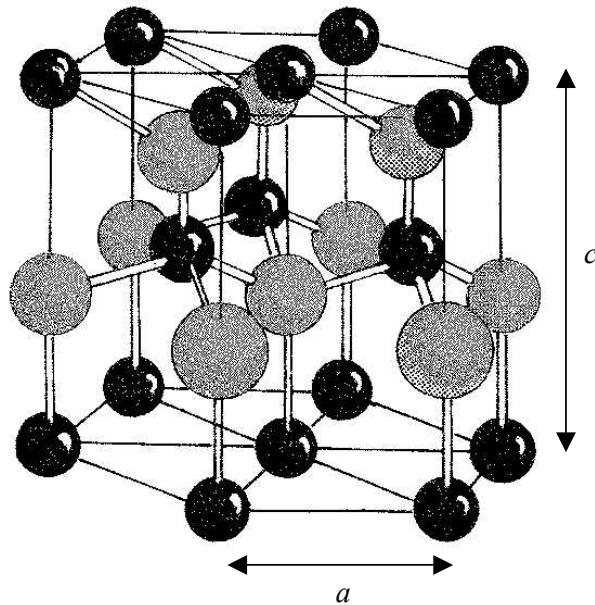




Figura 2.1.- Estructura cristalina del ZnO:  oxígeno y  zinc

Dicha estructura cristalina pertenece al grupo espacial  $P6_3mc(C^4_{6v})$  y se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc apilados a lo largo del eje  $c$ , con un desplazamiento entre ellos de  $0.38c$ , siendo  $c$  su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red para dicho material, en condiciones normales de presión y temperatura, son  $a = 3.253 \text{ \AA}$  y  $c = 5.213 \text{ \AA}$  [12].

En la siguiente tabla se presentan algunas de las propiedades físicas más relevantes del ZnO.

Propiedad	Símbolo (unidades)	Valor	Referencia
Parámetros de malla	$a, c (\text{Å})$	3.253, 5.213	[12]
Temperatura de fusión	$T_f (\text{K})$	$> 2250$	[12,13]
Densidad	$\rho (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	5675	[12]
Entalpía de formación	$\Delta H (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$6.5 \times 10^5$	[13]
Entropía de formación	$\Delta S (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	100	[14]
Calor específico	$C_p (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	41	[14]
Coeficiente de expansión térmica	$\alpha_a (\text{K}^{-1})$	$6.5 \times 10^{-6}$	[15]
	$\alpha_c (\text{K}^{-1})$	$3.0 \times 10^{-6}$	
Conductividad térmica	$\lambda (\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	0.6	[13]
Módulo de cizalladura	$H (\text{GPa})$	44	[16]

Constantes elásticas (300 K i 10 Gpa)	$c_{11}$ (Pa)	20.70	[12]
	$c_{12}$ (Pa)	11.77	[12]
	$c_{13}$ (Pa)	10.61	[12]
	$c_{33}$ (Pa)	20.95	[12]
	$c_{55}$ (Pa)	4.48	[12]
	$c_{66}$ (Pa)	0.45	[12]
Constantes dieléctricas	$\epsilon_{0\parallel}, \epsilon_{0\perp}$	8.75, 7.8	[12]
	$\epsilon_{z\parallel}, \epsilon_{z\perp}$	3.75, 3.70	[12]
Gap (2 K)	$E_g$ (eV)	3.42	[12]
Gap (300 K)	$E_g$ (eV)	3.35	[12]
Energía de enlace excitónico	$E_b$ (meV)	60	[17]
Masa efectiva de los electrones	$m_n^*$	$0.28 \cdot m_0$	[18]
Masa efectiva de los huecos	$m_p^*$	$0.59 \cdot m_0$	[18]

**Tabla.2.1.** Propiedades físicas del ZnO.

Algunas de estas propiedades le convierten en un excelente candidato para actuar como material activo en dispositivos optoelectrónicos, tal y como se comenta en el siguiente apartado.

## 2.2.- Aplicaciones tecnológicas.

Las aplicaciones industriales más extendidas y tradicionales del ZnO han sido su uso en la producción de goma, donde disminuye el tiempo de vulcanización, y como pigmento en la producción de pinturas, así como su uso en la industria farmacéutica, en especial en el campo de la cosmética, donde se utiliza como filtro de radiación ultravioleta en la producción de cremas solares. Sin embargo, han sido otras aplicaciones las que han mantenido el interés y la investigación en dicho material desde principios de la década de 1970. Dentro de este grupo se incluye su uso en transductores acústicos [19,20], en varistores [21], en sensores de gas [22,23], en electrodos transparentes [24,25], como ventana óptica en células solares [26,27], etc.

Especial atención merece su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos con emisión en el rango de longitudes de onda cortas. Por un lado, el hecho de poseer la misma estructura cristalina (con un desacuerdo del 2.0 % y del 0.5 % para los parámetros  $a$  y  $c$ , respectivamente) que el GaN, material más estudiado hasta el momento para esta aplicación, le convierte en un excelente sustrato para su crecimiento heteroepitaxial. Por otro lado, el hecho de poseer un gap directo de 3.35 eV, a temperatura ambiente, le convierte en uno de los principales candidatos

para actuar como elemento activo en el desarrollo de este tipo de dispositivos optoelectrónicos. Su alta energía de enlace excitónico puede permitir la emisión estimulada a temperaturas mayores a los valores ambientales ( $\sim 550$  K). Además, su módulo de cizalladura hace que sea un material mucho más estable que los demás compuestos de la familia II-VI, incluso más que otros semiconductores con tecnología totalmente establecida como es el GaAs. Todas estas propiedades han hecho que el estudio del ZnO haya crecido exponencialmente en estos últimos años, en especial después de la obtención de emisión estimulada a temperatura ambiente en capas de ZnO crecidas mediante epitaxia por haces moleculares (MBE<sup>2</sup>) [28,29].

Si nos centramos en esta última aplicación tecnológica, existen diferentes puntos abiertos en el estudio fundamental del proceso de crecimiento y sus propiedades físicas. Dos de los más relevantes son la obtención de sustratos de ZnO de alta calidad y el dopado tipo p [30]. El primer punto permitiría el crecimiento homoepitaxial de capas de mayor calidad, con las consiguientes ventajas en la fabricación de dispositivos. Ya en la actualidad, existen algunos estudios que demuestran la disminución en la rugosidad y la mejora en las propiedades ópticas obtenidas en capas crecidas homoepitaxialmente sobre sustratos de ZnO con respecto a capas crecidas heteroepitaxialmente sobre sustratos de zafiro [31]. Se ha observado que la calidad cristalina de capas crecidas mediante homoepitaxia está limitada por la calidad de los sustratos de ZnO comercializados actualmente [32], hecho que indica la necesidad de mejora en la calidad de los sustratos disponibles de ZnO, que además son pocos y de alto coste económico. Por otro lado, la obtención de ZnO de tipo p permitiría el desarrollo de homouniones p-n, más cercanas a la idea teórica de diodo perfecto.

### **2.3.- Antecedentes.**

La alta temperatura de fusión del ZnO hace que el crecimiento de cristales masivos a partir del fundido sea difícil de abordar. Este hecho ha provocado la utilización de diferentes técnicas alternativas, como son los métodos en disolución [33-35], los métodos en fase gaseosa [36,37] y el método hidrotermal [38,39].

---

<sup>2</sup> Molecular Beam Epitaxy.



No obstante, son pocos los trabajos en los que se haya abordado el crecimiento de ZnO por métodos en disolución. En los más antiguos [33,34] se utilizó como disolvente  $\text{PbF}_2$ , con el cual se consigue disminuir la temperatura de fusión permitiendo la obtención de monocristales de ZnO pequeños ( $2\text{-}3\text{ mm}^3$ ) a  $900^\circ\text{C}$ . Dicha sal presenta el inconveniente de reaccionar fuertemente con el cuarzo, lo que obliga a la utilización de contenedores de platino. Recientemente se han utilizado disolventes químicamente menos agresivos, constituidos por mezclas de óxidos de vanadio, de boro y de molibdeno ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_3$ ) [35], con los que se ha conseguido crecer monocristales de ZnO a temperaturas próximas a  $1150^\circ\text{C}$ . Con dichos disolventes se han conseguido monocristales menores que  $0.1\text{ cm}^3$ , en los que se han detectado cantidades importantes ( $\sim 1\%$ ) de los disolventes utilizados. Los citados problemas y la escasez de estudios sobre los diagramas de fase de sistemas compuestos por ZnO y posibles disolventes hacen que los métodos en disolución no sean más ampliamente utilizados en el crecimiento de ZnO.

Más extensa ha sido la aplicación del método hidrotermal al crecimiento de ZnO, destacando el trabajo realizado por dos grupos japoneses dirigidos por Sekiguchi [38] y Fukuda [39]. Dicha técnica utiliza los fundamentos de los métodos en disolución, pero haciendo uso de la temperatura crítica del agua ( $\sim 375^\circ\text{C}$ ) y su alta presión de vapor. La adición de hidróxidos (generalmente, LiOH y KOH), hace que aumente la solubilidad del ZnO en agua. Todo ésto ha hecho posible la obtención de cristales de ZnO a temperaturas inferiores a  $400^\circ\text{C}$ . Una de las características fundamentales de este método es el uso de altas presiones, del orden de  $10^3$  atmósferas, y la consecuente necesidad de utilizar un contenedor que las soporte. El platino [38,39] suele ser el crisol más utilizado en esta técnica cuando se crece ZnO. Tradicionalmente se han obtenido monocristales de tamaño del orden de  $0.1\text{ cm}^3$  con una calidad cristalina aceptable pero con impurezas de Li o K. Atención especial merece la obtención, este mismo año por parte de Fukuda y colaboradores, de cristales de ZnO de más de 5 cm (dos pulgadas) de diámetro con unas propiedades estructurales excepcionales [39]. Eso sí, presentan el inconveniente de poseer trazas de Li y K que pueden afectar claramente a las propiedades ópticas y eléctricas del material, con las consiguientes limitaciones a la hora de desarrollar dispositivos optoelectrónicos.

No cabe duda que la técnica más utilizada hasta el momento ha sido la aplicación de los métodos de fase gaseosa. Desde la publicación del primer trabajo de crecimiento de ZnO a partir de fase gaseosa en el año 1967 por parte de Park y colaboradores [36], han sido varios los grupos de investigación [40-48] que han utilizado dichos métodos para la obtención de cristales masivos de ZnO. Dentro de estos métodos se ha hecho uso de diferentes variantes, utilizando diferentes materiales fuente, así como diferentes especies químicas adicionales, diferentes configuraciones geométricas (sistemas abiertos o cerrados) y diferentes temperaturas de crecimiento. Todo estos detalles serán explicados en el capítulo siguiente, después de haber introducido los fundamentos básicos y características fundamentales de estos métodos. El tamaño típico de monocristal obtenido va desde 1-2 mm<sup>3</sup> [36] a décimas de cm<sup>3</sup>[47,48]. A excepción hecha de los sustratos de ZnO de dos pulgadas comercializados en su día por Eagle-Picher, cuyo proceso de crecimiento era asistido por el uso de una semilla inicial. El carácter privado de dicha compañía hace que los detalles del método de crecimiento utilizado permanezcan sin publicar. Los cristales de ZnO crecidos mediante estos métodos no presentan, normalmente, impurezas en concentraciones apreciables y muestran unas propiedades estructurales aceptables.

También nos gustaría señalar que la empresa norteamericana Cermet ha abordado el proceso de crecimiento de ZnO a partir del fundido y a altas presiones. Para ello han utilizado un horno diseñado especialmente para el crecimiento de materiales que presenten altas temperaturas de fusión (hasta 3600°C) y que contengan algún elemento con un alto carácter volátil. Dicho sistema alcanza estas altas temperaturas mediante la utilización de un sistema de radiofrecuencia y soporta presiones hasta de 100 atmósferas. El uso de altas presiones de oxígeno les ayuda a compensar las desviaciones de la estequiometría existentes en la descomposición del ZnO a altas temperaturas. Aún así, quedan muchos detalles importantes sin publicar, como es la naturaleza del contenedor utilizado, su posible reactividad con el ZnO, etc. Dicha compañía afirma haber obtenido, mediante esta técnica, lingotes de varios kilos de peso [49], aunque hasta el momento sólo comercializa sustratos de 1 cm<sup>2</sup>. Si bien las propiedades ópticas y eléctricas de dichos cristales son buenas [49], las propiedades estructurales parecen ser su gran

punto a mejorar [50].

En cuanto al tema del dopado tipo p, el elemento más utilizado como dopante ha sido el nitrógeno [51,52], aunque también se ha intentado con otros elementos del grupo V del sistema periódico, como el arsénico [53] y el fósforo [54]. Desde el año 1997, varios han sido los trabajos [55] que afirman la consecución de ZnO con conductividad tipo p. Sin embargo, hasta donde nosotros conocemos, sólo existe un trabajo donde se publica la obtención de un diodo basado en una homounión p-n de ZnO con una emisión azulada muy débil [56]. Emisiones considerables han sido obtenidas con diodos basados en heteroestructuras p-n, donde el material tipo n es el ZnO y el tipo p otro semiconductor. Como uno de los mejores resultados publicados hasta el momento se puede destacar la heteroestructura AlGaIn:Mg/ZnO:Ga crecida sobre sustratos de SiC [57], en la cual la emisión tiene lugar en la capa de ZnO aprovechando la fuerte emisión excitónica de éste. Dichos resultados confirman las buenas expectativas creadas por el ZnO y, a la vez, ponen de manifiesto la necesidad actual de combinarlo con semiconductores de tipo p para obtener emisiones eficientes. Además de los diferentes trabajos experimentales, ya citados, existe una serie de trabajos teóricos [58,59,60] que predicen las posibles actividades eléctricas de varios elementos propuestos para el proceso de dopado, así como de los defectos intrínsecos del material. Dentro de esta serie destacan los trabajos realizados por el grupo de Zunger [58] que predicen la imposibilidad de obtener ZnO tipo p (al menos en condiciones de equilibrio) sin la ayuda de elementos dopantes. Esto es debido al carácter dador de los defectos intrínsecos con energías de formación más bajas. Entre los posibles defectos intrínsecos de naturaleza dadora destacan las vacantes de oxígeno ( $V_O$ ) y los átomos de zinc en posición intersticial ( $Zn_i$ ). Ambos defectos producen una desviación de la estequiometría favorable al zinc en el material. El estudio teórico detallado de las energías de formación de cada uno de los posibles defectos intrínsecos del ZnO en función de las condiciones de crecimiento (exceso de zinc o exceso de oxígeno) hecho por el grupo de Van de Walle [59] nos indica la gran relevancia de las condiciones existentes en el proceso de crecimiento sobre las propiedades eléctricas posteriores de los cristales de ZnO. Así, si bien parece difícil obtener ZnO con conductividad tipo p directamente, sin el uso de especies adicionales, si parece

viable preparar dicho material para disminuir ciertos mecanismos de compensación eléctrica. De este modo la eficiencia de la actividad eléctrica de los elementos introducidos intencionadamente será mucho mayor.

Teniendo en cuenta los antecedentes existentes y el estado actual del estudio del ZnO, nos hemos planteado la continuación del estudio del proceso de crecimiento de dicho material mediante métodos de fase gaseosa. Por un lado, la profundización en los fundamentos físicos que intervienen tanto en la generación de las especies en fase gaseosa como en los mecanismos de transporte puede ser de gran utilidad en la optimización de las velocidades de crecimiento. Además, puede permitir el control de la composición de la mezcla gaseosa presente en el interior de la ampolla, hecho que abriría la posibilidad de controlar el grado de desviación de la estequiometría y, por tanto, las propiedades físicas de los cristales crecidos. Por otro lado, la aplicación de estrategias, ya utilizadas en otros materiales, para conseguir una adecuada selección y localización de los puntos iniciales de nucleación puede mejorar las propiedades estructurales de los cristales, así como aumentar el tamaño de monocristal. Todos estos puntos han hecho que hayamos abordado el proceso de crecimiento de cristales masivos de ZnO a partir de la fase gaseosa, con diferencias significativas con respecto a los trabajos ya existentes que serán explicadas con detalle en el capítulo siguiente.

**Summary.**

In order to give a basic information on ZnO, its physical properties have been summarised in Table 2.1. The most current applications of ZnO in scientific and industrial areas have been commented, focusing on the optoelectronic devices application. Two “hot points” in the study of the ZnO are the crystal growth of high quality ZnO substrates and the p type doping of the material.

Due to its high melting point ( $\sim 2000^\circ\text{C}$ ), it is difficult to grow ZnO from the liquid phase. That is why such techniques as hydrothermal [38,39], vapour transport [36,37] and solution methods [33-35] have been implemented so far for growth of bulk ZnO crystals, and mainly hydrothermal and vapour transport methods. ZnO crystals grown by the hydrothermal method can present an excellent crystalline quality [39], but the residual Li or K impurities, coming from the solvent could affect the electronic and optical properties. Crystal growth from the vapour phase appears as an attractive alternative and it has been the most used one until now [36,40-48]. We will analyse carefully these previous studies in the third chapter, after to review some fundamental aspects of the method.

As regards the p type doping, different authors [55] have announced it from 1997. Nevertheless, up to our knowledge, there is only one published work on a ZnO p-n homojunction with a weak bluish stimulated emission [56]. Significant stimulated emissions have been obtained in p-n heterojunctions, where the n-type material is ZnO, as for example [57]. This fact increases the generated expectation on the ZnO and, at the same time, confirms the need to be combined with other p type semiconductor to obtain efficient emissions. In addition to the experimental work, there are some theoretical studies on this subject [58,59,60]. Zhang *et al.* [58] concluded that ZnO can not be doped p type intrinsically because the formation enthalpies of the hole killers  $V_O$  (oxygen vacancies),  $Zn_i$  (zinc interstitial) and  $Zn_O$  (zinc antisite) are always low. Nevertheless, these formation enthalpies depends on the growth conditions [59]. Thus, it should be possible to design growth experiments to obtain ZnO with low density of hole killers and, therefore, reduce the electrical compensation mechanisms.

In our opinion, a further insight on the knowledge of the vapour generation and transport mechanisms involved in the ZnO crystal growth by vapour transport can

be very useful to optimise the growth rate. Moreover, it could allow the control of the gas composition inside the growth ampoule. This fact would pave the way to act on the off-stoichiometry degree of the ZnO crystals and, therefore, on their physical properties.

On the other hand, the implantation of some techniques to localise the onset nucleation could improve the structural quality and size of ZnO crystals.

## **Capítulo 3**

### **Crecimiento de cristales de ZnO mediante transporte en fase gaseosa.**

Comenzaremos este capítulo con una breve revisión del crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa, sus características, fundamentos y algunos conceptos teóricos que nos permitirán una mejor comprensión de la metodología utilizada. La revisión bibliográfica y el estado actual del tema en lo referente al ZnO dará paso al estudio sistemático del crecimiento de este material, uno de los núcleos de esta tesis. Este estudio estará enmarcado en una interpretación general sustentada en el trabajo teórico y experimental realizado.

#### **3.1. Método de crecimiento.**

Los crecimientos a partir de fase gaseosa pueden tener lugar tanto en sistemas cerrados como en abiertos. El método de crecimiento utilizado en este trabajo corresponde al primero de los casos. Entre las razones que nos han llevado a esta elección, nos gustaría destacar, por un lado, la experiencia del grupo de crecimiento cristalino de la Universitat de Valencia en este tipo de sistemas y, por otro, el hecho de que, en general, permiten un mejor control y reproductividad, así como menores niveles de contaminación.

##### **3.1.1. Fundamentos básicos y características.**

Los métodos de crecimiento cristalino a partir de la fase gaseosa se basan en el transporte de especies gaseosas a una zona en la que se produzca el cambio de fase gas/sólido. Dicha zona recibe el nombre de zona de cristalización. El control y la optimización del transporte de las especies, así como de las condiciones de la zona de cristalización, permitirán la obtención de un sólido cristalino. Unas condiciones alejadas de la situación óptima provocarán la ausencia de transporte o la obtención

de un material policristalino o, incluso, amorfo.

Así, si nos centramos en los sistemas cerrados, en un proceso de crecimiento existen tres etapas claramente diferenciadas. La primera consiste en la generación de vapor de la especie o especies en cuestión. La segunda es el transporte de dicho vapor hasta la zona de cristalización, el cual está regido por la variación de las variables termodinámicas en el interior de la ampolla, así como por la geometría y dimensiones de ésta. La tercera consiste en la cristalización del material.

A continuación profundizamos en el proceso en que todas estas etapas son debidas a fenómenos físicos (PVT<sup>3</sup>) (Fig. 3.1).

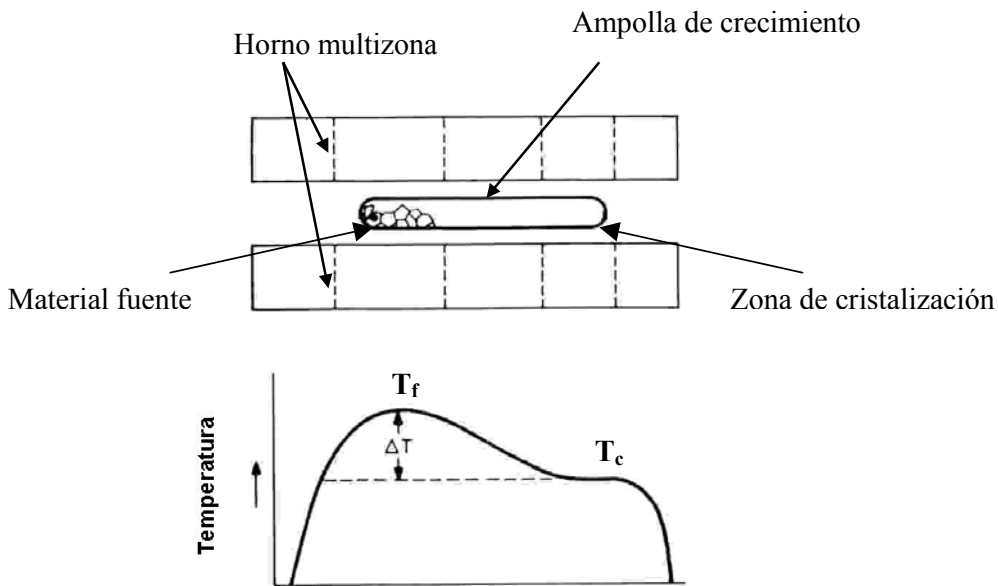


Fig. 3.1. Esquema de un crecimiento mediante el método PVT [5].

El número de mecanismos involucrados en un proceso PVT puede aumentar considerablemente en función de la naturaleza del material a crecer y de la cantidad y naturaleza de los materiales fuente utilizados. Si se considera el caso simple del crecimiento de un compuesto binario (AB) utilizando el mismo material sintetizado como fuente, podemos explicar los mecanismos involucrados en cada una de las tres etapas anteriormente citadas con relativa sencillez.

<sup>3</sup> Physical Vapor Transport.



Así, una forma de generar el vapor es someter el material fuente AB a una temperatura determinada ( $T_f$ ), de modo que éste tenderá espontáneamente a alcanzar un equilibrio con el ambiente que le rodea. Dicho equilibrio tendrá lugar cuando la presión parcial de dicho material coincida con el valor de su presión de vapor correspondiente a  $T_f$



Si dicha presión es suficientemente alta, existirá un proceso de sublimación eficiente (ec.3.1 hacia la derecha) hasta alcanzar el equilibrio.

Otro caso será aquél en el que  $T_f$  produzca la descomposición del material



De esta forma, tendrá lugar la generación de vapor de las especies A y B (ec.3.2 hacia la derecha) hasta alcanzar las presiones de equilibrio correspondientes a la disociación del compuesto. Si dichas presiones son significativas, y la cinética de la descomposición no es excesivamente lenta, la disociación del material fuente en sus constituyentes en estado gaseoso será un proceso eficiente.

Una vez generado el vapor de la especie AB (o de las especies A y B), éste se expandirá por toda la ampolla, existiendo un proceso de transporte desde la zona donde se encuentra el material fuente hasta la zona de cristalización mediante convección y difusión. Este último mecanismo tiende a disminuir la diferencia de presiones parciales a lo largo de la ampolla, de modo que en el momento en que éstas sean constantes el proceso de transporte cesará. Sin embargo, para materiales con presiones de vapor suficientemente altas y diferencias de temperatura adecuadas a lo largo de la ampolla, esta condición no se dará nunca. Por ejemplo, si nos centramos en el caso en que la generación de vapor sea la sublimación del material AB, antes de que la presión parcial sea prácticamente constante en toda la ampolla, su valor en la zona de cristalización será mayor que la presión de vapor de dicho material a la temperatura en esa zona ( $T_c$ ). Por tanto, se generará un cambio de fase gas/sólido (ec.3.1 hacia la izquierda). En el caso de generación de vapor mediante disociación del material fuente ocurrirá un fenómeno similar: las presiones parciales de los gases A y B en la zona de cristalización serán mayores que las correspondientes al equilibrio de disociación a esa temperatura. Por tanto, en dicha zona tendrá lugar la síntesis del material AB (ec.3.2 hacia la izquierda).

Dicha solidificación o síntesis puede tener lugar directamente sobre las paredes de la ampolla de crecimiento, sobre un sustrato o sobre una “semilla”, es decir un cristal del mismo material a crecer, o de uno con propiedades estructurales similares<sup>4</sup>, de forma que su presencia puede activar el proceso de nucleación inicial. Evidentemente, para que el efecto de la “semilla” sea el deseado ésta debe estar convenientemente preparada (orientación cristalina, si procede, y superficie adecuadas, estabilidad dentro de la ampolla, etc.). Así mismo, en el caso de que el crecimiento se produzca sobre un sustrato el papel de éste será tanto el de inducir el crecimiento de una forma controlada como el de ejercer de soporte sustentador.

A partir de esta breve descripción de los fundamentos básicos es evidente que un buen material para abordar su crecimiento mediante la técnica PVT será aquel que presente una presión de vapor, o presiones de equilibrio de descomposición, significativas a temperaturas inferiores a su punto de fusión. Esto no siempre sucede, de modo que en ciertas ocasiones se recurre al uso de especies que activen ciertos mecanismos que faciliten el proceso. En este trabajo nos referiremos a ellas como “especies adicionales” y sus funciones en el interior de la ampolla pueden ser varias. La más ampliamente utilizada en el crecimiento cristalino de materiales semiconductores es la función de agente de transporte químico. Es decir, el papel de dicha especie consiste en reaccionar con el material fuente creando una o varias especies gaseosas intermedias que son transportadas a lo largo de la ampolla hasta llegar a la zona de cristalización donde tiene lugar la reacción inversa a la ocurrida con el material fuente, obteniéndose como producto sólido el material a crecer. Dicha técnica se conoce como CVT<sup>5</sup> (transporte químico en fase gaseosa) y consiste en un proceso cíclico como muestra la siguiente reacción.



Siendo C el agente de transporte químico y  $\Sigma D_i$  el conjunto de especies producto de la reacción. De esta forma, no es imprescindible que  $T_f > T_c$ , simplemente debe existir una diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) entre el material fuente y la zona de cristalización, dependiendo el signo de  $\Delta T$  del signo del calor de la reacción 3.3. El

---

<sup>4</sup> También se puede utilizar un sustrato cristalino de propiedades estructurales diferentes o incluso un material amorfo que actúe como soporte.

<sup>5</sup> Chemical Vapour Transport.

proceso CVT ideal es aquél en el cual la reacción involucrada en el proceso (ec.3.3) posee una energía libre de Gibbs nula para una temperatura  $T_1$ , tal que  $T_1 \in (T_f, T_c)$ . Dicho mecanismo no implica un consumo del agente de transporte, ya que la especie C reacciona en el extremo de la ampolla donde se encuentra el material fuente y se regenera en la zona de cristalización, volviendo a empezar el proceso. Una consecuencia de lo anterior es que para que el proceso cíclico tenga lugar, el agente de transporte debe estar en estado gaseoso en dicho intervalo de temperatura.

En otros casos, la función de la “especie adicional” es la de activar el proceso de sublimación o descomposición del material fuente. Este punto no ha sido excesivamente utilizado en el proceso de crecimiento de materiales semiconductores mediante transporte en fase gaseosa. Sin embargo, puede ser de gran utilidad ya que puede permitir obtener presiones de vapor adecuadas en materiales poco volátiles a temperaturas moderadas. En este trabajo nos referiremos a las experiencias de crecimiento cristalino que aprovechan este comportamiento como procesos activados. En estas experiencias, si bien es cierto que tiene lugar un proceso químico en el interior de la ampolla, éste no tiene el carácter cíclico típico en la técnica CVT, pudiendo existir un consumo efectivo de la “especie adicional” en cuestión.

### **3.1.2. Algunos conceptos teóricos básicos.**

La poca conexión existente entre los trabajos teóricos y experimentales en los inicios del crecimiento de cristales a partir de la fase gaseosa hizo que muchos de los avances en aquellos albores fuesen conseguidos mediante métodos de ensayo y error [61]. Eso sí, apoyados por la “intuición científica” de sus autores. Con el progreso de esta técnica de crecimiento, y la profundización en sus fundamentos, la interacción entre trabajos teóricos y experimentales ha ido creciendo. En este apartado se introducen algunos conceptos teóricos que han sido de gran ayuda en el diseño y optimización de nuestras experiencias de crecimiento y que facilitan un análisis y comprensión de las mismas.

Como ya se ha dicho en el apartado anterior, la primera etapa existente en un proceso de crecimiento, mediante transporte en fase gaseosa en un sistema cerrado, es la generación de vapor de la especie o especies en cuestión. Así, si nos seguimos

centrando en un compuesto binario, la generación de vapor puede ser mediante un proceso de sublimación simple (ec.3.1) o mediante una descomposición de éste en sus constituyentes en estado gaseoso (ec.3.2). El primer proceso puede interpretarse como un caso particular del segundo, donde existe un único producto de la reacción. Planteamos a continuación el formalismo termodinámico para analizar el proceso de descomposición.

Este proceso (ec.3.2) se puede producir bien porque la energía de los elementos constituyentes sea menor que la del compuesto, o bien porque la entropía de los primeros sea mayor que la de éste. Así, para analizar la probabilidad del proceso utilizaremos la energía libre de Gibbs ( $G$ ) definida como

$$G = H - TS \quad (3.4)$$

siendo  $H$  la entalpía,  $S$  la entropía y  $T$  la temperatura absoluta.

La variación de la energía de Gibbs para la descomposición del material AB (ec.3.2) se puede escribir como:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_A^a P_B^b}{P_{AB}} \quad (3.5)$$

donde  $\Delta G^0$  es la diferencia entre las energías de Gibbs del material fuente (AB) y de sus constituyentes (A y B) en estado estándar a la temperatura en cuestión,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $P_A$ ,  $P_B$  y  $P_{AB}$  son las presiones de las especies involucradas en el proceso [62]. En condiciones de equilibrio, que son hacia las que tenderá el sistema, la transferencia de energía libre será nula ( $\Delta G = 0$ ). Así, se define la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) como:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (3.6)$$

$$K_{eq} = \frac{(P_A)_{eq}^a (P_B)_{eq}^b}{(P_{AB})_{eq}} \quad (3.7)$$

y la ec. 3.7 se puede reescribir como:

$$K_{eq} = \exp(-\Delta G^0 / RT) \quad (3.8)$$

De esta forma se puede ver claramente que si  $\Delta G^0 < 0$  se obtendrán valores para  $K_{eq}$  mayores que la unidad. Por el contrario, si  $\Delta G^0 > 0$  los valores de  $K_{eq}$  serán siempre menores que la unidad, reduciéndose el valor de las presiones parciales de

los productos.

Teniendo en cuenta que para la descomposición congruente  $P_B = \frac{b}{a}P_A$  (ec.3.2), a partir de las ecuaciones 3.7 y 3.8 se obtienen los valores de  $P_A$  y  $P_B$  en equilibrio.

$$P_A = \left[ \left( \frac{a}{b} \right)^b \exp(-\Delta G^0 / RT) \right]^{1/\nu} \quad (3.9)$$

$$P_B = \left[ \left( \frac{b}{a} \right)^a \exp(-\Delta G^0 / RT) \right]^{1/\nu} \quad (3.10)$$

con  $\nu = a+b$ . Dichas ecuaciones se pueden particularizar fácilmente para el caso en que el número de productos es sólo uno y obtener la expresión de  $P_{AB}$  para el producto de la ec.3.1.

Como ya hemos comentado, una posibilidad para activar la descomposición es utilizar “especies adicionales”. La presencia de dichas especies en la ampolla puede generar nuevas reacciones que mediante transferencia energética pueden activar la descomposición [63]. El efecto de dicha transferencia energética se puede analizar introduciendo la ec.3.4 en la ec.3.8. Así, se obtiene

$$K_{eq} = \exp(-\Delta S^0 / R) \exp(-\Delta H^0 / RT) \quad (3.11)$$

Dicha expresión muestra una clara analogía con la ecuación de Arrhenius ampliamente utilizada en los estudios de cinética de reacciones [62]. La consideración de la transferencia de energía, debida a los posibles procesos de interacción entre las “especies adicionales” y las propiamente involucradas en el proceso de sublimación o descomposición, hace que la ecuación 3.11 se pueda expresar como

$$K_{eq} = \exp(-\Delta S^0 / R) \exp(-(\Delta H^0 + \tau \Delta H') / RT) \quad (3.12)$$

donde  $\Delta H'$  es la energía de la reacción adicional y  $\tau$  es el coeficiente que indica la fracción de esta energía que es transferida.

Así, cualquier reacción superficial de carácter exotérmico, que transfiera parte de su energía al material fuente, puede aumentar la constante de equilibrio correspondiente a su descomposición y, por tanto, las presiones parciales de las especies.

Analicemos a continuación la etapa de transporte de gases. Una vez generada la especie o especies gaseosas en la zona fuente, éstas deben ser transportadas a la zona de cristalización. Las presiones parciales de cada especie, así como su variación a lo largo de la ampolla, determinarán el flujo másico en el interior de la misma. Así, si se considera la existencia de un gas residual (*Res*), el flujo másico de la especie *i* ( $\vec{J}_i$ ) vendrá dado por

$$\vec{J}_i = \frac{\bar{u}P_i}{RT} - \frac{D_{i,Res}}{RT} \vec{\nabla}P_i \quad (3.13)$$

donde  $\bar{u}$  es la velocidad del fluido y  $D_{i,Res}$  es el coeficiente de difusión de la especie *i* en el gas residual [64]. El gas residual puede ser originado por las “especies adicionales” y su (o sus) reaccion(es) con el material fuente, o por haber sido añadido explícitamente, o por la ausencia de un vacío perfecto.

El primer término de la ec. 3.13 es debido a los fenómenos de convección y el segundo a los de difusión. El hecho de tratarse de sistemas cerrados, con la consecuente ausencia de flujos de gas inyectado, hace que los fenómenos de convección sean sólo debidos a la convección natural. Si el crecimiento tiene lugar en una ampolla horizontal, de forma que el gradiente térmico y el vector gravedad son perpendiculares, la convección natural puede ser importante y puede crear fácilmente remolinos [65]. Estos efectos son amortiguados en sistemas donde las gradientes térmicos son pequeños y donde, por tanto, las variaciones de la presión total en el interior de la ampolla no son relevantes. En el caso de los crecimientos en configuración vertical, existen dos posibilidades: el gradiente térmico puede ser antiparalelo al vector gravedad o paralelo a éste. En el primer caso el flujo siempre es estable y no existen remolinos. En el segundo, se puede predecir la formación o no de remolinos mediante el número adimensional de Rayleigh [65]. No nos vamos a extender en este último caso, ya que todas las experiencias realizadas se han desarrollado en configuración horizontal o vertical con el gradiente térmico antiparalelo al vector gravedad.

Respecto a los procesos de difusión, éstos están determinados por el gradiente de la presión parcial de cada una de las especies en el interior de la ampolla y por el coeficiente de difusión, tal como se observa en la ec. 3.14. Este coeficiente, según

la teoría cinética de gases [66], se puede expresar de la siguiente forma

$$D_{i,Res} = 0.00186 \frac{\left[ T^3 \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_{Res}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}{P_T \sigma_{i,Res}^2 \Omega_D} \quad (3.14)$$

donde  $P_T$  es la presión total,  $\Omega_D$  es un factor de corrección que proviene de la aproximación de esferas rígidas y  $\sigma_{i,Res}$  es el valor medio del diámetro de Lennard-Jones de la especie  $i$  y el gas residual. Los valores de estos dos últimos parámetros para cada una de las especies se pueden estimar a partir de sus temperaturas de ebullición y sus volúmenes molares [67]. Tal como muestra la ec.3.14, el coeficiente de difusión es inversamente proporcional a la presión total. Así, la adición de ciertos gases inertes puede ser un camino para el control del proceso de transporte, a través del control de la presión total.

En relación con la etapa de cristalización, inicialmente se producirá una acumulación en esa zona de las especies transportadas, de modo que sus presiones parciales aumentarán hasta llegar a valores mayores que los de equilibrio a la temperatura  $T_c$ . Llegados a este punto, tendrá lugar el proceso de transformación de fase gas/sólido, de manera que se tenderá a un estado de equilibrio entre la especie sólida y las gaseosas. De esta forma, el tratamiento termoquímico anterior puede ser aplicado a la zona cristalización.

Si se analiza la ec. 3.12 en este caso, se observa la importancia de la superficie donde cristaliza el material. Cualquier interacción entre ésta y las especies en fase gaseosa puede afectar a la constante de equilibrio del proceso. Sin embargo, como en el crecimiento de cristales masivos la mayor parte del cristal crece sobre el mismo material ya cristalizado, dicha influencia sólo tendrá lugar en las primeras etapas del crecimiento. A pesar de ello, no debemos olvidar que estas etapas pueden ser determinantes, entre otras, en la calidad final del cristal.

### 3.1.3. Antecedentes en el crecimiento de cristales ZnO a partir de fase vapor.

Los primeros estudios sistemáticos respecto a la obtención de monocristales de ZnO mediante transporte en fase gaseosa datan de finales de la década de 1960. Park *et al.* [36] usaron como materiales fuente en un sistema abierto diferentes

compuestos binarios de la familia II-VI que contenían Zn (ZnS, ZnSe), sometiéndolos a temperaturas comprendidas entre 1250 y 1400°C dependiendo del compuesto binario utilizado. Los vapores generados eran arrastrados por un flujo continuo de Ar y O<sub>2</sub>, provocando la formación de cristales de ZnO en las paredes del sistema con temperaturas 75°C por debajo de los materiales fuente. El tamaño de los cristales era del orden de 1-2 mm<sup>3</sup> y se observaron diferencias en la forma geométrica de estos en función del material fuente utilizado. Los autores atribuyeron dichas diferencias a la posible influencia del vapor de selenio o de azufre sobre el hábito de crecimiento.

En la década de 1970 aparecen los primeros estudios sobre el proceso en sistemas cerrados (ampollas de sílice selladas). En 1971 Shiloh *et al.* [40] y Piekarczyk *et al.* [42] abordaron el proceso de crecimiento en presencia de diferentes especies (F<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, HF, HCl, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, HgCl<sub>2</sub>) a temperaturas próximas a 1000°C. En ambos trabajos se presenta un estudio termoquímico detallado analizando el papel de cada una de estas especies en un proceso CVT. Los agentes de transporte menos efectivos fueron I<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> y HCl debido a la poca variación de la constante de equilibrio del proceso en el rango de temperaturas utilizado. El tamaño de los cristales obtenidos fue del orden de 1-3 mm<sup>3</sup> y la concentración de impurezas, estimada por medidas espectrográficas, fue similar a la del polvo utilizado como material fuente. Se observó, asimismo, que el color de los cristales dependía de la concentración del agente de transporte, siendo más claros los crecidos con menor cantidad de éste. Estos trabajos mostraron que, en presencia de “especies adicionales”, era posible crecer cristales de ZnO a temperaturas próximas a 1000 °C utilizando polvo de éste como material fuente.

Durante esa década, se siguió abordando el crecimiento de cristales de ZnO en sistemas abiertos. Así, Helbig [41] y Fischer [43] obtuvieron prismas hexagonales de ZnO de base reducida (~ 4 mm<sup>2</sup>) utilizando este tipo de sistemas. El proceso de crecimiento era muy similar en ambos trabajos: reducían ZnO prensado sometiéndolo a temperaturas próximas a 1300°C en un flujo continuo de H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, de forma que generaban vapor de zinc que se oxidaba en el interior de la cámara de cristalización, formando prismas de ZnO que crecían sobre una varilla que actuaba como sustrato en el sentido más general. Utilizaron varillas de diferentes materiales



(sílice y varios metales), obteniéndose los mejores resultados con las de sílice. Una diferencia relevante entre ambos trabajos es que en el primero [41] se utilizaba un sistema semiabierto donde el flujo de oxígeno necesario para la oxidación del zinc se inyectaba por un conducto adicional, mientras que en el segundo [43] el proceso de crecimiento tenía lugar en una atmósfera abierta de forma que la formación de cristales de ZnO era debida a la reacción entre el zinc y el oxígeno presente en el aire. Los cristales presentaban una gran pureza y unas propiedades estructurales excelentes [43]. La limitación existente era la imposibilidad de llegar a obtener una uniformidad en el crecimiento de los diferentes prismas y aumentar las dimensiones de la base de éstos o, como mínimo, obtener una cierta compacidad entre ellos.

En la década de 1980 se siguió con el estudio del crecimiento de ZnO mediante la técnica CVT en sistemas cerrados. Así, en 1981 Ziegler *et al.* [44] continuaron con el uso de las “especies adicionales” ya utilizadas en la década anterior, añadiendo algunas de naturaleza similar como el HBr y el NH<sub>4</sub>Br. Dichos autores realizaron un estudio sistemático sobre el efecto de la naturaleza del agente de transporte sobre los cristales de ZnO, observando que los cristales obtenidos en las experiencias en las que el agente de transporte químico era del tipo HX o NH<sub>4</sub>X (con X = Cl y Br) presentaban colores naranja y marrón, mientras que los crecidos con agentes de transporte del tipo X<sub>2</sub> eran transparentes o mostraban ciertas tonalidades claras. El estudio de las propiedades eléctricas mostró que los cristales más oscuros eran menos resistivos y presentaban una concentración mayor de portadores. Los cristales transparentes eran los que presentaban una mayor resistividad y una menor concentración de portadores, llegando a valores de  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  a temperatura ambiente, siendo su tamaño (1-3 mm<sup>3</sup>). El resto de los trabajos de esta década corresponde fundamentalmente al grupo de Matsumoto [45,68,69]. En 1985 publicaron un trabajo en el que obtenían cristales de ZnO en condiciones térmicas similares a los trabajos anteriores, pero utilizando Zn y ZnCl<sub>2</sub> como “especies adicionales” y adjudicándoles a las mismas el papel de agente de transporte químico. Sin embargo, observaban fenómenos incompatibles con este tipo de proceso. Por ejemplo, no se encontraba la reacción entre el ZnO fuente y el Zn adicional que justificase el proceso CVT. Ante esta dificultad para explicar su proceso de crecimiento mediante un proceso CVT con el zinc como agente de

transporte, asignaron un papel relevante al H<sub>2</sub>O presente en el polvo de ZnO utilizado como material fuente. Un trabajo posterior [69] insistió en el papel fundamental del H<sub>2</sub>O presente en el material fuente y propuso que el crecimiento de ZnO en presencia de Zn adicional es debido a la existencia de un proceso CVT en el que no interviene el material fuente propiamente dicho, sino el agua presente en él y el zinc adicional, a pesar de que las cantidades de agua y zinc adicional eran pequeñas. De esta forma la naturaleza del mecanismo involucrado seguía siendo ambigua y especulativa. En cuanto a los cristales obtenidos, observaron que el color de los cristales variaba hacia el naranja cuando aumentaban la cantidad de zinc adicional. Medidas de fotoluminiscencia, realizadas sobre estos cristales, mostraron una emisión ancha en la zona del verde para los cristales más transparentes y una emisión más desplazada hacia el amarillo en los cristales crecidos con mayores cantidades de zinc adicional [45]. En 1988 el mismo grupo publicó otro trabajo [68] donde utilizaban como “especies adicionales” además del Zn y el ZnCl<sub>2</sub>, las ya utilizadas por Ziegler *et al.* del tipo NH<sub>4</sub>X (con X =Cl, Br y I). En este trabajo del grupo de Matsumoto se observó que la cantidad de cristales de ZnO en presencia de NH<sub>4</sub>I era muy pequeña, con lo que calificaron a éste como agente de transporte químico poco eficiente. En cuanto al tamaño de los cristales y las propiedades ópticas no se observaron mejoras significativas con respecto a los trabajos anteriores.

Ya en la década de 1990, el mismo grupo publicó dos trabajos en los que utilizaban HgCl<sub>2</sub> como agente de transporte [70,71]. En el segundo de ellos abordaban el dopado del ZnO, introduciendo pequeñas cantidades de aluminio (Al) o indio (In) en el interior de la ampolla. Las medidas eléctricas mostraron que la resistividad de los cristales crecidos en presencia de estos elementos disminuye, lo que les hizo concluir que ciertos átomos de éstos habían reemplazado a átomos de Zn en la red cristalina del ZnO y habían aumentado el carácter dador de los cristales de ZnO. Los datos publicados sobre dicho estudio fueron muy escasos.

Punto y aparte merece el hecho de que en 1997 la compañía americana Eagle-Picher comenzase a comercializar sustratos. El diámetro de los cuales era de dos pulgadas y estaban crecidos en un sistema semiabierto con un flujo continuo de H<sub>2</sub>. La temperatura del material fuente era de 1150°C y utilizaban una “semilla” para

optimizar el proceso de cristalización [72]. El carácter privado de la compañía hizo que los detalles exactos del método de crecimiento utilizado no fueran publicados. Sin embargo, sí que ha existido un amplio estudio posterior de las propiedades físicas de dichos cristales mediante diferentes técnicas: XRD<sup>6</sup> [32], EPR<sup>7</sup> [73], ODMR<sup>8</sup> [74], PL<sup>9</sup> [75,76], PAS<sup>10</sup> [77], DLTS<sup>11</sup> [78] y TDH<sup>12</sup> [79], entre otros. De todos estos estudios se puede concluir que las propiedades ópticas y eléctricas son buenas, aunque se detecta la presencia de una impureza con carácter dador cuyo origen se asocia a la presencia de H<sub>2</sub> en el proceso de crecimiento. No tan buenos son los resultados obtenidos en el estudio de las propiedades estructurales, ya que diferentes trabajos [32,80] muestran que la anchura a media altura (FWHM<sup>13</sup>) de su “rocking curve” para la reflexión (0002) es del orden de 700 arcsec. Este punto se asocia a la presencia de una cierta mosaicidad en la superficie debida a la desviación entre las diferentes columnas que los forman. Todo parece indicar que el problema está relacionado más directamente con el tamaño de monocristal que con la cantidad de defectos estructurales. En la actualidad dicha compañía ha dejado de producir sustratos de ZnO.

Por otro lado, a finales de esta década el grupo dirigido por Triboulet [37] obtuvo cristales de ZnO en presencia de Cl<sub>2</sub>, utilizando un recubrimiento de grafito en las paredes de la ampolla para evitar la reacción del ZnO con la sílice con la que se fabrica la mencionada ampolla de crecimiento. Se determinó que la presencia de dicha capa es fundamental en el crecimiento y se planteó un proceso CVT en el que el ZnO fuente reaccionaría con el grafito presente en las paredes de la ampolla. Hay que señalar que este grupo utilizó ampollas de crecimiento que presentaban una forma cónica en la zona de cristalización para localizar los puntos iniciales de nucleación [47]. Dicha geometría había sido utilizada anteriormente por Matsumoto *et al.* [45] pero entonces, debido a la reacción entre la sílice y el ZnO en el proceso

---

<sup>6</sup> X Ray Diffraction.

<sup>7</sup> Electron Paramagnetic Resonance.

<sup>8</sup> Optically Detected Magnetic Resonance.

<sup>9</sup> Photo Luminiscence.

<sup>10</sup> Positron Annihilation Spectroscopy.

<sup>11</sup> Deep Level Transient Spectroscopy.

<sup>12</sup> Temperature-Dependent Hall.

<sup>13</sup> Full Width at Half Maximum.

de cristalización, no había producido los resultados deseados. Sin embargo, en este caso [47] el tamaño de los cristales es significativamente mayor. El color de estos cristales era naranja y las medidas de fotoemisión (XPS<sup>14</sup>) detectaron concentraciones considerables de Cl, mientras que las medidas de PL y XRD indicaban que la calidad de los cristales era buena. Las medidas de efecto Hall mostraron que la conductividad era tipo n y la concentración de portadores a temperatura ambiente del orden de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , lo que parece indicar la existencia de una concentración elevada de impurezas o una falta de estequiometría considerable. Un proceso de recocido, a temperaturas próximas a 1000°C en presencia de O<sub>2</sub>, hace que la concentración de portadores disminuya y el color de los cristales cambie hasta hacerse transparente [81], lo cual sugiere que el color naranja y parte de los portadores de carga con carácter dador, son debidos a la falta de estequiometría que se recuperaría parcialmente en el tratamiento térmico en presencia de O<sub>2</sub>. Ya en el nuevo milenio, Triboulet *et al.* [47] reafirman el papel del carbono en el crecimiento de ZnO.

Por otro lado, en el Max Planck de Stuttgart se han crecido cristales de ZnO con diferentes composiciones isotópicas. Sobre estos cristales se ha desarrollado un amplio estudio mediante espectroscopia Raman [82,83], pero de su proceso de crecimiento sólo se sabe que se ha desarrollado en presencia de NH<sub>4</sub>Cl y a temperaturas próximas 900°C. En este último año Mycielsky *et al.* [48] han presentado un estudio de las propiedades físicas de cristales de ZnO crecidos en ampollas grafitadas y en presencia de diferentes mezclas gaseosas (H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O). Los cristales son rojos y el tamaño de monocristal ( $\sim 0.2 \text{ cm}^3$ ) es similar al obtenido con anterioridad por el grupo Triboulet [37]. En ese trabajo [48] se muestra un análisis de las propiedades físicas de los cristales utilizando diferentes técnicas de caracterización (SIMS<sup>15</sup>, PL y transmisión óptica). Las medidas de transmisión óptica y PL muestran que los recocidos en oxígeno a temperaturas en el rango de 900 a 1000°C inducen cambios en las propiedades ópticas, si bien es verdad que el análisis de los resultados es relativamente superficial y deja abierta la

---

<sup>14</sup> X-ray Photoelectron Spectroscopy.

<sup>15</sup> Secondary Ion Mass Spectrometry.

interpretación de varios puntos. Éste mismo grupo ha obtenido cristales de ZnO dopados con manganeso (Mn) en concentraciones  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [84]. Sin embargo, no explica ni la estrategia seguida para obtenerlos ni se analizan las propiedades físicas de éstos.

A modo de resumen nos gustaría señalar que dentro de las diferentes “especies adicionales” utilizadas en el crecimiento de cristales de ZnO mediante transporte en fase gaseosa, el grafito presenta una ventaja sobre todas las demás ya que evita el contacto y, por tanto, la reacción entre el ZnO y la sílice de la ampolla en la zona de cristalización. La supresión de dicha reacción parece fundamental tanto en el control de los puntos de nucleación como en el proceso de crecimiento posterior, tal como demuestra el mayor tamaño de monocristal obtenido por los grupos que han utilizado ampollas grafitadas [37,48]. Ahora bien, el papel que el grafito realiza en el proceso consideramos que no ha sido suficientemente analizado y la invocación a un proceso CVT para explicar este papel merece ser revisada.

Uno de los objetivos de nuestro estudio será profundizar en estos aspectos, ya que la determinación del proceso involucrado proporcionaría un mejor conocimiento de la naturaleza química de la mezcla gaseosa existente en la ampolla y, tal vez, la posibilidad de tener un control sobre la composición de ésta. Por otra parte, este hecho sería de gran utilidad para controlar las propiedades físicas de los cristales de ZnO [44] aspecto sobre el que incidiremos posteriormente.

### **3.2. Análisis termoquímico.**

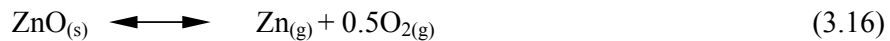
De la revisión bibliográfica anterior se desprende con claridad que la utilización de técnicas de transporte en fase gaseosa para el crecimiento del óxido de zinc ha requerido el uso de lo que hemos llamado “especies adicionales”. De forma general la bibliografía ha considerado que un proceso CVT sería el responsable del transporte. No obstante, tal como ya hemos anunciado en el apartado 3.1.1, en algunos casos dichas especies pueden provocar otro tipo de procesos.

Con el fin de clarificar la situación presentamos a continuación un análisis termoquímico que nos permitirá establecer claramente el marco en el que nos encontramos. Empezaremos analizando el caso en el que sólo existe el material fuente en el interior de la ampolla con el fin de vislumbrar las razones que

dificultan o impiden el crecimiento en estas condiciones. Establecidas las anteriores limitaciones, seguiremos con el análisis del papel del grafito como “especie adicional” y por extensión consideraremos el efecto de algunos metales lo que nos permitirá establecer el marco teórico en el que se encuadra la parte experimental de este capítulo.

### 3.2.1. En ausencia de “especies adicionales”.

Si en el interior de la ampolla sólo existe el material fuente y se desprecian los efectos de las especies residuales ( $P < 5 \times 10^{-7}$  atm), existen dos posibles vías para generar vapor: la sublimación (ec. 3.15) y la descomposición (ec.3.16).



Dichos procesos presentan a 1000 °C, temperatura a la que se encuentra el material fuente en la mayoría de nuestras experiencias, unos valores aproximados para  $\Delta G^0$  de 56 y 50 kcal respectivamente [85]. Haciendo uso de las ecuaciones 3.8 y 3.9, para la sublimación se obtiene que en el equilibrio  $P_{\text{ZnO}} \sim 4 \times 10^{-9}$  atm y para la disociación, considerando como simplificación que esta es congruente,  $P_{\text{Zn}} \sim 2 \times 10^{-6}$  atm y  $P_{\text{O}_2} \sim 1 \times 10^{-6}$  atm. Dichos valores indican que la sublimación de ZnO a 1000° C es muy improbable dada la baja presión de vapor y que, por el contrario, es más probable que se genere vapor mediante la descomposición del ZnO. Así ha sido confirmado mediante medidas de espectrometría realizadas en celdas de Knudsen [86,87], donde sólo se ha detectado vapor de zinc y oxígeno molecular, siendo las presiones de dichos gases del orden de las anteriormente citadas.

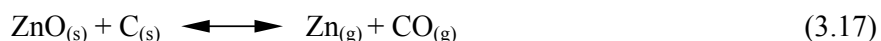
Por tanto al calentar ZnO a temperaturas del orden de 1000 °C, en ausencia “especies adicionales”, existirá prácticamente sólo una presión de Zn y O<sub>2</sub> en el interior de la ampolla del orden de 10<sup>-6</sup> atm. El estudio numérico del proceso de transporte que hemos realizado [88] demuestra que los valores citados para  $P_{\text{Zn}}$  y  $P_{\text{O}_2}$  no son suficientes para que, en el intervalo de diferencias térmicas habituales, tenga lugar un proceso de transporte eficiente hacia la zona de cristalización.

Se concluye de lo anterior que la obtención de cristales de ZnO en sistemas cerrados a temperaturas próximas a 1000 °C y gradientes térmicos habituales, no es posible a partir de la fase gaseosa en ausencia de especies que activen de una forma

u otra el transporte y/o la descomposición.

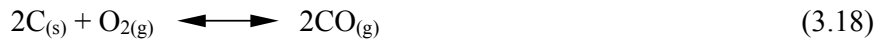
### 3.2.2. En presencia de grafito.

Como ya vimos, la literatura muestra el efecto activador del grafito en el proceso de crecimiento. De hecho el grupo de Triboulet [37] fue el primero en observar el papel relevante del grafito sobre la velocidad de transporte en el crecimiento de cristales masivos de ZnO. Si se considera un proceso CVT, como habitualmente se ha hecho en la bibliografía para otras “especies adicionales”, la reacción fundamental sería la siguiente:



Esta reacción presenta  $\Delta G^0 = 0$  a una temperatura aproximada de 950°C [85]. Por tanto, energéticamente, estaría dentro de los procesos clasificados como ideales para llevar a cabo una experiencia de crecimiento de ZnO con  $T_f > 950$  °C y  $T_c < 950$  °C. Sin embargo, el carácter sólido del carbono impide que dicha reacción sea el mecanismo responsable de un proceso “clásico” CVT, ya que no existe la posibilidad de generar un proceso cíclico. El ZnO y el C reaccionarían en la zona donde se encuentra el material fuente y los productos de dicha reacción ( $\text{Zn}_{(g)}$  y  $\text{CO}_{(g)}$ ) serían transportados hasta la zona de cristalización donde, cuando la presión de éstos fuese suficiente, tendría lugar la reacción 3.17 en sentido inverso dando lugar a ZnO y C sólidos. Estos se irían acumulando en esa parte de la ampolla, ya que no existe ningún mecanismo que pueda transportar el  $\text{C}_{(s)}$  hasta la zona donde se encuentra el material fuente para que tenga lugar otra vez la reacción 3.17 en sentido directo. Por tanto, esta reacción sólo permitiría el proceso de crecimiento mientras existiese grafito en contacto con el material fuente. Si ese contacto no existiese, ya sea por el consumo de grafito o por la ausencia inicial de éste en dicha zona, no sería posible la obtención de cristales de ZnO.

Nuestra hipótesis es que la presencia de grafito en el interior de la ampolla puede provocar otro tipo de reacciones. Si se tiene en cuenta la presencia de  $\text{O}_2$  producido por la disociación de ZnO (ec.3.16), probada experimentalmente a 1000°C [86,87], pueden tener lugar las siguientes reacciones en presencia de carbono:



A 1000°C, estas reacciones presentan, respectivamente, una  $\Delta G^0 \sim -107$  y  $-95$  kcal, [85]. Por tanto, cualquiera de ellas puede generar un consumo de  $O_2$  para presiones de éste mayores que  $10^{-16}$  atm. Es decir, en el proceso, una parte de las moléculas de  $O_2$  reaccionará con el grafito que recubre las paredes de la ampolla y se producirá una cierta cantidad excedentaria de  $Zn_{(g)}$  que originará una presión adicional del mismo.

### 3.2.3. Efecto de la presión adicional de zinc.

Sobre los efectos de esta presión de Zn adicional algunos trabajos realizados a finales de los 50 [89] y principios de los 60 [90] estudiaron la variación de masa de ZnO cuando se somete éste a temperaturas próximas a 1000°C y se hace pasar flujos de diferentes gases ( $O_2$ ,  $N_2$ , He y mezclas:  $N_2 + Zn_{(g)}$  o  $He + Zn_{(g)}$ ) sobre él. En estas condiciones se observó que la pérdida de masa de ZnO era mucho mayor cuando el flujo contenía una cierta cantidad de vapor de Zn adicional. A partir de la pérdida de masa del ZnO, y conociendo el flujo de gas de arrastre, se estimaron las presiones de  $Zn_{(g)}$  y de  $O_{2(g)}$ . Los citados autores llegaron a concluir que la constante de equilibrio para la disociación del ZnO (ec.3.16), en presencia de Zn adicional, aumenta hasta un factor  $10^9$  con respecto a la calculada a partir de  $\Delta G^0$  típicamente reportada. Similares resultados se obtuvieron en un sistema cerrado en presencia de una presión de Zn adicional [91].

Con el fin de dar una explicación a las observaciones experimentales se sugirió [89,91] un efecto catalítico en la disociación de ZnO debido a la presencia de Zn adicional.

Los mecanismos responsables de dicha catálisis no están claros, aunque estos autores apuntan a la posible formación de un subóxido de Zn ( $Zn_2O$  o  $Zn_4O_3$ ) de carácter inestable en la superficie del ZnO. Sin embargo, Moore *et al.* [89] no descartan que el mecanismo responsable sea la interacción directa entre átomos de Zn y la superficie de ZnO. Cualquiera de estos mecanismos podría transferir parte de su energía al ZnO y provocar una activación del proceso de descomposición a través del aumento de la constante de equilibrio de ésta (ec.3.12). Todas estas



hipótesis fueron puestas en duda, pocos años después, por Anthrop *et al.* [86] que observaron que el aumento en la pérdida de masa de ZnO también ocurría cuando el zinc era sustituido por un hilo de hierro. En este trabajo atribuyeron la activación del proceso de descomposición a la presencia de ciertas impurezas en el ZnO estudiado, pese a que había sido sometido a diferentes tratamientos de purificación. Nos gustaría significar que estos autores no consideraron la posibilidad de que el hierro pudiera actuar como especie intermedia en la creación de un exceso de Zn, de forma similar a como hemos propuesto para el caso del grafito. Este punto se analizará con detalle en el siguiente apartado.

Más recientemente, L'vov ha recopilado y analizado detalladamente los datos existentes sobre el proceso de disociación de diferentes óxidos binarios, como por ejemplo: Ag<sub>2</sub>O [63] y HgO[92]. En ambos casos se observa un aumento de la eficiencia de disociación cuando existe una cierta cantidad adicional del elemento metálico, lo que confiere un carácter autocatalítico al proceso. En el caso del óxido de plata, la condensación de la plata sobre la superficie podría transferir una cantidad de energía que provocaría un aumento en la constante de equilibrio de su disociación. Por otra parte, en el caso del óxido de mercurio, el autor atribuye dicha transferencia de energía a la formación de un subóxido de mercurio (Hg<sub>2</sub>O) en la superficie del HgO. La interpretación expuesta en dichos trabajos está en la misma línea que la sugerida para la disociación del ZnO en los trabajos antiguos ya citados [89-91]. El mecanismo presente en la activación de la disociación del Ag<sub>2</sub>O no es posible en el caso de las experiencias realizadas con ZnO a temperaturas próximas a 1000 °C, debido a que la condensación de Zn no ocurre a dichas temperaturas. Por consiguiente, siguiendo los razonamientos de L'vov y teniendo en cuenta la ec.3.12 que proporciona la constante de equilibrio en un proceso activado, algún proceso superficial generado por el Zn adicional puede ser el responsable de la activación de la disociación de ZnO, por ejemplo la formación de subóxidos.

#### **3.2.4. En presencia de metales.**

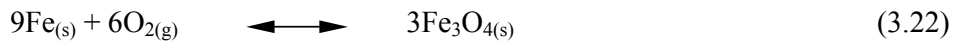
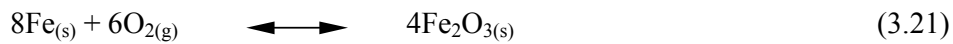
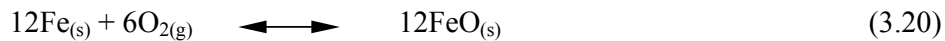
La hipótesis que hemos establecido, respecto al papel del grafito en el proceso de crecimiento, es la de actuar como especie intermedia. Esta especie, mediante el consumo de oxígeno, provoca la generación de una presión adicional de zinc que sería finalmente la responsable de la activación de la descomposición. La anterior

hipótesis abre, obviamente, la puerta a otras especies intermedias que pudieran consumir parte del oxígeno e inducir indirectamente la activación del proceso.

A continuación analizaremos termoquímicamente los procesos que se podrían vincular con dos metales claramente diferentes en su comportamiento respecto al consumo de oxígeno, siendo además dos especies sólidas a las temperaturas de crecimiento: el hierro, que presenta una alta tendencia a la oxidación y el cobre, más estable en presencia de O<sub>2</sub>.

#### 3.2.4.1. Hierro.

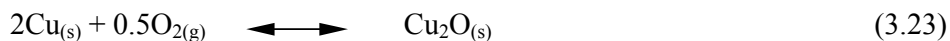
Cuando existe hierro dentro de la ampolla de crecimiento, las reacciones más favorables que implican un consumo de O<sub>2</sub> son la formación de cualquiera de los siguientes óxidos.



El valor de  $\Delta G^\theta$  a 1000 °C para todas estas reacciones<sup>16</sup> es próximo a -500 kcal [85]. De modo que, a dicha temperatura, cualquiera de ellas puede generar un consumo de O<sub>2</sub> para presiones parciales de éste mayores que 10<sup>-14</sup> atm., y, en consecuencia, crear un exceso de Zn en el interior de la ampolla de crecimiento que pueda activar el proceso de descomposición del ZnO. Este planteamiento explicaría la observación experimental de Antrhop *et al.* [86] y hace innecesaria la hipótesis por ellos argumentada del efecto de impurezas en la activación del transporte. Hipótesis, por otro lado, difícil de defender en el contexto del proceso de purificación al que sometían al material fuente.

#### 3.2.4.2. Cobre.

En el caso de existir Cu, la forma de oxidación más probable a 1000°C es mediante la formación de Cu<sub>2</sub>O.



El valor de  $\Delta G^\theta$ , a 1000 °C, para esta reacción es ~ -18 kcal [85]. Por tanto, dicha reacción implicará un consumo de O<sub>2</sub> sólo cuando la presión parcial de éste

<sup>16</sup> Nótese que hemos modificado los coeficientes estequiométricos para poder comparar las reacciones en lo referente al consumo de oxígeno.

sea mayor a  $6 \times 10^{-7}$  atm. Si se tiene en cuenta que la presión parcial de  $O_2$  en los primeros instantes del proceso de crecimiento será, como máximo, la correspondiente al equilibrio de la disociación del ZnO (ec.3.16), el consumo de  $O_2$  podría no ser suficiente para generar el Zn adicional necesario para activar la disociación del ZnO y el cobre sería poco eficiente como activador indirecto.

Vemos, en consecuencia, que lo que determina -al menos teóricamente- la capacidad de activar la presencia de zinc adicional es el comportamiento de estos metales en su oxidación. El estudio experimental que realizaremos en un apartado posterior nos permitirá profundizar en este aspecto cuyo fundamento teórico hemos establecido.

### **3.2.5. Posibles estrategias para controlar la presión adicional generada durante el crecimiento.**

Hemos visto el papel relevante de una presión excedentaria de zinc en el interior de la ampolla. Esta presión que puede ser inducida de diferentes formas o incluso añadida explícitamente nos abre el camino, al menos teóricamente, para plantear diferentes estrategias para el control del proceso. A continuación pasamos a plantear algunas estrategias para poder modificar la eficiencia de los procesos que implican un consumo parcial de  $O_2$  y, por tanto, la generación de presiones adicionales. Estas estrategias nos permitirán tener un cierto control sobre el tiempo necesario para obtener la presión de zinc adicional mínima para que la activación tenga lugar y, también, sobre la presión total existente dentro de la ampolla durante el crecimiento.

En el caso en que la “especie adicional” actúe de especie intermedia en la generación de Zn, como ocurre en el caso del grafito o del hierro, la presión total en el interior de la ampolla aumentará durante la experiencia de crecimiento, debido a la formación de una presión adicional de Zn y, en el caso del grafito, a la formación de CO y  $CO_2$  (ec. 3.18 y 3.19).

Un parámetro relevante en el proceso de generación de presiones adicionales ( $CO$ ,  $CO_2$  y Zn) será la velocidad de transporte. En función de ésta, el tiempo disponible para que el  $O_2$  y el grafito reaccionen será diferente y por tanto la cantidad de zinc excedentario será función de la velocidad. Con la expresión del flujo másico en mente (ec. 3.13), un aumento en el gradiente térmico (y por tanto,

en el gradiente de las presiones parciales de cada una de las especies) provocará un aumento de la velocidad de transporte, mientras que un aumento en la presión total (que se puede aumentar mediante la adición inicial de un gas inerte) provocará una disminución de aquella. Por consiguiente, tanto la diferencia de temperatura como la presión total actúan, a través de la velocidad de transporte, en el proceso de generación de presiones adicionales durante el crecimiento y por tanto se nos presentan como parámetros experimentales de cuyo control se derivan parte de las posibilidades de actuar sobre el proceso.

Otras estrategias de control son aquellas que no implican, necesariamente, variaciones en la velocidad de transporte. Así, planteamos actuar sobre la generación de CO, CO<sub>2</sub> y Zn mediante la acción sobre la cantidad de reactivos y productos que intervienen en el consumo de O<sub>2</sub> (ec. 3.18 y 3.19). Un posible camino es la variación de la cantidad de grafito, pudiendo variar tanto el grosor de la capa como la superficie de ésta. Otro camino es añadir una presión inicial de alguno de los productos de las reacciones implicadas (ec. 3.18 y 3.19): el CO y CO<sub>2</sub>. Como veremos en la parte experimental, por cuestiones de toxicidad y accesibilidad, hemos elegido el CO<sub>2</sub>. En este caso puede tener lugar la reacción:



con  $\Delta G^0 \sim -12$  kcal a 1000°C [85] y durante el periodo inicial en el que el perfil de temperaturas es el “inverso” (detalle que se comentará en el apartado 3.3.3.1), el CO<sub>2</sub> puede reaccionar con el grafito. Por tanto, en el momento de empezar el transporte de Zn<sub>(g)</sub> y O<sub>2(g)</sub> hacia la zona de cristalización, la atmósfera presente será una mezcla de CO<sub>2</sub> y CO o, incluso, solamente CO dependiendo de la duración y eficiencia de la anterior reacción.

En resumen, las anteriores estrategias abren la posibilidad de actuar sobre la presión adicional de Zn durante el proceso de crecimiento, punto que, además de su incidencia sobre la calidad cristalina, puede ser de relevancia en el control de las propiedades físicas, ya que la energía de formación de algunos defectos intrínsecos en el óxido de zinc varía en función de la atmósfera en la que crece el material [58,59,60], aspecto que será tratado con detalle posteriormente.

### **3.3. Detalles experimentales.**

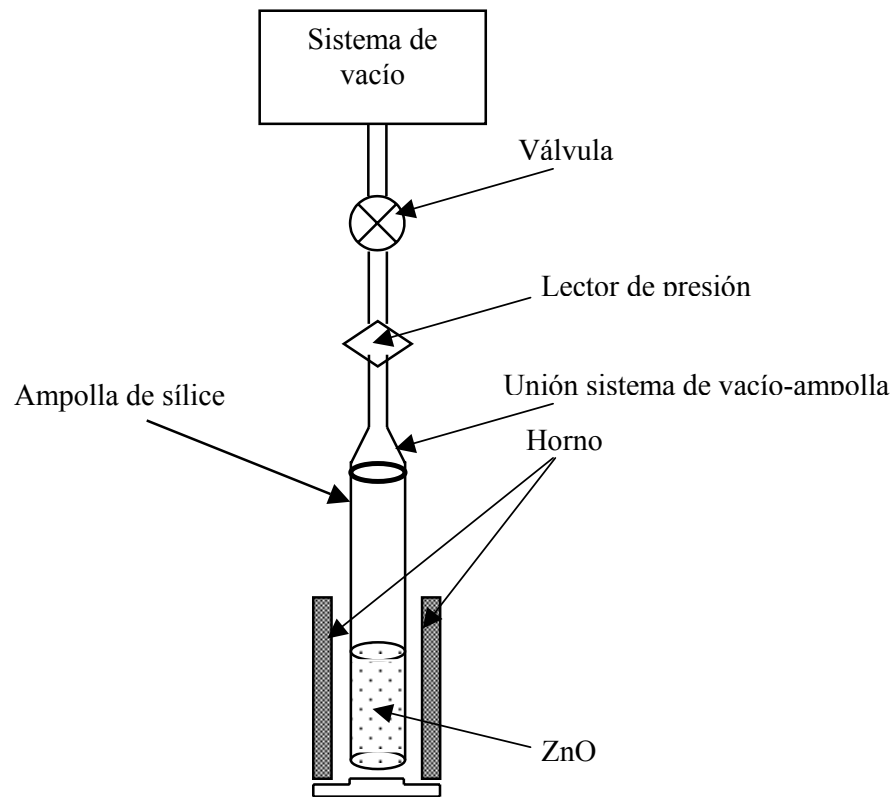
Tras el estudio termoquímico precedente pasamos a continuación a la descripción del marco en el que hemos desarrollado el estudio experimental sobre el crecimiento de cristales masivos de ZnO. Así, comenzaremos detallando las características de los productos utilizados, analizaremos la geometría de las ampollas y ciertos detalles de interés de los hornos y de los procesos de tratamiento térmico y cristalización aplicados con ellos.

#### **3.3.1. Productos químicos utilizados.**

Un parámetro relevante en las propiedades físicas de un material es su pureza. Por tanto, aunque los métodos de transporte en fase gaseosa presenten mecanismos propios de purificación [61], es conveniente utilizar como material fuente y “especies adicionales” productos de alta pureza. Además, la presencia de ciertas impurezas en éstos puede afectar fuertemente a los mecanismos de crecimiento, llegando el caso de imposibilitar la obtención de cristales. A continuación se citan todos las especies químicas utilizadas y los procesos de “purificación” o “limpieza” a los que se han sometido.

Si empezamos por el material fuente, éste ha sido en todos los casos polvo de ZnO ya sintetizado comercializado por CERAC con pureza 4N. Excepto en los casos en los que se indique explícitamente, dicho material se ha sometido a un tratamiento previo. El objetivo de dicho proceso ha sido eliminar todas las especies, con temperaturas de ebullición bajas, presentes en el ZnO tal y como se comercializa. Especialmente se desea eliminar el agua debido a la gran facilidad con que es absorbida por el ZnO mediante procesos superficiales [93,94].

A continuación se muestra un esquema del montaje experimental empleado en dicho tratamiento, citado como proceso de “purificación” del material fuente en el resto del trabajo.



**Figura 3.2.** Esquema del sistema utilizado en el proceso de “purificación” del material fuente.

El sistema de vacío consta de una bomba de paletas (Telstar RD-5), que es la encargada de hacer el vacío primario, y de una bomba difusora de aceite acoplada a ella que permite conseguir un vacío  $< 10^{-7}$  atm. El sistema se completa con una serie de válvulas y conducciones hasta llegar a la ampolla que contiene el ZnO. De hecho, dicho montaje permite la adición controlada de diferentes gases (Ar, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>) pero en esta aplicación sólo se utiliza el sistema de vacío.

El horno utilizado fue construido en este mismo departamento y consta de una resistencia que convenientemente aislada rodea a una pieza de níquel. Todo ello se encuentra dentro de un soporte de material refractario, con manta de alúmina, y dentro de una carcasa de acero inoxidable. Las pequeñas dimensiones totales de este horno, conjuntamente con la fácil manejabilidad de la estructura metálica que lo soporta, lo convierten en un dispositivo especialmente adaptado para dicha aplicación. Con este sistema el ZnO se somete a temperaturas próximas a 250°C en vacío dinámico ( $< 10^{-7}$  atm) durante 20 horas. La cantidad de material en cada

proceso de “purificación” ha sido 10 g. Una vez “purificado”, dicho ZnO se introduce en una ampolla de crecimiento o se deja en el interior de una estufa a 130°C.

En lo referente a las “especies adicionales” sólidas que se han utilizado a lo largo del trabajo: Zn (PROLAB 6N), Fe (CERAC 3N) y Cu (ABCR 5N). El zinc y el hierro han sido sumergidos en un baño químico (80% metanol + 20% ácido nítrico) durante 2-3 minutos para eliminar la capa superficial de óxidos que pudiesen presentar. Después han sido limpiados con metanol, con el fin de eliminar posibles residuos de ácido nítrico u otro compuesto residual. En el caso del cobre, no se ha hecho ningún tratamiento previo ya que la tendencia a la oxidación de éste en condiciones ambientales es muy pequeña.

También se han utilizado especies gaseosas: Ar (PRAXAIR 5N), CO<sub>2</sub> (CARBUROS METALICOS 4N), O<sub>2</sub> (PRAXAIR 5N) y CH<sub>4</sub> (PRAXAIR 5N). Ésta última se ha utilizado en el proceso de recubrimiento de las ampollas con una capa de grafito y no como “especie adicional” en el proceso de crecimiento propiamente dicho.

En cuanto a las especies utilizadas en los procesos de “limpieza”, como son los disolventes orgánicos (metanol, acetona, tricloroetileno) y los ácidos (ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico), todas presentan la pureza propia para los procesos de análisis.

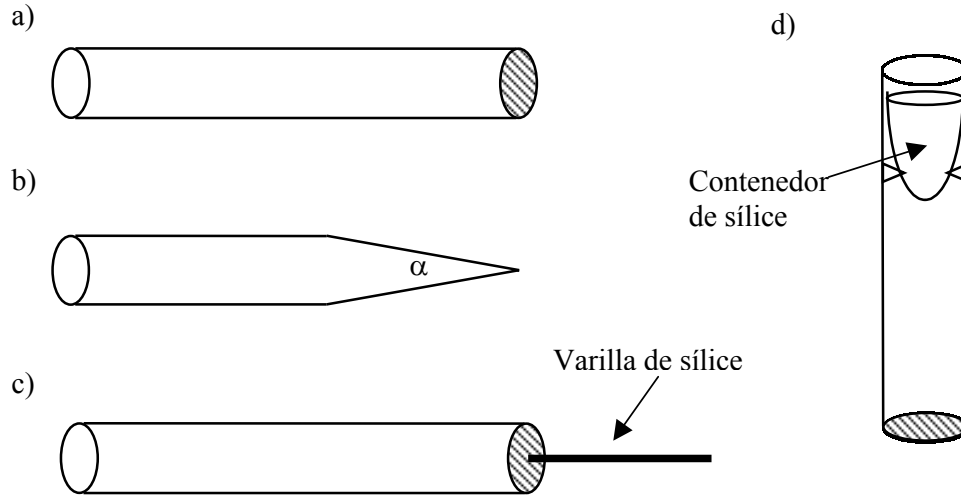
### **3.3.2. Ampollas de crecimiento.**

Todas las ampollas de crecimiento utilizadas en este trabajo han sido realizadas en el taller de vidrio soplado perteneciente al S.C.S.I.E (Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental) de la Universitat de València, a partir de tubos de sílice (SiO<sub>2</sub>) con bajo contenido en oxígeno (Heraus HQS). El uso de temperaturas de crecimiento no excesivamente elevadas permite utilizar dicho material que es económicamente asequible y relativamente fácil de manipular.

Todo esto ha permitido el uso de ampollas de crecimiento con diferentes geometrías, que son explicadas en el siguiente apartado.

### 3.3.2.1. Geometría.

Las geometrías utilizadas se muestran en la siguiente figura.



**Figura 3.3.** Esquema de las diferentes ampollas de crecimiento utilizadas.

La ampolla 3.3a presenta una geometría cilíndrica, que es la más utilizada en estas técnicas de crecimiento. La ampolla 3.3b es cilíndrica con la punta cónica, en donde se pretende inducir la nucleación inicial. En nuestro caso los valores del ángulo  $\alpha$  están en el intervalo comprendido entre 25 y 35° que facilita la selección de los puntos iniciales de nucleación [61], produciendo un aumento en el tamaño de monocristal en ampollas con las paredes grafitadas [47]. El esquema 3.3c corresponde a una ampolla cilíndrica convencional pero con la peculiaridad de tener adherida una varilla de sílice que actúa como extractor de calor durante el proceso de crecimiento. Así, se consigue que la temperatura de una zona de tamaño reducido sea menor que la del resto de la ampolla, lo que puede ser una estrategia alternativa a la 3.3b para localizar la nucleación inicial. La varilla de sílice, extractora de calor, es conocida en el campo del crecimiento cristalino como “dedo frío”. Este tipo de ampollas se han utilizado con éxito en el crecimiento de otros compuestos de la familia II-VI, como por ejemplo el ZnSe [95]. Por último el tipo de ampollas 3.3d se ha utilizado en los crecimientos en configuración vertical, con el gradiente térmico antiparalelo al vector gravedad. La forma geométrica de la ampolla es la misma que en el caso 3.3a pero en su interior se introduce un



contenedor de sílice que contiene el material fuente durante el proceso de crecimiento. Para fijar dicho contenedor se deforma la ampolla exterior, produciendo un estrechamiento local que impide que el contenedor deslice hasta el final de la ampolla.

Las dimensiones de todas ellas han estado dentro de los siguientes intervalos: 6 a 10 cm de longitud y 1.0 a 2.5 cm de diámetro interno. La anchura de las paredes ha sido en todos los casos de 1.5 mm.

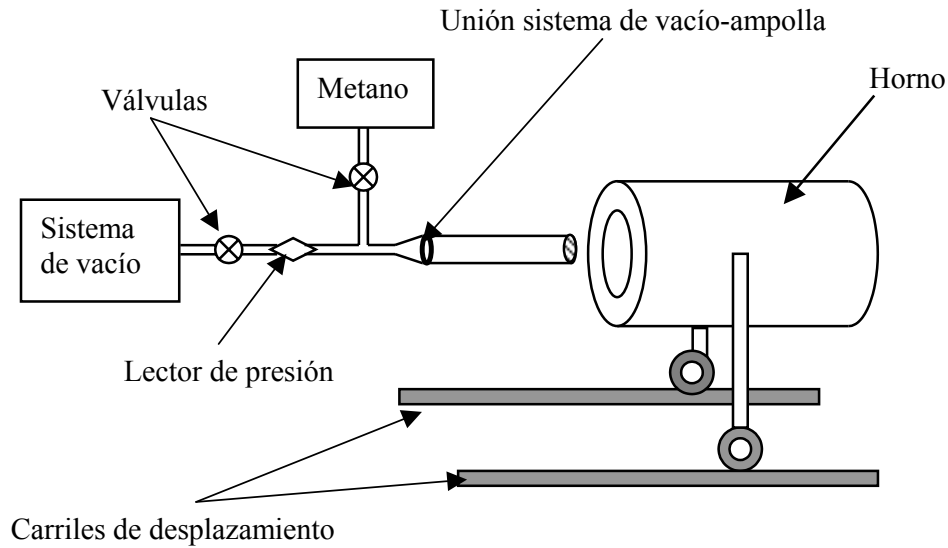
#### **3.3.2.2. Proceso de limpieza.**

Todas las ampollas utilizadas en este trabajo han sido sometidas a un proceso de limpieza que consta de los siguientes pasos:

1. Cinco lavados con agua desionizada.
2. Un lavado con metanol.
3. Una hora en reposo con una disolución (1:1:1) de metanol, acetona y tricloroetileno en su interior.
4. Cinco lavados con agua desionizada.
5. Un lavado con metanol.
6. Ocho horas en reposo con *aqua regia* (1:3 ácido nítrico y ácido clorhídrico) en su interior.
7. Cinco lavados con agua desionizada.
8. Un lavado con metanol.
9. Treinta minutos en reposo con una disolución (90% agua desionizada + 10% ácido fluorhídrico) en su interior.
10. Cinco lavados con agua desionizada.
11. Un lavado con metanol.

#### **3.3.2.3. Proceso de grafitado.**

Una vez sometidas al proceso de limpieza anterior, las ampollas, que así lo han requerido, han sido grafitadas. Un esquema del montaje experimental utilizado para ello se muestra en la Fig. 3.4.



**Figura 3.4.** Esquema del montaje experimental utilizado en el proceso de grafitado.

El sistema de vacío es similar al descrito para el proceso de “purificación” (apartado 3.3.1). En este caso el sistema de conductos y válvulas presente en el montaje permite añadir metano, entre otros gases adicionales. Dicho sistema se acopla a la ampolla haciendo uso de juntas tóricas de goma, con el fin de evitar fugas. El horno es similar a los que se usan en el crecimiento propiamente dicho (que describiremos detalladamente en el apartado 3.3.3.1) con la peculiaridad de poseer sólo una zona calefactora y estar montado sobre un soporte con ruedas que permite desplazarlo a lo largo de unos carriles.

Con el sistema de vacío disponible, se llega a conseguir una presión de  $<10^{-7}$  atm en el interior de la ampolla. Después de unas horas a esa presión (en vacío dinámico) se desplaza el horno de forma que la ampolla queda en su interior a una temperatura próxima a  $1050^{\circ}\text{C}$ . Una vez estabilizada dicha temperatura, se aísla la ampolla del sistema de vacío y, abriendo la válvula correspondiente al conducto de metano, se introduce en ella una presión controlada de éste. La temperatura a la que se encuentra la ampolla produce la pirólisis de las moléculas de metano dando lugar a la deposición de grafito sobre las paredes de la ampolla. Después de media hora el proceso de pirólisis termina, pudiéndose comprobar esto mediante la estabilización de la presión en el interior de la ampolla. Entonces se vuelve a conectar el sistema de vacío para extraer el gas residual del interior. Mientras tanto se puede retirar el

horno y dejar que la ampolla se enfríe.

El proceso habitual de grafitado ha sido aquel en el que se ha depositado una capa de grafito, introduciendo una presión de metano cercana a 0.25 atm. No obstante, en algunas ampollas se han depositado varias capas, tal y como se indicará explícitamente en el texto.

#### 3.3.2.4. Proceso de carga y sellado.

Una vez está la ampolla limpia, y grafitada, si es necesario, se pasa a introducir el material fuente en ella. Y, si es el caso, la “especie adicional” que sea sólida a temperatura ambiente. Después de esto, se introduce un tapón de sílice en el interior de la ampolla. Éste consiste de un tubo de sílice, de longitud 2-3 cm, cerrado por uno de sus extremos, y de diámetro ligeramente inferior al de la ampolla de crecimiento. Dicho tapón se fija, haciendo uso de un asa y de un hilo metálico, a una distancia del final de la ampolla que coincide con la longitud efectiva que se desea para ésta. A continuación se acopla la ampolla al sistema de vacío, quedando de la siguiente manera.

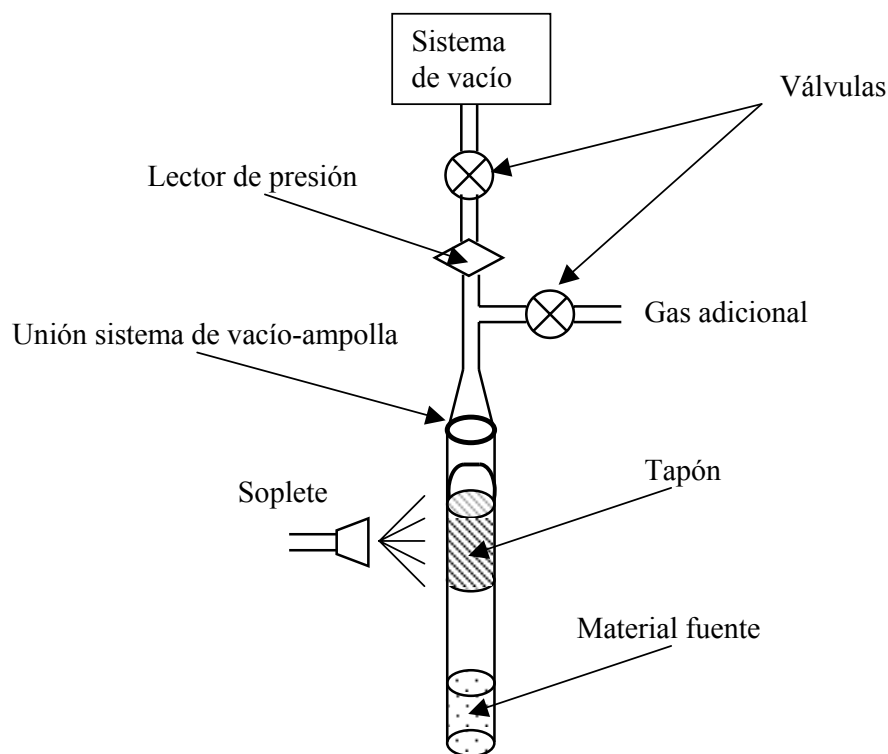


Figura 3.5. Esquema del proceso de sellado de una ampolla de crecimiento.

Después de varias horas al nivel de vacío deseado ( $<10^{-7}$  atm), se añade la presión deseada de la especie gaseosa, si es el caso, e inmediatamente después se sella la ampolla. El proceso de sellado consiste en calentar con un soplete la zona donde se encuentra el tapón, tal como se indica en la figura, hasta reblandecer las paredes de la ampolla y conseguir que se adhieran al tapón.

Finalizada esta etapa se deja enfriar la ampolla, para después cortar el tubo de sílice sobrante e introducirla en el interior del horno de crecimiento para someterla al perfil térmico deseado.

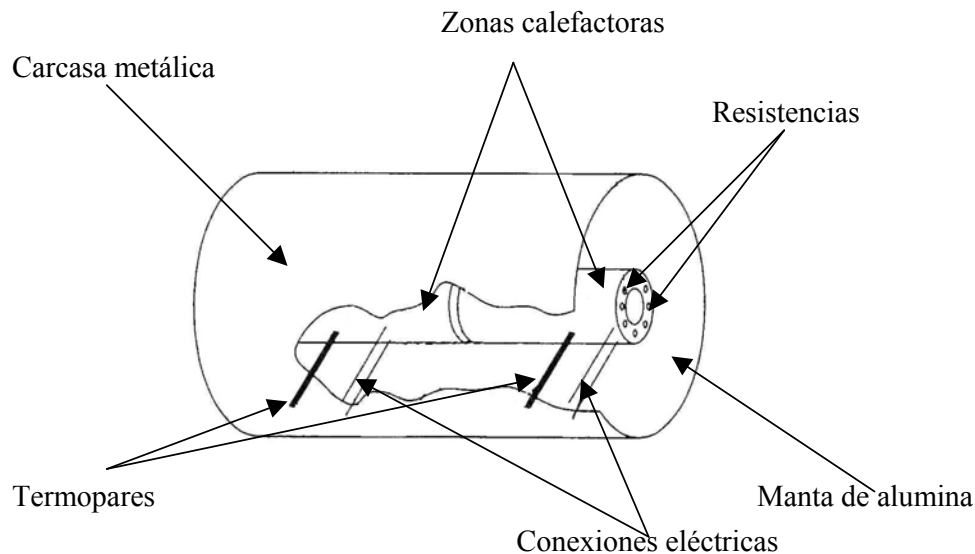
### **3.3.3. Hornos y montajes utilizados durante el proceso de crecimiento.**

A continuación se describen los hornos y montajes complementarios utilizados, que se han llevado a cabo en la realización de este trabajo.

#### **3.3.3.1. Hornos.**

Para obtener el perfil térmico requerido en los procesos de crecimiento cristalino mediante métodos de transporte en fase gaseosa es conveniente utilizar un horno con, al menos, dos zonas calefactoras independientes. La temperatura de cada zona se controla mediante la potencia suministrada a su resistencia. Cuanto mayor sea el número de zonas independientes mayor será el control sobre el perfil térmico existente en el interior del horno.

Todas las experiencias de crecimiento que constituyen este trabajo se han llevado a cabo en hornos de dos o de cuatro zonas fabricados por la empresa CHESA. Dichos hornos presentan una zona útil de longitud 50 cm y diámetro 4 cm. En la Fig. 3.6 se muestra un esquema de un horno de dos zonas en configuración horizontal. Esta configuración es la habitualmente utilizada, excepto en los casos donde se indica explícitamente lo contrario.



**Figura 3.6.** Esquema de un horno horizontal de dos zonas.

Como se puede observar en la figura, cada zona calefactora consta de un cilindro cerámico de alúmina. En el interior de cada uno de éstos existen unos conductos, dentro de los cuales se encuentra la resistencia con forma espiral que los calienta por efecto Joule. Dicha resistencia es de una aleación de cromo (22.5%), aluminio (7.5%) y hierro (72.5%), conocida como kanthal A1. Los cilindros se encuentran rodeados de una manta térmica (fibra de alúmina) para evitar, en la medida de lo posible, el calentamiento de la carcasa y la pérdida de calor. La carcasa presenta unos orificios que permiten la salida al exterior, tanto de las conexiones eléctricas a la resistencia, como de los termopares utilizados para medir la temperatura en el interior del horno.

Las propiedades del kanthal A1, unidas al bajo contenido de óxido férrico (<0.5%) en la alúmina que constituye los cilindros (que hace que estos sean altamente aislantes y minimicen las corrientes de fuga) permiten que este tipo de hornos puedan alcanzar temperaturas próximas a 1200°C con una cierta garantía de durabilidad.

Para crear un perfil térmico de forma controlada en el interior del horno es necesario regular independientemente la potencia eléctrica suministrada a cada una de las zonas. Esto se consigue con el uso combinado de un controlador y un tiristor.

En nuestro caso se han utilizado los modelos de controlador 903 y 818P y tiristores de la serie Eurocube 425a, ambos de la compañía Eurotherm. Un esquema detallado de su funcionamiento se puede encontrar en la referencia [96]. Como sonda de temperatura de estos controladores se han utilizado dos tipos de termopares: tipo S (platino- platino rodio 10%) y tipo K (níquel cromo- níquel aluminio). El rango de temperatura de trabajo de los primeros va desde  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $1767\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mientras que el de los segundos está comprendido entre  $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $1372\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por tanto, en teoría, cualquiera de los dos es adecuado para ser utilizado en nuestras experiencias de crecimiento. Estas han sido realizadas, excepto explícita aclaración, a temperaturas cercanas a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  para el material fuente y con diferencias térmicas a lo largo de la ampolla comprendidas entre  $15$  y  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En primer lugar, se calibra el horno de forma que el perfil térmico en su interior sea el deseado para la experiencia de crecimiento. Después se introduce la ampolla en la parte del horno deseada, los extremos de éste se tapan con el fin de evitar pérdidas importantes de calor y posibles inestabilidades en el interior del horno debido al efecto “chimenea”. Antes de someter la ampolla al perfil térmico requerido para el proceso de crecimiento, se somete a un perfil térmico “inverso”. Se entiende por perfil “inverso” aquél en el que  $T_f < T_c$ . De esta forma se “limpia”<sup>17</sup> la zona de cristalización evitando así puntos de nucleación no deseados en el inicio del proceso de crecimiento.

Respecto al perfil de temperatura “directo”, las características más destacables son que presenta una temperatura aproximadamente constante en la zona donde se encuentra el material fuente ( $T_f$ ) y que el gradiente térmico en la zona de cristalización es bastante abrupto ( $>5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ). De esta forma, el proceso de cristalización tendrá lugar en ese extremo de la ampolla. Este hecho es de gran importancia en la localización de los puntos iniciales de nucleación cuando utilizamos ampollas con punta cónica (Fig 3.3b).

---

<sup>17</sup> El perfil térmico “inverso” permite que las partículas de polvo de ZnO que pudiesen quedar en la zona de cristalización tras el proceso de carga se transporte a la zona donde se encuentra el material fuente, “limpiándose” de esta manera la zona en la que se pretende que crezca el cristal.

### 3.3.3.2. Sistema de medida dinámica *in-situ* del transporte de masa.

Un parámetro relevante es la velocidad de transporte de masa desde la zona donde se encuentra el material fuente hasta la zona de cristalización. El carácter opaco y la hermeticidad de los hornos utilizados en los procesos de crecimiento de cristales masivos hace que la obtención de medidas *in situ* de las diferentes magnitudes físicas en el interior de la ampolla no sea fácil ni habitual. Así, las medidas de velocidad de transporte existentes en la literatura, para el caso del ZnO, corresponden a valores medios calculados a partir de la cantidad inicial y final de material fuente [37]. Sin embargo, el diseño de montajes especiales ha permitido conocer la evolución temporal de la velocidad de transporte durante experiencias de crecimiento de cristales de  $Zn_3P_2$  [97] y ZnSe [98]. La puesta en marcha de un montaje similar en nuestro laboratorio (mostrado en la Fig. 3.7) ha permitido medir de una forma dinámica la masa transportada ( $m_t$ ), ya que ésta puede ser estimada mediante la siguiente expresión:

$$m_t = \frac{d_{a-p}}{L_t} m_b \quad (3.25)$$

donde  $d_{a-p}$  es la distancia entre la arandela y el pivote,  $L_t$  es la distancia de transporte y  $m_b$  es el módulo de la lectura de la balanza (Fig. 3.7). Si se consideran masas puntuales, tanto en el material fuente como en el cristal,  $L_t$  coincide con la longitud efectiva de la ampolla. Dicha aproximación es razonable, ya que las cantidades de material fuente utilizadas en este tipo de experiencias no han sido mayores a 2.5 g. Por otro lado, se ha observado que después de someter la ampolla al perfil térmico “inverso” el material fuente aparece compacto y adherido al tapón.

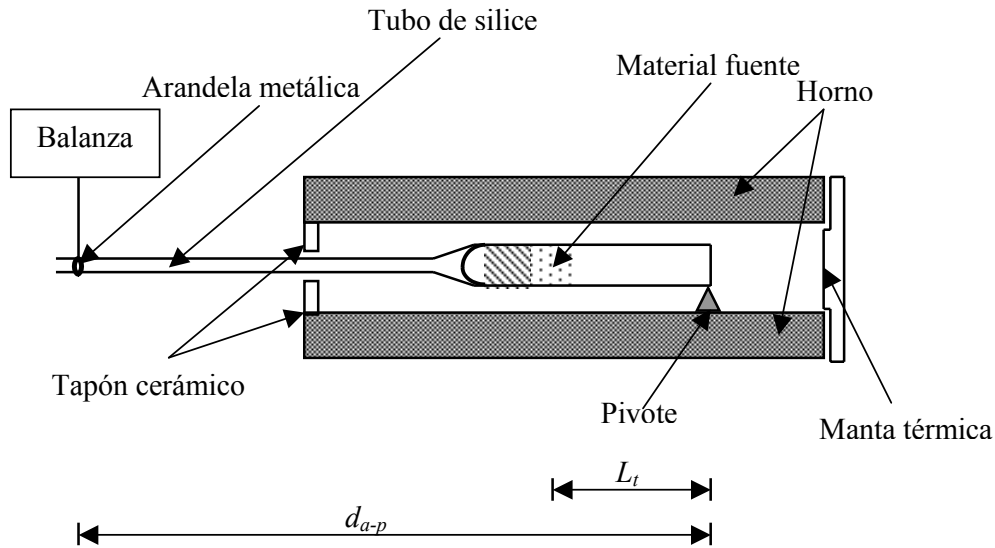


Figura 3.7. Esquema del sistema de medida *in-situ* dinámico del transporte de masa.

El horno utilizado es idéntico al horno horizontal de dos zonas descrito en la sección 3.3.3.1. La ampolla de crecimiento es diferente, ya que se ha unido a un tubo de sílice que sale del interior del horno. El tubo sale del horno a través de un tapón cerámico con una abertura central y queda suspendido de una arandela metálica que cuelga de una balanza electrónica (Sartorius B-120 S) capaz de medir con una precisión de  $10^{-4}$ g. El otro extremo de la ampolla (la zona de cristalización) está apoyado sobre un pivote. Éste es una corona de pirofilita, tal que su radio exterior coincide con el del horno y el interior con el de la ampolla de crecimiento. De esta manera, se consigue amortiguar las posibles vibraciones debidas a las variaciones de la corriente suministrada a las resistencias. Todo el sistema se encuentra, además, encima de una mesa constituida por una piedra de mármol de gran masa que hace que la transmisión de las vibraciones procedentes del suelo no sea significativa. Las patas de dicha mesa se encuentran sobre unos cubos llenos de arena que también reducen el efecto de las vibraciones. Toda esta sucesión de diferentes materiales provoca el aislamiento del sistema de medida, cortando la propagación de los modos de vibración que pudieran generarse por diferentes agentes externos.



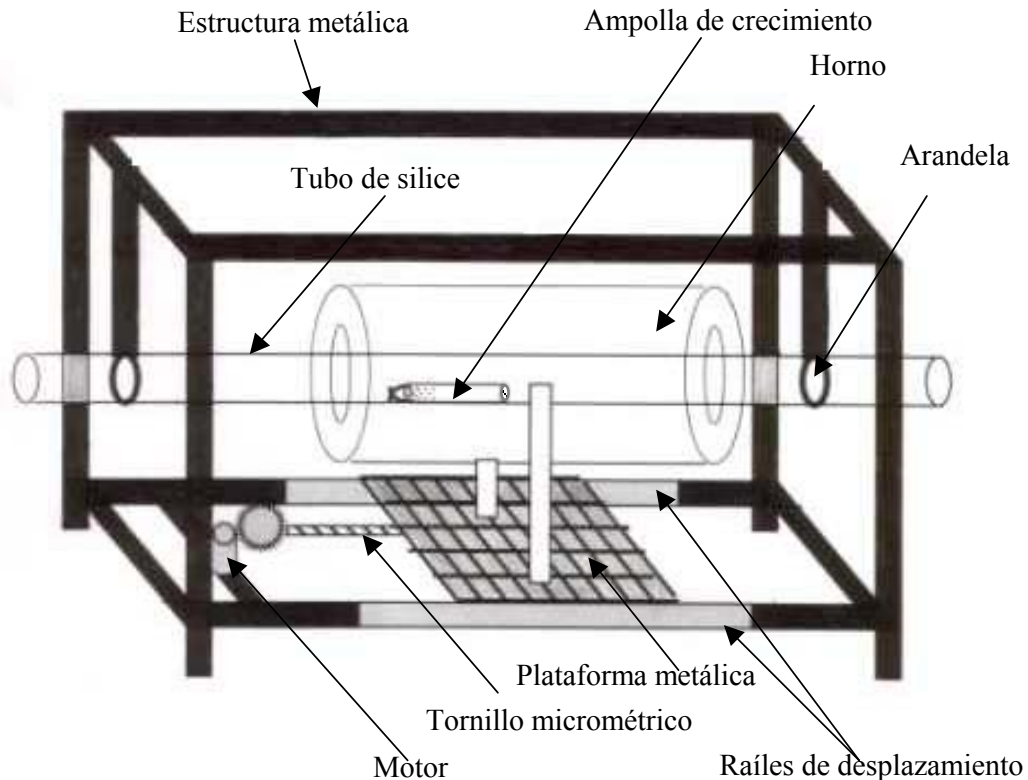
Un aspecto a tener en cuenta en este montaje es el de las pérdidas de calor debidas a los elementos adicionales con respecto a una experiencia de crecimiento simple. La presencia de un tapón cerámico con forma de corona (radio interno ligeramente mayor al del tubo de sílice y radio exterior exactamente igual al radio del cilindro cerámico del horno) hace que la fracción de la abertura del horno sin aislar sea mínima. Más importante es la extracción de calor debido a la presencia del tubo que une la ampolla con la balanza. Medidas realizadas utilizando una ampolla abierta por el extremo que correspondería a la zona de cristalización, que permite situar un termopar en la zona donde se encontraría el material fuente en una hipotética experiencia de crecimiento, muestran que  $T_f$  es  $\sim 15$  °C inferior al valor que correspondería a un crecimiento convencional en este horno. Sin embargo, la influencia sobre  $T_c$  no es significativa. Esta reducción de temperatura ha sido considerada en el diseño de las diferentes experiencias realizadas con la ayuda de este montaje experimental.

### **3.3.3.3. Sistema de desplazamiento del horno manteniendo la ampolla fija.**

En los sistemas explicados hasta el momento tanto la ampolla como el horno se mantienen estáticos durante todo el proceso de crecimiento. A continuación se describe un montaje experimental que permite el desplazamiento del horno respecto a la ampolla de crecimiento.

Dicha técnica fue desarrollada por W.W.Piper y S.J.Polich [99] en el año 1961 para abordar el crecimiento de CdS y otros materiales II-VI. Consiste en el desplazamiento del perfil térmico respecto de la ampolla durante el proceso de crecimiento. Si se consigue que la velocidad de desplazamiento coincida con la velocidad de crecimiento, las condiciones térmicas de la interfase de crecimiento serán idénticas durante todo el proceso. Hasta el momento, esta técnica se ha aplicado en la mayoría de los casos a crecimientos en configuración vertical, desplazando la ampolla de crecimiento y dejando fijo el horno [100]. En nuestro laboratorio, ya se disponía de esta posibilidad utilizando sistemas análogos a los utilizados en el crecimiento de CdTe mediante el método Bridgman [101]. Sin embargo, la disponibilidad de un sistema que permite el desplazamiento de un horno horizontal y la mayor optimización existente en el crecimiento de cristales de ZnO con esta configuración en condiciones estáticas, nos ha motivado a implantar

la técnica Piper&Polich en dicha configuración. Para ello se ha utilizado el siguiente sistema.



**Figura 3.8.** Esquema del sistema usado en los crecimientos mediante la técnica Piper&Polich en configuración horizontal.

Dicho montaje permite el desplazamiento horizontal del horno, ya que la plataforma sobre la que está montado se desplaza a lo largo de los raíles presentes en la estructura metálica. Dicho desplazamiento se produce por la acción de un motor paso a paso Crouzet y de un reductor que actúan sobre un tornillo micrométrico que arrastra la plataforma. La velocidad de desplazamiento se puede variar mediante un potenciómetro que fija la frecuencia del pulso que controla la velocidad de giro del motor paso a paso.

Con el fin de mantener fija la ampolla, ésta se ha introducido en el interior de un tubo de silice solidario con la estructura metálica exterior. Dado que el diámetro del tubo de silice es menor que el diámetro interno del cilindro cerámico del horno, no existe contacto entre ellos. Esto permite que el desplazamiento del horno no provoque ninguna vibración en la ampolla de crecimiento.

Si comparamos con una experiencia de crecimiento habitual en condiciones estáticas, un hecho a tener en cuenta es la posible diferencia en las condiciones térmicas inducidas por la presencia del tubo de sílice. Como ya sucedía en el montaje utilizado para la medida dinámica del transporte de masa (Fig. 3.7), hay que tener en cuenta la extracción de calor producida por el tubo de sílice debido a su contacto con las paredes de la ampolla. Este hecho obliga a reajustar las condiciones térmicas con respecto a las experiencias realizadas en condiciones estáticas.

### **3.4. Resultados experimentales e interpretación.**

Como ya anunciábamos al principio de este capítulo, hemos realizado un estudio experimental sistemático del crecimiento de ZnO, teniendo en consideración el análisis termoquímico que ya hemos presentado. Este estudio experimental tiene el doble objetivo de profundizar en el estudio teórico realizado al tiempo que abrir diferentes posibilidades al control del proceso de crecimiento mediante transporte activado en la doble vertiente de la calidad cristalina y de las propiedades físicas.

En aras de claridad, presentaremos los resultados en dos apartados, el primero corresponde al estudio en función de la “especie adicional” utilizada, mientras que en el segundo apartado se abordará el estudio detallado del crecimiento de ZnO usando el grafito como “especie adicional”.

#### **3.4.1. Estudio en función de la “especie adicional”.**

Como comprobación de la validez de la hipótesis que hemos realizado en lo referente al papel que algunas “especies adicionales” pueden tener como generadores de una presión adicional de zinc, se han realizado experiencias de crecimiento en presencia de las diferentes especies consideradas en el apartado anterior.

A continuación se muestran los resultados de dichas experiencias, analizando principalmente la velocidad de transporte y el color de los cristales de ZnO como reflejo de la desviación de la estequiometría que los diferentes procesos ocasionan y que tienen una influencia directa sobre las propiedades ópticas.

#### **3.4.1.1. En ausencia de “especies adicionales”.**

Con el fin de comprobar la validez del estudio teórico en lo referente a las dificultades de crecer ZnO en ausencia de activadores se realizaron diversas experiencias en ausencia de “especies adicionales” y utilizando polvo de ZnO, sometido al proceso de “purificación” explicado en el apartado 3.3.1, como material fuente. En todos los casos,  $T_f$  se mantuvo fija a  $\sim 1000^\circ\text{C}$  y  $\Delta T$  fue o bien  $40^\circ\text{C}$  o  $125^\circ\text{C}$ , según los casos. Las experiencias tuvieron una duración de 8 días (1 día perfil térmico “inverso” y 7 días “directo”). En ninguna de ellas existió transporte de material, en clara consonancia con lo establecido teóricamente.

También se realizaron experiencias ( $T_f \sim 1000^\circ\text{C}$  y  $\Delta T \sim 125^\circ\text{C}$ ) usando polvo de ZnO no sometido a ningún tratamiento previo. En este caso se obtuvo una capa blanca de ZnO, adherida a la sílice, en la zona de cristalización. La diferencia de masa del material fuente, antes y después de la experiencia, y la duración de la misma permiten estimar una velocidad de transporte media de  $\sim 1.8 \times 10^{-3}$  g/h. Un estudio más detallado de la velocidad de transporte usando el montaje de medida dinámica *in-situ* (Fig. 3.7) muestra una dependencia lineal con el tiempo, con una velocidad media de transporte de  $\sim 2.0 \times 10^{-3}$  g/h.

Se puede afirmar, por tanto, que el “proceso de purificación” elimina alguna especie que activa el transporte de ZnO. Las características de dicho proceso, junto a la conocida facilidad con la que el ZnO absorbe  $\text{H}_2\text{O}$  en su superficie [93,94], hace pensar que dicha especie es el agua. El efecto activador de ésta sobre la descomposición del ZnO ya había sido observado en otro tipo de crecimientos a partir de la fase gaseosa, mediante la técnica CSVT<sup>18</sup> [102], quedando sin determinar la naturaleza exacta del mecanismo que provoca dicha activación. Un efecto similar había sido observado, también, en otros materiales de la familia II-VI, como el ZnSe [103] y el CdTe [104]. Son varias las hipótesis que se pueden proponer, por nuestra parte consideramos que dicha activación puede ser debida a la presencia de alguna reacción superficial entre el  $\text{H}_2\text{O}$  y el material fuente que transfiere parte de su energía a éste. En el caso del ZnO, la hipótesis de que el agua actúe directamente como especie intermedia en la formación de una cierta cantidad

---

<sup>18</sup> Closed Space Vapor Transport.

de Zn necesaria para activar el proceso de descomposición es menos probable. Ahora bien, existe la posibilidad de que el  $\text{H}_2\text{O}$  reaccione con el Zn producto de la disociación, generando ZnO sólido y  $\text{H}_2$  que a su vez reaccione con el  $\text{O}_2$  producido por la disociación del material fuente y genere vapor de  $\text{H}_2\text{O}$ . De esta manera se produciría un proceso cíclico en el que se podría generar el suficiente Zn adicional como para activar el proceso de descomposición.

Con el fin de aislar los efectos que queremos analizar del efecto del agua residual en el polvo del óxido de cinc, en todas las experiencias que presentamos a continuación se ha utilizado ZnO “purificado”.

#### **3.4.1.2. En presencia de grafito.**

En primer lugar se realizaron una serie de experiencias para determinar cual de las dos procesos analizados teóricamente en el apartado 3.2.2 es el responsable del crecimiento de cristales de ZnO en presencia de grafito. Recuérdese que la primera hipótesis, propuesta en la bibliografía, consistía en un proceso CVT basado en la reacción 3.17. En la segunda hipótesis, propuesta en este trabajo, el grafito actuaría como especie intermedia en la formación de una presión adicional de Zn que activa la disociación del ZnO.

Así, se han realizado experiencias en las que no existe contacto directo entre el ZnO fuente y el grafito depositado sobre las paredes de la ampolla, lo que sería necesario para que tuviese lugar el proceso CVT gobernado por la reacción 3.17. Para ello se utilizó el tipo de ampollas mostrado en la figura 3.3d, introduciendo el material fuente en el interior de la ampolla de sílice, y se abordó el proceso de crecimiento en configuración vertical. Las condiciones térmicas de estas experiencia fueron:  $T_f \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\Delta T \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . A pesar de la ausencia de contacto directo entre el grafito y el óxido de zinc el transporte tuvo lugar y se obtuvieron cristales de ZnO en la zona de cristalización.

Otras experiencias realizadas con el fin de determinar la importancia de la reacción 3.17, consistieron en abordar el crecimiento de ZnO, ésta vez en configuración horizontal, a temperaturas mayores ( $T_f \sim 1120 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ). El valor de  $\Delta G^0$  para la reacción entre el ZnO y el C (ec.3.17) es  $\sim -11$  y  $-9$  kcal a  $T_f$  y  $T_c$ , respectivamente [85]. Un simple cálculo a partir de la constante de equilibrio

suponiendo  $P_{Zn} = P_{CO}$ , nos da que las presiones parciales de equilibrio de cada uno de los productos, serían  $\sim 8$  y  $5$  atm a las temperaturas  $T_f$  y  $T_c$ , respectivamente. Esto supondría que para que tuviera lugar la cristalización de ZnO mediante la reacción 3.17 en sentido inverso, las presiones parciales de Zn y CO en esa zona a  $T_c$  deberían ser mayores a 5 atm y valores superiores en el resto de la ampolla. Lo cual implicaría valores para la presión total mayores de 10 atm, en el límite de rotura de las ampollas de sílice con un espesor de pared de 1.5 mm como las utilizadas en este trabajo. Sin embargo, en ninguna experiencia se ha observado rotura de las ampollas o fisuras que evidenciaran altas presiones en el interior de las mismas. Incluso se ha llegado a realizar la misma experiencia con una presión adicional de 2 atm de argón, con el consecuente aumento en la presión total, sin observarse ningún problema en el proceso.

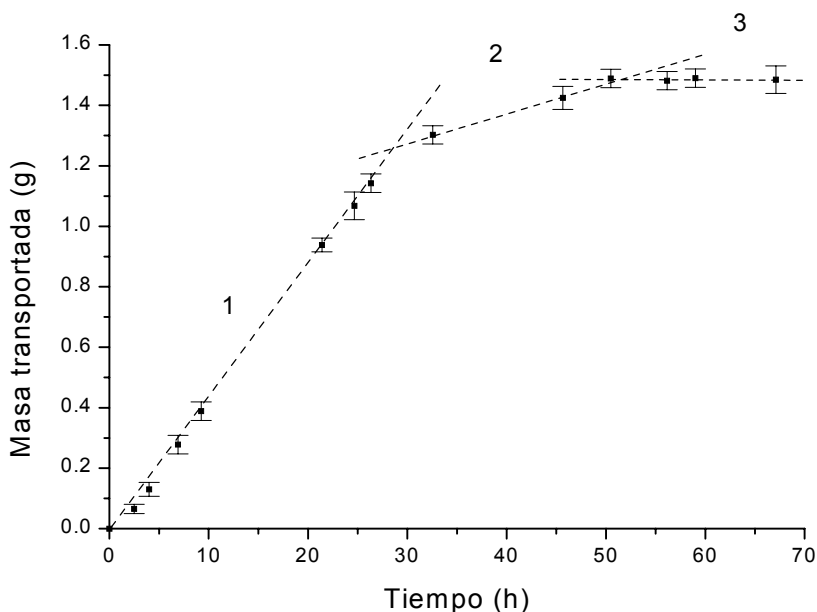
Vista la dificultad de justificar el proceso de crecimiento a partir de un proceso CVT dado por la reacción 3.17, vemos que, por el contrario, las anteriores experiencias son fácilmente explicables con la hipótesis de que el grafito actúa como especie intermedia para la generación de una presión adicional de zinc que activa la descomposición del ZnO fuente. En efecto, para que tenga lugar un consumo de  $O_2$  no es necesario el contacto físico entre el ZnO fuente y el grafito, puesto que el oxígeno molecular en estado gaseoso ocupará todo el espacio de la ampolla pudiendo alcanzar todas las zonas en las que el grafito está adherido a la sílice. Por otro lado, un incremento de  $120$  °C en  $T_f$ , como el del segundo conjunto de experiencias comentadas, provocaría un aumento de un orden de magnitud en las presiones parciales de Zn y  $O_2$  debido a la mayor descomposición del ZnO fuente, presiones que siguen siendo mucho menores que la resistencia mecánica de la sílice.

El hecho de que el grafito actúe como especie intermedia en la formación de una presión adicional de Zn implica un continuo consumo de grafito y, por tanto, una continua generación de gases adicionales (ver reacciones 3.18 y 3.19), de forma que existirá un aumento de la presión total durante el crecimiento.

Con el fin de analizar el efecto de este aumento de la presión total y, por tanto, tener información de su magnitud, se ha realizado la medida de la masa transportada en función del tiempo (montaje de la Fig. 3.7). En esta experiencia se

ha utilizado una ampolla cilíndrica de longitud  $L \sim 6.5$  cm y de diámetro interno  $\phi_{\text{int}} \sim 1.5$  cm. La cantidad inicial de material fuente fue  $\sim 1.50$  g, la presión inicial ( $P_i < 5 \times 10^{-7}$  atm),  $T_f \sim 1000^\circ\text{C}$  y  $\Delta T \sim 20^\circ\text{C}$ .

En la Fig.3.9 se representan los resultados de esta experiencia.



**Figura 3.9.** Masa transportada en función del tiempo. Ampolla :  $L \sim 6.5$  cm y  $\phi_{\text{int}} \sim 1.5$  cm,  $m_{\text{ZnO fuente}} \sim 1.50$  g,  $T_f \sim 1000^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T \sim 20^\circ\text{C}$  y  $P_i < 5 \times 10^{-7}$  atm.

Como vemos, el comportamiento de la masa transportada o velocidad de transporte, en función del tiempo presenta tres zonas diferenciadas. En las zonas 1 y 2 la masa transportada aumenta linealmente con el tiempo, siendo mayor la pendiente en la primera de ellas. Por el contrario, en la zona 3 la masa transportada es constante y coincide con la masa inicial del material fuente, hecho que indica que todo el material fuente inicial se ha transportado a la zona de cristalización y el proceso de crecimiento ha finalizado.

Si se analiza con detalle la zona 1, se puede apreciar que en los instantes iniciales ( $t < 5$  h) la masa transportada por unidad de tiempo es ligeramente menor. Este efecto podría ser debido al proceso de nucleación inicial existente en la zona de cristalización y/o al proceso inicial de generación de Zn, aunque el error

experimental presente no permite discriminar entre ambos efectos. En cuanto a la zona 2, el descenso de la pendiente observado podría ser debido tanto al consumo parcial del material como a la generación de una presión residual en el interior de la ampolla de crecimiento. La realización de algunas experiencias adicionales con diferente cantidad de material fuente ha mostrado que el instante correspondiente al inicio de la zona 2 depende claramente de la cantidad de masa del material fuente, apareciendo dicha zona después de haberse transportado aproximadamente el 80% del material fuente. Esto nos hace pensar que el descenso de pendiente observado en dicha zona se debe principalmente al agotamiento de la fuente. El consumo parcial del material fuente puede provocar efectos tal como la reducción de la superficie efectiva de descomposición o el hecho de que la velocidad de descomposición en la última parte del material fuente disminuya por estar fuertemente adherido al cuarzo del tapón de la ampolla, a causa del perfil térmico “inverso” (apartado 3.3.3.2). Por tanto, existen diferentes fenómenos relacionados con el consumo parcial del material fuente que pueden generar un descenso de la velocidad de transporte en la parte final de nuestras experiencias.

A continuación se muestra el ZnO obtenido en esta experiencia.



**Figura 3.10.** ZnO obtenido en una experiencia en configuración vertical en una ampolla con paredes grafitadas. Ampolla cilíndrica:  $L \sim 6.5$  cm y  $\phi_{\text{int}} \sim 1.5$  cm,  $m_{\text{ZnO fuente}} \sim 1.50$  g,  $T_f \sim 1000^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T \sim 20$  °C y  $P_i < 5 \times 10^{-7}$  atm.

A pesar de que presentamos el resultado de una experiencia no optimizada, dos de las características de este resultado merecen ser comentadas. Así se aprecia el carácter policristalino (tamaño de grano  $\sim 2\text{-}3$  mm<sup>3</sup>) y su color naranja. Según la



literatura existente [105, 106], el color amarillo o naranja de los cristales es debido a la falta de estequiometría presente en ellos, siendo ligeramente mayor la concentración de zinc que la de oxígeno. Dicha falta de estequiometría es debida a la presencia de defectos intrínsecos de carácter puntual ( $V_O$ ,  $Zn_i$  o  $Zn_O$ ) . Por otro lado, estudios teóricos [59] predicen que la energía de formación de los defectos intrínsecos con carácter dador ( $V_O$ ,  $Zn_i$ ,  $Zn_O$ ) disminuye para atmósferas ricas en Zn. Por tanto, se puede inferir que este ZnO (Fig. 3.10) presenta una concentración significativa de este tipo de defectos y, por tanto, que ha crecido en presencia de un exceso de Zn, en completo acuerdo con la hipótesis de que el grafito actúa como especie intermedia en la formación de Zn.

#### **3.4.1.3. En presencia de metales.**

Siguiendo el mismo esquema con el que presentamos el estudio termoquímico en un apartado anterior, a continuación se comentan una serie de experiencias, planteadas y analizadas en el apartado 3.2.4, en las que la “especie adicional” es un metal. Si la presencia de zinc excedentario tiene efectos activadores, su adición directa facilitará el proceso de descomposición y, en consecuencia, el crecimiento del material. Por otro lado si los dos metales teóricamente analizados: Fe y Cu, tenían un comportamiento diferente respecto al consumo de oxígeno, también lo tendrán en la generación de una presión de zinc excedentario y esto se manifestará en la obtención, o no, de cristales de ZnO.

##### **3.4.1.3a. En presencia de Zn (añadido directamente).**

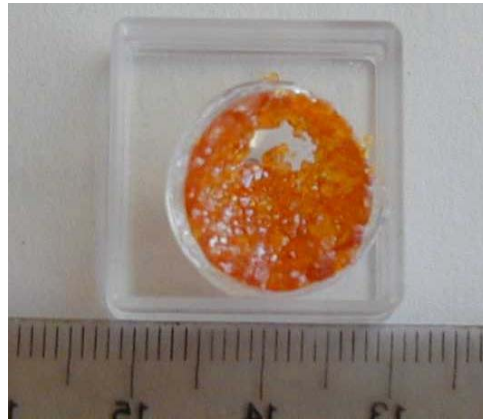
Se han realizado una serie de experiencias en las que se ha añadido directamente una cantidad controlada de Zn y no se ha depositado grafito sobre las paredes de la ampolla. En una de ellas se utilizó una cantidad de Zn adicional ( $\sim 0.5\%$  en masa), en condiciones térmicas y geométricas análogas a algunas de las experiencias realizadas con grafito (ampolla cilíndrica:  $L \sim 6.5$  cm y  $\phi_{int} \sim 1.5$  cm,  $m_{ZnO \text{ fuente}} \sim 1.50$  g,  $T_f \sim 1000^\circ\text{C}$  y  $\Delta T \sim 20^\circ\text{C}$ ) y se estudió la evolución temporal de la velocidad de transporte.

Es de señalar que el comportamiento es análogo a la experiencia con grafito (Fig. 3.9) y que los valores de las velocidades son muy similares. Esta similitud indica que no existen diferencias relevantes entre las experiencias en las que se

añade Zn directamente y las que se utiliza el grafito como “especie adicional” para su generación.

Además, la apreciación de la zona 2 en estas experiencias, en las que la presión total no debería aumentar, confirma que el descenso de la velocidad de transporte observado en la Fig. 3.9 es debido principalmente al agotamiento del material fuente.

A continuación se muestra una foto del ZnO obtenido en dicha experiencia.



**Figura 3.11.** ZnO obtenido en una experiencia con Zn adicional (0.5 % en masa, añadido directamente). Ampolla cilíndrica:  $L \sim 6.5$  cm y  $\phi_{\text{int}} \sim 1.5$  cm,  $m_{\text{ZnO}} \text{ fuente} \sim 1.50$  g,  $T_f \sim 1000^\circ\text{C}$  y  $\Delta T \sim 20^\circ\text{C}$ .

Como se puede observar en esta figura, se ha obtenido un pieza policristalina de ZnO (tamaño de grano  $\sim 1 \text{ mm}^3$ ) adherida a la sílice. Es de señalar que el tamaño de grano es menor que el crecido en una ampolla grafitada bajo las mismas condiciones (Fig. 3.10). Pese a tratarse de experiencias no optimizadas en ambos casos, estas diferencias demuestran la relevancia de la existencia de una capa de grafito en la zona de cristalización para evitar la reacción entre la sílice y el ZnO. Al evitar dicha reacción se consigue que el ZnO no aparezca adherido a la sílice y, además, se minimiza la creación de puntos de nucleación no deseados durante las primeras etapas del crecimiento.

Por otro lado, este ZnO presenta un color más intenso (naranja-marrón) que el obtenido en presencia de grafito y mostrado en la Fig. (3.10). Esta diferencia indica que el exceso de Zn ha sido mayor en esta experiencia.

Un punto interesante sería determinar la cantidad de Zn adicional mínima para

activar la disociación a 1000°C del ZnO fuente. Sin embargo, no hemos podido añadir cantidades de Zn adicional menores a  $2 \times 10^{-3}$  g debido a la dificultad que conlleva añadir cantidades tan pequeñas de una especie sólida. En el tipo de ampollas normalmente utilizadas y a  $T \sim 1000^\circ\text{C}$ , dicho valor supone una  $P_{\text{Zn}} \sim 0.3\text{--}0.5$  atm. En nuestra opinión, es más relevante la presión adicional de Zn que el porcentaje en masa de éste, ya que para una misma ampolla, por mucho que aumente la cantidad de ZnO fuente, la superficie efectiva de generación de vapor esta limitada por la sección transversal de aquella. Sin embargo, sí que podemos decir que la desviación de la estequiometría en los cristales de ZnO con color naranja (Fig. 3.10) es suficiente para activar su disociación a  $T \sim 1000^\circ\text{C}$ . No conocemos el grado de desviación de la estequiometría, pero la bibliografía existente [105] estima desviaciones máximas de  $7 \times 10^{-5}$  para cristales de ZnO amarillos. Por tanto, todo parece indicar que el exceso de Zn necesario en la activación del proceso es muy pequeño.

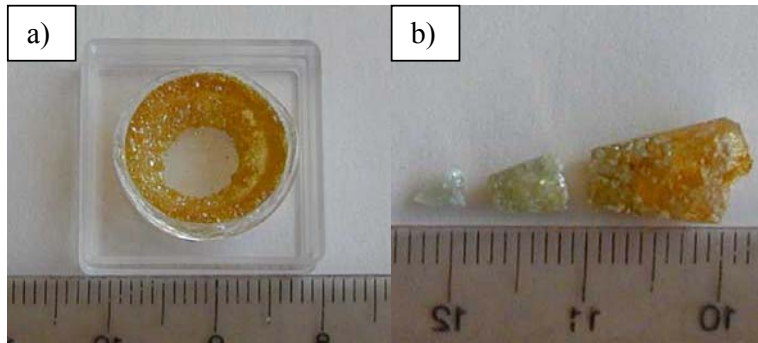
#### 3.4.1.3b. En presencia de hierro.

También se han realizado experiencias con una cantidad de Fe adicional ( $\sim 0.25$  g) en condiciones térmicas y geométricas análogas a algunas de las experiencias con grafito, pero sin éste recubriendo las paredes de la ampolla. Como primera evidencia experimental se observa la obtención de un policristal compacto de ZnO y un alto el grado de oxidación del hierro que, tras el proceso de limpieza que anteriormente describimos, había sido añadido en el interior de la ampolla. De hecho, medidas de XRD confirman la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (fase romboédrica) y de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (fase ortorrómbica) en él. Ambas evidencias demuestran que, al menos, han tenido lugar las reacciones de las ecuaciones 3.21 y 3.22, tal como propusimos.

Adicionalmente se ha realizado la medida dinámica *in-situ* del transporte de masa (Fig. 3.7) en condiciones análogas a la experiencia con Zn adicional añadido directamente (ampolla cilíndrica:  $L \sim 6.5$  cm y  $\phi_{\text{int}} \sim 1.5$  cm,  $m_{\text{ZnO fuente}} \sim 1.50$  g,  $T_f \sim 1000^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T \sim 20^\circ\text{C}$  y  $P_i < 5 \times 10^{-7}$  atm). En esta experiencia se ha observado que la evolución temporal de la velocidad de transporte con el tiempo es similar a las experiencias con Zn como “especie adicional”. La velocidad de transporte, entendiendo ésta como la pendiente de la zona 1 (Fig. 3.9), es  $\sim 5.9 \times 10^{-2}$  g/h, valor

ligeramente superior al obtenido en la experiencia con grafito en las mismas condiciones. Dicha diferencia puede ser debida a que en el caso del grafito el consumo de  $O_2$  implica la formación de una gas residual ( $CO$  o  $CO_2$ ), incluso durante el período de perfil térmico “inverso”, cuya presencia afecta al proceso de difusión del  $Zn$  y del  $O_2$  hacia la zona de cristalización. Sin embargo, en el caso del hierro los procesos responsables del consumo de  $O_2$  (ecuaciones 3.20, 3.21 y 3.22) dan, como productos, compuestos sólidos que no intervienen en el proceso de transporte existente dentro de la ampolla. Además de esto, hay otros aspectos a considerar, como son la diferencia en la superficie efectiva del  $Fe$  y del grafito (éste cubre la mayor parte de la ampolla y el  $Fe$  sólo son trozos de dimensiones reducidas) y las diferencias en la cinética de las reacciones implicadas en el consumo de  $O_2$ .

En la Fig. 3.12 se muestra el  $ZnO$  obtenido en presencia de  $Fe$ .



**Figura 3.12.**  $ZnO$  obtenido en experiencias con  $Fe$  adicional: en ampollas a) cilíndrica y b) con punta cónica.

El  $ZnO$  mostrado en la Fig. 3.12a presenta un color naranja, corroborando que en el interior de la ampolla existe un exceso de  $Zn$ . Sin embargo, el  $ZnO$  obtenido en la ampolla con punta cónica (Fig. 3.12b) presenta dos zonas totalmente diferenciadas por el color del cristal. La punta es blanca, con una cierta tonalidad azul debido a la presencia de restos de sílice, y la parte final es de color naranja. Esta diferencia de color nos indica que la presión adicional de  $Zn$  aumenta a lo largo del proceso. Este comportamiento es el esperado en la hipótesis que establecimos de que el hierro actúa como especie intermedia en la generación de zinc adicional, ya que esta generación es continua.

El hecho de que esta variación de color no se observe en el ZnO de la Fig. 3.12a puede ser debido a la existencia de un proceso de difusión (incorporación de Zn en la red cristalina del ZnO) durante el proceso de crecimiento. En una ampolla cilíndrica, la superficie sobre la que el proceso de difusión puede tener lugar es mucho mayor que en la ampolla con punta cónica en la que para llegar a la punta el zinc debe de recorrer un largo camino difundiéndose una vez se ha alcanzado la presión necesaria para que dicho proceso tenga lugar.

#### **3.4.1.3c. En presencia de cobre.**

Por último, dentro de este cuadro argumental, realizamos un conjunto de experiencias con Cu (~ 0.25 g) como única “especie adicional” y de nuevo las mismas condiciones térmicas y geométricas. Tras 12 días de duración, no se observó ninguna diferencia relevante en el estado del cobre y, en lo referente al óxido de zinc, al final del proceso sólo se observaron unas pequeñas columnas de dimensiones aproximadas  $< 0.3 \times 0.3 \times 3 \text{ mm}^3$  y con un valor medio estimado para la velocidad de transporte  $< 2 \times 10^{-4} \text{ g/h}$ . Estas columnas son transparentes y estaban adheridas a la sílice de la zona de cristalización. Todos estos resultados apuntan a que durante estas experiencias no existió un consumo significativo de  $\text{O}_2$ , tal como preveía el análisis termoquímico.

Todas estas evidencias experimentales confirman la validez de la hipótesis de que, en los casos señalados y puede que en otros, el efecto de las “especies adicionales” ha sido el de actuar directa o indirectamente en la generación de una presión de zinc que activa la descomposición del óxido de zinc, generándose las presiones parciales necesarias para un proceso de transporte efectivo.

#### **3.4.2. Estudio sistemático del crecimiento de ZnO en ampollas grafitadas.**

Tras el estudio anterior, profundizaremos ahora en el estudio del crecimiento de ZnO en ampollas grafitadas. La validez de la hipótesis de que el grafito (carbono) actúa como especie intermedia será el elemento básico que nos guiará en el control y análisis del proceso, y sus resultados. Hemos dividido el apartado en tres partes, en la primera de ellas mostraremos un estudio en función de dos parámetros fundamentales: la diferencia térmica entre los extremos de la ampolla ( $\Delta T$ ) y de la presión inicial en su interior ( $P_i$ ). En la segunda parte se analizan una serie de

experiencias, en las que se combinan las estrategias presentadas en el apartado 3.2.5 como elementos de control del proceso. En la tercera parte se presenta las experiencias realizadas con ampollas de crecimiento con punta cónica en diferentes configuraciones térmicas. Finalmente, en la cuarta que presentamos una forma alternativa de localizar los puntos de nucleación inicial.

#### **3.4.2.1- Estudio en función de la diferencia de temperatura y de la presión inicial.**

Un aspecto significativo en la calidad final de un cristal es la velocidad de transporte, y, para esta velocidad, dos parámetros son particularmente relevantes: el gradiente de las presiones parciales que afecta al flujo de difusión (ec. 3.13) y la presión total que afecta al coeficiente de difusión (ec. 3.14).

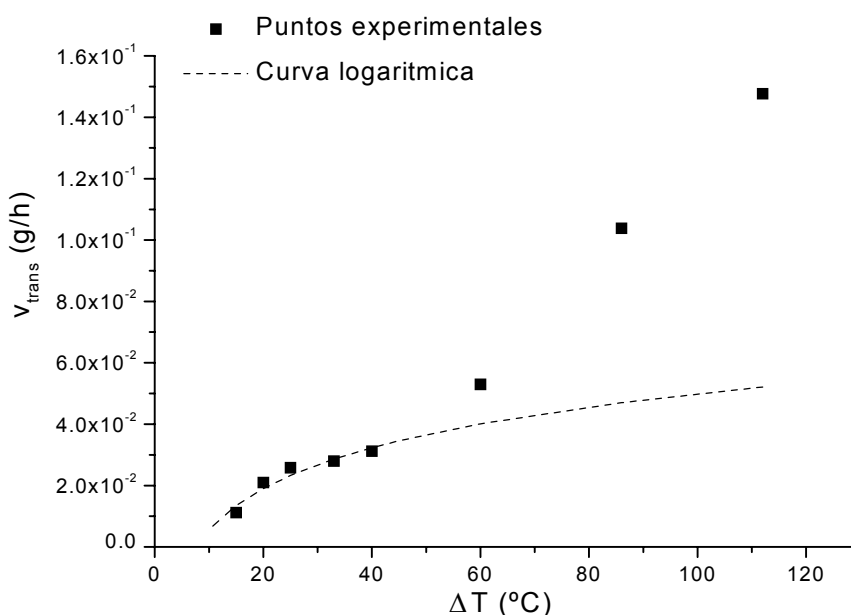
El gradiente de presiones parciales depende directamente del gradiente térmico. Así, en primer lugar, se ha realizado un estudio sistemático de la evolución de la velocidad de transporte en función de la diferencia de temperatura existente entre el material fuente y la zona de cristalización ( $\Delta T$ ). Este estudio se ha llevado a cabo utilizando ampollas de longitud  $L \sim 9.0$  cm y de diámetro interno  $\phi_{\text{int}} \sim 1.5$  cm. La cantidad inicial de material fuente ( $\sim 2.50$  g), la presión de gas residual inicial ( $P_i < 5 \times 10^{-7}$  atm) y  $T_f \sim 1000^\circ\text{C}$  se han mantenido constantes en todas ellas. El rango analizado de  $\Delta T$  va desde  $15$  a  $110^\circ\text{C}$ . Para valores inferiores a  $15^\circ\text{C}$  no se ha observado transporte y para diferencias mayores a  $110^\circ\text{C}$  se ha observado que la formación de cristales de ZnO tiene lugar en las paredes de la ampolla situadas a temperaturas mayores que el extremo o zona de cristalización (Fig. 3.1), existiendo diferencias considerables entre el  $\Delta T$  para el que se había diseñado la experiencia y el  $\Delta T$  efectivo.

Todas las experiencias se han llevado a cabo en el montaje experimental que permite la medida dinámica *in-situ* de la masa transportada descrito en el apartado 3.3.3.2 esquematizado en la Fig.3.7.

El análisis de la evolución del transporte a lo largo del tiempo muestra una dependencia similar en todas las experiencias, mostrando las 3 zonas que ya veíamos en la Fig. 3.9.

Si consideramos la velocidad de transporte correspondiente a la pendiente de la

zona 1 se obtiene que la dependencia de ésta velocidad con  $\Delta T$  es de la forma mostrada en la Fig. 3.13. Si en lugar de dicho valor se considerara la velocidad de transporte media, ya sea estimada por diferencia de masa del material fuente al inicio y al final de la experiencia o mediante la pendiente media de la zona 1 y zona 2, los valores son ligeramente menores (5-10%) pero el comportamiento general es el mismo.



**Figura 3.13.** Velocidad de transporte en función de  $\Delta T$ . Ampolla :  $L \sim 9.0$  cm y  $\phi_{int} \sim 1.5$  cm,  $T_f \sim 1000^\circ\text{C}$  y  $P_i < 5 \times 10^{-7}$  atm.

En la Fig. 3.13 se observa que la masa transportada muestra una dependencia logarítmica con  $\Delta T$  en el rango comprendido entre 15 y 40 °C. Este es el comportamiento esperado en experiencias donde el transporte está dominado por los fenómenos de difusión. De hecho, un desarrollo matemático de la expresión del flujo másico (ec. 3.13) considerando que no existen variaciones de la presión total a lo largo de la ampolla y que las presiones parciales de los reactivos son pequeñas, que son las condiciones que hacen que el transporte por convección sea pequeño, permite mostrar claramente la dependencia del flujo másico con el logaritmo neperiano de  $\Delta T$  [64].

En la Fig. 3.13 se observa, también, que para  $\Delta T$  grandes ( $\geq 60$  °C) la velocidad de transporte ya no sigue dicha tendencia, indicando que en esas condiciones el transporte pasa a estar dominado por otros fenómenos diferentes a la difusión. Para analizar este cambio de comportamiento hay que tener en cuenta que el aumento de  $\Delta T$ , manteniendo fija la longitud de la ampolla, implica un aumento en el gradiente térmico. Este hecho, siempre y cuando el gradiente térmico sea perpendicular al vector gravedad, provocará el aumento de la convección natural [65]. De esta forma el proceso de transporte estará dominado por los fenómenos de convección (primer termino de la ec. 3.13). En este caso el flujo másico  $y$ , por tanto, la velocidad de transporte aumenta más bruscamente con  $\Delta T$  que en los procesos de difusión.

Se establece, por tanto, una zona de transición entre el régimen difusivo y el convectivo en el entorno de los 50 grados para el gradiente térmico en las condiciones experimentales y geométricas establecidas.

A continuación se pasa a analizar la influencia de la velocidad de transporte en los cristales obtenidos. Para ello, en la Fig. 3.14 se muestran parte de los cristales obtenidos en cuatro de las experiencias del estudio anterior.



**Figura 3.14.** ZnO obtenido en experiencias utilizando ampollas:  $L \sim 9.0$  cm y  $\phi_{int} \sim 1.5$  cm,  $T_r \sim 1000$ °C,  $P_i < 5 \times 10^{-7}$  atm y a)  $\Delta T \sim 110$  °C, b)  $\Delta T \sim 40$  °C, c)  $\Delta T \sim 25$  °C y d)  $\Delta T \sim 15$  °C.



En todos los casos se ha obtenido ZnO policristalino, con un tamaño de grano que aumenta a medida que disminuye  $\Delta T$ . El ZnO obtenido para  $\Delta T \sim 110$  °C muestra un alto grado de compacidad y un pequeño tamaño de grano ( $\sim 1\text{mm}^3$ ). Sin embargo, en las experiencias con  $\Delta T \sim 15$  °C se obtienen cristales de  $\sim 0.1\text{cm}^3$ . A parte del tamaño de grano, la diferencia más clara es su color. Así, éste varía desde el blanco obtenido para  $\Delta T \sim 110$  °C hasta el naranja-marrón correspondiente a  $\Delta T \sim 15$  °C. Pasando por el blanco con ciertas tonalidades amarillas obtenido para  $\Delta T \sim 40$  °C y el amarillo-naranja para  $\Delta T \sim 25$  °C.

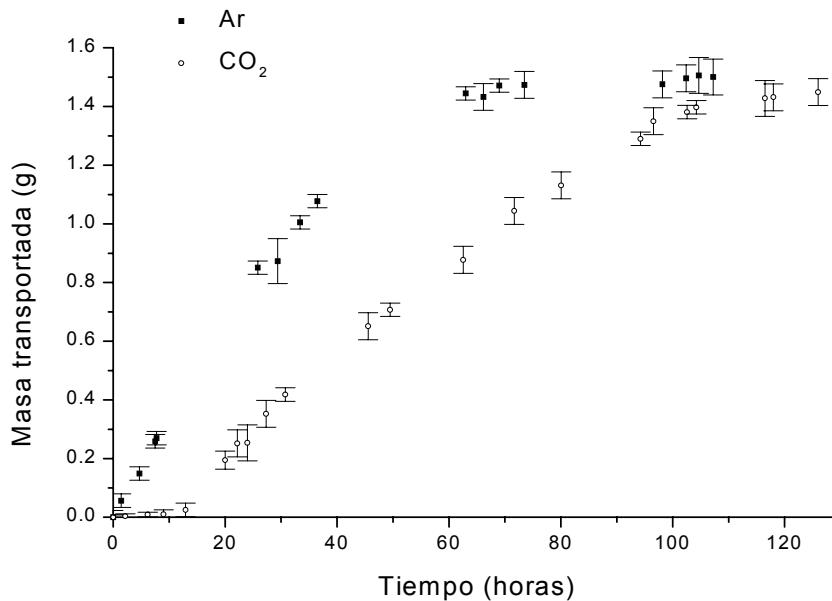
Como ya se ha comentado en el apartado 3.4.1.3a, los colores más oscuros (naranja-marrón) están asociados a un mayor exceso de Zn durante el crecimiento. Hecho que ha sido provocado por una menor velocidad de transporte (Figs. 3.14c y 3.14d) y que está en acuerdo, una vez más, con la interpretación de que el grafito actúa como especie intermedia en la generación de un exceso de Zn. Velocidades de transporte lentas hacen que el consumo de  $\text{O}_2$  aumente debido al incremento del tiempo en el que las moléculas de  $\text{O}_2$  están libres para reaccionar con el grafito depositado en las paredes, (ec. 3.18 y 3.19), generando un mayor exceso de Zn en el interior de la ampolla. Es más, en las experiencias con  $\Delta T \sim 15$  °C una parte considerable de las paredes de la ampolla aparecía sin grafito, muestra experimental del razonamiento anterior, cosa que no ocurre con diferencias térmicas mayores.

De forma similar, hemos estudiado la velocidad de transporte en función de la presión inicial en el interior de la ampolla de crecimiento,  $P_i$ . Para abordar este estudio se han utilizado dos gases: Ar y  $\text{CO}_2$ . El primero de ellos se ha elegido debido a su carácter inerte. En cuanto al  $\text{CO}_2$ , este nos servirá, además de para estudiar la dependencia del proceso de crecimiento con la  $P_i$ , para analizar el efecto de la presencia de uno de los productos de las reacciones que implican un consumo parcial de  $\text{O}_2$  (ec. 3.19).

Así, en primer lugar, se han realizado un conjunto de experiencias análogas (ampolla cilíndrica:  $L \sim 6.5\text{cm}$  y  $\phi_{\text{int}} \sim 1.5\text{cm}$ ,  $m_{\text{ZnO fuente}} \sim 1.50\text{g}$ ,  $T_f \sim 1000^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T \sim 20$  °C y  $P_i \sim 1\text{atm}$ ) con la única diferencia que en unas el gas inicial era Ar y en las otras  $\text{CO}_2$ . A diferencia de las experiencias, hasta ahora comentadas, el número

de capas de grafito depositadas ha sido de 2 y la duración del perfil térmico “inverso” 12 horas. Estos cambios se deben a que se observó que, en las experiencias con CO<sub>2</sub>, si sólo existía una capa de grafito y la duración del perfil térmico “inverso” era de 24 horas, todo el grafito era consumido antes de someter la ampolla al perfil térmico “directo”. El consumo de grafito durante en perfil “inverso” es la comprobación experimental de la reducción del CO<sub>2</sub> a CO (ec. 3.24), de manera que en el momento de someter la ampolla de crecimiento al perfil térmico “directo” en su interior existirá una mezcla de CO<sub>2</sub> y CO, o incluso, sólo CO.

La masa transportada en función del tiempo para dos experiencias, una con Ar y otra con CO<sub>2</sub>, en las condiciones se muestra en la Fig. 3.15.



**Figura 3.15.** Masa transportada en función del tiempo. Ampolla:  $L \sim 6.5$  cm y  $\phi_{\text{int}} \sim 1.5$  cm,  $m_{\text{ZnO fuente}} \sim 1.50$  g,  $T_f \sim 1000^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T \sim 20^\circ\text{C}$  y  $P_1 \sim 1\text{atm}$ .

Se observa que la presencia de una presión inicial de Ar no provoca grandes cambios en cuanto a la evolución del transporte con el tiempo, ya que aparecen las 3 zonas observadas en ausencia de Ar (Fig. 3.9). Evidentemente, sí que se produce un descenso en el valor de la pendiente de las zonas 1 y 2, debido a la dependencia del coeficiente de difusión con la presión total (ec. 3.14). Este hecho será analizado

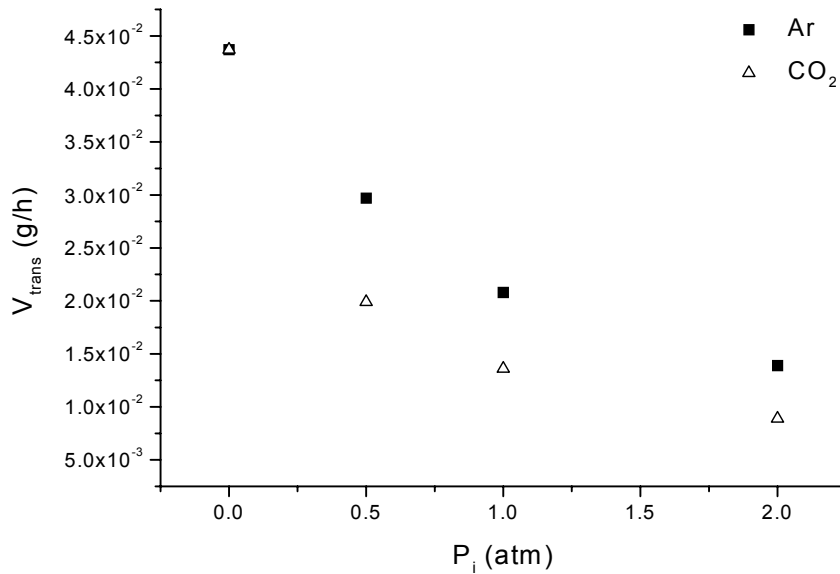
con mas detalle en la Fig. 3.16.

Sin embargo, la adición de una presión adicional de  $\text{CO}_2$  provoca un retardo ( $\sim 10$  horas) en el inicio del proceso de transporte. Este hecho parece indicar que durante dicho período la presión adicional de Zn no es suficiente para que tenga lugar el proceso que activa la disociación del ZnO fuente. Un fenómeno similar ha sido observado en otros procesos activados, como por ejemplo la descomposición de  $\text{Ag}_2\text{O}$  [63]. En dicho trabajo, L'vov se refiere a dicho intervalo temporal como período de inducción y lo asocia al tiempo necesario para que la plata empiece a condensar sobre la superficie de  $\text{Ag}_2\text{O}$  y transfiera energía a éste, activando su descomposición. En nuestro caso dicho período no es debido a la cinética del mecanismo causante de que el Zn active la disociación del ZnO ya que en las experiencias en las que hemos añadido el zinc directamente (apartado 3.4.3.1a) no se ha observado. Por tanto, parece estar asociado al tiempo invertido en la generación de la presión adicional de Zn necesaria para que tenga lugar dicho mecanismo. La no existencia de dicho período en el caso de no existir gas adicional, o si éste es inerte, indica que la presencia inicial de  $\text{CO}_2$  en la ampolla hace que el proceso de generación de Zn adicional sea más lento.

Se observa, asimismo, la diferencia existente entre las velocidades de transporte en el caso de añadir  $\text{CO}_2$  o Ar. Para analizar dicha diferencia con detalle se han realizado experiencias, en las mismas condiciones que las mostradas en la Fig. 3.15, con diferentes presiones iniciales de cada uno de ellos (0.5- 2 atm). También, realizamos algunas experiencias prospectivas con  $P_i \sim 3$  atm, pero no se ha extendido el estudio para valores  $> 2$  atm debido a la existencia de una oscilación importante en la medida de la balanza (especialmente en el caso del  $\text{CO}_2$ ). Dicho aumento en el ruido de la medida es debido a la aparición de una recirculación en el interior de la ampolla con el aumento de  $P_i$ , tal como predice el estudio numérico del proceso [88] para valores altos de la presión total.

En la siguiente figura se representan las velocidades de transporte, es decir las pendientes en la zona 1, para cada una de las experiencias, teniendo en cuenta que el período en el que no existe transporte, observable sólo en las experiencias realizadas en presencia de  $\text{CO}_2$  ( $P_i \geq 1$  atm), se ha excluido en el ajuste lineal de la

zona 1.



**Figura 3.16.** Velocidad de transporte en función de  $P_i$ . Ampolla :  $L \sim 6.5$  cm y  $\phi_{int} \sim 1.5$  cm  $T_f \sim 1000^\circ\text{C}$  y  $\Delta T \sim 20^\circ\text{C}$ .

En la figura 3.16 se observa que, en ambos casos, la velocidad de transporte disminuye cuando aumenta  $P_i$ . Esto se debe a la dependencia del coeficiente de difusión con la presión total existente en el interior de la ampolla (ec. 3.14). Ahora bien, es conveniente señalar que el aumento de la presión total puede provocar la aparición de una recirculación en el interior de la ampolla, tal y como predice el estudio numérico del problema [88]. Esta recirculación provocará un aumento de la velocidad del fluido y, por tanto, de la masa transportada por convección. De esta forma la velocidad de transporte para altas presiones ( $P_i \geq 1$  atm) es ligeramente mayor que la correspondiente a un proceso de difusión simple.

Por otro lado, en la Fig. 3.16 se observa que, para una misma  $P_i$ , la velocidad de transporte es menor cuando se añade  $CO_2$ . Para analizar dicha diferencia es necesario conocer los coeficientes de difusión del Zn y del  $O_2$  en  $CO_2$  y en Ar. La comprobación experimental, antes comentada, de que la reducción de  $CO_2$  a CO (ec. 3.24) tiene lugar durante el perfil térmico “inverso” ha hecho que se considere también la difusión en CO.

En la tabla 3.1 se muestran los coeficientes de difusión del Zn y del O<sub>2</sub> en Ar, CO<sub>2</sub> y CO.

	i = CO <sub>2</sub>	i = CO	i = Ar
D <sub>Zn,i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	1.5	2.2	2.0
D <sub>O<sub>2</sub>,i</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	1.8	2.4	2.3

**Tabla 3.1.** Coeficientes de difusión del Zn y del O<sub>2</sub> en diferentes gases a T ~ 1000°C y P<sub>tot</sub> ~ 1 atm

Analicemos, considerando éstos valores, dos situaciones extremas. La primera es aquella en la que en el interior de la ampolla no tuviese lugar ningún proceso químico que convirtiera el CO<sub>2</sub> en CO. En dicho caso la relación entre las velocidades de transporte en el caso del Ar y del CO<sub>2</sub> sería ~ 1.3. La segunda situación consistiría en suponer que todo el CO<sub>2</sub> se ha convertido en CO mediante la reacción 3.24, hecho que implica que P<sub>CO</sub> = 2P<sub>i</sub>. En este caso la relación debería ser ~ 1.8.

Si se observan los puntos de la Fig. 3.16, se obtiene que la relación entre las velocidades es aproximadamente 1.5. El hecho de que éste sea un valor intermedio del intervalo limitado por los valores de las dos situaciones extremas, parece indicar que en el interior de la ampolla existe tanto CO<sub>2</sub> como CO. En efecto, si consideramos que la mitad del CO<sub>2</sub> se reduce a CO (ec. 3.24) y tenemos en cuenta que esto provoca un aumento en la presión total en un factor 1.5, los coeficientes de difusión para el Zn y el O<sub>2</sub> en la mezcla resultante (33% CO<sub>2</sub> y 67% CO) determinan relación entre las velocidades de transporte de ~ 1.5, que coincide con el valor experimental.

Este estudio de las velocidades de transporte da pie a plantearnos, de nuevo, la cuestión de la influencia de estas diferentes condiciones sobre las propiedades del cristal. A continuación, tal como se ha hecho en el estudio en función de ΔT, se analizan las diferencias existentes en el color de los cristales obtenidos en este conjunto de experiencias que han constituido el estudio en función de P<sub>i</sub>.



**Figura 3.17.** ZnO obtenido en experiencias utilizando ampollas:  $L \sim 6.5$  cm y  $\phi_{int} \sim 1.5$  cm,  $T_f \sim 1000^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T \sim 20^\circ\text{C}$  y a)  $P_i \sim 0.5$  atm de Ar, b)  $P_i \sim 2.0$  atm de Ar, c)  $P_i \sim 0.5$  atm de  $\text{CO}_2$ , d)  $P_i \sim 2.0$  atm de  $\text{CO}_2$ .

En la figura 3.17 se observa que, para un mismo valor de  $P_i$ , los cristales de ZnO obtenidos añadiendo  $\text{CO}_2$  presentan un color más claro que los obtenidos en presencia de Ar. Este hecho muestra que la presencia inicial de  $\text{CO}_2$  en el interior de la ampolla hace que el proceso de generación de Zn adicional sea menos eficiente. Por otro lado, se observa que para un mismo gas adicional, ya sea Ar o  $\text{CO}_2$ , los cristales son más oscuros cuando la presión del gas es mayor. Esto es debido a que a medida que aumenta  $P_i$  disminuye la velocidad de transporte (Fig. 3.16) y, por tanto, aumenta el consumo parcial de  $\text{O}_2$  generando una mayor presión de Zn adicional. La consideración de este hecho es importante, especialmente en el caso del  $\text{CO}_2$ , porque nos indica que una mayor presión inicial de  $\text{CO}_2$  no implica necesariamente una menor eficiencia en el consumo parcial de  $\text{O}_2$  y, por tanto, en la generación de Zn adicional. Esto es consecuencia de que, en este rango de presiones considerado, el aumento de la presión inicial de  $\text{CO}_2$  hace que la velocidad de transporte disminuya más eficientemente que el consumo de  $\text{O}_2$ . Esto se debe al alto valor de la constante de equilibrio ( $K_{eq} \sim 1 \times 10^{16}$ ), a temperaturas

próximas a 1000 °C, para las reacciones que generan CO y CO<sub>2</sub> (ec. 3.18 y 3.19).

Tras profundizar en el comportamiento de la velocidad de transporte en función del gradiente térmico y de la presión de gas inicial en la ampolla, estamos en condiciones de estudiar y analizar algunas formas de ejercer un cierto “control” sobre la variación de la presión total durante el proceso de crecimiento, especialmente, sobre la generación de la presión adicional de Zn.

#### **3.4.2.2- Diseño de experiencias con diferentes presiones excedentarias de Zn.**

El estudio en función de  $\Delta T$  y de  $P_i$  ha mostrado que la variación de la velocidad de transporte produce cambios en la presión adicional de Zn. En dicho estudio también se ha observado que, en las experiencias con velocidades de transporte elevadas ( $< 5 \times 10^{-2}$  g/h), se obtiene ZnO con un tamaño de grano pequeño ( $\sim 1 \text{ mm}^3$ ). Este hecho hace que, si se desea obtener cristales de mayor tamaño en condiciones lo más cercanas posibles a la estequiometría, sea necesario actuar sobre la relación entre productos y reactivos, tal como apuntábamos en el apartado 3.2.5.

Así, se han diseñado diferentes experiencias con el objetivo de conseguir cristales de mayor tamaño, en atmósferas con diferente contenido de Zn adicional. El control de esta atmósfera permitiría obtener cristales de ZnO en todo el rango de colores observado (blanco, amarillo, naranja y marrón) y por tanto con diferentes desviaciones de la estequiometría y diferentes propiedades físicas [81,105,106].

Así, la experiencia A fue diseñada para que el crecimiento de ZnO tuviese lugar en condiciones lo más cercanas posible a la estequiometría. En la B el objetivo era obtener condiciones ligeramente ricas en Zn. Mientras que, las experiencias C, D, E y F pretendían demostrar la posibilidad de alcanzar condiciones claramente ricas en Zn de manera gradual, usando tanto una presión inicial de CO<sub>2</sub> como de Ar. Todas estas experiencias se realizaron en ampollas con punta cónica (Fig. 3.3b) y la duración del perfil térmico “inverso” fue de 12 horas. Se considera que dicho período es suficiente para “limpiar” la zona de cristalización de posibles partículas de polvo de ZnO y evitar que éstas actúen como puntos de nucleación no deseados en las primeras etapas del crecimiento. Por otro lado, se ha comprobado que con dicha duración, y para  $P_i \sim 1 \text{ atm}$  de CO<sub>2</sub>, el grafito que reacciona con éste (ec.

3.24) es ligeramente mayor al contenido de una única capa de grafito depositada sobre toda la superficie de la ampolla. Este comportamiento se ha considerado en la elección de la cantidad de grafito en cada una de las experiencias. Los datos experimentales del proceso de cada una de ellas se muestran en la siguiente tabla.

Experiencia	Grafito (n° capas)	$\Delta T$ (°C)	$P_i$ (atm)	Duración (días)	Masa cristal (g)	$v_{trans}$ media (g/h)
A	2	70	1 (CO <sub>2</sub> )	10	2.7	$11.2 \times 10^{-3}$
B	3 <sup>a</sup>	35	3 (CO <sub>2</sub> )	24	2.2	$3.8 \times 10^{-3}$
C	3	35	1 (CO <sub>2</sub> )	23	4.0	$7.2 \times 10^{-3}$
D	3	35	3 (Ar)	18	2.4	$5.6 \times 10^{-3}$
E	3	15	3 (CO <sub>2</sub> )	36	1.7	$2.0 \times 10^{-3}$
F	3	15	3 (Ar)	33	2.0	$2.5 \times 10^{-3}$

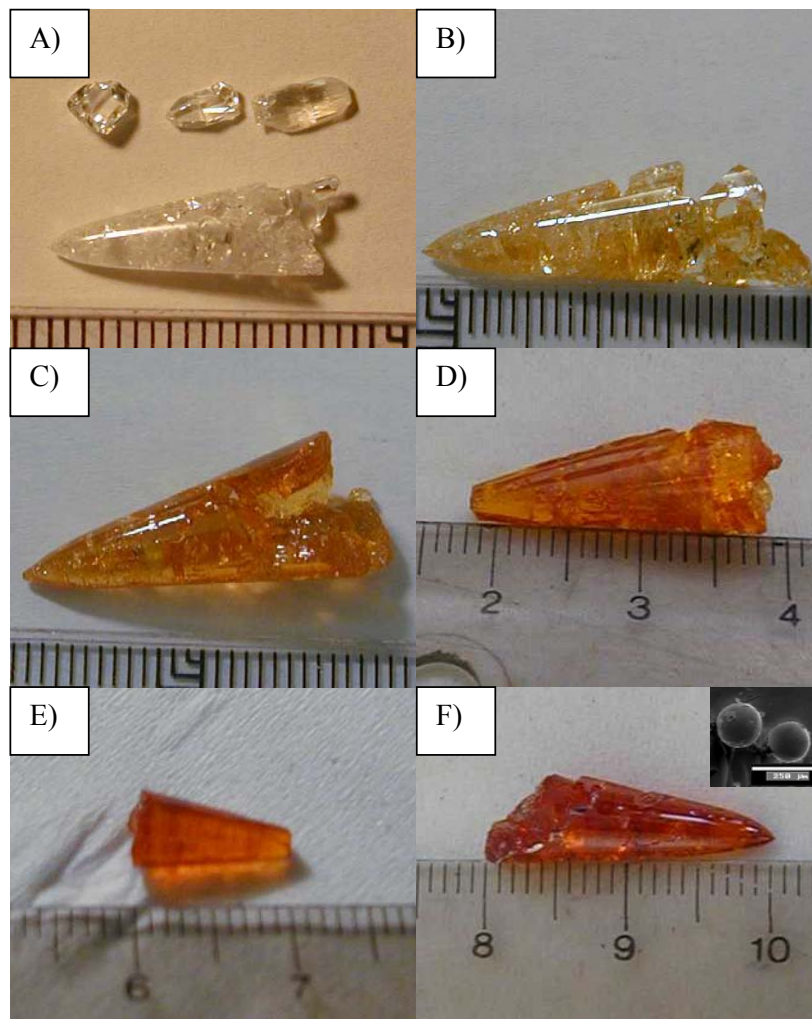
**Tabla 3.2.** Condiciones experimentales y velocidad de transporte media de una serie de experiencias diseñadas para obtener cristales de ZnO con diferentes propiedades físicas (colores). Ampolla: L ~7-8 cm y  $\phi_{int}$  ~ 1.5 cm,  $T_f$  ~ 1000°C.

Tal como se puede observar en la tabla 3.2 las velocidades medias de transporte, estimadas a partir de la masa de los cristales y de la duración de las experiencias, siguen la tendencia de los resultados de los estudios sistemáticos realizados con anterioridad, en función de  $\Delta T$  y  $P_i$ . No obstante hay que tener en cuenta, al establecer una comparación cuantitativa, que la geometría de la ampolla es diferente y que la velocidad media de cada experiencia siempre será menor que la pendiente de la zona 1 (considerada como  $v_{trans}$  en los estudios anteriores).

A continuación se muestran los cristales de ZnO obtenidos en las mencionadas experiencias.

<sup>a</sup> El grafito sólo se ha depositado sobre la mitad de la ampolla que contiene la zona de cristalización.





**Figura 3.18.** Cristales de ZnO obtenidos en las experiencias de la Tabla 3.2. Las letras de la figura corresponden con la etiqueta de las experiencias.

El color de los cristales mostrados en la Fig. 3.18, indica que en la experiencia A el exceso de Zn fue pequeño, y que fue aumentando en el resto de experiencias hasta llegar a la experiencia F. Al final de dicha experiencia se observaron algunas bolas de color gris sobre la superficie de ZnO que no estaba en contacto con las paredes de la ampolla. Dichas bolas se muestran en la parte superior derecha de la Fig. 3.18F, donde aparece una imagen tomada con el microscopio electrónico de barrido (SEM<sup>19</sup>). Un análisis mediante la técnica EDS<sup>20</sup> mostró que se trataba de Zn

<sup>19</sup> Scanning Electron Microscopy.

<sup>20</sup> Energy Dispersive Spectroscopy.

elemental. Por tanto, en este caso, la presión de Zn adicional en el interior de la ampolla fue suficiente para, al disminuir la temperatura, condensarse sobre la superficie del cristal que era la zona más fría en ese momento. Debemos notar que la formación de las mencionadas bolas de zinc es habitual en las experiencias largas (> 21 días) y velocidades de transporte lentas. La estimación de la masa de este zinc sirve para tener una idea del orden de magnitud de la presión adicional del mismo al final del proceso de crecimiento. El valor máximo estimado es del orden de 0.5 atm.

Un punto que nos gustaría destacar es que, a diferencia del ZnO obtenido usando hierro como “especie adicional” (Fig. 3.12b), el color de los cristales crecidos en ampollas con paredes grafitadas es uniforme (Fig. 3.18). Esto es debido a que en este caso el ZnO no está adherido a la pared de sílice. De esta forma sí que puede existir un proceso de difusión en toda la superficie que provoca un color uniforme en el ZnO.

#### **3.4.2.3- Ampollas con punta cónica. Diferentes configuraciones térmicas.**

Las ampollas cilíndricas son las más utilizadas en las experiencias de crecimiento cristalino que tienen lugar en sistemas cerrados. Como ya hemos visto, en este trabajo se ha utilizado este tipo de ampollas en las experiencias realizadas en el montaje experimental diseñado para abordar la medida dinámica del transporte de masa (Fig. 3.7), ya que su forma geométrica simplifica el diseño del pivote a utilizar.

En las ampollas cilíndricas, de sección transversal constante, no existe localización alguna de los puntos iniciales de nucleación. Las diferencias de temperatura en la dirección radial ( $< 2^{\circ}\text{C}$ ) no son suficientes para provocar, térmicamente, que unos puntos sean energéticamente más favorables que otros. Por tanto, la superficie efectiva en el proceso de cristalización es toda la sección transversal del extremo de la ampolla. Así, el proceso de nucleación inicial tendrá lugar en múltiples puntos de dicho extremo, provocando el crecimiento de diferentes granos de tamaño reducido debido al proceso competitivo existente entre granos vecinos. Evidentemente, la densidad de puntos iniciales de nucleación dependerá de la velocidad de transporte.

En los cristales obtenidos en ampollas cilíndricas con paredes grafitadas, ya

mostrados en las figuras 3.10, 3.14 y 3.17, se puede observar el pequeño tamaño de grano (inferior a  $2 \times 2 \times 4 \text{ mm}^3$  en todos los casos). Es decir, si se quieren conseguir cristales de tamaño grande, es necesario una cierta localización de la nucleación inicial.

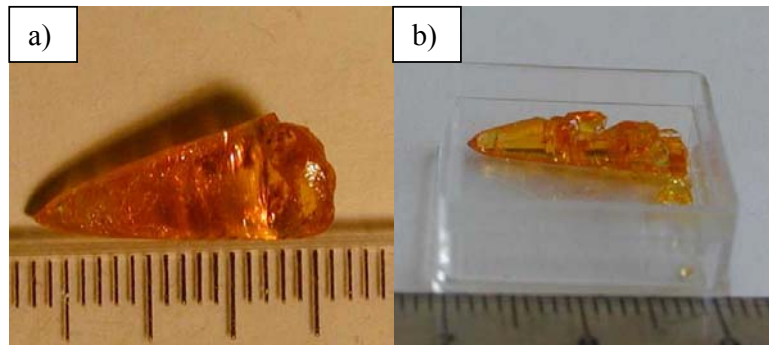
Una alternativa para la selección de los puntos de nucleación es el uso de ampollas con sección cilíndrica y zona de cristalización cónica [61]. Este tipo de ampollas ya han sido utilizadas en el crecimiento de ZnO por otros autores [45,47]. En la referencia [45] no se obtuvo una mejora significativa en el tamaño de los cristales debido a que, al no utilizar un recubrimiento de grafito la nucleación estuvo controlada por la adherencia del material a la sílice. Sin embargo, el grupo de Triboulet [47] obtuvo cristales de mayor tamaño, como ya hemos comentado con anterioridad.

En este apartado analizaremos el efecto sobre la calidad cristalina de esta forma de selección de la nucleación inicial. Mostraremos los diferentes cristales obtenidos, introduciendo diferentes modificaciones respecto a la configuración térmica; es decir, utilizando tanto la configuración horizontal como la vertical y, en el primero de los casos incorporando el movimiento del horno para mantener un perfil térmico similar en la interfase de crecimiento durante toda la experiencia.

Todos los cristales de ZnO mostrados en este apartado han sido obtenidos con velocidades de transporte lentas ( $< 10^{-2} \text{ g/h}$ ), de modo que las diferencias existentes entre ellos, si las hay, no son debidas a diferencias en esta velocidad.

#### **3.4.2.3a- Configuración horizontal.**

La mayor parte de los crecimientos de este trabajo se ha llevado a cabo en configuración horizontal, manteniendo tanto la ampolla como el horno estáticos. Para velocidades de transporte  $\leq 5 \times 10^{-3} \text{ g/h}$ , se han obtenido cristales de ZnO como los mostrados anteriormente en la Fig. 3.18 (C-F) o como los mostrados a continuación en la Fig. 3.19.



**Figura 3.19.** ZnO obtenido en ampollas con punta cónica en configuración horizontal.

Se observa que la utilización de ampollas con punta cónica permite la obtención de mayores monocristales con tamaños próximos a  $0.5 \text{ cm}^3$ . Este hecho supone un aumento de tamaño considerable con respecto a los cristales obtenidos en ampollas cilíndricas (Fig. 3.17) y confirma que la localización de los puntos de nucleación inicial es fundamental en el crecimiento de cristales masivos de ZnO. Sin embargo, es habitual que la cantidad de defectos y el número de cristales aumente en la parte más alejada de la punta, observándose que en la última etapa de la experiencia el crecimiento no es uniforme en toda la sección transversal de la ampolla (ver Fig. 3.19b). Dicho fenómeno podría ser debido, entre otros factores, a la existencia de remolinos en el interior de la ampolla que provocaran variaciones transversales en el flujo másico.

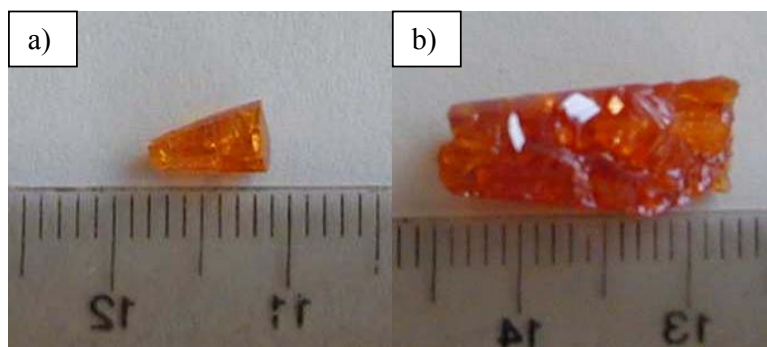
Una forma de evitar o reducir dichos remolinos es utilizar una configuración vertical, diseñando la experiencia de crecimiento tal que el gradiente térmico sea antiparalelo al vector gravedad [65]. Así, a continuación comentaremos los resultados obtenidos en este tipo de experiencias.

#### **3.4.2.3b- Configuración vertical.**

Estas experiencias han sido realizadas con ampollas como la mostrada en la Fig. 3.3.d, pero con la punta cónica. El material fuente se sitúa en el contenedor de sílice, fijado por la deformación local de las paredes de la ampolla. Dicha deformación es tal que impide el deslizamiento del contenedor hacia abajo y, al mismo tiempo, deja espacio libre para que los vapores de Zn y  $\text{O}_2$  puedan llegar a la zona de cristalización.

La presencia del contenedor en la ampolla produce un descenso considerable en

la velocidad de crecimiento. La pequeña diferencia existente entre los diámetros externo del contenedor ( $\sim 0.9$  cm) y el interno de la ampolla ( $\sim 1.5$  cm) produce una reducción aproximada del 65% de la sección transversal efectiva en la zona donde está situado éste. Así, con una  $P_i \sim 1$  atm de Ar se obtienen velocidades de transporte medias próximas a  $1 \times 10^{-3}$  g/h, que son inferiores a las obtenidas en configuración vertical en condiciones térmicas similares y con 3 atm de Ar. En la figura siguiente se muestra el ZnO obtenido en dos de estas experiencias.



**Figura 3.20.** ZnO obtenido en ampollas con punta cónica en configuración vertical.

Como vemos los cristales obtenidos en las experiencias en configuración vertical no mejoran respecto a los crecidos en configuración horizontal, ya que en la última etapa de la experiencia, el crecimiento sigue sin ser uniforme en toda la sección transversal. Este hecho puede apreciarse claramente en la parte final de los conos de ZnO (Fig. 3.20b). Así pues los remolinos no serían la causa más significativa de la falta de uniformidad.

Así, se consideró la posibilidad de que dicha falta de uniformidad fuese debida a diferencias de temperatura. Sabemos que éstas no son relevantes en la dirección radial ( $< 2$  °C) y que el gradiente longitudinal de la temperatura, en dicha zona es  $>5$  °C/cm. Una posible causa sería la diferencia de  $T_c$  a lo largo de la experiencia de crecimiento, ya que a medida que va aumentando el tamaño del cono de ZnO la interfase de crecimiento se va desplazando hacia distancias menores del material fuente y, por tanto, el valor de  $T_c$  va aumentando. Este aumento produce un descenso en  $\Delta T$  y, por tanto, de la velocidad de transporte. De modo que podría darse el caso de que dichas variaciones alejen al proceso de crecimiento de sus

condiciones iniciales. Con el fin de evitar, o reducir, estas variaciones de  $T_c$  a lo largo de la experiencia se ha implantado la técnica Piper&Polich [99] al crecimiento de ZnO. En este caso, como ya se ha comentado en el apartado 3.3.3.3, el horno está en posición horizontal y existe un desplazamiento del perfil térmico respecto de la ampolla de crecimiento (Fig. 3.8).

#### **3.4.2.3c- Configuración Piper & Polich.**

La velocidad de desplazamiento del horno ha sido  $\sim 1\text{mm/día}$ , valor un poco superior a la velocidad media de crecimiento observada en las experiencias realizadas en condiciones estáticas. Se ha reajustado el perfil térmico del horno para que, pese a la presencia del tubo de sílice, la velocidad de transporte fuese similar a la de las experiencias realizadas en condiciones estáticas. Así, a continuación, se muestra el ZnO obtenido para una velocidad de transporte  $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ g/h}$ .



**Figura 3.21.** ZnO obtenido mediante la técnica Piper&Polich.

Pese a la reducción de las variaciones térmicas en la interfase de crecimiento, el ZnO obtenido (Fig 3.21) no muestra diferencias significativas respecto a los obtenidos en condiciones estáticas (Figs. 3.18 y 3.19), ya que siguen apreciándose defectos en la parte más alejada de la punta.

Por tanto, podemos concluir que las diferencias térmicas no son la principal causa del aumento en el número de cristales observado en la parte final del cono.

#### 3.4.2.4- Ampolla con “dedo frío”.

Una posible estrategia para provocar una selección de los puntos iniciales de nucleación es generar un punto frío, o dedo frío en el lenguaje coloquial, en el extremo de la ampolla de crecimiento, lo que podemos conseguir con la adición de una varilla de sílice (diámetro  $\sim 0.2$  cm) en el extremo de ampolla (Fig. 3.3.b). Esta técnica ya ha sido utilizada en crecimiento de cristales de otros semiconductores de la familia II-VI, como por ejemplo en ZnSe [95].

Así, para un perfil térmico fijo se ha realizado un estudio sistemático en función de la longitud de la varilla y la relación entre el diámetro de ésta y el de la ampolla. Dicho estudio ha mostrado que longitudes de varilla excesivamente largas generan una extracción de calor demasiado brusca, provocando un aumento excesivo de  $\Delta T$ . Por otro lado, ampollas de diámetro muy ancho provocan un aumento de la superficie efectiva en el proceso la generación de vapor. Ambos efectos hacen que la velocidad de transporte sea demasiado elevada y no exista localización de los puntos de nucleación inicial. Por el contrario, en ampollas con diámetro interno inferior a 1 cm la diferencia de temperatura, a lo largo de la dirección radial, en la zona de cristalización no es suficiente para localizar la nucleación inicial en la zona deseada. Así, los mejores resultados se obtienen para ampollas de diámetro interior  $\sim 1.2$  cm y longitudes de varilla  $\sim 4.5$  cm, que en el perfil térmico utilizado suponía que la temperatura en la punta de ésta era  $25$  °C inferior a la teórica  $T_c$  sin la presencia de extractor de calor. Con estas condiciones ( $v_{\text{trans}} \sim 5 \times 10^{-3}$  g/h) se obtienen cristales como el que aparece en la siguiente figura.

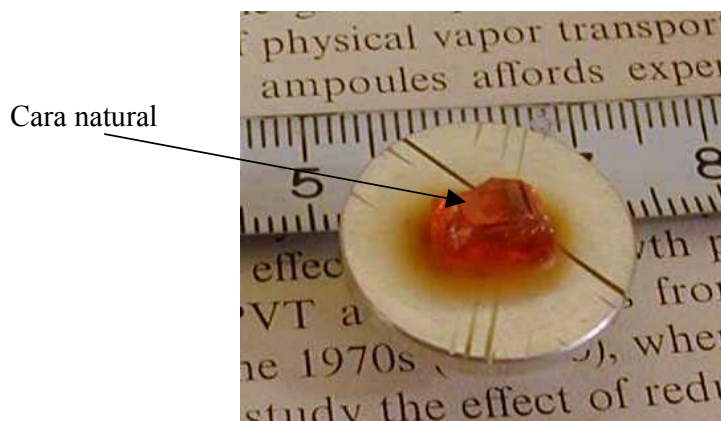


Figura 3.22. Cristal de ZnO obtenido en una ampolla con “dedo frío”.

En estas experiencias se ha obtenido una pieza circular de ZnO cuyo diámetro coincide con el interno de la ampolla. Dicha pieza está constituida por diferentes cristales de ZnO. El de mayor tamaño es el correspondiente a la “zona fría”. La adherencia entre los diferentes cristales no es muy fuerte, de manera que fácilmente se pueden separar los cristales entre sí. Las dimensiones de los de mayor tamaño son  $\sim 0.7 \times 0.5 \times 0.6 \text{ cm}^3$  (Fig. 3.22). En general estos cristales muestran una cara natural claramente definida que corresponde al plano  $(10\bar{1}0)$ , de forma que el eje c del cristal es aproximadamente perpendicular al eje longitudinal de la ampolla.

Entre otras consideraciones, la implantación de la técnica del “dedo frío” al crecimiento de ZnO ha permitido obtener cristales orientados de forma natural, lo que constituye una ventaja adicional.

### **3.5- Tratamientos térmicos posteriores al proceso de crecimiento.**

Los tratamientos térmicos posteriores al proceso de crecimiento son utilizados habitualmente para mejorar la calidad estructural o las propiedades físicas de los sólidos cristalinos [107].

En lo referente al ZnO, habitualmente, tanto en cristales masivos como en capas delgadas, se recurre a tratamientos térmicos posteriores en presencia de  $O_2$  o aire para mejorar la estequiometría [81,108,109]. De este modo, en un mismo proceso se aporta energía a la red cristalina del ZnO y, también, una cantidad de oxígeno adicional. Esto puede ser una ventaja ya que en un mismo tratamiento se puede reducir la concentración de defectos que sólo necesitan un cierto aporte energético que dé lugar a un reordenamiento (defectos de plano, lineales y alguno particular de carácter puntual) y de aquellos que requieren la presencia de  $O_2$  adicional (por ejemplo, las vacantes de oxígeno). Sin embargo, para la determinación de los mecanismos involucrados en el recocido y de la naturaleza de los defectos inicialmente presentes en los cristales no es la mejor estrategia.

Así, en este trabajo hemos intentado analizar por separado los efectos de la energía aportada y del  $O_2$  o Zn adicional presente en el proceso. Para ello hemos llevado a cabo recocidos en el intervalo de temperaturas de 900 a 1200° C tanto en



vacío, como en presencia de  $O_2$  o de vapor de Zn. La duración de todos los recocidos ha sido de 20 horas. En el tratamiento en vacío la presión de gas residual ha sido menor que  $5 \times 10^{-7}$  atm y en los realizados en atmósferas de  $O_2$  y Zn la presión típica ha sido  $\sim 2$  atm, aunque en el caso del Zn se han realizado algunos recocidos bajo una presión mayor ( $\sim 7$  atm).

La temperatura de todos estos recocidos implica una transferencia de energía a la red del ZnO, que puede ser suficiente para reducir la cantidad de defectos de tipo lineal, siendo más improbable la cancelación de defectos de plano. Además de dicha mejora, que dependerá de la temperatura, cada recocido puede variar la concentración de defectos puntuales de forma diferente. Así, a continuación se analiza cualitativamente la evolución de la concentración de  $V_O$  y  $Zn_i$ , principales candidatos a generar desviaciones de la estequiometría en el ZnO [110,111], en función de la atmósfera presente en el tratamiento térmico.

Es conocido que al someter ZnO puro a temperaturas próximas a  $800$  °C existe un proceso de descomposición incipiente en el que una pequeña fracción de los átomos de oxígeno abandona la red cristalina del ZnO, creando un ligero exceso de zinc ( $<10^{-4}$ ) [105]. Así, en el supuesto de que el ZnO contenga  $V_O$  y  $Zn_i$ , al someterlo a  $T \in 900-1200$  °C en vacío, es de esperar que se produzca una evaporación y/o reordenación de los átomos de Zn situados en posición intersticial, ya que su energía de enlace será menor que la correspondiente a un átomo de oxígeno en ZnO puro. También existirá, aunque con menor eficiencia, el fenómeno de evaporación parcial de oxígeno, de forma que aumentará la concentración de  $V_O$ . La presencia de dos atmósferas de  $O_2$  provocará una disminución en la evaporación de  $Zn_i$  y anulará la de oxígeno. Además, aportará el oxígeno necesario para disminuir la concentración de  $V_O$ . La presencia de dos, o más, atmósferas de Zn producirá un aumento de la concentración de  $Zn_i$  debido a la difusión del Zn en la red del ZnO y, podría darse el caso de que disminuyese la concentración de  $V_O$  debido a la formación de  $Zn_O$ . Aunque a medida que aumenta la temperatura del recocido es posible que aumente el proceso de difusión, provocando una mayor incorporación de Zn en la red del ZnO debido al aumento de la difusión. Así, para  $T \sim 1200$  °C puede que la cantidad de zinc adicional y la activación térmica sean

suficientes para provocar una nueva ordenación atómica en la que es difícil predecir la evolución de la concentración de cada uno de los defectos inicialmente presentes.

Por tanto, se puede concluir que un recocido en vacío, a temperaturas entre 900 y 1200 °C, disminuirá la concentración de  $Zn_i$  y podría aumentar la concentración de  $V_O$ . La adición de dos atmósferas de  $O_2$  provocará un descenso en la concentración de  $V_O$  y, tal vez, la concentración de  $Zn_i$  no disminuya tanto como en vacío. La presencia de Zn en estado gaseoso producirá un aumento de la concentración de  $Zn_i$  y, en principio, podría provocar la formación de  $Zn_O$ , con el consecuente descenso de la concentración de  $V_O$ . A modo de esquema, a continuación se muestra una tabla resumen con la previsible evolución de la concentración de  $V_O$  y  $Zn_i$  para cada recocido.

	Vacío	$O_2$	Zn
$V_O$	↑	↓↓↓	↓ <sup>b</sup>
$Zn_i$	↓↓↓	↓↓	↑↑↑

**Tabla 3.3.** Evolución de la concentración de  $V_O$  y  $Zn_i$  durante los diferentes procesos de recocido. El sentido de la flecha indica si aumenta o disminuye y la cantidad de flechas indican la eficiencia del proceso.

Los datos de la tabla 3.3 sólo tienen un significado cualitativo y son el resultado del análisis de una situación simplificada en la que sólo intervienen los defectos puntuales de carácter simple. Dicha situación puede alejarse mucho de la real en la que pueden existir combinaciones de defectos simples, como por ejemplo defectos tipo Frenkel. Aunque para ello deben de existir ciertos defectos simples, como por ejemplo  $V_{Zn}$ , que no han sido considerados debido a su alta energía de formación en condiciones ricas en Zn [59].

Experimentalmente, se ha observado que todos los procesos de recocido realizados provocan un cambio de color en el ZnO crecido con anterioridad, tal y como se puede apreciar en la siguiente figura.

<sup>b</sup> Dicho descenso en  $V_O$  implicaría la formación de  $Zn_O$ . No obstante, debemos tener en cuenta la posibilidad de la existencia de una ordenación atómica diferente debido al fuerte exceso de zinc.



**Figura 3.23.** Lonchas de ZnO cortadas del cono obtenido en una experiencia con condiciones idénticas a la experiencia D. **a)** No sometidas a ningún tratamiento térmico. **b)** Después del tratamiento térmico: 1 y 2 sin tratamiento, 3 y 4 recocidas en  $O_2$  ( $P_{O_2} \sim 2$  atm y  $T \sim 900^\circ C$ ), 5 y 6 recocidas en vacío ( $P < 5 \times 10^{-7}$  atm y  $T \sim 900^\circ C$ ) y 7 y 8 recocidas en Zn ( $P_{Zn} \sim 2$  atm y  $T \sim 1000^\circ C$ ).

Los recocidos en atmósfera de  $O_2$  hacen que el ZnO presente un color totalmente blanco. El recocido en vacío elimina el color naranja inicial, pero el ZnO presenta una cierta tonalidad amarilla no apreciable después del recocido en  $O_2$ . Por último, el recocido en Zn provoca un color marrón en el ZnO.

Así, después de analizar dichas diferencias y teniendo en cuenta el análisis cualitativo anterior (Tabla 3.3), se podría inferir que el ZnO inicial presenta tanto  $V_O$  como  $Zn_i$  y que ambos defectos son los causantes del color naranja de éste. Los  $Zn_i$  son los que contribuyen de una forma más directa, ya que cuando disminuye la concentración de éstos (muestras recocidas en vacío) el color del ZnO pasa a ser amarillento, mientras que cuando su concentración aumenta (muestras recocidas con vapor de Zn) el color del ZnO se oscurece. Se observa que para obtener ZnO totalmente blanco es necesario un descenso en la concentración de  $V_O$  (muestras recocidas con  $O_2$ ).

Los cambios de color (Fig. 3.23) son causados por variaciones en las propiedades físicas. Así, uno de nuestros próximos objetivos será correlacionar las características de dichos tratamientos térmicos con la variación de las propiedades físicas e intentar obtener una información más concreta sobre la naturaleza y la concentración de los defectos presentes en los cristales de ZnO.

### **Summary.**

This chapter consists of five sections. In the first one some fundamental aspects of the crystal growth by vapour transport methods and their previous application to the ZnO have been reviewed. Previous studies from other authors show that the crystal growth of ZnO by vapour transport method in closed ampoules is classically made with the assistance of “additional species”, which enhance the growth rate. Generally, “additional species” have been considered as chemical transport agents that promote a typical CVT process. Nevertheless, in our opinion, the role of some species, as for example: graphite, should be re-analysed. Graphite is an attractive “additional species” because it has two beneficial roles on the ZnO crystal growth. Graphite enhances the growth rate and it avoids the reaction between the ZnO and the silica in the crystallisation zone when the inner walls of the ampoule are covered by this graphite. Thus, one of the main goals of this work has been to gain a further insight about the chemical role of some particular “additional species” on the growth process, specially graphite.

As a first step, in section two, we have presented a thermochemical study which allows to consider an alternative hypothesis about the chemical role of “additional species” inside the growth ampoule. Our hypothesis considers that some “additional species” (as for example, C or Fe) promote a consumption of O<sub>2</sub> and, therefore, the generation of a Zn excess. According to fundamental aspects of the activated chemical processes, and as it was already suggested in the “old” literature [88-90], this Zn additional pressure can activate the ZnO decomposition. In the case of graphite, some possible ways to control the Zn excess have been analysed.

The third part of this chapter consists of a detailed description of the experimental frame in which the ZnO bulk growth experiments were developed. Chemical species, growth ampoules, vacuum systems, furnaces and some particular set-ups have been depicted. Different steps, previous to the crystal growth experiments such as “purification”, “cleaning” and “sealing” processes, have been explained, too.

Section four has been focused on the analysis of the experimental results and it has been divided in two parts. The first part consists of a study using different “additional species” (C, Zn, Fe, Cu). The results confirm that C and Fe act as an

intermediate species in the generation process of a Zn excess, which activates the ZnO decomposition. While, no significant transport rate was attained when we used Cu as “additional species”. This observation is a clear evidence of the importance of the consumption of the O<sub>2</sub> in the ZnO crystal growth process. In the second part a systematic study of the ZnO growth using graphitised ampoules has been presented. The mass transport rate dependence on two fundamental parameters such as thermal difference between source material and crystallisation zone ( $\Delta T$ ) and initial pressure ( $P_1$ ) has been analysed. Two different added gases have been used: Ar and CO<sub>2</sub>. The influence of the mass transport rate on the crystal properties (size and colour, mainly) has been discussed, too. The information provided by these fundamental studies using graphitised ampoules, specially the chemical role of the graphite and CO<sub>2</sub> on the generation process of the Zn excess, has been used to design some experiences with different additional Zn pressures. As the off-stoichiometry degree of crystals depends on gas composition inside the ampoule, we have achieved the growth of ZnO crystals with different physical properties by controlling the efficiency of the Zn excess generation. The range of crystal colours as a function of the experimental conditions has been summarised in Table 3.2 and Fig. 3.18. In addition, the effect of different thermal configurations (horizontal, vertical and Piper&Polich) on the crystal size has been analysed. Growth ampoules with conical tip have been used to make this study because they promote the localisation of the onset nucleation. Nevertheless, we have also implanted the “cold finger” technique to the ZnO growth. This technique, previously applied to the crystal growth of other II-VI materials, has allowed the improvement of the crystal orientation control.

Finally, in section 5, the experimental conditions of different post-growth annealing processes and their effects on the crystal colour has been discussed. A hypothetical analysis on the evolution of the intrinsic defects of ZnO crystals ( $V_O$  and  $Zn_i$ ) as a function of the annealing atmosphere has been given. This analysis and the colour change of the annealed samples have been used to get some information about the chemical nature of the defects present in as-grown orange crystals.



## Capítulo 4

### Caracterización estructural.

En este capítulo abordaremos el estudio de las propiedades estructurales de los cristales de ZnO utilizando la difracción de rayos X y la espectroscopia Raman.

La mayor parte del análisis se ha centrado en el estudio de los defectos puntuales ya que el conocimiento de la naturaleza química de los mismos es fundamental, no sólo para la mejor comprensión del proceso de crecimiento, sino también para el diseño y desarrollo de un posterior dopado. Como ya se ha comentado en el capítulo 2, el dopado tipo p es uno de los principales puntos abiertos en el estudio del ZnO.

#### 4.1.- Difracción de rayos X.

El hecho de poseer una longitud de onda del orden de los Å, rango habitual para las distancias interatómicas en los sólidos, convierte a los rayos X en una excelente sonda para estudiar la estructura cristalina de infinidad de materiales. En la interacción entre un haz de rayos X y un sólido cristalino, además del proceso de absorción, tiene lugar un fenómeno de difracción. En éste último se cumple la ley de Bragg [112,113]

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

donde  $d$  es la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo de Bragg,  $n$  un número entero y  $\lambda$  es la longitud de onda. Es conveniente señalar que esta expresión fue formulada por Bragg imponiendo la condición de reflexión especular en su deducción. Sin embargo, más tarde Von Laue desarrolló un formalismo alternativo [112] con el que se obtiene una expresión tridimensional que en su forma escalar coincide con la ec. 4.1 y en cuya deducción no es necesario introducir la premisa *ad hoc* de reflexión especular.

Por tanto, a partir de la medida de los ángulos de difracción se puede obtener

información sobre los planos formados por los diferentes átomos que constituyen el material en cuestión.

#### **4.1.1.- Configuraciones y condiciones de medida.**

Todas las medidas presentadas a continuación se han realizado<sup>21</sup> en un difractómetro de materiales (Philips X'Pert PRO MRD PW3050/65). Este equipo es muy similar al descrito detalladamente por Fewster [114], referencia de interés para profundizar en los detalles técnicos del equipo.

Tres han sido los tipos de medidas realizadas: difractogramas de polvo, "Rocking Curves" (RC) y mapas del espacio recíproco (RSM<sup>22</sup>). Con la metodología de la difracción de polvo hemos analizado la difracción sobre lonchas monocristalinas de ZnO con la finalidad de determinar su orientación. Los difractogramas han sido obtenidos con un haz monocromático y cuasi-paralelo, utilizado también en las medidas de RC y de RSM. Asimismo se han realizado medidas de difracción sobre polvo de ZnO, utilizando alta resolución (paso de 0.0025°) y un haz divergente y no monocromático (líneas  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  del cobre). El hecho de utilizar un haz divergente permite una mayor estadística de los diferentes granos presentes en el polvo.

Los difractogramas de polvo se han realizado en la configuración clásica  $\omega$ - $2\theta$ : el ángulo existente entre el haz incidente y la superficie de la muestra ( $\omega$ ) es en todo momento la mitad del existente entre el haz incidente y el detectado ( $2\theta$ ). Los picos de difracción obtenidos en dichas medidas permiten determinar la fase cristalina, las distancias interplanares y, por tanto, los parámetros de red.

En las medidas de RC, se mantiene fijo  $2\theta$  y se varía el ángulo existente entre el haz incidente y la muestra ( $\omega$ ). Para una muestra ideal, el único ángulo para el que se obtendría una cierta intensidad sería  $\omega = \theta$ . Así, cuanto menor sea la anchura de la RC mayor será la calidad cristalina de la muestra, ya que se acercará más al caso ideal.

Para obtener la información necesaria para construir un mapa del espacio recíproco es necesario realizar barridos análogos a los realizados en los

---

<sup>21</sup> En colaboración con D. Jesús Zúñiga Pérez.

<sup>22</sup> Reciprocal Space Map.



difractogramas de polvo ( $\omega/2\theta$ ) para diferentes desacuerdos angulares entre  $\omega$  y  $\theta$ . Con dicha información y teniendo en cuenta que:

$$q_x = \frac{2}{\lambda} \sin \theta \sin(\omega - \theta) \quad (4.2)$$

$$q_z = \frac{2}{\lambda} \sin \theta \cos(\omega - \theta) \quad (4.3)$$

se puede obtener un mapa bidimensional de intensidades  $I = f(q_x, q_z)$ . Dicho mapa contiene una gran cantidad de información sobre la calidad cristalina de la muestra, ya que es una superposición de una medida similar a una RC y un difractograma de polvo de alta resolución para una cierta reflexión. Por tanto, a partir de los valores de  $q_z$  y  $q_x$  para los que la intensidad sea máxima se pueden obtener las distancias interplanares y, si conocemos la estructura cristalina, los parámetros de red, ya que:

$$q_z^2 + q_x^2 = \frac{1}{d^2} \quad (4.4)$$

Para un material con estructura cristalina hexagonal como es, en condiciones normales de presión y temperatura, el ZnO:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.5)$$

siendo  $a$  y  $c$  los parámetros de la red y  $h$ ,  $k$  y  $l$  los índices de Miller de la reflexión en cuestión y .

A continuación, se indican los elementos utilizados en cada una de las medidas. Una explicación detallada de los fundamentos y funcionamiento de cada uno se puede encontrar en [114].

En las medidas de RC y RMS se ha utilizado un espejo que convierte el haz divergente procedente del foco lineal del tubo de Rayos X<sup>23</sup> en un haz casi paralelo y un monocromador que filtra las componentes  $K_\beta$  y  $K_{\alpha 2}$  de la radiación. Además, también hemos hecho uso de un colimador de rendijas cruzadas (1x1 mm<sup>2</sup>) para reducir el tamaño del haz que incide sobre la muestra y la divergencia en la dirección perpendicular al plano de difracción. Después de interactuar con la muestra, el haz difractado pasa por una rendija de 1mm antes de llegar al detector.

<sup>23</sup> Con ánodo de cobre.

En el caso de las medidas de RSM en lugar de dicha rendija se utiliza un cristal analizador.

En las medidas de difractogramas de polvo con alta resolución, donde no existe ni espejo ni monocromador, se ha utilizado una rendija de tipo Soller de 0.04 rad para limitar la divergencia en el plano perpendicular al plano de difracción, otra de  $1/8^\circ$  para la divergencia en el plano de difracción y una máscara de 10 mm. El haz difractado se ha hecho pasar por dos rendijas consecutivas de  $1/8^\circ$  que limitan su divergencia angular.

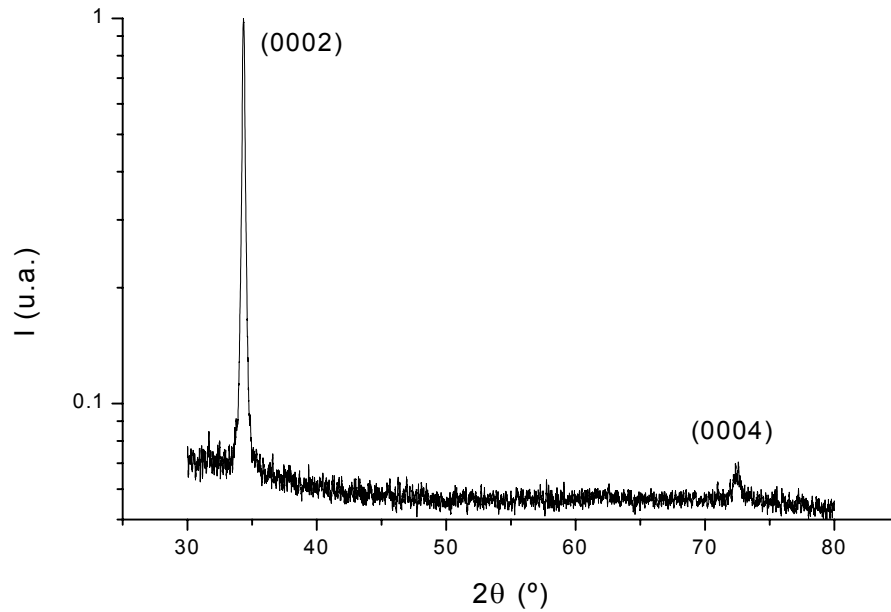
#### **4.1.2.- Resultados.**

Después de comentar las configuraciones y condiciones de las diferentes medidas pasamos a mostrar los resultados obtenidos. En primer lugar analizaremos los resultados obtenidos sobre muestras de ZnO que no han sido sometidas a ningún tratamiento térmico posterior a su crecimiento. Después veremos los efectos de los diferentes procesos de recocido, comentados en el apartado 3.5, sobre la calidad cristalina del ZnO.

##### **4.1.2.1- Muestras sin tratamiento térmico posterior al crecimiento.**

La mayor parte de la literatura sobre medidas de XRD en cristales másicos de ZnO corresponde a la reflexión (0002) [32,39,50,80]. Así, para poder establecer una comparación directa, ésta ha sido la reflexión objeto de la mayor parte de las medidas realizadas. La forma más adecuada de medir dicha reflexión es preparar una loncha de ZnO con superficie perpendicular al eje c. Como ya se ha comentado en el capítulo anterior, la presencia de una cara natural facilita enormemente el proceso de preparación de dicha loncha. Así, se han preparado varias lonchas de aproximadamente 1 mm de grosor en la dirección perpendicular a la cara natural señalada en la Fig. 3.21 a partir de cristales obtenidos en ampollas con “dedo frío”.

Con el fin de determinar las desviaciones respecto a la orientación [0001], producidas en el proceso de corte se ha medido el difractograma de polvo sobre estos monocristales. En la Fig. 4.1. se presenta un resultado típico de estas medidas.

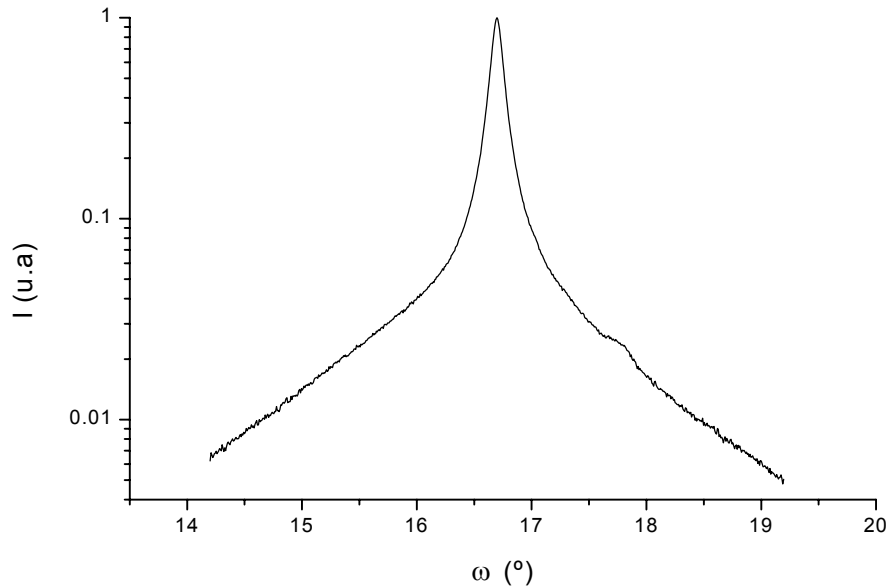


**Figura 4.1.-** Difractograma de polvo de una loncha de ZnO crecido en una ampolla con “dedo frío”.

Como se puede apreciar solo se observan los dos picos de difracción, correspondientes a las reflexiones (0002) y (0004) de la fase hexagonal wurzita del ZnO, clara evidencia de que la loncha está orientada en la dirección [0001].

Para muestras cortadas a partir de un cono de ZnO (Fig. 3.18) el proceso ha sido más complicado. Si el corte es perpendicular al eje longitudinal del cono la loncha resultante, en la mayoría de los casos, está orientada a lo largo de la dirección  $[10\bar{1}1]$ . Con esta información y utilizando un goniómetro en el proceso de corte se pueden conseguir lonchas orientadas en la dirección [0001]. Sin embargo dicho proceso es técnicamente complicado para no expertos, como es nuestro caso, y no siempre ha dado el resultado deseado.

Una vez la superficie de las muestras es perpendicular a la dirección [0001] se ha medido la RC, tanto para las muestras obtenidas mediante las ampollas con dedo frío como para las obtenidas en ampollas cónicas. En la figura 4.2 presentamos una RC típica de las obtenidas en las lonchas de ZnO crecido mediante la técnica del “dedo frío”.



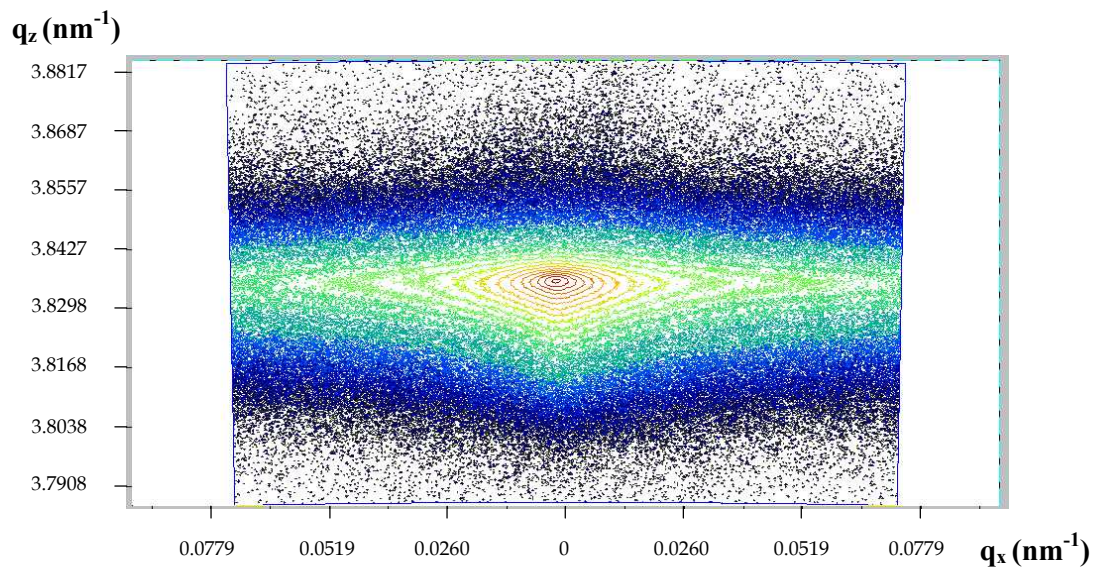
**Figura 4.2.-** RC de la reflexión (0002) para una loncha de ZnO crecido en una ampolla con “dedo frío”.

En este caso los valores de FWHM se encuentran en el rango 375 - 500 arcsec. Para las lonchas obtenidas a partir de conos de ZnO dichos valores son mayores (~700 arcsec). La presencia de tensiones durante el crecimiento debido a la forma cónica de la ampolla en la zona de cristalización puede dar lugar a la formación de diferentes defectos estructurales, especialmente de tipo lineal y de plano, que provocan el ensanchamiento de la RC. Nos centraremos, por tanto, en las muestras obtenidas mediante la técnica del dedo frío.

Los anteriores valores de FWHM distan mucho de los mejores reportados hasta el momento, que corresponden a los 8 arcsec para los cristales de ZnO de 2 pulgadas crecidos recientemente mediante el método hidrotérmico [39] o a los 28 arcsec obtenidos para la reflexión (0004) en los cristales crecidos por el grupo de Triboulet [81]. No obstante, es bien conocido que estos valores dependen en forma directa de las condiciones de medida, por lo que la comparación no es simple. Basta señalar a modo de ejemplo que en el trabajo de Oshima *et al.* [39] también miden la RC de sustratos comercializados por Eagle-Picher y la FWHM de éstos (42 arcsec) es aproximadamente 15 veces menor que la medida por otros autores [32,80] sobre

sustratos comercializados por la misma compañía. Es evidente que dicha diferencia puede ser debida a diferencias en los sustratos, pero también a diferencias en las condiciones de medida. Debido a que las condiciones de medida de éstos dos últimos trabajos [32,80] coinciden con las nuestras, estableceremos una comparación directa entre sus resultados y los nuestros.

Los sustratos comercializados por Eagle-Picher presentan una microestructura compuesta por diferentes columnas con una cierta inclinación de unas respecto a otras, cosa que provoca diferentes máximos en la RC y que ésta tenga una FWHM próxima a  $0.2^\circ$  [32,80]. En los sustratos comercializados por CERMET, las medidas de RC muestran varios picos con intensidades considerables en un amplio rango de valores angulares ( $\sim 1^\circ$ ), indicando que existen fronteras de grano que provocan una dispersión angular significativa. Por tanto, el número de cristales presentes en el área irradiada por el haz de rayos X es grande [50]. Por el contrario, en nuestro caso la RC solo presenta un máximo (Fig. 4.2), indicando que las lonchas de ZnO no presentan la mosaicidad típica observada en los sustratos comercializados por Eagle-Picher o por CERMET. La ausencia de mosaicidad en nuestras muestras se puede apreciar con mayor claridad en el mapa del espacio recíproco que se muestra a continuación.

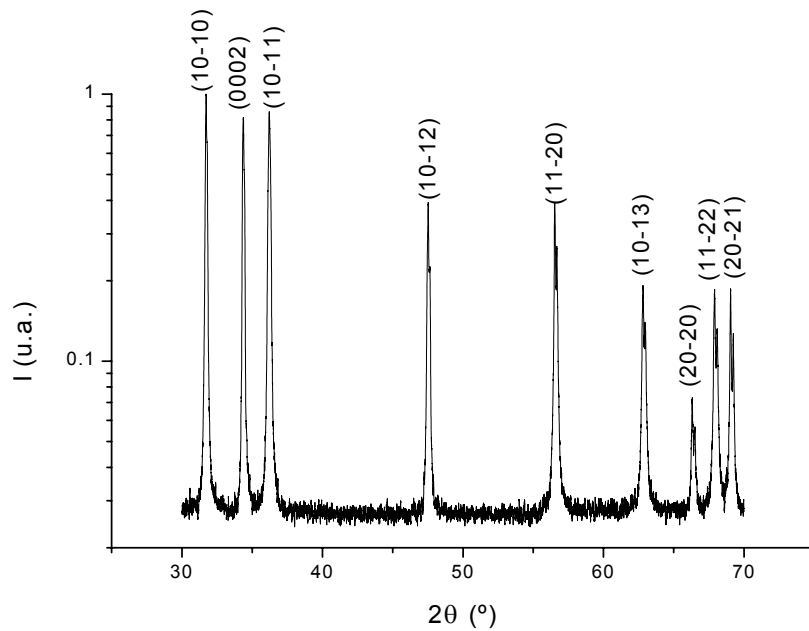


**Figura 4.3.-** Mapa del espacio recíproco de la reflexión (0002) para una loncha de ZnO crecido en una ampolla con “dedo frío”. Rojo indica máxima intensidad y negro mínima. La escala de intensidades es logarítmica.

En dicho mapa se puede observar que la distribución de intensidades a lo largo de  $q_x$  es simétrica y sólo presenta un máximo. Esta característica indica que en la muestra sólo existe un cristal orientado en la dirección [0001] que, según el difractograma de polvo (Fig. 4.1), es la única. Sin embargo, a lo largo del eje  $q_z$  se aprecia una cierta asimetría. Esto indica que la variabilidad existente en la distancia entre los diferentes planos de la familia {0001}, que determina la anchura del pico, es tal que provoca un ensanchamiento de éste hacia valores menores de  $q_z$ . Dicho fenómeno puede ser debido a variaciones en el parámetro  $c$  de las diferentes celdas unidad, causadas por la presencia de defectos puntuales no uniformemente distribuidos en todas ellas. Estos defectos provocarían que el parámetro  $c$  de algunas celdas fuese mayor que el valor medio de éste, haciendo que el ángulo de difracción disminuyese y, por tanto, que la intensidad aumente para valores menores de  $q_z$ .

A partir de los valores de  $q_z$  y  $q_x$  para los que la intensidad es máxima, y haciendo uso de las ecuaciones 4.4 y 4.5, se pueden obtener los parámetros de red. Así, a partir del mapa mostrado en la Fig. 4.3 se puede determinar el parámetro  $c = 5.214 \pm 0.004 \text{ \AA}$ . La medida de un mapa análogo para dos reflexiones asimétricas de la familia de planos  $\{20\bar{2}4\}$  ha permitido calcular el parámetro  $a = 3.247 \pm 0.006 \text{ \AA}$ .

Los parámetros de red también pueden ser determinados a partir de un difractograma de polvo en sentido estricto. Así pues se ha medido un difractograma de alta resolución sobre polvo de ZnO (Fig.4.4), que ha proporcionado los valores de  $2\theta$  necesarios para la determinación de las distancias interplanares para cada reflexión.



**Figura 4.4.-** Difractograma sobre polvo de ZnO crecido en una ampolla con “dedo frío”.

Además de la información necesaria para determinar los parámetros de red, el difractograma muestra que en el rango analizado ( $2\theta \in [30, 70^\circ]$ ) no existen picos de difracción adicionales a los correspondientes a la fase wurzita del ZnO.

El hecho de utilizar polvo, en el que no existe ninguna orientación preferencial, permite obtener el ángulo de difracción para todas las reflexiones del ZnO correspondientes al intervalo de medida. Una vez determinadas éstas, se ha utilizado un programa llamado Dicvol91 [115] que mediante un algoritmo basado en la técnica de mínimos cuadrados proporciona los valores de  $a$  y  $c$  que satisfacen la ec. 4.5 para cada una de las reflexiones medidas. Así, los parámetros obtenidos han sido:

$$a = 3.2527 \pm 0.0005 \text{ \AA}$$

$$c = 5.2117 \pm 0.0016 \text{ \AA}$$

La coincidencia, considerando los errores, con los valores de  $a$  y de  $c$  obtenidos a partir de las medidas del espacio recíproco demuestra la fiabilidad de ambos métodos. No obstante, la mayor precisión que se obtiene mediante los

difractogramas de polvo ha hecho que éste sea el método utilizado para la determinación de los parámetros de malla en las muestras recocidas, como veremos posteriormente.

Si se comparan estos parámetros de red con los obtenidos para sustratos de ZnO comercializados por Eagle Picher ( $a = 3.249 \pm 0.008$  y  $c = 5.2068 \pm 0.0001$ ) [32,116] se observa que en el parámetro  $a$  no existen diferencias significativas. Por el contrario el valor del parámetro  $c$  es  $(4.9 \pm 1.7) \times 10^{-3}$  Å superior en nuestro caso. Esta diferencia podría ser debida a la presencia de  $Zn_i$  en los cristales de ZnO, que provocarían una desviación de la estequiometría puesta de manifiesto mediante en el color naranja de la muestra (Fig. 3.22).

#### **4.1.2.2- Muestras recocidas.**

Tras el anterior análisis pasamos a continuación a presentar un estudio comparativo entre muestras de ZnO sometido a los diferentes tratamientos térmicos descritos en el apartado 3.5. Este estudio se basa en el análisis de las variaciones de las anchuras de las RC y de los parámetros de red.

Los defectos de plano y de tipo lineal, en caso de existir, provocarán un cambio en el volumen de ciertas celdas unidad y, además, una variación angular entre planos. Sin embargo, los defectos puntuales provocarán principalmente un cambio en el volumen de la celda unidad, siendo muy pequeña su contribución a la variación angular entre planos. Por tanto, los defectos de plano y lineales afectarán mucho más a la anchura de la RC que los defectos puntuales [117]. Por el contrario, los defectos puntuales afectarán más directamente al valor del ángulo de Bragg medido en los difractogramas de polvo.

Así, en primer lugar mostramos una tabla con las condiciones de los tratamientos y las FWHM de las RC para las muestras analizadas. En dicha tabla también se indica el valor del parámetro de reducción R definido como la relación entre la FWHM de la RC antes y después del tratamiento. Dicho parámetro indica la mejora estructural de la muestra en el proceso de recocido.



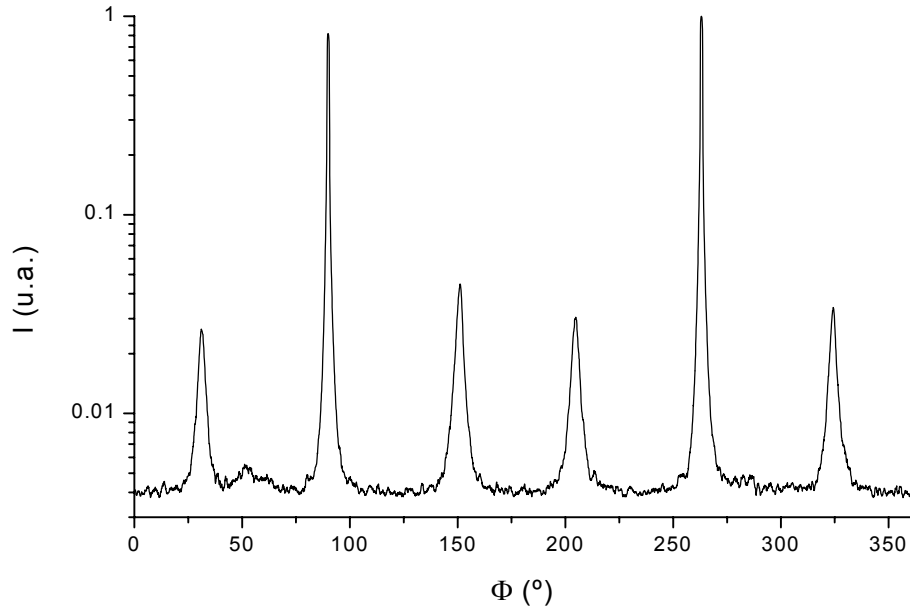
	P (atm)	T (°C)	FWHM (arcsec) (después del recocido)	R	Color (después del recocido)
O <sub>2</sub>	2	900	220	2.2	Blanco
	2	1000	155	3.1	Blanco
	2	1200	54	9.1	Blanco
Vacío	$<5 \times 10^{-7}$	900	212	2.3	Amarillento
	$<5 \times 10^{-7}$	1000	169	2.9	Amarillento
Zn	2	1000	106	3.5	Naranja/marrón

**Tabla 4.1.-** Condiciones de los tratamientos térmicos y datos de las medidas de RC. La duración de los recocidos ha sido 20 horas en todos los casos.

Tal y como se puede apreciar en la Tabla 4.1, todos los procesos de recocido provocan una reducción (R) importante en el valor de FWHM. La mejora estructural, proporcional a R, depende fuertemente de la temperatura del recocido, aumentando con ella, en el rango estudiado. Por el contrario, para una temperatura dada, no se observan diferencias bruscas entre los valores de R para muestras recocidas en diferentes atmósferas. Este comportamiento confirma que los defectos intrínsecos de tipo puntual no son la causa principal de ensanchamiento de la RC, ya que la concentración de éstos sí que depende de la atmósfera del recocido, tal y como indica el cambio de color de la muestra. Por tanto, se puede concluir que el parámetro relevante en la mejora estructural es la aportación de energía a la red cristalina del ZnO, indicando que la anchura de la RC en las muestras no sometidas a ningún tratamiento es principalmente debida a la presencia de defectos lineales o de plano. Ambos tipos de defectos, como ya se ha dicho con anterioridad, generan un ensanchamiento debido principalmente a la variación angular entre planos.

Dentro de los defectos de plano, podemos descartar las fronteras de grano porque hemos comprobado que se trata de muestras monocristalinas (Figuras 4.1 y 4.3). Otro de los defectos de plano más habituales en materiales semiconductores son las maclas. Con el fin de analizar la posible presencia de éstas se ha realizado un barrido en el plano azimutal sobre una de las muestras no sometidas a ningún tratamiento térmico. Esta medida se ha realizado manteniendo fijos tanto  $\omega = \theta$  como  $2\theta$  y variando  $\Phi$ . Es decir, girando la muestra respecto a un eje normal a su superficie.

En la Fig. 4.5 se muestra el resultado obtenido para la reflexión  $(10\bar{1}2)$ .



**Figura 4.5.-** Barrido en  $\Phi$  para la reflexión  $(10\bar{1}2)$  de una loncha de ZnO no sometido a ningún tratamiento térmico.

En la figura se puede apreciar una simetría de rotación de orden seis alrededor del eje c. Este comportamiento es debido a que la estructura cristalina del ZnO pertenece al grupo espacial  $P6_3mc(C_{6v}^4)$  y permite descartar la presencia de maclas, ya que en los casos en que éstas existen aparecen 6 picos adicionales desplazados  $30^\circ$  respecto a los mostrados en la Fig.4.5 [118].

La presencia de dos picos más intensos se debe al tamaño y la forma de la loncha que provoca que el área irradiada por el haz de rayos X no sea la misma en todo el proceso de medida. Un análisis cuantitativo de las intensidades sólo es posible en muestras grandes o en medidas realizadas con foco puntual, no siendo éste el caso.

Por tanto, una vez descartados los principales defectos de plano, se puede concluir que el mecanismo principal en el ensanchamiento de la RC es la presencia de defectos lineales. Hemos comprobado que tratamientos térmicos a temperaturas próximas a  $1000^\circ\text{C}$  son suficientes para disminuir la concentración de éstos. En

efecto, para una temperatura de 1200°C (Tabla 4.1), obtenemos ZnO con una buena calidad cristalina, con RC similares a las medidas en otros cristales de ZnO crecidos por el método hidrotermal y recocidos a la misma temperatura en atmósfera de N<sub>2</sub> [80].

Con el fin de obtener información sobre los defectos puntuales presentes en nuestros cristales, se han medido difractogramas de alta resolución, sobre polvo de muestras de ZnO recocidas, para determinar los parámetros de red, tal y como se ha indicaba en el apartado anterior. Las variaciones de éstos sí que pueden dar información sobre la concentración de defectos puntuales. En la siguiente tabla se muestran los valores de los parámetros de malla y el volumen de la celda unidad para cada uno de los casos.

	P (atm)	T (°C)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
Sin tratamiento	-	-	3.2527±0.0005	5.2117±0.0016	47.75±0.03
Vacío	<5x10 <sup>-7</sup>	900	3.2523±0.0007	5.212±0.002	47.74±0.04
O <sub>2</sub>	2	900	3.2523±0.0003	5.2105±0.0011	47.73±0.02
Zn	2	1000	3.2523±0.0004	5.2110±0.0014	47.73±0.02
Zn	7	1200	3.2522±0.0003	5.2111±0.0011	47.73±0.02

**Tabla 4.2.-** Condiciones de los tratamientos térmicos, parámetros de red y volumen de la celda unidad.

Tal y como ya hemos comentado en el apartado 4.1.2.1, la comparación de los parámetros de red de la loncha de ZnO que no ha sido sometida a ningún tratamiento térmico con los obtenidos para sustratos de ZnO comercializados por Eagle Picher [32,116] muestra que el valor del parámetro *c* en nuestro caso es ligeramente superior  $\sim 5 \times 10^{-3}$  Å.

Sin embargo, si se comparan los parámetros obtenidos para cada una de las muestras recocidas en diferentes condiciones no existen diferencias significativas, siendo la variación del volumen de la celda unidad menor al error con que se ha estimado éste. Este comportamiento puede ser debido a que la concentración de defectos no varíe suficientemente para provocar variaciones en el volumen de la celda mayores a nuestro error, o a que exista un fenómeno de compensación causado por la variación de la concentración de defectos que afectarían de forma diferente al volumen. No obstante en el ZnO recocido en vacío es de esperar que la

concentración de  $Zn_i$  disminuya y la de  $V_O$  podría aumentar ligeramente (véase Tabla 3.3). Ambas variaciones provocarían una disminución de volumen de la celda unidad. El hecho de que no se observe esta reducción nos hace pensar que, de las dos posibilidades indicadas anteriormente, la que tiene lugar es la primera. Es decir, que las variaciones individuales de la concentración de defectos no son suficientes para provocar cambios en el volumen de la celda mayores a nuestro error.

Por tanto, las medidas de XRD realizadas no aportan una información definitiva respecto a la naturaleza de los defectos intrínsecos de carácter puntual presentes en los cristales máscos de ZnO crecidos en este trabajo. Sin embargo, la comparación del valor obtenido para el parámetro  $c$  con el reportado para los sustratos de ZnO comercializados por Eagle-Picher apunta hacia la existencia de  $Zn_i$  en nuestros cristales. Por el contrario, dichas medidas sí que informan de la existencia de defectos lineales y muestran que tratamientos térmicos en el rango de temperaturas (900 – 1200°C) disminuyen la densidad de éstos defectos. Tratamientos térmicos a  $\geq 1000^\circ\text{C}$  proporcionan ZnO de una buena calidad estructural, en comparación con los sustratos comercializados [32,80].

Una conclusión adicional es que, debido a la poca influencia de la atmósfera del recocido en la anchura de la RC, se puede conseguir ZnO con diferentes propiedades ópticas (colores) manteniendo siempre una buena calidad cristalina (ver Tabla 4.1).

#### **4.2.- Espectroscopia Raman.**

La espectroscopia Raman es una técnica muy utilizada en la caracterización de materiales semiconductores [119] y se basa en el estudio de los fenómenos de dispersión presentes en la interacción entre un haz de luz y la materia. Así, después de incidir una radiación monocromática sobre un material, una pequeña fracción de dicha radiación es dispersada en todas las direcciones. Si se analiza el contenido en frecuencia de dicha radiación se observan diferentes líneas o bandas espectrales. La más intensa corresponde a la frecuencia de la radiación incidente y es conocida como dispersión Rayleigh. Por otro lado están las líneas que constituyen el espectro Raman que está compuesto tanto por bandas de frecuencia menor a la radiación incidente (bandas Stokes) como por bandas de frecuencia mayor (bandas anti-

Stokes). Las primeras son debidas a la transferencia de parte de la energía del haz incidente a una vibración de los átomos del material (fonón). Las segundas son la consecuencia de la aportación de energía adicional al haz incidente por parte de los fonones ya excitados en el material, dependiendo, en consecuencia, de la temperatura. Por tanto, las bandas Stokes y anti-Stokes son simétricas respecto a la banda Rayleigh, y su separación respecto a ésta corresponde a la frecuencia del fonón que participa en el proceso [120].

#### **4.2.1.- Configuraciones y condiciones de medida.**

Las medidas Raman que constituyen este trabajo fueron iniciadas en el espectrómetro perteneciente al S.C.S.I.E. de la Universitat de Valencia. No obstante las limitaciones en resolución espectral hicieron que aprovecháramos la posibilidad que nos ofreció el profesor Jesús González de la Universidad de Los Andes (ULA) en Venezuela para obtener resultados con una mayor precisión.

Los espectros mostrados en este apartado serán, por tanto, los adquiridos en el espectrómetro del Centro de Estudios de Semiconductores de la Universidad de los Andes (un micro-Raman confocal Dilor XY 800). Todas las medidas se han realizado en geometría de retro-difusión con luz no polarizada, usando como excitación la línea 514.5 nm de un láser de argón y con una potencia de 2mW sobre la superficie de la muestra. El uso de esta excitación para la que el ZnO es prácticamente transparente hace que no existan efectos de absorción superficial. La rendija de entrada al espectrómetro ha sido de 0.25  $\mu\text{m}$  lo que proporciona una resolución espectral de FWHM entre 0.65 y 0.70  $\text{cm}^{-1}$ . Un esquema detallado del equipo, así como el funcionamiento de cada uno de los componentes, se puede encontrar en la tesis de Marquina [121].

Principalmente, el análisis se ha centrado en las bandas Stokes. Sin embargo, en algún caso se ha analizado la intensidad de alguna banda anti-Stokes y, mediante la relación entre las intensidades de la banda Stokes y su simétrica anti-Stokes, se ha estimado la temperatura de la muestra. Se ha podido comprobar que con la potencia de láser utilizada no existe calentamiento local de la muestra.

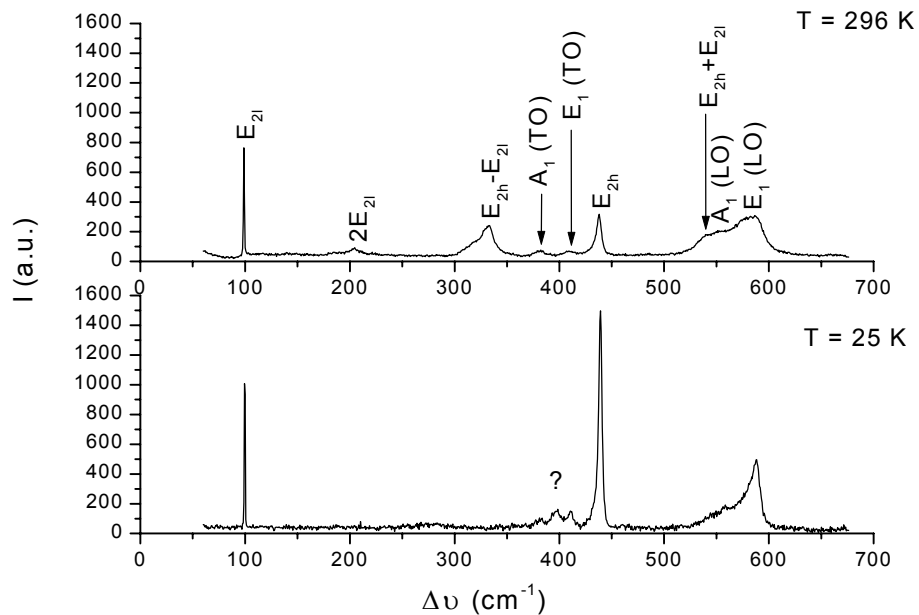
#### **4.2.2.- Resultados.**

Tal y como ya se ha hecho con las medidas de XRD, en primer lugar presentaremos los resultados obtenidos sobre muestras de ZnO que no han sido

sometidas a ningún tratamiento térmico posterior a su crecimiento. Después se analizan las diferencias presentes en los espectros Raman debidas a los procesos de recocido.

#### 4.2.2.1- Muestras sin tratamiento térmico posterior al crecimiento.

A continuación se muestra el espectro Raman, medido a dos temperaturas diferentes de una loncha de ZnO crecido en presencia de un exceso de zinc correspondiente a un valor intermedio del rango estudiado en este trabajo (experiencia D de la Tabla 3.2).



**Figura 4.6.-** Espectro Raman de una loncha de ZnO. Inferior:  $T=25$  K y superior:  $T=296$  K

En el espectro Raman a temperatura ambiente ( $T = 296$  K) se aprecian todos los modos Raman activos del ZnO, incluidos los desdoblamientos (componente transversal y longitudinal) de los modos  $E_1$  y  $A_1$  [122,123]. También se observan algunas combinaciones de segundo orden que desaparecen en el espectro tomado a baja temperatura ( $T = 25$  K). Dicho espectro forma parte de un estudio realizado en función de la temperatura [124], donde se analizan detalladamente los corrimientos en frecuencia y la variación de la anchura de

los fonones en función de ésta. En dicho espectro aparece un modo local ( $\Delta\nu = 397.3 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ ) cuyo origen no está totalmente determinado. La ausencia de dicho modo, para la misma temperatura, en muestras sometidas a tratamientos térmicos posteriores indica que éste podría estar relacionado con la desviación de la estequiometría.

El corrimiento Raman ( $\Delta\nu$ ) y la FWHM de cada modo ha sido determinado mediante un ajuste de cada uno de los picos a una función de Voigt. De esta forma hemos filtrado la contribución instrumental mediante el ajuste a una curva gaussiana y se ha ajustado la anchura natural del modo a una curva lorentziana. A continuación se muestra una tabla comparativa entre los corrimientos Raman de los modos fundamentales medidos en este trabajo y los reportados en la literatura para monocristales de ZnO [122,123,125,126].

	Este trabajo	Arguello <i>et al.</i>	Calleja <i>et al.</i>	Bairamov <i>et al.</i>	Decremps <i>et al.</i>
E <sub>2i</sub>	98.889 ± 0.011	101	101	98	99
E <sub>2h</sub>	437.57 ± 0.08	444	437	437.5	449
A <sub>1</sub> (TO)	381.4 ± 0.3	380	380	378	397
E <sub>1</sub> (TO)	410.3 ± 0.4	413	408	409.5	426
A <sub>1</sub> (LO)	579 ± 2	579	574	576	559
E <sub>1</sub> (TO)	590.6 ± 0.3	591	591	588	577

**Tabla 4.3.-** Corrimientos Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) para los diferentes modos activos.

Tal y como se puede apreciar en la tabla, los corrimientos Raman medidos en este trabajo están dentro del rango de los reportados con anterioridad. La falta de información sobre el proceso de crecimiento de los cristales de ZnO utilizados en dichos trabajos, a excepción de Bairamov *et al.* [126], hace que no sea posible lanzar ninguna hipótesis sobre el origen de las diferencias existentes en alguno de los modos.

Además, para comparar la calidad y pureza de las muestras es necesario analizar tanto el corrimiento Raman, como la forma y la anchura del modo en cuestión. Las diferencias en el corrimiento pueden indicar cambios en el volumen de la celda unidad y, por tanto, serán más sensibles a la presencia de defectos puntuales de carácter intrínseco o impurezas presentes en el material. Sin embargo, la presencia

de defectos de plano y lineales afectará más directamente a la anchura y simetría de los modos [127]. En ausencia de defectos, la anchura del modo depende principalmente de la probabilidad de decaimiento anarmónico del fonón en dos o más fonones, siendo dominante el proceso de dos fonones, excepto a altas temperaturas [128]. Por tanto, en presencia de defectos, el valor experimental de FWHM para un modo en concreto será igual a la suma de las probabilidades de las diferentes transiciones. Se pueden diferenciar dos componentes en la anchura experimental ( $\text{FWHM}_{\text{exp}}$ ) de un determinado modo, la debida a procesos de decaimiento anarmónico intrínsecos del material en estado puro ( $\text{FWHM}_{\text{ana}}$ ) y la contribución originada por la presencia de defectos ( $\text{FWHM}_{\text{defectos}}$ ).

$$\text{FWHM}_{\text{exp}} = \text{FWHM}_{\text{ana}} + \text{FWHM}_{\text{defectos}} \quad (4.6)$$

En el caso del ZnO el valor de  $\text{FWHM}_{\text{ana}}$  para el modo  $E_{21}$  es mucho menor que para el resto. Este hecho es debido a que la densidad de estados con energía igual a la mitad de la correspondiente a dicho modo es pequeña como se puede comprobar en la referencia [129] donde muestran las curvas de dispersión y la densidad de estados del ZnO. De hecho, el modo  $E_{21}$  es análogo al fonón TA en el punto L de la estructura zinc-blenda que ha sido más ampliamente estudiado, por ejemplo para el germanio [130].

A continuación se muestra una tabla comparativa entre los valores de FWHM de los modos fundamentales medidos en este trabajo y los obtenidos por Baraimov *et al.* en cristales de ZnO con una concentración de portadores, a temperatura ambiente, del orden de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  [126]. Dicho valor indica el alto grado de pureza y proximidad a la estequiometría de dichos cristales de ZnO, crecidos por Ziegler *et al.* [44]. Así, en dichos cristales, se puede despreciar la contribución debida a los defectos y considerar que los valores de FWHM medidos en dicho trabajo son aproximadamente los valores de  $\text{FWHM}_{\text{ana}}$  para cada uno de los modos del ZnO puro.



	FWHM <sub>exp</sub> (este trabajo)	Bairamov <i>et al.</i>
E <sub>2l</sub>	0.55 ± 0.03	0.3
E <sub>2h</sub>	5.6 ± 0.3	6
A <sub>1</sub> (TO)	11.7 ± 1.6	10
E <sub>1</sub> (TO)	10.4 ± 0.8	11
A <sub>1</sub> (LO)	18 ± 3	12
E <sub>1</sub> (TO)	11 ± 2	9

**Tabla 4.4.-** Valores de FWHM<sub>exp</sub> (cm<sup>-1</sup>) para los diferentes modos a Raman.

Si se comparan los valores de ambas columnas, y se considera que los valores de FWHM medidos por Bairamov *et al.* corresponden a FWHM<sub>anar</sub>, se obtiene que solamente para los modos E<sub>2l</sub> y el A<sub>1</sub>(LO) la contribución de los defectos al ensanchamiento del modo (FWHM<sub>defectos</sub>) es significativa. Especialmente, en el E<sub>2l</sub> ya que el valor de FWHM<sub>defectos</sub> es similar al de FWHM<sub>anar</sub>.

Recientemente, el grupo de Cardona ha observado que tanto el corrimiento Raman como la anchura del modo E<sub>2l</sub> y E<sub>2h</sub> dependen fuertemente del isótopo de zinc y del de oxígeno, respectivamente [83]. Por tanto, el hecho de que se observe un ensanchamiento pronunciado del modo E<sub>2l</sub> podría indicar que la mayoría de los defectos intrínsecos presentes en dicha muestra de ZnO están relacionados con el zinc y no con el oxígeno. Este hecho apunta a la presencia de Zn<sub>i</sub>, ya que tanto las V<sub>O</sub> como los Zn<sub>O</sub> provocarían cambios en la cantidad de oxígeno en la red cristalina del ZnO.

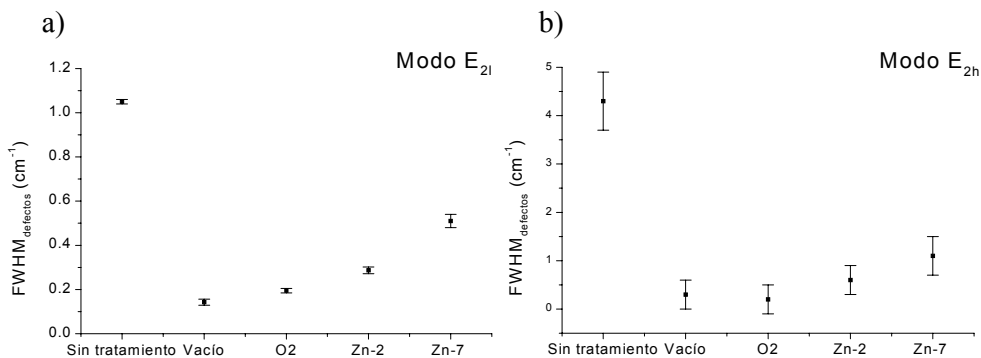
Recuérdese que los valores mostrados en las tablas 4.3 y 4.4 son los correspondientes al espectro de la Fig. 4.6 (T = 296 K) que corresponde a una loncha de ZnO crecido en presencia de una presión de Zn adicional intermedia (experiencia D de la Tabla 3.2). Se han medido espectros Raman, a la misma temperatura, para muestras de ZnO crecido en condiciones diferentes, observándose que el corrimiento Raman no varía. Sin embargo, sí que existe variación en la anchura de los diferentes modos. Por ejemplo el valor de FWHM para el modo E<sub>2l</sub> varía desde 0.4 a 1.3 cm<sup>-1</sup> en función de la presión adicional de Zn presente en el proceso de crecimiento. El primer valor corresponde a ZnO crecido en condiciones donde el exceso de Zn no es muy grande (experiencia C de la Tabla 3.2) y el

segundo para una loncha de ZnO obtenido en condiciones muy ricas en Zn (experiencia F de la Tabla 3.2).

#### 4.2.2.2- Muestras recocidas.

El estudio en función de los procesos de recocido se ha centrado en la evolución de los modos  $E_{2l}$  y  $E_{2h}$ . El hecho de que estos modos no sean sensibles a la polarización permite descartar que los cambios observados entre las diferentes muestras sean debidos a posibles diferencias en su orientación cristalina.

A continuación se muestran dos figuras con los valores de  $FWHM_{\text{defectos}}$  (ec. 4.6) para dichos modos (considerando los valores de la columna de la derecha de la Tabla 4.4 como  $FWHM_{\text{ana}}$ ) en lonchas de ZnO crecido en condiciones muy ricas en Zn (experiencia F de la Tabla 3.2) y sometidas a tratamientos térmicos diferentes.



**Figura 4.7.-** Valores de FWHM para los modos Raman: **a)**  $E_{2l}$  y **b)**  $E_{2h}$  en lonchas de ZnO crecido en la experiencia F y sometido a diferentes recocidos. Vacío: T~900°C y P<5x10<sup>-7</sup> atm, O<sub>2</sub>: T~900°C y P~2 atm, Zn-2: T~1000°C y P~2 atm y Zn-7: T~1200°C y P~7 atm.

En primer lugar se observa que el valor de  $FWHM_{\text{defectos}}$  para ambos modos Raman es mucho mayor para la loncha no sometida a ningún tratamiento térmico que para cualquiera de las lonchas recocidas. Esto indica que cualquiera de los recocidos reduce notablemente la concentración del defecto que contribuye principalmente al ensanchamiento de los modos  $E_{2l}$  y  $E_{2h}$ . Esto podría indicar que dicho defecto es de carácter lineal, tal y como ya apuntaban las medidas de XRD, y que las diferencias existentes entre las muestras recocidas en diferentes atmósferas se deben a defectos de carácter puntual.

El hecho de que la contribución de estos defectos lineales al valor de

$\text{FWHM}_{\text{defectos}}$  sea mucho mayor que la correspondiente a los defectos puntuales no necesariamente indica que la concentración de los primeros sea mayor que la de los segundos, ya que la influencia de un defecto lineal sobre la anchura de un modo es mayor que la de un defecto puntual [127].

Si se analizan detalladamente las diferencias entre las muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos, en la Fig. 4.7a se observa que el valor mínimo de  $\text{FWHM}_{\text{defectos}}$  para el modo  $E_{2l}$  corresponde a la loncha recocida en vacío. Esto indica que la reducción de la concentración de ciertos defectos, que provocan un ensanchamiento de este modo, es más significativa en dicho recocido que en el llevado a cabo en atmósfera de  $O_2$ . Sin embargo, para el modo  $E_{2h}$  (Fig. 4.7b) la menor anchura corresponde a la muestra recocida en  $O_2$ , aunque las diferencias entre las muestras recocidas en vacío,  $O_2$  y Zn (2 atmósferas) están dentro del error existente en el proceso de estimación del valor de  $\text{FWHM}_{\text{defectos}}$  y, por tanto, no permiten llegar a conclusiones definitivas.

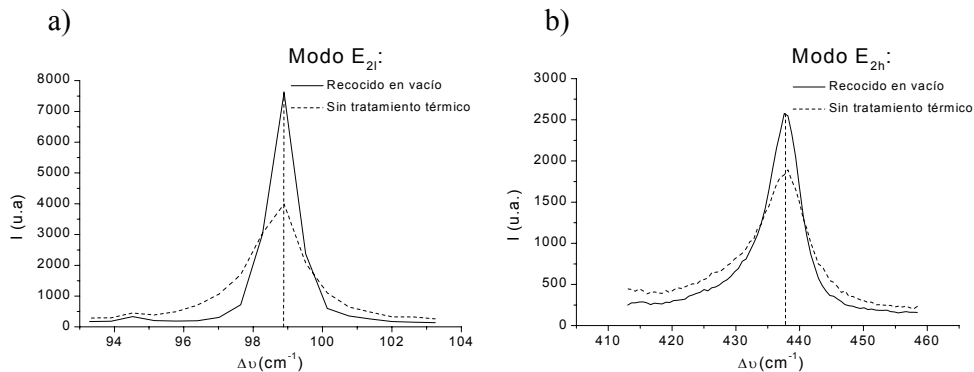
Si se considera que, tal y como han observado Serrano *et al.* [83], el modo  $E_{2l}$  es mucho más sensible a las variaciones másicas del zinc que a las del oxígeno, se puede inferir que el recocido en vacío reduce más eficientemente la concentración de defectos puntuales relacionados con el zinc que el recocido con  $O_2$ . Esto está de acuerdo con el razonamiento del apartado 3.5 (Tabla 3.3), que predecía una reducción de la concentración de  $Zn_i$  tras este tipo de recocidos. Por tanto, se confirma la existencia de  $Zn_i$  en el ZnO crecido en condiciones muy ricas en Zn.

Por otro lado, teniendo en cuenta que el modo  $E_{2h}$  es más sensible a las variaciones másicas del oxígeno [83] se podría deducir, siempre teniendo en cuenta que las diferencias observadas son del orden de nuestro error, que el recocido con  $O_2$  es capaz de reducir la concentración de defectos relacionados directamente con el oxígeno más eficientemente que el tratamiento en vacío. Este comportamiento es esperable siempre y cuando existan  $V_O$  en el ZnO inicial.

Respecto a las muestras recocidas en vapor de Zn, se observa que la anchura de ambos modos aumenta a medida que aumenta la presión de éste. A pesar del aumento, el valor de  $\text{FWHM}_{\text{defectos}}$  es menor que el correspondiente a la muestra no sometida a ningún tratamiento, siendo mayor la diferencia relativa, entre la muestra sin tratamiento y la sometida a  $1200^\circ\text{C}$  y 7 atmósferas de vapor de Zn, para el modo

$E_{2h}$  (~ 70%) que en el  $E_{2l}$  (~ 50%). Esto indica que la contribución de los defectos lineales iniciales es mayor que la de los defectos puntuales introducidos por los recocidos en presencia de Zn adicional, especialmente para el modo  $E_{2h}$ . De dichos porcentajes se podría inferir que los defectos puntuales, generados en los tratamientos térmicos con vapor de Zn, provocan una mayor fluctuación másica de zinc que de oxígeno, tal y como predecía el análisis cualitativo del apartado 3.5 (Tabla 3.3).

Además de cambios en la anchura de los modos la presencia de defectos puede producir variaciones en la forma y en el corrimiento Raman. Los defectos puntuales afectan más directamente al corrimiento y los de plano y lineales a la forma [127]. Para analizar dichos fenómenos, en la siguiente figura se muestran los modos  $E_{2l}$  y  $E_{2h}$  para una loncha de ZnO recocida en vacío y para una no sometida a ningún tratamiento térmico.



**Figura 4.8.-** Modos Raman: **a)**  $E_{2l}$  y **b)**  $E_{2h}$  en lonchas de ZnO crecido en la experiencia F y recocido en vacío:  $T \sim 900^\circ\text{C}$  y  $P < 5 \times 10^{-7}$  atm.

En la Fig. 4.8 se observa que las diferencias en el corrimiento Raman no son significativas. Esto indica que la variación de la concentración de defectos puntuales en el proceso de recocido no es suficiente para provocar cambios en el volumen de la celda unidad apreciables mediante espectroscopia Raman, tal y como ya sucedía a partir de las medidas de XRD (Tabla 4.2). Sin embargo, sí que se observa que ambos modos, especialmente el  $E_{2l}$ , son más simétricos para la muestra recocida en vacío, lo que vuelve a indicar que la concentración de defectos en dicha muestra es menor. También podría indicar que la variación de la concentración de defectos de tipo lineal es mayor que para los defectos puntuales, ya que los

primeros tienen una mayor influencia en la forma del pico y los segundos en el corrimiento Raman de éste [127].

Por tanto, todo parece indicar que el ZnO crecido en condiciones muy ricas en zinc (experiencia F de la Tabla 3.2) contiene una cierta concentración de defectos (lineales,  $Zn_i$  y  $V_O$ ) que no es suficiente para generar cambios relevantes en el volumen de la celda unidad respecto al ZnO considerado puro, tal y como muestra el buen acuerdo entre los valores del corrimiento Raman medidos en este trabajo y los reportados por Bairamov *et al.* [126]. Además, al someter dicho ZnO a procesos de recocido (ya sean en vacío o en  $O_2$ ) se consigue que la concentración de defectos disminuya hasta el punto de que  $FWHM_{\text{defectos}}$  para los modos  $E_{2l}$  y  $E_{2h}$  sea menor que  $0.2$  y  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Así, para finalizar este capítulo y relacionado con los defectos puntuales, podemos decir que tanto la difracción de Rayos X como la espectroscopia Raman apuntan a la presencia de  $Zn_i$  en nuestros cristales. La espectroscopia Raman, en concreto, nos ha permitido observar ciertas diferencias relacionadas con la atmósfera del tratamiento térmico posterior al crecimiento. El análisis de estas diferencias, además de corroborar la presencia de Zn, sugiere la presencia de  $V_O$  en cristales crecidos en condiciones muy ricas en zinc. Si bien es cierto que la contribución de estos defectos a la anchura del modo  $E_{2h}$  está en el límite de nuestro error.

### **Summary.**

In this chapter we have studied the structural properties of ZnO crystals. The knowledge of the chemical nature of intrinsic point defects can be fundamental to efficiently develop future doping processes. In this sense, the analysis of the results has been focused on different structural defects.

Two different techniques were used: X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Consequently, the chapter has been divided in two sections. In both cases, brief comments on the measurement conditions have been given before analysing the results.

Regarding X-ray diffraction,  $\omega$ - $2\theta$  scans, rocking curves (RC), reciprocal space maps (RSM) and  $\Phi$  scans were measured. The RC FWHM for samples grown by the “cold finger” technique was in the range of 375-500 arcsec. On the other hand, the lattice parameters were determined from RSM. The values were independently determined from high resolution  $\omega$ - $2\theta$  scans made on powder from our crystals, resulting in  $a = 3.2527 \pm 0.0005 \text{ \AA}$  and  $c = 5.2117 \pm 0.0016 \text{ \AA}$ . The  $c$  parameter value is  $(4.9 \pm 1.7) \times 10^{-3} \text{ \AA}$  higher than those reported for commercial ZnO substrates [32,116]. This fact, together with the orange colour of the samples, points to the existence of  $\text{Zn}_i$  in our as-grown orange ZnO crystals.

As regards the annealed samples, the RC FWHM decreases when the annealing temperature increases, attaining values close to 50 arcsec at annealing temperatures  $\sim 1200^\circ\text{C}$  (Table 4.1). This improvement does not seem to be correlated with the annealing atmosphere, indicating that the contribution of the point defects to the RC is not significant. Thus, we can infer the presence of plane or line defects in the as-grown ZnO. Nevertheless, the RSM, the  $\omega$ - $2\theta$  and the  $\Phi$  scans point out the absence of plane defects. Then, we can conclude that the as-grown ZnO contains line defects and additionally some point defects which produce a deviation from the stoichiometry. The colour of the crystals and, therefore, the stoichiometry change as a function of the annealing atmosphere. Nevertheless, the changes of the point defects density do not promote variations of the unit cell volume higher than our experimental accuracy.

On the other hand, the Raman spectrum at room temperature shows all active

Raman modes of ZnO and some second order phonons, which disappear at low temperature (25 K). The Raman shift of each mode has been compared to the reported values in Table 4.3. Moreover, the FWHM of each mode have been compared with the reported values for a very pure ZnO (Table 4.4). Then, we have attributed the differences between them to transitions promoted by the presence of some defects in our crystals and we have referred them as  $\text{FWHM}_{\text{defects}}$ . Nevertheless, for ZnO grown under an intermediate Zn excess (experiment D, Table 3.2), the differences are not significant, except for  $E_{2l}$  and  $A_1(\text{LO})$  modes, indicating the good quality of our crystals. As can be found in the literature, the FWHM of  $E_{2l}$  mode depends strongly on mass fluctuations of Zn atoms. Thus, the Raman spectroscopy also points to the presence of  $\text{Zn}_i$  in our as-grown orange crystals.

As regards the annealed samples, the study has been focused on the evolution of  $E_{2l}$  and  $E_{2h}$  modes. The  $\text{FWHM}_{\text{defects}}$  of these modes for annealed samples have been summarised in Fig. 4.7. All annealing processes produce a significant reduction of the  $\text{FWHM}_{\text{defects}}$  of these two modes. Thus, we can infer that the main contribution to the  $\text{FWHM}_{\text{defects}}$ , in both modes, is due to a line defect which density decreases due to the annealing temperature. Nevertheless, some differences can be observed between the samples which were annealed at different atmospheres. We have attributed the differences to point defects. Taking into account these differences and the strong dependence of  $E_{2l}$  and  $E_{2h}$  modes with zinc and oxygen mass fluctuations respectively, we can concluded that ZnO crystals grown under zinc-rich conditions contains a certain density of  $\text{Zn}_i$  and  $\text{V}_O$ . Although, the post-growth annealing processes in vacuum as well as in  $\text{O}_2$  reduce the density of the line and point defects, obtaining  $\text{FWHM}_{\text{defects}}$  of  $E_{2l}$  and  $E_{2h}$  lower than  $0.2$  and  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ , respectively.





## **Capítulo 5**

### **Caracterización óptica y eléctrica.**

Como continuación a la caracterización estructural que hemos realizado, en este capítulo se aborda el estudio de la absorción óptica y de propiedades eléctricas de los cristales de ZnO crecidos anteriormente. Para ello se han realizado medidas de transmitancia óptica y de efecto Hall.

Como ya hicimos en el capítulo anterior, este estudio se ha centrado en los defectos presentes en nuestros cristales de ZnO, analizando la influencia de las condiciones de crecimiento y de los tratamientos térmicos posteriores. Dicho análisis nos permitirá profundizar sobre la naturaleza de los defectos puntuales.

#### **5.1.- Absorción óptica.**

En la interacción entre un haz de fotones y un material semiconductor puede tener lugar una absorción total o parcial de la energía del haz por parte del material. En dicho fenómeno un fotón transfiere su energía a un electrón, provocando su excitación desde un determinado nivel de energía a uno de energía superior. La absorción óptica en un semiconductor puede ser debida a varios tipos de transiciones, como por ejemplo transiciones banda a banda, transiciones entre niveles localizados y bandas o la formación de excitones. De esta manera, el conocimiento del espectro de absorción proporciona una gran cantidad de información sobre las propiedades del semiconductor. La energía a la que ocurre la absorción indica la separación existente entre los dos niveles implicados en la transición.

En nuestro caso el grosor de las muestras, centenas de micrómetros, sólo nos permitirá analizar coeficientes de absorción del orden de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ . Este hecho hará que no podamos observar la transición que da lugar a la formación del excitón, ya que ello requiere el análisis de coeficientes de absorción del orden de  $10^4$ - $10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

Como discutiremos en el apartado 5.1.2 tampoco podremos analizar la transición entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC). Sin embargo, la cola de absorción si que aportará información sobre transiciones entre estas bandas y ciertos niveles localizados. Esto nos permitirá analizar los efectos que diferentes tratamientos térmicos y condiciones de crecimiento tienen sobre los defectos que generan estos niveles localizados.

### 5.1.1.- Configuraciones y condiciones de medida.

Como decíamos, en este trabajo se ha obtenido el coeficiente de absorción y su dependencia con la energía a partir de medidas de transmitancia óptica. Al incidir un haz de luz monocromática normalmente sobre una muestra semiconductor de caras plano-paralelas la transmitancia ( $T$ ) de ésta, es decir la relación entre la intensidad del haz incidente y la del transmitido, viene dada por:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{(1-Re^{-\alpha d})^2 + 4Re^{-\alpha d} \sin^2(\delta/2)} \quad (5.1)$$

donde  $d$  es el grosor de la muestra,  $R$  el coeficiente de reflexión para la interfase semiconductor-aire y  $\delta$  el desfase, dados por las siguientes expresiones:

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (5.2)$$

$$\delta = \frac{4\pi n d}{\lambda} \quad (5.3)$$

siendo  $n$  la parte real del índice de refracción y  $\kappa$  la parte imaginaria [131]. Así, el espectro de transmitancia en función de la longitud de onda mostrará un patrón de interferencias con máximos en  $\delta/2 = m\pi$  y  $\delta/2 = (m+1/2)\pi$ , siendo  $m$  un número natural. El período de dicho patrón disminuye a medida que aumenta  $d$ , llegando al límite en el que ya no es observable. En este caso la transmitancia de la muestra es el promedio en fase  $\langle T \rangle$ . Así, promediando en fase la transmitancia (ec. 5.1) y despejando  $\alpha$ , se obtiene:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{2\langle T \rangle} + \sqrt{\left( \frac{(1-R)^2}{2\langle T \rangle} \right)^2 + R^2} \right] \quad (5.4)$$

Por tanto, conociendo el grosor de la muestra ( $d$ ), el coeficiente de reflexión ( $R$ )

y la transmitancia promedio ( $\langle T \rangle$ ) se puede obtener el coeficiente de absorción de una muestra de caras plano-paralelas.

Las medidas de transmitancia óptica se han llevado a cabo en el espectrofotómetro del S.C.S.I.E. de la Universitat de Valencia, modelo PerkinElmer Lambda 9. Dicho espectrofotómetro es de doble haz, de forma que un pulsador de luz desvía alternativamente la señal procedente de la lámpara después de su paso por el monocromador. Así, un haz constituye la señal de referencia y el otro incide sobre la muestra.

Todas las lonchas de ZnO analizadas en este apartado han sido pulidas mecánicamente por ambas caras. En la etapa final de dicho proceso se ha utilizado pasta de diamante de tamaño de grano de 1  $\mu\text{m}$ . Los grosores de todas las lonchas, medidos a partir de imágenes de microscopía óptica y electrónica, están en el rango de 0.2 a 0.4 mm. Los intentos realizados para conseguir lonchas plano-paralelas de grosores menores a 0.1 mm no fueron satisfactorios debido a la rotura de la muestra en el proceso de pulido. Las medidas de transmitancia óptica han sido realizadas a temperatura ambiente y en el rango espectral comprendido entre 350 y 850 nm, con una velocidad de barrido de 60 nm/minuto y una resolución espectral de 1 nm. Excepcionalmente, en las muestras recocidas con vapor de Zn, se ha analizado un rango espectral más amplio (350-1500 nm) porque en el límite superior del rango anterior (850 nm) la transmitancia óptica seguía aumentando.

Pese a usar un sistema de doble haz en el que, teóricamente, las condiciones de la señal referencia y las de la señal transmitida son exactamente las mismas siempre existen diferencias entre la transmitancia experimental ( $T_{exp}$ ) y la teórica ( $T_{teo}$ ). Estas diferencias pueden ser causadas por diferencias en la calidad de la superficie de la muestra o por la existencia de alguna pequeña desviación en el sistema de medida. Dado que dichas diferencias son aproximadamente constantes en todo el espectro, se utiliza un factor de escala entre ellas. Para estimar dicho factor, se calcula  $T_{teo}$  para una energía en la que la absorción teórica sea nula a partir de la ec. 5.1, obteniendo:

$$T_{teo} = \frac{1 - R}{1 + R} \quad (5.5)$$

Por tanto, el factor de escala a utilizar para determinar la transmitancia ( $T$ ) será

igual a la relación entre  $T_{teo}$  y el valor máximo de  $T_{exp}$ . De modo que la transmitancia  $T$  será:

$$T = \frac{T_{teo}}{(T_{exp})_{m\acute{a}x}} T_{exp} \quad (5.6)$$

Con todas estas consideraciones se ha calculado el coeficiente de absorción óptica para cada una de las lonchas de ZnO analizadas.

### **5.1.2.- Resultados.**

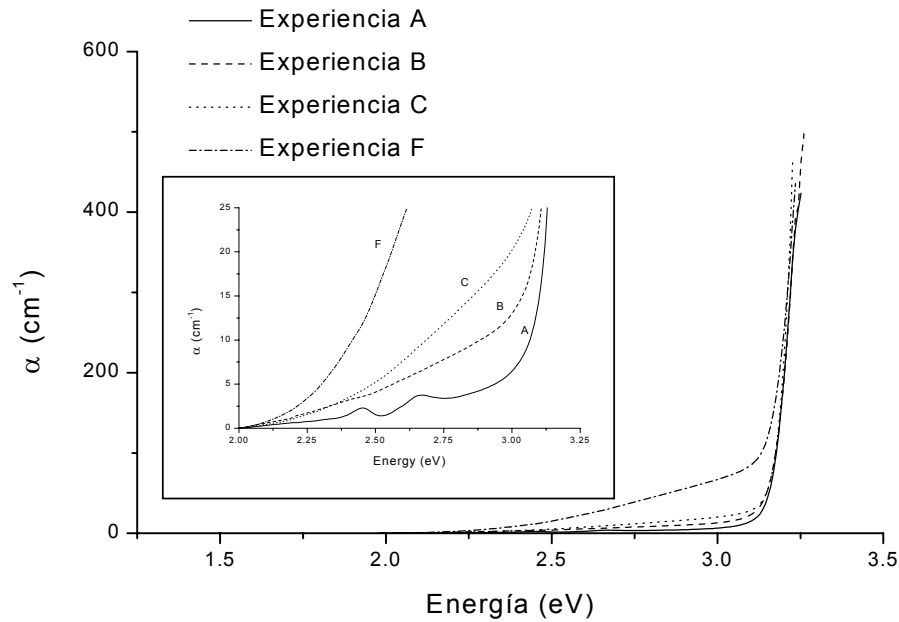
Como ya se ha hecho en el capítulo anterior, empezaremos comentando los resultados obtenidos en muestras de ZnO no sometido a ningún tratamiento térmico posterior al proceso de crecimiento. Y después pasamos a analizar los efectos de los diferentes procesos de recocido sobre las propiedades ópticas del ZnO.

#### **5.1.2.1- Muestras sin tratamiento térmico posterior al crecimiento.**

En este apartado se presenta un estudio de la dependencia de la absorción óptica del ZnO con las condiciones del proceso de crecimiento. Más concretamente, con la presión adicional de Zn presente en éste.

Para ello se han realizado medidas de transmitancia óptica en lonchas de ZnO crecido en las experiencias A, B, C y F (Tabla 3.2). Dichas experiencias se han elegido por considerarse como representativas de todo el rango de presiones excedentarias de Zn obtenidas en este trabajo.

A continuación en la Fig. 5.1 se muestra el coeficiente de absorción en función de la energía para cada una de ellas.



**Figura 5.1.-** Espectro de absorción del ZnO obtenido en las experiencias A, B, C y F.

En la Fig. 5.1 se observa que para las energías más altas no existen diferencias significativas en el coeficiente de absorción de las diferentes muestras, pudiéndose estimar un gap óptico “aparente” de  $\sim 3.21$  eV para las cuatro muestras. El hecho de que el gap óptico “aparente” estimado por medidas de transmisión en cristales másicos de ZnO sea menor que el gap del ZnO [12] puede ser debido a diferentes fenómenos. Por un lado, la posible formación del excitón a temperatura ambiente en este material puede hacer que su contribución en la cola del frente de absorción sea significativa, véase por ejemplo [132]. Por otro lado, otros autores [106] proponen que el frente de absorción observado corresponde a una transición entre BV y un nivel dador. El razonamiento propuesto por Srikant *et al.* [106] implicaría la presencia de un dador situado aproximadamente 0.15 eV por debajo de la BC en el ZnO crecido en este trabajo. Un dador con características similares ha sido detectado mediante medidas de DLTS en varistores de ZnO [133] y en los sustratos de ZnO comercializados por Eagle-Picher [78], quedando sin determinar su naturaleza.

En la Fig. 5.1 se muestra una ampliación de la zona correspondiente a energías

menores al gap óptico “aparente”. En dicha ampliación se observa que a medida que aumenta la presión adicional de Zn existente en el proceso de crecimiento aumenta la absorción óptica para dichas energías. Dicha absorción podría ser debida a transiciones entre la BV y niveles localizados situados por debajo de la BC, siendo menor la probabilidad de éstas cuando la presión adicional de Zn en el proceso de crecimiento es menor (experiencia A). De hecho en dicha muestra se definen claramente la presencia de dos bandas de absorción centradas aproximadamente en 2.45 y 2.67 eV con FWHM de aproximadamente 60 y 180 meV, respectivamente. El aumento de la absorción, en dicho rango de energías, para el resto de las muestras podría ser debido al ensanchamiento y aumento de dichas bandas, más que a la aparición de nuevas bandas de absorción. Esto indicaría que la densidad de estados en los niveles localizados (2.45 y 2.67 eV) aumenta para las muestras crecidas en presencia de una presión adicional de Zn mayor. La banda de  $\sim 2.45$  eV ha sido observada mediante medidas de PL en diferentes muestras de ZnO, por ejemplo [50,134-136]. Algunos autores [134] han explicado la generación de dicha banda asumiendo exclusivamente la presencia de  $V_O$ . Sin embargo, en algunos casos la banda observada en los espectros de PL para dicha energía presenta una estructura fonónica que ha sido atribuida a la presencia de impurezas de Cu en el material [135]. En cuanto a la banda de  $\sim 2.67$  eV, ésta no ha sido especialmente considerada en la literatura. Sin embargo, podría ser una de las contribuciones que hacen que la banda correspondiente a  $\sim 2.45$  eV, presente en los espectros de PL, sea tan ancha (FWHM  $> 400$  meV a  $T < 10$  K [137]).

En nuestra opinión, dicha banda de absorción podría ser debida a una transición desde la BV a un nivel localizado provocado por la presencia de  $V_O$  en el ZnO analizado, ya que cálculos teóricos basados en la aproximación de densidad local (LDA<sup>24</sup>) predicen que el nivel localizado correspondiente a las  $V_O$  se encontrará 0.6-0.7 eV por debajo de la BC [58].

Con respecto a los  $Zn_i$ , cuya presencia ha sido inferida a partir de la caracterización estructural, las medidas ópticas realizadas no aportan información ya que estos defectos generan un nivel dador superficial ( $\sim 0.03$  eV por debajo de la

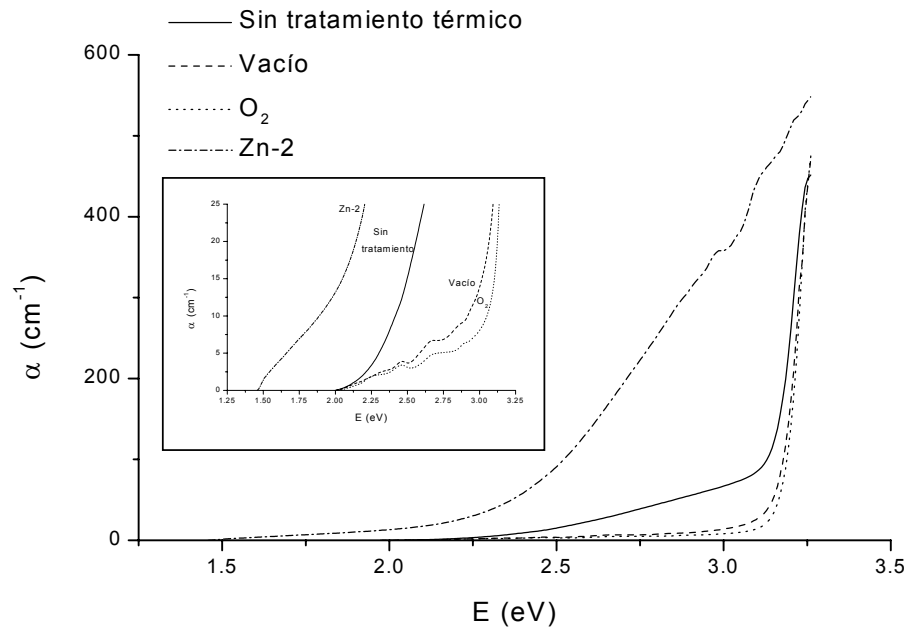
---

<sup>24</sup> Local Density Approximation.

banda de conducción [138]). Por tanto, se encuentran en el rango de energías que no hemos podido analizar.

### 5.1.2.2- Muestras recocidas.

A continuación se presentan los espectros de absorción para lonchas ZnO crecido en condiciones muy ricas en Zn (experiencia F de la Tabla 3.2) y sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

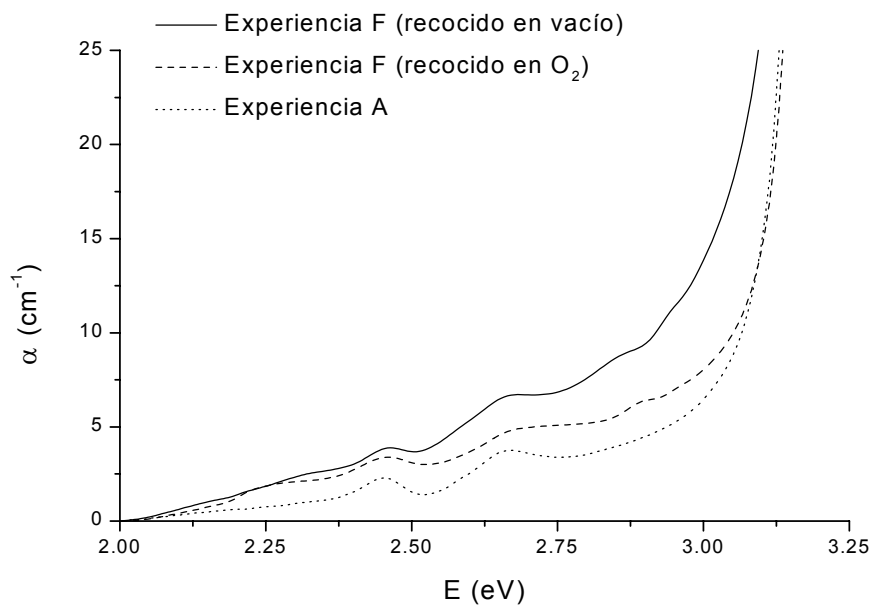


**Figura 5.2.-** Espectro de absorción del ZnO crecido en la experiencia F y sometido a diferentes recocidos. Vacío: T~900°C y P<5x10<sup>-7</sup> atm, O<sub>2</sub>: T~900°C y P~2 atm y Zn-2: T~1000°C y P~2 atm.

Tal y como se intuye en la Fig. 5.2, el gap óptico “aparente” de las muestras recocidas en vacío u O<sub>2</sub> coincide con el de la muestra de ZnO obtenido directamente en la experiencia F, ya analizado en el apartado anterior. Sin embargo, en la muestra recocida en Zn la absorción aumenta considerablemente para energías superiores a ~ 1.50 eV, provocando cambios significativos en la cola del frente de absorción.

En la ampliación mostrada en la Fig. 5.2, se observa que la absorción para energías menores al gap disminuye en las muestras recocidas en vacío y O<sub>2</sub>. Por tanto, se puede inferir que la cantidad de defectos que provocan dicha absorción ha

disminuido tras los procesos de recocido, siendo ligeramente menor la concentración en la muestra recocida en atmósfera de  $O_2$ . Para dichas muestras se observan las dos bandas de absorción situadas en  $\sim 2.45$  y  $2.67$  eV, ya comentadas en el apartado anterior. La primera de ellas se mantiene prácticamente constante para las dos muestras y la intensidad de la segunda es menor para la muestra recocida con  $O_2$ . Parece, pues, que los defectos que originan la segunda banda de absorción ( $\sim 2.67$  eV) son más sensibles al recocido con  $O_2$  que los que intervienen en las transiciones que dan lugar a la primera. Esto estaría de acuerdo con la hipótesis de que las  $V_O$  intervienen en la generación de dicha banda de absorción, comentada en el apartado anterior.



**Figura 5.3.-** Espectro de absorción, para energías menores al gap, del ZnO crecido en las experiencias F (Vacío: recocido a  $900^\circ C$  y  $P < 5 \times 10^{-7}$ ,  $O_2$ : recocido a  $900^\circ C$  y  $P_{O_2} = 2$  atm) y A.

En la Fig. 5.3 se compara el espectro de absorción, para energías inferiores al gap, de las muestras recocidas en vacío y  $O_2$  con el del ZnO crecido en condiciones cercanas a la estequiometría (experiencia A, Tabla 3.2). Dicha figura muestra claramente que la absorción en toda esta zona es menor para el ZnO crecido en la experiencia A y por tanto, la concentración de los defectos que intervienen en los



mecanismos que generan dicha absorción es menor para este ZnO.

Por consiguiente podemos concluir que el diseño adecuado de las experiencias, además de presentar el ahorro temporal y económico que supone el no tener que someter los cristales a tratamientos térmicos posteriores, permite obtener cristales de ZnO con una concentración de defectos puntuales menores que la obtenida tras los típicos procesos de recocido. Esto se puede interpretar como la confirmación de la utilidad práctica de la profundización en el entendimiento de los diferentes mecanismos involucrados en el proceso de crecimiento de ZnO mediante el método utilizado en este trabajo, que ha sido uno de los principales objetivos de esta tesis.

### 5.2.- Propiedades eléctricas.

El estudio de las propiedades eléctricas de un material semiconductor puede proporcionar mucha información sobre su estructura de bandas y la presencia de defectos estructurales o impurezas en él [139]. Las magnitudes relevantes en este tipo de estudios son la resistividad, la concentración de portadores y la movilidad de éstos. La combinación de medidas de resistividad y de efecto Hall permite determinar dichas magnitudes.

El efecto Hall es una manifestación de la fuerza de Lorentz sobre un portador de carga sometido a un campo eléctrico y un campo magnético perpendiculares entre sí. Dicha fuerza desvía a los portadores de carga en la dirección perpendicular a ambos campos. Esto genera una acumulación de carga en uno de los bordes de la muestra que, junto con la carga no compensada del otro extremo, provoca la aparición de un campo eléctrico en dicha dirección. Dicho campo se conoce como campo de Hall y el potencial asociado a él se puede expresar de la siguiente forma:

$$V_H = \frac{BIR_H}{d} \quad (5.7)$$

donde  $B$  es el campo magnético,  $I$  la intensidad de la corriente,  $d$  el grosor de la muestra y  $R_H$  el coeficiente Hall [140].

Por tanto, a partir de la medida del potencial de Hall se puede determinar el coeficiente Hall. A partir de éste se puede obtener la concentración de portadores, ya que:

$$R_H = \frac{-r}{ne} \quad (5.8)$$

siendo  $n$  la concentración de portadores,  $e$  la carga eléctrica del electrón y  $r$  el factor de Hall. El valor de éste está comprendido entre 1 y 1.93, dependiendo de los mecanismos de dispersión presentes en el material [140]. Sin embargo, es habitual considerarlo 1 en los análisis simples.

Si, además, se conoce la resistividad ( $\rho$ ) del material se puede calcular la movilidad de Hall ( $\mu_H$ ) de la siguiente manera:

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (5.9)$$

Así, combinando medidas de resistividad y de efecto Hall, se puede obtener información sobre la concentración de defectos o impurezas eléctricamente activas y, al menos cualitativamente, sobre la calidad estructural del material, ya que ésta puede determinar la movilidad de los portadores.

#### **5.2.1.- Configuraciones y condiciones de medida.**

Las medidas de caracterización eléctrica han sido realizadas<sup>25</sup> en un equipo de multi-medida de propiedades físicas (PPMS-9 Quantum Design).

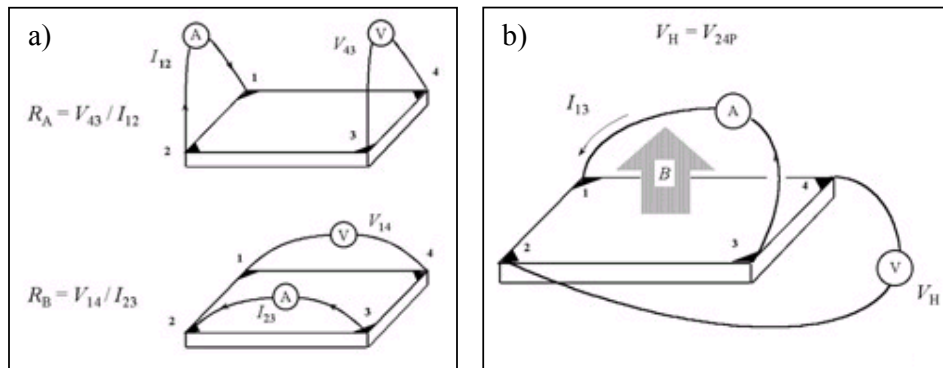
El área típica de las muestras analizadas ha sido aproximadamente  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  y el grosor menor a 0.2 mm. Todas ellas presentaban la misma orientación cristalina (dirección  $[10\bar{1}1]$ ), con el fin de que los típicos fenómenos de anisotropía presentes en los materiales con estructura wurzita [141] no intervengan en la comparación de los resultados para diferentes muestras.

Los contactos eléctricos necesarios para realizar las medidas de efecto Hall y resistividad, mediante la técnica de van der Pauw [142] (Fig. 5.4), se han preparado con laca de grafito.

Todas las medidas se han realizado a temperatura ambiente, utilizando corriente continua con intensidades en el rango de 10 a 100  $\mu\text{A}$ . Las medidas de efecto Hall se han realizado aplicando un campo magnético de 0.8 T en la dirección perpendicular a la muestra (Fig. 5.4b).

---

<sup>25</sup> En colaboración con el profesor Carlos Gómez del Instituto de Ciencia Molecular (ICMol).



**Figura 5.4.-** Configuración de medida: **a)** resistividad, **b)** efecto Hall. [143]

Para determinar  $\rho$  se ha utilizado el protocolo de medida esquematizado en la Fig. 5.4 a. A partir de la determinación de  $R_A$  y  $R_B$  se puede calcular la resistividad mediante la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_A + R_B}{2} f \quad (5.10)$$

siendo  $f$  un factor que depende de la relación entre  $R_A$  y  $R_B$  [144]. A continuación se muestran algunos de los valores tabulados de dicho factor.

$R_A/R_B$	1	2	5	10	50	100	500
$f$	1	0.96	0.82	0.7	0.47	0.40	0.30

**Tabla 5.1.-** Algunos valores del parámetro  $f$ .

En general, en muestras cuadradas y plano paralelas, un valor alto del cociente entre  $R_A$  y  $R_B$  indica que alguno de los contactos no es óptimo o que la muestra no es homogénea. Así, en nuestro caso hemos tomado el valor de 5 como limite para dar validez a la medida.

El potencial de Hall ( $V_H$ ) ha sido medido mediante la configuración cuyo esquema se muestra en la Fig. 5.4.b.

### 5.2.2.- Resultados.

A continuación se muestran los valores de resistividad, concentración de portadores y movilidad Hall obtenidos para diferentes muestras de ZnO. En primer lugar se analizan muestras crecidas en condiciones diferentes y no sometidas a

ningún tratamiento térmico posterior. Después se pasa a analizar la variación de las propiedades eléctricas en cada uno de los diferentes procesos de recocido.

**5.2.2.1- Muestras sin tratamiento térmico posterior al crecimiento.**

En este apartado se presentan los parámetros eléctricos para muestras de ZnO crecido en presencia de diferentes presiones adicionales de Zn.

Las muestras analizadas han sido las mismas que se han utilizado para las medidas de transmitancia óptica. En alguno de los casos se ha reducido su grosor, mediante un proceso de pulido mecánico, hasta alcanzar valores inferiores a 0.2 mm.

Todas las muestras presentan conductividad tipo n. A continuación se muestra una tabla con los valores de los parámetros eléctricos obtenidos para cada una de ellas.

Muestra	$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\mu_H$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	n ( $\text{cm}^{-3}$ )
A	5.8	120	$9 \times 10^{15}$
B	1.2	51	$1 \times 10^{17}$
C	0.5	20	$6 \times 10^{17}$
F	0.4	14	$1 \times 10^{18}$

**Tabla 5.2.-** Resistividad ( $\rho$ ), movilidad de Hall ( $\mu_H$ ), tipo de conductividad y concentración de portadores (n) para el ZnO crecido en las experiencias A,B,C y F.

Tal y como se puede observar en la Tabla 5.2, la concentración de portadores aumenta con el aumento de la presión adicional de Zn presente durante el proceso de crecimiento. Esto confirma que el aumento del exceso de Zn en el interior de la ampolla de crecimiento facilita la formación de defectos con carácter dador, tal y como predicen los estudios teóricos [59]. El aumento de la presión adicional de Zn también produce un descenso en la movilidad, siendo un efecto esperado, ya que el aumento en la concentración de defectos producirá un descenso en la calidad estructural del ZnO.

Las propiedades eléctricas muestran una correlación cualitativa con las medidas de absorción óptica, ya que el ZnO con menos concentración de portadores es el que presentaba una absorción más débil para energías menores al gap. Sin embargo, las medidas eléctricas aquí presentadas no son suficientes para determinar las

energías de activación de los niveles implicados, para lo que sería necesario un estudio en función de la temperatura. Sin el conocimiento de dichas energías de activación poco se puede decir sobre la naturaleza de los defectos que originan dichos cambios en las propiedades eléctricas del ZnO.

Es de destacar que la concentración de portadores en el ZnO crecido en la experiencia A (tabla 3.2) es del orden de los valores típicos de la concentración intrínseca en materiales semiconductores y menor que la correspondiente a sustratos de ZnO comercializados ( $>5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) [49,72]. Esto indica que la presión parcial de Zn durante el proceso de crecimiento ha sido suficiente para activar la descomposición del ZnO fuente, pero no ha causado una desviación brusca de la estequiometría en los cristales de ZnO obtenidos.

Por tanto, se puede concluir que mediante el control de la presión adicional de Zn presente en proceso de crecimiento somos capaces de crecer cristales de ZnO con diferentes propiedades eléctricas. Esto podría ser un paso fundamental para abordar el proceso de dopado de los cristales de ZnO, ya que controlando la concentración de portadores de carácter dador se podría reducir el fenómeno de compensación en el dopado tipo p.

#### 5.2.2.2- Muestras recocidas.

A continuación se presenta una tabla con las condiciones de los tratamientos térmicos y los parámetros eléctricos de diferentes lonchas de ZnO crecido en la experiencia F (Tabla 3.2).

	P (atm)	T (°C)	$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\mu_H$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	n ( $\text{cm}^{-3}$ )
Sin tratamiento	-	-	0.4	14	$1 \times 10^{18}$
Vacío	$<5 \times 10^{-7}$	900	1.2	13	$4 \times 10^{17}$
O <sub>2</sub>	2	900	4.2	50	$3 \times 10^{16}$
Zn	2	1000	0.3	12	$2 \times 10^{18}$

**Tabla 5.3-** Condiciones de los tratamientos térmicos y parámetros eléctricos de lonchas de ZnO crecido en la experiencia F.

Como era de esperar los tratamientos térmicos no han provocado cambios en el tipo de conductividad, pero si en el resto de parámetros eléctricos. La Tabla 5.3 muestra que la concentración de portadores aumenta con el recocido en presencia

de vapor de Zn y disminuye con los recocidos en vacío y O<sub>2</sub>. Este descenso es más pronunciado en el caso del O<sub>2</sub>, lo que indica que la cancelación de ciertos defectos, eléctricamente activos y de carácter dador, presentes en el ZnO inicial necesita el aporte de oxígeno adicional. Sin embargo, el recocido en vacío es suficiente para reducir medio orden de magnitud la concentración de portadores, indicando que también existen defectos que no necesitan oxígeno adicional para que su concentración disminuya. Esta tendencia estaría de acuerdo con la hipótesis de que los principales defectos puntuales presentes en el ZnO inicial son Zn<sub>i</sub> y V<sub>O</sub>.

Como ya sucedía en el apartado 5.2.2.1, existe una correlación entre las propiedades eléctricas y las propiedades ópticas. Los cristales de ZnO que muestran una absorción mayor para energías inferiores al gap son menos resistivos y presentan una mayor concentración de portadores.

Por tanto, a modo de resumen podemos concluir que las medidas de absorción óptica nos han dado información sobre la posición energética de los niveles localizados presentes en el ZnO crecido con anterioridad y las medidas eléctricas nos han ayudado a cuantificar la población de dichos niveles. Si bien es cierto que para determinar la concentración de cada uno de los posibles tipos de dadores serían necesarias medidas en función de la temperatura. Dichas medidas, también nos permitirían determinar el mecanismo de dispersión principal. Sin embargo, si se tiene en cuenta que la movilidad no experimenta un cambio significativo en el recocido en vacío, se podría avanzar que el mecanismo principal de dispersión no sea debido a las dislocaciones, ya que las medidas de XRD (Tabla 4.1) muestran que todos los procesos de recocido aumentan la calidad cristalina, presumiblemente debido al descenso de la concentración de dislocaciones.

**Summary.**

This chapter deals with the study of optical absorption and electrical properties of the obtained ZnO crystals. As in the previous chapter, the analysis of the results has been focused on different defects present in the crystals.

The first section is dedicated to optical absorption. We start with a few comments on the way to calculate the optical absorption coefficient ( $\alpha$ ) from the optical transmission measurement. After that, the absorption spectra for different ZnO samples, which were grown under different Zn excess, have been shown. Some differences between the  $\alpha$  values for lower energies corresponding to different samples have been detected. The sample grown under very low Zn excess presents two small absorption bands at  $\sim 2.45$  and  $\sim 2.67$  eV. The first band was also observed by other authors using photoluminescence (PL) and they attributed it to the presence of  $V_O$  or Cu impurities. In our opinion, the second band can be explained too in terms of the same defects that caused the band at 2.45 eV. It can be due to a transition from the valence band to a local level produced by the presence of  $V_O$ , since theoretical studies predict its presence  $\sim 0.6$  eV below the conduction band. An increase of the optical absorption coefficient at low energies is observed in samples grown under higher Zn excess. It seems to be mainly due to the increase of the above cited bands. Thus, we can conclude that the zinc-rich growth conditions promote the formation of  $V_O$ . With respect to the  $Zn_i$ , inferred from the structural characterisation, its shallow energy level lies in the energy range that we can not analyze due to the thickness of the samples. Therefore, the previous optical measurements can not give information about these defects.

As regards the annealing processes, the Zn annealed sample shows the highest absorption coefficient. Contrarily, the  $O_2$  annealing produces the highest decrease of the band centred on  $\sim 2.67$  eV. This fact is in agreement with the assumption that this band is related to the presence of  $V_O$ . Nevertheless, the optical absorption spectrum shows that the defect density in ZnO, grown with very low Zn excess, is lower than in ZnO annealed in presence of  $O_2$ . Consequently, we can conclude that a good design of growth experiences is a good way to obtain ZnO as close to stoichiometry as possible.

The second section is focused on the study of the electrical properties. Some fundamental aspects and measurement configurations have been explained at the beginning of the section. The results for samples grown under different Zn excess have been summarized in Table 5.2. All samples show n type conductivity and the carrier concentration augments with increasing additional Zn pressure. Moreover, the increase of Zn excess produces a decrease of the mobility. These facts confirm that zinc-rich conditions enhance the formation of donor defects. The carrier concentration of the ZnO grown under very low Zn excess is  $\sim 9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , which shows the high purity of the material and its proximity to the stoichiometry.

As regards the annealing processes, they do not promote changes on the conductivity type. The carrier concentration increases after Zn annealing process. Contrarily, it decreases after vacuum and O<sub>2</sub> annealing processes. The vacuum annealing produces a smaller decrease of the carrier density than produced by the O<sub>2</sub> annealing. Thus, we can conclude that the thermal activation is enough to reduce the density of some defects, probably Zn<sub>i</sub> (inferred from the structural characterisation). Nevertheless, orange crystals contain some defects such as V<sub>O</sub>, that need additional O<sub>2</sub> to reduce them.

The optical measurements have given information about the local levels energy. In addition, the electrical measurements have helped to analyze the effect of the annealing processes on the electrically active defects. The combination of two techniques confirms the presence of V<sub>O</sub> in crystals grown under Zn-rich conditions. Besides, the electrical measurements confirm the presence of additional defects, probably Zn<sub>i</sub>.



## Chapter 6

### 6.1. Introduction

The *eta* (extra thin absorber)-solar cell is a photovoltaic device using a thin absorber layer sandwiched between two interpenetrating transparent (wide band gap) semiconductors ( $E_g > 3$  eV). It consists of a nano- or micro-structured layer which serves as an n-type window layer to the cell, of an absorber ( $1.1 < E_g < 1.8$  eV) conformally deposited on this layer, and of a void filling p-type material with a metallic back contact. The whole heterostructure is deposited over a conducting glass. The physical basis of the *eta*-solar cell are the light absorption and the p-i-n diode principle, as can be seen in Fig.6.1.

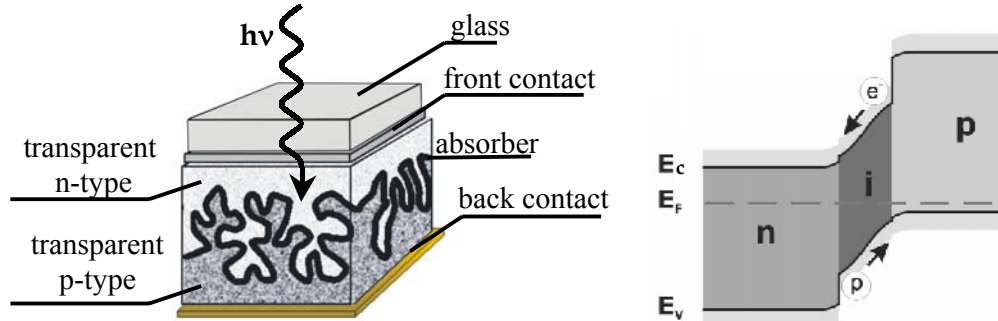


Fig. 6.1. a) Scheme [145] and b) band diagram of the *eta*-solar cell.

As can be inferred from its band diagram (Fig.6.1.a), at the n-type/absorber interface, the junction field and the band alignment are such that electron transfer can only occur from the absorber to the n-contact. Contrarily, hole transport takes place from the absorber to the p-type layer. Therefore, the device enforces the separation of excess charge, driven by the internal electric field and the band alignment.

One of the keys of this type of device is an extreme surface enlargement, by a

factor between 10 and 100 relative to flat films, that allows the reduction of the absorber thickness in the same order of magnitude. This reduction in the absorber thickness significantly improves the collection probability, due to the shorter transport path length for the excited carriers. Electron-hole pairs photogenerated in the absorber do not need to travel over large distances before being separated and collected because the absorber is very thin (few tenths of nanometer) and is located in the electric field of the two wide band gap semiconductor (p-n) junction (Fig. 6.1a). On the other hand, scattering at the internal interfaces of the structure will increase the optical path through the sample and thereby enhance the photon absorption [146]. This phenomenon is known as light-trapping effect.

In order to get a good light-trapping effect of the solar light, the layer used as window should have a structure with a typical length scale in the wavelength range of solar light. Meanwhile, in order to obtain a reduction of the electronic path, a deep structuring in the 50-300 nm length scale is desirable. With these conditions, the optical and the electronic properties of the heterostructure are advantageous for photovoltaic applications.

Until now, the most frequently used materials as window (n-type material) for the *eta*-solar cell have been the porous TiO<sub>2</sub> (as for example, [147,148]) and nanostructured columnar ZnO [149,150]. As inorganic absorber materials, CdTe [149,151], HgCdTe [152] CuInS<sub>2</sub> [153], *a*-Si:H [150] and Se [154] have been used. Finally, as a void filling (p-type material) CuSCN [148,153,154] and ZnTe [145] have been used.

The study of literature shows that there has been an increasing effort to achieve a uniform deposition of the absorber on the nano-structured or porous n-type materials by different techniques. For example, CdTe by electrochemical deposition [148] and VPE (Vapor Phase Epitaxy) [149], *a*-Si:H by plasma-assisted CVD (Chemical Vapor Deposition) [150] and CuInS<sub>2</sub> by ILGAR (Ion Layer Gas Reaction) [153]. Nevertheless, to our knowledge, there are few published results of complete *eta*-solar cells. Tennakone *et al.* reported the TiO<sub>2</sub>/Se/CuSCN heterostructure as a photovoltaic cell with an energy conversion efficiency ~ 0.13% in 1998 [154]. Three years later, the Könemkamp's group proposed the TiO<sub>2</sub>/CuInS<sub>2</sub>/CuSCN heterostructure as a good candidate to act as an *eta*-solar cell

[153]. They studied the dependence of the photocurrent as a function of the absorber layer thickness and they showed the rectification behaviour of their samples under dark conditions. But, they did not report the energy conversion efficiency of their cells.

The work reported in this chapter refers to *eta*-solar cells based on columnar ZnO films electrodeposited on transparent conducting substrates (glass recovered by SnO<sub>2</sub>:F layer) as the n-type material. As absorber materials, we have used two different II-VI semiconductors (CdTe and CdSe). The CdTe was deposited by MOCVD and the CdSe layer was electrodeposited. In order to complete the *eta*-solar cell we deposited CuSCN by chemical solution deposition technique, as p-type material. The morphology and different physical properties (structural and optical properties) of the different films were analysed. As a final characterisation, we measured the *i*-*V* curve of several complete *eta*-solar cells.

## 6.2. n-type material: ZnO

The most important physical properties of ZnO have been summarised in the chapter 2 (Table 2.1). These properties joined with the columnar nano-structure presented by the ZnO electrodeposited films on conventional transparent conducting substrates [150] make these films a good candidate to be used as a nano-structured window (n-type material) for the *eta*-solar cells.

These layers show particular electronic properties. As the columns are not in direct contact with each other, there is no lateral conduction among the columns; only vertical electronic transport in the direction of the columnar axis is possible. The inferred values for the carrier concentration and electron mobility were  $10^{21}$  cm<sup>-3</sup> and 23 cm<sup>2</sup>/V·s, respectively [150]. These facts favour the carrier transport, because the carrier length is substantially shortened and the carrier transfer is made efficiently due to noticeable mobility.

### 6.2.1. Deposition process

A thin continuous ZnO layer was deposited by spray pyrolysis before the ZnO electrodeposition. This layer was deposited in order to avoid any contact (and, consequently, short-circuiting) between the SnO<sub>2</sub>:F and CuSCN layers. It was deposited from a 0.1 M zinc acetate dihydrate (Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) and 0.2 M acetic

acid (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) solution. The solvent was 75/25 (by volume) water/ethanol mixture [155]. The layer was deposited by spraying ~ 1 ml of solution onto preheated conducting glass substrate (4x1 cm<sup>2</sup>). The substrate temperature was close to 450°C. The spraying process consisted of 15 cycles (2 seconds with spray and 10 seconds without spray). These cycles avoid an abrupt decrease of the substrate temperature and, therefore, the non-uniform ZnO deposition due to the condensation of the spray.

The ZnO columns were electrodeposited from aqueous solution at 80 °C. The Zn and oxygen precursors were ZnCl<sub>2</sub> (5x10<sup>-4</sup> M) and bubbling oxygen (saturation), dissolved in ultrapure water (18 MΩ·cm) with 0.1 M KCl as the supporting electrolyte. The electrodeposition of ZnO films according to the reaction 6.1, was carried out at -1 V versus SCE (Saturated Calomel Electrode) on the conducting glass (1x2 cm<sup>2</sup>) covered by the sprayed ZnO layer.



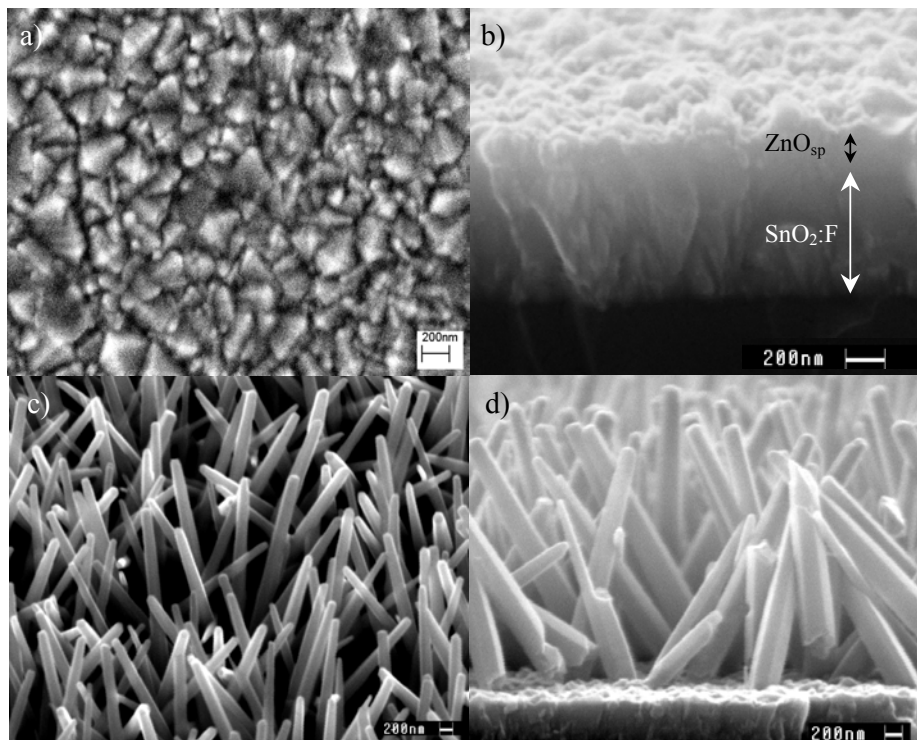
Different densities of charge (0.5–25 C/cm<sup>2</sup>) were used for the ZnO electrodeposited films in order to obtain a columnar structure with desired dimensions to act as the window of the *eta*-solar cell.

### **6.2.2. Physical properties**

The morphology and crystalline structure of the different layers were analysed using a Leica Stereoscan 440 scanning electron microscope (SEM) and an automated PW 1710 Phillips X-ray powder diffractometer. The optical properties (transmission and reflectivity) were measured at room temperature with a Hitachi UV-VIS-NIR4001 spectrophotometer fitted with an integrating sphere, in the 300-1200 nm wavelength range.

#### **6.2.2.1. Morphology**

In this section we show the SEM figures of each layer of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub> samples. We also show the cross section of these samples.



**Fig.6.2.** SEM figures: **a)** The  $\text{SnO}_2\text{:F}$  surface of the conducting glass, **b)** ZnO layer deposited by spray pyrolysis on conducting glass, **c)** planar view(  $45^\circ$  tilted) and **d)** cross section of electrodeposited ZnO ( $20 \text{ C/cm}^2$ ) on a glass/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{ZnO}_{\text{sp}}$  sample.

The  $\text{SnO}_2\text{:F}$  layer, of conducting glass substrates, is polycrystalline. In Fig. 6.2a we can see several grains (100-300 nm diameter). The roughness, produced by these grains, remains in the ZnO layer deposited by spray pyrolysis. The thickness of the sprayed layer is approximately 150 nm (Fig. 6.2b).

In the case of ZnO electrodeposited on a glass/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{ZnO}_{\text{sp}}$  substrate, the layer presents a columnar morphology. Figs. 6.2c and 6.2d show that the columns are free standing and oriented almost perpendicularly to the substrate. A systematic study (not shown here) reveals that the height of the columns increases as a function of the density of charge used in the electrodeposition process. Meanwhile, their diameter remains approximately constant in the studied range. For a charge density of  $20 \text{ C/cm}^2$  used to make ZnO, the height of the columns is close to  $2 \mu\text{m}$  and the diameter is within the range of 100-200 nm. Considering the surface area of the columns and evaluating their density, the surface enlargement factor can be estimated. The surface area of a “typical column” ( $2 \mu\text{m}$  height and 150 nm in

diameter) is  $\sim 1 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup> and the average density of the columns is  $\sim 1 \times 10^9$  columns/cm<sup>2</sup> ( $\sim 250$  columns in  $2 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> of substrate surface). Then, a surface enlargement factor close to 10 can be estimated for these ZnO nano-structured samples.

Therefore, after the analysis of the SEM images, we can conclude that the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub> samples (using 20 C/cm<sup>2</sup> for the ZnO electrodeposition) present a suitable morphology to be used as window for an *eta*-solar cell device. The dimensions of the columns are in the desired range to produce a good light-trapping effect (after absorber coverage) and, joined with their density, produce a noticeable surface enlargement factor. Thus, except in the case of additional remarks, the density of charge used in the ZnO electrodeposition of all samples analysed in this work was 20 C/cm<sup>2</sup>.

#### **6.2.2.2. Structural properties**

We made XRD measurements using a powder X-ray diffractometer. In the following, we show the XRD patterns of the different layers of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>.

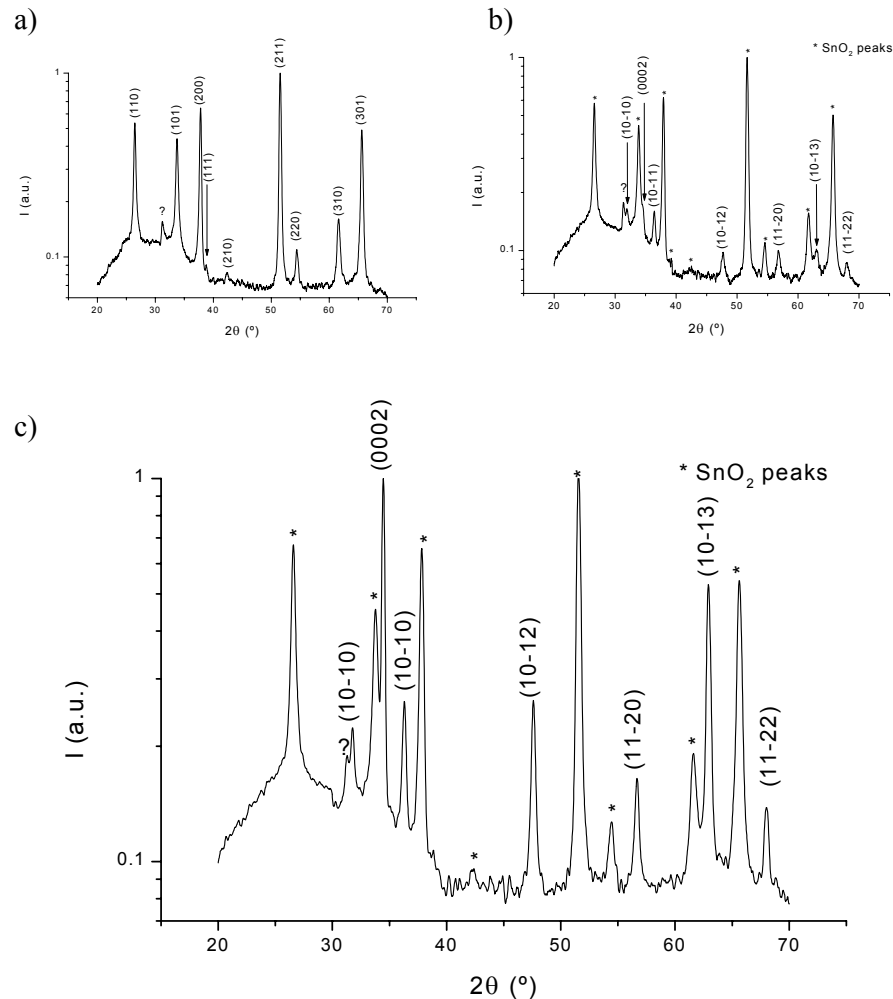
The SnO<sub>2</sub>:F layer crystallises as a tetragonal phase (JCPDS<sup>26</sup> file 41-1445), as it can be observed in Fig.6.3a. A small unidentified peak ( $2\theta \sim 31.3^\circ$ ) is found in the XRD pattern. The origin of this peak is not very clear. The coincidence between its  $2\theta$  value and the corresponding one to (310) reflection of monoclinic phase of the tin oxide fluorine ((Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)Sn<sub>2</sub>) (JCPDS file 30-1375) could indicate the presence of some inclusions of this compound in the conducting substrates. A small broadening in the left side of the (310) peak of SnO<sub>2</sub> is observed in Fig. 6.3a. This broadening could be caused by the presence of a small peak in the  $2\theta$  value corresponding to the (620) peak of the monoclinic phase of the (Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)Sn<sub>2</sub>. This peak could confirm the hypothesis of the presence of some (Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)Sn<sub>2</sub> inclusions with a preferential orientation along the [310] direction.

The presence of small peaks corresponding to the hexagonal phase of ZnO (JCPDS file 36-1451), in the XRD pattern of glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub> (Fig. 6.3b), confirms that a thin layer of ZnO covers the conducting glass substrate after spray

---

<sup>26</sup> Joint Committee on Powder Diffraction Data.

pyrolysis process. We could infer that this layer does not present a clear preferential orientation. Nevertheless, the ZnO peaks intensity is too low to conclude it.

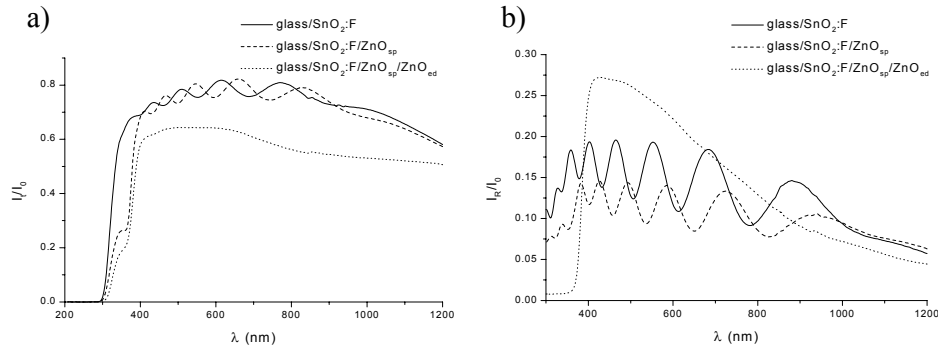


**Fig.6.3.** XRD patterns: **a)** conducting glass (glass/SnO<sub>2</sub>:F), **b)** ZnO layer deposited by spray pyrolysis on conducting glass, **c)** ZnO electrodeposited on a glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub> substrate. The indexed peaks in figures b) and c) correspond to the hexagonal wurtzite phase of ZnO.

Finally, the XRD pattern of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub> sample shows that the ZnO columns crystallise with the hexagonal wurtzite structure. The highest intensity corresponds to the (0002) peak. This fact confirms the preferential growth orientation along the [0001] direction, as can be previously deduced by SEM (Figs. 6.2.c and 6.2.d).

### 6.2.2.3. Optical properties

In this section, we show the transmission (Fig. 6.4a) and reflectivity (Fig. 6.4b) of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub> samples. The sequence of the measurements was the same that for SEM and XRD measurements (glass/SnO<sub>2</sub>:F, glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub> and glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>).



**Fig.6.4.** Optical properties of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub> heterostructure: **a)** Transmission. **b)** Reflectivity.

The presence, after the spray deposition process, of a thin ZnO layer (see Fig. 6.2b) is confirmed by the shift in the absorption edge (Fig.6.4a), and the small shift in the interference oscillations, with respect to the corresponding naked conducting glass substrate (glass/SnO<sub>2</sub>:F). Besides, the remaining of the interference oscillations indicates that the approximately flat morphology of the SnO<sub>2</sub>:F layer is kept in the ZnO<sub>sp</sub> layer. The analysed wavelength range is not enough to estimate the thickness of this layer because the most visible interference oscillations present in the optical transmission are due to the SnO<sub>2</sub>:F layer. Meanwhile, the loss of the flat morphology in the samples, after ZnO electrodeposition, produces the disappearance of the optical interference oscillations. The light scattering produced by the columnar structure, due to the size of the columns and the distance between them, is clearly observed in Fig. 6.4b that shows a noticeable change of the reflectivity after ZnO electrodeposition. (Note that the optical reflectivity measurements have been made using a spectrophotometer fitted with an integrating sphere. Therefore, the reflections in all directions were measured).

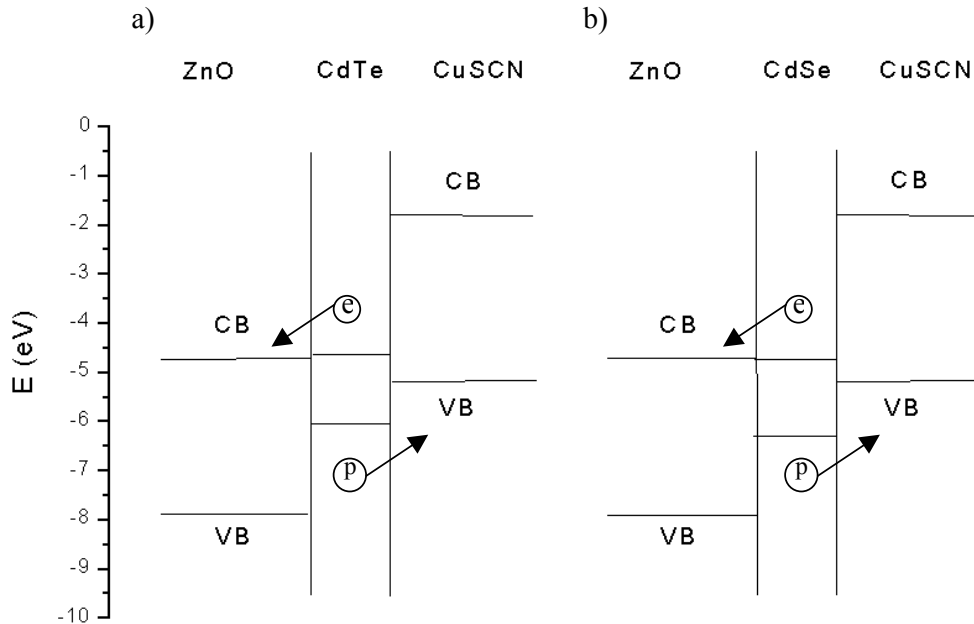
On the other hand, the energy gap ( $E_g$ ) of different layers was estimated by using the relation for direct optical transition  $OD = A (h\nu - E_g)^{1/2}$  where OD, A and  $h\nu$  are



the optical density, a constant and the incident energy, respectively [141]. An  $E_g \sim 4.22$  eV was estimated for the  $\text{SnO}_2\text{:F}$  layer. This value lies in the wide reported range (3.9 – 4.6 eV) for the bandgap of  $\text{SnO}_2$  [156]. Rakhshani *et al.* [157] attributed the scatter in the reported values to the different doping values of the  $\text{SnO}_2$  samples and concluded that the doping with fluorine enhances the film's transparency at short wavelengths. For the ZnO, sprayed and electrodeposited layers, an  $E_g \sim 3.31$  eV was found. This value is also in good correlation with previously reported values [158].

### 6.3. Thin absorbers: CdTe and CdSe

As emphasised in the introduction, the ideal bandgap for the absorber materials lies in the range of 1.1- 1.8 eV, with a value of 1.5 eV being optimal. This is the reason of the most frequent choice to use CdTe ( $E_g \sim 1.5\text{eV}$ ) as an inorganic absorber in the *eta*-solar cell proposals [145,149]. In this work we used CdTe and CdSe (1.7 eV) as absorber materials. The band diagram of the two heterostructures presented in this work, are show in Fig. 6.5 (using the reported values for electron affinities of ZnO, CdSe, CdTe [159] and CuSCN [154]).



**Fig.6.5.** Band diagrams of *eta*-solar cells with different absorber materials: a) CdTe b) CdSe. CB and VB are the conduction and valence bands, respectively.

	ZnO/CdTe/CuSCN		ZnO/CdSe/CuSCN	
	VB offset (eV)	CB offset (eV)	VB offset (eV)	CB offset (eV)
ZnO/absorber	1.9	<0.1	1.6	~ 0
Absorber/CuSCN	0.8	2.8	1.1	2.9

**Table 6.1.** Valence and conduction band offsets at different interfaces of the heterostructures.

According to the band diagrams (Fig.6.5), and taking into account the valence and conduction band offsets (Table 6.1), two heterostructures promote the electron transfer from the absorber to ZnO and hole transfer from the absorber to CuSCN. Therefore, both materials (CdTe and CdSe), can be good candidates to act as absorber in ZnO/absorber/CuSCN *eta*-solar cells because their conduction and valence bands are in good position with respect to the n and p type materials. Furthermore, their bandgap is in the desired range to achieve a high light absorption.

### 6.3.1. CdTe

In this section we show the most important properties of CdTe, from the point of view of its deposition and *eta*-solar cell application.

Physical Property	Symbol (units)	Value
Lattice parameter (cubic structure) <sup>c</sup>	a (Å)	6.4821
Melting point	T <sub>f</sub> (°C)	1092
Heat of formation	ΔH (J·mol <sup>-1</sup> )	8.1x10 <sup>4</sup>
Thermal conductivity	λ (W·cm <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0.01
Gap (300 K)	E <sub>g</sub> (eV)	1.49
Electron effective mass	m <sub>n</sub> (m <sub>0</sub> )	0.090
Hole effective mass	m <sub>p</sub> (m <sub>0</sub> )	0.12-0.72
Electron mobility	μ <sub>n</sub> (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	1200
Hole mobility	μ <sub>p</sub> (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	50

**Table 6.2.** Some physical properties of CdTe [12,13,160].

These properties were reported for bulk CdTe. Nevertheless some deviations can be obtained as a function of the technique, and the conditions, used to obtain the material.

<sup>c</sup> Hexagonal wurtzite phase ( $a = 4.580 \text{ \AA}$  and  $c = 7.500 \text{ \AA}$ ) has also been reported for CdTe.

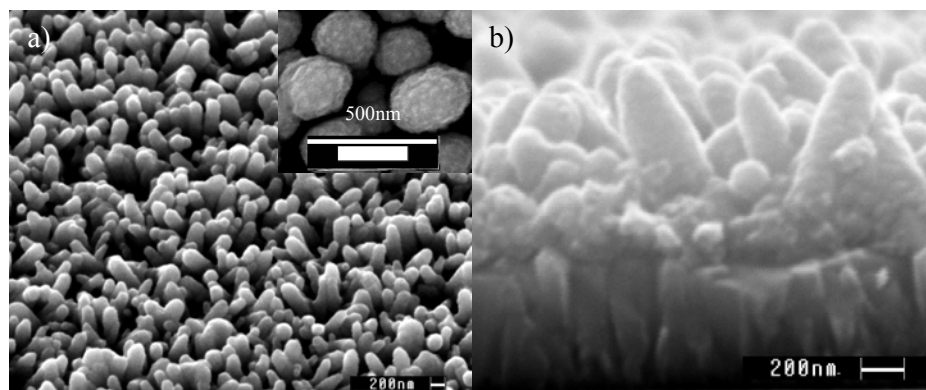
### 6.3.1.1. Deposition process

The CdTe layers were deposited by Metal Organic Chemical Deposition (MOCVD). The deposition process was performed at atmospheric pressure in a horizontal vent-run type MOCVD reactor (Quantax 226 refurbished by EMF Ltd). Electronic grade diisopropyltelluride (DIPTe) and dimethylcadmium (DMCd) were used as Te and Cd precursors, using H<sub>2</sub> as carrier gas. The layers were deposited on glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub> substrates at 310°C. In the reactor the substrates were situated on the top of a graphite susceptor heated by a radio-frequency generator. The total H<sub>2</sub> flow rate through the reactor chamber was kept constant at 3.55 slm (standard litres per minute). The molar flow of DMCd through the chamber was 10 μmol/min, and the molar flow rate of DIPTe was chosen to yield a DIPTe/DMCd molar ratio equal to 2. The deposition time was 12 minutes.

### 6.3.1.2. Physical properties

#### 6.3.1.2a. Morphology

In this section we show the surface and the cross section SEM figures of the CdTe layers deposited on the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub> substrates.



**Fig.6.6.** SEM figures: **a)** planar view of the CdTe layer deposited on glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>. A high magnification picture is shown in the inset. **b)** Cross section of a glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe<sub>MOCVD</sub> sample. Note that the density of charge used in the ZnO electrodeposition in this sample was 10 C/cm<sup>2</sup>.

A conformal and uniform coverage of all columns, after CdTe deposition, can be seen in Fig. 6.6a. The columnar morphology of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub> substrate remains after the CdTe deposition. We can estimate the CdTe layer thickness by a statistic evaluation of the columns diameter before and after CdTe

deposition. The estimated values, for samples with  $20 \text{ C/cm}^2$  for the ZnO electrodeposition, are in the range of 55 - 65 nm. The CdTe deposition consists of a continuous layer, but small grains of several tens of nanometers can be inferred (inset of Fig.6.6a).

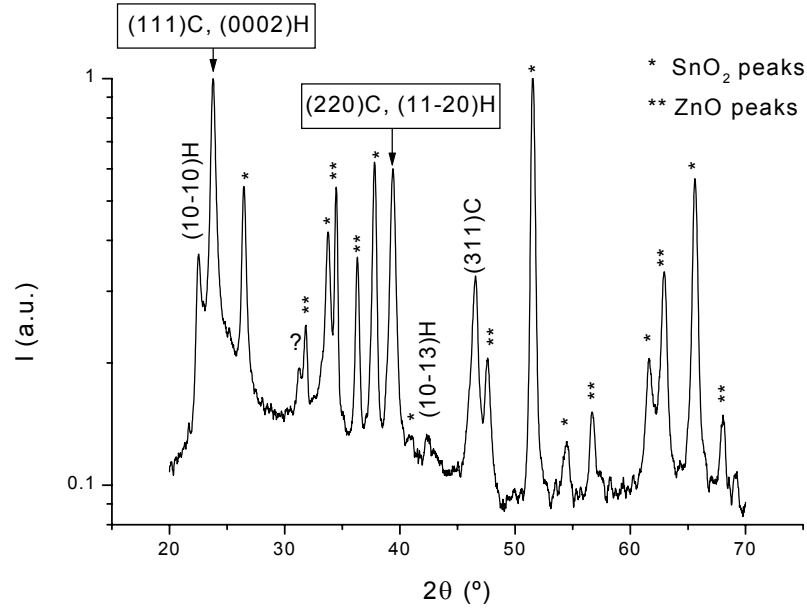
The CdTe growth, using the already described deposition conditions, takes place under the kinetic regime [161]. Thus, the surface reactions rate is slower than the arrival of the precursors molecules. Therefore, the precursor molecules can attain the bottom of the columns before the surface reactions take place. Consequently, the CdTe deposition is uniform along the columns (top and bottom), as can be observed in Fig. 6.6b. The CdTe coverage of the ZnO columns by MOCVD is more complete and uniform than the reported one for other gaseous deposition techniques (as for example, VPE), where slightly larger coverage was observed on the top of the columns [149].

As a partial conclusion, the MOCVD technique appears to be a suitable technique to cover conformally, and uniformly, nano-structured substrates. Furthermore, its present consolidation as an important industrial technique for manufacturing semiconductor layers to be used in optoelectronic devices [162] shows the possibility of applying it to a large-scale production process.

#### **6.3.1.2b. Structural properties**

XRD measurements, in powder configuration ( $\omega$ - $2\theta$  scan), was made on  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{ZnO}_{\text{sp}}/\text{ZnO}_{\text{ed}}/\text{CdTe}_{\text{MOCVD}}$  samples.

The XRD pattern (Fig.6.7) shows the peaks corresponding to the tetragonal phase of  $\text{SnO}_2$  and the hexagonal wurzite one of the ZnO, established by the  $\text{glass}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{ZnO}_{\text{sp}}/\text{ZnO}_{\text{ed}}$  substrates. As can be inferred from the SEM images (inset of Fig. 6.6a), the XRD pattern shows the polycrystalline character of the CdTe layer. It is constituted of a mixture of cubic and hexagonal wurzite phases (JCPDS files 15-0770 and 19-0193, respectively). The hexagonal wurzite phase of the ZnO substrate and the thinness of the CdTe layer could be the origin of the presence of the hexagonal wurzite phase in the CdTe. Similar results were obtained for samples without a ZnO sprayed layer on the conducting glass and with a CdTe layer deposited by VPE [149].



**Fig.6.7.** XRD pattern of the  $\text{SnO}_2\text{:F/ZnO}_{\text{sp}}/\text{ZnO}_{\text{cd}}/\text{CdTe}$  samples. The indexed peaks are the CdTe peaks. C and H mean cubic and hexagonal phases, respectively.

The CdTe crystallite size was estimated by using the Scherrer's formula:

$$D = \frac{K\lambda}{(FWHM - b)\cos\theta_B} \quad (6.2)$$

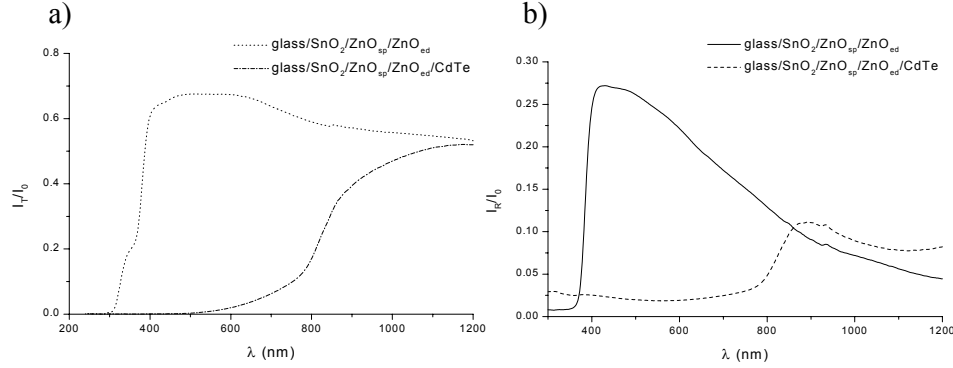
where  $D$  is the size of the crystal in the perpendicular direction to the reflecting planes,  $\lambda$  is the X-ray wavelength used ( $1.541 \text{ \AA}$  for  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  radiation),  $FWHM$  is the full width at half-maximum intensity,  $b$  is the instrumental broadening and  $\theta_B$  is the Bragg diffraction angle.  $K$  is a constant with value between 0.9 and 1 as a function of the shape of the crystallites supposed to be in the sample [112]. The instrumental broadening was estimated analysing the (111) reflection of silicon reference material and taking into account its theoretical width [163]. The possible contribution due to the lattice strain to the broadening of the diffraction peaks was not considered because the grain size deduced from SEM images (inset of Fig. 6.6a) is much smaller than 100 nm. Therefore, the most expected contribution to the broadening is the one related to the grain size.

The CdTe crystallite size was calculated by analysing (111) and  $(10\bar{1}0)$  planes for cubic and hexagonal phases, respectively. Considering an average of both

phases, a CdTe grain size of  $\sim 25$  nm was estimated.

### 6.3.1.2c. Optical properties

In this section, we show the optical transmission and reflectivity of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>cd</sub>/CdTe heterostructure. We have added, in Fig. 6.8, the measurements corresponding to the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>cd</sub> samples to clarify the role of the CdTe layer.



**Fig.6.8.** Optical properties of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>cd</sub>/CdTe heterostructure: **a)** Transmission. **b)** Reflectivity.

An optical gap close to 1.54 eV, for the CdTe layer, was estimated by using the relation for direct transition. This value is higher than the energy gap of CdTe bulk ( $E_g \sim 1.49$  eV) [160]. Nevertheless, it is in the order of values already reported for CdTe layers, deposited by VPE, with similar thickness [164]. The difference between the  $E_g$  bulk value and this one could be related to the thinness of the CdTe layer which allows a significant transmission of light and hence does not give a well defined absorption edge (Fig. 6.8a).

Two relevant parameters for the solar cells are the effective reflectance ( $R_E$ ) and effective absorption ( $A_E$ ) in the 400-800 nm (AM1.5) solar spectrum range. We have calculated  $R_E$  and  $A_E$ , for the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>cd</sub>/CdTe samples, according to the following expressions:

$$R_E = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R(\lambda)J_0(\lambda)d\lambda / \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_0(\lambda)d\lambda \quad (6.3)$$

$$A_E = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A(\lambda)J_0(\lambda)d\lambda / \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_0(\lambda)d\lambda \quad (6.4)$$

with  $J_0$  being the solar photon flux (AM1.5),  $\lambda_1 = 400$  nm and  $\lambda_2 = 800$  nm. From these calculations the values for  $R_E$  (~ 2%) and  $A_E$  (~ 95%) reveal the efficient light trapping of the CdTe layer.  $A_E$  is higher (and  $R_E$  is lower) than those obtained in the same heterostructure where CdTe was deposited by VPE (where  $R_E = 7.7\%$  and  $A_E = 88.4\%$ ) [149]. This fact shows the importance of making a complete and uniform CdTe coverage of the ZnO columns (Fig.6.6b) to improve the light trapping effect.

### 6.3.2. CdSe

The most important properties of CdSe, from the point of view of its deposition and the *eta*-solar cell application, are summarized in the next table.

Physical Property	Symbol (units)	Value
Lattice parameter (hexagonal structure) <sup>d</sup>	a, c (Å)	4.299, 7.010
Melting point	$T_f$ (°C)	1240
Heat of formation	$\Delta H$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$9 \times 10^4$
Gap (300 K)	$E_g$ (eV)	1.75
Electron effective mass	$m_n$ ( $m_0$ )	0.12
Hole effective mass	$m_p$ ( $m_0$ )	0.45-0.90
Electron mobility	$\mu_n$ (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	450-900
Hole mobility	$\mu_p$ (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	10-50

**Table 6.3.** Some physical properties of CdSe. [12,161].

These properties were reported for bulk CdSe. Nevertheless some deviations can be obtained as a function of the technique, and the conditions, used to obtain the material.

#### 6.3.2.1. Deposition process

The CdSe was electrodeposited from an aqueous alkaline selenosulphate solution (0.05 M cadmium acetate (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>CdO<sub>4</sub>), 0.1 M nitrilotriacetic acid trisodium salt (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>6</sub>Na<sub>3</sub>) and 0.005 M selenosulphate, with excess sulphite) [165-167] at room temperature. The pH was adjusted approximately at 8, adding acetic acid. A two-electrode electrochemical cell was used with the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub> sample as the cathode and a Pt wire as the counter

<sup>d</sup> A cubic phase (a = 6.077 Å) has also been reported for CdSe.

electrode. The electrodeposition of the CdSe film according to the reaction 6.5, was carried out under galvanostatic conditions with a current density between  $-1.5$  and  $-3 \text{ mA/cm}^2$ . The deposition parameters (current density and density of charge) were chosen after a photoelectrochemistry (PEC) study (not showed here) made on glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe<sub>ed</sub> samples. This study showed that the maximum photocurrent was obtained for a CdSe layer deposited under  $\sim 2.7 \text{ mA/cm}^2$  with a charge density of  $0.25 \text{ C/cm}^2$ . The galvanostatic deposition of CdSe at this current density resulted in potential sets at  $-1.5 \text{ V}$  and rising to  $-1.7 \text{ V}$  during deposition.

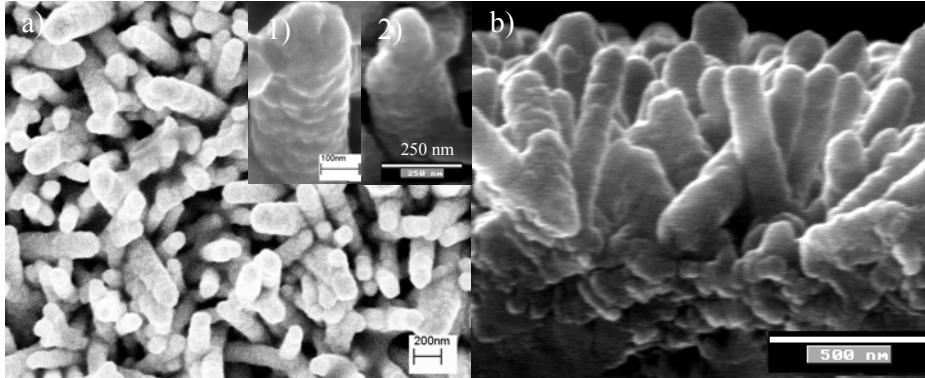


Some glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe samples were annealed in air (at  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  during 1 hour).

### 6.3.2.2. Physical properties

#### 6.3.2.2a Morphology

In this section we show the SEM images of the surface and the cross section corresponding to the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe samples.



**Fig.6.9.** SEM figures: **a)** planar view of the CdSe layer deposited on glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>. Two high magnification pictures are shown in the inset: **1)** before and **2)** after annealing. **b)** Cross section of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe sample. Note that the density of charge used in the ZnO electrodeposition in this sample was  $15 \text{ C/cm}^2$ .

As in the previous case of CdTe coverage, the columnar morphology of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub> substrate remains after the CdSe deposition. A CdSe layer thickness in the range of 30-40 nm was estimated from a statistical evaluation of the column diameters before and after CdSe deposition. This thickness was compared with that obtained for a CdSe layer deposited, under the same conditions



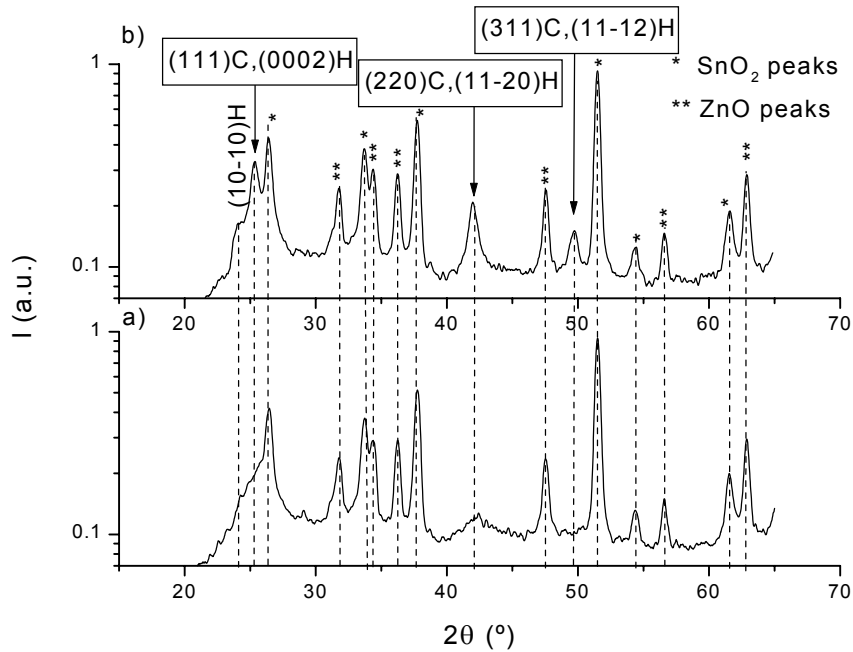
(current density and density of charge), on a flat conducting glass substrate. The CdSe thickness on flat surface is approximately 12 times the estimated CdSe thickness on glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub> samples. This approach is not totally conclusive because the potentials for the two depositions (due to the differences in conductivity of the two samples) are not exactly the same and in addition it is not totally sure whether the efficiency of deposition was the same in the two cases. Nevertheless, joined with the estimation made in section 6.2.2.1, it indicates that the order of magnitude of surface enlargement factor is  $\sim 10$ .

The CdSe layer consists of several grains (insets of Fig. 6.9a). The magnification of the SEM pictures is not enough to estimate the grain size and compare it before and after annealing process. If we compare the insets of figures 6.6a and 6.9a we could infer that the grain size of the CdSe is smaller than that of the CdTe. Nevertheless, other techniques like Transmission Electron Microscopy (TEM) or XRD would be necessary to estimate it, carefully, and make a good comparison.

During the CdSe electrodeposition the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub> samples were immersed into the solution. Then, the solution (and, therefore, the cadmium and selenium precursors) was in contact with all parts of the ZnO columns. Giving a conformal, and highly uniform, CdSe deposition along the columns (Fig. 6.9b). The alkaline character of the solution prevents corrosion of the ZnO columns contrarily to an acidic solution. This fact confirms that the electrochemical deposition is a suitable technique to achieve conformal coverage of nano-structured samples, as proposed by other authors [168].

#### **6.3.2.2b. Structural properties**

We made XRD measurements in the powder configuration on glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe<sub>ed</sub> samples before (Fig. 6.10a) and after (Fig. 6.10b) the annealing process in order to study the effects of this process on the crystalline properties of the samples.



**Fig.6.10.** XRD pattern of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe samples. **a)** before and **b)** after annealing (350° C during 1 hour). The indexed peaks are the CdSe peaks. C and H mean cubic and hexagonal phases, respectively.

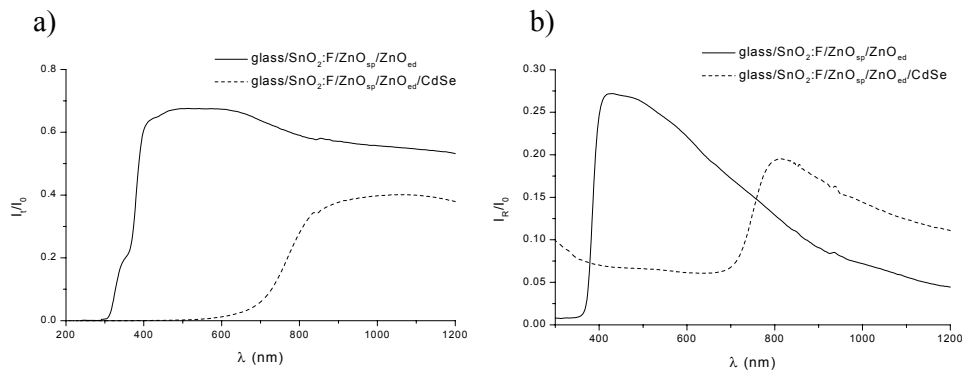
The peaks corresponding to the tetragonal phase of SnO<sub>2</sub> and the hexagonal wurzite ZnO phase showed by the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub> substrates, can be seen in the XRD patterns (Fig.6.10). The polycrystalline character of the CdSe layer, inferred from the SEM images (insets of Fig. 6.9a), is confirmed in the XRD pattern. The CdSe layer is constituted of a mixture of cubic and hexagonal phases (JCPDS files 19-0191 and 08-0459, respectively). The large width of the CdSe peaks, from as deposited samples, can be observed in Fig. 6.10a. The width of the peaks corresponding to the cubic phase decreases, noticeably, after annealing process. Furthermore, the intensity of the peaks increases by a factor 1.5. However, the (10 $\bar{1}$ 0) CdSe peak width does not change. Then, we can conclude that the annealing process does not affect the CdSe crystallites with the hexagonal structure, but improves the crystallinity of the cubic phase. The CdSe grain size was estimated by using the Scherrer's formula (eq. 6.2) for the (111) and (10 $\bar{1}$ 0) planes for the cubic and hexagonal phases, respectively. For as-deposited CdSe layer, a

crystallite size of  $\sim 5$  and  $\sim 10$  nm was estimated for the cubic and hexagonal phases, respectively. The size of cubic crystals increases up to  $\sim 15$  nm after annealing process, whereas the size of the hexagonal crystals does not change. The CdSe layer shows a mean grain size of  $\sim 10$ -15 nm after annealing. Similar crystallite sizes have been reported in CdSe layers chemically deposited on amorphous glass substrates and annealed in air at 300 °C during 4 hours [169].

As a partial conclusion, we observed that the air annealing produces a recrystallisation process, involving the CdSe cubic crystals, leading to an average grain size of  $\sim 10$ -15 nm. From the *eta*-solar application, in spite of the thinness of the CdSe layer, an increase of the grain size is always desirable in order to reduce the deleterious effects of grain boundary trap states. Therefore, the noticeable increase of the mean grain size during the annealing process might improve the efficiency of the *eta*-solar cells with CdSe as absorber.

### 6.3.2.2c Optical properties

In this section, we show the optical transmission and reflectivity of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>cd</sub>/CdSe samples. As in the case of CdTe, we made a comparison with the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>cd</sub> samples to clarify the role of the CdSe layer in the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>cd</sub>/CdSe heterostructure (Fig. 6.11).



**Fig.6.11.** Optical properties of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>cd</sub>/CdSe heterostructure: **a)** Transmission. **b)** Reflectivity.

An optical gap close to 1.68 eV, for the CdSe layer, was estimated by using the relation for direct transition. This value is within the reported range for the  $E_g$  of CdSe [170]. The origin of the significant optical absorption at wavelengths higher

than the CdSe bandgap in the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe samples is uncertain. Nevertheless, this absorption decreases after annealing process. Thus, it could be related to the small grain size of the CdSe layer.

If we analyse the most important range for the solar cell devices (400-800 nm), some differences between glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe and glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe<sub>MOCVD</sub> samples are detected. We calculated the  $R_E$  and  $A_E$  in the 400-800 nm region of the solar spectrum (AM1.5), for the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe samples, according to equations 6.3 and 6.4. The obtained values are ~ 8% and ~ 89% for  $R_E$  and  $A_E$ , respectively. Therefore, the light trapping is smaller than in glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe<sub>MOCVD</sub> samples ( $R_E$  ~2%,  $A_E$  ~95%). This fact is due to the differences in the bandgap values. The bandgap of the CdSe layer (~738 nm) is within the analysed range (400-800 nm), whereas the bandgap of the CdTe layer (~805 nm) is higher than the upper extreme of this range. This difference implies that the transmission (and the reflectivity) of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe<sub>ed</sub> samples at 800 nm is approximately 0.28 (and 0.19) in front of 0.20 (and 0.07) exhibited by the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe samples. Nevertheless, an efficient light trapping is achieved in both heterostructures. In fact, in both cases, the  $A_E$  obtained with several tens of nanometers of absorber material thickness is similar to that obtained in crystalline Si with a thickness of ~100  $\mu\text{m}$  [171].

Therefore, as a partial conclusion, we can say that the light trapping achieved in glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe<sub>MOCVD</sub> and glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe samples make CdTe and CdSe good candidates for the *eta*-solar cells.

#### **6.4. p-type material: CuSCN**

The material most frequently used as p- type (and void filling) in the inorganic *eta*-solar cells is CuSCN [148,153,154]. This material has also been used in similar solar cells with dye as absorber [172,173]. The CuSCN layer was deposited, mainly, by two techniques: electrochemical deposition [154,155] and chemical solution deposition [172,173]. The dye-sensitised solar cells with CuSCN layer deposited by this last technique show higher short-circuit photocurrent, open-circuit

voltage and energy conversion efficiency than the cells made with CuSCN deposited by other techniques [173].

In spite of its frequent use as p-type material in dye sensitised and *eta*-solar cells, the CuSCN has been less studied than the II-VI semiconductors used in this work. In the following, we summarise its few reported properties related to the deposition process and with the *eta*-solar cell application.

Physical Property	Symbol (units)	Value
Lattice parameter (hexagonal structure) <sup>c</sup>	a, c (Å)	3.857, 16.449
Melting point	T <sub>f</sub> (°C)	1084
Gap (300 K)	E <sub>g</sub> (eV)	3.4-3.6

**Table 6.4.** Some physical properties of CuSCN. [172,173].

#### 6.4.1. Deposition process

The CuSCN layer was deposited from a saturated solution of CuSCN in propylsulfide (15mg/ml) [173] on pre-heated ~80°C glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe and glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe samples. The sample was placed on a hotplate. Following the reported method by O'Regan *et al.* [172], the solution flowed slowly from a pipette. The pipette was moved in a rectangular pattern over the sample to give a uniform layer. The amount of solution used in the CuSCN deposition process was in the range of 0.08 - 0.12 ml and the covered area was between 1 and 1.5 cm<sup>2</sup>. This set-up was used to deposit CuSCN on glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe samples.

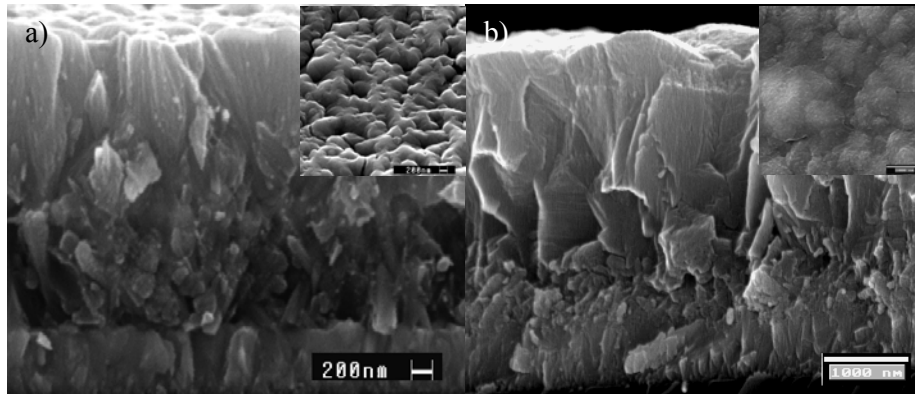
Nevertheless, we deposited the CuSCN on glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe samples in O'Regan's laboratory (Energy Research Center of the Netherlands, Petten, Netherlands). Some differences exist between this deposition set-up and our one. The two set-ups are home-made and the mechanism basis are the same. Nevertheless, in the O'Regan's set-up the accuracy on the pipette displacement and the solution flow rate is higher than in our set-up.

<sup>c</sup> An orthorhombic phase has also been reported for CuSCN.

## 6.4.2. Physical properties

### 6.4.2.1. Morphology

In this section we show SEM figures of the cross section and the planar view of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe/CuSCN and glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe/CuSCN samples (Fig. 6.12).



**Fig.6.12.** SEM figures: **a)** cross section of a glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe/CuSCN sample. **b)** Cross section of a glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe/CuSCN sample. Planar view of the CuSCN layer of each sample is shown in the insets. The amount of solution used in the CuSCN deposition was 0.08 and 0.12 ml/cm<sup>2</sup> for the first and second samples, respectively. Note that the density of charge used in the ZnO electrodeposition in the second sample was 15 C/cm<sup>2</sup>.

The nano-structured morphology of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe and glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe samples was filled by CuSCN after the deposition. Compact cross sections can be observed in both samples. The chemical solution technique favours the penetration of the solution inside the nano-structure presented by the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe and glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe samples before propylsulphide evaporation. Thus, it is possible to obtain compact and dense samples with some nano-structured interfaces inside them.

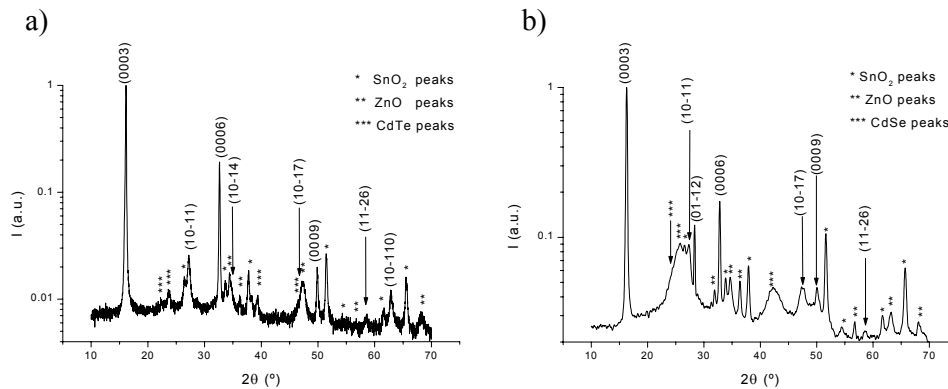
From Fig. 6.12, we can conclude that amounts of solution in the order of 0.1ml/cm<sup>2</sup> are sufficient to fill the columnar structure and to form an excess layer with thickness close to 2 μm. The surface of CuSCN layer does not show extremely high roughness (insets of Figs. 6.12a and 6.12b). An approximately flat surface is desired to favour the deposition of an efficient metallic contact on it. Some small differences are observed between the morphology of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe/CuSCN and glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe/

CuSCN samples. We think that they are more related to the differences in the deposition set-up than to the differences between the CdTe and CdSe layers. We deposited CuSCN, using our set-up, on glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe samples and its morphology is identical to the one shown in the inset of Fig. 6.12b. Nevertheless, in both cases, the roughness is not too high to deposit efficiently a metallic contact on it.

Therefore, combining different deposition techniques, ZnO/CdTe/CuSCN and ZnO/CdSe/CuSCN samples with a thickness of several micrometers (2.5 – 3.5 μm) can be obtained, whose interfaces have attractive dimensions to be used as *eta*-solar cells.

#### 6.4.2.2. Structural properties

We made XRD measurements in powder configuration on glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe/CuSCN and glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe/ CuSCN samples.



**Fig.6.13.** XRD patterns of: **a)** glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe/CuSCN and **b)** glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe/CuSCN samples. The indexed peaks correspond to the hexagonal phase of β-CuSCN. The sample wich contains a CdSe layer was annealed in air, at 350 °C during 1 hour, before CuSCN deposition.

The X-ray diffraction spectra of the samples show that the CuSCN layer crystallises with the hexagonal β-CuSCN phase (JCPDS file 75-2315). The intensity of the (0003) and (0006) peaks (note the logarithmic scale) indicates a preferential orientation, along the [0001] direction, of the CuSCN layer in both samples. In glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe/CuSCN samples the CuSCN layer is more oriented, along this direction, than in glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe/CuSCN samples. This fact shows the influence of the absorber layer, in spite of its

thinness, on the growth mechanism of CuSCN layer. The difference between the CdTe and CdSe lattice parameters, and the orientation degree of the absorber layers, could be the origin of the observed differences in the orientation degree of the CuSCN layers. We have also observed that the orientation degree of the CuSCN layer of glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe/CuSCN samples not annealed before CuSCN deposition is higher than in the annealed samples. The increase of the cubic crystallite size, after annealing process (Fig. 6.10), promotes a decreasing of the orientation degree of the CuSCN layers along the [0001] direction. As it is expected, the hexagonal CdSe phase favors the CuSCN growth along the [0001] direction more efficiently than the cubic one.

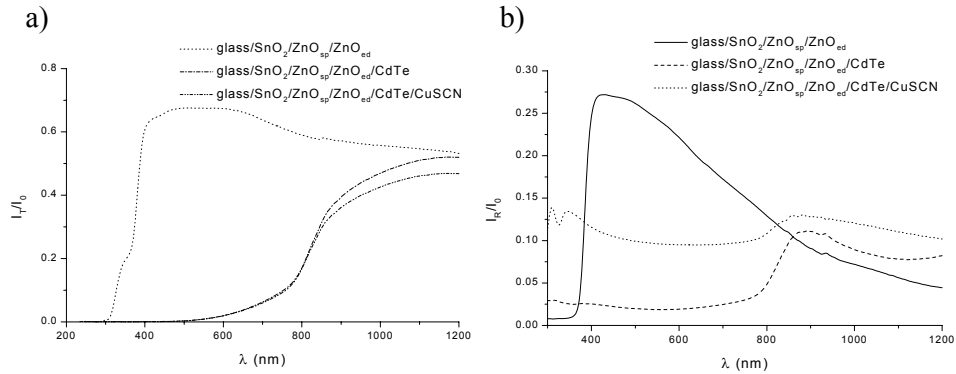
Then, we can conclude that the absorber layer (CdTe or CdSe) acts as a buffer layer on the CuSCN layer deposition.

#### **6.4.2.3. Optical properties**

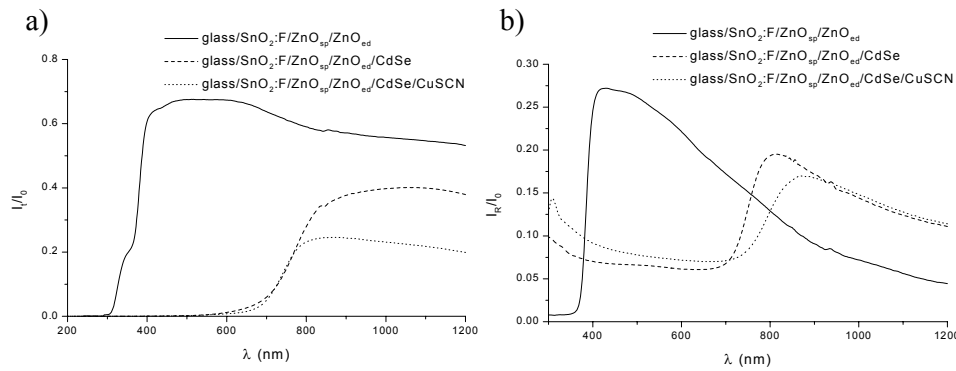
In this section, we will show the optical transmission and reflectivity of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe/CuSCN and glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe/CuSCN samples (Fig. 6.14 and Fig. 6.15).

The bandgap of CuSCN can not be estimated from the transmission or reflectivity of these samples. Nevertheless, from the point of view of the *eta*-solar cell mechanism, the relevant point is the optical transmission and reflectivity for the complete heterostructure. Not relevant changes are detected, after the CuSCN deposition, in the most important wavelength range (400-800 nm). Nevertheless, in glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe/CuSCN samples a noticeable absorption is observed at wavelengths higher than the CdSe bandgap (Fig 6.14). This fact is not observed in glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe/CuSCN, and it is related to the presence of the CdSe layer. The presence of some defects in the ZnO/CdSe and CdSe/CuSCN interfaces, related with the small size grain of the CdSe layer, could be the origin of this absorption increase. In fact, at these wavelengths, the optical absorption decreases in annealed samples.





**Fig.6.14.** Optical properties of glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe/CuSCN samples: **a)** Transmission. **b)** Reflectivity.



**Fig.6.15.** Optical properties of glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe/CuSCN samples: **a)** Transmission. **b)** Reflectivity.

After CuSCN deposition in the most important energy range for the *eta*-solar cell application, the reflectivity in samples with CdTe is slightly higher than in samples with CdSe before CuSCN deposition. This fact could be due to the smaller roughness (see insets of Fig. 6.12) presented by the CuSCN layer deposited, in O'Regan's laboratory, on CdTe.

As a summary of the optical measurements made on different layers of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe/CuSCN and glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdSe/CuSCN heterostructures; focusing on *eta*-solar cell devices, the calculated  $A_E$  and  $R_E$  in the 400-800 nm range of the solar spectrum (AM1.5) are reported Table 6.5.

Sample	R <sub>E</sub> (%)	A <sub>E</sub> (%)
Glass/SnO <sub>2</sub> :F/ZnO <sub>sp</sub> /ZnO <sub>ed</sub>	23	12
Glass/SnO <sub>2</sub> :F/ZnO <sub>sp</sub> /ZnO <sub>ed</sub> /CdTe	2	95
Glass/SnO <sub>2</sub> :F/ZnO <sub>sp</sub> /ZnO <sub>ed</sub> /CdSe	8	89
Glass/SnO <sub>2</sub> :F/ZnO <sub>sp</sub> /ZnO <sub>ed</sub> /CdTe/CuSCN	10	87
Glass/SnO <sub>2</sub> :F/ZnO <sub>sp</sub> /ZnO <sub>ed</sub> /CdSe/CuSCN	8	89

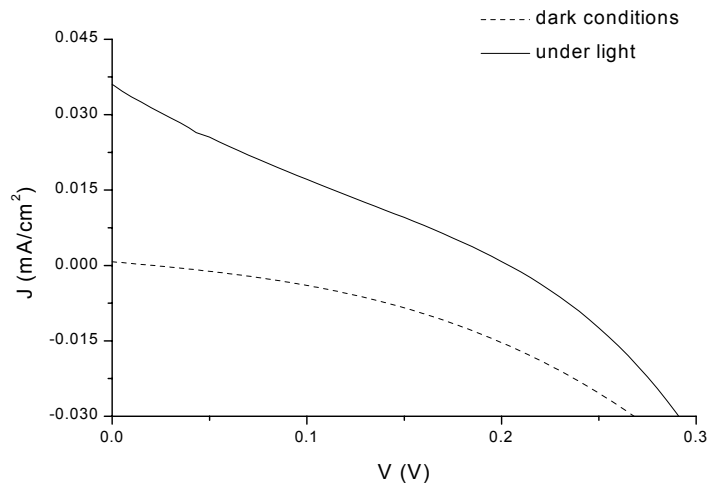
**Table 6.5.** Calculated A<sub>E</sub> and R<sub>E</sub> in the 400-800 nm range of the solar spectrum (AM1.5).

The R<sub>E</sub> and A<sub>E</sub> values for two p-i-n heterostructures show highly efficient light trapping and, therefore, confirm the validity of their choice for application in solar cell devices.

## 6.5. Characterisation of the *eta*-solar cells

### 6.5.1. ZnO/CdTe/CuSCN solar cells

We made a preliminary current-voltage (*i*-V) study of the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe/CuSCN samples using a graphite contact on the CuSCN surface. The photocurrent was measured using illumination (~1 sun) from a Steuernagel solar simulator in the O'Regan's laboratory [172].



**Fig.6.16.** *i*-V curve of a glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe/CuSCN/graphite sample. The sample was illuminated under ~1 sun.

An ohmic contact was detected in the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe/CuSCN/graphite heterostructure, while, the glass/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>sp</sub>/ZnO<sub>ed</sub>/CdTe/CuSCN/graphite samples show a noticeable rectification behaviour in dark conditions (Fig. 6.16). This fact confirms the relevant role of the ZnO<sub>sp</sub> layer as a blocking charge carrier layer. It avoids the contact between SnO<sub>2</sub>:F and CuSCN layers, and therefore, short-circuiting in the samples. A promising open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) close to 200 mV was observed under illumination. Nevertheless, the short-circuit current ( $J_{sc}$ )  $\sim$  0.03 mA/cm<sup>2</sup> and the fill factor (FF)  $\sim$  0.28 are very low. Although, the shape of the *i*-V curve under illumination is better than the reported ones in similar glass/SnO<sub>2</sub>:F/TiO<sub>2</sub>/CdTe/Au heterostructures [152]. The authors attributed the low FF value to the conduction band offset ( $\sim$ 0.6 eV) at the TiO<sub>2</sub>/CdTe interface. In our cells, the theoretical CB offset at the ZnO/CdTe interface is less than 0.1 eV (table 6.1). Thus, we would expect not relevant problems for the electron injection into the ZnO from the CdTe. The low FF values obtained in different heterostructures, with CdTe as absorber material, point to the presence of some problems related to the electronic transport in CdTe layer.

### 6.5.2. ZnO/CdSe/CuSCN solar cells

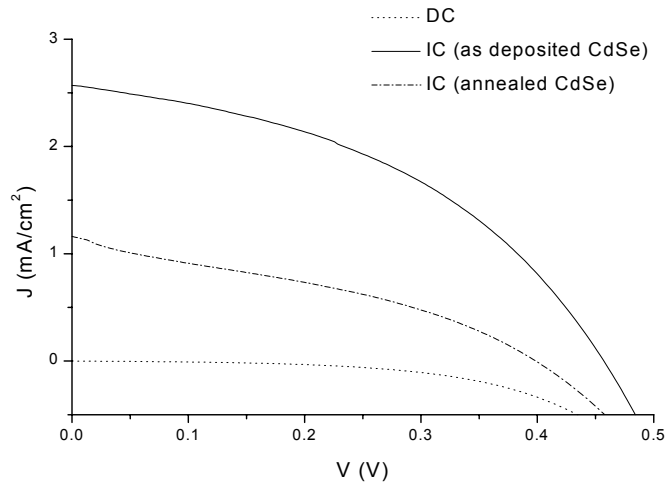
A more detailed study was made on the *eta*-solar cells with CdSe as absorber material. In this case, a gold electrical contact was vacuum evaporated on the CuSCN layer to measure the *i*-V curves of the solar cells.

Photoconversion of these solar cells was measured by *i*-V curves in the dark and under illumination, with electrical contacts on the SnO<sub>2</sub>:F layer and the evaporated gold layer. Samples were illuminated using a halogen lamp directed through a fiber optic bundle. The fiber optic was used to minimise heating of the substrate by the light source. 360 W/m<sup>2</sup> was the maximum illumination possible with this source. The power output of the light source was measured before and after the *i*-V cell measurement using an Eplab Spectral Pyranometer from Eppley Laboratory.

Current-voltage measurements were made on the *eta*-solar cell layers as they were built up. The SnO<sub>2</sub>:F/ZnO junction is an ohmic contact, and subsequent junctions (ZnO/CdSe, ZnO/CuSCN and CdSe/CuSCN) are rectifying. *I*-V curves in the dark and under illumination were measured for several ZnO/CdSe/CuSCN cells.

The results are summarised in Fig. 6.17.

**Fig.6.17.** *i*-*V* curves of aZnO/CdSe/CuSCN *eta*-solar cell. DC and IC corresponds to dark and illuminated conditions, respectively. The cell was illuminated under 340W/m<sup>2</sup>.



The characteristic parameters of the solar cells can be estimated from the Fig. 6.17. They are summarised in the next table.

	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	Efficiency (%)
As deposited CdSe	400	1.2	0.34	0.5
Annealed CdSe	460	2.6	0.42	1.5

**Table 6.6.** Characteristic parameters of different ZnO/CdSe/CuSCN *eta*-solar cells.

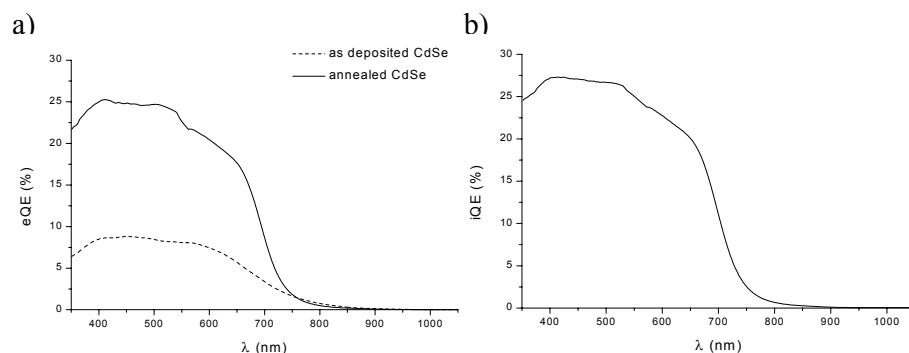
Under a 340 W/m<sup>2</sup> illumination (~ 1/3 sun), the ZnO/CdSe/CuSCN cells with “as deposited” CdSe layer exhibit a J<sub>sc</sub> of 1.2 mA/cm<sup>2</sup>. It increased up to 2.6 mA/cm<sup>2</sup> in cells with annealed CdSe layer. Meanwhile, the improvement in V<sub>oc</sub> and FF values was less significant. Conversion efficiencies of 0.5 and 1.5% were calculated for cells with “as deposited” and annealed CdSe layer, respectively. These values are the highest reported for this kind of solar cells, until now. The conversion efficiency of cells with annealed CdSe layer is similar to that attained by similar solid-state solar cells with a dye as absorber material (ZnO/dye/CuSCN) [155]. Nevertheless, the use of CdSe as absorber material, instead of the dye, should give more stability over time and allow wider temperature range to work.

A noticeable increase of the  $J_{sc}$  was observed one week after cells fabrication. It increases by a factor 1.2 - 1.5. Meanwhile, not relevant differences of  $V_{oc}$  and FF were observed. Thus, the conversion efficiency increases up to 2.3% for the best cell. However,  $J_{sc}$  decreased to the initial value two months after cells fabrication. The cells were stored inside of a transparent plastic box and under ambient light during this period. Similar phenomenon was observed in dye-sensitised solar cells but more quickly during the first week after fabrication [174].

On the other hand, cells stored in low vacuum ( $10^{-4}$  atm) during 24 hours before gold contact deposition showed an improvement in FF (up to values of 0.50). This fact is frequently correlated with a small decrease in the  $J_{sc}$ . Similar behaviour was observed in n-type/dye/CuSCN cells by O'Regan and co-workers [172]. They attributed this fact to the evaporation of residual propylsulfide during the vacuum storage.

We measured the spectral photoresponse of the cells. It is very useful when the  $i$ - $V$  curves are measured without sun simulator illumination due to the differences between the lamp spectrum and the solar one. The spectral photoresponse was measured in the wavelength range of 400 and 1100 nm. The illumination consisted of a 75 W Tungsten-Iodine lamp and a Jobin Yvon H20 monochromator under remote control. The excitation light was chopped for synchronous detection and the light flux was measured using a calibrated photodiode.

The external quantum efficiency (eQE), ratio of the number of charge carriers collected to the number of incident photons, of two cells are shown in Fig. 6.18.



**Fig.6.18. a)** External quantum efficiency of two ZnO/CdSe/CuSCN *eta*-solar cells. **b)** Internal quantum efficiency of a ZnO/CdSe/CuSCN cell with annealed CdSe.

The wavelength range, where the cells show the maximum eQE, is in good correlation with the energy range of the solar spectrum where the flux is maximum. This confirms that the choice of CdSe as an absorber is judicious. We can observe a significant improvement of the eQE of the cells with annealed CdSe. This indicates that the recombination effects are larger in cells with as deposited CdSe. The importance of a large CdSe grain size in ZnO/CdSe/CuSCN *eta*-solar cells is then pointed out.

The internal quantum efficiency (iQE) was calculated, taking into account the total reflectance of the complete cell with annealed CdSe (Fig. 6.18b). The iQE refers to the efficiency with which light not transmitted through or reflected away from the cell can generate charge carriers. The obtained iQE, with a maximum around 28% and approximately square shape, is the best reported for inorganic *eta*-solar cells. Nevertheless it is very low in comparison with the current values shown by Si solar cells.

In addition, complementary measurements were done under a Steuernagel solar simulator (AM 1.5) [172] at Energy Center of the Netherlands. These measurements were made three months after cells fabrication and under different illumination powers (0.1-1 sun). The results were similar to those found two months after the processing of the cell (~1.5%). This fact confirms the previous measurements (without sun simulator) and shows the stability of the cells.

### Summary

Two different p-i-n heterostructures have been made and the physical properties of their different films have been analysed, emphasising on the properties of interest for photovoltaic devices. A conformal and uniform coverage of the ZnO columns, by the absorber, has been obtained by different techniques (MOCVD and electrodeposition), producing a very efficient light trapping effect. The values of absorption ( $A_E \sim 87-89\%$ ) and effective reflectance ( $R_E \sim 8-10\%$ ) for two complete heterostructures (ZnO/CdTe/CuSCN and ZnO/CdSe/CuSCN), in the 400-800 nm of AM1.5 solar spectrum range, are very favorable for their use in photovoltaic devices.

The preliminary *i*-V measurements on ZnO/CdTe/CuSCN samples show a noticeable rectification behaviour, under dark conditions, and a promising  $V_{oc}$ . This fact opens the possibility for future application of this heterostructure as *eta*-solar cell. Nevertheless, the  $J_{sc}$  and FF values indicate the presence of some electronic problems that need to be solved.

On the other hand, a conversion efficiency of 1.5-2.3 % was shown by the ZnO/CdSe/CuSCN samples. These values, together with the easy availability of techniques that were used to make them, demonstrate that this heterostructure could be an interesting option to develop a “cheap” technology to produce new solar cell devices.





## Capítulo 7

### Principales aportaciones y conclusiones.

Tal y como ya hemos comentado en el capítulo 2, la elevada temperatura de fusión del ZnO hace que el crecimiento de cristales masivos a partir del fundido sea difícil de abordar. Los métodos de transporte en fase gaseosa constituyen una alternativa atractiva, siendo una de las técnicas de crecimiento más utilizadas hasta el momento. El repaso de la literatura existente, mostrado en el capítulo 3, pone de manifiesto la necesidad de utilizar ciertas “especies adicionales” para conseguir velocidades de crecimiento significativas mediante estos métodos. Habitualmente se ha considerado que la “especie adicional” actúa como agente de transporte químico “clásico”. Sin embargo, esta interpretación deja diferentes puntos abiertos dignos de ser reanalizados en alguno de los casos. Por ejemplo, cuando se utiliza el grafito como “especie adicional”.

Así, el primer objetivo de este trabajo ha sido profundizar sobre los procesos involucrados en el crecimiento de ZnO mediante transporte en fase gaseosa, y más concretamente, sobre el papel de ciertas especies adicionales. El análisis termoquímico de las posibles reacciones que pueden tener lugar en el interior de la ampolla nos ha permitido plantear una hipótesis sobre el papel de ciertas especies en el proceso de crecimiento, especialmente del carbono. Esta nueva hipótesis considera que el grafito provoca un consumo parcial del oxígeno procedente de la descomposición del ZnO fuente. De esta forma se genera un exceso de zinc en el interior de la ampolla que es el que activa la descomposición del ZnO utilizado como material fuente. Por tanto, con esta nueva hipótesis en mente, la adición explícita de zinc o de cualquier especie que genere un exceso de éste en el interior de la ampolla debería provocar una activación del proceso. Así, se ha analizado el papel de dos metales claramente diferentes en su comportamiento respecto al

consumo de oxígeno como son el hierro y el cobre. Según el análisis termoquímico, el hierro debería ser una “especie adicional” eficiente debido a su gran facilidad para reaccionar con el oxígeno. Por el contrario, el cobre no provocaría un consumo de oxígeno eficiente en el interior de la ampolla.

La comprobación experimental de los efectos deducidos del análisis termoquímico para cada una de las especies analizadas confirma la validez de la hipótesis planteada. Así, podemos afirmar que la generación de un consumo parcial de oxígeno y, por tanto, de un exceso de zinc en el interior de la ampolla puede ser una estrategia adecuada para abordar el crecimiento de ZnO mediante transporte en fase gaseosa en sistemas cerrados. Por tanto, existirá un amplio conjunto de posibles “especies adicionales” entre las cuales se podrá elegir la que más convenga en función de las exigencias y características del proceso.

Además, el mayor conocimiento de los procesos involucrados en el crecimiento de ZnO nos ha permitido plantear diferentes estrategias para tener un cierto control sobre la composición del gas presente en el interior de la ampolla. Así, ha sido el caso del grafito, para el que la puesta en marcha de estas estrategias, junto con la información obtenida en el estudio sistemático del proceso en función de la diferencia de temperatura y de la presión inicial, nos ha permitido obtener cristales de ZnO con diferentes propiedades físicas, como es el color, de una forma controlada.

Por otro lado, hemos aplicado diferentes estrategias para conseguir una adecuada selección y localización de los puntos iniciales de nucleación, así como diferentes configuraciones térmicas, analizando el efecto de cada una de ellas sobre el tamaño de monocristal. Como principal aportación de este estudio, además de la mejor comprensión del hábito de crecimiento de los cristales de ZnO, nos gustaría destacar que la utilización de ampollas con “dedo frío”, técnica ya anteriormente utilizada en el crecimiento de otros materiales II-VI, nos ha permitido localizar los puntos iniciales de nucleación sin necesidad de reducir la superficie de la zona de cristalización. De esta forma, hemos actuado sobre las posibles tensiones que habitualmente genera el estrechamiento de la ampolla. El uso de ampollas con “dedo frío” ha dado lugar a la obtención de monocristales ( $\sim 0.7 \times 0.5 \times 0.6 \text{ cm}^3$ ) con una cara natural claramente definida. La fácil identificación de dicha cara y, por

tanto, de la orientación del cristal supondrá una ventaja para el posterior proceso de preparación del cristal, ya sea para el estudio de sus propiedades físicas o para su aplicación tecnológica.

Como ya comentamos en el capítulo 2, otro de los principales puntos abiertos en el estudio del ZnO es el dopado tipo p. La literatura consultada relaciona este problema con la existencia de defectos intrínsecos de carácter dador que generan mecanismos de compensación eléctrica. Sin embargo, la determinación de la naturaleza de estos defectos sigue siendo ambigua. En nuestro caso, los cristales crecidos en presencia de un considerable exceso de zinc son naranjas. Este color pone de manifiesto la existencia de una desviación de la estequiometría hacia composiciones ricas en zinc que, en principio, puede ser debida a la presencia de átomos de zinc en posición intersticial ( $Zn_i$ ), vacantes de oxígeno ( $V_O$ ) o átomos de zinc ocupando una posición correspondiente a un átomo de oxígeno ( $Zn_O$ ). Sin embargo, la mayoría de trabajos anteriores se centran en  $Zn_i$  y  $V_O$ . La aplicación de procesos térmicos posteriores al crecimiento en diferentes atmósferas (vacío, oxígeno y zinc) sobre estos cristales y el estudio de la variación de algunas de sus propiedades físicas nos ha permitido profundizar sobre la naturaleza de los defectos que otorgan un color naranja a los cristales de ZnO.

Así, la caracterización estructural de las muestras apunta a la existencia de  $Zn_i$  en nuestros cristales. Por un lado, el parámetro de red  $c$  obtenido a partir de medidas de difracción de rayos X (difractograma de polvo y mapa del espacio recíproco) es ligeramente superior al obtenido en sustratos de ZnO. Por otro lado, la espectroscopia Raman nos ha permitido observar ciertas diferencias relacionadas con la atmósfera del tratamiento térmico. El análisis de estas diferencias, además de corroborar la presencia de  $Zn_i$ , deja abierta la posibilidad de que existan también  $V_O$  en los cristales crecidos en condiciones muy ricas en zinc. Además, tanto la difracción de rayos X como la espectroscopia Raman han puesto de manifiesto la existencia de defectos de tipo lineal, cuya concentración disminuye en las muestras sometidas a tratamientos térmicos posteriores en función de la temperatura de éstos. Temperaturas  $\geq 1000$  °C hacen que la calidad estructural del material sea buena en comparación con los sustratos habitualmente comercializados.

Como complemento a la caracterización estructural, se han realizado medidas de

transmisión óptica y de propiedades eléctricas. En este caso se ha realizado un estudio tanto en función de la cantidad de zinc excedentaria en el proceso de crecimiento como en función del tratamiento térmico posterior a éste. El análisis del coeficiente de absorción óptica ha confirmado la existencia de  $V_O$  en nuestros cristales, ya que se han observado bandas de absorción debidas a transiciones entre la banda de valencia y un nivel local asociado, según la literatura existente, a este tipo de defectos. Por otro lado el estudio de las propiedades eléctricas ha aportado información cuantitativa sobre la concentración de defectos. El análisis de la concentración de portadores, teniendo en cuenta las condiciones de los tratamientos térmicos posteriores al crecimiento realizados, permite concluir que, además de las  $V_O$ , existen defectos que no necesitan oxígeno adicional para que su densidad disminuya. Si tenemos en cuenta los resultados de la caracterización estructural, estos defectos podrían ser  $Zn_i$ .

Además, tanto las medidas ópticas como las eléctricas han mostrado que la desviación de la estequiometría en el ZnO crecido en las experiencias diseñadas con el fin de que el exceso de zinc durante el proceso de crecimiento fuese pequeño es muy débil. Un dato significativo es la concentración de portadores estimada a partir de las medidas de efecto Hall,  $9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Este valor es del orden de los valores típicos de la concentración intrínseca en materiales semiconductores e indica que, mediante el diseño adecuado de la experiencia, el método de crecimiento utilizado permite obtener ZnO de una gran pureza.

Adicionalmente, hemos estudiado la aplicabilidad del ZnO en el campo de los dispositivos fotovoltaicos. Concretamente, hemos analizado la aplicación como células solares de tipo *eta* de dos heteroestructuras p-i-n basadas en una capa de ZnO. Esta capa de ZnO presenta una morfología nanocolumnar, que es muy interesante para este tipo de dispositivos. Con este objetivo hemos crecido las siguientes heteroestructuras: ZnO/CdTe/CuSCN y ZnO/CdSe/CuSCN, combinando diferentes técnicas (electrodeposición, MOCVD, una técnica en disolución) y hemos estudiado las propiedades físicas de cada una de las capas, enfatizando en aquellas más relacionadas con los dispositivos solares. Tanto mediante la deposición de CdTe por MOCVD como la de CdSe por electrodeposición hemos conseguido recubrir uniformemente las columnas de ZnO, manteniendo la

estructura nanocolumnar inicial. De esta forma, capas delgadas (30-65 nm) de material absorbente han provocado una absorción efectiva  $> 85\%$  en el rango comprendido entre 400 y 800 nm del espectro solar (AM1.5) para las dos heteroestructuras (ZnO/CdTe/CuSCN y ZnO/CdSe/CuSCN). Este hecho las convierte en especialmente atractivas para la aplicación como células solares. Sin embargo, las curvas  $i$ -V para la heteroestructura ZnO/CdTe/CuSCN reflejan la existencia de ciertos problemas en la transferencia electrónica. Si bien presentan un comportamiento típico de una unión p-n en condiciones oscuras, bajo iluminación los valores para  $J_{sc}$  y FF son muy bajos. Contrariamente, en el caso en que el CdSe actúa como material absorbente los resultados son muy esperanzadores. La forma de la curva  $i$ -V bajo iluminación es buena (FF en el rango de 0.4-0.5), llegando a obtener eficiencias de 1.5%.

Los resultados obtenidos para la heteroestructura ZnO/CdSe/CuSCN, junto a la fácil accesibilidad de las técnicas de deposición utilizadas, convierten a esta heteroestructura en una opción interesante para el desarrollo de una nueva y barata tecnología en la producción de células solares.

**English version.**

As already said in chapter 2, the high melting point of ZnO (~2000°C) makes difficult the growth of bulk crystals from the liquid phase. Crystal growth from the vapour phase appears as an attractive alternative, being one of the most used techniques until present. The literature review, shown in chapter 3, point out the need to use “additional species” for attaining significant growth rates by vapour transport methods. Usually, the additional species have been assumed to act as chemical transport agents. Nevertheless, if we assume this interpretation, several points remain to be solved and they should be reanalysed in some cases, as for example, when graphite is used as “additional species”.

Thus, the first aim of this work has been to gain a further insight into the processes involved in the growth of ZnO by vapour transport methods, and more concretely, into the role of some particular “additional species”. The thermochemical analysis of possible reactions that can take place inside the growth ampoule has allowed us to present a hypothesis of the role of some species during the growth process. This new hypothesis considers that some particular species, as for example graphite, promote a partial consumption of the oxygen provided by the decomposition of ZnO source. Then, a Zn excess is generated inside the ampoule that activates the source material decomposition. Therefore, with this new hypothesis in mind, the intentional addition of zinc or any species that generate an excess of this one inside the ampoule should produce an activation of the process. In this sense, the role of two different metals such as iron (Fe) and copper (Cu) has been analysed. As regards the oxygen consumption, the behaviour of these metals are clearly different. According to the thermochemical analysis, Fe should be an efficient “additional species” due to its high tendency to react with the oxygen. Contrarily, Cu should not promote any efficient consumption of oxygen inside the ampoule.

The effects deduced from the thermochemical analysis have been experimentally observed for all the above cited species. This experimental corroboration confirms the hypothesis presented. Thus, we can affirm that a partial consumption of oxygen and, therefore, an excess of zinc inside the

ampoule can be a good way to grow ZnO by vapour transport methods in closed systems. Therefore, there exists a wide number of possible “additional species”, whose choice will depend on the particular requirements and characteristics of the process.

Besides, the further knowledge of the processes involved in the growth of ZnO has allowed us to present different ways to act on the gas composition inside the ampoule. Thus, in the graphite case, achievement of this gas composition control, together with the information obtained from the systematic study of the process as a function of the thermal difference and the initial pressure, has allowed us to grow ZnO crystals with different physical properties such as colour.

On the other hand, we have applied different geometrical configurations to select and localise the nucleation onset, as well as different thermal configurations, analysing the effect on the size of single crystal. As a main contribution of this study, besides the best understanding of the growth habit of ZnO crystals, we would like to emphasise on the use of ampoules with “cold finger”. This technique, previously applied to the growth of other II-VI materials, has allowed us to localise the nucleation onset without reducing the area of the crystallisation zone. Therefore, we have reduced the possible strains usually generated by the narrowing of the growth ampoule. ZnO single crystals ( $0.7 \times 0.5 \times 0.6 \text{ cm}^3$ ) with a well-defined natural face have been obtained using the “cold finger” technique. The easy identification of this natural face and, therefore, of the crystal orientation will be an advantage for the subsequent preparation process of the crystal irrespective of its posterior use, whether this is measurement of its physical properties or technological application.

As already discussed in chapter 2, another of the main points to solve in the ZnO study is the p type doping. The literature associates this problem to the existence of intrinsic donor defects which result in electrical compensation mechanisms. Nevertheless, the nature of these defects remains ambiguous. In our case, the crystals grown under a considerable zinc excess are orange. This colour shows the existence of a stoichiometry deviation to zinc rich compositions. This deviation can be due, in principle, to the presence of zinc

atoms in interstitial site ( $Zn_i$ ), oxygen vacancies ( $V_O$ ) or zinc atoms occupying a oxygen site ( $Zn_O$ ). Nevertheless, most of the previous works focus the analysis on  $Zn_i$  and  $V_O$ . A number of post-growth annealing processes under different atmospheres (vacuum, oxygen and zinc) have been made on these crystals. The study of the variation of some physical properties, after the annealing processes, has allowed us attain a better understanding on the defects that promote an orange color of the ZnO crystals.

Thus, the structural characterisation of the samples points to the presence of  $Zn_i$  in our crystals. The  $c$  lattice parameter obtained from x-ray measurements ( $\omega$ - $2\theta$  scans and reciprocal space map) is slightly higher than the corresponding to commercial ZnO substrates. On the other hand, the Raman spectroscopy has allowed us to observe some differences related to the atmosphere of the annealing process. The analysis of these differences not only corroborates the presence of  $Zn_i$ , but also suggests to the possibility of having  $V_O$  in crystals grown under very zinc-rich conditions. Besides, both x-ray diffraction and Raman spectroscopy have pointed out the presence of line defects. The density of them decreases in annealed samples as a function of the annealing temperature. Temperatures close to 1000 °C are enough to attain a good structural quality, in comparison to the current commercial ZnO substrates.

As a complement to the structural characterisation, optical and electrical measurements have been carried out. In these cases, in addition to the analysis as a function of post-growth annealing, a study as a function of Zn excess in the growth process has also been made. The analysis of the optical absorption coefficient has confirmed the existence of  $V_O$  in our crystals. Absorption bands due to a transition between the valence band to a local level associated to this defect have been observed. On the other hand, the electrical properties have given a quantitative information about the defects density. The analysis of carrier density, taking into account the post-growth annealing conditions, allows to conclude that, in addition to  $V_O$ , there are other defects. Additional  $O_2$  is not necessary to reduce their density. Taking into account the previous structural characterisation, this defect could be  $Zn_i$ .

Furthermore, the optical and electrical properties have shown that the



stoichiometry deviation of the ZnO grown in experiences, which were designed in order to get a small Zn excess during the growth process, is very low. A significant data is the carrier density, obtained from Hall effect measurements,  $9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . This value is in the order of current values of intrinsic carrier density in semiconductor materials. It demonstrates that, if a correct design of the experiences is made, the growth method here used allows to obtain high purity ZnO crystals.

In addition, we have studied the application of ZnO in the photovoltaic field. Concretely, we have analyzed the application of two p-i-n heterostructures, based on a layer of ZnO, as *eta*-solar cells. The ZnO layer presents a nanocolumnar morphology, which is very interesting for these devices. Then, we have made two different heterostructures: ZnO/CdTe/CuSCN and ZnO/CdSe/CuSCN, using different deposition techniques (electrodeposition, MOCVD and a solution technique). Besides, we have studied the physical properties of each layer, highlighting in those that are closely related to the solar devices performance. A conformal and uniform coverage of the ZnO columns, by the absorber, has been obtained by different techniques (CdTe by MOCVD and CdSe by electrodeposition), producing a very efficient light trapping effect. In this way, thin layers (30-65 nm) of absorber material produce an effective optical absorption  $> 85\%$  in the 400-800 nm of AM1.5 solar spectrum range for both complete heterostructures (ZnO/CdTe/CuSCN and ZnO/CdSe/CuSCN). This fact makes them a especially attractive option to act as solar cells. Nevertheless, the curves *i*-V for the ZnO/CdTe/CuSCN heterostructure point out the existence of electronic transfer problems. They have the behaviour of a p-n junction under dark conditions, but under illumination the  $J_{sc}$  and FF values are very low. Contrarily, on samples in which CdSe acts as absorber material the results are very encouraging. The *i*-V curve under illumination has a good shape (FF in the range of 0.4-0.5), obtaining efficiencies of 1.5%. The obtained results for ZnO/CdSe/CuSCN cells, together with the easily accessible techniques used to make them, demonstrate that this hetrostructure could be an interesting option to develop a “cheap” technology to produce new solar cell devices.



## Bibliografía

- [1] R.S. Feigelson, J. Crystal Growth 264 (2004) xi.
- [2] H.E. Buckley, “*Crystal Growth*”, Wiley, New York, (1951).
- [3] J.J. Gilman, “*The Art and Science of Growing Crystals*”, Wiley, New York, (1963).
- [4] G.K. Teal, J.B. Little, Phys. Rev. 78 (1950) 647.
- [5] J.C. Brice, “*Crystal Growth Processes*”, Wiley, New York, (1986).
- [6] H.J. Scheel, J. Crystal Growth 211 (2000) 1.
- [7] H. Morkoç, Abstract of the 25<sup>th</sup> General Assembly of URSI, Lille, (1996), D4.5.
- [8] I. Akasaki, J. Crystal Growth 237-239 (2002) 905.
- [9] K. Ernst, M.C. Lux-Steiner, R. Könenkamp, 16<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow (2000).
- [10] B. O’Regan, M. Grätzel, Nature 353 (1991).
- [11] A. Filipetti, V. Fiorentini, G. Capellini, A. Bosin, Phys. Rev. B 59 (1999) 8026.
- [12] O. Madelung, “*Semiconductors-Basic Data*”, Springer (1996).
- [13] “*CRC Handbook of Chemistry and Physics*” 67<sup>th</sup> edition, CRC Press, Inc. Florida, (1986).
- [14] Base de datos “*TAPP: Thermomechanical and Physical Properties*”, ESM software (1998).
- [15] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner, Materials Today (Junio 2004) 34.
- [16] R.G. Munro “*Elastic Moduli Data for Polycrystalline Ceramics*”, NISTIR (2002) 6853.
- [17] D.W. Palmer, www.semiconductors.co.uk (2004).
- [18] H.H. Chang, H.Y. Ueng, H.L. Hwang, Materials Science in Semiconductor Processing 6 (2003) 401.
- [19] G.S. Kino, R.S. Wagner, J. Appl. Phys. 44 (1973) 1480.
- [20] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen, J. Appl. Phys. 85 (1999) 2595.
- [21] M.S. Ramachalam, A. Rohatgi, W.B. Carter, J.P. Shaffer, T.K. Gupta, J. Electron. Mater. 24 (1995) 413.
- [22] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, Thin Solid Films 102 (1983) 1.
- [23] K.S. Weissenrieder, J. Muller, Thin Solid Films 300 (1997) 30.
- [24] J.B. Webb, D.F. Williams, M.Buchanan, Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 640.
- [25] H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Mori, N. Ogawa, Thin Solid Films 246 (1994) 86.
- [26] J.A. Aranovich, D. Golmayo, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, J. Appl. Phys. 51 (1980) 4260.
- [27] L. Stolt, J. Hedström, M.Ruc, J. Kessler, K.O. Velthaus, H.W. Schock, Appl. Phys. Lett. 62

(1993) 597.

[28] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, T. Goto, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 2230.

[29] Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P.Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 3270.

[30] Mesa redonda en “*First SOXESS Workshop*”, Autrans (Francia), (2003).

[31] K.Ogata, K.Maejima, Sz.Fujita, Sg.Fujita, J. Crystal Growth 248 (2003) 25.

[32] A. Zeuner, H. Alves, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, M. Heuken, J. Blasing, A. Krost, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 2078.

[33] J.W. Nielsen, E.F. Dearborn, J. Phys. Chem. 64 (1960) 1762.

[34] G.A. Wolf, H.E. Labelle, J. Am. Cer. Soc. 48 (1965) 441.

[35] K.Oka, H.Shibata, S.Kashiwaya, J. Crystal Growth 237 (2002) 509.

[36] Y.S. Park, D.C. Reynolds, J. Appl. Phys. 38 (1967) 756.

[37] J.M. Ntep, S. Said Hassani, A. Lusson, A. Tromson-Carli, D. Ballutaud, G. Didier, R. Triboulet, J. Crystal Growth 207 (1999) 30.

[38] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, N. Sakagami, J. Crystal Growth 214/215 (2000) 72.

[39] E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito, T. Fukuda, J. Crystal Growth 260 (2004) 166.

[40] M. Shiloh, J. Gutman, J. Crystal Growth 11 (1971) 105.

[41] R. Helbig, J. Crystal Growth 15 (1972) 25. (En alemán).

[42] W.Piekarczyk, S.Gazda, T.Niemyski, J. Crystal Growth 12 (1972) 272

[43] K.J. Fisher, J. Crystal Growth 34 (1976) 139.

[44] E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann, G. Stöver, Phys. Stat. Sol. (A) 66 (1981) 635.

[45] K.Matsumoto, K.Konemura, G.Shimaoka, J. Crystal Growth 71 (1985) 99.

[46] V.A. Nikitenko, J. Appl. Spectroscopy 57 (1993) 783.

[47] S. Hassani, A. Tromson-Carli, A. Lusson, G. Didier, R. Triboulet, Phys. Stat. Sol. (B) 229 (2002) 835.

[48] A. Mycielski, L. Kowalczyk, A. Szadkowski, B. Chwaslisz, A. Wyszomolek, R. Stepniewski, J.M. Baranowski, M. Potemski, A. Witowski, R. Jakiela, A. Barcz, B. Witowska, W. Kaliszek, A. Jedrzejczak, A. Suchocki, E. Lusakowska, E. Kaminska, J. Alloys and Compounds 371(2004) 150.

[49] D.C. Reynolds, C.W. Litton, D.C. Look, J.E. Hoelscher, B. Claffin, T.C. Collins, J. Nause, B. Nemeth, J. Appl. Phys. 95 (2004) 4802.

[50] X. Gu, S.Sabuktagin, A. Teke, D. Johnstone, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, J. Mat. Sci.. Materials in Electronics 15 (2004) 373.

[51] K. Minegishi, Y. Koiwai, K. Kikuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L1453.

[52] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai, Jpn. J. Apl. Phys. 38 (1999) L1205.

- [53] Y.R. Ryu, T.S. Lee, H.W. White, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 87.
- [54] T. Aoki, Y. Hatanaka, D.C. Look, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 3257.
- [55] D.C. Look, B. Clafin, Phys. Stat. Sol. (b) 241 (2004) 624, y referencias en él.
- [56] X.L. Guo, J.H. Choi, H. Tabata, T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L177.
- [57] Y.I. Alivov, E.V. Kalinina, A.E. Cherenkov, D.C. Look, B.M. Ataev, A.K. Omaev, M.V. Chuchichev, D.M. Bagnall, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 4719.
- [58] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev B 63 (2003) 75205.
- [59] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. Van de Walle, Phys. Rev. B 61 (2000) 15019.
- [60] D.F. Oba, S.R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi, I. Tanaka, J. Appl. Phys. 90 (2001) 824.
- [61] E. Kaldis, Principles of the Vapour Growth of Single Crystals, ed. por C.H.L. Goodman en "*Crystal Growth. Theory and Techniques*". Vol. 1, Plenum Press, Nueva York (1974).
- [62] P.W. Atkins, "*Physical Chemistry*", Osford University Press, Oxford, (1990).
- [63] B.V. L'vov, Termochim. Acta 333 (1999) 13.
- [64] A.W. Brinkman, J. Carles, Prog. Crystal Growth and Charact. of Materials (1998) 169.
- [65] L. J. Giling, Principles of flow behaviour: applications to CVD-reactors, ed. por E. Kaldis en "*Crystal growth of eletronic materials*", North- Holland, Amsterdam (1985).
- [66] S. Chapman, T.G. Cowling, "*Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*", Cambridge University Press (1951).
- [67] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, "*Transport Phenomena*", Willey & Sons, Nueva York (1960).
- [68] K. Matsumoto, G. Shimaoka, J. Crystal Growth 86 (1988) 410.
- [69] K. Matsumoto, T. Hayashi, M. Honjo, G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. 33-34 (1988) 342.
- [70] K. Matsumoto, K. Noda, J. Crystal Growth 102 (1990) 137.
- [71] K. Matsumoto, K. Noda, J. Crystal Growth 109 (1991) 309.
- [72] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch, Solid State Commmunications 105 (1998) 399.
- [73] D.M.Hofmann, A.Hofstaetter, F.Leiter, H.Zhou, F.Henecker, B.K.Meyer, Phys. Rev. Lett. 88 (4) (2002) 45504-1.
- [74] F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, A. Hofstaetter, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, Phys. B 308-310 (2001) 9084.
- [75] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, C.W. Litton, G. Cantwell, C. Harsh, Phys. Rev. B 60 (1999) 2340.
- [76] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, R.L. Jones, C.W. Litton, W.Harsch, G. Cantwell, J. Lumin. 82 (1999) 173.
- [77] F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, D.C. Look, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 205502.
- [78] F.D. Auret, S.A. Goodman, M.J. Legodi, W.E. Meyer, D.C. Look, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1340.

- [79] D.C. Look, *Materials Science and Engineering B80* (2001) 383.
- [80] Z.Q. Chen, S. Yamamoto, M. Maekawa, A. Kawasuso, X.L. Yuan, T. Sekiguchi, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 4807.
- [81] S. Hassani, Tesis Doctoral "*Croissance massive basse temperature appliqué à CdTe et ZnO*", Université Paris 7-Denis Diderot (2001).
- [82] F.J. Majón, K. Syassen, R. Lauck, *High Pressure Research* 22 (2002) 299.
- [83] J. Serrano, F.J. Majón, A.H. Romero, F. Widulle, R. Lauck, M. Cardona, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 055510.
- [84] A. Mycielski, A. Szadkowski, L. Kowalczyk, B. Witowska, W. Kaliszek, B. Chwalisz, A. Wyszniak, R. Stepniowski, J.M. Potenski, A.M. Witowski, R. Jakiela, A. Barcz, P. Aleshkevych, M. Jouanne, W. Szuszkiewicz, A. Schocki, E. Lusakowska, E. Kaminska, W. Dobrowolski, *Phys Stat. Sol. (c)* (2004) 884.
- [85] Base de datos "*HSC Chemistry (Chemical Reaction and Equilibrium)*" Software de Outokumpu.
- [86] D.F. Anthrop, A.W. Searcy, *J. Phys. Chem.* 8 (1964) 2335.
- [87] A.V. Makarov, S.G. Zhezneva, V.V. Kovalenko, N. Rumyantseva, *Inorganic Materials* 39 (2003) 594.
- [88] R. Tena-Zaera, M.C. Martínez-Tomás, S. Hassani, R. Triboulet, V. Muñoz-Sanjosé, *J. Crystal Growth*, en prensa
- [89] W.J. Moore, E.L. Williams, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1516.
- [90] T.C.M. Pillay, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) abstract nº 134.
- [91] E.A. Secco, *Can. J. Chem.* 38 (1960) 596.
- [92] B.V. L'vov, *Termochim. Acta* 333 (1999) 21
- [93] P. Bonasewicz, R. Littbarski, M. Grunze, *Current Topics in Materials Science. Vol. 7*, ed. por E. Kaldis, North-Holland, Amsterdam (1981).
- [94] M. Nagao, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 3822.
- [95] H.Y. Cheng, E.E. Anderson, *J. Crystal Growth* 96 (1989) 756.
- [96] C. Reig, Tesis doctoral "*Creixement cristal·lí i caracterització fonamental de semiconductors semimagnètics de gap estret*", Universitat de València (2000).
- [97] D. Decroix, V. Muñoz, A. Chevy, *Journal of Materials Science* 22 (1987) 1265.
- [98] Y.G. Sha, C.H. Su, W. Palosz, M.P. Volz, D.C. Gilles, F.R. Szfran, S.L. Lehoczky, H.C. Liu, R.F. Brebrick, *J. Crystal Growth* 146 (1995) 42.
- [99] W.W. Piper, S.J. Polich, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 1278.
- [100] H. Lee, T.S. Kim, T.S. Jeong, H.G. An, J.Y. Kim, C.J. Youn, P.Y. Yu, K.J. Hong, H.J. Lee, Y.J. Shin, *J. Crystal Growth* 191 (1998) 59.
- [101] C. Polop, Tesis de licenciatura "*Crecimiento Cristalino del Teluro de Cadmio*", Universitat de València, (1996)
- [102] J.M. Ntep, M. Barbé, G. Cohen-Solal, F. Bailly, A. Lusson, R. Triboulet, *J. Crystal Growth*

- 184-185 (1998) 1026.
- [103] J. Mimila, R. Triboulet, *Materials Letters* 24 (1995) 221.
- [104] F. Bailly, G. Cohen-Solal, J. Mimila-Arroyo, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 1604.
- [105] N.N. Greenwood, *"Ionic crystals, lattice defects and nonstoichiometry"*, Butterworth & co. London (1970).
- [106] V. Srikant, D.R. Clarke, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 5447.
- [107] F.J. Humphreys, M. Hatherly, *"Recrystallization and related annealing phenomena"*, Elsevier Science Ltd. Oxford (2002).
- [108] J. Wang, G. Du, Y. Zhang, B. Zhao, X. Yang, D. Liu, *J. Crystal Growth* 263 (2004) 269.
- [109] S.A. Aly, N.Z. El Sayed, M.A. Kaid, *Vacuum* 61 (2001) 1.
- [110] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J. A. Voigt, *Appl. Phys Lett.* 68 (1996) 403.
- [111] R.M. de la Cruz, R. Pareja, R. González, L.A. Boatner, Y. Chen, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 6581.
- [112] B.D. Cullity, S.R. Stock, *"Elements of X-ray diffraction"*, Prentice Hall, Nueva Jersey (2001).
- [113] M. Rodríguez-Gallego, *"La difracción de los rayos X"*, Alambra Universidad. Madrid (1982).
- [114] P.F. Fewster, *"X-ray scattering from semiconductors"*, Imperial College Press. Londres (2000).
- [115] A. Boultif, D. Loüer, *J. Appl. Cryst* 24 (1991) 987.
- [116] H. Wenisch, V. Kichner, S.K. Hong, Y.F. Chen, H.J. Ko, T. Yao, *J. Crystal Growth* 227-228 (2001) 944.
- [117] D. Hearley, K. Bao, M. Gorkhale, J.E. Ayers, F.C. Jain, *Acta Cryst. A* 51 (1995) 498.
- [118] K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, *J. Crystal Growth* 209 (2000) 526.
- [119] P.Y. Yu, M. Cardona, *"Fundamentals of semiconductors"* (capítulo 3), Springer-Verlag. Nueva York (1996).
- [120] C.R. Brundle, C.A. Evans Jr, S. Wilson, *"Encyclopedia of materials characterization"*, Butterworth-Heinemann. Boston (1992).
- [121] J.R. Marquina, Tesis doctoral *"Propiedades estructurales y vibracionales del  $MnGa_2Se_4$  bajo altas presiones y temperaturas"*, Universidad de los Andes (2003).
- [122] J.M. Calleja, M. Cardona, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 3752.
- [123] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto, *Phys. Rev.* 81 (1969)
- [124] J. Gonzalez, Ch. Power, I. Molina, B. Salas, M. Millot, R. Tena-Zaera, V. Muñoz-Sanjosed, pendiente de publicación.
- [125] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A. M. Saitta, J.C. Chervin, A. Polian, *Phys. Rev. B*

65 (2002) 092101.

[126] B.H. Baraimov, A. Heinrich, G. Irmer, V.V. Toporov, E. Ziegler, Phys Stat. Sol. B 119 (1983) 227.

[127] L.A. Falkosky, Phys. Rev B 64 (2001) 024301.

[128] M. Balkanski, R.F. Wallis, E. Haro, Phys. Rev. B 28 (1983) 1928.

[129] J. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjón, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, Phys. Rev. B 69 (2004) 094306.

[130] J. Kulda, A. Debernardi, M. Cardona, F. de Geuser, E.E. Haller, Phys. Rev. B 69 (2004) 045209.

[131] C.F. Klingshrin, "*Semiconductor Optics*", Springer-Verlag, Berlin (1997).

[132] J.A. Sans, Trabajo de investigación "*Preparación y estudio bajo altas presiones de películas delgadas de ZnO y Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O*", Universitat de València (2004).

[133] F. Greuter, G. Blatter, Semic. Sci. Technol. 5 (1990) 111.

[134] F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N.G. Romanov, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, Physica B 340-342 (2003) 201.

[135] N.Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N.C. Giles, L.E. Hamilton, G. Cantwell, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 622.

[136] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, J. Appl. Phys. 89 (2001) 6189.

[137] F.H. Leiter, H.R. Alves, A. Hofstaetter, D.M. Hoffman, B.K. Meyer, Phys. Stat. Sol. (b), 226 (2001) R4.

[138] D.C. Look, J. W. Hemsky, J.R. Sizelove, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 2552.

[139] E. H. Rhoderick, III-Vs Review 13 (2000) 46.

[140] S.S. Li, "*Semiconductor physical electronics*", Plenum Press. Nueva York (1993).

[141] H.H. Wieder, "*Laboratory notes on electrical and galvanomagnetic measurements*", Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam (1979).

[142] L.J. van der Pauw, Philips Res. Repts. 13 (1958) 1.

[143] [www.eeel.nist.gov](http://www.eeel.nist.gov) (2004).

[144] L.J. van der Pauw, Philips Tech. Rev. 20 (1959) 220.

[145] K. Ernst, I. Sieber, M. Neumann-Spallart, M.Ch. Lux-Steiner, R. Könenkamp, Thin Solid Films 361-362 (2000) 213.

[146] H.W. Deckman, C.R. Wronski, H. Witzke, E. Yablonovitch, Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 968.

[147] R. Könenkamp, L. Dloczik, K. Ernst, C. Olesch, Phys E 14 (2002) 219.

[148] R. Könenkamp, K. Ernst, Ch.H. Fischer, M.C. Lux-Steiner, C. Rost, Phys. Stat. Sol. A 182 (2000) 151.

[149] C. Lévy-Clément, A. Katty, S. Bastide, F. Zenia, I. Mora, V. Muñoz- Sanjosé, Phys. E 14 (2002) 229.

[150] R. Könenkamp, K. Boedecker, M.C. Lux-Steiner, M. Poschenrieder, F. Zenia, C.Lévy-



- Clément, S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2575.
- [151] K. Ernst, R. Engelhardt, K. Ellmer, C. Kelch, H.J. Muffler, M. Ch. Lux-Steiner, R. Könenkamp, *Thin Solid Films* 387 (2001) 26.
- [152] A. Belaidi, R. Bayon, L. Dloczik, K. Ernst, M.Ch. Lux-Steiner y R. Könenkamp, *Thin Solid Films* 431-432 (2003) 488.
- [153] I. Kaiser, K. Ernst, Ch.H. Fischer, R. Könenkamp, C. Rost, I. Sieber, M. Ch. Lux-Steiner, *Solar Energy Mater. & Solar Cells* 67 (2001) 89.
- [154] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda, V.P.S. Perera, G.M.L.P. Aponsu, J. Phys. D: *Appl. Phys.* 31 (1998) 2326.
- [155] B. O'Regan, D.T. Schwartz, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1263.
- [156] A.L. Dawar, A. Kumar, S. Sharma, K.N. Tripathi, P.C. Mathur, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 639.
- [157] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, H.A. Ramazaniyan, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 1049.
- [158] V. Srikant, D.R. Clarke, *J. Appl. Phys.* 81 (1997)
- [159] R.K. Swank, *Phys. Rev.* 153 (1967) 844.
- [160] P. Rudolph, *Prog. Crystal Growth and Charact. of Materials* 29 (1994) 275.
- [161] I. Mora-Seró, R. Tena-Zaera, J. González, V. Muñoz-Sanjosé, *J. Crystal Growth* 262 (2004) 19.
- [162] R.L.Moon, *J. Crystal Growth* 170 (1997) 1.
- [163] E. Rossmanith, M. Werner, G. Kumpat, G. Ulrich, K. Eichhorn, *J. Appl. Cryst* 26 (1993) 756.
- [164] C. Lévy-Clément, A. Katty, S. Bastide, F. Zenia, I. Mora, V. Muñoz-Sanjosé, *Proc. 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich* (2001) 107.
- [165] S. Kutzmutz, G. Lang, K. Heusler, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 955.
- [166] M. Skyllas-Kazacos, B. Miller, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 869.
- [167] M. Cocivera, A. Darkowski, B. Love, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 2514.
- [168] C. Rost, I. Sieber, S. Siebentritt, M.C. Lux-Steiner, R. Könenkamp, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 692.
- [169] R.B. Kale, C.D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.* 223 (2004) 343.
- [170] C. Baban, G.I. Rusu, *Appl. Surf. Sci.* 211 (2003) 6.
- [171] A. Goetzberger, J. Luther, G. Willeke, *Solar Energy Mater. & Solar Cells* 74 (2002) 1.
- [172] B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, J. Wienke, *Chem. Mater.* 14 (2003) 5023.
- [173] G.R.R.A. Kumara, A. Konno, G.K.R. Senadeera, P.V.V. Jayaweera, D.B.R.A. De Silva, K. Tennakone, *Solar Energy Mater. & Solar Cells* 69 (2001) 195.
- [174] B. O'Regan, comunicación privada.

