

VNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo



Fotónica, fundamentos y dispositivos

**Crecimiento Cristalino de nano y
microestructuras de ZnO mediante PVD y
MOCVD**

Diana Nathalie Montenegro Martínez

Tesis doctoral

Directores:

Vicente Muñoz Sanjosé

M. Carmen Martínez Tomás

VALENCIA

Diciembre 2013

Vicente Muñoz Sanjosé y M. Carmen Martínez Tomás, profesores del Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo de la Universidad de Valencia,

INFORMAN:

Que la presente memoria titulada "Crecimiento Cristalino de nano y microestructuras de ZnO mediante PVD y MOCVD" se ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo de la Universidad de Valencia por la licenciada en Física Doña Diana Nathalie Montenegro Martinez, y constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Física.

Y para que así conste, en cumplimiento de la legislación vigente, presenta en la Universidad de Valencia la referida Tesis Doctoral.

Burjassot, 13 de diciembre de 2013.

Firmado: Vicente Muñoz Sanjosé

Firmado: M. Carmen Martínez Tomás

A mi madre...

Contenido

Agradecimientos	v
Lista de acrónimos	ix
1. Introducción	1
1.1 Propiedades del ZnO	5
1.2 Aplicación tecnológica de las nanoestructuras de ZnO.....	9
1.3 Objetivos y estructura de la tesis	16
1.4 Referencias.....	17
2. Métodos de crecimiento	23
2.1 Estado actual sobre la síntesis del ZnO nano y micro- estructurado	23
2.2 Crecimiento mediante el método PVD	30
2.2.1 Obtención de las especies en fase gaseosa	31
2.2.2 Transporte de las especies a la zona de cristalización	33
2.2.3 Proceso de cristalización	36
2.2.4 Descripción del sistema experimental del método PVD	38
2.2.5 Detalles experimentales	40
2.3 Crecimiento mediante el método MOCVD	41
2.2.1 Descripción del sistema experimental del método MOCVD	43
2.2.2 Detalles experimentales	46
2.4 Referencias	46
3. Técnicas de caracterización	53
3.1 Técnicas basadas en haces de electrones.....	53
3.1.1 Microscopía electrónica de barrido.....	55
3.1.2 Microscopía electrónica de transmisión	58
3.1.3 Espectroscopía por catodoluminiscencia.....	62
3.2 Técnicas basadas en radiación electromagnética	67

Contenido

3.2.1 Espectroscopía Raman.....	68
3.2.2 Difractometría de rayos X.....	71
3.3 Referencias	80
4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO mediante el método de PVD	81
4.1 Influencia de los parámetros de crecimiento.....	82
4.1.1 Tiempo de crecimiento	84
4.1.2 Perfil de temperaturas.....	95
4.2 Influencia de la naturaleza del sustrato.....	101
4.3 Resumen.....	105
4.4 Referencias	106
5. Crecimiento de nanocolumnas de ZnO mediante el método de MOCVD.....	109
5.1 Crecimiento de nanocolumnas de ZnO	110
5.1.1 Influencia de la relación de presión parcial de precursores.....	110
5.1.2 Influencia de la riqueza de precursores a ratio <i>VI/II</i> constante	117
5.2 Crecimiento en presencia de una capa <i>buffer</i>	124
5.2.1 Influencia de una capa epitaxial de ZnO y el tratamiento térmico del sustrato	125
5.2.2 Caracterización estructural mediante HRXRD	134
5.3 Resumen.....	140
5.4 Referencia	142
6. Propiedades vibracionales y luminiscentes de nano y microestructuras de ZnO.....	145
6.1 Propiedades ópticas de las nanoestructuras crecidas por PVD ..	145
6.1.1 Caracterización por Raman y Catodoluminiscencia	146
6.2 Propiedades ópticas de las nanocolumnas crecidas por MOCVD	152
6.2.1 Efecto de la ratio <i>VI/II</i> y el tiempo de crecimiento	152
6.2.2 Efecto de la capa <i>buffer</i>	166
6.3 Resumen.....	170

6.4 Referencia	172
7. Conclusiones	177
7.1 Crecimiento mediante el método PVD	177
7.2 Crecimiento mediante el método MOCVD	178
Apéndice A. Publicaciones.....	179
Apéndice B. Conceptos básicos de la cristalografía	183
B.1 Red cristalina	184
B.2 Direcciones y planos cristalinos.....	186
B.3 Espacio recíproco	188
B.4 Referencia.....	189
Apéndice C. Summary (Resumen versión en inglés)	191
C.1 Introduction.....	191
C.2 Experimental details.....	194
C.2.1 Growth by PVD	195
C.2.2 Growth by MOCVD	195
C.2.2 Morphological, structural and optical characterization.....	196
C.3 Results and conclusions.....	197
C.3.1 Samples grown by PVD	197
6.2.2 Samples grown by MOCVD	199
C.4 References	202

Agradecimientos

Durante los últimos cinco años, muchas son las personas que sin duda han contribuido de manera sustancial en el desarrollo y culminación de esta tesis doctoral. A estas personas que han aportado, tanto a nivel académico como personal, quiero ofrecerles unas cortas líneas de agradecimiento, con la esperanza de no olvidarme de ninguna.

En primer lugar quiero agradecer a Vicente Muñoz Sanjosé y M. Carmen Martínez Tomás, mis directores de tesis, quienes me brindaron su apoyo incondicional durante todo el periodo que permanecí dentro de su grupo de investigación y posteriormente en la etapa de redacción de tesis. Les agradezco su paciencia en los momentos difíciles y sus valiosos consejos y sugerencias, los cuales han sido fundamentales para encaminar de la mejor manera el trabajo realizado. A Carmen quiero agradecerle también su valiosa ayuda y dedicación en las medidas de XRD. Carmen muchas gracias por todos los fines de semana que sacrificaste tratando de instruirme en esta técnica y ayudándome con el análisis de resultados.

Igualmente deseo agradecer a los demás miembros del laboratorio con quienes compartir muchos años de trabajo y buenos momentos. En particular, al doctor Said Agouram le agradezco su valiosa colaboración en las mediciones de TEM; al profesor Candid Reig le agradezco su disponibilidad, ayuda y la alegría que contagiaba en cada seminario; a mis compañeros de la india; Sreekumar y Bushiri les agradezco su particular optimismo y camaradería, lo cual inundaba de buena *vibra* nuestro laboratorio; a Vicente Marín y Lluís les agradezco su buena disposición y colaboración tanto en el

Agradecimientos

despacho como en el laboratorio, además de algunas cuantas reuniones divertidas; y por supuesto quiero agradecer mucho a mis chicas: Carmen Llorens, Laura, Rosa y Sandra, quienes, además de su importante colaboración dentro del laboratorio, fueron mi apoyo en los buenos y malos momentos, chicas las llevo en mi corazón.

Además de mis compañeros de trabajo, quiero agradecer de manera muy especial a los miembros del laboratorio francés GEMAC y del laboratorio de Valladolid Gds-Optronlab, por haberme acogido como una integrante más dentro sus grupos de investigación durante las estancias cortas que realicé en sus laboratorios. Quiero empezar dándole las gracias al doctor Vicent Sallet por su amabilidad y calidez humana. Le agradezco además por el tiempo que dedicó instruyéndome en los principios y funcionamiento del método MOCVD y especialmente por la confianza que depositó en mí, lo cual me permitió usar los equipos con autonomía y avanzar más rápidamente en la obtención de resultados. Vincent, mil gracias por toda tu ayuda y apoyo. Te agradezco por todas las charlas y discusiones que tuvimos en torno al análisis de resultados, sabes que me aportaron mucho y fueron fundamentales en el desarrollo de la tesis. A Gaelle quien fue un gran apoyo en el laboratorio, le agradezco inmensamente por permitirme compartir hermosos momentos junto a su familia, nunca olvidaré. Gaelle, sabes que te convertiste en una amiga para siempre. A todos los demás miembros del GEMAC: Nadia, Ahmed, François, Alain, Jean Michelle, Said, Corinne, ... les agradezco su colaboración, amabilidad, simpatía y las pocas pero sustanciosas salidas *pour découvrir Paris* que alegraron mis días en Francia.

Por otro lado, quiero agradecer de manera muy especial al profesor Juan Jiménez y a todos los miembros de su laboratorio Gds-Optronlab por hacerme sentir como en casa. Les agradezco su tiempo, apoyo y colaboración dentro del laboratorio y fuera de él. Les agradezco el tiempo que dedicaron enseñándome a utilizar los equipos y aclarándome las dudas en los momentos oportunos. Juan, infinitas gracias por tanta amabilidad y por todo el apoyo, colaboración y el tiempo que dedicaste ayudándome en analizar los resultados, lo cual ha sido fundamental en este trabajo. A Vanesa quiero agradecerle su valiosa y fundamental ayuda en el laboratorio. Vane, fuiste mi gurú en el *lab* y además una gran amiga, gracias por hacerme pasar días tan

agradables en Valladolid. A Oscar, Benito, Patricia, y todos los demás, mil gracias por hacerme sentir una amiga más, gracias por las tardes de fin de semana de tapas, de futbol y las ayudas con el computador.

Por otra parte, no puedo dejar de agradecer a todos los miembros de nuestro departamento de Física Aplicada, profesores, personal administrativo e investigador, por su amabilidad y colaboración. A Jaime, Vanesa, Irma, Gloria Salva, Braulio, Javi (Posi), Antonio Carrascosa, Dinora, Lorena, Manuel, Emanuel, Santiago, Mauricio, Miguel y todos los demás, les agradezco por todos los buenos momentos compartidos: las cenas, los cumpleaños y las muchas despedidas. A Javi y Sree, mis compañeros de despacho, quiero agradecerles por su infinita colaboración y ayuda, pero ante todo quiero agradecerles la valiosa amistad y el apoyo incondicional que me brindaron siempre. Gracias por las tantas horas que gastaron escuchando mis problemas, sé que no fue fácil... *Guys, thank you very much for all, you know you were my support during the last two years and you will have forever a very especial place in my heart.*

Además quiero agradecer a mis amigos Colombianos, quienes me brindaron su casa, su apoyo y su cariño en mi llegada a España. Norita, infinitas gracias por todo tu cariño y por hacer sentir como parte de la familia, sabes que te llevaré siempre en mi corazón; Joha gracias por las risas y las conversaciones hasta el amanecer, sabes que te quiero muchísimo y sos como una hermanita menor para mí; a Don Carlos, Yamile, Blanquita, Javier, Lorena, Pipe y los niños de Lore, mil gracias por todos los buenos momentos, los quiero mucho a todos. Agradezco también a mis compañeros de estudio Colombianos: Ebelixes, David, Maurio y Henry muchas gracias por su compañía, saben que les tengo un gran cariño.

Finalmente quiero agradecer a toda mi familia por todo su apoyo. En especial a mi madre, mi hija y mi hermano Cesar, quienes soportaron la distancia, la soledad y la tristeza y me apoyaron incondicionalmente en cada paso que dí, los amo... Mamá nunca podré terminar de agradecerte por todos los sacrificios y el esfuerzo ilimitado que has tenido que soportar durante todos estos años, solo con el deseo de que yo alcanzara mis metas, no lo hubiese logrado sin ti...

Listado de acrónimos y abreviaciones

Acrónimo	Significado	Traducción
0D	Zero-dimensional	Adimensional
1D	One-dimensional	unidimensional
2D	Two-dimensional	bidimensional
AFM	Atomic Force microscope	Microscopio de fuerza atómica
BC	Banda de conducción	
BV	Banda de Valencia	
CCD	Charge-coupled device	Dispositivo de carga acoplada
CL	Cathodoluminescence	Catodoluminiscencia
CSSC	Cosensitized solar cells	Celdas solares de colorante fotosensible
CVD	Chemical vapour deposition	Deposición en fase gaseosa por procesos químicos
DAP	Donor-acceptor pair	Par dador-aceptor
DLE	Deep level emission	Emisión de centros profundos
e-h	Electron-hole pair	Par electrón-hueco
FEG-SEM	Field emitting gun scanning electron microscope	Microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión de campo
FWHM	Full width at the half maximum	Anchura del máximo a mitad de altura
HRTEM	High resolution transmission electron microscope	Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución
HRXRD	High resolution X-ray diffraction	Difracción de rayos X de alta resolución
LA	Longitudinal acústico	
LED	Light emitting device	Dispositivo emisor de luz

Listado de acrónimos y abreviaciones

LO	Longitudinal óptico	
MBE	Molecular beam epitaxy	Epitaxia de haces moleculares
MOCVD	Metalorganic chemical vapour deposition	Deposición en fase gaseosa por procesos químicos a partir de compuestos órgano-metálicos
NBE	Near band edge	Frente o borde de la banda
NRRCs	Nonradiative recombination centers	Centros de recombinación no radiativos
O_i	Oxygen interstitial	Intersticial de oxígeno
OM	Organometálico	
PD	Patrón de difracción	
PLD	Pulsed laser deposition	Deposición mediante laser pulsado
PVD	Physical vapour deposition	Deposición por transporte en fase gaseosa
Q_i	Flujo del precursor i	
Ra	Número de Rayleigh	
ratio VI/II	Relación entre las presiones parciales de los precursores VI/II	
Re	Número de Reynolds	
RF	Radio frecuencia	
RHEED	Reflection high-energy electron diffraction	Difracción de electrones reflejados de alta energía
SEM	Scanning electron microscope	Microscopio electrónico de barrido
SCSIE	Servicio central de soporte a la investigación	
TA	Transversal acústico	
TEM	Transmission electron microscope	Microscopio electrónico de transmisión
TO	Transversal óptico	
VLS	Vapour-liquid-solid	Vapor-liquido-sólido
V_o	Oxygen vacancy	Vacante de oxígeno
VS	Vapour-solid	Vapor-sólido
V_{Zn}	Zinc vacancy	Vacante de zinc
XRD	X-ray diffraction	Difracción de rayos X
Zn_i	Zinc interstitial	Intersticial de zinc

Capítulo 1

Introducción

En las últimas décadas, la síntesis de nanoestructuras se ha convertido en uno de los tópicos más investigados dentro de la ciencia de materiales. Este creciente interés se fundamenta en la potencialidad tecnológica que la *nanotecnología* representa para el nuevo milenio, con una proyección comparable a la que ha tenido el semiconductor, la informática o los avances en biología celular y molecular.

El significado preciso del término “nanotecnología” ha creado durante años un amplio debate dentro de la comunidad científica. Sin embargo, de manera general la nanotecnología puede ser entendida como la ciencia o la tecnología que abarca la producción y aplicación de sistemas físicos, químicos y biológicos a escala nanométrica [1,2]. Es conocido que el uso de objetos, y procesos a escala nanométrica tiene varios siglos de antigüedad. Existe una gran cantidad de datos que demuestran como varias culturas y civilizaciones antiguas hicieron uso de partículas y procesos a escala micro y nanométrica para la producción de textiles, licores y alimentos. También es ampliamente conocido que algunos pueblos antiguos de Europa o de China, empleaban micropartículas de oro para pigmentar pinturas ornamentales en catedrales y motivos decorativos en cerámicas o porcelanas [2]. Sin embargo, estos procesos fueron realizados de manera intuitiva y sin el conocimiento que hemos adquirido hoy en día sobre las propiedades físicas de la materia a escala atómica. Algunas citas bibliográficas mencionan a Richard P. Feynman como uno de los científicos pioneros en el desarrollo conceptual de lo que hoy entendemos por nanotecnología. Esto se remontan al año 1959 cuando este

Capítulo 1. Introducción

prestigioso científico expuso, en un discurso dado para la reunión anual de la *American Physical Society*, su visión futurista acerca de las extraordinarias ventajas tecnológicas que supondría la producción de sistemas a escala nanométrica [3]. No obstante, otras referencias extienden el mérito a otros investigadores y matizan el papel de Feynman [4].

La evolución que ha tenido la fabricación de materiales micro y nanoestructurados durante las décadas posteriores a este hecho ha ido de la mano de la miniaturización de la electrónica, junto con el desarrollo de las técnicas de caracterización a escala micro y nanométrica, como es el caso del microscopio de fuerza atómica (AFM), el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el de transmisión (TEM). La miniaturización de la electrónica ha estado descrita durante los últimos 40 años por la ley de Moore, la cual predice que aproximadamente cada dos años se duplica el número de transistores en un circuito integrado [5]. Esto conlleva a su vez a la reducción en los costes y la energía consumida por los dispositivos, además del incremento en la eficiencia de éstos. Por otro parte, vale la pena destacar que la evolución de la nanofabricación también se ha visto fuertemente influenciada por la aplicación potencial que tiene la nanotecnología en la medicina, ya que los nanodispositivos empleados en esta área pueden llegar a mejorar considerablemente tanto el diagnóstico de enfermedades como las terapias de recuperación.

Las investigaciones que fueron llevadas a cabo durante las décadas de los 60 a los 90 sobre la obtención y caracterización de estructuras micro y nanométricas, trajeron consigo importantes aportaciones tecnológicas. Entre éstas vale la pena destacar el desarrollo de la fabricación de estructuras bidimensionales micro y nanométricas en los años 80, como son las heterouniones y pozos cuánticos, las cuales han tenido un valioso impacto en la aplicación a dispositivos optoelectrónicos como los LEDs y láseres [6]. Adicionalmente, en estas décadas también se llevaron a cabo varias investigaciones sobre la obtención de micro y nanoestructuras con una morfología diferente a las convencionales capas delgadas. Todo esto dio lugar a las primeras publicaciones de libros sobre nanotecnología y a la entrega del primer premio Feynman en nanotecnología a principios de los años 90. Sin embargo, a pesar de los avances logrados hasta el momento, no fue sino

hasta el año 2000 cuando, con ayuda de importantes inversiones económicas, la nanotecnología se consolidó como una área científica [7]. En la actualidad, existe una amplia cantidad de revistas internacionales, libros, congresos y otras contribuciones científicas enfocadas sólo al área de la nanotecnología. Sin embargo, aún queda un largo camino por recorrer hasta lograr la introducción eficaz y definitiva de las nanoestructuras dentro de nuestro mundo macroscópico. Para ello es primordial hacer mayores esfuerzos en cuanto al desarrollo preciso y controlado de los procesos de nanofabricación y nanocaracterización.

Es bien conocido el papel fundamental que han tenido los semiconductores inorgánicos en el desarrollo tecnológico que se ha llevado a cabo durante las últimas 4 décadas. En los últimos años, las nanoestructuras de estos semiconductores han cobrado un mayor interés debido a su demostrada tendencia a reforzar y/o mejorar sus propiedades físicas en comparación con las propiedades exhibidas por estos mismos materiales en volumen o en forma de capa delgada [8] o incluso presentar nuevas propiedades que amplían el abanico de su aplicación tecnológica. Debido a todo lo anterior, las nanoestructuras semiconductoras son vistas como potenciales candidatos para la fabricación de nuevos dispositivos funcionalmente más eficientes que los actuales. Diversos estudios han demostrado que los dispositivos basados en nanoestructuras semiconductoras unidimensionales, tales como nanohilos y nanocolumnas, pueden presentar una significativa mejora en cuanto a estabilidad y eficiencia frente a los dispositivos convencionales basados en capas delgadas semiconductoras. Un ejemplo de ello son las celdas solares basadas en nanohilos o nanocolumnas de ZnO o Si que han mostrado mejores rendimientos que estas mismas celdas basadas en capas delgadas [8]. Este comportamiento se explica como una consecuencia de la alta cristalinidad y la gran relación superficie-volumen que generalmente presentan estas nanoestructuras, además de una considerable reducción de las fronteras de grano que generalmente existen en las capas delgadas. Adicionalmente, como ya se ha mencionado, las nanoestructuras semiconductoras pueden presentar nuevas propiedades físicas dependiendo de su tamaño o morfología, lo que podría dar lugar a nuevas aplicaciones tecnológicas. Un ejemplo de ello son los llamados puntos cuánticos, los cuales son estructuras nanométricas

Capítulo 1. Introducción

adimensionales cuyo tamaño es menor que el radio de su excitón de Bohr y, por ende, pueden presentar efectos de confinamiento cuántico [9].

Existe una gran cantidad de semiconductores inorgánicos que han contribuido de manera significativa al desarrollo de nuestra actual tecnología, y que hoy en día sus nanoestructuras continúan siendo materia de interés para su aplicación en nanodispositivos como sensores de gas, celdas solares, LEDs y láseres. Entre ellos cabe destacar dos principales grupos de semiconductores: los de banda prohibida relativamente estrecha (entre 0.5-2 eV a 300 K) y los de banda prohibida ancha (entre 2-4 eV a 300 K). Los semiconductores del primer grupo, como el Si, Ge, junto los semiconductores de la familia III-V como el GaAs y InP, han tenido un importante papel en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos que funcionan entre el rango espectral del infrarrojo cercano y el verde. Por otra parte, los semiconductores del segundo grupo como el SiC, GaN, ZnO y ZnS han cobrado también un gran interés debido a su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos funcionando en el rango de longitud de onda corta, como en el azul o ultravioleta (UV).

Por su parte, el ZnO es un material semiconductor tipo II-VI que ha cobrado un renovado interés en los últimos años. Esto se debe, además de sus únicas propiedades físicas y a la demostrada facilidad de síntesis de este material en forma nanoestructurada, a las propiedades de biocompatibilidad y no toxicidad que presenta este semiconductor que lo hacen un material amigable con el medio ambiente y de fácil integración en dispositivos biomédicos. Debido a las propiedades optoelectrónicas, piezoeléctricas y de sensibilidad en ambientes químicos que presenta este material, sus nanoestructuras se convierten en potenciales candidatos para la aplicación en una amplia gama de dispositivos como los nano-LEDs, nano-celdas solares, nano-generadores y nano-sensores de gas entre otros.

El ZnO en forma nanoestructurada se ha logrado obtener con una amplia variedad de morfologías mediante diferentes métodos de crecimiento [10,11]. Este tipo de nanoestructuras van desde formas sencillas como nanopartículas, nanohilos (*nanowires*), nanocolumnas (*nanorods*) y nanocintas (*nanobelts*), hasta estructuras con formas más complejas como

nanotripods, nanomultipods y nanoflores (*nanoflowers*), figura 1.1. En cuanto a la aplicabilidad tecnológica, las estructuras unidimensionales (1D) como nanohilos y nanocolumnas son las que han demostrado exhibir mejores resultados debido a su mayor relación superficie/volumen [10,12]. Además, estas estructuras poseen una mayor facilidad para la integración en los dispositivos tecnológicos.

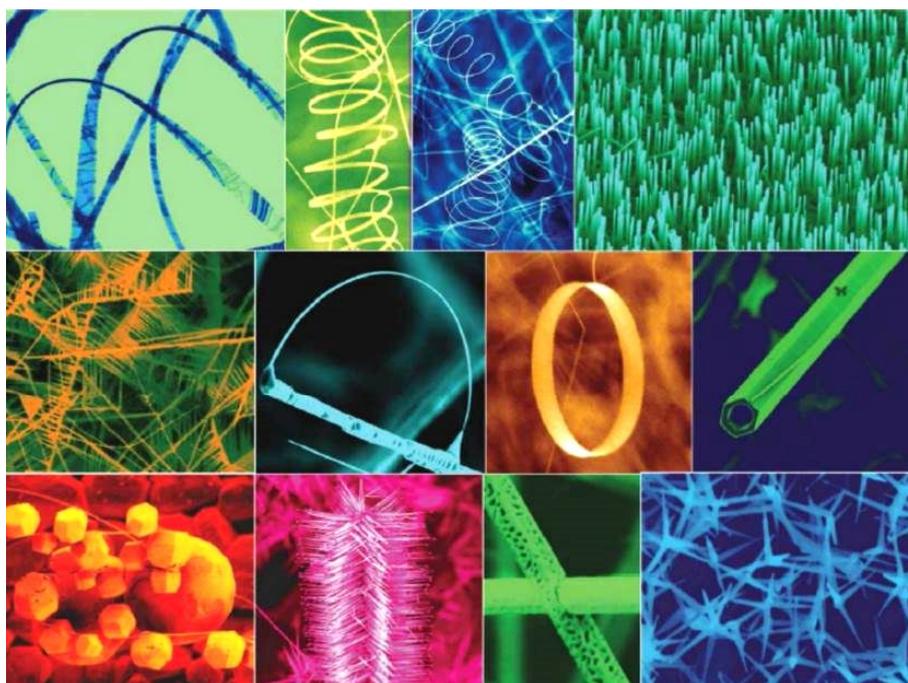


Figura 1.1. Nanoestructuras de ZnO. Figura tomada de [13].

Con el fin de presentar una información más completa sobre la relevancia que tiene el ZnO dentro de la tecnología, a continuación se presenta una breve introducción sobre las propiedades generales de este material y las principales aplicaciones tecnológicas de sus nanoestructuras.

1.1 Propiedades del ZnO

El ZnO es un material semiconductor de la familia II-VI el cual puede solidificar en tres diferentes fases cristalinas: hexagonal wurtzita, cúbica zinc-

Capítulo 1. Introducción

blenda y cúbica rock-salt (NaCl). Sin embargo, bajo las condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, este material es termodinámicamente más estable en la fase hexagonal-wurtzita [14]. El ZnO tipo zinc-blenda ha sido obtenido mediante el uso de sustratos cúbicos durante el crecimiento epitaxial de este material [15] y la fase rock-salt se ha obtenido mediante procesos desarrollados a presiones relativamente altas [16].

El ZnO tipo wurtzita pertenece al grupo espacial C^4_{6v} (notación *Shoenflies*) o $P6_3mc$ (notación *Hermann-Mauguin*) con una celda unidad que cumple la relación $c/a = (8/3)^{1/2}$ para el caso ideal, siendo a y c los parámetros de red a lo largo de los ejes x y z de la celda cristalina (ver figura 1.2). En esta estructura, cada anión (átomo de oxígeno) se encuentra rodeado por 4 cationes (átomos de zinc) ubicados en la esquina de un tetraedro y viceversa. Este tipo de coordinación tetraédrica corresponde típicamente a un enlace covalente sp^3 , sin embargo, la diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en compuesto altamente iónico [17].

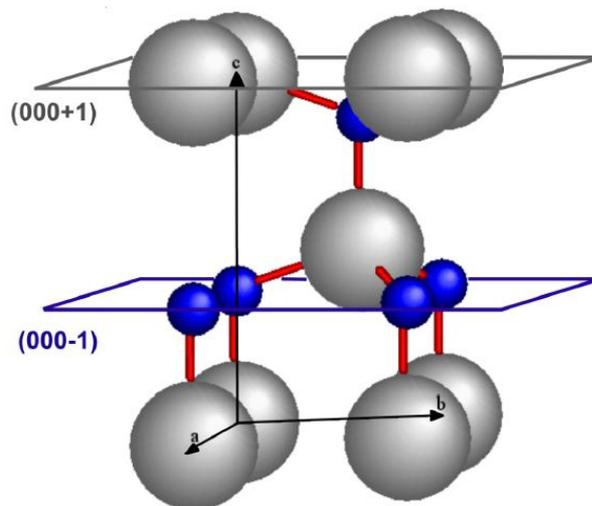


Figura 1.2. Diagrama de la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita. Las esferas de mayor tamaño representan a los átomos de zinc y las de menor tamaño a los átomos de oxígeno. Imagen tomada de [18].

La distribución de aniones y cationes que presenta este material favorece la formación de planos perfectamente terminados en Z^{2+} u O^{2-} . Esto da como resultado la creación de superficies con carga positiva y negativa

denominadas superficies polares. Las principales superficies polares de este material son los planos basales Zn-(0001) y O-(000 $\bar{1}$). Así, la presencia de estas superficies polares da como resultado la formación de un momento dipolar y una polarización espontánea a lo largo del eje c , sin embargo, la celda unidad total del ZnO es de naturaleza neutra. Por lo tanto, el ZnO tipo wurtzita puede ser visto como una combinación alternada de planos atómicos de oxígeno y planos atómicos de zinc apilados a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c el parámetro de red en la dirección z de la celda unidad, figura 1.3.

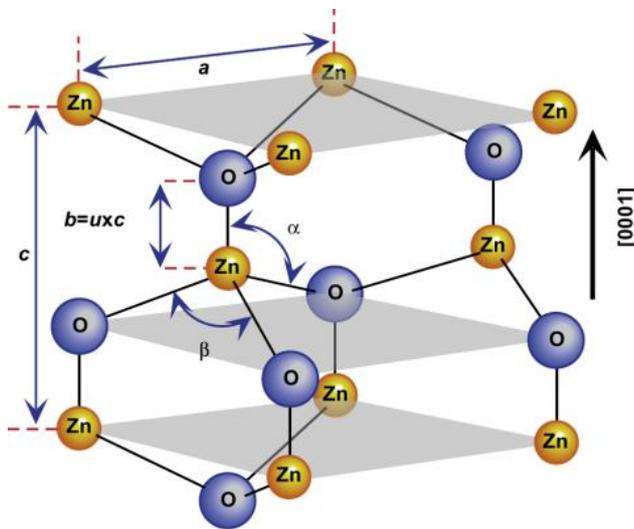


Figura 1.3. Esquema del ZnO en la estructura cristalina wurtzita, donde a y c son los parámetros de red. Para un cristal de ZnO ideal α y β tienen un valor de 109.47° . Figura tomada de [19].

Debido que el número de átomos por celda unidad en el ZnO tipo wurtzita es $s = 4$, este material posee doce modos fonónicos: uno longitudinal acústico (LA), dos transversales acústicos (TA), tres longitudinales ópticos (LO) y seis transversales ópticos (TO). En el centro de la primera zona de Brillouin, esto es en el punto Γ , los fonones ópticos de este material son descritos mediante la fórmula irreducible: $\Gamma_{opt} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$, siendo A_1 y E_1 los modos polares, E_2 los modos no polares y B_1 los modos inactivos (*silent modes*) [20,21]. Los modos A_1 y E_1 están a su vez divididos en los modos TO y LO, estos junto con los modos B_1 son Raman-activos e infrarrojo-activos, mientras que los modos E_2 son solamente Raman-activos.

Capítulo 1. Introducción

Por otra parte, el ZnO tipo wurtzita es un semiconductor con una banda prohibida directa de ~ 3.3 eV a temperatura ambiente. Su banda de conducción (BC) está principalmente constituida por los niveles 2s provenientes del Zn^{2+} y la banda de valencia (BV) por los niveles 4p provenientes del O^{2-} con una mezcla de los niveles 3d del Zn^{2+} [22]. Debido a la influencia del campo cristalino y los efectos de interacción spin-orbita, la banda de valencia de este material se divide en tres sub-bandas doblemente degeneradas comúnmente denominadas, por orden de energía de menor a mayor, A, B y C. Este material presenta una alta energía de ligadura de excitón (~ 60 meV), por lo tanto los excitones libres relacionados con las sub-bandas de valencia, FX_A , FX_B , FX_C , puede ser estables a temperatura ambiente, siendo FX_A el de mayor probabilidad. El espectro de luminiscencia de este material generalmente se encuentra conformado por tres zonas espectrales: (i) la zona gobernada por las transiciones excitónicas ($E > 3.33$ eV) denominada NBE (*near band edge*; frente o borde de la banda), (ii) la zona gobernada por las réplicas fonónicas y las transiciones de tipo par-aceptor-dador asociadas a los excitones ligados, (3.33 eV $> E > 3.00$ eV) denominada DAP (donnor-acceptor pairs, pares aceptor-dador) y (3) la zona gobernada por las transiciones de niveles profundos denominada DLE (*deep level emission*, emisión de niveles profundos). La relevancia que pueda tomar cada una de estas zonas dentro del espectro global depende principalmente de la presencia de impurezas y defectos cristalinos en el material [23]. La figura 1.4 muestra los espectros de fotoluminiscencia, adquiridos a temperatura ambiente, de dos muestras diferentes de nanocolumnas de ZnO [24].

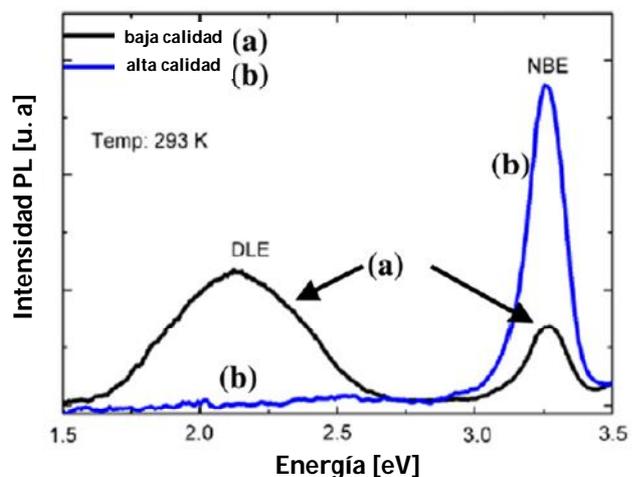


Figura 1.4. Espectros de fotoluminiscencia adquiridos a temperatura ambiente correspondientes a muestras de ZnO con (a) baja y (b) alta calidad cristalina. Figura tomada de [24].

En estos espectros se observa con claridad cómo la luminiscencia de la muestra de alta calidad cristalina está dominada por la intensidad de la emisión de la zona NBE, mientras que la luminiscencia de la muestra de baja calidad cristalina está dominada por la emisión de la zona DLE. Por otra parte, los espectros de fotoluminiscencia adquiridos a muy baja temperatura ($T < 4\text{K}$), permiten resolver con mayor claridad los picos correspondientes a las transiciones DAP que presenta el material. Durante la última década se han realizado una amplia cantidad de estudios sobre este tipo de transiciones en el ZnO tipo-wurzita, que no han resuelto la gran controversia sobre la naturaleza exacta de estas transiciones. No obstante, es posible encontrar varios trabajos que muestran una lista de las principales transiciones de los excitones ligados que presenta este material, lo cual se convierte en una base de referencia para el análisis de otras muestras de ZnO como por ejemplo sus nanoestructuras [25,26].

En la tabla 1.1 se resumen algunas otras propiedades físicas relevantes de este material.

Propiedad	Valor	Referencia
Parámetro de red de a y c (Å)	3.253 y 5.213	[14]
	3.2495 y 5.2062	[27]
Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	5.675	[14]
Temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	>2300	[14]
Coefficiente de expansión térmico: α_a y α_c (K^{-1})	6.5×10^{-6} y 3.0×10^{-6} a 773 K	[28]

Tabla 1.1. Algunas propiedades físicas del ZnO.

1.2 Aplicación tecnológica de las nanoestructuras de ZnO

Como se dijo previamente, el ZnO presenta interesantes propiedades como son una banda prohibida directa de ~ 3.3 eV a temperatura ambiente y una alta energía de ligadura de excitón de ~ 60 meV. Estas propiedades hacen de este material un buen candidato para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos que trabajen en el rango del ultravioleta (UV) a temperatura ambiente y con buena estabilidad. Adicionalmente, la presencia de niveles

Capítulo 1. Introducción

profundos (*deep levels*) provenientes de los defectos intrínsecos y extrínsecos del material, permite a las nanoestructuras de ZnO exhibir luminiscencia en el rango del azul, verde, amarillo y naranja-rojo [29,30]. Por lo tanto, el ZnO y por ende sus nano y microestructuras, pueden ser formalmente aplicadas en una amplia gama de LEDs que pueden cubrir un amplio rango de la zona espectral visible. Adicionalmente, este material es un prometedor candidato para la fabricación de fuentes de luz blanca.

Debido a la dificultad del dopado tipo-p del ZnO, los LEDs basados en nanoestructuras de ZnO generalmente están constituidos por heterouniones conformadas por conjuntos de nanohilos o nanocolumnas de ZnO de tipo-n, crecidos sobre un sustrato semiconductor tipo-p. Aunque algunas publicaciones han mostrado el funcionamiento de LEDs basados en homouniones de ZnO (*ZnO tipo-p/ZnO tipo-n*) [31], este tipo de resultados son poco comunes y difícilmente reproducibles en comparación con los obtenidos con heterouniones de ZnO.

Para la formación de estas heterouniones se ha utilizado una amplia variedad de sustratos de semiconductores de tipo-p, tales como: GaN, SiC, Si, SrCu₂O₂, ZnRh₂O₄, NiO₂ y SnO₂ [13,32]. La heterounión formada por *nanoestructuras de ZnO/GaN-p* es una de las más ampliamente utilizadas en la construcción de LEDs emitiendo en el rango UV. El uso de esta heterounión está promovida por las características similares de estos dos semiconductores (estructura cristalina hexagonal tipo *wurtzita*, parámetro de red y ancho del gap) que favorecen el crecimiento del ZnO sobre el GaN con una buena calidad cristalina. Diversos estudios han demostrado que el uso de nanocolumnas de ZnO en esta heterounión permite mejorar significativamente las características electroluminiscentes y la corriente de inyección de estos LEDs en comparación con los dispositivos convencionales basados en películas delgadas [33]. Este tipo de heterouniones suele presentar un pico de luminiscencia muy estrecho en el rango UV con una banda en el rango visible muy débil [34]. Las heterouniones formadas por *nanocolumnas de ZnO/SiC-p* y *ZnO/Si-p* también han sido ampliamente utilizadas. Varios autores han demostrado que mediante el uso de la unión *nanocolumnas ZnO/SiC-p*, se puede alcanzar una buena eficiencia de LEDs con emisión de luz blanca, figura 1.5(a) [35], mientras que el uso de la unión

nanocolumnas ZnO/Si-p ha llevado a una ancha e intensa banda de emisión en el rango visible [36]. Durante los últimos años, también se ha desarrollado la aplicación de nanoestructuras 1D de ZnO en LEDs híbridos conformados por materiales orgánicos tipo-p, generalmente polímeros. Una de las ventajas de este tipo de dispositivos es la posibilidad de obtener una emisión espectral muy ancha, lo cual podría producir la emisión de luz blanca. Esta puede provenir de la combinación de la emisión en el rango visible de las nanoestructuras de ZnO y la emisión originaria del polímero [33]. Para la construcción de estos dispositivos, se pueden combinar varias capas de diferentes polímeros tipo-p, con el fin de modificar las líneas espectrales de emisión, así como mejorar los efectos de transporte de los portadores de carga, figura 1.5(b) [33]. Actualmente existe una significativa cantidad de contribuciones acerca de este tipo de dispositivos. Sin embargo, las eficiencias de los mismos aún son bajas y están fuertemente afectadas por la calidad de la capa del polímero, que depende directamente de los parámetros del método de depósito, el cual generalmente es mediante recubrimiento por rotación (*spin-coating*).

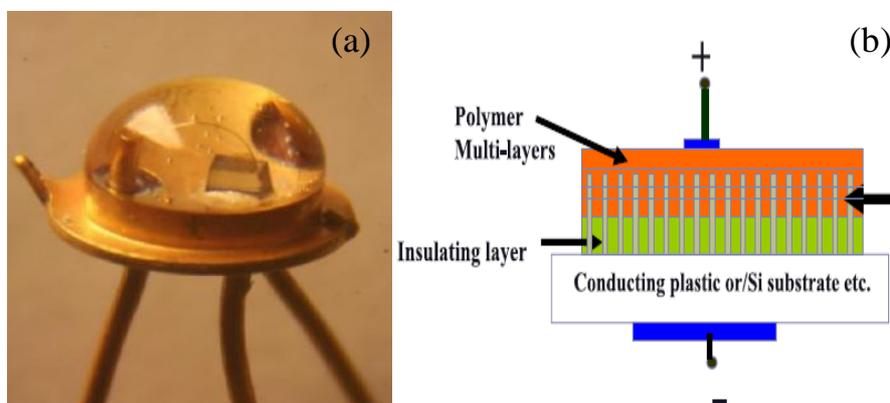


Figura 1.5. (a) Fotografía de un LEDs basado en la heterounión: *nanocolumnas ZnO/SiC-p*, (b) esquema de un LEDs híbrido basado en nanorods. Imágenes tomadas de [32].

Debido a las posibilidades que presenta el ZnO en aplicaciones fotovoltaicas y a su gran sensibilidad a diferentes ambientes químicos, muchas otras investigaciones están siendo orientadas hacia la aplicación tecnológica de las nano y microestructuras de este material en celdas solares y sensores de gas. Este tipo de aplicaciones tecnológicas tiene una gran

Capítulo 1. Introducción

importancia si se quieren resolver o reducir algunos de los problemas ambientales provenientes del alto consumo energético y de las emisiones de gases contaminantes o volátiles por parte de las industrias, de los hogares y del uso de automóviles.

Las celdas solares de colorante fotosensible, *cosensitized solar cells* (CSSCs), han recibido una gran atención debido a los bajos costes de producción y la buena eficiencia que exhiben estos dispositivos [36]. Varios estudios sobre las CSSCs basadas en nanoestructuras de ZnO se han centrado en los efectos de la morfología, el tamaño, el método y los parámetros de crecimiento de las nanoestructuras de ZnO, así como del tipo de colorante fotosensible, sobre la eficiencia en la conversión energética de estos dispositivos [37]. Estos estudios han demostrado la importancia de los fenómenos de adsorción o recombinación superficial sobre la eficiencia de las CSSCs, estando estos comportamientos directamente ligados a los defectos intrínsecos y superficiales de las nanoestructuras y a su relación superficie/volumen. Por ejemplo, las CSSCs basadas en nanohilos o nanocolumnas de ZnO verticalmente alineados y de gran longitud (18-24 μm) han demostrado tener mayores eficiencias en comparación con las CSSCs basadas en nanopartículas de ZnO, pudiendo superarlas en casi dos órdenes de magnitud [38]. Las eficiencias de las CSSCs basadas en nanoestructuras 1D de ZnO han alcanzado valores entre el 1.3 y 1.7 % [13,37].

Aunque mediante la implementación de nanohilos y nanocolumnas de ZnO en las CSSCs se ha logrado una significativa mejora en la eficiencia de estos dispositivos, dichas CSSCs no han logrado superar a las eficiencias de las células basadas en otros óxidos semiconductores como el TiO_2 . Esto es debido principalmente a la inestabilidad del ZnO en soluciones ácidas, el cual tiende a formar complejos entre el colorante y los iones de Zn, desmejorando la eficiencia de estos dispositivos [37]. Se ha tratado de resolver este tipo de problemas mediante el recubrimiento de las nanoestructuras de ZnO con otros óxidos semiconductores (*core-shell coating*). En CSSCs construidas con nanocolumnas de ZnO recubiertas por SO_2 se han obtenido resultados significativos, alcanzándose eficiencias de entre el 3.6 % y 5.2% [39]. De forma similar, las celdas solares híbridas, formadas por un polímero y nanohilos o nanocolumnas de ZnO, están siendo ampliamente investigadas

[40,41]. Sin embargo las eficiencias que han alcanzado estos dispositivos son muy bajas (< 0.5%) en comparación con las CSSCs.

En relación a los sensores de gas, se ha demostrado que la conductividad eléctrica de las nanoestructuras 1D y de las películas mesoporosas de ZnO se ve fuertemente afectada por la adsorción y desadsorción, en la superficie del material, de átomos/moléculas de diferentes gases y compuestos a temperaturas relativamente altas. Algunos de los compuestos a los que es más sensible el ZnO son: H₂S, NO, NO₂, CO, NH₃, H₂, O₂, etanol y H₂O [14, 42, 43]. Para compuestos como el etanol y el H₂S, se ha conseguido una buena respuesta de detección a temperaturas del orden de 300 °C y con rangos de detección de 1-100 ppm [44] y 0.005-10 ppm [45], respectivamente, mediante el uso de sensores basados en nanohilos y nanocolumnas de ZnO, individuales o en conjunto. Para otro tipo de gases, como H₂, NO₂, CO y O₂, las respuestas de detección han sido relativamente más bajas. Sin embargo la eficiencia de estos dispositivos se ha podido incrementar recubrimiento las nanoestructuras con metales de transición como el paladio [46,42]. Adicionalmente, para compuestos orgánicos como el metanol (HC₃HO) y el xileno (C₆H₄(CH₃)₂) [47] y para hidrocarburos como el metano (CH₄) y el propano (C₃H₈) [48], las nanoestructuras 1D de ZnO han mostrado buenas respuestas de detección a temperaturas por encima de los 100 °C.

El creciente interés sobre los biosensores basados en nanoestructuras de ZnO se fundamenta en las propiedades ecológicas que presenta este material, como son la biocompatibilidad, la estabilidad en aire, su no-toxicidad y su actividad electroquímica, entre otras. Sin embargo, la aplicación de las nanoestructuras de ZnO en este tipo de dispositivos se encuentra en sus primeros estados de desarrollo y por ende existe una limitada cantidad de publicaciones en torno a esta línea investigadora. La mayoría de bio-sensores, de manera similar a los sensores de gas, aprovechan los cambios en la conductancia del material debido a la adsorción de biomoléculas en la superficie de las nanoestructuras. En este sentido, las nanoestructuras 1D de ZnO han demostrado exhibir buenas respuestas en la detección del pH [49], lo que representa una prometedora aplicación para la detección de proteínas acidas o ADN. Más recientemente, algunas publicaciones han demostrado

Capítulo 1. Introducción

que las nanoestructuras 1D pueden ser aplicadas para la detección de la glucosa [50] y la penicilina [51].

Otra de las aplicaciones tecnológicas de las nanoestructuras 1D de ZnO con un fuerte impacto son los llamados nanogeneradores y dispositivos piezotrónicos [52,53]. El objetivo más ambicioso dentro de esta línea de investigación es lograr diseñar y construir nanodispositivos integrados, multifuncionales y autoalimentados. Los nanogeneradores y dispositivos piezotrónicos tiene como base el acoplamiento de las propiedades piezoeléctricas y semiconductoras del material, además del aprovechamiento de las propiedades elásticas, para crear fuentes de energía eléctrica. Las primeras evidencias sobre la aplicación de nanohilos o nanocolumnas de ZnO para la fabricación de nanogeneradores fueron dadas en el año 2006 [54]. Posteriormente, se logró la construcción de un nanogenerador de corriente continua (DC) usando un conjunto de nanohilos de ZnO verticalmente alineados, en los cuales la flexión de los nanohilos fue conseguida por medio del uso de un electrodo móvil en forma de peine, con dientes triangulares, ubicado en la punta de los nanohilos, figura 1.6(a) [55]. Poco tiempo después, se demostró el funcionamiento de un nanogenerador a partir de un nanohilo de ZnO tumbado sobre un sustrato flexible, figura 1.6(b) [56]. Desde entonces, las investigaciones en esta área se han centrado en acoplar los conjuntos de nanoestructuras 1D de ZnO bajo diferentes configuraciones con el fin de incrementar la eficiencia en la conversión de energía de conversión de estos dispositivos. Cuando se habla de configuraciones, nos referimos al alineamiento que tienen las nanoestructuras con respecto a la superficie del sustrato, es decir si estos están tumbados sobre la superficie del sustrato (alineamiento horizontal) o si están verticalmente alineados (alineamiento vertical), figura 1.6(c) [53]. Actualmente, algunos nanogeneradores basados en nanohilos de ZnO depositados lateralmente sobre sustratos flexibles han mostrado voltajes de salida de 2 V y corrientes de 100 nA [57], mientras que los de configuración vertical han alcanzado voltajes de salida de ~20 V y corrientes de 8 μ A [58]. Por otra parte, también se ha demostrado la conversión biomecánica de energía mediante el acoplamiento de un nanohilo de ZnO al movimiento de un dedo humano y al movimiento de un ratón [59].

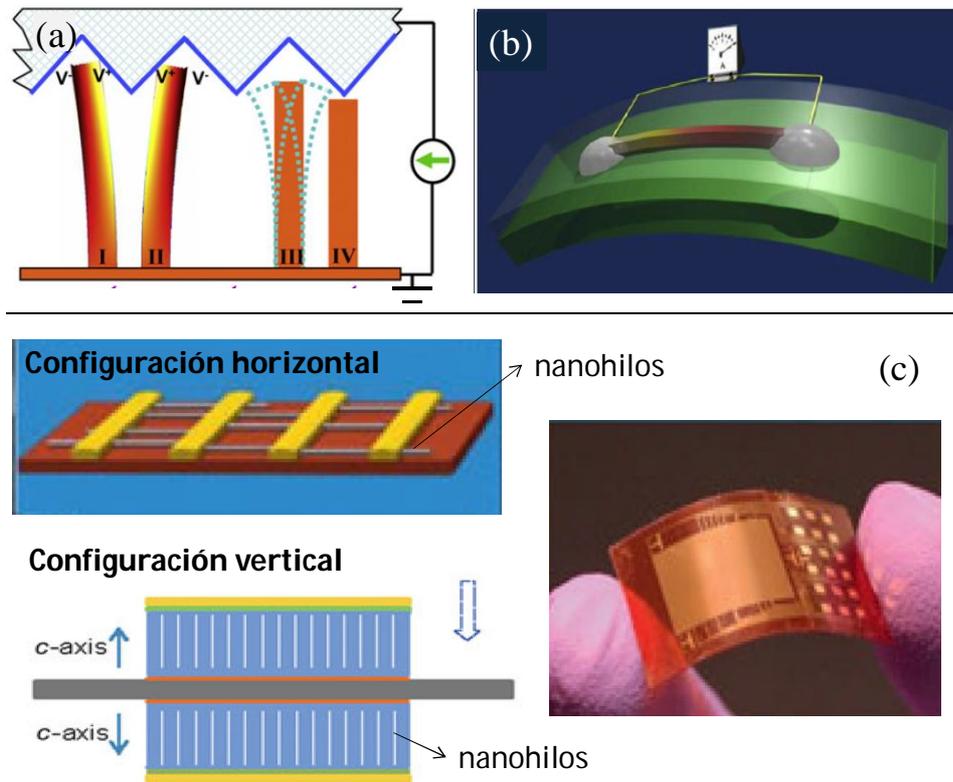


Figura 1.6. Esquemas de nanogeneradores conformados por (a) conjunto de nanocolumnas de ZnO verticalmente alineadas, (b) un nanohilo de ZnO acoplado a un sustrato flexible y (c) el acoplamiento de conjuntos de nanohilos de ZnO con configuración horizontal y vertical. Imágenes tomadas de [10,53].

Recientemente, nuevos dispositivos llamados *piezo-fototrónicos* basados en nanohilos y nanocolumnas de ZnO están siendo investigados [53]. De manera similar a los dispositivos piezotrónicos, estos dispositivos se basan en el acoplamiento de las propiedades piezoeléctricas y semiconductoras del material, junto con el acoplamiento de las propiedades ópticas. Actualmente, ya se puede encontrar en la literatura [53] diferentes aplicaciones del efecto *piezo-fototrónico* en algunos dispositivos basados en nanoestructuras 1D de ZnO, tales como LEDs, células solares y fotodetectores.

1.3 Objetivos y estructura de la tesis

Los resultados comentados en el anterior apartado, acerca del actual estatus de las aplicaciones tecnológicas de las nano y microestructuras del ZnO, dejan entrever que aún quedan varios problemas por resolver para que los dispositivos basados en estas estructuras alcancen eficiencias óptimas y sean realmente competitivos dentro del mercado tecnológico. Dentro de los problemas fundamentales se encuentra el control de las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las nano y microestructuras de ZnO en relación con su proceso de síntesis, lo cual hemos visto afecta de manera sustancial el funcionamiento y eficiencia de los dispositivos. Teniendo en cuenta lo anterior, este trabajo tiene como objetivo contribuir a un mayor entendimiento de la influencia del método y los parámetros de crecimiento sobre las características morfológicas, estructurales, vibracionales y luminiscentes de nano y microestructuras de ZnO, aisladas y en conjuntos ordenados. Para ello se eligieron dos métodos de crecimiento diferentes, el primero de mayor simplicidad y menor coste, como es la deposición en fase vapor (*physical vapor deposition*, PVD) y el segundo de carácter más industrial como es la deposición de compuestos metal-orgánicos en fase química (*metal organic chemical vapour deposition*, MOCVD). Con este objetivo, la presente memoria ha sido estructurada en siete capítulos, los cuales se describen a continuación, siendo el primer capítulo la introducción que se acaba de presentar.

En el capítulo 2 se analizan los métodos de crecimiento que han sido utilizados. En este capítulo se realiza una breve introducción sobre el estado actual de la síntesis de nanoestructuras de ZnO. Posteriormente se describen los fundamentos teóricos y los sistemas experimentales de los métodos de crecimiento utilizados.

Por su parte, en el capítulo 3 se describen brevemente las técnicas de caracterización que se han utilizado a lo largo de esta tesis para el análisis de las nano y microestructuras de ZnO.

Posteriormente, en los capítulos 4 y 5, se presentan los resultados obtenidos en el crecimiento cristalino de nanoestructuras de ZnO obtenidas

mediante los métodos de PVD y MOCVD, respectivamente. Para cada técnica, se analiza la influencia de los principales parámetros de crecimiento sobre las propiedades morfológicas y estructurales de las nanoestructuras.

El capítulo 6 se dedica a analizar la caracterización óptica realizada sobre, las nano y microestructuras de ZnO crecidas por el método PVD y MOCVD bajo diferentes condiciones de crecimiento, mediante las espectroscopias Raman y catodoluminiscencia.

Finalmente, en el capítulo 7 se exponen las principales conclusiones a las que se ha llegado durante el desarrollo del presente trabajo. Adicionalmente esta tesis se complementa con tres apéndices: el apéndice A que trata sobre las publicaciones en revistas científicas que se realizaron con los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis doctoral; el apéndice B que trata sobre algunos principios básicos de la cristalografía y el apéndice C en el cual se presenta un resumen en inglés sobre el contenido principal de este trabajo.

1.4 Referencias

- [1] B. Bhushan, "Springer handbook of nanotechnology", Spriger-Verlag, (2004).
- [2] G. Cao, Y. Wang, "Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications", 2ª edición, World Science (2011).
- [3] R. P. Feynman, "There's a plenty of the room at bottom", Eng. Sci. **23**, 22 (1960).
- [4] C. Toumey, "Apostolic Succession", Eng. Sci. **68**, 16 (2005).
- [5] G. E. Moore, "Progress in Digital Integrated Electronics," Tech. Dig. IEDM **21**, 11 (1975).
- [6] Zh. I. Alferov, "The history and future of semiconductor heterostructures", Semiconductors **32**, 1 (1998).
- [7] C. L. Peterson, "Nanotechnology: From Feynman to the Grand Challenge of Molecular Manufacturing", IEEE Technol. Soc. Mag., **9** (2004).

Capítulo 1. Introducción

- [8] S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J. D. Holmes, A. Romano-Rodriguez, "Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors", *Prog. Mater. Sci.* **55**, 563 (2010).
- [9] M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore, A. E. Wetsel "Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure". *Phys. Rev. Lett.* **60**, 535 (1988).
- [10] Z. L. Wang, "ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology", *Mater. Sci. Eng. R* **64**, 33 (2009).
- [11] A. B. Djurišić, A. M. C. Ng, X. Y. Chen, "ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications", *Prog. Quantum Electron.* **34**, 191 (2010).
- [12] Y. Zhang, M. K. Ram, E. K. Stefanakos, D. Y. Goswami, "Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires", *J. Nanomater.* **2012**, 624520 (2012).
- [13] Z. L. Wang, X. Y. Kong, Y. Ding, P. Gao, W. L. Hughes, R. Yang, Y. Zhang, "Semiconducting and piezoelectric oxide nanostructures induced by polar surfaces". *Adv. Funct. Mater.* **14**, 943 (2004).
- [14] O. Madelung, "Semiconductors-Basic Data", Springer, 2^a Edition (1996).
- [15] A. B. M. Almamun Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y-W Ok, T-Y Seong, "Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) substrates with ZnS buffer layers", *Appl. Phys. Lett.* **76**, 550 (2000.)
- [16] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, F. Datchi, J. P. Iti, A. Polian, F. Baudelet, "Trapping of cubic ZnO nanocrystallites at ambient conditions", *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4820 (2002).
- [17] A. Filipetti, V. Fiorentini, G. Capellini, A. Bosin, "Anomalous relaxations and chemical trends at III-V nitride non-polar surfaces", *Phys. Rev. B* **59**, 8026 (1999).
- [18] J. Zúñiga Pérez, "Crystal growth and characterization of II-VI oxides thin films", Tesis Doctoral (2005).
- [19] M. Henini, "Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production", Elsevier, (2013).

- [20] C. A. Arguello, D. L. Rosseau, S. P. S. Porto, "First-order Raman effect in wurtzite type crystals", *Phys. Rev.* **181**, 1351 (1969).
- [21] J. M. Calleja, M. Cardona, "Resonant Raman-Scattering in ZnO", *Phys. Rev. B* **16**, 3753 (1977).
- [22] C. Klingshirn, "ZnO: From basics towards applications", *Phys. stat. sol. B* **244**, 3027 (2007).
- [23] C. Klingshirn, R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Zeller, H. Kalt, "ZnO rediscovered—once again!?", *Superlattices Microstruct.* **38**, 209 (2005).
- [24] C. Bekeny, T. Voss, J. Gutowski, B. Postels, M. Kreye, A. Waag, *Superlatt. Microstruct.* **42**, 398 (2007).
- [25] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek, A. V. Rodina, "Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO", *phys. stat. sol. (b)* **241**, 231 (2004).
- [26] B. K. Meyer, J. Sann, D. M. Hofmann, C. Neumann A. Zeuner, "Shallow donors and acceptors in ZnO", *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S62 (2005).
- [27] F. Vigué, P. Vennéguès, C. Deparis, S. Vézian, M. Laugt, J. P. Faurie, "Growth modes and microstructure of ZnO layers deposited by plasma-assisted molecular beam epitaxy on (0001) sapphire", *J. Appl. Phys.* **90**, 5115 (2001).
- [28] D. P. Norton, Y. W. Heo, M. P. Ivill, S. J. Pearton, M. F. Chisholm, T. Steiner, "ZnO: Growth, Doping and Processing", *Materials Today* **7**, 34 (2004).
- [29] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [30] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, "Optical Properties of ZnO Nanostructures", *Small* **2**, 944 (2006).
- [31] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasak, "Repeated temperature modulation epitaxy for p-

Capítulo 1. Introducción

- type doping and light-emitting diode based on ZnO", *Nature Mater.* **4**, 42 (2005).
- [32] M. Willander, O. Nur, Q. X. Zhao, L. L. Yang, M. Lorenz, B. Q. Cao, J. Zúñiga-Pérez, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, A. Bakin, A. Behrends, M. Al-Suleiman, A. El-Shaer, A. Che Mofor, B. Postels, A. Waag, N. Boukos, A. Travlos, H. S. Kwack, J. Guinard, D. L. S. Dang, "Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers", *Nanotechnology* **20**, 332001 (2009).
- [33] R. Guo, J. Nishimura, M. Matsumoto, M. Higashihata, D. Nakamura, T. Okada, "Electroluminescence from ZnO nanowire-based p-GaN/n-ZnO heterojunction light-emitting diodes", *Appl. Phys. B* **94**, 33 (2009.)
- [34] Y. F. Hsu, Y. Y. Xi, K. H. Tam, A. B. Djurišić, J. Luo, C. C. Ling, C. K. Cheung, A. M. C. Ng, W. K. Chan, X. Deng, C. D. Beling, S. Fung, K. W. Cheah, P. W. Keung Fong, C. C. Surya, "Undoped p-Type ZnO Nanorods Synthesized by a Hydrothermal Method", *Funct. Mater.* **18**, 1020 (2008).
- [35] M. Willander, Q.X. Zhao, Q.-H. Hu, P. Klason, S. A. Hilli, O. Nour, Y. E. Lozovik, "Fundamentals and Properties of Zinc Oxide Nanostructures: Optical and Sensing Applications", *Superlattices Microstruct.* **34**, 352 (2008).
- [36] D. C. Kim, W. S. Han, H. K. Cho, B. K. Kong, H. S. Kim, "Multidimensional ZnO light-emitting diode structures grown by metal organic chemical vapor deposition on p-Si", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 231901 (2007).
- [37] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, and C. Cao, "ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells," *Adv. Mater.* **21**, 4087 (2009).
- [38] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, P. D. Yang, "Nanowire dye-sensitized solar cells", *Nature Mater.* **4**, 455 (2005).
- [39] Y.-J. Shin, J.-H. Lee, J.-H. Park, N.-G. Park, "Enhanced photovoltaic properties of SiO₂-treated ZnO nanocrystalline electrode for dye-sensitized solar cell" *Chem. Lett.* **36**, 1506 (2007).
- [40] B. R. Saunders, M. L. Turner, "Nanoparticle-polymer photovoltaic cells". *Adv. Colloid Interface Sci.* **138**, 1 (2008).

- [41] L. Baeten, B. Conings, H.-G. Boyen, J. D'Haen, A. Hardy, M. D'Olienslaeger, J. V. Manca, M. K. Van Bael, "Towards Efficient Hybrid Solar Cells Based on Fully Polymer Infiltrated ZnO Nanorod Arrays", *Adv. Mater.* **23**, 2802 (2011).
- [42] M. M. Arafat, B. Dinan, S. A. Akbar, A. S. M. A. Haseeb, "Gas Sensors Based on One Dimensional Nanostructured Metal-Oxides: A Review", *Sensors* **12**, 7207 (2012).
- [43] L. M. Guia, "Creixement de nano-estructures de ZnO. Aplicació al sensat de gasos.", Trabajo de Grado (2011).
- [44] Z. Yang, L.-M. Li, Q. Wan, Q.-H. Liu, T.-H. Wang, "High-performance ethanol sensing based on an aligned assembly of ZnO nanorods". *Sens. Actuators B Chem.* **135**, 57 (2008).
- [45] C. Wang, X. Chu, M. Wu, "Detection of H₂S down to ppb levels at room temperature using sensors based on ZnO nanorods". *Sens. Actuators B Chem.* **113**, 320 (2006).
- [46] H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, J. Lin, "Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods" *Appl. Phys. Lett.* **86**, 243503 (2005).
- [47] Y. Cao, P. Hu, W. Pan, Y. Huang, D. Jia, "Methanol and xylene sensors based on ZnO nanoparticles and nanorods prepared by room-temperature solid-state chemical reaction", *Sens. Actuators B Chem.* **134**, 462 (2008).
- [48] A. Z. Sadek, S. Choopun, W. Wlodarski, S. J. Ippolito, K. Kalantar-zadeh, "Characterization of ZnO nanobelt-based gas sensor for H₂, NO₂, and hydrocarbon sensing", *IEEE. Sens. J.* **7**, 919 (2007).
- [49] S. M. Al-Hilli, R. T. Al-Mofarji, M. Willander, "Zinc oxide nanorod for intracellular pH sensing", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 173119 (2006).
- [50] X. Liu, Q. Hu, Q. Wu, W. Zhang, Z. Fang, Q. Xie, "Aligned ZnO nanorods: a useful film to fabricate amperometric glucose biosensor," *Colloids Surf. B* **74**, 154 (2009).
- [51] A. Choi, K. Kim, H. I. Jung, and S. Y. Lee, "ZnO nanowire biosensors for detection of biomolecular interactions in enhancement mode," *Sens. Actuators, B* **148**, 577 (2010).

Capítulo 1. Introducción

- [52] Z. L. Wang, "Towards Self-Powered Nanosystems: From Nanogenerators to Nanopiezotronics", *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3553 (2008).
- [53] Z. L. Wang, "From nanogenerators to piezotronics—A decade-long study of ZnO nanostructures", *MRS Bull.* **37**, 814 (2012).
- [54] Z. L. Wang, J. H. Song "Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays", *Science* **312**, 242 (2006).
- [55] X. D. Wang, J. H. Song J. Liu, Z .L. Wang "Direct current nanogenerator driven by ultrasonic wave", *Science* **316**, 102 (2007).
- [56] R. S. Yang, Y. Qin, L.M. Dai and Z.L. Wang "Flexible charge-pump for power generation using laterally packaged piezoelectric-wires", *Nature Nanotechnology* **4**, 34 (2009).
- [57] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y.G. Wei, R.S. Yang, Z.L. Wang "Self-powered Nanowire Devices", *Nature Nanotechnology* **5**, 366 (2010).
- [58] Y. F. Hu, L. Lin, Y. Zhang, Z. L. Wang, "Replacing a Battery by a Nanogenerator with 20 V Output", *Adv. Mater.* **24**, 110 (2012).
- [59] R. Yang, Y. Qin, C. Li, G. Zhu, Z. L. Wang, "Converting Biomechanical Energy into Electricity by a Muscle-Movement-Driven Nanogenerator", *Nano Lett.* **9**, 1201 (2009).

Capítulo 2

Métodos de crecimiento

Este capítulo tiene como objetivo presentar los conceptos generales sobre los métodos de crecimiento que fueron utilizados para el crecimiento cristalino de nano y microestructuras de ZnO durante el desarrollo de esta tesis doctoral. Para empezar, en el primer apartado se presenta una breve introducción sobre el estado actual de la síntesis de este material en forma nano y microestructurada. Posteriormente en los siguientes apartados se describen los fundamentos y detalles experimentales de los métodos de crecimiento *physical vapour deposition (PVD)* y *metalorganic chemical vapour deposition (MOCVD)*.

2.1 Estado actual sobre la síntesis del ZnO nano y microestructurado

Dentro de los procesos de nano y microfabricación se suele hacer la distinción entre dos diferentes tipos de aproximaciones, *top-down* y *bottom-up* [1]. En el proceso *top-down*, la obtención de un material nano o microestructurado se alcanza a partir de la manipulación del material en forma de capa delgada mediante técnicas litográficas. Las técnicas litográficas consisten básicamente en grabar sobre una película de resina, depositada sobre la capa delgada, un patrón de motivos nano o micrométricos para que posteriormente, mediante un ataque químico o físico, el material adapte el patrón previamente grabado en la resina. Entre las técnicas más convencionales dentro de esta aproximación se encuentran la fotolitografía, la

litografía por haces de electrones (*electron beam lithography*) y más recientemente la litografía por nanoimpresión (*nanoimprint lithography*), mediante las cuales se pueden alcanzar patrones nano y micrométricos con diferentes formas y tamaños, figura 2.1.

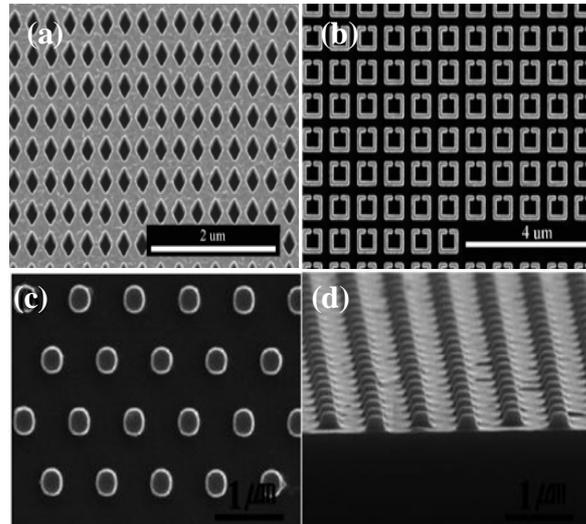


Figura 2.1. Estructuras fabricadas mediante las técnicas de (a-b) *e-beam lithography* y (c-d) *nano-imprint lithography*. Imágenes tomadas para (a-b) de [2] y para (c-d) de [3].

Por otra parte, el proceso *bottom-up* hace referencia al crecimiento espontáneo de las nano y/o microestructuras, es decir al crecimiento mediante el ensamblaje de átomos o moléculas individuales. Dentro de esta aproximación también existen técnicas mediante las cuales se induce un proceso de nucleación selectivo con el fin de obtener conjuntos de estructuras ordenadas. Estas técnicas consisten en el uso de sustratos-plantillas o catalizadores metálicos (gotas metálicas de tamaño nano o micrométrico depositadas sobre el sustrato). Los sustratos-plantilla suelen ser fabricados mediante técnicas dentro de la aproximación *top-down*, así como los patrones de nanogotas metálicas, los cuales pueden ser obtenidas mediante la litografía por haces de electrones.

Aunque mediante el uso de este tipo de técnicas se han logrado importantes avances sobre la obtención de conjuntos homogéneos y ordenados de nano y microestructuras, este tipo de técnicas suelen ser costosas e invasivas, ya que pueden contaminar y/o dañar tanto el material como el sustrato de la muestra. Esto hace que las propiedades físicas del material tiendan a desmejorar y por ende se produzca una reducción significativa de la eficiencia de los dispositivos fabricados basados en estas

técnicas. Por tal razón, con el fin de lograr la síntesis de nanoestructuras con una forma, tamaño y orientación cristalina controladas sin el uso de técnicas invasivas adicionales, muchas de las investigaciones en este área están siendo encaminadas a alcanzar un mayor entendimiento de los mecanismos de crecimiento espontáneo de las nanoestructuras y su correlación con los métodos y parámetros de crecimiento.

Con respecto al ZnO, para la síntesis espontánea de este material en forma nano y microestructurada durante los últimos años se ha utilizado una gran variedad de métodos de crecimiento, entre los cuales destacan los métodos de transporte en fase gaseosa como el *physical vapour deposition* (PVD) [4], *chemical vapour deposition* (CVD) [5], *metal organic chemical vapour deposition* (MOCVD) [6], *molecular beam epitaxy* (MBE) [7], *pulsed laser deposition* (PLD) [8] o *spray pyrolysis* [11], así como los métodos basados en reacciones químicas en medio acuoso, como la electrodeposición [9] y el crecimiento hidrotermal [10].

Entre los métodos de transporte en fase gaseosa más extensamente utilizados para la síntesis de nanoestructuras de ZnO se encuentran el PVD y el CVD. Esto se debe principalmente a la sencillez de los sistemas experimentales utilizados, junto con el bajo coste de funcionamiento y la buena calidad cristalina que generalmente exhiben las nanoestructuras sintetizadas mediante estos métodos. Tanto el PVD como el CVD consisten en transportar las especies fuente de un material, en estado gaseoso, hacia zonas adecuadas para su cristalización. Sin embargo, la principal diferencia entre estos dos métodos está en el hecho de que en el CVD se utiliza un agente de transporte que reacciona químicamente con el material fuente para producir el transporte y, posteriormente, al llegar a la zona de cristalización volver a producir las reacciones químicas, estableciéndose un proceso cíclico. Por extensión se suele considerar un crecimiento CVD a cualquier proceso en el que hay involucradas reacciones químicas adicionales a las de la formación del material. Los sistemas empleados para el crecimiento de nanoestructuras en estos dos métodos generalmente consisten en un horno horizontal con dos o tres zonas para el control del gradiente de temperatura [12].

Capítulo 2. Métodos de crecimiento

Las nanoestructuras sintetizadas mediante los métodos de transporte en fase gaseosa pueden crecer siguiendo diferentes mecanismos, como el de vapor-sólido (*vapour-solid*: VS) o el de vapor-líquido-sólido (*vapour-liquid-solid*: VLS) [13]. En el mecanismo VS, las especies en fase gaseosa son transportadas desde la zona que está a temperatura relativamente alta (700-1100 °C), hasta la zona de cristalización, que está a temperatura más baja (200-500 °C), donde tiene lugar el proceso de solidificación del material. Debido a la libertad de este proceso, se pueden obtener micro y nanoestructuras con una amplia variedad de formas como tripods, tetrapods, multipods, hilos y columnas. Dentro de este método, la morfología de las nanoestructuras depende principalmente de la temperatura de crecimiento y de la distancia entre la fuente de material y la zona de depósito [14,15]. Aunque el método VS permite el crecimiento de una amplia gama de micro y nanoestructuras de ZnO, es difícil obtener conjuntos ordenados de nanoestructuras en los que se tenga un adecuado control del tamaño de las mismas y una alta reproducibilidad.

Por su parte, el mecanismo VLS ha sido, quizás, uno de los mecanismos pioneros en cuanto a la obtención de conjuntos ensamblados de nanohilos y nanocolumnas de ZnO verticalmente alineados. Este mecanismo fue observado por primera vez por el científico R. S. Wagner en el año 1964 en el crecimiento de columnas de Si [16]. En este proceso se utiliza un catalizador metálico en estado líquido, generalmente gotas de oro de tamaño nanométrico, las cuales mediante efectos de adsorción, inducen la nucleación localizada del material y favorece el crecimiento de las nanoestructuras en la dirección del eje *c* (0001). El crecimiento de nanohilos o nanocolumnas de ZnO por VLS generalmente se realiza a temperaturas relativamente altas (900 y 1150 °C). Mediante la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se ha podido comprobar este mecanismo de crecimiento, ya que las imágenes TEM de nanohilos y/o nanocolumnas crecidos con catalizador muestran claramente la gota sólida de oro en la punta de estas nanoestructuras [17]. Si bien mediante este mecanismo se ha logrado sintetizar conjuntos de nanohilos y nanorods de ZnO con grandes relaciones de aspecto (longitud/diámetro) y con aceptable alineamiento vertical, eventualmente durante el crecimiento se pueden incorporar al material impurezas provenientes del catalizador, desmejorando así las propiedades cristalinas de

las nanoestructuras. Adicionalmente, existen dificultades para controlar del tamaño nanométrico y homogéneo de las gotas metálicas depositadas sobre el sustrato, mediante técnicas distintas a las de litografía, lo cual afecta directamente al tamaño homogéneo de las nanoestructuras. Por otra parte, se ha demostrado que el uso de catalizador no asegura completamente el crecimiento de nanocolumnas por VLS ya que incluso usando catalizador, los nanohilos y nanocolumnas de ZnO pueden crecer por el mecanismo VS sin un alineamiento orientado [17].

Por su parte, el MOCVD es un método de crecimiento de carácter industrial que ha demostrado estar bien adaptado para la síntesis, en ausencia de catalizador, de conjuntos de nanohilos y nanocolumnas de ZnO verticalmente bien alineados y con altas relaciones de aspecto (longitud/diámetro) [18]. Las muestras de nanohilos y nanocolumnas de ZnO obtenidas con este método usualmente exhiben una alta calidad cristalina y alta reproducibilidad. Mediante este método también se ha logrado el crecimiento de estructuras de ZnO en forma de malla conformada por nanoparedes (*nanowalls network*) [19]. En el MOCVD, los parámetros de crecimiento como la temperatura de depósito [20], la presión en el reactor [21] y la relación entre las presiones parciales de precursores (*VI/II ratio*) [22,23] tienen una fuerte influencia sobre la morfología, relación de aspecto (longitud/diámetro) y calidad cristalina de las nanoestructuras. Sin embargo, la variación de estos parámetros puede estar limitada por la naturaleza de los precursores del material. Para el crecimiento de nanohilos y/o nanocolumnas de ZnO, generalmente se utilizan como precursores de zinc los compuestos organometálicos: *diethylzinc* (DEZn) [24] o *diethylzinc-triethylamina* (DEZn-TEN) [25]). Por su parte, los precursores de oxígeno que habitualmente se usan son el propio oxígeno puro o el óxido nitroso (N_2O). Para los crecimientos de nanoestructuras de ZnO en los que se utiliza oxígeno puro, se suele trabajar a presiones bajas en el reactor (0.4-15 torr) y temperaturas de crecimiento relativamente pequeñas (350-500 °C) [26,18]. La baja presión en el reactor es necesaria para reducir las posibles pre-reacciones químicas que pueden ocurrir debido a la alta reactividad del oxígeno. Por otra parte, para los crecimientos en los que se usa el N_2O , no se requieren bajas presiones en el reactor, ya que estos pueden ser realizados a presión atmosférica. Sin embargo, se requieren altas temperaturas de crecimiento (750-900 °C) para

Capítulo 2. Métodos de crecimiento

así lograr una eficiente descomposición del N_2O [27]. El nitrógeno suele ser el gas inerte empleado para el transporte de precursores en el crecimiento de nanohilos y nanocolumnas de ZnO mediante el MOCVD. Sin embargo, es posible encontrar en la literatura diversos estudios acerca de la influencia del uso de otros gases inertes, sobre las propiedades morfológicas y estructurales de los nanohilos y nanocolumnas de ZnO [28]. Mediante el método MOCVD es posible, dependiendo de las condiciones de crecimiento, obtener conjuntos ensamblados de nanohilos o nanocolumnas de ZnO con longitudes entre 1-15 μm y diámetros entre 30 nm y unas cuantas micras.

Otro método de transporte en fase gaseosa que también ha sido utilizado para la síntesis de nanoestructuras 1D de ZnO, es el MBE [29]. Sin embargo, la síntesis de nanoestructuras mediante este método es muy poco eficiente para su uso industrial en comparación con otros métodos como el MOCVD. Esto, se debe a las condiciones de ultra-alto vacío requeridas durante el crecimiento por MBE que hacen que sea un método caro a nivel comercial.

La deposición mediante láser pulsado (*pulsed laser deposition*, PLD) es otro de los métodos de transporte en fase gaseosa que se ha usado para el crecimiento de nanoestructuras 1D de ZnO. En este método, las especies fuentes del material se obtienen en fase gaseosa por el proceso de ablación láser. Los crecimientos de conjuntos ensamblados de nanohilos o nanocolumnas de ZnO son habitualmente hechos a temperaturas de crecimiento entre 500-700 °C y a presiones relativamente altas (5-75 torr) [30,31] en comparación con las bajas presiones utilizadas para el crecimiento de capas delgadas (10^{-4} - 10^{-3} torr) [32,33]. Las nanoestructuras 1D de ZnO se pueden sintetizar en un atmosfera de oxígeno o de un gas inerte como el argón. En los crecimientos desarrollados en una atmosfera inerte, generalmente se utiliza como fuente de material un blanco de ZnO de alta pureza [34]. Muchos estudios en esta línea han demostrado la influencia de algunos parámetros de crecimiento como la presión en el reactor, la temperatura de crecimiento y la energía del plasma sobre las características morfológicas de las nanoestructuras como el diámetro, la longitud y la densidad de nanoestructuras (*Nº de estructuras/unidad de área*). Mediante este método se ha conseguido el alineamiento vertical de los nanohilos y nanocolumnas de ZnO, en ausencia de catalizador metálico variando la

orientación cristalina de los sustratos [20], usando capas buffer [35] y mediante el depósito, en los momentos de pre-crecimiento, de partículas de ZnO que actúan como semillas para la nucleación [36]. Los diámetros y longitudes que generalmente exhiben los nanohilos y nanocolumnas de ZnO sintetizados mediante este método son similares a los valores obtenidos mediante el método MOCVD.

Los métodos de crecimiento basados en reacciones químicas dentro de un medio acuoso han cobrado gran relevancia en los últimos años. Esto se debe principalmente a los reducidos costes y a las bajas temperaturas de depósito que este tipo de sistemas experimentales requiere. Entre estos métodos, el método hidrotermal y la electrodeposición siguen siendo los más ampliamente utilizados. Por medio de ambos métodos es posible sintetizar diferentes nanoestructuras de ZnO como nanopartículas, nanohilos y nanocolumnas. En el método hidrotermal, la disolución acuosa que contiene los precursores de ZnO suele estar dentro de un contenedor herméticamente cerrado. La reacción química se induce elevando la temperatura de la disolución (< 200 °C), generalmente introduciendo el contenedor dentro de un horno [22]. En la electrodeposición, la síntesis de las nanoestructuras se logra mediante la reducción electroquímica de los iones metálicos de una disolución electrolítica, usualmente mantenida entre 60-90 °C [9]. Aunque se han utilizado diferentes tipos de precursores para la síntesis de nanoestructuras de ZnO, entre los reactivos más utilizados se encuentran: el nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), el cloruro de zinc (ZnCl_2), el acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$), y el nitrato de zinc hexahidrato ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Utilizando estos métodos, la síntesis de conjuntos de nanocolumnas verticalmente alineados puede realizarse mediante el uso de una capa semilla (*seed layer*) [37,38]. Sin embargo, ya que el alineamiento vertical alcanzado es bastante inhomogéneo, también es común el uso de sustratos-plantillas fabricados mediante las técnicas de fotolitografía y/o litografía por haces electrónicos (*electron beam lithography*) [39,40]. En los métodos de electrodeposición e hidrotermal, existe una importante influencia de la naturaleza del disolvente y la concentración del precursor en la disolución sobre algunas características morfológicas de los nanohilos y nanocolumnas, como es su relación de aspecto (longitud/diámetro). Además, intervienen

otros parámetros, como la temperatura y el tiempo de la reacción para el método hidrotermal [41,42] y el potencial para la electrodeposición [43]. Aunque mediante estos métodos se pueden obtener nanoestructuras de una manera más sencilla, éstas exhiben más defectos cristalinos en comparación a las nanoestructuras sintetizadas por los métodos de transporte en fase gaseosa.

Por otra parte, el spray pyrólisis es otro método de bajo coste en el cual consiste en enviar, por medio de un atomizador, los precursores del compuesto deseado hacia la superficie de un sustrato. Una vez en el sustrato, que se encuentra a una temperatura adecuada, los precursores reaccionan químicamente para dar lugar al material o compuesto deseado. Este método ha demostrado estar bien adaptado para el crecimiento de nanocapas conformadas por nanopartículas de ZnO con diámetros, $d < 10$ nm [44]. Sin embargo, aunque existen varias contribuciones acerca del crecimiento de nanocolumnas de ZnO [45,46], mediante esta técnica es más difícil obtener nanocolumnas con altas relaciones de aspecto (longitud/diámetro) y adecuada reproducibilidad.

Después de esta breve introducción sobre los principales métodos de crecimiento empleados en la síntesis de nanoestructuras de ZnO, a continuación se presentan los fundamentos generales y los sistemas experimentales de los métodos PVD y MOCVD que fueron utilizados durante el desarrollo de este trabajo.

2.2 Crecimiento mediante el método PVD

Como se ha mencionado previamente, el PVD es un método de transporte en fase gaseosa que consiste en obtener las especies fuente de un material en estado gaseoso y transportarlas hacia una zona con condiciones adecuadas en donde el material cristaliza (zona de cristalización). Los procesos que intervienen durante la síntesis de un material pueden ser variados en función de las condiciones y parámetros de crecimiento utilizados. Sin embargo, durante el crecimiento por PVD es posible hacer distinción de tres principales procesos: (i) la obtención de la especie o especies en fase gaseosa; (ii) el transporte de las especies en fase gaseosa a la zona de depósito y (iii) los

mecanismos de cristalización. Los modelos teóricos que describen cada uno de estos procesos pueden tener un alto grado de complejidad, sin embargo en los siguientes sub-apartados se intentará dar una descripción sencilla de los fundamentos generales de estos procesos.

2.2.1 Obtención de las especies fuente en fase gaseosa

Las especies fuente de un material se pueden obtener a partir de un compuesto sólido mediante varios procesos, entre los cuales destacan los de sublimación y descomposición química. En el proceso de sublimación, el compuesto sólido, por ejemplo un compuesto binario AB, pasa directamente al estado gaseoso sin pasar por el estado líquido, ec. (2.1).



Este proceso puede ser llevado a cabo elevando la temperatura del compuesto hasta un valor determinado (temperatura de sublimación, T_s) para que, mediante un proceso espontáneo, el compuesto tienda a alcanzar un equilibrio con el ambiente que le rodea aumentando su presión parcial. El estado gaseoso del material se alcanza en el estado de equilibrio, cuando la presión parcial del compuesto es igual a su presión de vapor correspondiente a la temperatura T_s . Este proceso es generalmente muy eficiente para compuestos que poseen altas presiones de vapor.

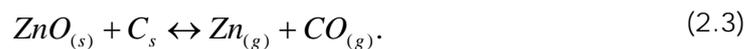
Por otra parte, el proceso de descomposición química consiste en proporcionar al compuesto una cantidad suficiente de energía para que los enlaces moleculares del compuesto se rompan y se genere el vapor de cada uno de los subcompuestos o elementos que conforman el compuesto original. Es decir que el compuesto sólido AB será descompuesto en las especies A y B en fase gaseosa, ec. (2.2).



Los procesos de sublimación o descomposición química pueden tener mayor o menor grado de probabilidad en función de la naturaleza de la fuente de material. En los casos donde este tipo de procesos tiene una baja

probabilidad, es posible activar la sublimación o descomposición química de la fuente de material mediante el uso de especies adicionales. Para el caso del ZnO, varios estudios teóricos y experimentales han mostrado que el proceso de sublimación alrededor de 1000 °C es muy improbable debido a la baja presión de vapor que presenta el compuesto en estas condiciones, $P_{ZnO} \approx 4 \times 10^{-9}$ atm [47,48]. Por otra parte, los mismo estudios han mostrado que el proceso de descomposición del ZnO en sus materiales constituyentes, a esta misma temperatura, tiene mayor probabilidad ya que las presiones de vapor de zinc y oxígeno por separado son mayores que en el caso anterior ($\approx 10^{-6}$ atmosferas). Sin embargo, la eficiencia de este proceso no es lo suficientemente alta para realizar crecimientos con una adecuada cantidad de materia y reproducibilidad.

En la literatura se pueden encontrar varios estudios acerca de la influencia de agentes externos, como metales y grafito, sobre el proceso de descomposición del ZnO [49]. Estos estudios han demostrado que el uso del grafito como agente externo puede aumentar, de manera significativa, la velocidad de activación del proceso de descomposición del ZnO [50]. La ecuación 2.3, generalmente es citada para describir el proceso químico que ocurre cuando el ZnO es sometido a temperaturas alrededor de 1000 °C en presencia de grafito [17].



De acuerdo con la literatura este proceso sería reversible y cíclico a bajas temperaturas, tal como se espera dentro de un proceso clásico por CVD, figura 2.2.

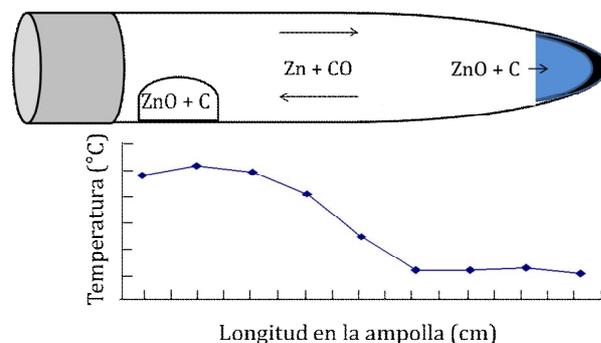
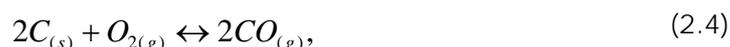


Figura 2.2. Esquema de crecimiento de ZnO en presencia de carbono de acuerdo a la ec. 2.3

Sin embargo, en las experiencias realizadas para este trabajo en las que se utilizó carbono (véanse apartados siguientes) en ninguna ocasión se obtuvo el depósito de grafito al finalizar el crecimiento, por lo que no podemos suponer que esta ecuación describa correctamente el proceso que se desarrolla. Un razonamiento hecho dentro un estudio previamente desarrollado por nuestro grupo de investigación [49], ha permitido dar una explicación al proceso que podría ocurrir en nuestros crecimientos. Este razonamiento será brevemente expuesto a continuación.

Cuando el ZnO se encuentra sometido a una temperatura alrededor de 1000 °C, se puede producir la descomposición del material y por lo tanto se genera una atmosfera de Zn + O₂ en fase gaseosa. En este punto, si el oxígeno en fase gaseosa entra en contacto con el grafito, se pueden producir las siguientes reacciones químicas:



El consumo de moléculas de oxígeno, ocasionado por la presencia del grafito, creará un exceso de Zn en la fuente de material. Este exceso de Zn es finalmente el responsable de favorecer la velocidad de transición del material a la fase gaseosa. Este razonamiento parece estar de acuerdo con algunas investigaciones experimentales realizadas sobre la pérdida de masa del ZnO cuando sobre éste incide un flujo de gas [51,52]. Los estudios han demostrado que la pérdida de masa del ZnO es mayor cuando el flujo que incide sobre el material tiene mayor cantidad de zinc. Similares resultados se obtuvieron en un sistema cerrado en presencia de una presión de Zn adicional [53].

2.2.2 Transporte de las especies en fase gaseosa hasta la zona de depósito

Los crecimientos por PVD pueden ser hechos dentro de ampollas cerradas o abiertas. Sin embargo, para el crecimiento de materiales nanoestructurados los sistemas con ampolla abierta son los más comúnmente utilizados. Por lo

Capítulo 2. Métodos de crecimiento

tanto, en este subapartado se profundizará sobre el proceso de transporte en sistemas abiertos. Algunos de los fundamentos generales del proceso de transporte en sistemas cerrados se pueden encontrar en las siguientes citas bibliográficas [49, 54].

En los crecimientos con ampolla abierta, las especies en fase gaseosa son generalmente transportadas mediante un flujo de gas externo denominado *gas de transporte*. El gas utilizado para este proceso debe ser preferiblemente de naturaleza inerte con el fin de evitar posibles reacciones químicas entre él y las especies fuentes de material así como con el sustrato. Por lo tanto, se suelen utilizar como gases de transporte H_2 , He, N_2 y Ar.

El uso de un gas de transporte durante un proceso de crecimiento por PVD, además de favorecer el transporte de las especies en fase gaseosas hacia la zona de cristalización, tiene otras funciones, como la de mantener una atmosfera de crecimiento limpia de impurezas externas y expulsar, cuando se da el caso, los compuestos o elementos residuales en fase gaseosa. Un requerimiento fundamental es que este flujo esté en régimen laminar para así garantizar que el proceso de transporte de materia tenga el mayor grado de ordenamiento posible. En el régimen laminar las líneas de flujo de gas son paralelas entre sí y a las paredes de la ampolla y la componente de movimiento transversal es muy pequeña. Por lo tanto, las partículas que se mueven dentro de un flujo laminar se caracterizan por tener un alto ordenamiento.

Una manera simple de conocer si un flujo se encuentra dentro de un régimen laminar o si, por el contrario, hay torbellinos es mediante la estimación de los números de Reynolds (R_e) y de Rayleigh (R_a). Estos números son adimensionales y dan una descripción general sobre el comportamiento dinámico de un fluido dentro de un sistema físico con características definidas. El número de Reynolds es una magnitud que brinda una información sobre la relación que existe entre las fuerzas inerciales y viscosas del fluido dinámico. Para un flujo estable, el número de Reynolds dentro de una ampolla cilíndrica se define como [55]:

$$R_e = 2 \frac{\rho v_p R}{\mu}, \quad (2.6)$$

siendo ρ la densidad, v_p la velocidad promedio en la sección de la ampolla y μ la viscosidad del fluido, R es el radio interno de la ampolla.

Aunque de manera general el número de Reynolds suele ser mucho mayor que 1, existen valores límite que indican en qué régimen se encuentra un fluido. Si $R_e < 2300$ indica que el flujo se encuentra dentro de un régimen laminar en donde dominan las fuerzas viscosas. Si $R_e > 4000$ el flujo se encuentra en un régimen turbulento en el cual dominan las fuerzas inerciales. En nuestro caso, de acuerdo con las características del sistema que se mostrarán en el apartado 2.4 y para un flujo de 0.1 l/min de Ar, el valor obtenido para R_e en la zona de cristalización fue de 8.4. Este valor se encuentra claramente dentro de los límites dispuestos para el régimen de flujo laminar.

Por otra parte, mediante el número de Rayleigh es posible predecir la presencia de torbellinos debidos a la convección natural, aún dentro de un régimen laminar. Los procesos de convección libre, en contraposición a la convección forzada, se generan por fenómenos naturales como la flotación. El número de Rayleigh nos indica el balance entre la transferencia de calor por conducción y por convección y se define como:

$$R_a = \frac{g C_p \rho^2 (2R)^3 \Delta T}{\mu k T} \quad (2.7)$$

siendo g la aceleración de la gravedad, ΔT la diferencia de temperatura entre la superficie en contacto con el fluido y un punto suficientemente lejos de dicha superficie (en nuestro caso, la temperatura ambiente), C_p el calor específico a presión constante y k la conductividad térmica del fluido. Si el número de Rayleigh es mayor que el número crítico $R_{acrit} \approx 1707$, domina la convección y es posible la existencia de torbellinos durante el proceso de transporte [56]. En nuestro caso R_a tiene un valor alrededor de 10^3 . Este valor es menor que el valor crítico, lo cual indica que durante el crecimiento es poco probable puedan formarse torbellinos a nivel local.

Vale la pena mencionar que para el cálculo de R_e y R_a hemos supuesto que el comportamiento dinámico de nuestro fluido es el de un gas ideal con un flujo incompresible, es decir, que cumple con las condiciones de conservación de masa y de momento durante su transporte por el sistema [55]. Adicionalmente, los valores de ρ , μ , C_p y k que se utilizaron fueron los valores dados para condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente [57, 58].

2.2.3 Proceso de cristalización

En el crecimiento cristalino por PVD en ausencia de catalizador, una vez que las especies en fase gaseosa son transportadas a la zona de cristalización, ocurren dos fenómenos fundamentales: la nucleación (formación de un cristal-semilla) y el crecimiento evolutivo de ese cristal-semilla. Durante el desarrollo de estas etapas intervienen los siguientes procesos: (i) la adsorción de las moléculas en fase gaseosa sobre la superficie del sustrato (etapa de nucleación) o sobre la superficie de las facetas del cristal (etapa de crecimiento), (ii) difusión de las moléculas adsorbidas sobre la superficie cristalina hacia los puntos más favorables para la incorporación cristalina, generalmente los bordes o pliegues de los escalones atómicos (*edge steps* o *kinks*) y (iii) incorporación de la molécula a la red cristalina. Sin embargo durante el segundo proceso, los átomos adsorbidos pueden abandonar la superficie y volver a la fase gaseosa antes de ser incorporados a la red cristalina (desorción). Este proceso puede ocurrir cuando los átomos adsorbidos adquieren una energía mayor a la energía de adsorción, generalmente como consecuencia de las fluctuaciones de temperatura que el átomo o molécula experimentan durante el proceso de difusión en la superficie [59]. La desorción afectará entonces a la difusión de las partículas sobre la superficie y disminuirá la velocidad de crecimiento.

Este proceso se puede describir mediante un coeficiente de difusión que depende de la temperatura a través de una energía de activación. El coeficiente de difusión superficial (D_s) depende del coeficiente de difusión para recorrer un escalón (D_{step}), de la energía de activación (E_{step}) y de la temperatura T a la que se realiza el proceso, en la forma:

$$D_s = D_{step} \exp(-E_{step}/k_B T) \quad (2.8)$$

donde k_B es la constante de Boltzman.

En un proceso de difusión, el recorrido libre medio λ_s de la partícula, el tiempo de vida medio τ_s (en nuestro caso, de la molécula adsorbida antes de volver a la fase gaseosa) y el coeficiente de difusión se pueden relacionar mediante la expresión:

$$\lambda_s^2 = D_s \tau_s \quad (2.9)$$

A partir de la ecuación 2.9 es posible concluir que sólo aquellos átomos o moléculas adsorbidos que se encuentren a una distancia $d \leq \lambda_s$ de un punto favorable para la incorporación podrán contribuir al crecimiento del cristal, figura 2.3.

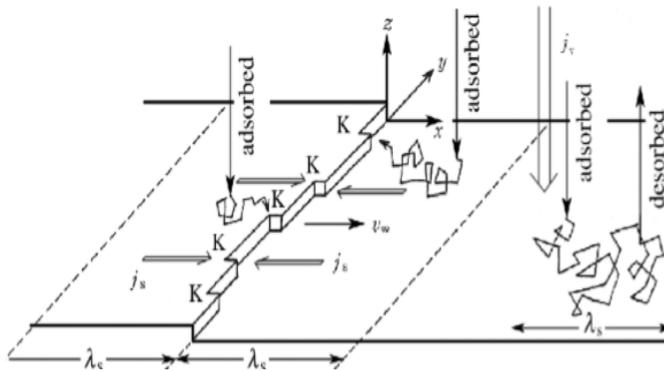


Figura 2.3. Esquema de los procesos de adsorción, difusión e incorporación a la red cristalina. Figura tomada de [59].

Por otra parte, dentro de la teoría de crecimiento cristalino, la velocidad de crecimiento de un escalón cristalino está definida [59] como:

$$V_\infty = \frac{2\lambda_s p_e}{n_0 \sqrt{2\pi m k_B T}} \sigma, \quad (2.10)$$

siendo $n_0=(1/a)$; la inversa del parámetro de red del cristal a (suponiendo una estructura cúbica); p_e la presión de equilibrio de las especies en fase gaseosa; m la masa atómica; k_B la constante de Boltzman, T la temperatura y σ la supersaturación a la presión p definida a su vez como:

$$\sigma = \frac{(p - p_e)}{p_e}. \quad (2.11)$$

La ecuación 2.10 demuestra que la velocidad de crecimiento depende directamente del parámetro de supersaturación y del camino libre medio del átomo adsorbido. En el proceso de crecimiento en fase gaseosa la supersaturación juega un papel de gran importancia durante todas las etapas del crecimiento. Este parámetro es conocido como la fuerza motriz que rige el crecimiento por transporte en fase gaseosa [59,60].

2.2.4 Descripción del sistema experimental del método PVD

El sistema experimental PVD que se empleó durante el desarrollo de esta tesis, fue diseñado dentro de nuestro grupo de investigación con el fin de facilitar el crecimiento de nanoestructuras cristalinas en ampolla abierta. Este sistema consiste en un horno cilíndrico horizontal con una zona útil de 50 cm de longitud y dos zonas calefactoras independientes, figura 2.4.

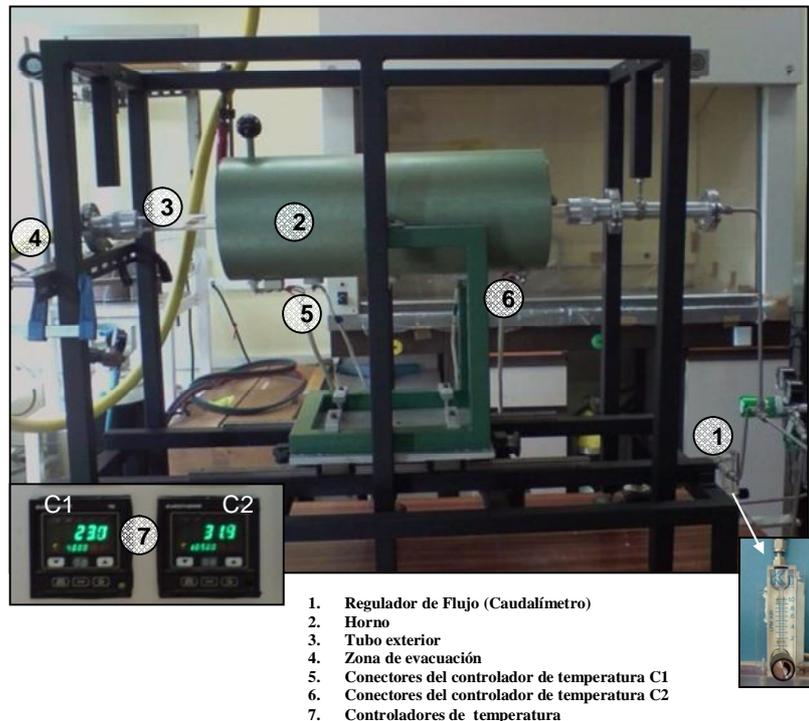


Figura 2.4. Fotografía del sistema experimental PVT utilizado para el crecimiento de nanoestructuras en ampolla abierta.

Para facilitar el flujo del gas de transporte durante el crecimiento, se ajustó en el interior del horno un tubo cilíndrico de cuarzo de 70 cm de longitud y 2,5 cm de diámetro. Un extremo del tubo fue preparado para la inyección del gas de transporte y el otro extremo para la evacuación de los productos residuales en fase gaseosa. Para garantizar un mayor control sobre la inyección de gas, se acopló al sistema un regulador de presión y de flujo (caudalímetro) junto con una válvula anti-retorno.

Para realizar los crecimientos se utilizó una ampolla abierta de cuarzo dentro de la cual se dispuso, tanto el crisol que contenía la fuente de material, como los sustratos. La ampolla cargada era finalmente colocada dentro del horno, como se observa en el esquema de la figura 2.5. Dentro de esta configuración experimental, todos los procesos, como la producción de las especies en fase gaseosa, el transporte de las mismas y la cristalización, ocurren dentro de la misma ampolla.

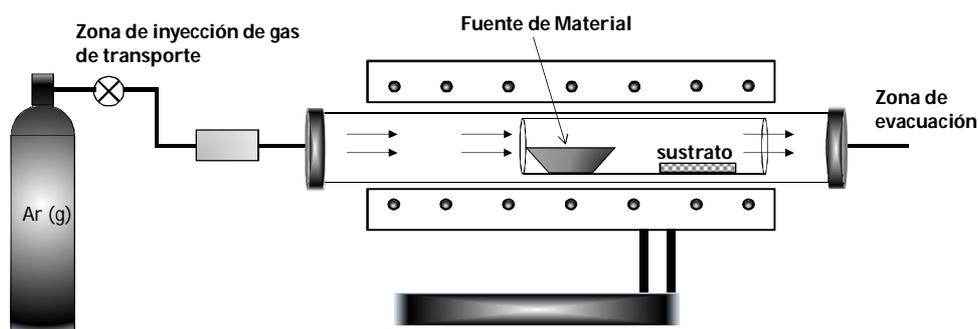


Figura 2.5. Diagrama del montaje experimental para el crecimiento de nanoestructuras de ZnO en ampolla abierta.

La ubicación de la ampolla dentro del horno es fundamental para garantizar una mayor eficiencia durante el proceso de crecimiento. Ésta debe ser tal que el crisol se encuentre en una zona con la temperatura adecuada para obtener la descomposición del material. Como se dijo previamente, para conseguir la sublimación de la fuente de material $\text{ZnO} + \text{C}$, el crisol debe ser mantenido en una zona con temperaturas alrededor de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los sustratos dentro de la ampolla son ubicados con respecto al crisol a distancias específicas dependiendo del perfil de temperatura seleccionado.

2.2.5 Detalles experimentales

Para los crecimientos de nanoestructuras de ZnO se utilizó, como fuente de material, una mezcla de grafito y ZnO en polvo de -200 *mesh* y una pureza del 99,999%. El *mesh* es una unidad usada en granulometría y está relacionado con el número de orificios por unidad de longitud de una rejilla o malla. El signo "+" delante del valor indica que las partículas son retenidas por el tamiz, mientras que el signo "-" indica que las partículas pasan a través del tamiz. En nuestro caso, indica que los gránulos de ZnO utilizados pasan a través de un tamiz con orificios de ~0,074 mm de diámetro. El grafito fue molido manualmente e incorporado posteriormente al ZnO. Con el fin de disminuir la incorporación de humedad en la fuente de material, el ZnO en polvo fue mantenido en un horno alrededor de 120 °C previamente al proceso de crecimiento. Como gas de transporte se utilizó un flujo de argón de alta pureza (99,999%). Se eligió este gas básicamente por su baja volatilidad y reactividad con el sustrato y con el material. Los controladores de temperatura fueron programados para iniciar el calentamiento de manera controlada justo después de introducir la ampolla al sistema. El flujo de transporte fue puesto en marcha desde el inicio del proceso de calentamiento con el fin de mantener una atmosfera de crecimiento limpia durante todo el proceso calentamiento.

El crisol utilizado en los crecimiento era una barquilla de alúmina de 7 cm de longitud, 1 cm de ancho y ~0,5 cm de alto. Las ampollas utilizadas fueron ampollas de cuarzo con geometría cilíndrica y extremos abiertos. El diámetro y la longitud de estas ampollas fueron de 2 y 35 cm, respectivamente.

La limpieza de las ampollas se llevó a cabo de acuerdo con los siguientes pasos:

1. 10 lavados de agua desionizada y una de metanol;
2. 30 minutos sumergidas en una disolución 1:1:1 de tricloetileno, etanol y acetona
3. 10 lavados de agua desionizada y uno de metanol;

4. 12 horas sumergidas en agua regia (disolución 3:1 de ácido clorhídrico y ácido nítrico)
5. 10 lavados de agua desionizada y uno de metanol;
6. finalmente, las ampollas se secaron haciendo incidir sobre éstas un flujo de gas de nitrógeno en forma de barrido.

2.3 Crecimiento mediante el método MOCVD

El MOCVD es un método de crecimiento por transporte en fase gaseosa en el cual al menos uno de los precursores es un compuesto organometálico. En este método, cada precursor en estado gaseoso se transporta de manera independiente hasta el reactor por medio de un flujo de gas inerte. Este proceso se hace con el fin de evitar que los precursores reaccionen químicamente entre sí antes de llegar al reactor. El flujo del gas de transporte dentro del reactor debe cumplir con las condiciones de régimen laminar expuestas en el apartado 2.2.2.

En este método, los precursores en fase gaseosa se suelen obtener a partir de compuestos en estado líquido mediante el uso de un burbujeador. Este consiste en un recipiente hermético que contiene el precursor en estado líquido a una temperatura determinada (T_f), dentro del cual se hace pasar una proporción de gas de transporte para que se produzcan las burbujas que cargan el vapor del precursor en su superficie. Este vapor es posteriormente arrastrado por el propio gas de transporte hacia el reactor. Existen otras técnicas para la obtención de los precursores en estado gaseoso, como las previamente expuestas en el apartado 2.2.1, en las cuales se utilizan compuestos sólidos. También se pueden encontrar algunos precursores directamente en estado gaseoso.

Una vez los precursores se encuentran dentro del reactor, ocurren una serie de procesos físicos y químicos caracterizados por la dinámica de transporte de los precursores hacia el sustrato y la interacción de éstos en la superficie cristalina, figura 2.6. Esta serie de procesos se enumera a continuación de acuerdo con el orden en el cual estos ocurren:

Capítulo 2. Métodos de crecimiento

1. Transferencia de los precursores hacia el sustrato
2. Adsorción de los precursores en la superficie del sustrato
3. Procesos de superficie: difusión de los precursores, reacciones químicas e incorporación de moléculas a la red cristalina
4. Desorción de los productos residuales
5. Transferencia de los productos residuales al gas de transporte
6. Evacuación de los productos residuales del reactor

Debido a que los anteriores procesos ocurren de manera secuencial, la velocidad de crecimiento del material estará determinada por el proceso más lento dentro de la serie, el cual se denomina proceso limitante. Teniendo en cuenta lo anterior, es posible hacer la distinción de varios regímenes de crecimiento de acuerdo a la naturaleza del proceso limitante [61,62]. Cuando la velocidad de crecimiento está limitada por cualquiera de los procesos de transferencia de precursores o productos, (procesos 1 ó 5), se dice que el crecimiento está limitado por la *difusión*. Si la velocidad de crecimiento está limitada por alguno de los procesos que ocurren en la superficie (procesos 2, 3 ó 4) se dice que el crecimiento está limitado por la *cinética*. De manera general, los dos regímenes anteriores son los más habituales dentro de un crecimiento por MOCVD, sin embargo vale la pena mencionar la existencia de un tercer régimen en el cual la velocidad de crecimiento está limitada por procesos termodinámicos. Este tipo de régimen puede estar presente en los crecimientos hechos a temperaturas muy altas, en donde ocurre una notoria disminución de la velocidad de crecimiento [63,64]. La disminución de la velocidad de crecimiento bajo estas condiciones ha sido atribuida a una amplia variedad de fenómenos, entre los cuales es posible destacar la desorción de precursores en la superficie del sustrato o la evaporación de material ya depositado.

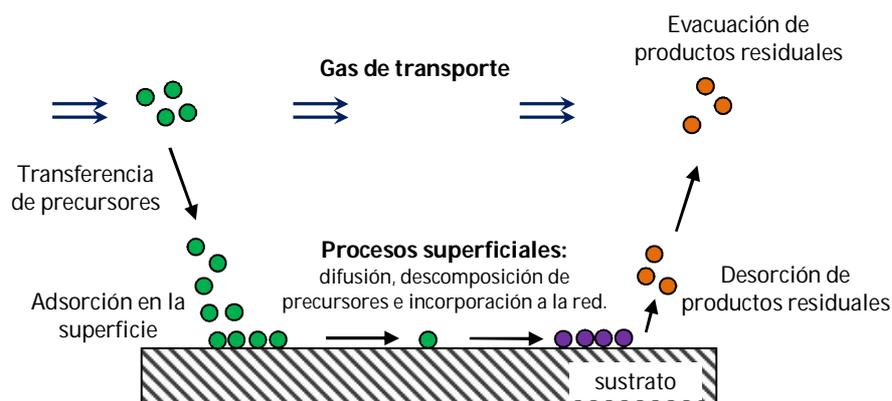


Figura 2.6. Esquema de la secuencia de procesos que ocurren durante el crecimiento por MOCVD.

Después de esta breve introducción acerca de los aspectos generales del método MOCVD, el lector puede referirse a las siguientes citas bibliográficas si desea conocer con mayor detalle y exactitud todo el fenómeno físico que encierra este método [65]. A continuación, se da paso para la descripción del sistema y de los detalles experimentales que han sido empleados dentro de este método.

2.3.1 Descripción del sistema experimental del método MOCVD

Durante el desarrollo de esta tesis, la investigación sobre el nanocolumnas y nanohilos de ZnO mediante MOCVD se llevó a cabo dentro de la colaboración investigadora que mantiene nuestro laboratorio con el laboratorio francés, *Groupe d'Etude de la Matière Condensée* (GEMaC). Por lo tanto, los crecimientos por MOCVD fueron hechos en Francia durante las estancias breves que tuve la oportunidad de realizar dentro del periodo de esta tesis doctoral.

El equipo de MOCVD que se utilizó para los crecimientos se compone de un reactor vertical de cuarzo conectado a dos paneles de líneas de transporte. Cada panel cuenta con tres líneas principales, denominadas RUN, VENT y OM. La línea RUN es la encargada de llevar el flujo de gas de transporte directamente al reactor, mientras que la línea VENT conduce este gas directamente al canal de evacuación de los productos residuales sin pasar por el reactor. La línea OM conecta el gas de transporte con los precursores

organometálicos. Esta línea es la encargada de enviar una porción del gas de transporte hacia los burbujeadores. El paso de flujo a la entrada y salida de los burbujeadores se controla mediante un sistema de electroválvulas. La salida de cada burbujeador se encuentra conectada a una línea independiente, la cual a su vez está conectada a las líneas RUN y VENT por medio de un juego de electroválvulas llamadas *manifold*, figura 2.7. Esto se hace con el fin de transportar de manera independiente los precursores en fase gaseosa hasta el reactor y de esta manera evitar posibles reacciones químicas entre estos. En este sistema, los flujos son regulados por dispositivos denominados controladores de masa (*Mass-flow*) colocados en las líneas de transporte y cada panel puede alojar hasta un máximo de 4 burbujeadores.

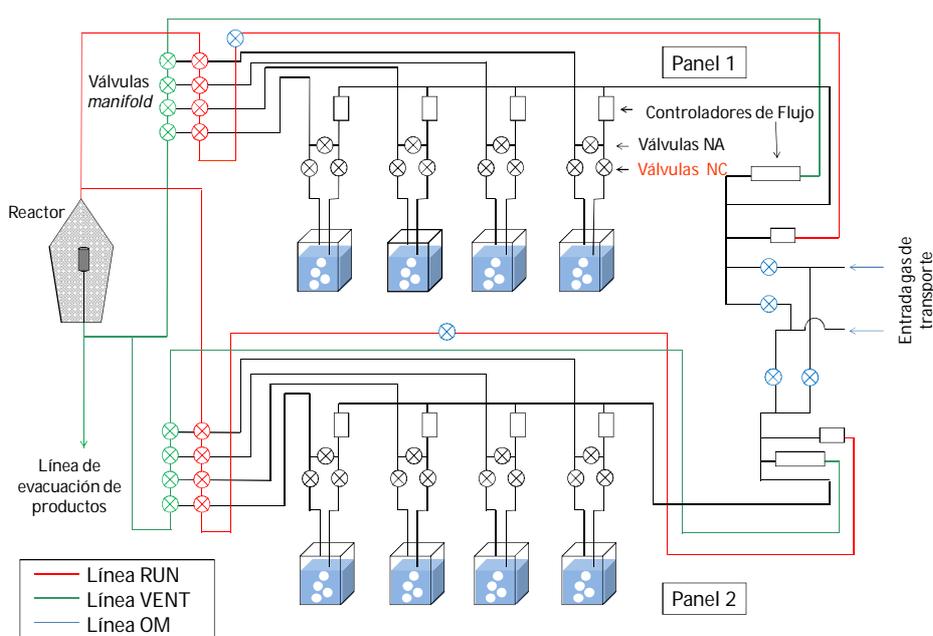


Figura 2.7. Diagrama del sistema MOCVD utilizado.

Este equipo cuenta además con un sistema de calentamiento del porta-muestras, otro de refrigeración de las paredes del reactor y dos entradas diferentes para la inyección del gas de transporte. El calentamiento del reactor se realiza mediante un proceso de inducción [66]. Este sistema consta de un generador de radiofrecuencia (RF) conectado a una bobina conductora circular ajustada a las paredes externas del reactor, figura 2.8 (a). Por medio

de este sistema se puede alcanzar temperaturas de crecimiento de hasta 900 °C.

Por otra parte, el sistema de refrigeración del reactor fue diseñado con el fin de mantener las paredes del reactor a baja temperatura y así evitar el calentamiento de las juntas metálicas entre el reactor y las líneas de transporte, además de evitar depósitos parásitos en las paredes del reactor. El reactor tiene una doble pared por medio de la cual se hace pasar un flujo de agua a una temperatura de unos 25 °C. La temperatura en el portamuestras es controlada por un termopar ubicado en el interior del reactor, figura 2.8 (b). En este sistema, los parámetros del crecimiento, como el flujo del gas transportador y los compuestos OM, la temperatura y el tiempo de crecimiento, son controlados por medio de un software que actúa sobre los dispositivos del sistema, activando las electroválvulas, los controladores de flujo, el termopar y el generador de RF.

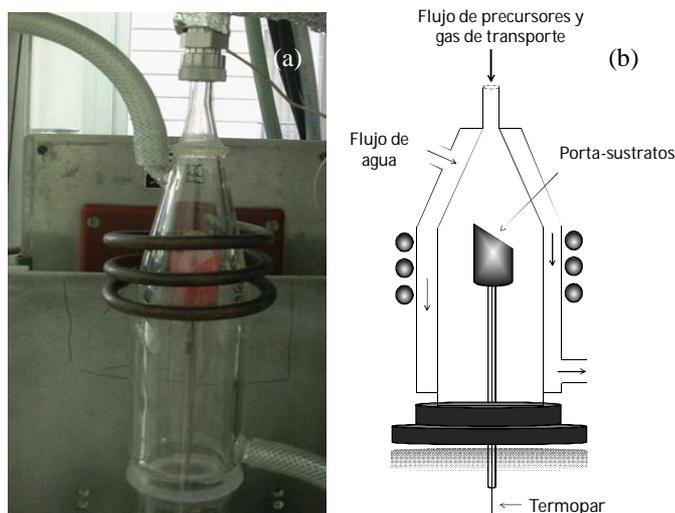


Figura 2.8. (a) fotografía del reactor de MOCVD, (b) diagrama del reactor con los conductos para el flujo de gas.

2.2.2 Detalles experimentales

Las nanocolumnas y nanohilos de ZnO fueron sintetizados a presión atmosférica sobre sustratos de zafiro orientado en la dirección de su eje *c*. Los precursores seleccionados fueron: el compuesto OM dimetilzinc-trietilamina (DMZn-TEN) como fuente de zinc, el tertiary butanol (tBuOH) y el óxido

Capítulo 2. Métodos de crecimiento

nitroso (N_2O) como fuentes de oxígeno para crecimientos a bajas ($T_g < 500$ °C) (capa buffer) y altas ($T_g \geq 700$ °C) temperaturas (nanoestructuras), respectivamente.

Como gas de transporte se seleccionó el He, debido a que el H_2 puede atacar químicamente el ZnO a temperaturas superiores de 750 °C. Adicionalmente, desde el punto de vista hidrodinámico, la baja densidad de He puede favorecer el régimen laminar del gas de transporte dentro del reactor y de esta manera prevenir posibles turbulencias locales durante el proceso de crecimiento. El porta-muestras utilizado para los crecimientos fue un cilindro de carbono de corte inclinado, recubierto con molibdeno para su preservación, con el objetivo de favorecer el régimen laminar del flujo en la superficie del sustrato, figura 2.8 (b).

Después de presentar los métodos de crecimiento utilizados para la síntesis de nano y microestructuras de ZnO, se procederá a presentar en el próximo capítulo las técnicas de caracterización empleadas durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

2.5 Referencias

- [1] B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, G. M. Whitesides, "New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques", *Chem. Rev.* **105**, 1171 (2005).
- [2] W. Yue, Z. Wang, Y. Yang, L. Chen, A. Syed, K. Wong, X. Wang, "Electron-beam lithography of gold nanostructures for surface-enhanced Raman scattering", *J. Micromech. Microeng.* **22**, 125007 (2012).
- [3] K-M. Yoon, K-Y. Yang, H. Lee, "Fabrication of polycrystalline TiO₂ nanopatterns by TiO₂ sol base imprint lithography", *Thin Solid Films* **518**, 126 (2009).
- [4] L. Wang, X. Zhanga, S. Zhao, G. Zhou, T. Y. Zhou, J. Qi, "Synthesis of well-aligned ZnO nanowires by simple physical vapor deposition on c-oriented ZnO thin films without catalysts or additives", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 024108 (2005).

- [5] H. Wan, H. Rude, "A study of the growth mechanism of CVD-grown ZnO nanowires", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **21**, 1014 (2010).
- [6] J. Y. Park, D. J. Lee, S. S. Kim, "Size control of ZnO nanorod arrays grown by metalorganic chemical vapour deposition", *Nanotechnology* **16**, 2044 (2005).
- [7] J. S. Wang, C. S. Yang, P. I. Chen, C. F. Su, W. J. Chen, K. C. Chiu, W. C. Chou, "Catalyst-free highly vertically aligned ZnO nanoneedle arrays grown by plasma assisted molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. A* **97**, 553 (2009).
- [8] M. Lorentz, A. Rahm, B. Cao, J. Zúñiga-Pérez, E. M. Kaidashev, N. Zhakarov, G. Wagner, T. Nobis, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, "Self-organized growth of ZnO-based nano- and microstructures", *Phys. Status Solidi B* **247**, 1265 (2010).
- [9] O. Lupan, V.M. Guérin, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, T. Pauporté, "Well aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO coated glass and their integration in dye sensitized solar cells", *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **211**, 65 (2010).
- [10] H. E. Unalan, P. Hiralal, N. Rupesinghe, S. Dalal, W. I. Milne, G. A. J. Amaratunga, "Rapid synthesis of aligned zinc oxide nanowires", *Nanotechnology* **19**, 255608 (2008).
- [11] W-C. Liu, W. Cai, "One-dimensional and quasi-one-dimensional ZnO nanostructures prepared by spray-pyrolysis-assisted thermal evaporation", *Appl. Surf. Sci.* **254**, 3162 (2008).
- [12] C. Guo, W.C.H. Choy, Y.P. Leung, K.W. Cheah, Y. Fang, "ZnO nanorods grown on ZnSe particles by the chemical vapor deposition method", *Appl. Phys. A* **83**, 421 (2006).
- [13] Z. L. Wang, "ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology", *Mater. Sci. Eng. R* **64**, 33 (2009).
- [14] C. Ye, X. Fang, Y. Hao, X. Teng, L. Zhang, "Zinc Oxide Nanostructures: Morphology Derivation and Evolution", *J. Phys. Chem. B* **109**, 19758 (2005).
- [15] D.N. Montenegro, S. Agouram, M. C. Martínez-Tomás, C. Llorens, C. Reig, V. Muñoz-Sanjosé, "Crystal growth of ZnO micro and

- nanostructures by PVT on c-sapphire and amorphous quartz substrates", *Physics Procedia* **8**, 121 (2010).
- [16] R. S. Wagner, W.C. Ellis, "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth", *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964).
- [17] Z. Zhu, T-L. Chen, Y. Gu, J. Warren, R. M. Osgood Jr., "Zinc Oxide Nanowires Grown by Vapor-Phase Transport Using Selected Metal Catalysts: A Comparative Study", *Chem. Mater.* **17**, 4227 (2005).
- [18] W. I. Park, "Controlled Synthesis and Properties of ZnO Nanostructures Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition: A Review", *Met. Mater. Int.* **14**, 659 (2008).
- [19] W. I. Park, J. K. Yoo, and G.-C. Yi, "Catalyst-Free Metalorganic Chemical-Vapor Deposition of Ultrafine ZnO Nanorods" *J. Korean Phys. Soc.* **46**, L1067 (2005).
- [20] D. C. Kim, B. H. Kong, H. K. Cho, "Morphology control of 1D ZnO nanostructures grown by metal-organic chemical vapor deposition", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **19**, 760 (2008).
- [21] D. J. Park, J. Y. Lee, D. C. Kim, S. K. Mohanta, H. K. Cho, "Defects in interfacial layers and their role in the growth of ZnO nanorods by metallorganic chemical vapor deposition" *Appl. Phys. Lett.* **91**, 143115 (2007).
- [22] J.H. Liang, H.Y. Lai, Y.J. Chen, "Morphology transition of ZnO films with DMZn flow rate in MOCVD process", *Appl. Surf. Sci.* **256**, 7305 (2010).
- [23] D. N. Montenegro, A. Souissi , C. M. Martínez-Tomás, V. Muñoz-Sanjosed, V. Sallet, "Morphology transitions in ZnO nanorods grown by MOCVD", *J. Cryst. Growth* **359**, 122 (2012).
- [24] D. C. Kim, S. K. Mohanta, H. K. Cho, "Vertically Aligned Ultraslim ZnO Nanowires Formed by Homobuffer: Growth Evolution and Emission Properties", *Cryst. Growth and Design* **9**, 4725 (2009).
- [25] F. Falyouni, L. Benmamas, C. Thiandoume, J. Barjon, A. Lusson, P. Galtier, V. Sallet, "Metal organic chemical vapor deposition growth and luminescence of ZnO micro- and nanowires", *J. Vac. Sci. Technol. B* **27**, 1662 (2009).

- [26] C-H. Kwak, B-H. Kim, S-H. Park, S-Y. Seo, C-I. Park, S-H. Kim, S-W. Han, "In-situ and ex-situ ZnO nanorod growth on ZnO homo-buffer layers", *J. Cryst. Growth* **311**, 4491 (2009).
- [27] C. Thiandoume, J. Barjon, O. Ka, A. Lusson, P. Galtier, V. Sallet, "Morphology transition of one-dimensional ZnO grown by metalorganic vapour phase epitaxy on (0001)-ZnO substrate", *J. Cryst. Growth* **311**, 4311 (2009).
- [28] V. Sallet, F. Falyouni, A. Zeuner, A. Lusson, P. Galtier, "Some Aspects of the MOCVD Growth of ZnO Nanorods by Using N₂O", *J. Korean Chem. Soc.* **53**, 3051 (2008).
- [29] Y. W. Heo, B. S. Kang, L. C. Tien, D. P. Norton, F. Ren, J. R. la Roche, S. J. Pearton, "UV photoresponse of single ZnO nanowires", *Appl. Phys. A* **80**, 497 (2005).
- [30] Z. W. Liu, C. K. Ong, "Synthesis and size control of ZnO nanorods by conventional pulsed-laser deposition without catalyst", *Mater. Lett.* **61**, 3329 (2007).
- [31] M. Willander, O. Nur, Q. X. Zhao, L. L. Yang, M. Lorenz, B. Q. Cao, J. Zúñiga-Pérez, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, A. Bakin, A. Behrends, M. Al-Suleiman, A. El-Shaer, A. Che Mofor, B. Postels, A. Waag, N. Boukos, A. Travlos, H. S. Kwack, J. Guinard, D. L. S. Dang, "Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers", *Nanotechnology* **20**, 332001 (2009).
- [32] L. Zhao, J. Lian, Y. Liu, Q. Jiang, "Structural and optical properties of ZnO thin films deposited on quartz glass by pulsed laser deposition", *Appl. Surf. Sci.* **252**, 8451 (2006).
- [33] E. Chan y Díaz, V. Pech-Rodríguez, A. Duarte-Moller, E. Orrantia-Borunda, R. Castro-Rodríguez, I. Perez-Quintana, A. Iribarren, "Electrical, structural and optical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition", *Int. J. Phys. Sci.* **6**, 4382 (2011).
- [34] L.C Tien, S.J. Pearton, D.P. Norton, F. Ren, "Synthesis and microstructure of vertically aligned ZnO nanowires grown by high-pressure-procedure pulsed-laser deposition", *Mater. Sci.* **43**, 6925 (2008).

Capítulo 2. Métodos de crecimiento

- [35] C. Y. Varanasi, K. D. Leedy, D. H. Tomich, G. Subramanyam, C. D. Look, "Improved photoluminescence of vertically aligned ZnO nanorods grown BaSrTiO₃ by pulsed-laser deposition", *Nanotechnology* **20**, 385706 (2009).
- [36] R. Nishimura, T. Sakano, T. Okato, T. Saiki, M. Obara, "Catalyst-free growth of high-quality ZnO nanorods on Si(100) substrate by two-step, off-axis pulsed-laser deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 4799 (2008).
- [37] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y. C. Lee, O. K. Tan, L. Vayssieres, "Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications", *Nanotechnology* **17**, 4995 (2006).
- [38] F. Solís-Pomar, E. Martínez, M. F. Meléndrez, E. Pérez-Tijerina, "Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films", *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 524 (2011).
- [39] J. Rousset, F. Donsanti, G. Renou, N. Naghavi, D. Lincot, Z. Jehl, "Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on ZnO substrate with tunable orientation and optical properties", *Nanotechnology* **21**, 395603 (2010).
- [40] B. Weintraub, Y. Deng, Z. L. Wang, "Position-Controlled Seedless Growth of ZnO Nanorod Arrays on a Polymer Substrate via Wet Chemical Synthesis", *J. Phys. Chem. C* **111**, 10162 (2007).
- [41] J. Cui¹, U. Gibson, "Low-temperature fabrication of single-crystal ZnO nanopillar photonic bandgap structures", *Nanotechnology* **18** 155302 (2007).
- [42] L. Li, H. Yang, J. Yu, Y. Chen, J. Ma, J. Zhang, Y. Song, F. Gao, "Controllable growth of ZnO nanowires with different aspect ratios and microstructures and their photoluminescence and photosensitive properties", *J. Cryst. Growth* **311**, 4199 (2009).
- [43] M. Guo, C. Y. Yang, M. Zhang, Y-J. Zhang, T. Ma, XiDong Wang, XinDong Wang, "Effects of preparing conditions on the electrodeposition of well-aligned ZnO nanorods arrays", *Electrochim. Acta* **53**, 4633 (2008).
- [44] S. Rajappan-Achary, S. Agouram, C. Reig, J. F. Sanchez-Royo, M. C. Martínez-Tomás, V. Muñoz-Sanjosé, "Self-Assembled Zinc Oxide Quantum Dots Using Spray Pyrolysis Methodology", *Cryst. Growth and Design* **11**, 3790 (2011).

- [45] C. Dwivedi, V. Dutta, "Vertically aligned ZnO nanorods via self-assembled spray pyrolyzed nanoparticles for dye-sensitized solar cells", *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **3**, 015011 (2012).
- [46] E. Kärber, T. Raadik, T. Dedova, J. Krustok, A. Mere, V. Mikli, M. Krunk, "Photoluminescence of spray pyrolysis deposited ZnO nanorods", *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 359 (2011).
- [47] D. F. Anthrop, A. W. Searcy, "Sublimation + thermodynamic properties of zinc oxide", *J. Phys. Chem.* **68** 2335 (1964).
- [48] A. V. Makarov, S. G. Zhezneva, V. V. Kovalenko, N. Rumyantseva, "Mass spectrometric study of nanocrystalline ZnO vaporization", *Inorg. Mater.* **39**, 594 (2003).
- [49] R. Tena Zaera, *El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas*, Tesis Doctoral (2004).
- [50] J. M. Ntep, S. Said Hassani, A. Lusson, A. Tromson-Carli, D. Ballutaud, G. Didier, R. Triboulet, ZnO growth by chemical vapour transport, *J. Crystal Growth* **207**, 30 (1999).
- [51] W. J. Moore, E.L. Williams, "Decomposition of zinc oxide by zinc vapor", *J. Phys. Chem.* **63**, 1516 (1959).
- [52] T. C. M. Pillay, "Vaporization of zinc oxide" *J. Electrochem. Soc.* **109**, C76 (1962).
- [53] EA. Secco, "Decomposition of zinc oxide" *Can. J. Chem.* **38**, 596 (1960).
- [54] C. Paoricia, G. Attolini, "Vapour growth of bulk crystals by PVT and CVT", *Prog. Crystal Growth and Characterization of Materials* **48-49**, 2 (2004).
- [55] J. L. Peube, "Fundamentals of Fluid Mechanics and Transport Phenomena", Iste and Wiley, (2009).
- [56] L. J. Gilling, "Principles of flow behavior: applications to CVD-reactors" (in "Crystal Growth of Electronic Materials"), (1985).

Capítulo 2. Métodos de crecimiento

- [57] E. W. Lemmon, R. T. Jacobsen, "Viscosity and Thermal Conductivity Equations for Nitrogen, Oxygen, Argon, and Air", *International Journal of Thermophysics* **25**, 21 (2004).
- [58] Pagina web, "Physical properties of Ar", EnvironmentalChemistry.com.
- [59] H. J. Scheel, T. Fukuda, "Crystal Growth Technology", Wiley, (2003).
- [60] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, "The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences* **243**, 299 (1951).
- [61] I. Mora Seró, "Crecimiento de los compuestos II-VI mediante MOCVD: aplicación al crecimiento de CdTe, HgTe y Hg_{1-x}Cd_xTe", Tesis Doctoral (2004).
- [62] J. Zúñiga Pérez, "Crystal growth and characterization of II-VI oxides thin films", Tesis Doctoral (2005).
- [63] S. J. C. Irvine, J. Bajaj, "A study of the growth kinetics of II-VI metalorganic vapour phase epitaxy using in situ laser reflectometry". *J. Cryst. Growth* **145**, 74 (1994).
- [64] J. Zúñiga-Pérez, R. Tena-Zaera, V. Muñoz-Sanjosé, "Structural characterization of CdTe layers grown on (0001) sapphire by MOCVD". *J. Cryst. Growth* **270**, 309 (2004).
- [65] G. B. Stringfellow, "Organometallic vapor-phase epitaxy, theory and practice", 2ª edición, Academic Press, (1999).
- [66] D. G. Fink, D. Christiansen, "Electronics engineers' handbook", 2ª edición, McGraw-Hill book Co. (1981).

Capítulo 3

Técnicas de caracterización

En este capítulo se presentan los fundamentos generales de las diferentes técnicas de caracterización que fueron utilizadas para el análisis de las propiedades morfológicas, estructurales, luminiscentes y vibracionales de las nano y microestructuras de ZnO. Este capítulo ha sido organizado en dos apartados de acuerdo con la naturaleza de la radiación de excitación que cada técnica utiliza. En el primer apartado se describen las técnicas de caracterización basadas en haces de electrones que hemos utilizado: la microscopía electrónica de barrido y de transmisión y la espectroscopía por catodoluminiscencia. En el segundo apartado se describen las técnicas basadas en otro tipo de radiación, como la espectroscopía Raman y la difracción de rayos X, en las cuales se usa luz visible y rayos X como fuente de excitación, respectivamente.

3.1 Técnicas de caracterización basadas en haces de electrones

Es conocido que los electrones pueden interactuar con la materia como partículas individuales o como ondas electromagnéticas debido a su dualidad de onda-partícula. En este sentido, la interacción de un haz de electrones con algún material permite la generación de un gran número de señales que proveen diferente información acerca de este material.

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de una muestra (electrones primarios), los electrones penetran y se difunden en el material formando un volumen de interacción en forma de pera. La profundidad de penetración de este volumen depende de la energía de los electrones primarios, además del número atómico y de la densidad del material de interacción [1]. Durante el proceso de difusión los electrones primarios pueden interactuar, como partículas individuales, con los átomos de la muestra de manera elástica o inelástica. En los procesos elásticos los electrones primarios no pierden energía durante la interacción, es decir, conservan su energía cinética. Esto ocurre, por ejemplo, cuando los electrones primarios son retro-dispersados por la superficie de la muestra debido a las colisiones que estos sufren con los núcleos atómicos del material. El ángulo de dispersión de estos electrones suele ser relativamente alto, entre 90-180° [2]. Por otra parte, en la interacción inelástica los electrones primarios entregan a la muestra una parte de su energía, dando lugar a la excitación del material. Este tipo de excitación puede generar la emisión de diferentes señales provenientes del material como electrones secundarios, electrones de Auger, rayos X y catodoluminiscencia, figura 3.1.

Adicionalmente, cuando el haz de electrones interactúa de manera elástica en forma de onda electromagnética, se pueden generar otro tipo de señales, como son los electrones transmitidos y los electrones difractados. Los electrones transmitidos corresponden a los electrones primarios que logran atravesar la muestra sin sufrir ninguna desviación o pérdida de energía. Esta señal ofrece una información relevante sobre la topología del material. Sin embargo, para obtener una señal con intensidad significativa se suelen requerir muestras muy delgadas (del orden de algunos cientos de nanómetros). Por su parte, los electrones dispersados se generan en muestras cristalinas debido a los efectos de difracción que experimenta el haz de electrones con los planos atómicos del material. Este tipo de señal da una información primordial acerca de la estructura cristalina de la muestra. Los fundamentos teóricos sobre la difracción en cristales serán presentados con más detalle en el apartado 3.2.2.

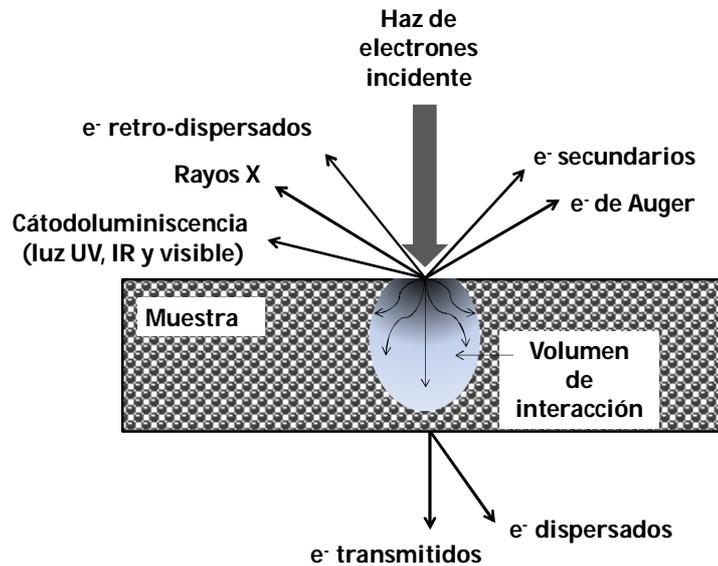


Figura 3.1. Esquema de las diferentes señales que se pueden generar cuando un haz de electrones (e^-) interactúa con el material.

Una vez descritos las diferentes señales generadas al interactuar un haz de electrones con la materia, se pasará a describir las diferentes técnicas de caracterización basadas en ellos: la microscopía electrónica de barrido y de transmisión y la espectroscopía por catodoluminiscencia. A continuación se presentan los conceptos básicos de cada una de estas técnicas.

3.1.1 Microscopía electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy*, SEM) es una de las técnicas de mayor versatilidad a la hora de inspeccionar y analizar las propiedades morfológicas y/o la composición química de muestras a escala nano y micrométrica. Esto se debe a que el microscopio electrónico, el cual usa un haz de electrones como fuente de radiación, aprovecha la pequeña longitud de onda que posee un haz de electrones para obtener una mayor resolución que la que presentan los microscopios ópticos, los cuales usan luz visible como fuente de radiación.

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

De acuerdo con la ecuación de Abbe [1], la resolución de un microscopio depende directamente de la longitud de onda de la fuente de iluminación y viene dada por la siguiente expresión:

$$r = 0.612\lambda/NA, \quad (3.1)$$

siendo λ la longitud de onda de la fuente de radiación y NA la apertura numérica. La apertura numérica es un número adimensional que caracteriza el rango de ángulos para los cuales el sistema capta luz. Para el caso de los microscopios electrónicos NA se encuentra en rangos relativamente pequeños (10^2 - 10^3) en comparación con los microscopios ópticos convencionales que utilizan luz ($NA > 1.4$). En el caso del microscopio electrónico, la longitud de onda asociada a un electrón acelerado por una diferencia de potencial V puede ser estimada de acuerdo a la relación dada por De Broglie [3]:

$$\lambda = (h/p) = h/\sqrt{2m_e eV}, \quad (3.2)$$

siendo h la constante de Planck, p el momento lineal de los electrones y m_e y e la masa y la carga del electrón, respectivamente. Debido a que en el microscopio de barrido el haz de electrones suele ser acelerado por voltajes entre 0.2 y 30 kV, estos equipos pueden alcanzar una resolución teórica de unas cuantas centenas de nanómetros.

En el SEM se utilizan los electrones secundarios como la principal señal para la formación de imagen. Estos electrones se generan debido a la ionización que experimenta la muestra al interaccionar de manera inelástica con los electrones primarios provenientes del haz. Los electrones secundarios poseen energías más bajas (< 50 eV) debido a que provienen de las zonas más cercanas a la superficie del material. Por tanto, estos electrones dan información de alta resolución sobre la topografía de la superficie de la muestra.

En la figura 3.2 se muestra un diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido. De manera general, en un microscopio electrónico el haz de electrones se suele generar por *emisión termiónica* o por *emisión de campo* a

partir de un cátodo de wolframio (W) o de hexaboruro de lantano (LaB_6). En la emisión termoiónica, el cátodo se calienta hasta una temperatura determinada T , para la cual los electrones adquieren una energía mayor al trabajo de extracción Φ del cátodo y, por tanto, pueden abandonar la superficie de éste. El proceso de calentamiento se suele llevar a cabo haciendo circular una corriente eléctrica intensa por el cátodo. Por su parte, en la emisión de campo los electrones se generan a partir de la ionización del cátodo por la presencia de un campo electrostático. Los cátodos que se usan para este tipo de emisión suelen tener una forma puntiaguda, debido a que este tipo de configuración favorece el incremento de la intensidad del campo eléctrico en la punta del cátodo. Los equipos que usan esta tecnología, denominados *field emission gun scanning electron microscopes* (FEG-SEM), aprovechan lo anterior para alcanzar una eficiencia y rendimiento de emisión muy elevados [2].

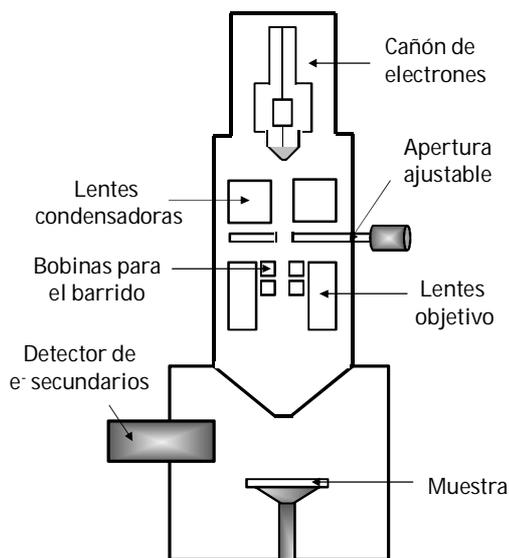


Figura 3.2. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.

Una vez que se ha generado el haz, éste se acelera mediante una diferencia de potencial presente en la columna del microscopio y posteriormente se focaliza por medio de un conjunto de aperturas y lentes electromagnéticas (lentes condensadoras) ubicadas a lo largo del recorrido del haz. Estos equipos requieren

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

trabajar en alto vacío ($\sim 10^{-6}$ torr) para eliminar la dispersión que el haz pueda experimentar debido a las colisiones con las partículas de aire. Para realizar el barrido del haz sobre la muestra, estos microscopios suelen utilizar bobinas magnéticas que se encargan de realizar la deflexión del haz en las direcciones x e y sobre la superficie de la muestra. Finalmente, los electrones secundarios emitidos son recolectados por un detector. Esta señal se amplifica y posteriormente se procesa como señal de video para formar la imagen. En estos equipos, la recolección y el procesamiento de la señal se encuentran sincronizados con el barrido del haz sobre la muestra, de tal manera que la imagen se construye punto por punto.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra se coloca sobre un porta-muestras metálico. Esto se hace con el fin de evitar una acumulación de carga en la superficie de la muestra, la cual puede originar una desviación del haz incidente e impedir una adquisición óptima de la imagen. Sin embargo, para el caso de muestras poco o nada conductoras, es necesario hacer un proceso adicional con el fin de disminuir la acumulación de carga. En la mayoría de casos suele ser suficiente el colocar un contacto metálico entre la muestra y el porta-muestras. Este procedimiento se puede realizar con laca de plata o con una lengüeta metálica atornillada al portamuestras. Sin embargo, en otros casos es necesario recubrir la superficie de la muestra con una película delgada de un material conductor, generalmente carbono, oro u oro-paladio.

3.1.2 Microscopía electrónica de Transmisión

La microscopia electrónica de transmisión (*transmission electron microscopy* (TEM)) se ha convertido en los últimos años en una de las técnicas más potentes para la caracterización de muestras a escala nanométrica con tamaños menores que 100 nm. Esto se debe principalmente a que estos microscopios pueden alcanzar una resolución a escala atómica (unidades de angstroms), ya que estos equipos usan voltajes muy altos para la aceleración del haz de electrones (100-300 kV). Estos microscopios pueden operar básicamente en dos modos: en modo de haz paralelo y en modo de haz convergente. El primer modo es el más empleado y se usa para la formación de una imagen a partir de la señal de los electrones transmitidos

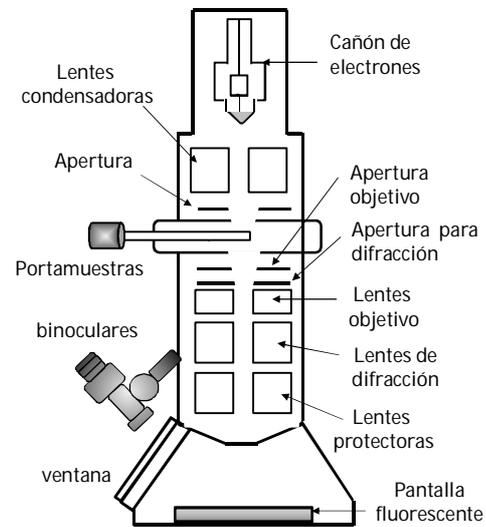
provenientes de la muestra. Para ello se requiere que el espesor de la muestra esté generalmente por debajo de 300 nm. En el caso de muestras cristalinas, este modo también se usa para obtener patrones de difracción (PD). Estos se generan a partir de los haces difractados durante la dispersión elástica que experimenta el haz de electrones como consecuencia de la disposición periódica de los átomos del material. Por otra parte, el modo de haz convergente generalmente se utiliza para el análisis de la composición química de la muestra mediante la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. En este modo también es posible obtener patrones de difracción (PD) de las muestras cristalinas, llamados PD de haz convergente [2].

El sistema óptico del TEM consta básicamente de 3 zonas, las cuales pueden ser visualizadas en la figura 3.3. La primera zona se encarga, tanto de la generación del haz de electrones, como del alineamiento y la focalización de éste antes de incidir sobre la muestra. Estos procesos se realizan de manera similar a lo previamente visto en los equipos SEM. En la segunda zona ocurre la interacción de haz con la muestra, la cual genera la señal de los electrones transmitidos. Esta señal proveniente de la muestra se focaliza mediante una lente objetivo y da lugar así a la formación de la imagen. Finalmente, en la tercera zona del microscopio se amplifica la imagen formada y se proyecta directamente sobre una pantalla fluorescente mediante un conjunto de lentes intermedias y lentes protectoras. La imagen formada también se puede proyectar en un monitor mediante el uso de una cámara CCD.

Para la formación del PD, los haces difractados por la muestra se focalizan en el plano focal, anterior a la lente objetivo, y después este PD se amplifica mediante las llamadas lentes de difracción [2]. Vale la pena mencionar que, debido a que estos microscopios utilizan voltajes de aceleración muy altos, los equipos TEM deben trabajar en condiciones de ultra alto vacío (10^{-7} - 10^{-9} Pa) para prevenir daños en el filamento.

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

Figura 3.3. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de transmisión.



Adicionalmente, algunos microscopios suelen estar acoplados a otro tipo de dispositivos que permiten la formación de la imagen dentro de un modo particular de funcionamiento llamado microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (*High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM)*). A diferencia del TEM convencional, en el cual se usa la amplitud de las señales (funciones de onda) para la construcción de imágenes o PDs, en el HRTEM la imagen se crea a partir de la interferencia constructiva entre las fases de las señales provenientes de la muestra después de su interacción con el haz. Por lo tanto, a este modo de funcionamiento se le denomina modo de formación de imagen por contraste de fase (*phase-contrast imaging*) [2]. Dentro de este modo es posible obtener una imagen de la estructura cristalina de una muestra con una resolución a escala atómica. Por lo tanto, esta técnica es una herramienta muy útil a la hora de visualizar defectos cristalinos de un material como dislocaciones o defectos de apilamiento. Sin embargo, la técnica HRTEM presenta el inconveniente de ser muy sensible a una gran cantidad de parámetros, como por ejemplo, los leves cambios en el espesor de la muestra de la zona analizada o la leve variación del foco del haz. Esto hace que muchas veces no se pueda realizar una interpretación directa de la imagen. Debido a que los electrones deben atravesar la muestra, las dimensiones de la misma no pueden ser mayores que

un micrómetro. Preferiblemente el grosor de la muestra debe estar en el rango de los 100 nm.

Tanto en el TEM convencional como en el HRTEM, la muestra se suele depositar sobre una rejilla estándar adaptada para este tipo de microscopios, figura 3.4. La rejilla de TEM es un disco ultra delgado cuya superficie consiste en un patrón de ventanas nanométricas transparentes a la radiación de electrones. Las rejillas están hechas de un material conductor para evitar la acumulación de carga en la muestra. Los materiales convencionalmente más usados para la fabricación de estas rejillas son el carbono y cobre. Sin embargo existe otra gran variedad de materiales utilizados, entre los cuales cabe destacar el molibdeno, el oro y el platino. Estas rejillas suelen tener un diámetro estándar de 3.05 mm y un grosor por debajo de las décimas de milímetro.

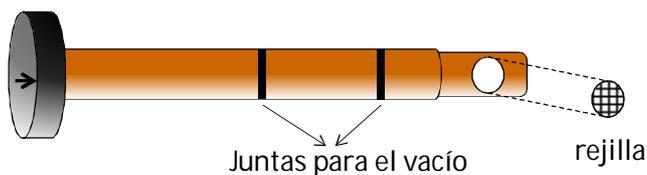


Figura 3.4. Diagrama esquemático de un porta-muestras y una rejilla de TEM.

Aunque el uso de rejillas es el modo más usual para inspeccionar una muestra en el TEM, también es posible hacer una preparación especial de la muestra y formar a partir de ella un disco con dimensiones aproximadas a una rejilla estándar de TEM. Este tipo de preparación suele ser muy útil para observar con detalle las características interfaciales entre el sustrato y la muestra. Sin embargo, los procesos utilizados para este tipo de preparación suelen ser muy largos y costosos además de destructivos, lo que muchas veces origina la pérdida total de la muestra antes de ser caracterizada.

En nuestro caso, la caracterización mediante la microscopía SEM y TEM de las micro y nanoestructuras de ZnO fue llevada a cabo en el Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental (SCSIE) de la Universidad de Valencia.

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

Los equipos utilizados para ello fueron los microscopios electrónicos de Barrido Hitachi 4100 y 4800, y el microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai G2F20 S-Twin. Las medidas por TEM estuvieron a cargo del Doctor Said Agouram, quien es miembro de nuestro grupo de investigación y el responsable del equipo TEM dentro del SCSIE.

En el caso de la caracterización hecha por SEM, la mayoría de las micro y nanoestructuras de ZnO fueron analizadas directamente sobre el sustrato de depósito sin ninguna preparación adicional. Sin embargo, algunas muestras con poca cantidad de material debieron ser recubiertas con una fina capa de oro-paladio con el fin de disminuir los efectos de acumulación de carga. El grosor estimado de esta capa es de unos pocos nanómetros, lo cual corresponde a un tiempo de depósito por *sputtering* entre 5-15 segundos. En el caso de la caracterización por TEM, las nanoestructuras fueron extraídas y depositadas sobre la rejilla TEM rascando cuidadosamente la superficie de la muestra. Además, en algunos casos las nanoestructuras se extrajeron sometiendo las muestras a vibraciones por ultra sonido. Sin embargo, este tipo de proceso no permitió extraer una suficiente cantidad de nanoestructuras y por lo tanto se optó por el primer proceso.

3.1.3 Espectroscopía por Cátodoluminiscencia

La espectroscopía por catodoluminiscencia (CL) se basa en el análisis de la emisión de luz de un material producida por el bombardeo con electrones acelerados. La energía recibida es absorbida por la estructura electrónica, generándose pares electrón-hueco (e⁻-h) cuya recombinación es de nuevo emitida, bien de forma radiativa, bien de forma no radiativa. Las energías emitidas están relacionadas con el ancho de banda del material y con los niveles energéticos presentes en él. De esta manera, se obtiene información de la calidad óptica del material y de la presencia de defectos y contaminantes, que son los que generan dichos niveles energéticos dentro de la banda prohibida (*gap*). Los principios físicos de esta técnica son análogos a los de la fotoluminiscencia (*photoluminescence* (PL)), en la que la radiación incidente es de origen

electromagnético (rayos ultravioleta, rayos X o rayos catódicos). Sin embargo, la espectroscopía por CL presenta varias ventajas frente a la PL convencional. Por ejemplo, mediante la espectroscopía por CL se puede llevar a cabo una caracterización de la muestra de forma más localizada y con mayor resolución debido a que los equipos de CL suelen estar acoplados a un microscopio electrónico de barrido. Por otra parte, en la CL existe una mayor generación de pares $e-h$, ya que un electrón acelerado puede generar varios pares $e-h$ en función de su energía cinética, contrariamente a lo que ocurre en la PL en la que un fotón individual solo puede generar un par $e-h$. Adicionalmente, en la CL es posible realizar estudios sobre la homogeneidad de las propiedades luminiscentes de una muestra en función de la profundidad de penetración, aprovechando la relación directa que tiene el voltaje de aceleración del haz de electrones con el volumen de interacción de la muestra [4].

De manera general, en un proceso de luminiscencia la frecuencia (ν) y la longitud de onda (λ) de un fotón emitido, están asociadas a la diferencia energética que existe entre los dos niveles involucrados durante la transición radiativa:

$$h\nu = hc/\lambda = E_f - E_i, \quad (3.3)$$

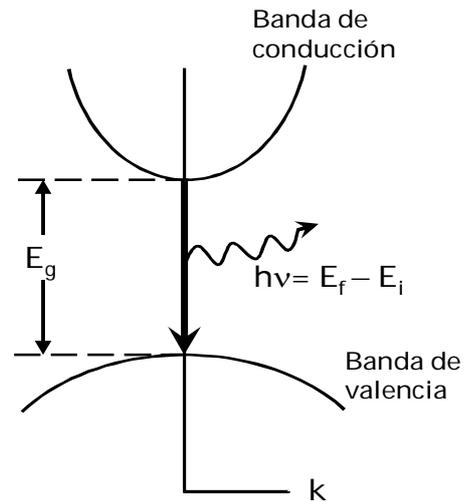
siendo h la constante de Plank, c la velocidad de la luz en el vacío y E_i , E_f las energías correspondientes a los niveles inicial y final de la transición, respectivamente.

En un material semiconductor, se suele distinguir entre dos principales procesos de luminiscencia: *el intrínseco* y *el extrínseco*. El primero está relacionado con la transición radiativa entre los niveles de la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV) del material (figura 3.5), mientras que el segundo está asociado con la transición radiativa entre los niveles extrínsecos relacionados con la presencia de defectos cristalinos o impurezas en el semiconductor. Para el caso particular de los niveles relacionados con la presencia de impurezas en el material, se suele hablar de niveles donadores y aceptores en función de la naturaleza de la impureza. Los primeros generalmente

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

están cerca de la BC del material, mientras que los segundos están próximos a la BV.

Figura 3.5. Diagrama esquemático de una transición radiativa entre la BC y la BV en un semiconductor con banda prohibida directa. Imagen tomada de



Por otra parte, es ampliamente conocido que los pares $e-h$ pueden formar un estado ligado llamado excitón, debido a la interacción Coulombiana que se genera entre el hueco y el electrón. Los niveles energéticos de estos estados se suelen ubicar debajo y muy cerca de la banda de conducción y por lo tanto su energía de recombinación es cercana al valor de la banda prohibida del material [4]. En la literatura generalmente se hace la distinción entre dos tipos de excitones: los relacionados con niveles intrínsecos del material denominados "excitones libres" y aquellos relacionados con niveles extrínsecos del material (impurezas o defectos) denominados "excitones ligados". Teniendo en cuenta todo lo anterior, el espectro de luminiscencia de un material semiconductor puede estar compuesto de una gran cantidad de picos provenientes de las transiciones intrínsecas, extrínsecas y excitónicas que pueden ocurrir en el material. En la figura 3.6, se puede observar varias de las transiciones radiativas que pueden ocurrir dentro de un material semiconductor.

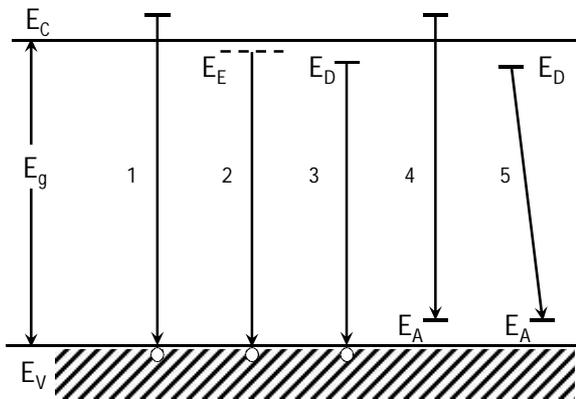


Figura 3.6. Diagrama esquemático de diferentes transiciones radiativas entre: (1) un electrón de la BC y un hueco de la BV, (2) decaimiento de un excitón; (3) un electrón de un nivel dador y un hueco de la BV; (4) un electrón de la BC y un hueco de un nivel aceptor y (5) un electrón de un nivel dador y un hueco de nivel aceptor. Imagen tomada de [4].

Adicionalmente, los procesos de relajación electrónica en un semiconductor pueden a su vez estar asociados a procesos no radiativos. Estos procesos ocurren, por ejemplo, cuando el electrón durante el proceso de relajación pierde la energía de excitación en forma de calor mediante la emisión de un fonón, o cuando el electrón transfiere su energía de excitación a defectos o impurezas del material denominadas trampas o centros de recombinación no radiativos [5]. De acuerdo con lo anterior, tanto el análisis de la respuesta radiativa o no radiativa de un material puede dar una gran información sobre la calidad cristalina de un semiconductor y sobre la presencia de defectos o impurezas dentro de él.

En un equipo CL, además de los espectros de luminiscencia, es posible obtener imágenes espectrales monocromáticas y pancromáticas que ofrecen una información relevante sobre la homogeneidad de las propiedades luminiscentes del material y por ende dan una valiosa información sobre los defectos e impurezas en él. Estas imágenes se forman a partir del contraste de intensidades de la señal de CL proveniente de la muestra. En el caso de la imagen monocromática, la señal CL se filtra mediante un monocromador de tal manera que la imagen da información acerca de la luminiscencia del material dentro de una ventana espectral particular (longitud de onda particular). Por otra parte, en la imagen pancromática se utiliza todas las longitudes de onda de la luminiscencia proveniente de la muestra para formar la imagen de tal manera que las zonas brillantes estarán dominadas por la recombinación radiativa

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

mientras que las zonas oscuras estarán dominadas por la recombinación no radiativa.

En los sistemas modernos de CL acoplados a un SEM, la radiación emitida por la muestra se recoge y se focaliza en forma de haz paralelo mediante un espejo parabólico. Durante este proceso, la muestra se suele ubicar en el plano focal del espejo con el fin de lograr un proceso de recolección más eficiente. Posteriormente la señal luminiscente se envía, generalmente mediante una guía de ondas, hacia un sistema de análisis de CL, dentro del cual se procesa y se obtiene un espectro o una imagen espectral. Este sistema consta básicamente de un monocromador acoplado a un tubo fotomultiplicador y/o un detector CCD. Finalmente el espectro o la imagen se envían hacia un computador para poder ser visualizado, figura 3.7.

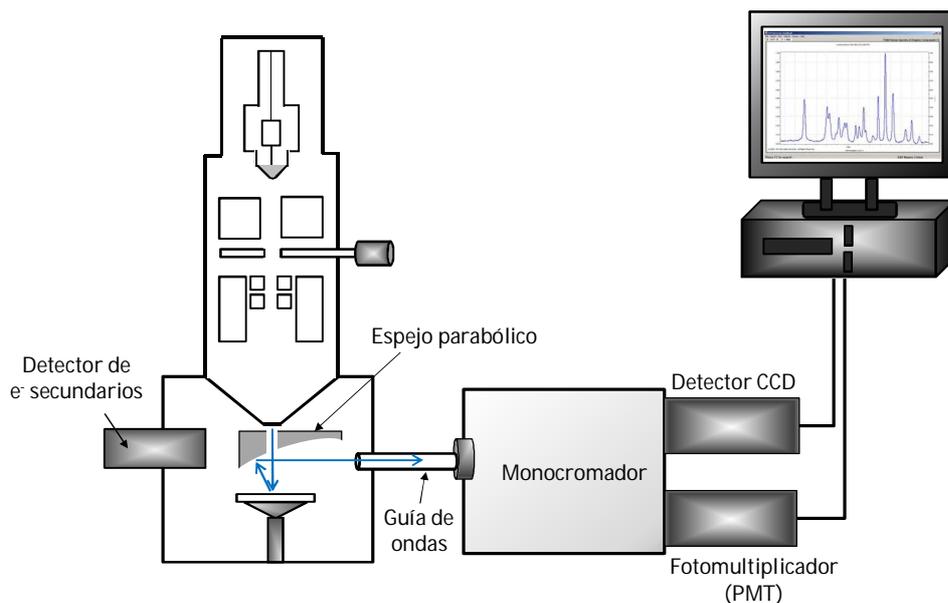


Figura 3.7. Diagrama esquemático de un sistema experimental de catodoluminiscencia.

Tal como se ha dicho, los sistemas modernos de análisis de CL suelen trabajar en dos modos principales: modo pancromático y modo monocromático. En el modo pancromático, como se mencionó previamente, toda la señal

luminiscente emitida por la muestra se envía directamente al detector CCD o al tubo fotomultiplicador, mientras que en el modo monocromático la señal se envía primero al monocromador, lo cual permite obtener un espectro o una imagen dentro de una longitud de onda particular. Con el fin de realizar las mediciones a baja temperatura y así tener una mayor resolución en el espectro luminiscente, estos equipos además suelen estar acoplados a sistemas de enfriamiento de la muestra y del detector.

En nuestro caso, la caracterización de CL de las diferentes estructuras crecidas por PVT y MOCVD fue hecha dentro de una colaboración investigadora entre el grupo de semiconductores Optronlab de la Universidad de Valladolid y nuestro laboratorio. Las medidas fueron desarrolladas durante una de las estancias cortas de investigación que tuve la oportunidad de realizar en el periodo de tesis doctoral. Para la caracterización por CL se utilizó el equipo de CL Gatan MonoCL2 acoplado a un detector CCD y a un SEM de emisión de campo LEO 1530. La CCD del equipo es termoeléctricamente refrigerada por efecto Peltier, mientras que el enfriamiento de la muestra se realiza mediante el uso de nitrógeno líquido. El proceso de enfriamiento de la muestra permite alcanzar la temperatura de 80K. En nuestro caso, todos los espectros CL fueron adquiridos a esta temperatura.

3.2 Técnicas de caracterización basadas en radiación electromagnética

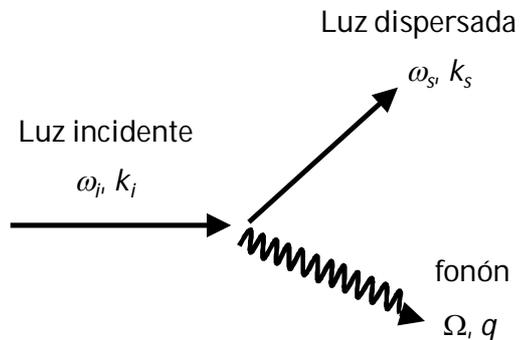
En este apartado se describen las técnicas de caracterización basadas en un tipo de radiación incidente diferente a los haces de electrones como es la radiación electromagnética en el rango de la luz visible (espectroscopía Raman) y los rayos X (difracción de rayos X).

3.2.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en el análisis de la dispersión inelástica que experimenta la luz, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano o el ultravioleta, cuando incide sobre un material. La dispersión Raman se debe a la excitación de los modos de vibración ópticos de un material, siendo los fonones ópticos los principales centros de dispersión. Sin embargo, otras cuasi-partículas como los magnones y plasmones ópticos pueden también contribuir a este tipo de dispersión [5]. Este fenómeno recibe su nombre en honor al científico C.V. Raman quien, de manera experimental, descubrió dicha dispersión y por ello obtuvo el premio nobel de física en el año 1930.

Desde el punto de vista de la teoría de la mecánica cuántica un proceso Raman está relacionado con la creación (dispersión *stokes*) o absorción (dispersión *anti-stokes*) de un fonón durante la interacción de la luz con el material, figura 3.8.

Figura 3.8. Diagrama de un proceso de dispersión Stokes. Imagen tomada de [5].



Dentro de esta teoría, los modos de vibración de una molécula son vistos como estados cuantizados, cuyos niveles energéticos virtuales se encuentran ubicados dentro de los estados electrónicos de la molécula, figura 3.9.

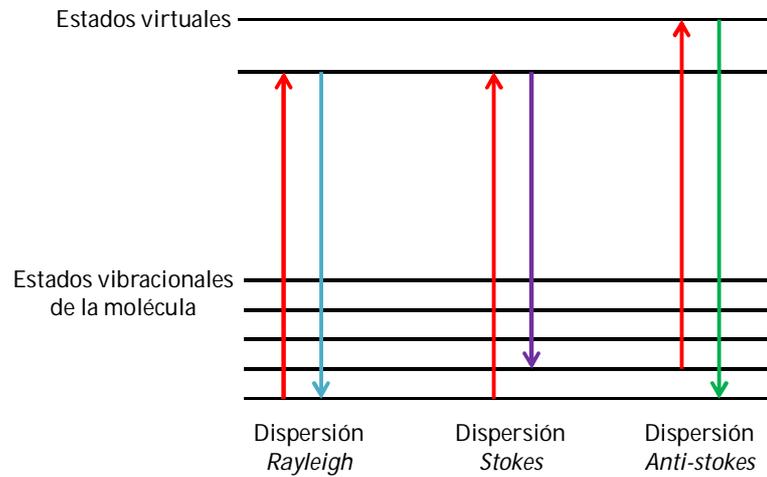


Figura 3.9. Diferentes tipos de dispersión.

Dentro de esta teoría, los procesos de interacción inelásticos que sufre la luz con el material se encuentran gobernados por los principios de conservación de momento y energía y están descritos por las siguientes expresiones:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\Omega, \quad (3.4)$$

$$\hbar k_i = \hbar k_s \pm \hbar q, \quad (3.5)$$

donde los subíndices i y s se refieren a la luz incidente y dispersada, y los signos (+) y (-) se refiere a la creación y absorción de un fonón (con frecuencia Ω y vector de onda q) durante el proceso de dispersión, respectivamente. De acuerdo con estas expresiones la luz dispersada tendrá un corrimiento hacia las altas frecuencias en el caso de la dispersión *stokes* o hacia las bajas frecuencia en la dispersión *anti-stokes*.

En un cristal típico, la frecuencia de un fonón se encuentra en el orden de 10^2 - 10^3 Hz. Este valor es al menos dos órdenes de magnitud más pequeño que la frecuencia de un fotón del rango espectral visible. Debido a lo anterior, las líneas de Raman espontaneas suelen ser muy débiles ya que solo un 0.001% de la radiación incidente se dispersa y de ésta, sólo el 1% corresponde a la radiación

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

Raman. Por otra parte, vale la pena resaltar que los procesos de dispersión Raman tienen lugar sólo para valores del vector de onda $q \approx 0$, es decir muy cerca del centro de la zona de Brillouin.

En los equipos modernos de espectroscopía Raman se suele hacer uso de láseres como fuentes de excitación. Debido a que los láseres proveen luz monocromática, coherente y de alta intensidad, los espectros Raman adquiridos mediante el uso de láseres poseen una mayor resolución en comparación con los espectros adquiridos en los antiguos equipos Raman donde se hacía uso de una lámpara de mercurio como fuente de excitación.

En la figura 3.10, se muestra el esquema de un sistema experimental Raman moderno. En él, la muestra es iluminada con la luz monocromática del láser. En este tipo de equipos la luz emitida por la muestra pasa por un filtro *notch* (filtro que impide el paso de la luz con un rango de frecuencias específico), para así separar la débil señal Raman de la muy intensa señal debida a la dispersión Rayleigh. Posteriormente, la señal Raman se recolecta y se envía mediante un conjunto de lentes y espejos hasta un espectrómetro donde se efectúa el procesamiento de la señal. El espectrómetro consta básicamente de un conjunto de espejos y una red de difracción acoplada a un motor de precisión, que permite poder resolver las líneas del espectro. Finalmente, el espectro se captura mediante el uso de un tubo fotomultiplicador o un dispositivo CCD y éste se envía hacia un monitor para su visualización. Estos equipos también pueden estar adaptados a un objetivo de microscopio óptico, por el cual se envía la luz de excitación hacia la muestra y a su vez se recoge la luz dispersada. Por otra parte, el objetivo puede ser acoplado a una cámara de video, el cual permite usar éste como un microscopio óptico y así visualizar el material o la zona a analizar.

De igual manera a la caracterización por CL, la caracterización Raman de las nano y microestructuras de ZnO fue llevada a cabo dentro de la colaboración que mantiene nuestro grupo de investigación con el laboratorio GdSOptrolab de la Universidad de Valladolid. El equipo Raman utilizado se encuentra equipado con tres láseres diferentes, en los rangos espectrales del rojo (He-Ne a 633 nm), verde

(Nd-YAG pulsado de doble frecuencia a 532nm) y UV (He-Cd a 325 nm). Este sistema utiliza para el análisis de la señal Raman un espectrómetro Labram HR800 UV de Horiba-Jobin-Yvon acoplado a un detector CCD. El dispositivo CCD se refrigera mediante el uso de nitrógeno líquido para asegurar su buen funcionamiento. En nuestro caso, todos los espectros fueron adquiridos a temperatura ambiente, utilizando el láser en el rango espectral verde y una red de difracción de 510 lpmm.

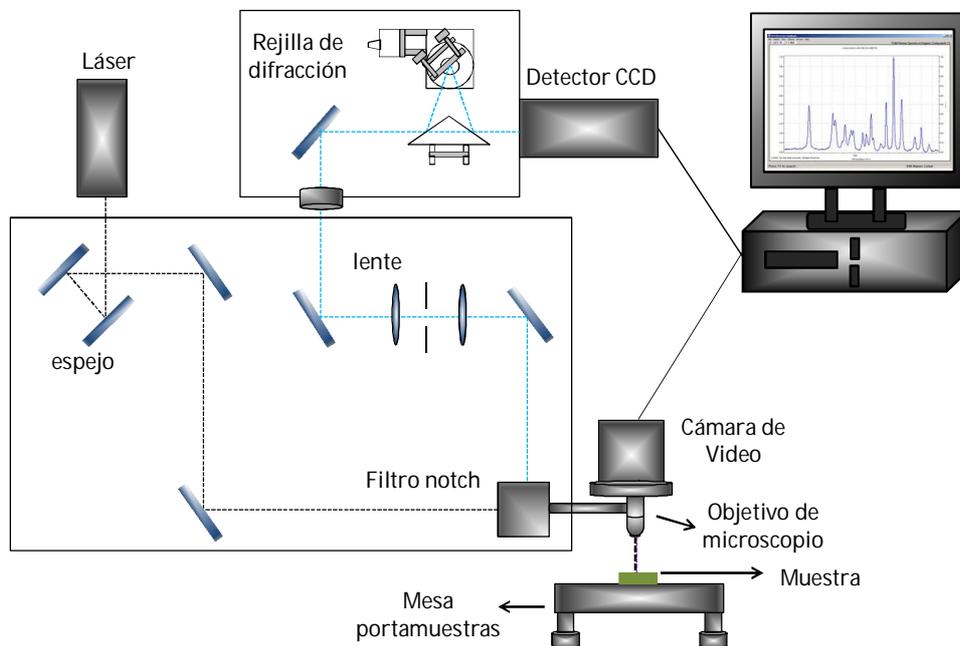


Figura 3.10. Esquema de un sistema de espectroscopia Raman con microscopio

3.2.1 Difractometría de rayos X

La difracción de rayos X (*X ray diffraction* (XRD)) es una de las técnicas más potentes a la hora de obtener información sobre la estructura cristalina de un material. Esta técnica se basa en el análisis de la interferencia constructiva de los rayos X cuando son dispersados por un cristal debido al ordenamiento

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

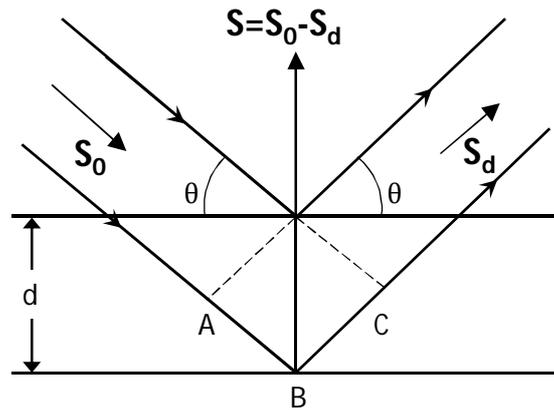
periódico de los átomos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, el cristal se comporta como una rejilla tridimensional, de tal manera que las ondas de rayos X ven a los átomos del cristal como ranuras de difracción. Esto se debe principalmente a que las longitudes de onda de los rayos X están dentro del rango de las distancias interatómicas de un cristal y por lo tanto estas ondas pueden experimentar fenómenos de difracción al incidir sobre él.

Los principios básicos de esta técnica se fundamentan en la Ley de Bragg, la cual expresa la condición para que exista la interferencia constructiva de los rayos X dispersados por ciertos planos cristalinos paralelos:

$$2d_H \sin \theta = n\lambda , \quad (3.6)$$

siendo n un número entero, λ la longitud de onda de los rayos X, 2θ el ángulo entre el haz incidente y el haz dispersado y d_H la distancia entre los planos cristalinos de una misma familia $H = (h,k,l)$, donde h, k, l son los índices de Miller que describen el plano cristalino (ver apéndice B). Esta ley recibe su nombre en honor a los científicos Willian H. Bragg y a su hijo William L. Bragg quienes dedicaron gran parte de su vida al estudio de la dispersión de rayos X en sólidos cristalinos.

Figura 3.11. Diagrama esquemático de la dispersión de los rayos X debida a dos planos cristalinos paralelos a la superficie pertenecientes a una misma familia $H = (h,k,l)$, siendo d la distancia entre los planos y θ el ángulo entre el haz incidente y la superficie del plano. \mathbf{S}_0 y \mathbf{S}_d son los vectores unitarios en la dirección del haz incidente y difractado, respectivamente. $\mathbf{S} = \mathbf{S}_0 - \mathbf{S}_d$ es el vector de dispersión.



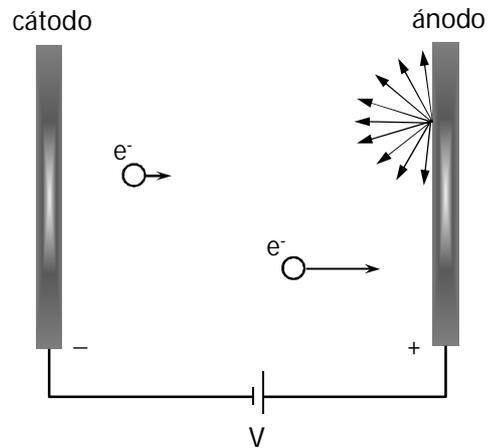
De acuerdo con lo anterior, para una dirección del haz incidente dada con respecto al cristal, se producirán un haz difractado, consecuencia de la

interferencia constructiva de las ondas dispersadas por las familias de planos para las cuales la ley de Bragg es válida [8]. De esta manera se forma el patrón de difracción. Como el ángulo θ del haz difractado cumple la ley de la reflexión, también se le denomina (de forma relativamente incorrecta) haz reflejado. Dentro de la teoría de difracción de cristales, los planos cristalinos son tratados en el espacio real mientras que los puntos o picos de difracción son tratados en el espacio recíproco (ver apéndice B). En ambos espacios, el vector de difracción $\mathbf{S} = \mathbf{S}_0 - \mathbf{S}_d$ (figura 3.11) se convierte en el parámetro fundamental. Habrá difracción cuando el extremo del vector de difracción caiga en un punto de la red recíproca, es decir, cuando los vectores unitarios en la dirección del haz incidente \mathbf{S}_0 y haz difractado \mathbf{S}_d formen un ángulo apropiado con respecto al cristal de tal manera que la ley de Bragg se cumpla [8].

Los rayos X son ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre 0.1 y 1.0 nm ubicadas entre el rango espectral de los rayos gama (γ) y ultra violeta (UV). La manera más usual de producir un haz de rayos X es mediante la denominada radiación *Bremsstrahlung* o radiación de frenado [9]. Esta radiación es una consecuencia de la desaceleración que experimenta un haz de electrones cuando colisiona con un metal. Cuando un haz de electrones proveniente de un cátodo se acelera mediante una diferencia de potencial hasta un ánodo, los electrones experimentan una fuerte colisión inelástica con el metal (ánodo), de tal manera que estos pierden casi toda su energía cinética. Aproximadamente un 99% de su energía cinética se convierte en energía térmica dentro del metal en forma de fonones y sólo el 1% de la energía restante del haz de electrones logra excitar los electrones atómicos del ánodo. Debido a que los electrones provenientes del haz incidente poseen muy altas energías, los electrones atómicos del metal durante la excitación pueden ser promovidos a niveles electrónicos profundos, de tal manera que en el proceso de relajación el material puede emitir radiación con una longitud de onda en el rango de los rayos X, figura 3.12.

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

Figura 3.12. Diagrama esquemático de un típico dispositivo para la generación de rayos X. Imagen tomada de [9].



El espectro de radiación de rayos X obtenido mediante este método, posee una zona continua superpuesta a picos muy estrechos característicos del metal del ánodo. Estos picos suelen ser seleccionados como fuente monocromática de rayos X en los equipos de difracción de rayos X. La intensidad de esta radiación depende básicamente del voltaje utilizado para la aceleración del haz de electrones, además de la naturaleza del ánodo y su número atómico [9]. Aunque la radiación de *Bremsstrahlung* es el método más empleado para la generación de rayos X, estos también pueden ser generados mediante la radiación sincrotrón, la cual se emite dentro de un acelerador de partículas.

En la figura 3.13 se muestra el diagrama de un tubo de rayos X típico. Este dispositivo consiste en un tubo de vidrio sellado al vacío, dentro del cual se ubican un filamento de tungsteno (cátodo) y un electrodo metálico con una línea característica de emisión de rayos X (ánodo). Además posee una ventana transparente a los rayos X, elaborada en berilio, aluminio o mica. En los tubos de rayos X se requiere que el ánodo esté acoplado a un sistema de refrigeración para evitar su sobrecalentamiento. En algunos casos, el ánodo se acopla a un motor rotatorio para que, haciéndolo girar continuamente, se reparta el calor por toda su superficie. Este tipo de configuración se conoce como "ánodo rotatorio".

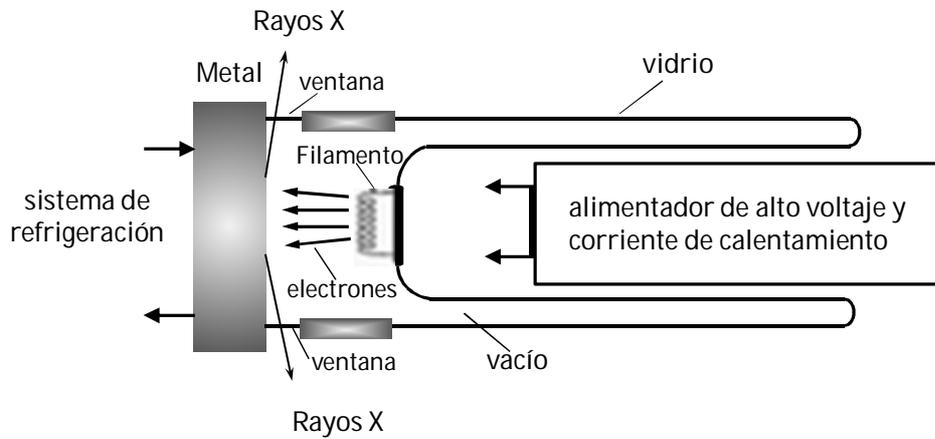


Figura 3.13. Diagrama de un típico tubo de rayos X. Figura tomada de [9]

El difractómetro más habitual se denomina de polvo. En él la muestra a analizar consiste en un cristal pulverizado el cual posee minúsculos cristallitos orientados aleatoriamente. El espectro de difracción de una muestra en polvo puede contener todos los posibles picos de difracción del material dentro del rango de barrido seleccionado. En estos difractómetros el ángulo entre el eje del detector de los haces dispersados y el haz incidente es igual a dos veces el ángulo de incidencia del haz sobre la superficie de la muestra θ . Para ello, la muestra y el detector (haz difractado) usualmente se mueven sincronizados con el fin de mantener la condición $\theta-2\theta$ durante todo el rango de barrido, figura 3.14.

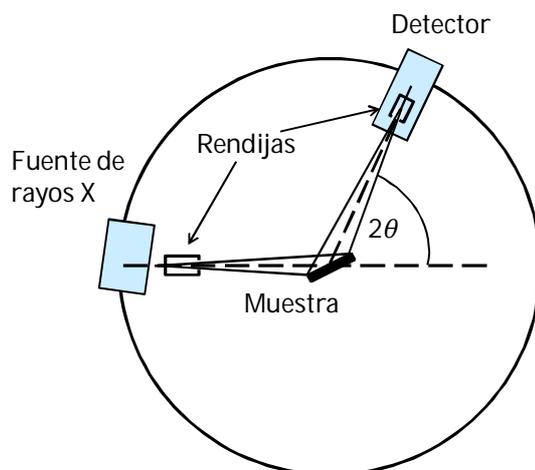


Figura 3.14. Diagrama esquemático de un típico difractómetro de polvo. Figura tomada de [8].

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

Es lo que se conoce como geometría Bragg-Brentano. En los difractómetros de polvo, el haz de rayos X suelen tener una divergencia de $\delta \sim 0.5^\circ$ y una dispersión significativa en la longitud de onda del haz ($\Delta\lambda$), lo cual tiende a reducir la resolución de la medida [8].

Si se desea medir materiales cristalinos en volumen o en capa delgada, es necesario un difractómetro más versátil y preciso que un difractómetro de polvo. Un difractómetro en el cual es posible desacoplar los ángulos θ y 2θ , para así medir planos no paralelos a la superficie de la muestra es el difractómetro mostrado en la figura 3.15(a). Este tipo de difractómetro cuenta con un sistema goniométrico que permite girar la muestra alrededor de 4 ángulos diferentes: 2θ , ω , Φ y Ψ , además de poder desplazar la muestra en x , y , z . Esto hace que la muestra pueda ser posicionada en cualquier orientación espacial que permita los requerimientos necesarios para que haya difracción. Las medidas hechas en este tipo de difractómetros se denominan de alta resolución (*high resolution X ray diffraction* (HRXRD)), debido a que en estos equipos, tanto la dispersión de la longitud de onda $\Delta\lambda$ del haz y como el factor de divergencia pueden ser significativamente reducidos mediante el uso de un monocromador, el cual elimina las longitudes de onda indeseadas y así permite una mayor resolución de las medidas [8].

En la figura 3.15(b) se muestra un diagrama de los ángulos de rotación en este tipo de difractómetros, los cuales se definen como:

1. **2θ** : ángulo entre el haz incidente y el detector
2. **ω** : ángulo entre el haz incidente y la superficie de la muestra
3. **Φ** : ángulo de rotación alrededor del eje perpendicular a la superficie de la muestra
4. **Ψ** : ángulo de rotación alrededor de un eje paralelo a la superficie de la muestra

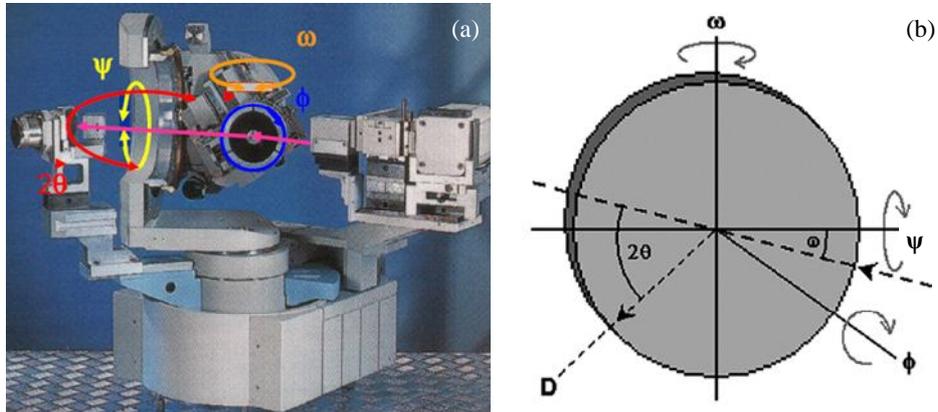


Figura 3.15. (a) Imagen de un difractómetro de alta resolución (Panalytical X'Pert Pro) y (b) diagrama de los ángulos de rotación posibles en este tipo de difractómetros. Imagen tomada de [8]. Las letras I y D corresponden a la posición del haz incidente y del difractado, respectivamente.

Este tipo de difractómetros, debido a los grados de libertad de movimiento que poseen, se convierten en una herramienta fundamental a la hora de analizar las diferentes áreas del espacio recíproco y por ende obtener una información fundamental y con alta resolución del cristal. Este análisis se puede llevar a cabo modificando la longitud del vector de difracción \mathbf{S} mediante la variación de los ángulos 2θ y ω y/o alterando la orientación del cristal. Los barridos con respecto a estos ángulos, bajo valores particulares de Φ y ψ , pueden generar diferente información sobre la muestra. Los principales barridos de este tipo de difractómetros son enumerados a continuación:

1. Barrido en ω : el detector permanece estacionario mientras la muestra se rota en ω . En el espacio recíproco, \mathbf{S} traza un arco centrado en el origen. La longitud de \mathbf{S} permanece constante pero su dirección cambia. Este tipo de barrido permite medir la calidad cristalina de la muestra mediante el análisis del ensanchamiento que experimenta el punto o pico de difracción debido a los defectos en el cristal. A este tipo de barridos se les suele denominar *rocking-curve*.

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

2. Barridos en $2\theta-\omega$ ó $\omega-2\theta$: Son barridos en los que la muestra se rota en ω mientras que el detector se mueve en 2θ , manteniendo una relación angular de 1:2. En el espacio recíproco, \mathbf{S} se aleja del origen. La longitud de \mathbf{S} cambia, pero su dirección permanece constante. Cuando se representa un barrido $2\theta-\omega$, en el eje x se representa el ángulo 2θ , mientras que en un barrido $\omega-2\theta$, en el eje X se representa el ángulo ω . Cuando no hay desfase (offset) entre estos ángulos ($\omega = \theta$), este tipo de barrido se corresponde con el barrido habitual en los difractómetros de polvo ($\theta-2\theta$).
3. Mapa del espacio recíproco (*reciprocal space map* (RSM)): consiste en una proyección bidimensional de la intensidad de los picos de difracción. Este mapa brinda una información más completa sobre las diferentes distancias interplanares en el cristal y sobre los efectos de ensanchamiento de los picos de difracción debido a la presencia de defectos cristalinos. Un mapa de este tipo puede ser obtenido tomando una serie de barridos $\omega-2\theta$ para diferentes valores de ω (o viceversa) y después presentando estos valores en forma de mapa.
4. Barridos en Φ y en Ψ : en el primero la muestra se rota en Φ mientras que en el segundo la muestra se rota en Ψ . En el espacio recíproco, la longitud de \mathbf{S} permanece la misma pero su dirección cambia debido al movimiento de la muestra

Los materiales cristalinos en forma de capa no suelen ser perfectos, es decir, no constituyen una sola capa con una única estructura cristalina. Por el contrario, normalmente contienen dislocaciones en diferentes direcciones, asociándose cada tipo de dislocación con una distorsión de red local. Dislocaciones que corren paralelas a la superficie (tipo tornillo) acomodan una inclinación de la red respecto de la vertical (desorientación out-plane o tilt), mientras que dislocaciones que corren en dirección perpendicular a la superficie (tipo edge), acomodan un giro de la red sobre el plano de la superficie (desorientación in-plane o twist). La figura 3.16(a) y (b) muestran este tipo de dislocaciones y deformaciones de la red. También existen dislocaciones mixtas que pueden acomodar tanto el giro como la inclinación de la red.

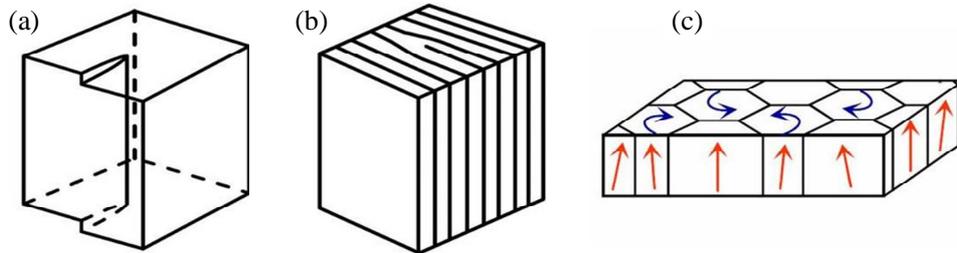


Figura 3.16. (a) Dislocaciones tipo tornillo. (b) Dislocaciones tipo *edge*. (c) Representación de los bloques en el modelo mosaico, con indicación de la desorientación *out-plane* (tipo *tilt*, flechas rojas) y *in-plane* (tipo *twist*, flechas azules). Imágenes tomadas de [8].

Estas distorsiones se pueden tener en cuenta mediante el modelo de mosaico. En el modelo de mosaico la capa se supone que está compuesta por bloques perfectos de un cierto tamaño, pero que están inclinados o girados unos respecto de otros, figura 3.16(c). Los valores exactos de inclinación (*tilt*) y giro de la red (*twist*) se suelen relacionar con el contenido concreto (densidad) de dislocaciones.

Los diferentes barridos de difracción de rayos X descritos anteriormente son útiles para determinar los diferentes parámetros del modelo de mosaico: tamaño, inclinación (*tilt*) y giro (*twist*) de los bloques. Para ello, se deben analizar tanto las reflexiones simétricas (ondas difractadas debido a planos paralelos a la superficie de la muestra) como las reflexiones asimétricas (ondas difractadas debido a planos con un cierto grado de inclinación con respecto a la superficie de la muestra).

Las medidas de difracción de alta resolución realizadas durante el desarrollo de esta Tesis se han hecho con un difractómetro Philips/Panalytical PW3050/65 X'Pert Pro. Este difractómetro posee piezas fácilmente intercambiables que permiten que el haz incidente y el difractado sean configurados de forma óptima para poder realizar barridos de alta precisión. Cuenta con un sistema goniométrico que permite girar la muestra según 4 ángulos diferentes: 2θ , ω , Φ y

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

Ψ y desplazar la muestra en x , y , z . Los ángulos 2θ , ω se pueden variar en pasos de 0.0001° y las posiciones x , y , z con una precisión de $1 \mu\text{m}$. Adicionalmente, con la ayuda de un espejo parabólico y un monocromador, se puede disponer de un haz incidente prácticamente monocromático ($\text{Cu-K}\alpha_1 = 1.54056 \text{ \AA}$) y cuasi-paralelo con una resolución que puede ser tan buena como $12''$ (0.003°).

3.3 Referencias

- [1] W. Zhou, Z.L. Wang, "Scanning microscopy for nanotechnology, techniques and applications", Springer Science and Business Media, (2006).
- [2] D. B. Williams, C. Barry, "Transmission electron microscopy", (2009).
- [3] L. de Broglie, "The reinterpretation of wave mechanics", *Foundation of physics* **1**, 5 (1970).
- [4] B. G. Yacobi, D. B. Holt, "Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids", Plenum Press, (1990).
- [5] M. Fox, "Optical properties of solid", Oxford University press, (2001).
- [6] H. Kuzmany, "Solid-state spectroscopy", 2ª edición, Springer, (2009).
- [7] K. Nakamoto, "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Part A", 6ª edición, John Wiley and Sons, (2009).
- [8] M. A. Moram, M. E. Vickers, "X-ray diffraction of III-nitrides", *Rep. Prog. Phys.* **72**, 036502 (2009).
- [9] M. de Graef, M. E. McHenry, "Structure of materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry", Cambridge University press, (2007).

Capítulo 4

Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO mediante el PVD

La competitividad económica en el mercado tecnológico se basa en dos principales premisas: el alto rendimiento y el bajo coste de los dispositivos comercializados. Por lo tanto, cuando se fabrican dispositivos basados en nano y microestructuras, se presta gran atención al control y optimización de los procesos de crecimiento de estas estructuras, así como a encontrar métodos de crecimiento de bajo coste y con buena eficiencia de producción. Como previamente se mencionó en el apartado 2.1, en las últimas décadas el método PVD ha sido una de las técnicas más extensamente empleadas para el crecimiento de materiales cristalinos nano y microestructurados. Esto se debe principalmente a que en este método se utilizan montajes experimentales sencillos y los precursores del material en fase gaseosa son obtenidos directamente por procesos de sublimación, por lo tanto los costes de funcionamiento del método PVD suelen ser significativamente más bajos que en otras técnicas crecimiento.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos acerca del crecimiento de nano y microestructuras de ZnO mediante el método de transporte en fase gaseosa (PVD). Este capítulo ha sido estructurado en tres apartados. En el primero se profundiza en el estudio de la influencia de los parámetros de

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

crecimiento sobre las propiedades morfológicas y estructurales de las nano y microestructuras de ZnO, mientras que en el segundo apartado se analiza la influencia de la naturaleza del sustrato utilizado para el crecimiento de estas estructuras. Los crecimientos presentados a lo largo de este capítulo fueron hechos dentro de las condiciones dinámicas y el montaje experimental previamente descritos en el apartado 2.2 del segundo capítulo. Finalmente, en el tercer apartado (4.3) se resume brevemente los principales resultados presentados a lo largo de todo el capítulo.

4.1 Influencia de los parámetros de crecimiento

De manera ideal, podríamos suponer que el proceso de crecimiento cristalino que experimenta un material podría ser ampliamente entendido mediante la medición *in-situ* de los procesos atomísticos que ocurren durante el crecimiento. Sin embargo, en el caso real existe una gran dificultad para realizar este tipo de mediciones. En consecuencia, el análisis de la morfología final de un cristal, con respecto a los parámetros y condiciones de crecimiento, es uno de los estudios fundamentales que suele ofrecer una relevante información acerca del proceso de crecimiento del cristal. Este tipo de información a su vez se hace imprescindible a la hora de sintetizar materiales cristalinos con características y propiedades definidas para la aplicación en dispositivos tecnológicos.

Para el crecimiento de nano y microestructuras de ZnO mediante el método PVD se utilizó el sistema de crecimiento descrito en el apartado 2.2.4. Recordemos que en este sistema, los parámetros que pueden ser controlados durante el crecimiento de las muestras de ZnO son: (i) la relación entre las cantidades de ZnO y C usada en la fuente de material, (ii) el flujo de gas de transporte, (iii) el tiempo de crecimiento y (iv) el perfil de temperaturas.

Con respecto a la influencia de los dos primeros parámetros de crecimiento, algunos estudios previos que hemos llevado a cabo [1] demostraron que la variación de estos parámetros tiene una escasa influencia sobre las propiedades morfológicas y estructurales de las nano y microestructuras de ZnO. En el

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

primer caso, los estudios demostraron que el incremento de la cantidad de carbono en la fuente de material no parece tener una influencia sustancial en el proceso de evaporación del ZnO ni tampoco sobre las propiedades morfológicas de las nano y microestructuras de ZnO. Este resultado concuerda con la descripción dada en el subapartado 2.2.1 para la descomposición de ZnO en presencia de carbono, en la cual el carbono se combina con el oxígeno, generando un exceso de Zn, el cual finalmente favorece la velocidad de descomposición de la fuente de material. En relación al parámetro del gas de transporte, estos estudios también mostraron que la variación del flujo de este gas, dentro del rango de 0.01-0.5 l/min, también tiene una escasa influencia sobre las propiedades morfológicas y estructurales de las nano y microestructuras de ZnO. Sin embargo, para altos flujos (>2.5 l/min) se observó un cierto efecto que se traduce en que el crecimiento del material es menos favorable. Esto posiblemente se debe a que para un flujo grande de gas de transporte, la probabilidad de adsorción y de reacción química entre las moléculas de zinc y oxígeno se reduce [1]. De esta forma, aunque durante el crecimiento a altos flujos la morfología de las estructuras se mantiene, la densidad de éstas (n° estructuras/unidad de área) se ve reducida. Así mismo se demostró que el uso de flujos muy bajos (≤ 0.05 l/min) también desfavorece el crecimiento del material. Lo anterior puede deberse a que mediante un flujo reducido del gas de transporte no se logra transportar de manera eficiente las especies en fase gaseosa hasta la zona de cristalización. Finalmente, los estudios permitieron concluir que los flujos intermedios, entre 0.1 y 0.2 l/min, proporcionan un mayor control sobre la cantidad de material depositado en la zona de cristalización, debido que bajo estas condiciones aumenta la probabilidad de adsorción de moléculas en la superficie del sustrato y por ende la reacción química entre las moléculas de zinc y oxígeno [1].

Teniendo en cuenta el poco efecto de los parámetros citados, se eligió un flujo intermedio del gas de transporte (argón, 0.1 l/min) y una proporción de la cantidad de carbono respecto del ZnO del 1 %. En lo que sigue se profundiza en la influencia de los demás parámetros de crecimiento, como el tiempo de crecimiento y el perfil de temperaturas, sobre las propiedades morfológicas y

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

estructurales de las nano y microestructuras de ZnO crecidas por el método PVD. Las muestras que son presentadas a lo largo de este apartado fueron sintetizadas a presión atmosférica sobre sustratos de zafiro orientados en la dirección cristalina [0001].

4.1.1 Tiempo de crecimiento

El horno utilizado para nuestros crecimientos posee dos zonas calefactoras independientes. El perfil de temperaturas utilizado para estos crecimientos se muestra en la figura 4.1 y fue obtenido fijando la temperatura del controlador de la zona más caliente a 1015 °C (zona de evaporación) y la temperatura del controlador de la zona más fría a 400 °C (zona de cristalización). En la tabla 4.1 se muestra un resumen de los parámetros de crecimiento utilizados para la síntesis de estas muestras.

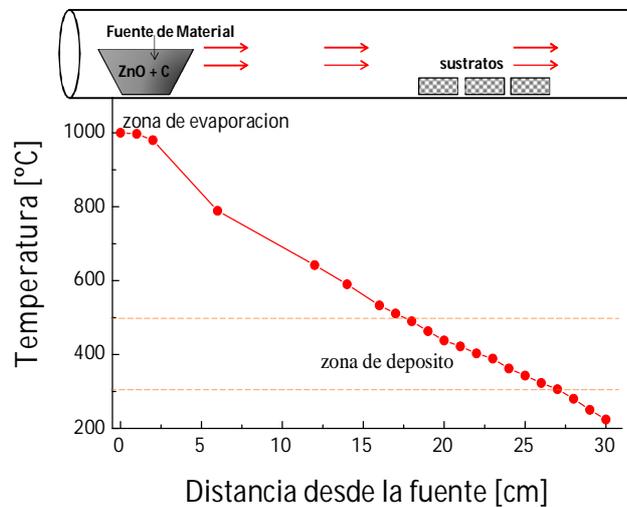


Figura 4.1. Perfil de temperaturas medido en el eje del horno en función de la distancia a la fuente, mostrando el intervalo de la zona de depósito, para temperaturas de control en 400 y 1015 °C.

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

Parámetros de crecimiento	
Temperatura de controladores de las zonas calefactoras [°C]	400 y 1015
Rampa de calentamiento	3°/min
Concentración de la fuente de material (ZnO+C)	[100:1]
Flujo de transporte	0.1l/min

Tabla 4.1. Resumen de las condiciones de crecimiento de las muestras de ZnO.

En la figura 4.2 se muestran las imágenes SEM representativas de las nano y microestructuras de ZnO sintetizadas bajo diferentes tiempos de crecimiento (5–120 min). Utilizando el perfil de temperaturas descrito anteriormente, el intervalo de la zona de depósito se puede separar en tres zonas de cristalización diferentes: 300-370 °C, 380-400 °C y 420-500 °C. A partir de estas imágenes es posible observar que, dentro de las tres zonas de cristalización, durante los primeros 5 minutos de crecimiento, se obtiene la síntesis de nanoestructuras en forma de nanopoliedros aislados con facetas hexagonales bien definidas, figuras 4.2 (a)-(c). Sin embargo, en las imágenes también se aprecia que el tamaño y la densidad de estas estructuras (nº estructuras/unidad de área) tienden a disminuir significativamente a medida que la zona de cristalización se aleja de la fuente de material. Los tamaños de estos poliedros oscilan entre 100-150 nm en la zona de temperaturas más bajas (300-370 °C, zona más alejada de la fuente de material–), y entre 200-350 nm en la zona de temperaturas más altas (420-500°C, zona más cercana a la fuente de material).

De todo lo anterior se concluye que los nanopoliedros tienden a experimentar transiciones morfológicas a medida que aumenta el tiempo de crecimiento, tal como muestran las imágenes de la figura 4.2. Estas transiciones corresponden a: (i) evolución de los nanopoliedros hacia estructuras en forma de aguja en la zona de temperaturas más bajas (figuras 4.2 (a),(d),(g),(j),(m)) y (ii) evolución de los nanopoliedros hacia una capa rugosa en la zona de temperaturas más altas (figuras 4.2 (c),(f),(i),(l),(o)). Las estructuras en forma de aguja pueden alcanzar longitudes de ~2 µm para tiempos de crecimiento de 15 y 30 min y longitudes de ~6 µm y ~11 µm para tiempos de crecimiento de 60 y 120 min, respectivamente.

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

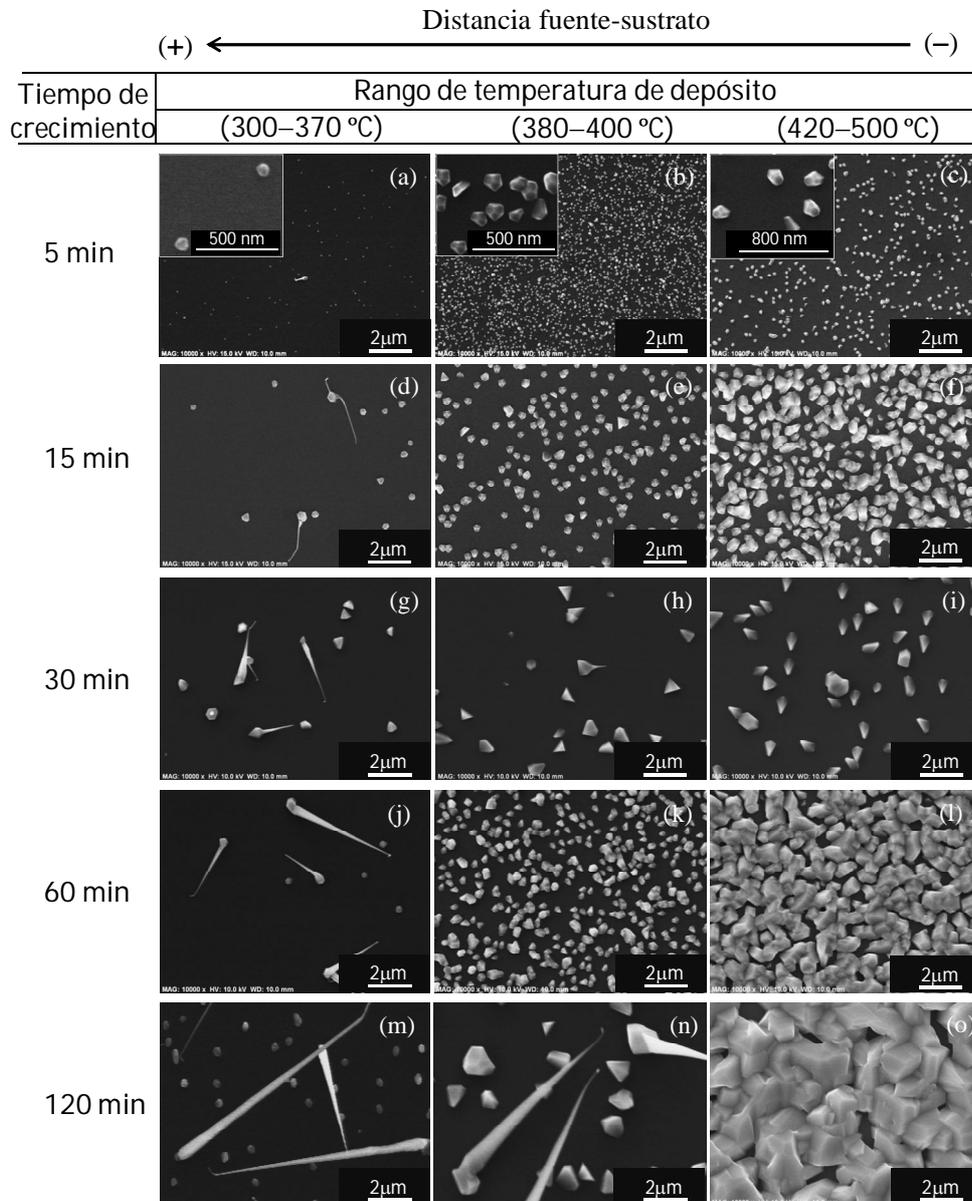


Figura 4.2. Imágenes SEM de nano y microestructuras de ZnO crecidas sobre zafiro (0001) en diferentes rangos de temperatura (300-500 °C) con tiempos de crecimiento de: (a)–(c) 5 minutos; (d)–(f) 15 minutos, (g)–(i) 30 minutos, (j)–(l) 60 minutos y (m)–(o) 120 minutos.

Por otra parte, en la figura 4.3 se muestran los patrones de difracción obtenidos de muestras crecidas durante 60 min correspondiendo

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

respectivamente a estructuras en forma de aguja, poliedros aislados y poliedros aglomerados en forma de capa, figuras 4.2 (j),(k),(l). De los espectros es posible apreciar que todos ellos muestran un conjunto similar de picos, los cuales se pueden adscribir al ZnO hexagonal tipo wurtzita con parámetros de red $a = 0.324982$ nm y $c = 0.520661$ nm (JDPDS 01-070-2551). En los difractogramas se pueden observar (figura 4.3 (a)) picos reflejados (difractados) por diferentes familias de planos: (0002) y (0004) -plano c -, (10 $\bar{1}$ 0) y (20 $\bar{2}$ 0) -plano m -, (11 $\bar{2}$ 0)-plano a -, (11 $\bar{2}$ 1), (11 $\bar{2}$ 4) -otras familias-. Aunque todos los difractogramas muestran un conjunto similar de picos, las intensidades relativas de estos picos varían en cada muestra. De manera particular, de los patrones de difracción es posible apreciar que la muestra correspondiente a las estructuras en forma de aguja (figura 4.3 (c)) presenta una orientación preferente en la dirección c .

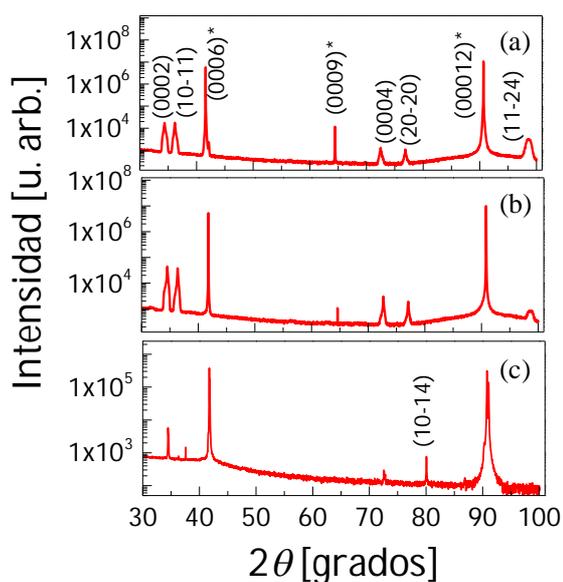


Figura 4.3. Patrones de difracción correspondientes a las muestras crecidas durante 60 min en los rangos de temperatura de: (a) 420-500 °C (capa), (b) 380-400 °C (poliedros aislados) y (c) 300-370 °C (agujas). Se corresponden a las figuras 4.2 (l), (k) y (j) respectivamente.

Adicionalmente, en las imágenes SEM de sección transversal (figura 4.4 (b)) se muestra cómo el cuerpo de las estructuras en forma de aguja suelen tener una alineación alejada de la horizontal respecto a la superficie del sustrato.

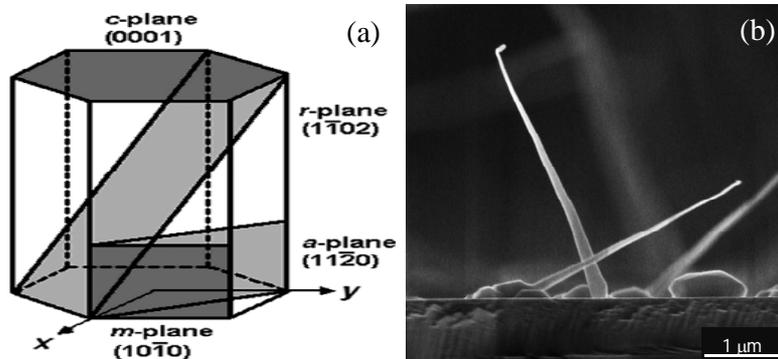


Figura 4.4. (a) Diagrama de los diferentes planos cristalinos del ZnO hexagonal tipo wurtzita, figura tomada de [5]. (b) Imagen SEM de sección transversal de estructuras de ZnO en forma de agujas crecidas a 60 min.

Teniendo en cuenta este resultado, los patrones de difracción demuestran que las estructuras en forma de aguja tienden a crecer preferente en la dirección cristalina [0001] del ZnO, y en dirección perpendicular a la superficie del sustrato. Por el contrario, los poliedros presentan picos de otras reflexiones, lo cual indica que carecen de una orientación preferente con respecto a la superficie del sustrato.

Es conocido que en el crecimiento de nanoestructuras la supersaturación (ver apartado 2.2.3) y las energías superficiales de las diferentes facetas cristalinas del material, adquieren una gran relevancia y tienden a gobernar el desarrollo morfológico del material, dando lugar a la formación de estructuras con formas no habituales a las del material en volumen [3,4]. Basados en este tipo de principios, algunos autores han planteado que la morfología final de una nano o microestructura estará gobernada por la competición entre los procesos de adsorción e incorporación de átomos en las superficies de las diferentes facetas cristalinas bajo una temperatura y supersaturación particular [4].

En la bibliografía es posible encontrar trabajos en los cuales se afirma que, bajo condiciones intermedias de supersaturación, se favorece el crecimiento de estructuras poliédricas con facetas bien definidas [3]. Lo anterior posiblemente se

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

debe a que bajo estas condiciones de supersaturación, las diferentes facetas cristalinas del material tendrán una alta probabilidad de adsorber e incorporar átomos en sus superficies. En estos mismos trabajos se menciona que bajo condiciones de baja supersaturación, el material tenderá a crecer de manera anisótropa, es decir, que alguna o algunas facetas cristalinas tenderán a desarrollarse más rápidamente, dependiendo de las energías superficiales del material, favoreciendo así a la formación de estructuras con diferentes formas, como por ejemplo nanohilos, nanocolumnas o nanomultipods, entre otros.

En nuestro caso, es importante resaltar que en todos los crecimientos la cantidad de material depositado tiende a disminuir a medida que aumenta la distancia entre la zona de cristalización y la fuente de material. Lo anterior sugiere que existe una variación en el nivel de supersaturación de las especies en fase gaseosa a lo largo de la zona total de cristalización, lo cual a su vez podría tener una fuerte influencia sobre la transición morfológica que experimentan nuestras nanoestructuras con respecto al tiempo de crecimiento. Con el fin de profundizar sobre este aspecto, se ha realizado un análisis acerca de la variación de la cantidad de material depositado a lo largo de la zona total disponible que, de acuerdo con el perfil de temperaturas utilizado, corresponde al rango de temperaturas entre 200-900 °C (figura 4.1) y dentro del cual la zona preferente de depósito es sólo una parte (300-500 °C).

En la figura 4.5(a) se muestra la variación de la cantidad de material depositado en nuestras experiencias en función de la temperatura de crecimiento y de la distancia desde la fuente de material. En esta gráfica se observa cómo la cantidad de material depositado a lo largo de toda la zona tiene un comportamiento en forma de campana asimétrica, cuyo máximo se ubica en la región correspondiente al rango de temperaturas entre ~420-500 °C (zona de cristalización). La cantidad de material depositado en las muestras fue estimada a partir de las imágenes SEM de los diferentes crecimientos. A partir de la geometría y tamaño de las estructuras, se determinó su volumen y, considerando la densidad del material, se calculó la masa de material crecido en cada zona. Vale la pena mencionar que, aunque en la figura 4.2 se muestra sólo una imagen representativa de las estructuras crecidas en cada zona de cristalización,

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

durante los crecimientos se colocaron varios sustratos en cada una de estas zonas, para controlar así la reproducibilidad de los crecimientos. Por lo tanto, en la estimación de la figura 4.5 se tuvieron en cuenta todas las muestras sintetizadas en cada crecimiento.

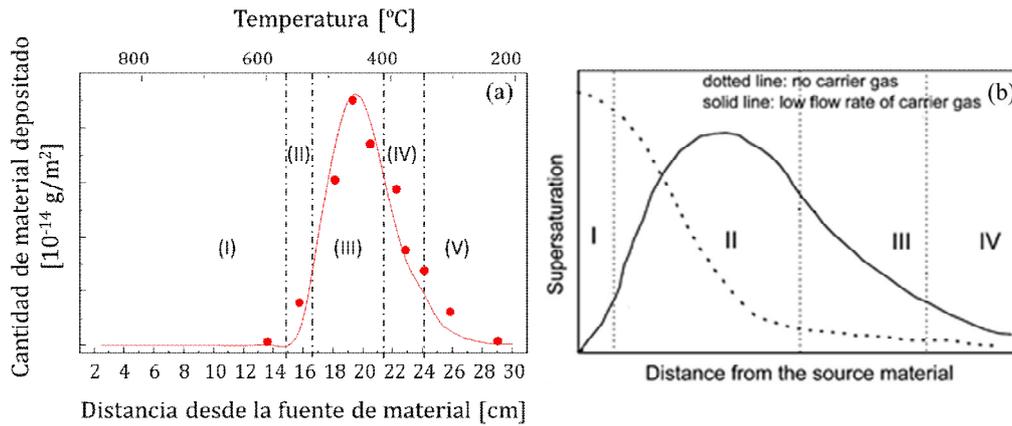


Figura 4.5. (a) Variación de la cantidad de material depositado en los crecimientos PVD en función de la temperatura de crecimiento y la distancia desde la fuente de material, bajo un flujo de gas de transporte de 0.1 l/min. (b) variación del nivel de supersaturación (imagen tomada de [4]) en un crecimiento por PVD en presencia y ausencia de un flujo de gas de transporte en función de la distancia desde la fuente de material. Las zonas en números romanos vienen descritas en el texto.

El comportamiento en forma de campana asimétrica mostrado en la figura 4.5 (a) se corresponde con el comportamiento descrito por Ye [4] para la variación del nivel de supersaturación a lo largo de la zona de cristalización, en presencia de un flujo de gas de transporte, durante un crecimiento por PVD, figura 4.5 (b). Vale la pena resaltar que este nivel de supersaturación de esta imagen parece ser una estimación, ya que el autor no menciona concretamente valores y tampoco ningún procedimiento para el cálculo de este parámetro. En la gráfica mostrada por Ye se aprecia que, en ausencia de un flujo de gas de transporte, el nivel de supersaturación tiene un comportamiento decreciente a lo largo de toda la zona de cristalización, mientras que en presencia de un flujo de gas de transporte, el nivel de supersaturación tiene un comportamiento en forma de campana asimétrica. En esta gráfica (figura 4.5(b)), se hace la distinción entre 4 zonas de

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

cristalización diferentes de acuerdo al nivel de supersaturación. En el caso del crecimiento en presencia de un flujo de gas de transporte (línea sólida), estas zonas corresponden a: (I y IV) zonas con baja supersaturación; (III) zona de supersaturación intermedia; (II) zonas de alta supersaturación. De manera similar, en nuestro caso (figura 4.5 (a)) podemos distinguir 5 zonas de cristalización asociándolas a la cantidad de material depositado y a los diferentes niveles de supersaturación: (I) zona con total ausencia de crecimiento, la cual corresponde al rango de temperaturas por encima de 500 °C; (II y V) zonas de baja cantidad de material depositado, relacionadas con un bajo nivel de supersaturación; (IV) zona con una cantidad intermedia de material depositado, relacionado con un nivel intermedio de supersaturación; (III) zona con una cantidad elevada de material depositado, relacionado con un nivel alto de supersaturación. La ausencia total de crecimiento en la zona I puede ser justificada por los procesos de desadsorción de átomos en la superficie del sustrato, que es favorecida por una temperatura alta, dificultando así el proceso de nucleación y por ende el crecimiento del material [6]. La correspondencia entre ambas gráficas significa que en nuestros crecimientos la zona efectiva de cristalización (en el rango de temperaturas entre ~300-500 °C) está directamente relacionada con la zona de mayor saturación.

De las imágenes de la figura 4.2 también es posible observar que la densidad de estructuras en cada zona de cristalización no parece aumentar de manera significativa con respecto al tiempo de crecimiento. Es decir, el incremento de la cantidad de material depositado que se aprecia a medida que aumenta el tiempo de crecimiento está principalmente relacionado con el aumento del tamaño de estas estructuras y no con la densidad de estructuras. De lo anterior es posible inferir que durante el proceso de crecimiento, una vez se han formado por nucleación un cierto número de semillas en las primeras etapas, los átomos en fase gaseosa que llegan posteriormente a la zona de cristalización, tenderán a incorporarse más fácilmente a los planos cristalinos de una semilla previamente formada, en vez de incorporarse a la superficie del sustrato y formar una semilla nueva. Si todos los puntos del sustrato fueran equivalentes, este proceso es energéticamente menos favorable, pero tiende a ocurrir en procesos de crecimiento con una gran cantidad de especies en fase gaseosa, como ocurre por

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

ejemplo en los crecimientos por MOCVD, los cuales serán mostrados en el siguiente capítulo. Por lo tanto podemos decir que en nuestras experiencias el proceso de nucleación no es continuo, posiblemente debido a una lenta producción de especies en fase gaseosa durante el proceso de crecimiento.

Por otra parte, en las imágenes más ampliadas de las estructuras en forma de aguja (figura 4.6), se observa cómo el cuerpo de estas estructuras parece desarrollarse a partir de alguna faceta cristalina de un poliedro: faceta basal (plano (0001)) o faceta piramidal (planos $(1\bar{1}01)$).

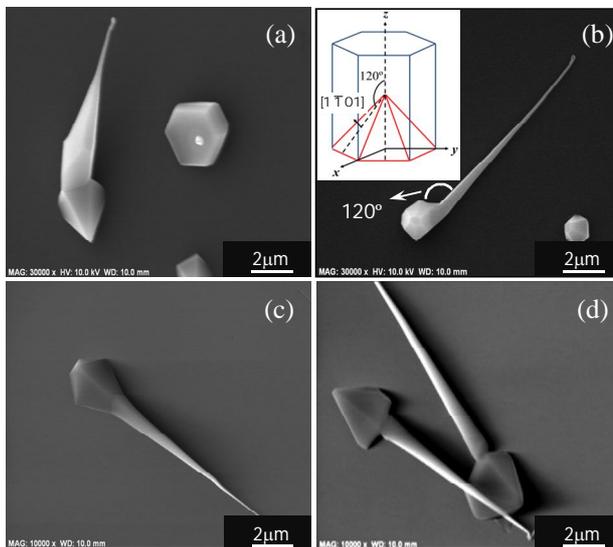


Figura 4.6. Imágenes de SEM de micro-agujas de ZnO: crecidas sobre zafiro (0001) durante: (a) 30 min y (b)-(d) 60 min en el rango de 300- 370 °C.

Es conocido que, dentro de las teorías acerca del crecimiento cristalino de los llamados *wiskers* desarrolladas en los años 50 por Burton, Cabrera, and Frank (teoría BCF) [7,8] y posteriormente por Sears [9,10], se propone que una dislocación de tipo tornillo (*screw dislocation*) es la responsable de generar sitios de crecimiento sobre las facetas cristalinas (planas, con escalones ya consumidos (*flat surface*)). De esta manera, la presencia de una dislocación tipo tornillo en una faceta cristalina puede promover el crecimiento anisótropo del material dando lugar a la formación de estructuras en forma de hilos y columnas o, como en nuestro caso, en forma de agujas. Sin embargo, otros autores han asociado el crecimiento anisótropo del ZnO a otro tipo de defectos cristalinos como defectos

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

de apilamiento (*staging faults*), o la presencia de maclas (*twins planes*) [11,12,13].

En la figura 4.6 (a) se puede observar un poliedro en cuya faceta basal se ha formado un punto de nucleación, desde el cual creemos comienza a desarrollarse el cuerpo de una aguja. Este fenómeno fue varias veces observado sobre las facetas cristalinas de algunos poliedros sintetizados en las zonas de baja e intermedia temperatura correspondientes a las zonas con baja e intermedia supersaturación, respectivamente. En nuestro caso, la caracterización por HRTEM no permitió profundizar en la naturaleza de este tipo de defectos debido al tamaño micrométrico que presentan este tipo de estructuras.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, en la figura 4.7 se muestra un diagrama que propone la evolución morfológica que pueden experimentar nuestras nano y microestructuras de ZnO con respecto al tiempo de crecimiento y el nivel de supersaturación. En condiciones de baja supersaturación, este diagrama muestra cómo las estructuras en forma de aguja pueden evolucionar con respecto al tiempo de crecimiento a partir de un defecto cristalino ubicado sobre alguna faceta basal o piramidal de una estructura poliédrica formada previamente durante las primeras etapas de crecimiento. Adicionalmente, en condiciones de alta supersaturación el diagrama describe cómo en la zona de alta supersaturación durante los primeros minutos se formarían también nanopoliedros, los cuales se convierten en micropoliedros con facetas bien definidas a medida que se incrementa el tiempo de crecimiento. Posteriormente, debido al incremento del crecimiento lateral que experimentan estas estructuras bajo una alta supersaturación [14], los poliedros tendrían a coalescer y por ende a formar estructuras en forma de capa.

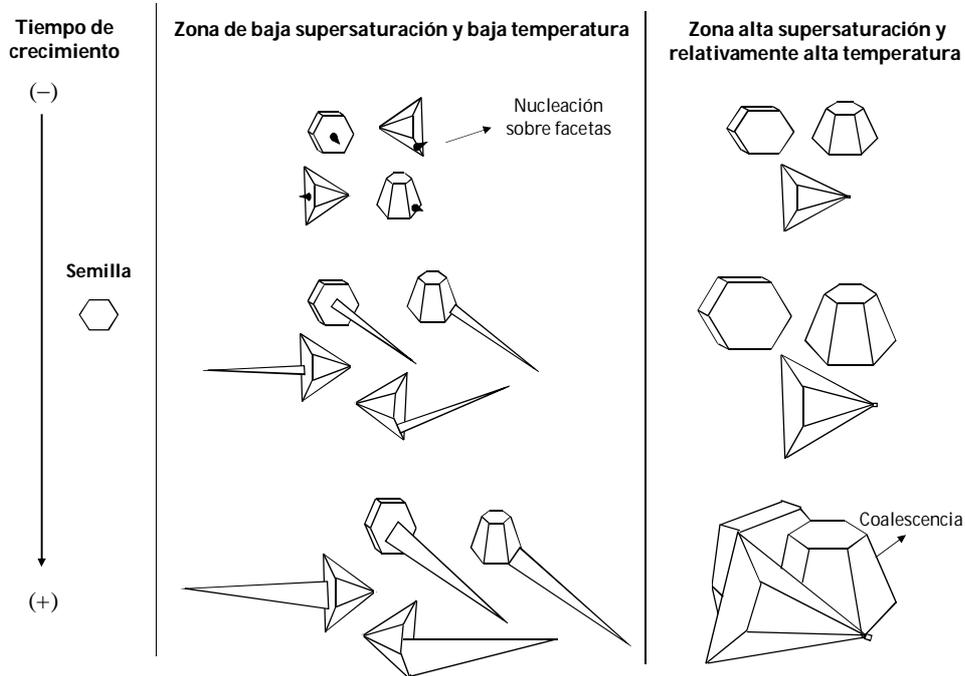


Figura 4.7. Diagrama sobre la evolución morfológica que pueden experimentar las nano y microestructuras de ZnO con respecto al tiempo de crecimiento y las condiciones de supersaturación.

En relación a las estructuras en forma de aguja, las medidas de DRX (figura 4.3 (c)) y la orientación de las agujas con respecto a la superficie del sustrato (figura 4.4 (b)) han mostrado que el crecimiento a lo largo de estas estructuras es en la dirección [0001], es decir, perpendicular a los planos (0001) del material. Este resultado es coherente con la tendencia que tienen los cristales de ZnO a crecer en esa dirección para minimizar su energía superficial total (*total surface energy*) [3,6]. En el caso de los cuerpos de agujas desarrollados a partir de la faceta basal, plano (0001), es lógico suponer que tenderán a continuar creciendo en esa dirección cristalina. Así se comprueba en las figuras 4.6 (c)-(d), donde se ve que el cuerpo de las agujas crece en dirección perpendicular a la base y, aparentemente, en dirección [0001].

Por otra parte, las imágenes SEM también han mostrado que los cuerpos de agujas que crecen de una faceta piramidal tienden a desviarse de su dirección de

nucleación. Mediante un programa de tratamiento de imagen, se estimó que el ángulo que presenta el eje del cuerpo de la aguja respecto de la faceta, corresponde a un valor de -120° . Este valor está próximo al valor teórico del ángulo entre los planos $(1\bar{1}01)$ y la dirección $[0001]$ del ZnO (recuadro de la figura 4.6 (b)). Este aspecto sugiere que el cuerpo de la aguja que se desarrolla a partir de un punto de nucleación en los planos piramidales, se desvía de su dirección de crecimiento para continuarlo en la dirección $[0001]$ (que queda perpendicular a la superficie de la faceta) y así minimizar su energía superficial total.

4.1.2 Perfil de temperaturas

En la figura 4.8 se observan las imágenes SEM de las muestras crecidas durante 60 minutos bajo cuatro perfiles de temperatura diferentes. Las zonas de cristalización de estas muestras corresponden a los rangos de temperaturas de: 350-370 °C, 400-420 °C, 450-500 °C. Para estos crecimientos, el perfil de temperaturas fue modificado por medio de la variación de la temperatura del controlador de la zona más fría (entre 450-700 °C) manteniendo constante la temperatura del controlador de la zona más caliente (1015 °C). La grafica de los perfiles de temperaturas que se aplicaron en estos crecimientos como consecuencia de los ajustes del controlador se muestran en la figura 4.9(a). Los demás parámetros de crecimiento, como la cantidad de materia en la fuente de material y el flujo de gas de transporte, se mantuvieron constantes de acuerdo con la tabla 4.1.

A partir de estas imágenes es posible observar que, a diferencia de lo obtenido en la anterior serie de muestras, en ninguna de las muestras sintetizadas dentro de la zona con un rango de temperaturas más bajo (350-370 °C) se obtuvieron estructuras en forma de aguja. En su lugar se obtuvieron nanopoliedros aglomerados, los cuales tienden a evolucionar en forma de capa a medida que aumenta a la temperatura del controlador, debido al incremento de la temperatura en la zona de más fría, figuras 4.8 (a), (d) y (g).

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

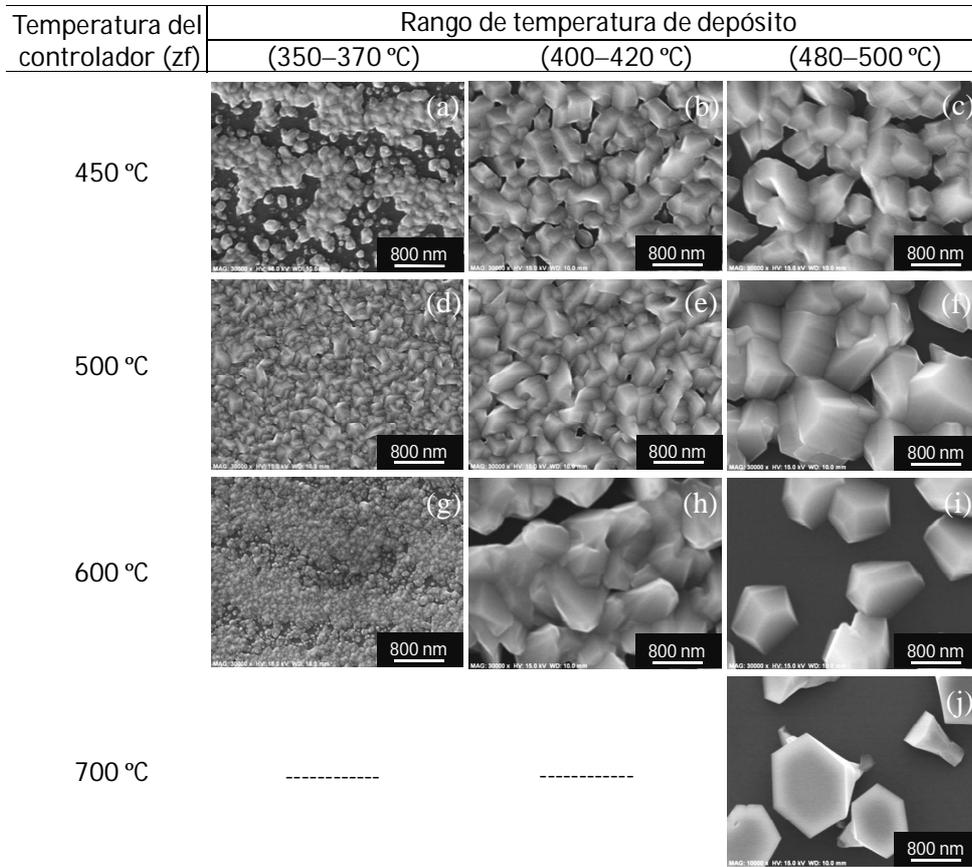


Figura 4.8. Muestras de ZnO crecidas con diferentes perfiles de temperatura manteniendo la temperatura de la zona de evaporación constante y con diferentes temperaturas del controlador de la zona más fría (zf): (a)-(c) 450 °C, (d)-(f) 500 °C, (g)-(i) 600 °C y (j) 700 °C.

Por otra parte, en la zona de temperaturas altas (480-500 °C), se observa un efecto contrario, es decir, los granos poliédricos aglomerados tienden a transformarse en micro poliedros aislados a medida que aumenta la temperatura en la zona más fría. Con el fin de profundizar acerca de la transición morfológica que experimentan nuestras muestras, de manera similar al anterior subapartado, se ha realizado un análisis sobre la variación del coeficiente de supersaturación a lo largo de la zona de cristalización con respecto a la variación del perfil de temperaturas.

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

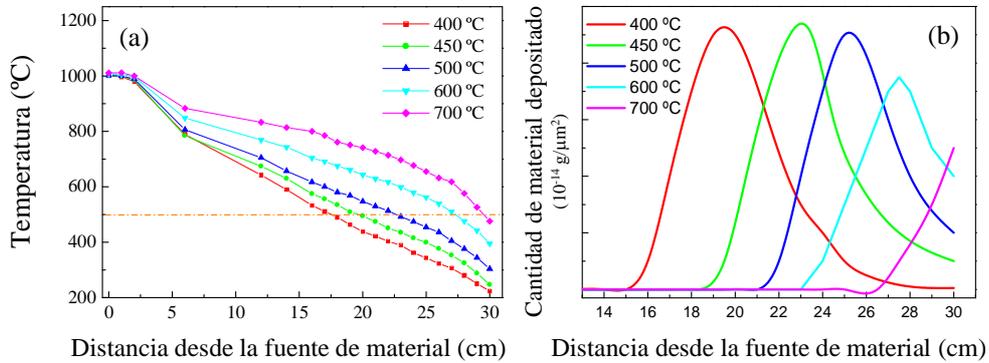


Figura 4.9. (a) Perfil de temperatura en función de la distancia a la fuente, para varios valores de temperatura del controlador de la zona fría (controlador de la zona caliente a 1015 °C). (b) Cantidad de materia depositada en función de la distancia a la fuente, para los perfiles de temperatura de la gráfica (a).

En las gráficas de la figura 4.9 (a) es posible observar cómo el incremento de la temperatura del controlador de la zona más fría, conlleva a una disminución en la pendiente del perfil de temperatura en la zona efectiva de cristalización (300-500°C). Esto produce una reducción en la longitud de la zona efectiva de cristalización y un desplazamiento de la misma hacia zonas más alejadas de la fuente de material. En consecuencia, durante el proceso de crecimiento, el material en fase gaseosa proveniente de la fuente de material deberá distribuirse en una región más estrecha y más alejada de la fuente de material. De lo anterior es posible deducir que este tipo de variación del perfil de temperaturas produce un aumento del nivel de supersaturación a lo largo de la zona de cristalización.

En la figura 4.9 (b) se muestra la cantidad de material depositado a lo largo de la zona de cristalización para los diferentes perfiles de temperatura utilizados. A partir de esta figura es posible observar cómo el máximo de la curva se desplaza hacia las zonas más alejadas de la fuente de material. Este comportamiento se puede entender si tenemos en cuenta que la temperatura en la zona más fría va aumentando.

El aumento de la supersaturación en la zona de cristalización (debida a que la reducción de la temperatura fijada del controlador en la zona fría disminuye la

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

longitud de la zona efectiva de cristalización) inhibe el crecimiento anisótropo del material y favorece la formación de capas, dificultando así la formación de estructuras en forma de agujas. Por otra parte, también es posible deducir que, a medida que la zona de cristalización se aleja de la fuente, se produce una reducción de la supersaturación dentro de la zona de crecimiento, la cual es más significativa para temperaturas del controlador altas. Esto conlleva, en las primeras etapas del crecimiento, a una reducción en la cantidad de semillas formadas y, en las etapas posteriores, a una disminución del crecimiento lateral de las mismas, lo cual desfavorece los procesos de coalescencia y por ende la formación de una capa. Este comportamiento también puede explicar la transición morfológica observada en nuestras muestras, de capas a micro poliedros aislados, cuando el perfil de temperaturas es modificado mediante un aumento de la temperatura del controlador de la zona más fría.

En la figura 4.10 se muestran las imágenes SEM representativas de las estructuras de ZnO crecidas durante 60 (columna izquierda) y 180 minutos (columna derecha) con un perfil de temperaturas en el cual se ha reducido ligeramente la temperatura del controlador de la zona más caliente (de 1015 a 1000 °C) manteniendo la temperatura del controlador de la zona más fría en 400 °C. Las zonas de cristalización de estas muestras corresponden a los rangos de temperaturas de: 300-350 °C, 350-370 °C, 400-420 °C y 450-500 °C. La grafica de este perfil de temperaturas se muestra en la figura 4.11(a).

A partir de las imágenes se aprecia que, en comparación con los casos anteriores, existe una reducción sustancial de la cantidad de material depositado en todas las muestras. Esto es una consecuencia directa de una reducción de la eficiencia del proceso de evaporación y, obviamente, de la cantidad de especies en fase gaseosa que llegan a la zona de cristalización durante el proceso de crecimiento. En cuanto a la morfología, se observa que en ambos crecimientos se vuelven a obtener estructuras en forma de agujas en las zonas de más baja temperatura. Sin embargo, para la muestra crecida con mayor tiempo de crecimiento se obtienen estructuras en forma de hilos con diámetros entre 100 y

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

300 nm y con longitudes $>20 \mu\text{m}$ en las zonas de temperatura más baja (300 y $350 \text{ }^\circ\text{C}$), las cuales se encuentran mucho más distantes de la fuente de material.

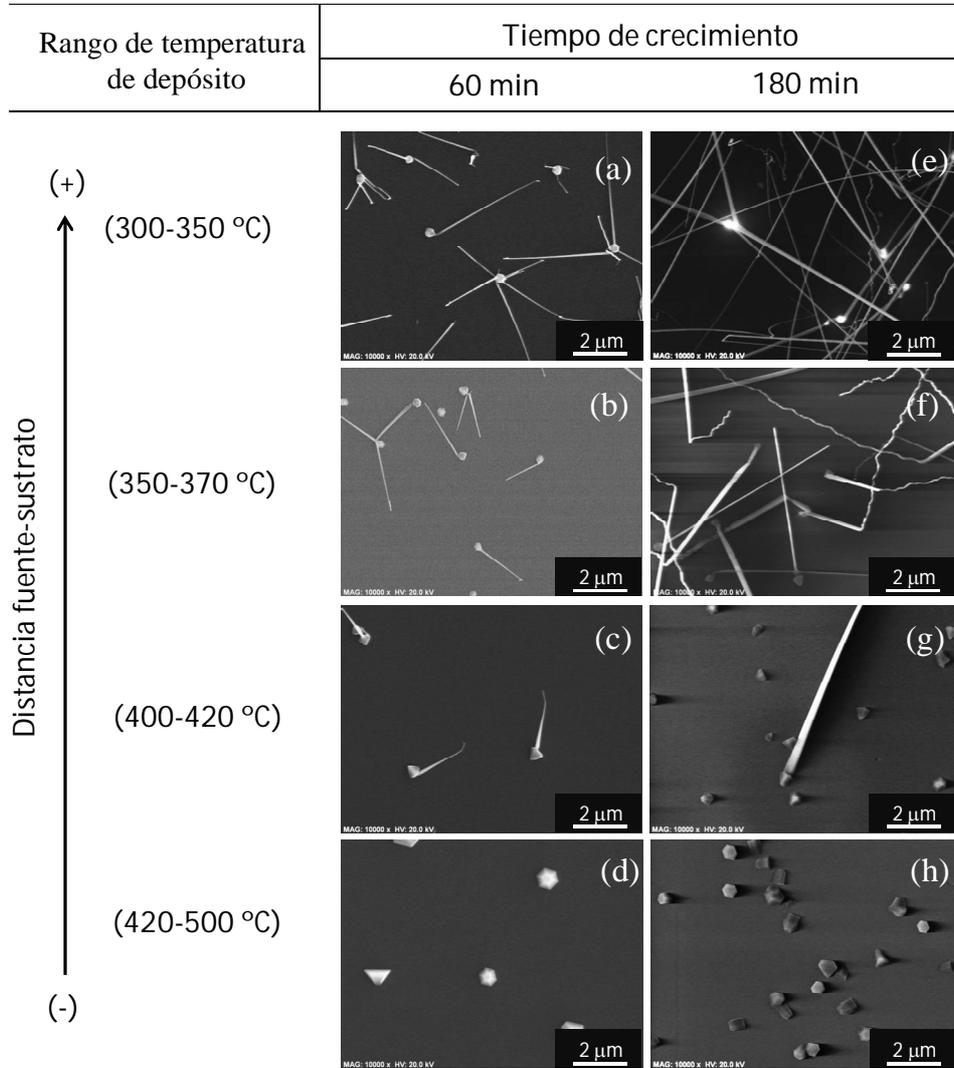


Figura 4.10. Muestras de ZnO crecidas bajo el perfil de temperatura correspondiente a 400 y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ como temperaturas de los controladores de la zona de depósito y evaporación, respectivamente.

De acuerdo con la figura 4.11 (a), la pequeña disminución de la temperatura del controlador de la zona más caliente produce un pequeño incremento en la

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

pendiente del perfil en la zona efectiva de cristalización, lo cual se traduce como un leve incremento en la longitud de la zona efectiva de cristalización, figura 4.11 (b). Este hecho, junto con la reducción de la producción de especies en fase gaseosa, conlleva a una reducción significativa de la supersaturación en la zona de más baja temperatura, favoreciendo así el crecimiento anisótropo del material y dando lugar a estructuras en forma de agujas muy finas. Por otra parte, bajo estas condiciones el incremento en el tiempo de crecimiento hace que estas estructuras tiendan a aumentar su longitud favoreciendo así la formación de estructuras en forma de hilos. Lo anterior demuestra cómo el proceso de crecimiento por PVD posee una alta sensibilidad con respecto a la variación del perfil de temperaturas, ya que los resultados mostraron que pequeños cambios pueden afectar de manera sustancial la morfología de las estructuras de ZnO.

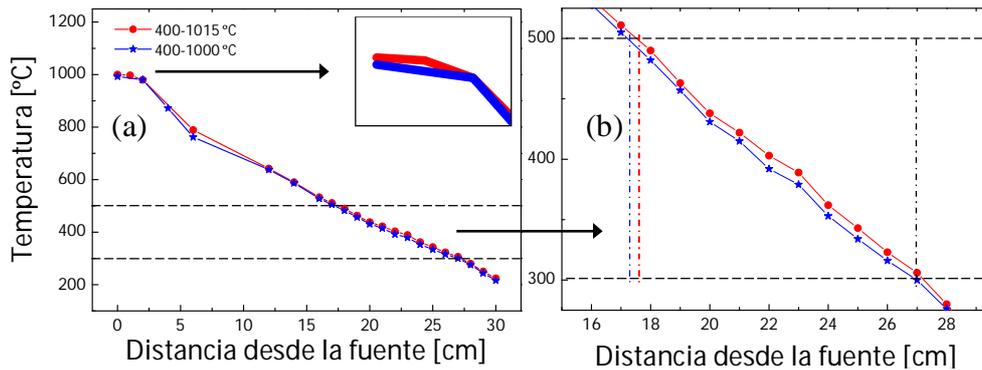


Figura 4.11. (a) perfiles de temperaturas correspondientes a la variación de la temperatura del controlador de la zona caliente de 400 y 450 °C con temperatura del controlador de la zona fría de 1000 °C. (b) ampliación de la zona de cristalización.

4.2 Influencia de la naturaleza del sustrato

En el caso de materiales cristalinos micro y nano-estructurados se han realizado varios trabajos sobre la influencia del sustrato en la morfología y dirección de crecimiento de estas estructuras. Este tipo de estudios han sido generalmente realizados utilizando sustratos cristalinos [15], de tal manera que las investigaciones acerca de la influencia de sustratos amorfos han sido

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

escasamente abordadas [16]. La utilización de sustratos amorfos, además de reducir costes debido a su bajo precio frente a los sustratos cristalinos, puede favorecer los procesos de crecimiento con mayor grado de libertad. Esto se debe a que el crecimiento estará menos limitado por la superficie del sustrato y, por lo tanto, la formación de defectos en las estructuras debido a efectos de tensión podría ser reducida. En este apartado se presenta un estudio del crecimiento de nano y microestructuras de ZnO sobre cuarzo amorfo. El cuarzo ha sido seleccionado debido a su resistencia a altas temperaturas y su propiedad de transparencia en el espectro visible, lo cual puede ser de gran ventaja para la aplicación de este tipo de estructuras en dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos.

En la figura 4.12 se muestran las imágenes SEM representativas de las estructuras de ZnO crecidas sobre sustratos de cuarzo amorfo con dos perfiles de temperatura diferentes correspondientes a las siguientes temperaturas de controlador: 400 y 1000 °C (figura 4.12 a,b,c), 400 y 1015 °C (figura 4.12 d,e,f). Para ambos perfiles, las zonas de cristalización corresponden a los rangos de temperaturas de: 350-370 °C, 400-420 °C, 450-500 °C. De manera similar a los resultados obtenidos en el apartado anterior, a partir de las imágenes es posible observar que con los crecimientos sobre cuarzo se obtiene también un patrón morfológico de las nano y microestructuras de ZnO: estructuras en forma de aguja o hilos, para la zona de más baja temperatura y estructuras con forma de poliedro, para la zona de mayor e intermedio rango de temperaturas. Vale la pena resaltar que estas estructuras crecidas sobre cuarzo muestran una menor definición de facetas cristalinas en comparación con las estructuras crecidas sobre zafiro. Adicionalmente, en varios crecimientos sobre cuarzo se obtuvo, en las zonas de temperatura más alta (450-500 °C), el crecimiento de estructuras en forma de trípodes, aunque fueron obtenidas con una densidad muy baja.

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

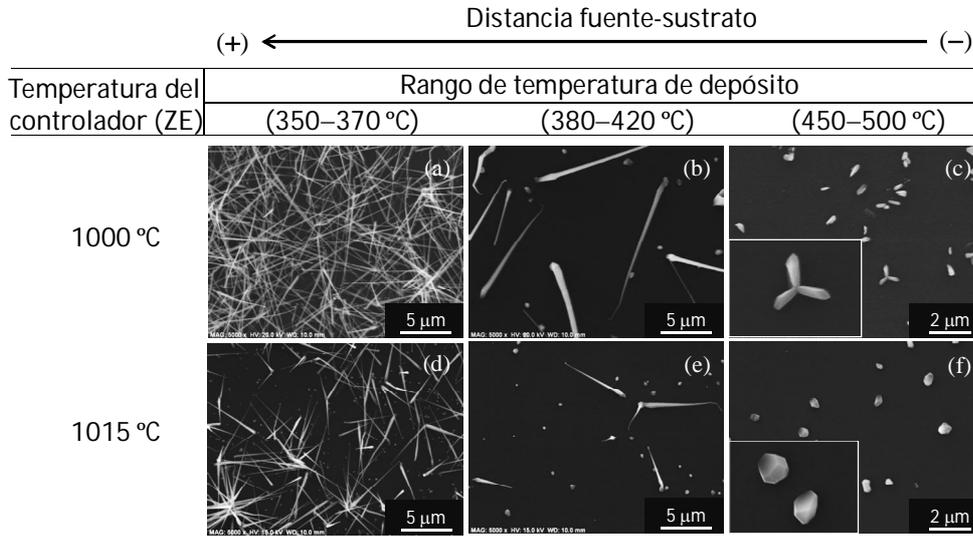


Figura 4.12. Imágenes SEM de nano y microestructuras de ZnO crecidas sobre cuarzo amorfo bajo el perfil 1 (a)-(c) y bajo el perfil 2 (d)-(e). El perfil 1 y 2 corresponde a temperaturas de controladores de 400, 1000 °C y 400, 1015 °C, respectivamente.

En la imagen SEM de sección transversal de la figura 4.13 (a) se aprecia que, de manera similar a lo visto en los crecimientos sobre sustratos de zafiro, las estructuras en forma de hilos y agujas crecidas sobre sustratos de cuarzo tienden a crecer con un alineamiento vertical con respecto a la superficie del sustrato.

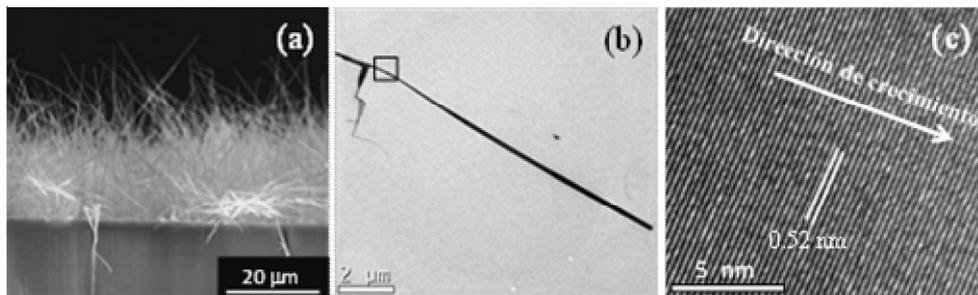


Figura 4.13. (a) Imagen SEM de sección transversal de nanohilos de ZnO crecidos sobre cuarzo; (b) Imagen SEM de un hilo de ZnO crecido sobre cuarzo y (c) Imagen de HRTEM de la zona marcada en (b).

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

Adicionalmente, a partir de las mediciones de HRTEM hechas sobre hilos de ZnO crecidos sobre sustratos de cuarzo se corroboró que estas estructuras también crecen con una orientación preferente en la dirección cristalina [0001], figuras 4.13 (b)-(c).

Por otra parte, contrariamente a lo observado sobre el sustrato cristalino, la cantidad de material depositado sobre el sustrato amorfo parece incrementarse a medida que la zona de cristalización se encuentra más alejada de la fuente de material. Este resultado muestra que hay una correlación entre la cantidad de material depositado y la naturaleza del sustrato. Es conocido que el proceso de nucleación durante un crecimiento se encuentra fuertemente ligado a las características de la superficie del sustrato, así como a la temperatura y a las condiciones de supersaturación. Como se mencionó en el apartado 2.2.3, en un crecimiento por transporte en fase gaseosa sobre un sustrato cristalino, los átomos o moléculas en fase gaseosa son adsorbidos en la superficie del sustrato. Estos átomos se incorporarán más fácilmente a la red cristalina y contribuirán al crecimiento del material cuando éstos alcancen, durante el proceso de difusión, los sitios favorables de nucleación, como los pliegues o bordes de los escalones atómicos (*kinks*) de la superficie cristalina [6]. Si durante el proceso de difusión los átomos adquieren una energía mayor que la energía de adsorción, estos tenderán a ser desadsorbidos por la superficie del sustrato antes de su incorporación a la red cristalina, ver apartado 2.2.3. Teniendo en cuenta lo anterior, es posible entender que sobre un sustrato amorfo los átomos o moléculas adsorbidos en su superficie pueden llegar a ser más fácilmente desadsorbidos durante el proceso de difusión. Esto se debe a que, en estas condiciones, los átomos o moléculas tendrán menor probabilidad de alcanzar algún punto favorable de nucleación durante su tiempo de vida medio (tiempo de difusión del átomo antes de volver a la fase gaseosa) debido a que el sustrato amorfo carece de escalones atómicos. En función de la temperatura, la desadsorción es más probable a temperaturas altas, lo cual podría explicar la disminución de material depositado sobre el sustrato de cuarzo en la zona de cristalización con un rango de temperaturas más altas (450-500 °C) en comparación con la que ocurre en los crecimientos sobre zafiro. Como

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

consecuencia de esta pobre incorporación de moléculas, en la primera zona de cristalización las especies gaseosas tenderán a acumularse en las zonas de cristalización con rangos de temperatura intermedia y baja, lo cual explicaría el incremento en la densidad de estructuras en estas zonas de cristalización. No obstante, la ligadura química con el sustrato, que depende de su composición, también puede contribuir a este fenómeno.

En relación al crecimiento de estructuras de ZnO en forma de trípodes, en muchos trabajos se ha demostrado el crecimiento de este tipo de estructuras sobre sustratos cristalinos dentro del rango de temperaturas de 500-700 °C [17,18]. Sin embargo, los mecanismos de crecimiento de este tipo de estructuras continúan siendo materia de controversia. Uno de los mecanismos para explicar la formación de tetrápodes de ZnO se basa en el modelo de *octatwin* [13], en el cual se plantea que los brazos del tetrápode se desarrollan a partir de un núcleo, que es un cristal piramidal octo-trigonal, con un plano basal (0001) y tres planos adicionales (11 $\bar{2}$ 2). A partir de las mediciones de HRTEM, otros autores han sugerido que los trípodes de ZnO se desarrollan a partir de un núcleo de ZnO con estructura tipo zinc blenda y que los brazos de la estructura crecen con estructura tipo wurzita en la dirección [0001] [17]. Adicionalmente, otros autores han planteado que las estructuras en forma de trípode pueden crecer a partir de un partícula 3D piramidal hexagonal con una macla (*twin plane*) en la dirección [11 $\bar{2}$ 2], de los cuales se desarrollan los brazos del trípode y crecen en la dirección [0001] del ZnO tipo wurzita, figura 4.14 [18].

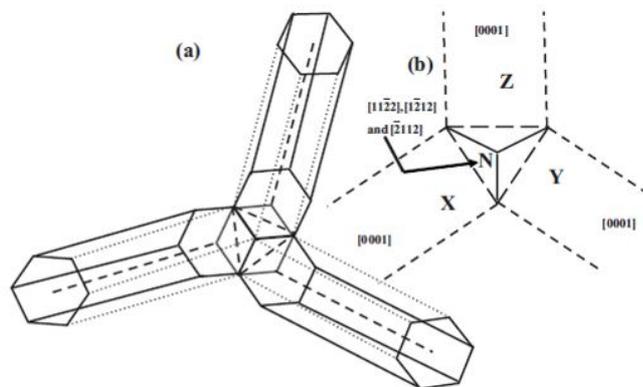


Figura 4.14. Diagrama del modelo del crecimiento de trípodes de ZnO. Imagen tomada de [18].

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

En nuestro caso creemos que el crecimiento de estas estructuras, en el rango de temperaturas de 450-500 °C, es más favorable sobre el sustrato de cuarzo debido a la combinación de dos fenómenos: (i) la baja supersaturación que presenta esta zona de cristalización para el caso del sustrato amorfo y (ii) el mayor grado de libertad que experimenta el material durante el crecimiento sobre el sustrato amorfo, el cual puede favorecer la formación de estructuras diferentes a las que se forman en sustratos cristalinos.

4.3 Resumen

A lo largo de este capítulo se ha presentado un análisis acerca de la influencia de los parámetros de crecimiento y la naturaleza del sustrato sobre las propiedades morfológicas y estructurales de las nano y microestructuras de ZnO crecidas mediante la técnica de PVD. Mediante la variación sistemática de los parámetros más influyentes, como el tiempo de crecimiento y el perfil de temperaturas, se logró obtener estructuras con diferentes morfologías, como por ejemplo: poliedros, agujas, hilos y capas rugosas. La formación de este tipo de estructuras ha podido ser explicada analizando la variación del nivel de supersaturación a lo largo de la zona de cristalización bajo condiciones y parámetros de crecimiento particulares. Mediante el modelo de crecimiento que hemos planteado se explica cómo: (i) en condiciones de baja supersaturación las estructuras de ZnO en forma de agujas o hilos evolucionan a partir de un defecto cristalino ubicado en alguna faceta, basal o piramidal de una estructura poliédrica formada durante las primeras etapas de crecimiento; (ii) en condiciones de alta supersaturación, se favorece el crecimiento lateral de los poliedros favoreciendo así la formación de capas rugosas debido a la aglomeración y coalescencia de este tipo de estructuras.

Las mediciones de DRX y HRTEM por su parte mostraron que las estructuras en forma de agujas e hilos crecen preferentemente orientadas en la dirección [0001] del ZnO, lo cual es altamente consistente con lo comúnmente admitido en la literatura para este tipo de estructuras de ZnO. En relación con las estructuras en forma de capa, las medidas de DRX no mostraron una orientación

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

cristalina preferente, lo cual demuestra la aleatoriedad de la alineación que las estructuras poliédricas experimentan en condiciones de alta supersaturación.

Por otra parte, a partir de los crecimientos realizados, se pudo mostrar que, bajo las condiciones de crecimiento estudiadas, la naturaleza del sustrato (amorfa o cristalina) tiene una débil influencia sobre la morfología de las nano y microestructuras de ZnO crecidas por PVD. Esto parece indicar que, para este método de crecimiento y en ausencia de catalizador, el proceso de crecimiento es lo suficientemente libre como para ser significativamente afectado por la naturaleza del sustrato.

4.4 Referencias

- [1] D. N. Montenegro, "Estudio acerca del crecimiento de nanoestructuras de ZnO mediante transporte en fase gaseosa", Tesis de Master (2009).
- [2] C. Herring, "Some theorems on the free energies of crystal surfaces" *Phys. Rev.* **82**, 87 (1951).
- [3] G. Z. Cao, Y. Wang, "Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications", 2ª Edición, World scientific publishing (2011).
- [4] Ch. Ye, X. Fang, Y. Hao, X. Teng, L. Zhang, "Zinc Oxide Nanostructures: Morphology Derivation and Evolution", *J. Phys. Chem. B* **109**, 19758 (2005).
- [5] M. A. Moram, M. E. Vickers, "X-ray diffraction of III-nitrides", *Rep. Prog. Phys.* **72**, 036502 (2009).
- [6] H. J. Scheel, T. Fukuda, "Crystal Growth Technology", Wiley (2003).
- [7] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, "Role of dislocations in crystal growth", *Nature* **163**, 398 (1949).
- [8] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, "The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces" *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **243**, 299 (1951).

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

- [9] G. W. Sears, "A growth mechanism for mercury whiskers", *Acta Metall.* **3**, 361 (1955).
- [10] G. W. Sears, "A mechanism of whisker growth", *Acta Metall.* **3**, 367 (1955).
- [11] C. M. Drum, J. W. Mitchell, "Electron microscopic examination of role of axial dislocations in growth of zinc whiskers (Conclusion-axial dislocations not essential to growth)" *Appl. Phys. Lett.* **4**, 164 (1964).
- [12] N. B. J. Ming, *Synth. Cryst.* **21**, 217 (1992).
- [13] S. Takeuchi, H. Iwanaga, M. Fujii, "Octahedral multiple-twin model of tetrapod ZnO crystals", *Philos. Mag. A* **69**, 1125 (1994).
- [14] V. Ruth, J. P. Hirth, "Kinetics of Diffusion Controlled Whisker Growth" *J. Chem. Phys.* **41**, 3139 (1964).
- [15] D. C. Kim, B. H. Kong, H. K. Cho, "Morphology control of 1D ZnO nanostructures grown by metal-organic chemical vapor deposition", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **19**, 760 (2008).
- [16] J. Y. Li, H. Li, "Physical and Electrical Performance of Vapor-Solid Grown ZnO Straight Nanowires", *Nanoscale Res Lett* **4**, 165 (2009).
- [17] M-Y Choi, H-K Park, M-J Jin, D.H.Yoon, S-W Kim, "Mass production and characterization of free-standing ZnO nanotripods by thermal chemical vapor deposition", *J. Cryst. Growth* **311**, 504 (2009).
- [18] S. Mandal, A. Dhar, S. K. Raya, "Growth and photoluminescence characteristics of ZnO tripods", *J. Appl. Phys.* **105**, 033513 (2009).

Capítulo 4. Crecimiento de nano y microestructuras de ZnO por PVD

Capítulo 5

Crecimiento de nanocolumnas de ZnO mediante el método MOCVD

Como ya se ha dicho, en los últimos años la comunidad científica ha venido incrementando su interés acerca de la síntesis y caracterización de conjuntos de estructuras cuasi-unidimensionales (1D) verticalmente ordenadas con respecto a la superficie del sustrato (como nanohilos y/o nanocolumnas) ya que, en algunos casos, este tipo de ordenamiento puede incrementar la eficiencia de los dispositivos. En lo referente al ZnO y su obtención, el MOCVD es uno de los métodos de crecimiento de carácter industrial que ha demostrado estar muy bien adaptado para el crecimiento de conjuntos de nanohilos y nanocolumnas, verticalmente ordenados, con alta calidad cristalina y reproducibilidad.

Sin embargo, lejos de ser un problema cerrado, la interpretación, análisis y comprensión de los procesos involucrados sigue siendo de gran interés. Teniendo en cuenta lo anterior, este capítulo tiene como objetivo profundizar en el crecimiento de conjuntos de nanocolumnas de ZnO mediante el método de transporte en fase gaseosa MOCVD. El capítulo ha sido estructurado en tres apartados. En el primero se discuten los resultados obtenidos acerca del crecimiento de estas estructuras directamente sobre sustratos de zafiro. En el segundo apartado se muestran los resultados sobre el crecimiento de las nanocolumnas sobre una capa buffer y sobre sustratos tratados térmicamente. Adicionalmente dentro de este apartado se presenta un amplio estudio sobre las propiedades estructurales de estas nanocolumnas mediante difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD). Finalmente, en el tercer

apartado se presenta un breve resumen sobre los principales resultados obtenidos a lo largo del capítulo.

5.1. Crecimiento de nanocolumnas de ZnO

Como se mencionó previamente, en este apartado se presentan los resultados del crecimiento, en ausencia de catalizador, de nanocolumnas de ZnO sobre sustratos de zafiro orientados en la dirección del eje *c* del cristal ((0001)-orientados). El apartado ha sido dividido en dos estudios fundamentales. El primero profundiza sobre la influencia de la relación entre las presiones parciales del precursor de oxígeno y zinc (ratio *VI/II*), subapartado 5.1.1, y el segundo sobre la influencia de la riqueza de estos precursores bajo una ratio *VI/II* constante, subapartado 5.1.2. Los crecimientos en los que se basan estos estudios, fueron realizados a presión atmosférica y a una temperatura de 800 °C utilizando los compuestos DMZn-TEN (dimetilzinc trietilamina) y N₂O (óxido nitroso) como precursores de zinc y oxígeno, respectivamente y He (helio) como gas de transporte.

5.1.1 Influencia de la relación de presión parcial de precursores

En la figura 5.1 se muestran las imágenes SEM de las muestras de ZnO crecidas a diferentes ratios *VI/II* obtenidas mediante la variación independiente de los flujos de ambos precursores y bajo un flujo constante del gas de transporte (He) de 1000 sccm. Así, las imágenes de la columna de la izquierda corresponden a los crecimientos en los cuales se varió el flujo del precursor de oxígeno (Q_{N_2O}) manteniendo constante el flujo del precursor de zinc ($Q_{DMZn-TEN} = 75$ sccm), mientras que las imágenes de la columna de la derecha corresponden al caso contrario, es decir a la variación del $Q_{DMZn-TEN}$ manteniendo constante el $Q_{N_2O} = 300$ sccm. De esta manera se logró analizar un amplio rango de ratios *VI/II*, entre 80-510. Vale la pena resaltar que, debido a las características de los controladores de flujo de nuestro equipo (dispositivos *mass-flow*), el flujo máximo que puede ser enviado al reactor es de 100 sccm para el precursor de zinc y de 1000 sccm para el precursor de oxígeno. En la tabla 5.1 se muestra un resumen de las condiciones de crecimiento de las dos series de muestras de la figura 5.1.

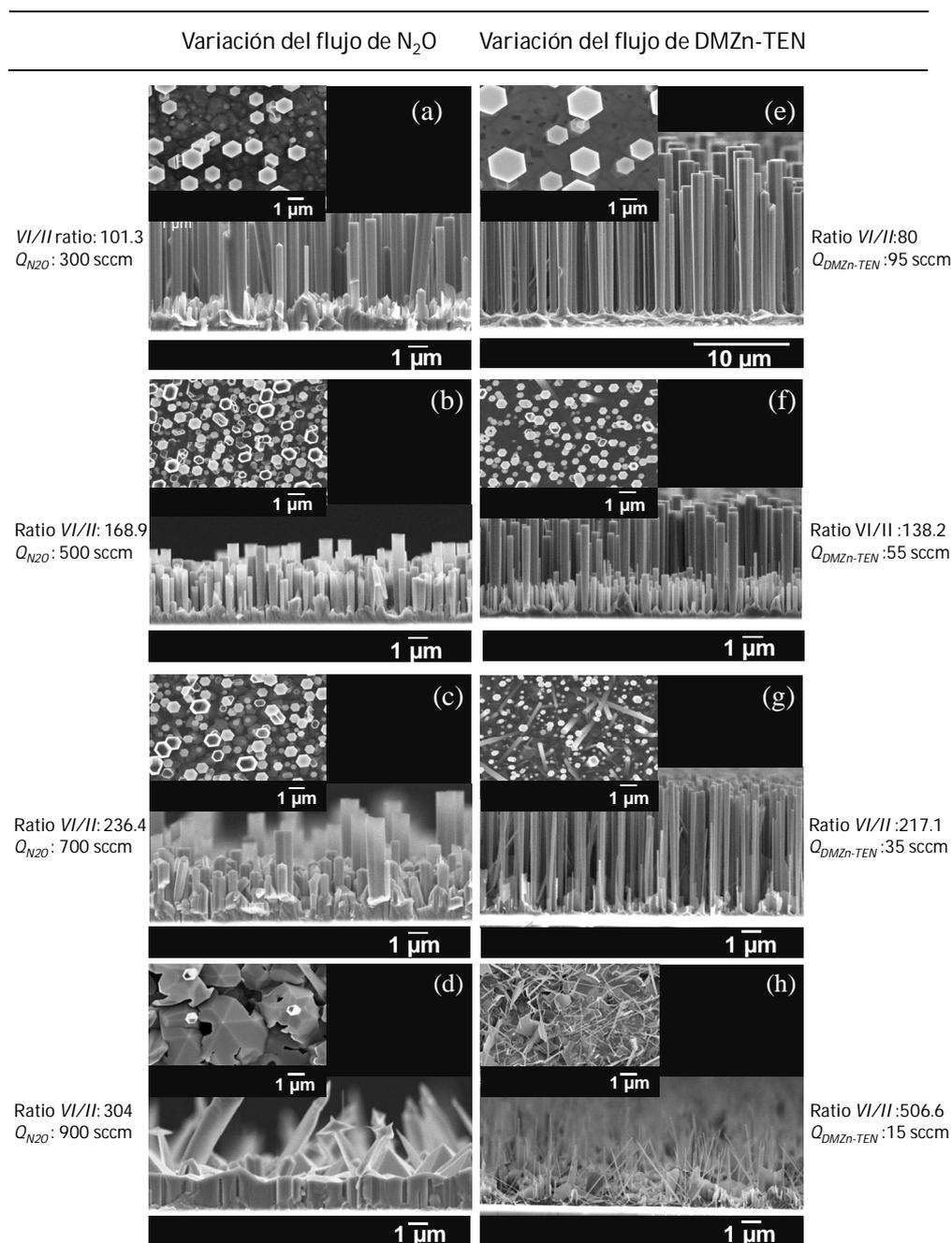


Figura 5.1 Imágenes SEM de vista superior (recuadros) y sección transversal de las muestras de ZnO crecidas a diferentes VI/II ratios debido a: (a)-(b) la variación del flujo del precursor de oxígeno manteniendo constante el flujo del precursor de zinc ($Q_{DMZn-TEN} = 75$ sccm); (c)-(h) la variación del flujo del precursor de zinc manteniendo constante el flujo del precursor de oxígeno ($Q_{N_2O} = 300$ sccm).

Capítulo 5. Crecimiento de nanocolumnas de ZnO por MOCVD

Variación de N ₂ O ($Q_{DMZn-TEN}$: 75 sccm)					Variación de DMZn-TEN (Q_{N2O} : 300 sccm)				
Flujo del gas de transportador (He) en todas las muestras					1000 sccm				
Muestra	a	b	c	d	Muestra	e	f	g	h
ratio VI/II	101.3	168.9	236.4	304	ratio VI/II	80	138.2	217.1	506.6
Q_{N2O} [sccm]	300	500	700	900	$Q_{DMZn-TEN}$ [sccm]	95	55	35	15
P_{N2O} [Pa]	22107	32167	39959	46173	$P_{DMZn-TEN}$ [Pa]	272	162	105	46

Tabla 5.1. Condiciones de crecimiento de las muestras de ZnO correspondientes a la figura 5.1. Las abreviaciones Q_i y P_i corresponden al flujo y presión parcial de cada precursor. Para su cálculo se utilizaron los datos de la presión de vapor del precursor de zinc (a la temperatura del baño) y de oxígeno, las cuales corresponden aproximadamente a 4000 y 101325 Pa, respectivamente.

En el caso de capas delgadas, los diferentes regímenes de crecimiento que experimenta la capa pueden ser determinados mediante el análisis de la velocidad de crecimiento de ésta en función del flujo de cada precursor. En nuestro caso, con el objetivo de obtener información acerca de la velocidad de crecimiento que experimentaron nuestras muestras, en cada muestra se hizo un cálculo estimado de la cantidad promedio del material depositado. De manera similar al procedimiento que se realizó en el capítulo anterior, la cantidad de material depositado se determinó a partir de cálculos matemáticos simples teniendo en cuenta las características de las estructuras en cada muestra, como por ejemplo la forma, el tamaño y la densidad de estructuras por unidad de área. En la estimación también se tuvo en cuenta la capa que se aprecia en algunas muestras, figura 5.1 (a)-(f) entre las nanocolumnas y el sustrato, así como las diferentes poblaciones de nanocolumnas de acuerdo a su tamaño (diámetro y longitud).

En la figura 5.2 se muestra la variación de la cantidad de material depositado en las muestras en función del Q_{N2O} (figura 5.2 (a)) y del $Q_{DMZn-TEN}$ (figura 5.2 (b)). A partir de estas gráficas, es posible observar que en el primer caso, es decir cuando se cambia el Q_{N2O} , la cantidad de material depositado tiende a permanecer constante a medida que aumenta la riqueza de oxígeno en los crecimientos. Contrariamente, en el segundo caso se observa que la cantidad de material depositado tiende a aumentar de manera significativa a medida que aumenta el $Q_{DMZn-TEN}$. El análisis de este tipo de comportamientos ha permitido concluir lo siguiente: (i) dentro del rango de presiones parciales

investigado, la velocidad de crecimiento de las muestras prácticamente no se ve afectada por el aumento del flujo de N_2O , lo cual demuestra que todas las muestras fueron crecidas en condiciones ricas en oxígeno, incluso para $Q_{DMZn-TEN}$ relativamente altos como 95 sccm; (ii) bajo estas condiciones de riqueza de oxígeno, los resultados muestran que la velocidad de crecimiento del material se encuentra principalmente gobernada por la presencia de las especies en fase gaseosa del precursor de zinc.

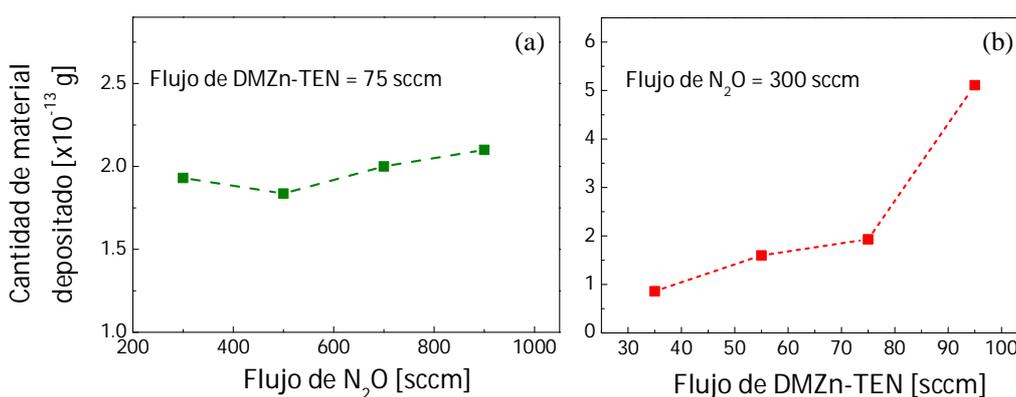


Figura 5.2. Variación de la cantidad de material en función de flujo de: (a) precursor de oxígeno y (b) precursor de zinc.

Con respecto a la morfología de las muestras, es posible apreciar que, si bien la variación del flujo de N_2O no tiene una influencia significativa sobre la velocidad de crecimiento de las muestras, si ha mostrado influir de manera sustancial sobre la morfología de éstas. En las imágenes se observa que las muestras experimentan varias transiciones morfológicas a medida que se aumenta la ratio VI/II , debido al incremento del Q_{N_2O} . La primera transición morfológica, de nanocolumnas a nanotubos, se presenta cuando la ratio VI/II se incrementa entre 100 y 235 (figuras 5.1 (a)-(c)), mientras que la segunda transición, de nanotubos a una capa rugosa, se observa cuando la ratio VI/II se incrementa de 235 a ~300 (figuras 5.1 (c)-(d)). Este tipo de resultado está de acuerdo con lo comúnmente admitido en la bibliografía acerca del crecimiento del ZnO por MOCVD, en donde se dice que el uso de altas ratios VI/II favorece el crecimiento de capas bidimensionales, mientras que el uso de bajas ratios VI/II favorece el crecimiento de nanohilos o nanocolumnas [1,2].

Mediante estudios de RHEED (*Reflection high-energy electron diffraction*), Chen et al. [3] han profundizado acerca de la evolución morfológica que experimentan las capas delgadas de ZnO crecidas a diferentes ratios VI/II utilizando el método de crecimiento epitaxial mediante haces moleculares (MBE). Estos autores han mostrado que bajo condiciones de crecimiento ricas en oxígeno, los átomos de oxígeno adsorbidos por la superficie del sustrato (adátomos de oxígeno) tienden a estabilizar la movilidad de los adátomos de zinc formando enlaces de tipo Zn-O-Zn. Esto se traduce por consiguiente en una reducción de la longitud de difusión de los adátomos de zinc. Siguiendo este razonamiento, nosotros hemos planteado un modelo de crecimiento el cual pretende explicar las transiciones morfológicas que experimentan nuestras muestras debido a la variación de la riqueza de oxígeno durante el proceso de crecimiento, figura 5.3.

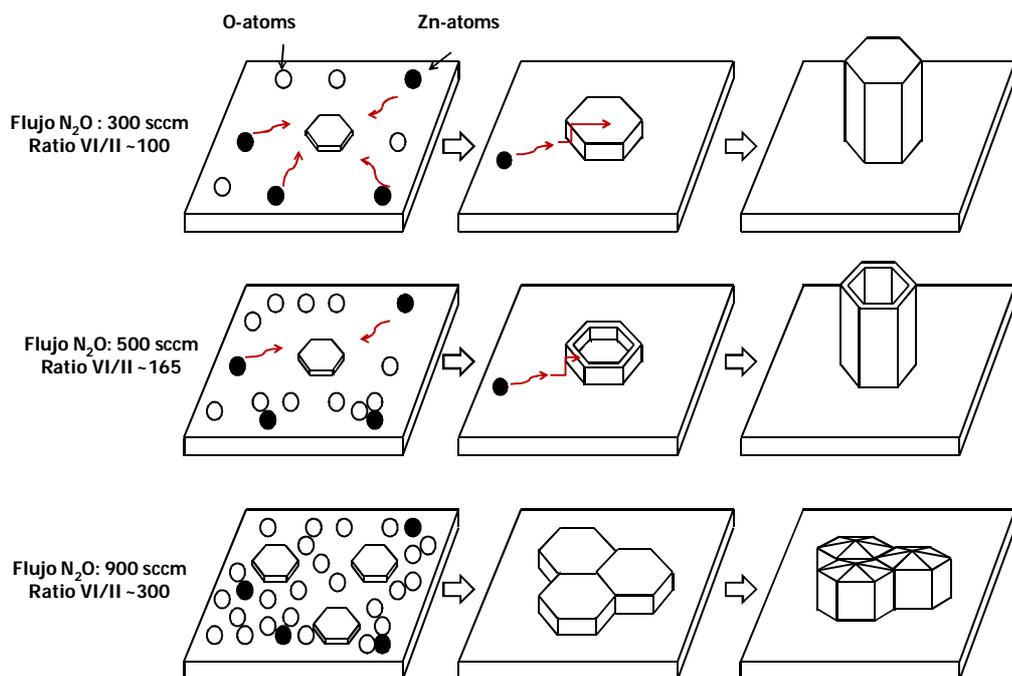


Figura 5.3. Modelo de crecimiento de las nanocolumnas de ZnO de acuerdo a la riqueza de oxígeno en el crecimiento.

En el diagrama de la figura 5.3 se muestra que para bajas ratios VI/II (~100), la riqueza de átomos de oxígeno durante el crecimiento es moderada y por lo tanto la movilidad de los adátomos de zinc durante el proceso de

difusión es lo suficientemente alta como para éstos alcancen y se incorporen a los planos cristalinos energéticamente más favorables, siguiendo así la tendencia que tiene los cristales de minimizar su energía superficial total. Es conocido que en el caso del ZnO, la energía superficial del plano c -(0001)- es mayor que la de los planos m -(10 $\bar{1}$ 0)- y a -(11 $\bar{2}$ 0)-, respectivamente. Mediante cálculos *ab initio*, algunos autores han estimado los valores de la energía superficial para estos planos, los cuales corresponden a 4 J/m² para el plano (0001) y 2.32 J/m² para los planos (10 $\bar{1}$ 0) y (11 $\bar{2}$ 0) [4]. Por ello, los átomos tenderán a situarse de tal forma que el área en las facetas laterales aumente y no lo haga el plano basal (0001). Este tipo de anisotropía presente en el ZnO tiene una influencia significativa sobre la reactividad química de los átomos, los enlaces químicos y la incorporación de precursores en las diferentes facetas cristalinas. Por lo tanto, cuando se utilizan bajas ratios VI/II , se favorece el crecimiento de estructuras cuasi-1D, como hilos y columnas con altas relaciones de aspecto (longitud/diámetro), orientadas en la dirección cristalina [0001] con facetas laterales hexagonales constituidas por planos m .

Por otra parte, cuando se utilizan ratios VI/II intermedias (~165), claramente hay un incremento en las condiciones de riqueza de oxígeno durante el crecimiento, de tal manera que la movilidad y por ende la longitud de difusión de los adátomos de zinc se ve reducida. Debido a la diferencia existente entre la cantidad de sitios específicos de incorporación (donde los adátomos de zinc pueden ser estabilizados por el oxígeno) de los planos más energéticos y los planos menos energéticos, el efecto de la reducción de la longitud de difusión de los adátomos de zinc puede ser mucho más significativo en los planos c que en los planos m . Por lo tanto, bajo estas condiciones, los adátomos de zinc, que tienden a difundirse a lo largo de las facetas m para alcanzar las puntas de las nanocolumnas, tenderán a ser incorporados más fácilmente al borde de los planos (0001) favoreciendo así el crecimiento de estructuras en forma de tubos con facetas hexagonales. Finalmente, en condiciones de altas ratios VI/II (~300), hay un incremento sustancial de la concentración de átomos de oxígeno durante el crecimiento, lo cual tiende a limitar en gran medida la movilidad de los átomos de zinc. Esto hará que la migración de los adátomos de zinc hacia la parte superior de

las estructuras sea muy débil, lo cual favorece el crecimiento lateral del material y por ende la formación de estructuras planares.

Con respecto a las imágenes de las muestras crecidas bajo diferentes ratios VI/II , pero esta vez debido al cambio del flujo del DMZn-TEN (columna derecha, figura 5.1), se puede apreciar que para ratios VI/II entre 80 y 215 se favorece el crecimiento de nanocolumnas verticalmente ordenadas. Sin embargo, para altas ratios VI/II (~500) no se obtuvo una estructura en forma de capa, en su lugar se observó una transición morfológica de nanocolumnas hacia nanoparedes acompañadas por algunos nanohilos muy delgados. Es importante resaltar que contrariamente al caso anterior, en esta serie de muestras la velocidad de crecimiento está fuertemente afectada por las condiciones de riqueza de zinc. Por lo tanto, debido a que la muestra crecida con una ratio VI/II de ~500 corresponde al uso de un $Q_{DMZn-TEN}$ muy bajo (~45), el crecimiento de nanoparedes obtenido bajo estas condiciones parece ser inducido por la escasa riqueza de zinc durante el crecimiento, lo que significa una baja velocidad de crecimiento. Otros autores también han mostrado la obtención de nanoparedes mediante el MOCVD [5,6]. Este tipo de crecimiento generalmente se ha realizado a baja presión utilizando bajos flujos del precursor de zinc (DEZn), lo cual corrobora el análisis de nuestros resultados.

Por otra parte, mediante la comparación de las muestras crecidas con ratios similares pero con diferentes flujos absolutos, es posible extraer algunas conclusiones. Las imágenes SEM de las muestras crecidas con una ratio VI/II alrededor de 200 (figuras 5.1 (c) y (g)) exhiben diferencias morfológicas: la primera presenta principalmente nanotubos, mientras que la segunda presenta nanocolumnas. Sin embargo las muestras crecidas con una ratio VI/II alrededor de 150 (figura 5.1 (b) y (f)) presentan características similares, ambas exhibiendo principalmente nanocolumnas. En el primer caso, vale la pena resaltar que la muestra de la figura 5.1 (g) fue crecida usando aproximadamente la mitad del $Q_{DMZn-TEN}$ usado en la muestra de la figura 5.1 (c), ver tabla 5.1. Por lo tanto, la diferencia morfológica de las muestras parece estar relacionada también con la escasez de la riqueza de zinc durante el crecimiento. En el segundo caso, ambas muestras fueron crecidas con flujos similares de N_2O y DMZn-TEN (tabla 5.1), es decir con una

velocidad de crecimiento similar y, por consiguiente, presentan características morfológicas similares. Estos resultados demuestran que la riqueza de precursores durante el crecimiento, la cual está directamente relacionada con el coeficiente de supersaturación, tiene una importante influencia sobre las características morfológicas de las nanocolumnas de ZnO. Teniendo en cuenta este resultado, a continuación se presenta un estudio en el cual se pretende profundizar en este efecto.

5.1.2 Influencia de la riqueza de precursores a ratio VI/II constante

Como se mencionó en el capítulo anterior, varios autores han mostrado, de manera teórica y experimental, el papel fundamental que juega el nivel de supersaturación sobre la evolución morfológica y estructural de las nano y microestructuras durante un proceso de crecimiento [7,8]. Con el objetivo de analizar el efecto de la supersaturación sobre las propiedades morfológicas y estructurales de las nanocolumnas de ZnO crecidas por MOCVD, se llevó a cabo un estudio sistemático sobre la variación simultánea de los flujos de ambos precursores, manteniendo constante la ratio VI/II . En la figura 5.4 se muestran las imágenes SEM de una serie de muestras crecidas bajo diferentes flujos de precursores, pero con una misma ratio VI/II de ~ 100 .

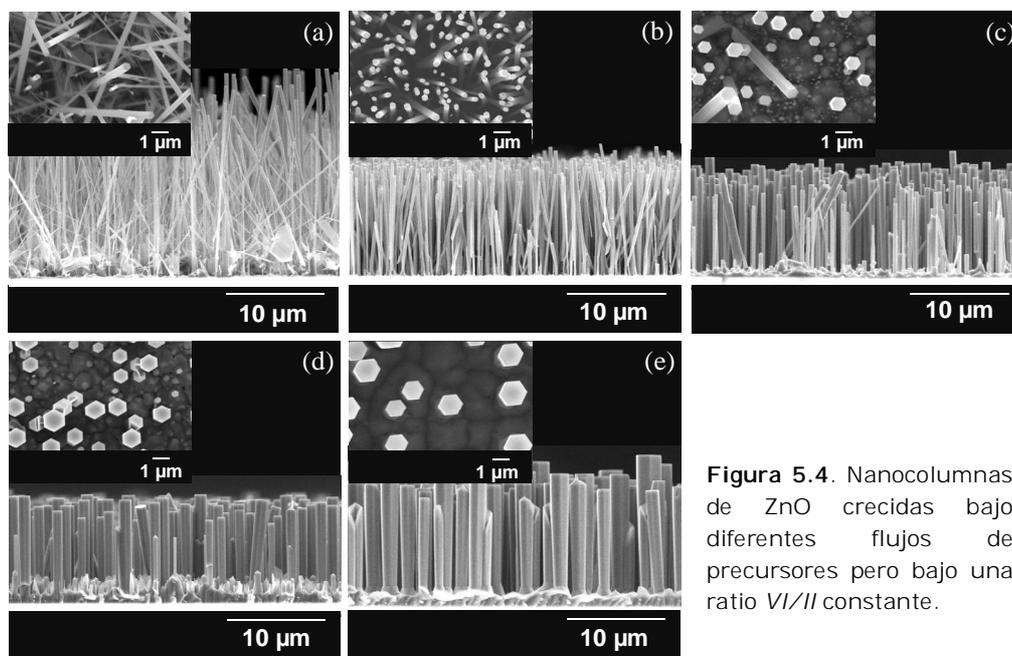


Figura 5.4. Nanocolumnas de ZnO crecidas bajo diferentes flujos de precursores pero bajo una ratio VI/II constante.

Capítulo 5. Crecimiento de nanocolumnas de ZnO por MOCVD

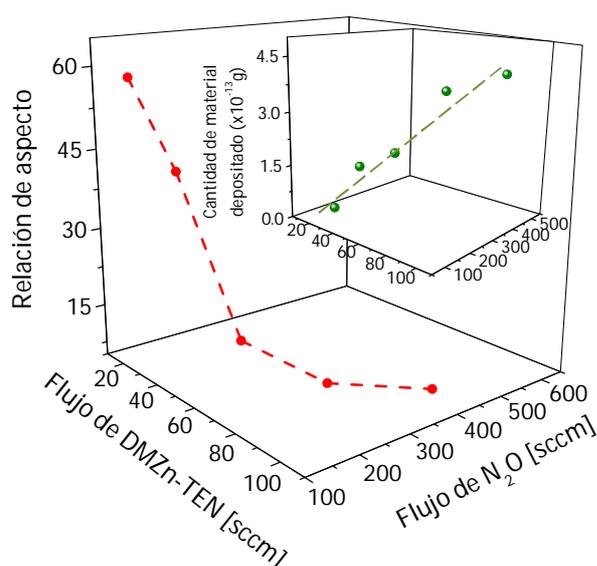
Todas estas muestras fueron crecidas durante 15 minutos a 800 °C y con un flujo de gas de transporte (He) de 1000 sccm. En la tabla 5.2 se muestran las condiciones de crecimiento usadas para la síntesis de esta serie de muestras.

Muestra	a	b	c	d	e
Flujo del gas de transporte en todas las muestras [sccm]	1000				
Presión parcial de N ₂ O [Pa]	9713.7	13005.6	17100.6	22107.3	27110.4
Flujo de N ₂ O [sccm]	109	153	214	300	400
Presión parcial de DMZn-TEN [Pa]	98.5	130.9	170.3	218.2	254.2
Flujo de DMZn-TEN [sccm]	28	39	54	75	95

Tabla 5.2. Parámetros de crecimiento de las muestras correspondientes a la figura 5.4

De las imágenes de la figura 5.4 se aprecia que en todos los casos se obtuvo el crecimiento de nanocolumnas con facetas hexagonales bien definidas. Sin embargo, vale la pena destacar que en la muestra sintetizada con un flujo de precursores más bajo, se obtuvo además el crecimiento de nanoparedes, figura 5.4 (a). En el recuadro de la figura 5.5 se muestra la variación de la cantidad de material depositado en las muestras en función del flujo de ambos precursores. Esta grafica demuestra que, para una ratio *VI/II* constante, la cantidad de material depositado tiende a tener un comportamiento lineal con respecto al nivel de supersaturación.

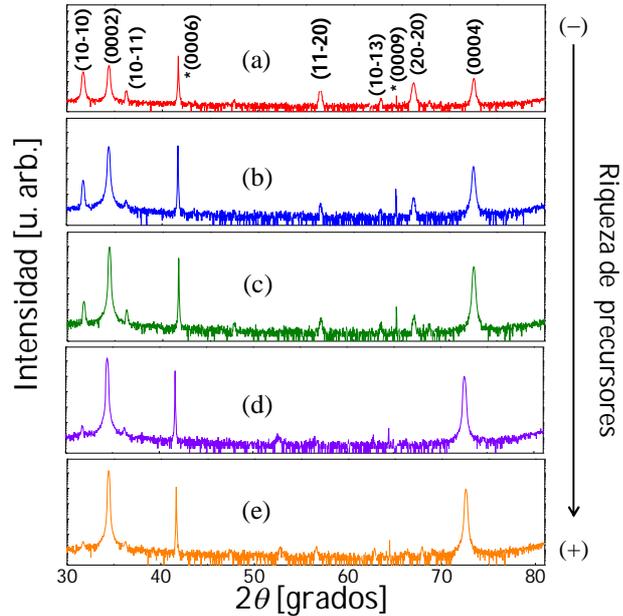
Figura 5.5. Variación de la cantidad de material depositado (recuadro) y de la relación de aspecto de las nanocolumnas correspondientes a la figura 5.4 en función del flujo de los precursores de zinc y oxígeno.



De acuerdo con este resultado, de manera similar a lo obtenido en el apartado anterior, se confirma que para escasa riqueza de precursores en fase gaseosa, la cantidad de materia depositada es pequeña y se favorece el crecimiento de estructuras en forma de paredes. Por otra parte, las imágenes revelan notorias variaciones en cuanto a la relación de aspecto (longitud/diámetro) y el ordenamiento vertical de las nanocolumnas a medida que aumenta la riqueza de precursores, es decir la supersaturación. En la figura 5.5 se aprecia como la relación de aspecto de las nanocolumnas se reduce de manera significativa (de 60 a 10) cuando aumenta el nivel de supersaturación debido al incremento controlado de la presión parcial de los precursores. Este resultado demuestra claramente que el aumento del nivel de supersaturación favorece el crecimiento lateral del material y por ende tiende a reducir la relación de aspecto de las nanocolumnas. Lo anterior es altamente consistente con lo planteado por Rurth y Hirth [9], acerca del crecimiento de los llamados *wiskers*, lo cual puede ser extendido al caso de las nano y micro estructuras. Tal como se mencionó en el capítulo anterior, estos autores mostraron que el incremento de supersaturación favorece la nucleación sobre las facetas laterales de estas estructuras y por tanto favorece el crecimiento lateral de éstas.

Con respecto al ordenamiento vertical de las nanocolumnas, de las imágenes de la figura 5.4 es interesante observar cómo se presenta una sustancial mejora en el ordenamiento vertical de las nanocolumnas cuando el nivel de supersaturación aumenta, es decir cuando la riqueza de los precursores aumenta. Este fenómeno fue corroborado de manera global en las muestras mediante la XRD. En figura 5.6 se observan los patrones de difracción de los barridos $2\theta-\omega$ de las muestras correspondientes a la figura 5.4. En los difractogramas, todos los picos pudieron ser indexados, bien a la estructura hexagonal del zafiro (sustrato) o a la de tipo wurtzita del ZnO. Estos espectros, aunque exhiben un patrón similar de picos, muestran entre ellos significativas diferencias en las intensidades de los picos de difracción, lo cual sugiere un cambio en la orientación preferente de las muestras. En particular, este fenómeno es mucho más notorio para los picos (0002) y (10 $\bar{1}$ 0), los cuales están directamente relacionados con el ordenamiento vertical de las nanocolumnas.

Figura 5.6. Patrón de difracción correspondiente a los barridos $2\theta-\omega$ de los muestra de la figura 5.4. El símbolo (*) ha sido usado para distinguir los picos provenientes del sustrato.



En el difractograma de la muestra crecida con más baja supersaturación (figura 5.6 (a)) se observa que los picos $(10\bar{1}0)$ y (0002) , correspondiente a la difracción de las facetas laterales (plano m) y basales (plano c), tienen una intensidad similar. Esto sugiere que esta muestra contiene una cantidad significativa de nanocolumnas verticalmente muy desorientadas con respecto a la superficie del sustrato, de tal manera que la contribución de la difracción de las facetas laterales de las nanocolumnas se hace realmente considerable frente a la contribución de las facetas basales. Así mismo, dependiendo del grado de inclinación de estas columnas, otros planos cristalinos pueden contribuir a la difracción. Esta puede ser la razón por la cual en el difractograma se observan otros picos, como $(10\bar{1}1)$, (1100) y $(10\bar{1}3)$. Por otra parte, los patrones de difracción muestran que a medida que se incrementa la supersaturación la intensidad del pico $(10\bar{1}0)$ claramente tiende a desaparecer, así como la de los picos $(10\bar{1}1)$, (1100) y $(10\bar{1}3)$, mientras que la intensidad del pico (0002) aumenta. Este tipo de resultado claramente demuestra que, a medida que aumenta la supersaturación, la cantidad de nanocolumnas verticalmente bien ordenadas aumenta, de tal manera que habrá una mayor contribución de la difracción correspondiente a los planos basales de estas nanocolumnas. Este tipo de comportamiento puede verse reflejado más claramente en la figura 5.7, en la cual se

representa la variación de la relación de intensidades de los picos (10 $\bar{1}$ 0) y (0002) en función de los flujos de ambos precursores. De acuerdo con los resultados anteriores, parece existir una correlación entre el crecimiento lateral de las columnas y el ordenamiento vertical de éstas ya que se demostró que cuando aumenta la supersaturación, ambos parámetros se ven realzados.

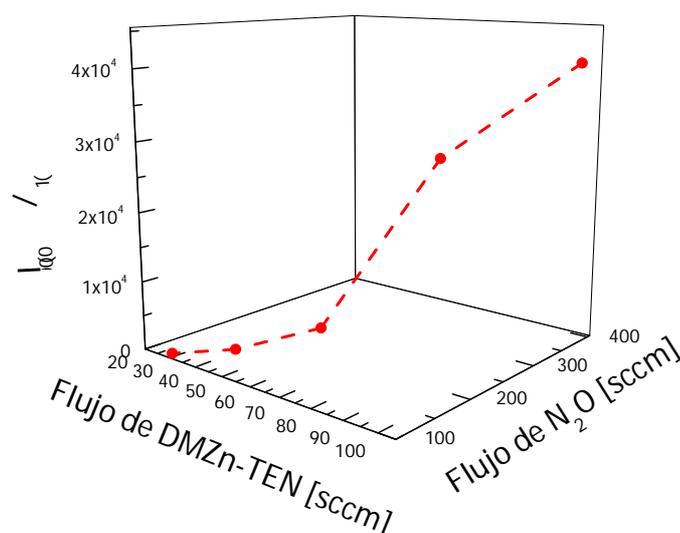
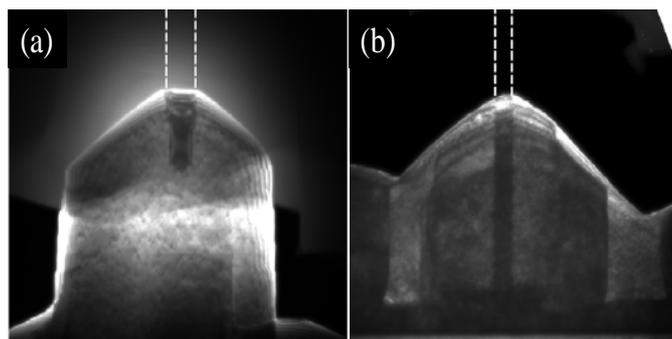


Figura 5.7. Relación de intensidades entre los picos (0002) y (10 $\bar{1}$ 0) de los espectros de la figura 5.6 en función del flujo de los precursores de zinc y oxígeno.

Recientemente, Perillat et al. [10] han profundizado en el estudio de las características de las primeras etapas de crecimiento de las nanocolumnas de ZnO sintetizadas sobre sustratos de zafiro y ZnO O-polar por el método MOCVD. Mediante una caracterización por CBED (*convergent beam electron diffraction*), estos autores han demostrado que, en ambos sustratos, las nanocolumnas y las pirámides (islas) a partir de las cuales se desarrollan las columnas, tiene una polaridad opuesta: las columnas son Zn-polares, mientras que las pirámides son O-polares. Aunque los mecanismos de crecimiento espontáneo de las nanocolumnas por MOCVD no están totalmente entendidos, estos autores han mostrado que las nanocolumnas se desarrollan en la frontera de la inversión de polaridad (inversión domain boundarie). Esta frontera tiende a desplazarse hacia la parte superior de la pirámide durante el crecimiento (figura 5.8(a)), aunque en algunos casos, específicamente en los crecimientos sobre sustratos de zafiro, la frontera

también se puede ubicarse en la interfase de ZnO/zafiro (figura 5.8(b)). De manera similar a lo planteado en capas delgadas de ZnO, Perillat et al. han propuesto que la inversión de polaridad entre la pirámide y la nanocolumna puede estar relacionada con la segregación de aluminio proveniente del sustrato zafiro o de las impurezas del sustrato de ZnO.

Figura 5.8. Nucleación de las nanocolumnas de ZnO en: (a) la parte superior de la pirámide y (b) en la interfase ZnO/zafiro. Imagen tomada de [10].



En nuestro caso, la síntesis de muestras con tiempo de crecimiento muy corto nos permitió profundizar en las primeras etapas del crecimiento de las nanocolumnas de ZnO. En la figura 5.9 se observan las imágenes SEM de nanocolumnas de ZnO crecidas durante 5 segundos bajo diferentes flujos de los precursores. Las muestras de la figura 5.9 (a), (b) y (c) fueron crecidas con las mismas condiciones de crecimiento que las muestras sintetizadas a 15 min de la figura 5.1 (e) (g) y (h), respectivamente. Esto es, con un flujo de N_2O de 300 sccm y un flujo de DMzn-TEN de 95, 55 y 15 sccm.

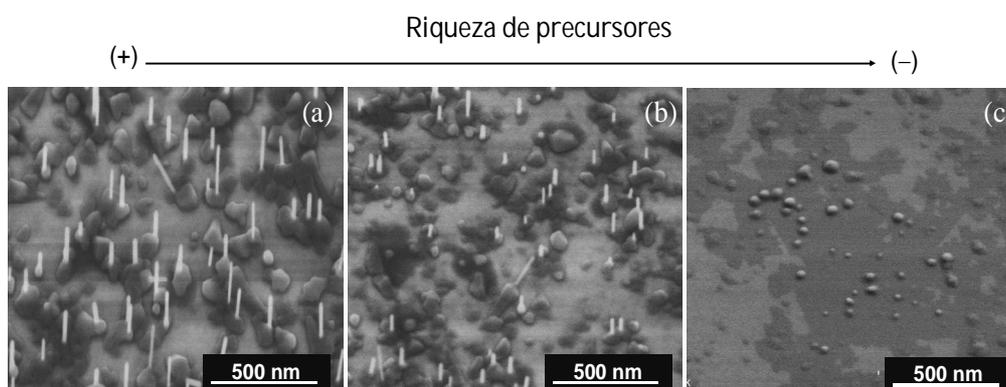


Figura 5.9. Primeras etapas de crecimiento de las nanocolumnas de ZnO (5 s de depósito) con diferentes flujos de precursores.

En las imágenes se observa que, a presiones parciales de precursores relativamente altas, nuestras columnas parecen desarrollarse a partir de islas o pirámides. Sin embargo, a medida que disminuye el nivel de supersaturación debido a la reducción de las presiones parciales de los precursores, se observa cómo los complejos estructurales *pirámides/hilos* van desapareciendo. Estos resultados muestran que el crecimiento de las pirámides o islas, durante las primeras etapas de crecimiento, está fuertemente influenciado por el nivel de supersaturación.

Por otra parte, mediante la comparación de estas muestras con sus homónimas crecidas a 15 min, se muestra cómo los complejos *pirámides-nanohilos* bien definidos durante las primeras etapas de crecimiento (figura 5.9(a)), evolucionan posteriormente a nanocolumnas con un buen ordenamiento vertical en condiciones de gran supersaturación, figura 5.1 (e). Sin embargo, en condiciones de baja supersaturación, los complejos *pirámides-nanohilos* no se forman durante las primeras etapas de crecimiento (figura 5.9(c)) y las nanocolumnas que se desarrollan posteriormente tienen un ordenamiento vertical muy pobre, figura 5.1. (e). Esta comparación también nos ha permitido inferir que para las muestras crecidas con alta supersaturación, la capa, generalmente presente entre el sustrato y las nanocolumnas (véase apartado siguiente), se forma como consecuencia del crecimiento lateral de las estructuras piramidales. De los anteriores resultados se concluye que una alta supersaturación favorece el crecimiento lateral de las pirámides en las primeras etapas de crecimiento y de las columnas en las etapas posteriores, lo cual finalmente favorece al buen ordenamiento vertical de las nanocolumnas, figura 5.10.

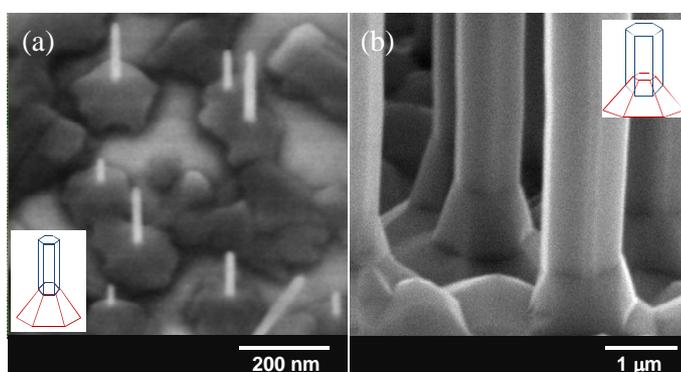


Figura 5.10. Nanocolumnas de ZnO crecidas bajo una ratio VI/II de 80 con (a) 5 s y (b) 15 min de crecimiento. Los recuadros muestran la evolución morfológica de estas estructuras.

5.2 Crecimiento en presencia de una capa *buffer*

Es conocido que en un proceso heteroepitaxial, las primeras monocapas crecidas de un material experimentan efectos de tensión debido a que el material tiende a adaptarse al parámetro de red del sustrato [11]. Esta tensión puede ser de tipo compresivo o extensivo dependiendo de si el parámetro de red del sustrato es menor o mayor que el parámetro de red del material, respectivamente, figuras 5.11(a) y (b). Posteriormente, a medida que evoluciona el crecimiento, el material tiende a relajarse para alcanzar su propio parámetro de red, lo cual suele generar defectos cristalinos en el material, como por ejemplo dislocaciones, figura 5.10(c). En este sentido, el crecimiento homoepitaxial es un proceso que tiende a disminuir significativamente la formación de este tipo de defectos cristalinos en una capa delgada. Sin embargo, debido a que en muchos casos los precios de los sustratos son muy altos, el uso de capas *buffer* o capas almohadilla se convierte en una poderosa alternativa para llevar a cabo los procesos homoepitaxiales.

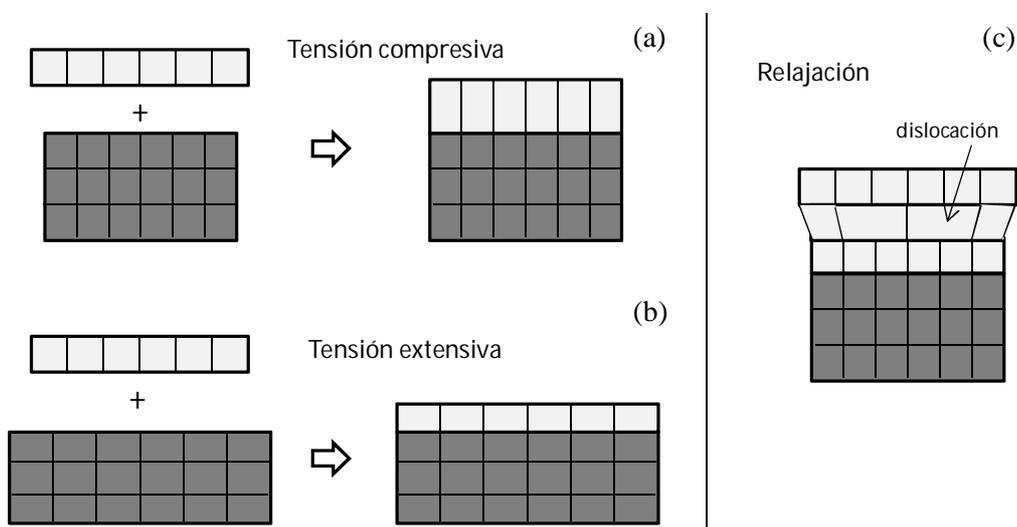


Figura 5.11. Diagrama de los efectos de tensión en una capa debido a un crecimiento heteroepitaxial.

En cuanto al crecimiento de nanocolumnas de ZnO, varios autores han profundizado en el efecto de una capa *buffer* sobre el proceso de crecimiento

de estas nanoestructuras [12-14]. De manera similar a lo ocurrido en el crecimiento epitaxial, los estudios de estos autores han mostrado que el uso de capas *buffer* tiene una influencia sustancial sobre las características de las nanocolumnas de ZnO. Teniendo en cuenta lo anterior, hemos extendido dichos estudios evaluando la influencia de la capa epitaxial, así como el tratamiento térmico del sustrato, sobre las propiedades morfológicas y estructurales de las nanocolumnas de ZnO crecidas a presión atmosférica por el método MOCVD.

Para ello se realizó un estudio comparativo del crecimiento de nanocolumnas de ZnO con y sin el uso de una capa *buffer* de ZnO sobre sustratos de zafiro (0001)-orientados, con y sin tratamiento térmico (proceso de recocido). Para los crecimientos de nanocolumnas con capa *buffer*, la capa fue crecida a temperatura relativamente baja (420 °C), dentro del mismo equipo de MOCVD, usando DMZn-TEN (dimetilzinc trietilamina) y T-buOH (*tertiarybutanol*) como precursores de zinc y oxígeno, respectivamente. Posteriormente, una vez crecida la capa *buffer* y sin que la muestra fuese retirada del reactor, las nanocolumnas fueron sintetizadas utilizando las mismas condiciones que en el caso del crecimiento directo (sin capa *buffer*). Por su parte, el recocido de los sustratos previo al crecimiento, fue hecho a una temperatura de 1100 °C durante 3 horas en atmosfera de oxígeno. A continuación se presentan los resultados más relevantes de este estudio comparativo.

5.2.1 Influencia de una capa epitaxial de ZnO y el tratamiento térmico del sustrato

En la figura 5.12 se muestran las imágenes SEM de vista superficial y transversal de las muestras crecidas sobre sustratos recocidos (columna derecha) y no recocidos (columna izquierda) correspondientes a: (i) el crecimiento directo de nanocolumnas, figuras 5.12 (a), (d) (primera fila), (ii) el crecimiento de la capa *buffer* de ZnO, figuras 5.12 (b), (f) (segunda fila) y finalmente (iii) el crecimiento de nanocolumnas en presencia de la capa *buffer* de ZnO, figuras 5.12 (c), (g) (tercera fila).

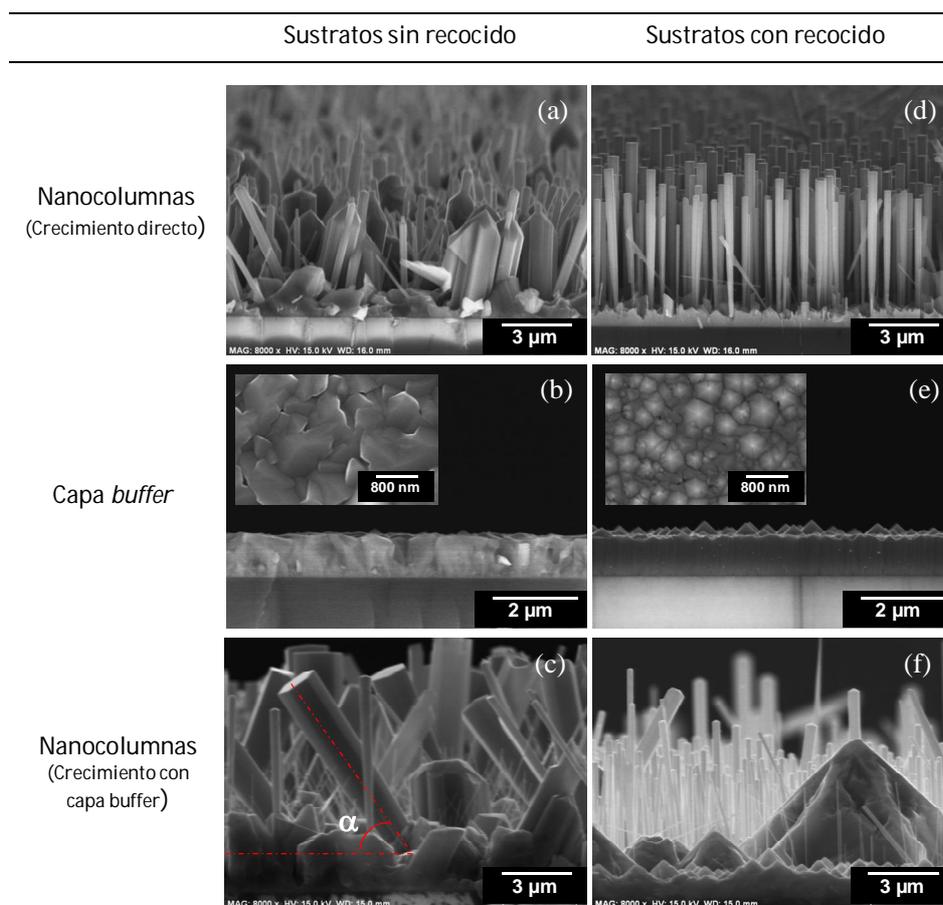


Figura 5.12. Muestras de ZnO crecidas sobre sustrato (a)-(c) no recocido y (d)-(f) recocido.

El resumen de los parámetros de crecimiento de este conjunto de muestras se puede observar en tabla 5.3

	Capa	Nanocolumnas
Flujo de gas de transporte [sccm]	2000 (H ₂)	1000 (He)
ratio VI/II	5	1013.3
Flujo del precursor de O ₂ [sccm]	46-(t-buOH)	800-(N ₂ O)
Flujo de DMZn-TEN [sccm]	15	20
Presión parcial del precursor de O ₂ [Pa]	143.8	44538.5
Presión parcial de DMZn-TEN [Pa]	29.1	44
Tiempo de crecimiento [min]	30	20
Temperatura [°C]	420	800

Tabla 5.3. Condiciones de crecimiento de las muestras correspondientes a la capa buffer y las nanocolumnas de ZnO de la figura 5.12. La presión de vapor del t-buOH en los crecimientos de capa buffer corresponde a Pv(t-buOH)=6443 Pa para una temperatura del burbujeador de 28 °C y Pv(DEZn-TEN)=4000 a 17°.

De las imágenes de la figura 5.12, se observa cómo en la muestra crecida directamente sobre el sustrato de zafiro no recocido (ZNR), se obtuvo el crecimiento de estructuras de gran grosor ($\sim 2\mu\text{m}$), las cuales parecen coalescer en sus bases, figura 5.12(a). Este resultado es altamente consistente con el modelo de crecimiento que hemos planteado previamente en el apartado 5.1.1, figura 5.3. Debido a que la muestra está crecida con una ratio VI/III alta, (flujo de N_2O alto), los adátomos de zinc tendrán una baja movilidad, favoreciendo así el crecimiento lateral de las estructuras, lo cual desfavorece el crecimiento de estructuras cuasi-1D. Sin embargo, es interesante observar que cuando se crece bajo las mismas condiciones sobre un sustrato de zafiro recocido (ZR), el efecto del crecimiento lateral de las estructuras claramente se reduce y, adicionalmente, se favorece el crecimiento de nanocolumnas con mayores relaciones de aspecto (~ 15) y verticalmente bien ordenadas, figura 5.12(d). Este aspecto será ampliado posteriormente.

Con respecto al crecimiento en presencia de una capa *buffer* de ZnO, las imágenes muestran que sobre el sustrato no recocido se obtiene el crecimiento de columnas con muy bajas relaciones de aspecto (~ 8.4) y con una clara desorientación vertical, figura 5.12(c). Contrariamente, sobre el sustrato recocido se aprecia el crecimiento nanocolumnas con altas relaciones de aspecto (~ 22.5) y con un buen ordenamiento vertical, las cuales parecen desarrollarse a partir de grandes estructuras piramidales, figura 5.12(f). Por otra parte, en las imágenes también se aprecia que la capa *buffer* crecida sobre el sustrato recocido posee una superficie más suave (figura 5.12(e)) en comparación a la capa crecida sobre el sustrato no recocido figura 5.12(b). Estos resultados demuestran que el recocido del sustrato tiene una fuerte influencia en el proceso de crecimiento y por ende en las características de las muestras.

Adicionalmente, la caracterización por XRD nos ha permitido observar que las muestras también exhiben diferencias estructurales significativas en relación al tipo de sustrato utilizado. En la figura 5.13 se muestran los patrones de difracción obtenidos de estas muestras, correspondientes a varios difractogramas $2\theta-\omega$ entre 10° - 100° .

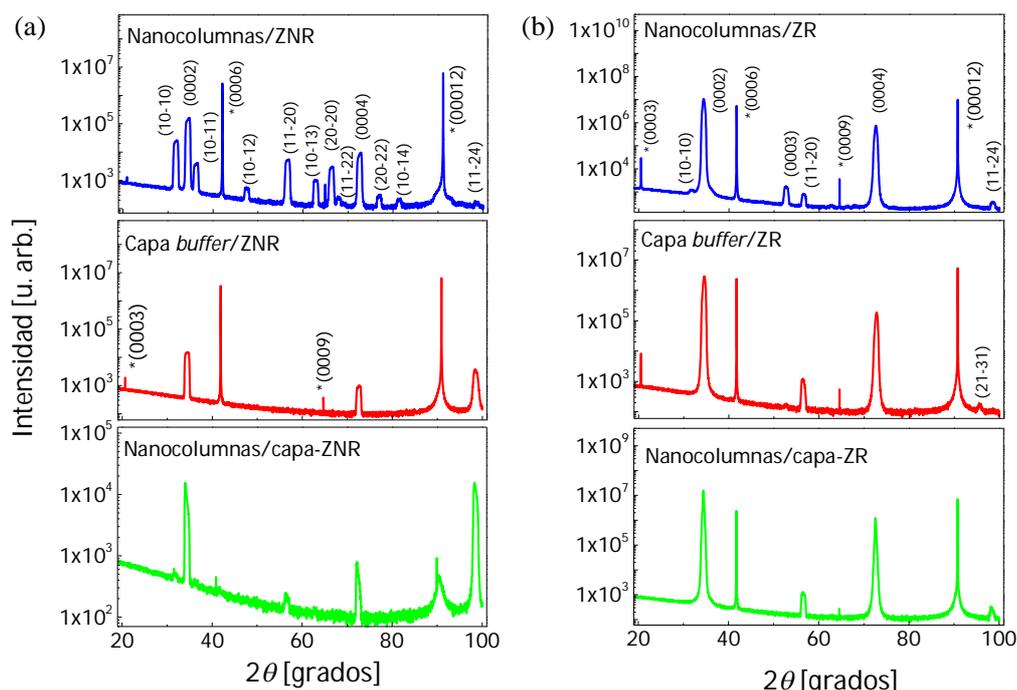


Figura 5.13. Patrones de difracción correspondientes a los barridos 2θ - ω de las muestras de ZnO crecidas sobre (a) zafiro no recocido (ZNR) y (b) zafiro recocido (ZR). El símbolo (*) se ha utilizado para distinguir los picos provenientes del sustrato.

En los patrones de difracción se aprecia que las muestras crecidas sobre sustratos no recocidos (figura 5.13(a)) exhiben muchos más picos de difracción en comparación a los difractogramas de las muestras crecidas sobre sustratos recocidos (figura 5.13(b)). Esta diferencia en la presencia de picos es una clara evidencia del diferente grado de orientación preferencial que presentan las muestras. Con el objetivo de realizar una comparación más profunda sobre las características estructurales de estos crecimientos, se determinó el coeficiente de textura y la orientación preferente de cada muestra.

Para determinar de forma cuantitativa la orientación que presenta una muestra se utilizan los coeficientes de textura y el grado de orientación preferente. Los coeficientes de textura C_i , vienen definidos por la ecuación 5.1 [15] y dan una medida del valor de la difracción i de la muestra respecto de la correspondiente para una muestra con orientación aleatoria, es decir una muestra sin orientación preferente. Así, un valor de $C_i = 1$ representa una

orientación aleatoria, mientras que un valor $C_i > 1$ implica una cierta orientación preferente en la dirección de la difracción i .

$$C_i = \frac{I_i/I_{i0}}{(1/N)\sum_{i=1}^N I_i/I_{i0}}. \quad (5.1)$$

En esta expresión I_i es la intensidad del pico de difracción i del difractograma de la muestra analizada, I_{i0} la intensidad del pico i en una muestra con orientación aleatoria, (valor del *Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDS)*) y N el número de picos considerados en el análisis. En nuestro caso, el cálculo del coeficiente de textura fue hecho sobre las 8 diferentes reflexiones cristalinas que se encontraron en los patrones de difracción de nuestras muestras: $(10 \bar{1} 0)$, (0002) , $(10 \bar{1} 1)$, $(11 \bar{2} 0)$, $(10 \bar{1} 3)$, $(10 \bar{1} 4)$, $(21 \bar{3} 0)$, $(11 \bar{2} 4)$.

El grado de orientación preferente de una muestra (σ) se determina como la desviación estándar de todos los valores de C_i respecto de los de una muestra con orientación aleatoria, de acuerdo con la siguiente expresión

$$\sigma = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2 \right]^{1/2}. \quad (5.2)$$

Se puede observar que un valor $\sigma = 0$ indicaría que la muestra está orientada aleatoriamente.

En la tabla 5.4 se muestran los coeficientes de textura de las 8 orientaciones tenidas en cuenta, el grado de orientación preferente σ de cada muestra y, como referencia, el valor de σ para una muestra totalmente orientada considerando estas 8 reflexiones.

Capítulo 5. Crecimiento de nanocolumnas de ZnO por MOCVD

Muestra	(10 $\bar{1}$ 0)	(0002)	(10 $\bar{1}$ 1)	(11 $\bar{2}$ 0)	(10 $\bar{1}$ 3)	(10 $\bar{1}$ 4)	(21 $\bar{3}$ 0)	(11 $\bar{2}$ 4)	σ
Perfectamente orientado									2.6458
Sustratos no recocidos									
Ncs	0.099	7.781	0.009	0.035	0.007	0.043	0.016	0.009	2.5632
capa	0.000	2.165	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	5.835	1.9600
Ncs/capa	0.014	0.582	0.006	0.990	0.000	0.000	0.000	6.408	2.0731
Sustratos recocidos									
Ncs	0.001	7.995	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003	2.6439
capa	0.000	7.991	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.005	2.6422
Ncs/capa	0.000	7.998	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	2.6448

Tabla 5.4. Coeficiente de textura y orientación preferente de las muestras correspondientes a la figura 5.12. Se indica en negrita, para cada muestra, el coeficiente de textura con un valor más alto. La abreviatura Ncs se refiere a nanocolumnas.

Los coeficientes de textura estimados han confirmado, de manera cuantitativa, que todas las muestras crecidas sobre el sustrato recocido tienen una orientación preferente en la dirección del eje *c* del cristal, [0001]. Con respecto a las muestras crecidas sobre sustratos no recocidos, los coeficientes de textura muestran que las nanocolumnas crecidas en ausencia de capa *buffer* presentan también una orientación preferente en la dirección [0001], mientras que la capa *buffer* y las nanocolumnas crecidas sobre esta capa exhiben una orientación preferente en la dirección $[11\bar{2}4]$.

Es conocido que la superficie de un sustrato a nivel atómico no es plana, ya que ésta presenta diferentes escalones atómicos debido al proceso industrial del corte de obleas [16]. Sin embargo, la presencia de estos escalones atómicos en la superficie del sustrato tiende a ser suavizada mediante los procesos de pulido. Cuando el sustrato pulido se somete a un proceso de recocido, la combinación de la alta temperatura (>1000 °C) y la atmósfera gaseosa controlada, puede producir varios efectos sobre el sustrato, como: (i) limpiar la superficie de materiales residuales provenientes del proceso de pulido, (ii) dar energía a los átomos o moléculas de la superficie del sustrato. Bajo estas condiciones los átomos, acomodados en sitios con un enlace débil, tenderán a moverse hacia sitios energéticamente más favorables. Adicionalmente, (iii) en el caso de sustratos de óxidos, si la atmósfera del recocido es un gas reactivo, como el oxígeno, algunos átomos de oxígeno podrán ser capturados por la superficie del sustrato con el fin de

completar algunos enlaces químicos. Por consiguiente, los anteriores efectos dan lugar a la redefinición de los escalones atómicos de la superficie del sustrato.

Por otra parte, es bien sabido que durante las primeras etapas de crecimiento en un crecimiento por fase gaseosa, los adátomos tenderán a incorporarse a los sitios más favorables para la nucleación, los cuales corresponden a los bordes y pliegues de los diferentes escalones atómicos (*kinks*) [16]. De acuerdo con esto, es posible que un sustrato recocido, dependiendo de su naturaleza y del tipo de recocido, tenga más sitios favorables de nucleación que un sustrato pulido no recocido, debido que posee escalones atómicos bien definidos. En este sentido, durante las primeras etapas de crecimiento podría haber una mayor densidad de semillas nucleadas sobre un sustrato recocido que sobre uno sin recocer.

Como vimos en el apartado anterior, una rápida y bien definida nucleación de islas o pirámides durante las primeras etapas de crecimiento favorece el posterior desarrollo de nanocolumnas verticalmente bien ordenadas con respecto a la superficie del sustrato. Por lo tanto, la presencia de escalones atómicos bien definidos del sustrato recocido favorece el crecimiento de nanocolumnas de ZnO verticalmente bien ordenadas, incluso mediante el uso de altas ratios *VI/II*.

Las nanocolumnas sintetizadas sobre la capa *buffer* crecida sobre el sustrato no recocido exhiben la misma orientación preferente $[11\bar{2}4]$ que la capa. Esto quiere decir que los planos $(11\bar{2}4)$, tanto en la capa *buffer* como en las columnas, se encuentran en su mayoría paralelos a la superficie del sustrato. En relación al crecimiento con capa *buffer*, también se observó que las nanocolumnas tienden a conservar la misma orientación cristalina que la capa sobre la cual crecen. Varios autores, mediante el uso de capas *buffer* y sustratos con diferentes orientaciones preferentes, han demostrado que la orientación del sustrato tiene una fuerte influencia en el grado de inclinación de los nanocolumnas de ZnO [17,19]. Por ejemplo Lorentz et al. [20] ha mostrado que mediante el uso de sustratos de zafiro *m*-orientados se obtienen conjuntos de nanocolumnas de ZnO con un grado de inclinación de 30° respecto a la superficie del sustrato, mientras que mediante el uso de

sustratos *a*-orientados se obtienen conjuntos de nanocolumnas de ZnO verticalmente bien ordenadas.

Para ilustrar la inclinación que obtienen las nanocolumnas crecidas sobre sustrato no recocido con capa *buffer*, hemos realizado un diagrama, figura 5.14. En la imagen se muestra que, de acuerdo a las propiedades cristalográficas del ZnO, el plano $(11\bar{2}4)$ forma un ángulo $\beta \sim 38^\circ$ con respecto al plano (0001) (figura 5.14 (a)), si el plano $(11\bar{2}4)$ se rota de tal manera que este permanezca paralelo al plano *xy* de la superficie del sustrato, entonces la estructura hexagonal tendrá un ángulo de inclinación $\alpha = 90-\beta$, lo cual corresponde a $\alpha \sim 52^\circ$. La estructura de la figura 5.14(b) es la que tiene la capa *buffer* crecida sobre sustrato no recocido. Como en condiciones adecuadas el ZnO tiende a crecer en dirección *c*, cuando se crecen las nanocolumnas éstas lo hacen siguiendo la dirección *c* marcada por la capa *buffer*. El resultado es el de la formación de nanocolumnas inclinadas un ángulo $\alpha \sim 52^\circ$ respecto de la superficie de la muestra (figura 5.12c). Vale la pena aclarar que esta estimación fue hecha mediante un sencillo tratamiento de imagen. Al igual que en el caso anterior, cuando las nanocolumnas crecen sobre una capa *buffer* con orientación preferente $[0001]$, éstas tienden a conservar los planos (0001) paralelos a la superficie del sustrato y, por tanto, tienen un ordenamiento vertical mejor, tal como se observó en la figura 5.12(f).

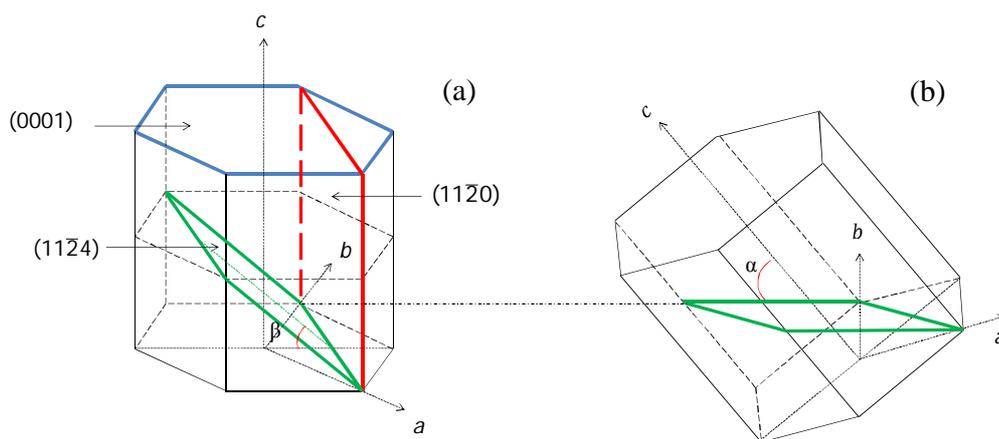


Figura 5.14. Diagrama de los planos cristalinicos (0001) y $(11\bar{2}4)$ de una estructura hexagonal y su orientación con respecto al plano *xy*.

Otro hecho interesante observado es que las nanocolumnas que crecieron con capa *buffer* sobre sustrato recocido tuvieron las mayores relaciones de aspecto. Con el fin de profundizar sobre el proceso de crecimiento y la evolución de estas estructuras, se llevaron a cabo la síntesis estas nanocolumnas con tiempos de crecimiento más cortos. En las imágenes SEM de la figura 5.15, se muestra cómo para 5 minutos de crecimiento las primeras pirámides, a partir de las cuales nuclean las nanocolumnas, tiene un gran tamaño (entre 3-5 μm), mientras las columnas presentan relaciones de aspecto tan bajas como ~ 70 . Este hecho, creemos que es una consecuencia de la combinación de los siguientes efectos: (i) la presencia de la capa *buffer* de ZnO con orientación preferente [0001], la cual favorece el proceso de nucleación durante las primeras etapas del crecimiento y (ii) el alto ratio VI/II utilizado, el cual favorece el crecimiento lateral del material. El rápido crecimiento lateral que experimentan las pirámides sugiere que estas estructuras tienden a capturar más fácilmente los átomos provenientes de las especies en fase gaseosa. Por consiguiente, habrá una menor cantidad de átomos disponibles para contribuir al crecimiento lateral de la nanocolumnas, lo cual tiende a favorecer el desarrollo de éstas estructuras con grandes relaciones de aspecto.

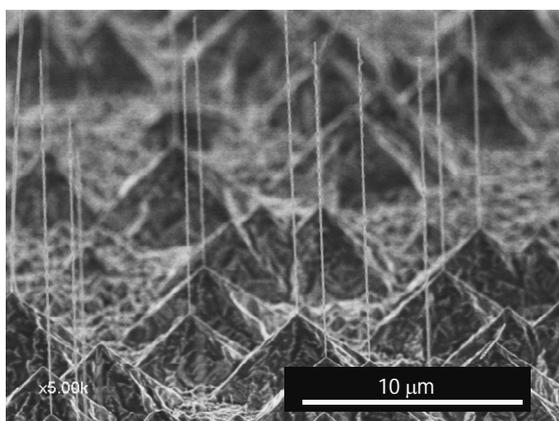


Figura 5.15. Nanocolumnas de ZnO sintetizadas con capa *buffer* de ZnO sobre sustratos de zafiro recocido con 5 segundos de crecimiento.

Los anteriores resultados demuestran que las características estructurales de la capa *buffer* tiene una significativa influencia sobre las características morfológicas, estructurales y sobre el alineamiento vertical de las nanocolumnas de ZnO. Con el objetivo de profundizar sobre este tipo influencia, a continuación se presenta un estudio más amplio mediante

HRXRD acerca de las propiedades estructurales del conjunto de muestras correspondientes a la figura 5.12.

5.2.1 Caracterización estructural mediante HRXRD

Tal como se mencionó en el subapartado 3.2.1, las capas delgadas suelen ser analizadas dentro de la teoría del mosaico. Dentro de esta teoría, la mosaicidad de una capa es determinada por el *tilt*, el *twist* y las longitudes de coherencia lateral y vertical de ésta. Para el caso de materiales de estructura hexagonal crecidos en dirección *c*, el *tilt* y el *twist* corresponden a la desorientación que tienen los granos de una capa con respecto a una dirección perpendicular a la superficie de la muestra (el eje *c*) y respecto a una dirección tangente a la misma (por ejemplo, el eje *a*), ver figura 3.16. Adicionalmente, la coherencia lateral y vertical se refieren al valor medio del diámetro y altura, respectivamente de los dominios coherentes, (que no siempre coinciden con los granos de la capa). De manera general, el *tilt* de una capa es causado principalmente por la presencia de dislocaciones de tipo tornillo (*screw*), mientras que el *twist* es causado por la presencia de dislocaciones de tipo borde (*edge*) [21,22], figura 3.16. Sin embargo, tal como se mencionó en el subapartado 3.2.1, tanto el *tilt* como el *twist* también pueden producirse debido a la presencia de dislocaciones mixtas.

Debido a que la red recíproca de un material cristalino es una transformada de Fourier de la distribución de la densidad electrónica en la red cristalina, cualquier distorsión de la red en el espacio real provocará un ensanchamiento en los puntos de la red recíproca (los fundamentos conceptuales de la red recíproca de un material cristalino se muestran en el apéndice B1). En el caso de capas delgadas, además del tamaño finito de los granos cristalinos (coherencia lateral y vertical), el *tilt* y *twist* son las principales causas de ensanchamiento de los puntos de la red recíproca del material. El *tilt* en capas delgadas suele ser indagado mediante los barridos en ω de una reflexión simétrica del material (medidas *rocking curve*), mientras que el *twist* puede ser indagado mediante barridos en ω de una reflexión asimétrica o, preferiblemente, de una reflexión *in-plane*. Por lo tanto, la anchura de la *rocking curve* de las diferentes reflexiones de una capa, proporciona información sobre la calidad cristalina de ésta.

En el caso de muestras nanoestructuradas en forma de columna, si asumimos una estructura de tipo mosaico en donde cada nanoestructura es un cristal perfecto, la *rocking curve* de una reflexión simétrica (relacionada con el *tilt*) tendrá un ensanchamiento debido principalmente a las dislocaciones de tipo tornillo, pero también debido a la desorientación vertical de las nanoestructuras. De manera similar, la *rocking curve* de una reflexión asimétrica (relacionada con el *twist*) tendrá un ensanchamiento debido a las dislocaciones de borde en la muestra y, además, a la desorientación de las nanoestructuras con respecto al eje *a* del cristal.

Para hacer una primera valoración del *tilt* y del *twist*, hemos realizado medidas de *rocking-curve* de la reflexión simétrica (0002) y la asimétrica (10 $\bar{1}$ 1). Por lo dicho anteriormente, la anchura a mitad altura de los picos (*the full width at the half maximum*, FWHM) estará relacionada con el *tilt* y el *twist*, respectivamente. En la figura 5.16 se muestran las gráficas correspondientes a las medidas de *rocking curve* de cada una de las muestras de la figura 5.12 con respecto a la reflexión simétrica (0002) y la reflexión asimétrica (10 $\bar{1}$ 1) del ZnO. De las curvas se observa que en todas las gráficas la FWHM de las curvas correspondientes a la reflexión asimétrica (10 $\bar{1}$ 1) tiene un valor significativamente más ancho que la FWHM de la reflexión simétrica (0002). Este aspecto indica que todas las muestras presentan una mayor desorientación con respecto a la dirección tangencial a la superficie que a la vertical. Adicionalmente, de las gráficas se observa que las nanocolumnas crecidas sobre sustratos recocidos presentan siempre mejores características en las curvas, tal como se observó en los espectros convencionales de XRD. En cuanto al crecimiento directo, al pasar de un sustrato no recocido a uno recocido (figuras 5.16 (a) y (d)), se alcanzó una reducción de la FWHM de 0.85° a 0.27°, mientras que, al introducir la capa *buffer* sobre el sustrato de zafiro recocido (figura 5.16 (f)), la FWHM pudo ser reducida hasta 0.08° (288 arcsec).

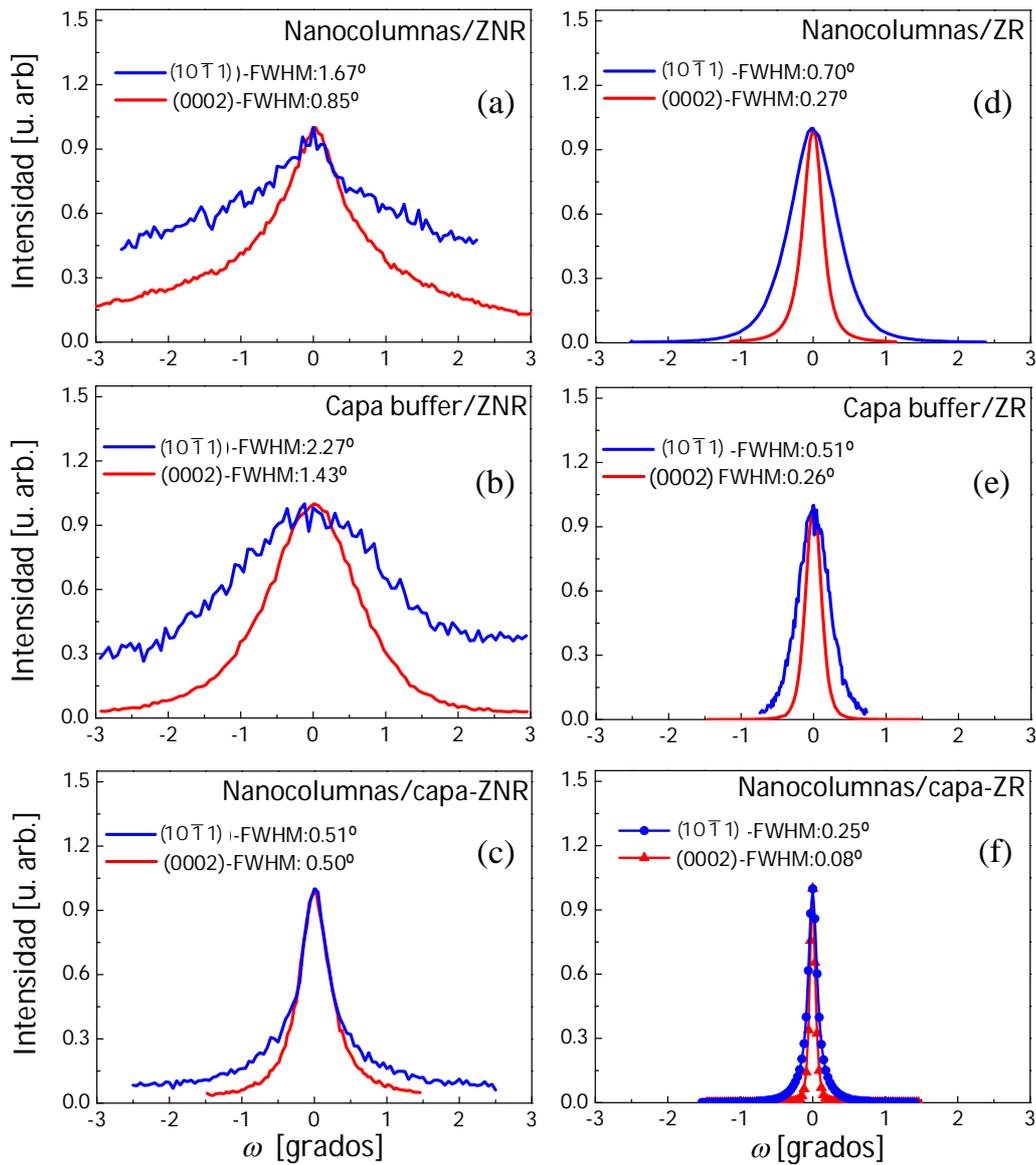


Figura 5.16. Rocking curves correspondientes a las reflexiones (0002) y $(10\bar{1}1)$ del ZnO de las muestras de ZnO crecidas sobre sustratos de zafiro (0001) -orientados (a)-(c) no recocidos (ZNR) y (d)-(f) recocidos (ZR).

Estos resultados demuestran que mediante el efecto conjunto del recocido de un sustrato de zafiro y la presencia una capa *buffer* de ZnO, se puede obtener conjuntos de nanocolumnas de ZnO con una alta calidad cristalina y con muy buen alineamiento vertical. Antes de abordar el párrafo siguiente, es conveniente destacar que los valores del *tilt* y *twist* así obtenidos corresponden al conjunto de la capa y las nanocolumnas. Recordemos que,

aunque en el crecimiento directo no se usó capa *buffer*, esta muestra presenta una capa en la interfase con el zafiro, figura 5.12 (d).

En capas delgadas texturadas, la estimación del valor del *tilt* también puede ser llevada a cabo mediante el método de Williamson-Hall [23]. Este consiste en representar la anchura, en unidades del espacio recíproco, de los puntos de la red recíproca en función de su posición en el espacio real. Esto se traduce en representar la FWHM o bien la anchura integral β de las curvas correspondientes a los barridos ω ó $\omega-2\theta$ de las diferentes reflexiones simétricas de la capa en función del ángulo θ . De acuerdo con este método y suponiendo los picos tienen forma Lorentziana, a partir de los barridos en ω la pendiente resultante de la gráfica corresponderá al valor del *tilt* de la muestra, mientras que la intersección con el eje y corresponderá a la longitud de coherencia lateral de la muestra [23].

Por otra parte, a partir de los barridos en $\omega-2\theta$, la pendiente de la recta proporcionará información sobre el tensionado de la red en dirección vertical y la ordenada en el origen informará sobre la longitud de coherencia vertical de la muestra. Hemos aplicado este concepto a nuestras muestras para obtener mayor información sobre la capa y las nanocolumnas. Por lo tanto el *tilt* de las muestras, la deformación de la red en dirección vertical y el tamaño de la zona coherente se ha evaluado a partir de las gráficas de la anchura integral de las curvas correspondientes a los barridos en ω y $\omega-2\theta$ de las reflexiones simétricas (0002), (0004) y (0006) del ZnO, figura 5.17 (a) y (b), respectivamente.

A diferencia de las curvas correspondientes a los barridos ω mostrados en la figura 5.16, las curvas correspondientes a los barridos $\omega-2\theta$, de las nanocolumnas crecidas con y sin capa *buffer* sobre sustrato recocido, mostraron dos diferentes hombros, lo cual sugiere la superposición de dos picos, uno relacionado con la capa y otro con las nanocolumnas. De acuerdo con lo anterior, las curvas pudieron ser separadas mediante un ajuste matemático en dos contribuciones con forma Lorentziana [23], figura 5.17 (c) y (d). Adscribiendo un pico a la capa y otro a las nanocolumnas, se logró separar su contribución. Debido que las medidas previas demostraron que las nanocolumnas (N_c) tenían muy pocos defectos, hemos supuesto que la curva

con un ángulo 2θ mayor (más próximo al valor de la ficha JCPDS) y con una menor anchura corresponde a las nanocolumnas y, por consiguiente, la de mayor anchura a la capa (Cp). La pendiente de la recta obtenida a partir de los barridos en ω - 2θ proporcionó una estimación de la deformación de la red (*strain*, ϵ). Como era de esperar, de acuerdo con la teoría, la menor tensión en el material se obtuvo para el crecimiento homoepitaxial de nanocolumnas, es decir en presencia de capa *buffer* de ZnO. Estos valores son mostrados en la tabla 5.5, donde la sigla Cp se refiere a la capa y la Nc a las nanocolumnas.

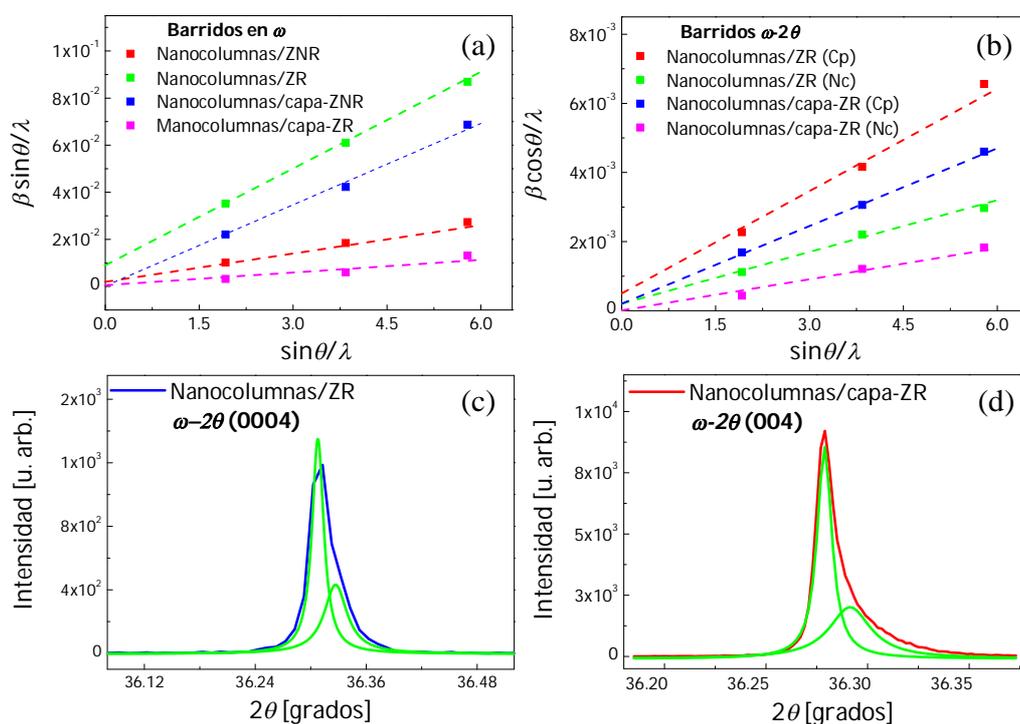


Figura 5.17. Graficas de Williamson-Hall debido a: (a) barridos en ω , (b) a barridos en ω - 2θ de las reflexiones simétricas (0002), (0004) y (0006) del ZnO. Descomposición de las curvas correspondientes a los barridos en ω - 2θ de la reflexión simétrica (0004) de las muestras: (c) Nanocolumnas crecidas sobre sustrato recocido (ZR) (crecimiento directo) y (d) Nanocolumnas crecidas con capa buffer sobre sustrato recocido (capa-ZR). La sigla Cp se refiere a la capa y la Ncs a las nanocolumnas.

Por otra parte, dentro del modelo de mosaico, mediante los valores del *tilt* y el *twist* de una muestra es posible estimar la densidad de dislocaciones en ésta teniendo en cuenta el vector de Burgers de la dislocación investigada. Este vector representa la magnitud y la dirección de una distorsión de la red debido a una dislocación definida. De manera general, la densidad de

dislocaciones de tipo tornillo (*screw*) y borde (*edge*) suelen ser descritas por las siguientes expresiones, respectivamente [24]:

$$D_s = \beta / (4.35 |b_s|^2); \quad (5.3)$$

$$D_e = \alpha / (4.35 |b_e|^2); \quad (5.4)$$

siendo β y α los valores de *tilt* y *twist*, y b_s y b_e los vectores de Burgers de las dislocaciones de tipo tornillo y borde del material, respectivamente. En relación al ZnO, la dislocación de tipo tornillo tiene un vector de Burgers $b_s = [0001]$ y la dislocación de tipo borde tiene un vector de Burgers $b_e = 1/3[11\bar{2}0]$.

En nuestro caso, el cálculo de la densidad de dislocaciones de cada una de las muestras fue hecho teniendo en cuenta los valores de *tilt* obtenidos a partir de los barridos en ω de las reflexiones simétricas, mientras que el *twist* que fue obtenido a partir de los barridos en ω de las reflexiones de tipo $(11\bar{2}0)$ y $(10\bar{1}0)$. Estos valores también son mostrados en la tabla 5.5.

Muestra	Tilt: (0002) [grados]	Twist: (10 $\bar{1}$ 1) [grados]	D _s [cm ²]	D _e [cm ²]	Deformación en c (ε)
Sustrato no recocido					
Nanocolumnas	0.77	2.20	1.5 x 10 ¹⁰	1.2 x 10 ¹³	-----
Capa	2.09	2.70	1.1 x 10 ¹¹	1.7 x 10 ¹³	-----
Nanocolumnas/Capa	0.60	-----	9.3 x 10 ⁹	-----	-----
Sustrato recocido					
Nanocolumnas	0.25	0.80	1.6 x 10 ⁻⁹	1.5 x 10 ¹²	Cp:0.00025; Ncs:0.00014
Capa	0.20	0.60	1.0 x 10 ⁻⁹	8.6 x 10 ¹¹	0.00026
Nanocolumnas/capa	0.09	0.14	2.1 x 10 ⁻⁸	4.7 x 10 ¹⁰	Cp:0.00018; Ncs:0.00010

Tabla 5.5. Valor de los parámetros estimados a partir del método de Williamson-Hall. La sigla Cp se refiere a la capa y la Ncs a las nanocolumnas.

De manera general, los resultados muestran, tal y como es habitual en el ZnO [23,24], que en todas las muestras la densidad de dislocaciones de tipo borde fueron mayores a las de tipo tornillo. En particular, estos cálculos también demuestran que mediante el uso de sustratos recocidos y capa *buffer*

se reduce de manera sustancial la densidad de dislocaciones: de $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ a $2.1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ para las dislocaciones de tipo tornillo y de $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ a $4.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ para las dislocaciones de tipo borde.

Por otra parte, las imágenes de HRTEM hechas en las columnas de crecidas sobre sustrato recocido con y sin capa buffer mostraron que en ambos casos los defectos se encuentran principalmente en la parte inferior de las columnas, es decir en la capa presente en la interface columnas/zafiro, figura 5.18.

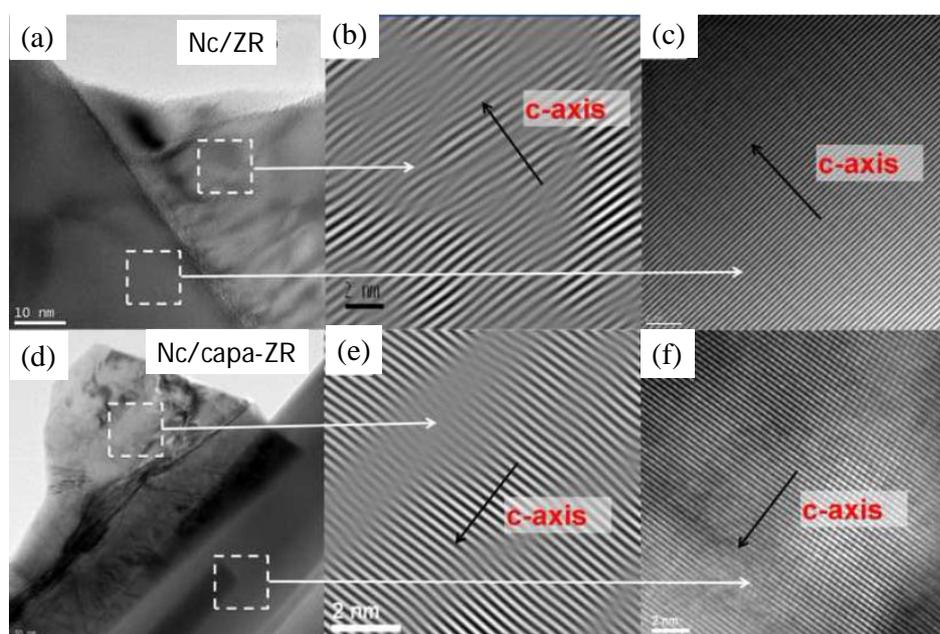


Figura 5.18. Imágenes de HRTEM de nanocolumnas de ZnO crecidas sobre sustratos recocidos (a)-(c) sin capa buffer (Nc/ZR) y (d)-(f) con capa buffer.

5.3 Resumen

En este capítulo hemos profundizado en el crecimiento en ausencia de catalizador de las nanocolumnas de ZnO sobre sustratos de zafiro mediante el método MOCVD, haciendo énfasis en la influencia de algunos parámetros de crecimiento como la ratio VI/II y la riqueza de precursores. Adicionalmente hemos analizado la influencia de la capa *buffer* y el tratamiento térmico del

sustrato sobre las características morfológicas y propiedades estructurales de las nanocolumnas de ZnO.

Con respecto a la influencia de la ratio VI/II , se observaron varias transiciones morfológicas en las muestras mediante la variación independiente de la presión parcial del precursor de zinc y oxígeno, como por ejemplo la transición de *nanocolumnas* a *nanotubos* y posteriormente a una *capa* mediante el incremento de la presión parcial del N_2O y de *nanocolumnas* a *nanoparedes* mediante la reducción de la presión parcial de DMZn-TEN. De acuerdo con el modelo de crecimiento que hemos planteado, en el primer caso, la transición morfológica de las muestras pudo ser explicada mediante la reducción de la longitud de difusión de los adátomos de zinc producida por la alta riqueza de oxígeno en el crecimiento, mientras que en el segundo caso la transición morfológica fue relacionada con la escasa riqueza de especies de zinc en el crecimiento. Mediante el estudio de la riqueza de precursores se mostró que el coeficiente de supersaturación tiene una fuerte influencia, tanto en la relación de aspecto de las nanocolumnas, como en su ordenamiento vertical con respecto a la superficie del sustrato. Los resultados mostraron cómo los altos niveles de supersaturación favorecen el crecimiento lateral del material y la verticalidad de las nanoestructuras.

Con respecto al crecimiento con capa *buffer*, los resultados mostraron que el crecimiento homoepitaxial de las nanocolumnas mediante el uso de una capa *buffer* de ZnO implica una mejora sustancial en el alineamiento vertical de las nanocolumnas de ZnO y en sus características estructurales, sólo si la capa *buffer* posee características particulares como una orientación preferente (0001) y una buena calidad cristalina. En este sentido, las investigaciones mostraron que el uso de sustratos de zafiro recocidos tiende a mejorar de manera significativa las características tanto de la capa *buffer* como de las nanocolumnas que crecen sobre ella. Adicionalmente, el uso de sustratos de zafiro recocidos también demostró favorecer el crecimiento de nanocolumnas con buena calidad cristalina, buen ordenamiento vertical, y altas relaciones de aspecto sin el uso de capa *buffer*. Por otra parte, mediante el método de Williamson-Hall aplicado a nuestras nanoestructuras se logró diferenciar las características de la capa de las de las nanocolumnas. Adicionalmente a partir de los cálculos del *tilt* y el *twist* se obtuvo la

estimación de las densidades de dislocaciones en cada muestra, en donde se corroboró que mediante el uso conjunto del sustrato recocido y la capa *buffer* es posible reducir de manera sustancial la densidad de defectos en el material.

5.3 Referencias

- [1] K. Ogata, K. Maejima, S. Z. Fujita, S. G. Fujita, *J. Cryst. Growth* **248**, 25 (2003).
- [2] S. Heinze, A. Krtschil, J. Bläsing, T. Hempel, P. Veit, A. Dadgar, J. Christen, A. Krost, *J. Cryst. Growth* **308**, 170 (2007).
- [3] Y. Chen, H.-J. Ko, S.-K. Hong, T. Yao, "Morphology evolution ZnO(000-1) surface during plasma-assisted molecular-beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1358 (2002).
- [4] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3811 (2001).
- [5] C. C. Wu, D. S. Wu, P. R. Lin, T. N. Chen, R. H. Horng, "Effects of Growth Conditions on Structural Properties of ZnO Nanostructures on Sapphire Substrate by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition", *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 377 (2009).
- [6] T. Song, J. W. Choung, J.-G. Park, W. H. Park, J. A. Rogers, U. Paik, "Surface Polarity and Shape-Controlled Synthesis of ZnO Nanostructures on GaN Thin Films Based on Catalyst-Free Metalorganic Vapor Phase Epitaxy", *Adv. Mater.* **20**, 4464 (2008).
- [7] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, "The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces" *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **243**, 299 (1951).
- [8] Ch. Ye, X. Fang, Y. Hao, X. Teng, L. Zhang, "Zinc Oxide Nanostructures: Morphology Derivation and Evolution", *J. Phys. Chem. B* **109**, 19758 (2005).
- [9] V. Ruth, J. P. Hirth, "Kinetics of Diffusion Controlled Whisker Growth" *J. Chem. Phys.* **41**, 3139 (1964).

- [10] G. Perillat-Merceroz, R. Thierry, P.-H. Jouneau, P. Ferret, G. Feuillet, "Compared growth mechanisms of Zn-polar ZnO nanowires on O-polar ZnO and on sapphire", *Nanotechnology* **23**, 125702 (2012).
- [11] M. A. Herman, W. Richter, H. Sitter, "Epitaxy: Physical principles and technical impletation", Springer (2004).
- [12] D. C. Kim, S. K. Mohanta, H. K. Cho, "Vertically Aligned Ultraslim ZnO Nanowires Formed by Homobuffer: Growth Evolution and Emission Properties", *Cryst. Growth and Design* **9**, 4725 (2009).
- [13] C.-H. Kwak, B.-H. Kim, S.-H. Park, S.-Y. Seo, C.-I. Park, S.-H. Kim, S.-W. Han, "In-situ and ex-situ ZnO nanorod growth on ZnO homo-buffer layers", *J. Cryst. Growth* **311**, 4491 (2009).
- [14] S.-H. Park, S.-Y. Seo, S.-H. Kim, S.-W. Han, "Surface roughness and strain effects on ZnO nanorod growth", *Appl. Phys. Lett.* **88**, 251903 (2006).
- [15] I. Mora, "Crecimiento de los compuestos II-VI mediante MOCVD: aplicación al crecimiento de CdTe, HgTe y Hg_{1-x}CdxTe", Tesis Doctoral (2004).
- [16] H. J. Scheel, T. Fukuda, "Crystal Growth Technology", Wiley (2003).
- [17] D. J. Park, D. C. Kim, J. L. Lee, H. K. Cho, "Synthesis and microstructural characterization of growth direction controlled ZnO nanorods using a buffer layer", *Nanotechnology* **17**, 5238 (2006).
- [18] J.P. Kar, S.N. Das, J.H. Choi, T.I. Lee, J.M. Myoung, "Study of the morphological evolution of ZnO nanostructures on various sapphire substrates", *Appl. Surf. Sci.* **256**, 4995 (2010).
- [19] D. J. Lee, J. Y. Park, Y. S. Yun, Y. S. Hong, J. H. Moon, B.-T. Lee, S. S. Kim, "Comparative studies on the growth behavior of ZnO nanorods by metalorganic chemical vapor deposition depending on the type of substrates", *J. Cryst. Growth* **276**, 458 (2005).
- [20] M. Lorenz, A. Rahm, B. Cao, J. Zúñiga-Pérez, E. M. Kaidashev, N. Zhakarov, G. Wagner, T. Nobis, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, "Self-organized growth of ZnO-based nano- and microstructures", *Phys. Status Solidi B* **247**, 1265 (2010).

- [21] D. K. Bowen, B. K. Tanner, "High Resolution X-Ray Diffractometry and Topography", (London: Taylor and Francis) (1998).
- [22] C. Dunn, E. Koch, *Acta Metall.* **5**, 548 (1957).
- [23] M. A. Moram, M. E. Vickers, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 036502 (2009).
- [24] A. Setiawan, Z. Vashaei, M. W. Cho, T. Yao, H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, I. Yonenaga, H. J. Ko, "Characteristics of dislocations in ZnO layers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy under different ZnO flux ratios", *Appl. Phys.* **96**, 3763 (2004).
- [25] M. W. Cho, A. Setiawan, H. J. Ko, S. Hong, T. Yao, "ZnO epitaxial layers grown on c-sapphire substrate with MgO buffer by plasma-assisted molecular beam epitaxy (P-MBE)", *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S13 (2005).

Capítulo 6

Propiedades vibracionales y luminiscentes de nano y microestructuras de ZnO

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las nano y microestructuras de ZnO mediante las técnicas de espectroscopía Raman y catodoluminiscencia (CL). El capítulo ha sido estructurado en tres apartados principales. En el primero se muestran los resultados obtenidos a partir de la caracterización de las nano y microestructuras de ZnO sintetizadas por el método PVD, mientras que en el segundo se muestran los resultados de la caracterización de las nanocolumnas de ZnO crecidas por el método MOCVD. Finalmente, en el tercer apartado se presenta un breve resumen sobre los principales resultados obtenidos en los primeros dos apartados.

6.1 Propiedades ópticas de las nanoestructuras crecidas por PVD

Como se mostró previamente en el capítulo 4, mediante la técnica PVD se logró la síntesis de nano y microestructuras sobre sustratos de zafiro y cuarzo amorfo con diferentes características morfológicas, dependiendo de las condiciones de crecimiento utilizadas, tales como el perfil de temperaturas y el tiempo de crecimiento. Sin embargo, sobre cada tipo de sustrato se obtuvieron mayoritariamente dos morfologías diferentes: estructuras en forma de poliedros y en forma de agujas. Teniendo en cuenta este aspecto, en este

apartado se enfatiza en los modos de vibración y las propiedades luminiscentes de este tipo de estructuras.

6.1.2 Caracterización por Raman y Catodoluminiscencia

En la figura 6.1 se muestran los espectros Raman de las muestras de ZnO crecidas por el método PVD sobre sustratos de zafiro (columna de la izquierda) y sustratos de cuarzo (columna de la derecha), correspondientes a las estructuras en forma de poliedros (figuras 6.1 (a) y (c)) y agujas (figuras 6.1 (b) y (d)). Estas muestras fueron crecidas con el perfil de temperaturas de la figura 4.1 y las condiciones de crecimiento de la tabla 4.1. Los espectros Raman fueron adquiridos a temperatura ambiente dentro de la configuración de retrodispersión utilizando como fuente de excitación un láser pulsado de Nd-YAG, de frecuencia doblada, con una longitud de onda de 532 nm, véase subapartado 3.2.1.

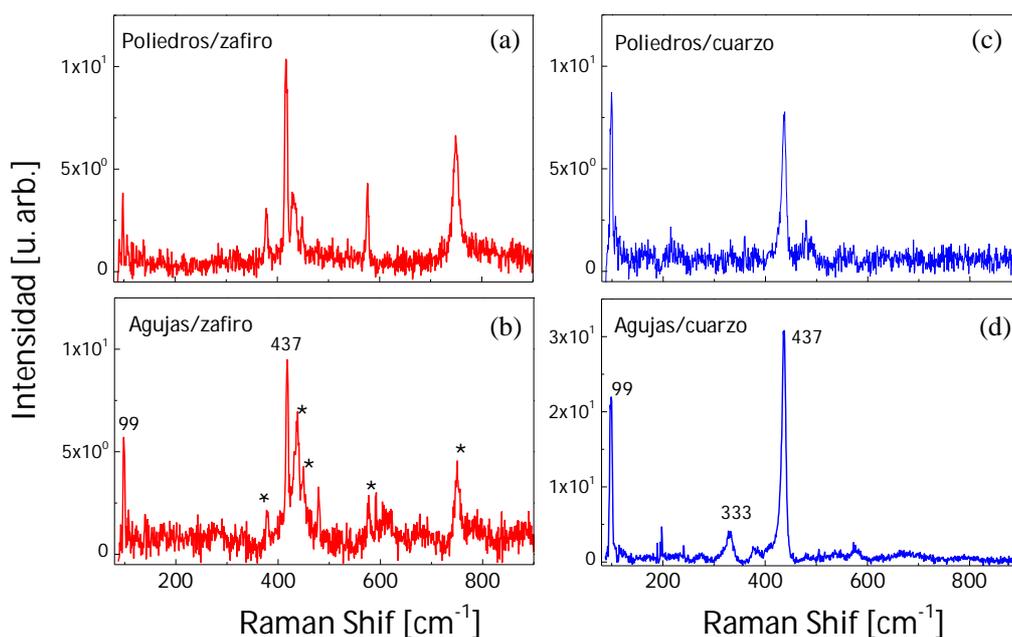


Figura 6.1. Espectros Raman correspondientes a nano y micro estructuras de ZnO por PVD sobre sustratos de zafiro (0001) y cuarzo amorfo: (a) y (c) poliedros; (b) y (d) agujas. El símbolo (*) se ha usado para identificar los picos provenientes del sustrato de zafiro.

Como previamente se mencionó en el apartado 1.1, los fonones ópticos del ZnO tipo wurtzita en el punto Γ de la zona de Brillouin, corresponden a la

siguiente representación irreductible: $\Gamma_{opt} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$ [1], siendo A_1 y E_1 los modos polares, los cuales son divididos entre fonones ópticos transversales (TO) y longitudinales (LO). E_2 corresponde a los modos no polares, los cuales pueden tener respuesta en baja (E_2^{low}) y alta frecuencia (E_2^{high}), mientras que B_1 corresponde a los modos inactivos o silentes del material (*silent modes*). En la bibliografía es posible encontrar una amplia información acerca de las frecuencias espaciales que suelen exhibir los modos del ZnO de acuerdo con la geometría de dispersión utilizada en las medidas [2,3]. En nuestro caso, los espectros Raman de las muestras correspondientes a estructuras en forma de poliedros y agujas, crecidas sobre ambos sustratos, exhibieron picos alrededor de 99, 333 y 437 cm^{-1} . Estos picos son comúnmente asignados a los modos no polares del ZnO: $E_2^{(low)}$, $E_2^{(low)}$ - $E_2^{(high)}$ (segundo orden) y $E_2^{(high)}$, respectivamente. Los picos adicionales observados en el caso de muestras crecidas sobre sustratos de zafiro, provienen del sustrato y corresponden a modos convencionales del zafiro (0001) [4]. Estos modos provenientes del sustrato pueden ser perceptibles debido a la escasa cantidad de material depositado que exhiben nuestras muestras crecidas por PVD. Este aspecto también produce una alta señal de ruido en los espectros de nuestras muestras, tal como se puede apreciar en la figura 6.1. Ya que todos los espectros sólo presentan modos convencionales del ZnO, es posible inferir que nuestras muestras crecidas por PVD poseen una densidad muy baja de defectos relacionados con impurezas.

Por otra parte, la caracterización por catodoluminiscencia de estas muestras de ZnO nos ha permitido profundizar en sus características luminiscentes y los tipos de defectos presentes en ellas. De manera general, los espectros de luminiscencia de los materiales semiconductores suelen separarse en diferentes zonas espectrales de acuerdo con las diferentes recombinaciones de pares electrón-hueco (e^-h) que presenta el material, véase subapartado 3.1.3. La zona gobernada por las transiciones excitónicas del material se suele denominar zona próxima al borde de banda (*near band edge* (NBE)) y la zona gobernada por las transiciones de centros profundos provenientes de impurezas o defectos en el material se suele denominar zona de emisión de niveles profundos (*deep level emission* (DLE)). La importancia que pueda adquirir cada una de estas zonas dentro del espectro global dependerá principalmente de la presencia de impurezas y defectos cristalinos

en el material. Tal y como se comentó en el apartado 1.1, el espectro de luminiscencia del ZnO generalmente está conformado por tres zonas espectrales: la zona próxima al borde de la banda, correspondiente a energías $E > 3.33$ eV; la zona gobernada por las réplicas fonónicas y las transiciones de tipo par-dador-aceptor (DAP) correspondiente a energías entre 3.33 eV $> E > 3.00$ eV y finalmente la zona de centros profundos correspondiente a energías $E < 3.0$ eV.

En la figura 6.2 se muestran los espectros de catodoluminiscencia del conjunto de muestras cuyos espectros Raman aparecen en la figura 6.1. En estos espectros se aprecian dos bandas principales centradas en 2.24 eV y 3.34 eV.

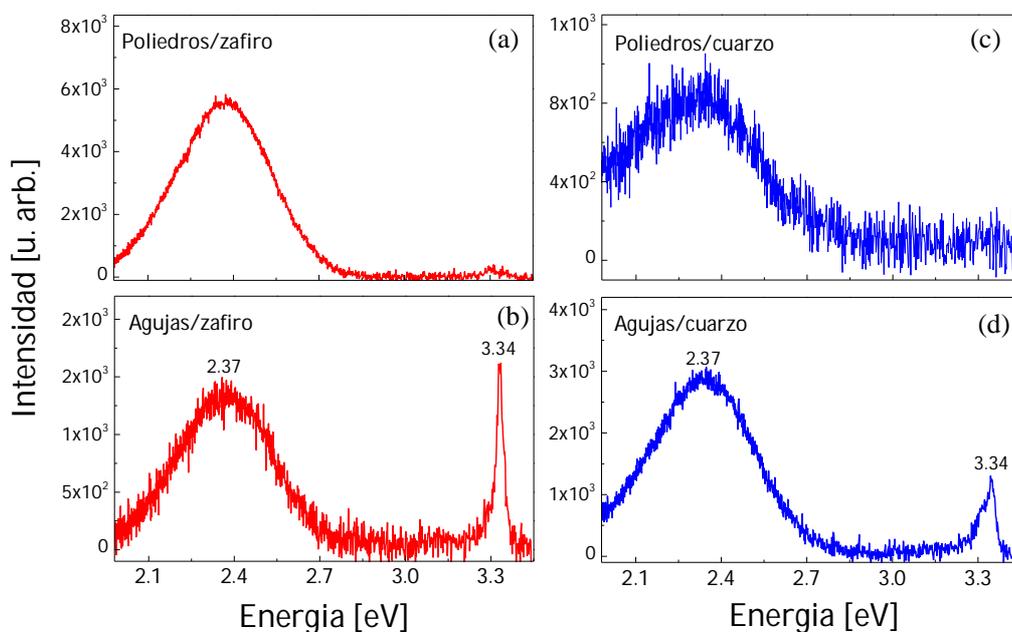


Figura 6.2. Espectros CL correspondientes a nano y micro estructuras de ZnO por PVD sobre sustrato de zafiro (0001) y cuarzo amorfo: (a) y (c) poliedros; (b) y (d) agujas.

En el caso del ZnO tipo wurtzita es conocido que los picos localizados en el rango de 3.32 a 3.36 eV son atribuidos a las transiciones de excitones ligados propias del material, cuyos picos más intensos son los denominados I_4 , I_6 , y I_9 relacionados con impurezas de H, Al, e In, respectivamente [5]. En nuestro caso, debido que las muestras fueron caracterizadas a 80 K, no se logró resolver con claridad este tipo de picos. Por lo tanto, el pico alrededor de

3.34 eV podría incluir las contribuciones, tanto de los excitones libres como de excitones ligados en el material. Con respecto a la emisión en el ZnO proveniente de centros profundos, aunque existe un extendido debate alrededor de este aspecto, usualmente es admitido que la luminiscencia en el ZnO dentro del rango espectral del verde (~ 2.37 eV) está asociada con la deficiencia de oxígeno en las muestras, vacantes de oxígeno (V_o) [6,7], mientras que la emisión en el amarillo-naranja (~ 2.10 eV) es generalmente asociada con la deficiencia de zinc, lo cual puede ser consecuencia de vacantes de zinc (V_{zn}) o intersticiales de oxígeno (O_i) [7,8]. Debido que en nuestro caso las muestras exhiben una banda claramente centrada en la zona espectral del verde, todo parece apuntar a la presencia de V_o en las muestras.

Otro hecho importante a resaltar es que en los espectros se observan diferencias significativas entre las propiedades luminiscentes de las estructuras en forma de poliedros (figura 6.2 (a) y (c)) y agujas (figura 6.2 (b) y (d)). Para el caso de las estructuras en forma de poliedros, en los espectros se aprecia cómo la zona espectral correspondiente a la luminiscencia proveniente de centros profundos es dominante frente a la proveniente de la zona próxima al borde de banda, (figura 6.2 (a) y (c)). Contrariamente, en el caso de las estructuras en forma de agujas (figura 6.2 (b) y (d)), aunque la banda en el rango espectral visible sigue siendo dominante, se observa cómo la intensidad del pico correspondiente al borde de banda tiene un sustancial incremento frente al de la banda debida a los centros profundos. Este resultado sugiere claramente que las estructuras en forma de poliedros poseen una mayor cantidad de defectos relacionados con vacantes de oxígeno (V_o) frente a las estructuras en forma de aguja. Con el fin de profundizar en este aspecto, se llevó a cabo una caracterización más detallada de las estructuras en forma de aguja.

En la imagen 6.3 se muestran las imágenes monocromáticas características, centradas en ~ 2.4 eV (zona próxima al borde de la banda) y 3.34 eV (banda de centros profundos), de estructuras de ZnO en forma agujas sintetizadas en las mismas condiciones sobre sustratos de zafiro y cuarzo amorfo, figuras 6.3 (a) y (b) respectivamente. Como se mencionó previamente en el apartado 3.1.3, las imágenes pancromáticas y monocromáticas son

imágenes que pueden ser obtenidas en los equipos de CL en diferentes rangos espectrales. Las imágenes pancromáticas dan información acerca de la luminiscencia dentro de todas las longitudes de ondas en las que emite una muestra, mientras que las imágenes monocromáticas dan información de la luminiscencia dentro de un rango espectral específico.

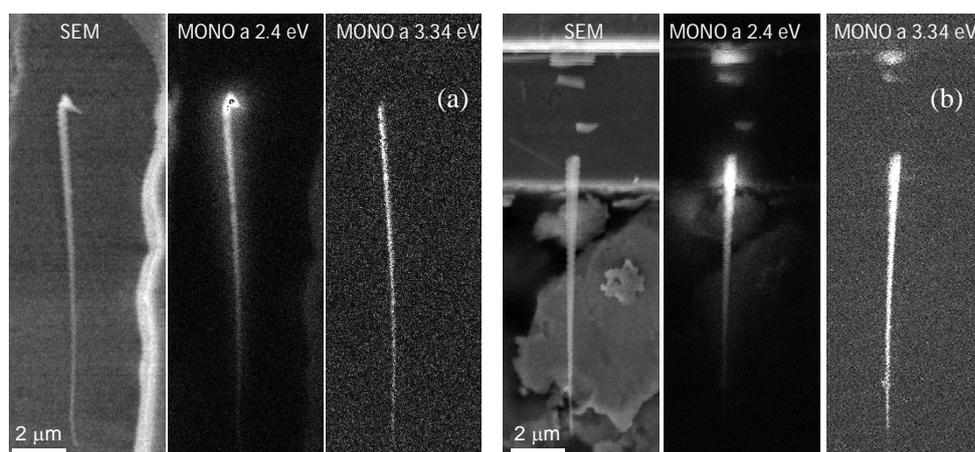


Figura 6.3. Imágenes SEM y monocromáticas de estructuras de ZnO en forma de agujas crecidas sobre sustratos de (a) zafiro (0001) y (b) cuarzo amorfo.

A partir de las imágenes monocromáticas de las agujas es posible observar como la luminiscencia a lo largo del cuerpo de las agujas no es homogénea y tienen un patrón similar, independientemente del tipo de sustrato: la luminiscencia de la cabeza de las agujas es principalmente dominada por la emisión proveniente de los centros profundos mientras que la luminiscencia del cuerpo de las agujas es principalmente dominada por la emisión del borde de banda. Este resultado fue indagado con mayor profundidad mediante la adquisición de espectros de catodoluminiscencia independientes a lo largo del cuerpo de estas estructuras. En la figura 6.4 se muestra la evolución de los espectros de catodoluminiscencia a lo largo del cuerpo de una aguja de ZnO. En esta figura se observa cómo la intensidad de la banda de centros profundos es claramente dominante en la cabeza de la estructura (parte superior de la figura). Sin embargo, los espectros muestran que a medida que se avanza hacia la punta de la estructura (parte inferior de la figura), esta banda paulatinamente va disminuyendo mientras que la intensidad del pico correspondiente al borde de banda se va incrementando significativamente hasta convertirse en el pico dominante. Debido a que,

como se demostró en el capítulo 4, nuestras agujas son estructuras que evolucionan con respecto al tiempo de crecimiento, este resultado claramente demuestra que las agujas tienden a tener una menor cantidad de defectos relacionados con V_o a medida que evoluciona su crecimiento.

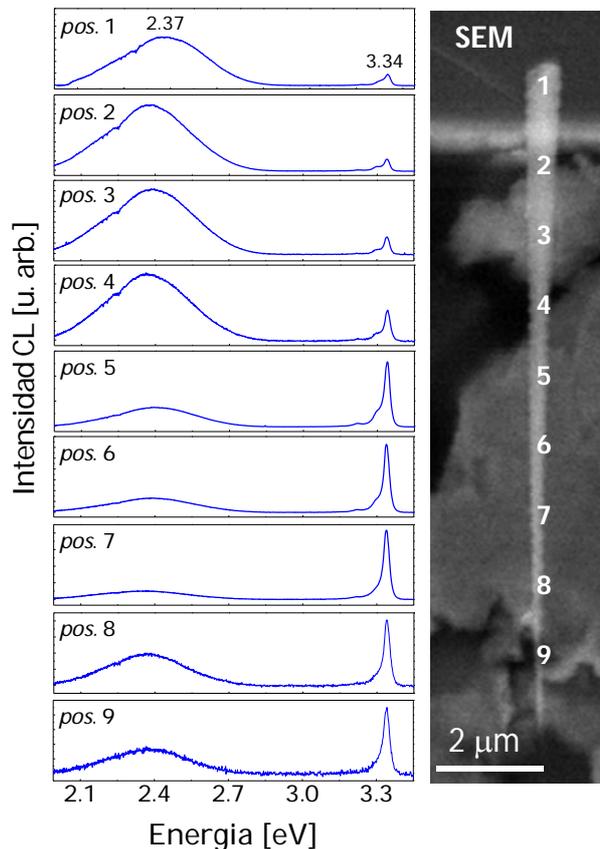


Figura 6.4. Evolución característica de los espectros CL a lo largo del cuerpo de una estructura en forma de aguja sintetizada por el método PVD (punta de la aguja en la zona inferior de la figura).

El anterior resultado puede ser entendido en nuestro caso mediante la siguiente interpretación: en el capítulo 4 se demostró que las agujas son estructuras que evolucionan en función del tiempo de crecimiento a partir de un grano poliédrico. Esto puede ser debido a que las cantidades de zinc y oxígeno en fase gaseosa que llegan a la zona de cristalización son diferentes durante las primeras y posteriores etapas de crecimiento, consecuencia del proceso inhomogéneo de descomposición química que experimenta la fuente de material. Tal como se describió en el subapartado 2.2.1, la presencia de carbono en la fuente ($ZnO + C$) hará que inicialmente haya un exceso de zinc en la fuente de material, lo cual favorece la descomposición del ZnO . Teniendo en cuenta este planteamiento, es posible suponer que, durante las primeras etapas de crecimiento, a la zona de cristalización llegará una mayor

cantidad de zinc en fase gaseosa que de oxígeno. Por lo tanto las estructuras que nuclean y se desarrollan durante estas etapas, en nuestro caso poliedros, crecerán con una deficiencia de oxígeno y por consiguiente tendrán una mayor probabilidad de incorporar defectos como V_o . En las etapas posteriores, el proceso de descomposición en la fuente de material tenderá a estabilizarse, de tal manera que habrá una mayor generación de oxígeno en fase gaseosa. Por lo tanto las estructuras que se desarrollan en estas etapas posteriores, en nuestro caso los cuerpo de las agujas, crecerán con una mayor riqueza de oxígeno.

6.2 Propiedades ópticas de las nanocolumnas crecidas por MOCVD

En este apartado se muestran los resultados obtenidos acerca de la caracterización por espectroscopía Raman y catodoluminiscencia de las nanocolumnas de ZnO crecidas por el método MOCVD. El apartado ha sido subdividido en dos subapartados. En el primer subapartado (6.2.1) se profundiza acerca del efecto de la ratio VI/II (la relación entre las presiones parciales de precursores) y el tiempo de crecimiento sobre los modos de vibración y las propiedades luminiscentes de las nanocolumnas de ZnO crecidas directamente sobre sustratos de zafiro, mientras que en el segundo subapartado (6.2.2) se enfatiza acerca de la influencia de una capa *buffer* de ZnO sobre las propiedades ópticas de las nanocolumnas que se crecen sobre esta capa.

6.2.1 Efecto de la ratio VI/II y el tiempo de crecimiento

En la figura 6.5 se muestran los espectros Raman de las tres series de muestras de nanocolumnas de ZnO correspondientes a las imágenes SEM de las figuras 5.1 y 5.4, respectivamente. Recordemos que las primeras dos series corresponden a los conjuntos de nanocolumnas crecidas sobre sustratos de zafiro (0001) utilizando diferentes ratios VI/II debido a la variación independiente del flujo del precursor de oxígeno (Q_{N2O}) y del precursor de zinc ($Q_{DMZn-TEN}$), figuras 6.5 (a) y (b), respectivamente. Por su parte, la tercera serie corresponde a las nanocolumnas de ZnO sintetizadas

usando diferentes flujos de precursores pero con una ratio VI/II constante (~100), figura 6.5 (c). Las medidas Raman fueron adquiridas en las mismas condiciones mencionadas en el apartado anterior.

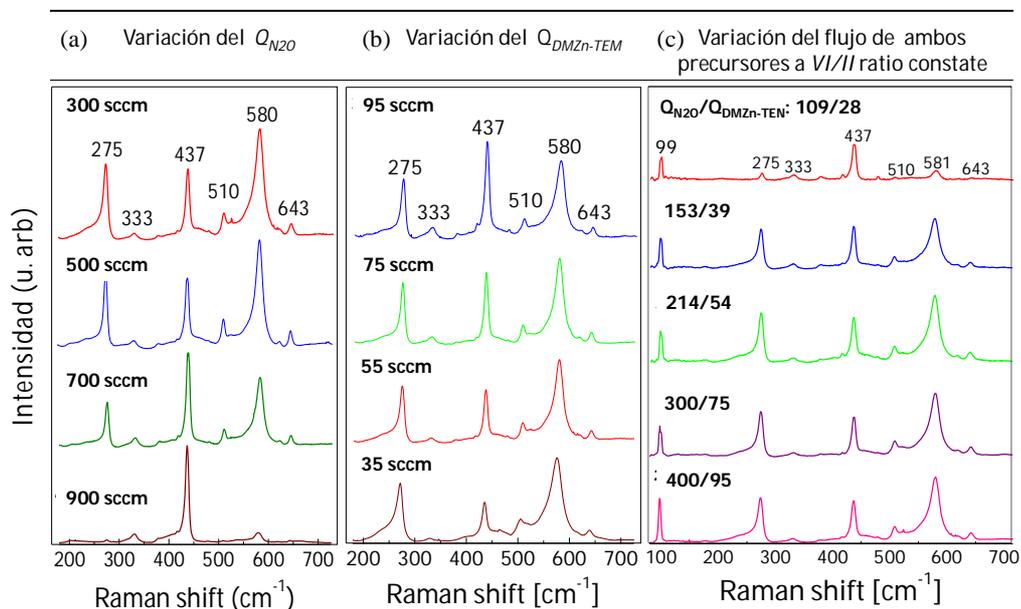


Figura 6.5. Espectros Raman de nanocolumnas de ZnO crecidas utilizando diferentes ratios VI/II debido a la variación independiente del flujo de (a) precursor de oxígeno, Q_{N2O} y (b) precursor de zinc, $Q_{DMZn-TEM}$; (c) Variación simultánea del flujo de ambos precursores pero a ratio VI/II constante.

A partir de la figura 6.5 es posible apreciar cómo la mayoría de espectros exhiben un conjunto similar de picos alrededor de 275, 333, 437, 510, 580 y 643 cm^{-1} . Los picos centrados alrededor de 333 y 437 cm^{-1} son generalmente asignados a los modos no polares $E_2^{(high)}-E_2^{(low)}$ (segundo orden) y $E_2^{(high)}$, respectivamente [2,3], mientras que los picos alrededor de 275, 510 y 643 cm^{-1} , no son atribuidos a los modos convencionales del ZnO. De acuerdo con la bibliografía, estos picos han sido generalmente relacionados con modos locales debidos a defectos o impurezas en el material; sin embargo su origen exacto permanece en controversia. Por otra parte, el pico alrededor de 580 cm^{-1} ha sido comúnmente adscrito al modo $E_1(LO)$ del ZnO [3]. Sin embargo, de acuerdo con las reglas de selección para el ZnO, este modo no está permitido dentro de la geometría de retrodispersión, la cual hemos empleado en nuestras mediciones. Dentro de geometría de retrodispersión, varios autores han observado un considerable realce de este pico en muestras que

exhiben los modos relacionados con defectos centrados alrededor de 275, 510 y 643 cm^{-1} . De esta manera algunos autores han atribuido este pico también a defectos en el material [9], mientras que otros lo han atribuido concretamente a un reforzamiento resonante de los fonones LO [10].

Desde principios de la pasada década, varios estudios realizados en películas delgadas y nanoestructuras de ZnO han asociado los picos Raman alrededor de 275, 510 y 643 cm^{-1} con la presencia de impurezas de nitrógeno en el material [9,11,12]. Sin embargo otros autores como Bundesman et al. [13] han mostrado que estos picos también pueden estar presentes en muestras de ZnO dopadas con Fe, Sb, Al y Ga sin la presencia de impurezas de N. En relación con las muestras no dopadas, algunos autores también han observado la presencia de estos picos en los espectros Raman, los cuales fueron atribuidos a los modos inactivos del ZnO [14]. Recientemente, Friedrich et al.[15] han profundizado específicamente sobre los modos a 275 y 510 cm^{-1} y su relación con las impurezas de nitrógeno. Estos autores, mediante la técnica de implantación de iones y cálculos *ab initio*, han mostrado que estos picos pueden estar relacionados con la presencia de defectos en forma de complejos constituidos por defectos provenientes de las impurezas de N e intersticiales de zinc (Zn_i). Posteriormente, en una extensión a su trabajo previo, estos mismos autores han mostrado que estos modos posiblemente están más relacionados con la presencia de defectos complejos de tipo Zn_i-Zn_i y además que la formación de este tipo de defectos en el ZnO puede producir la rotura de los enlaces $Zn-O$, lo cual conlleva a un reforzamiento del modo alrededor de 580 cm^{-1} [16].

Con respecto a nuestras dos primeras series de muestras, en los espectros Raman es posible apreciar que cuando se varía la ratio VI/II , debido al cambio independiente del flujo de cada precursor, la intensidad relativa de los modos relacionados con defectos tiende a cambiar de manera significativa con respecto a la intensidad de los modos convencionales del ZnO, figuras 6.5 (a) y (b). Con el objetivo de clarificar este aspecto, se llevó a cabo un análisis sobre la variación de la relación entre las intensidades de los modos relacionados con los diferentes defectos y el modo $E_2^{(high)}$ del ZnO (437 cm^{-1}) en función del Q_{N2O} (figura 6.6 (a)) y del $Q_{DMZn-TEM}$ (figura 6.6 (b)).

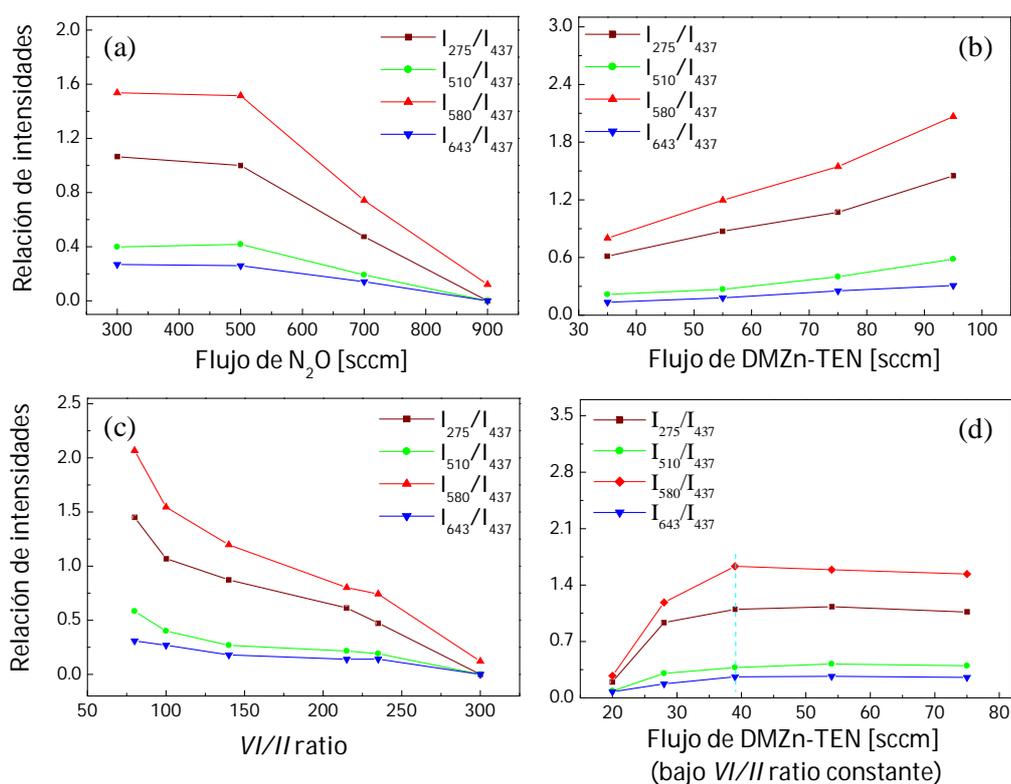


Figura 6.6. Variación de la relación entre intensidades de los picos-Raman asociados a defectos en función de: (a) flujo del precursor de oxígeno, Q_{N_2O} ; (b) flujo del precursor de zinc, $Q_{DMZn-TEM}$; (c) ratio VI/II y (d) flujo del precursor de zinc, $Q_{DMZn-TEM}$, utilizando una ratio VI/II constante.

En relación con el conjunto de muestras en donde se varió independientemente el flujo del precursor de oxígeno, Q_{N_2O} , se observa cómo a medida que aumenta éste, es decir la riqueza de oxígeno en el proceso de crecimiento, la intensidad relativa de los modos asociados a defectos tienden a reducirse sustancialmente, de tal manera que para grandes Q_{N_2O} , las intensidades de estos picos son casi imperceptibles. Contrariamente, respecto de la variación independiente de la presión parcial del precursor de zinc, se observa que los picos relacionados con defectos tienden a ser reforzados a medida que se incrementa el $Q_{DMZn-TEM}$. Adicionalmente, la variación de la relación entre intensidades de estos picos en función de la ratio VI/II corrobora los resultados anteriores, es decir que los picos relacionados con los defectos son reforzados en condiciones de riqueza de zinc (bajas ratios VI/II) y son minimizados en condiciones de riqueza de oxígeno (altas ratios VI/II), figura 6.6 (c). De acuerdo con lo observado en las figuras 6.5 y 6.6, es

posible concluir que los modos que exhiben nuestras muestras en relación con los defectos, están asociados a las condiciones de riqueza de zinc durante el crecimiento, lo cual parece confirmar lo propuesto por otros autores acerca de que estos modos están relacionados con la presencia de defectos complejos asociados a intersticiales de zinc (Zn_i).

Por otra parte, el análisis de las muestras crecidas utilizando diferentes riquezas de precursores, pero con una ratio VI/II constante (figura 6.5 (c)) nos ha permitido obtener resultados y conclusiones adicionales. En la figura 6.6 (d) se muestra la variación de la relación entre las intensidades de los picos relacionados con los defectos y el modo $E_2^{(high)}$ del ZnO de esta serie de muestras en función del $Q_{DMZn-TEM}$. A partir de la figura 6.6 (d) se observa cómo la relación entre las intensidades de los picos relacionados con los defectos tiene un comportamiento creciente a medida que aumenta el $Q_{DMZn-TEM}$ hasta que se alcanza un valor umbral, a partir del cual el comportamiento es asintótico. Como vimos en los apartados 5.1.1, la velocidad de crecimiento de las nanoestructuras se encuentra directamente relacionada con la riqueza de precursores durante el proceso de crecimiento y, específicamente, en condiciones de riqueza de oxígeno, con el precursor de zinc. Teniendo en cuenta este aspecto, a partir de los anteriores resultados es posible extraer las siguientes conclusiones: (1) pequeños flujos de precursores (es decir, bajas velocidades de crecimiento) tienden a prevenir la formación de defectos relacionados con Zn_i y (2) existe un valor umbral de flujos de precursores (por tanto, un valor particular de la velocidad de crecimiento) a partir del cual, la formación de defectos relacionados con Zn_i tiende a saturarse.

Con el fin de obtener más información acerca de la localización de los defectos en nuestras columnas, se llevó a cabo la caracterización de nanocolumnas individuales. En la figura 6.7 se muestra la evolución característica de los espectros Raman a lo largo del cuerpo de una nanocolumna de ZnO. En la imagen es posible apreciar como las intensidades de los picos relacionados con los defectos son casi imperceptibles en la base de la nanocolumna, mientras que éstas aumentan paulatinamente a medida que se avanza hacia la punta de la estructura, donde las intensidades alcanzan su valor máximo. Este resultado sugiere claramente que, durante el proceso de crecimiento de estas nanocolumnas de ZnO, la formación de

defectos relacionados con Zn_i a lo largo del cuerpo de estas estructuras no es homogénea, siendo más favorable en la punta que en la base de las nanocolumnas. Se profundizará en lo anterior mediante la correlación con la caracterización de CL obtenida en esta serie de muestras.

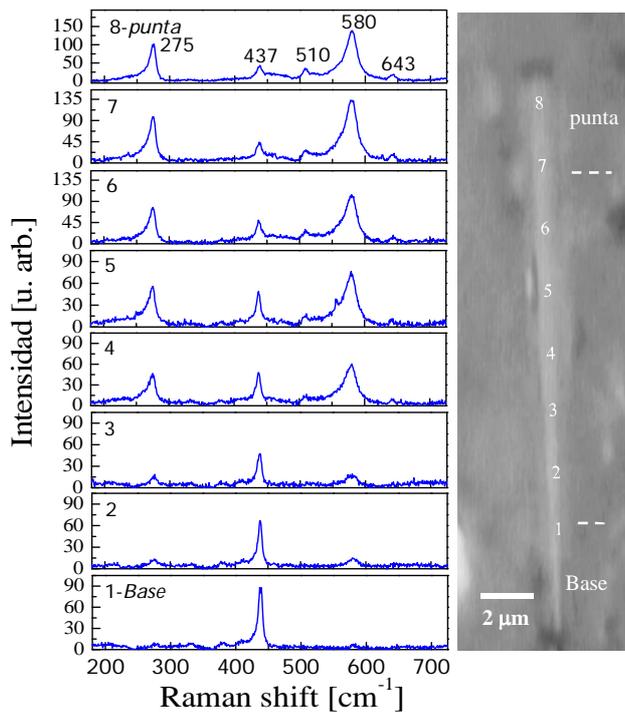


Figura 6.7. Evolución característica de los espectros Raman a lo largo de una nanocolumna de ZnO sintetizada por el método MOCVD.

En la figura 6.8 se muestran los espectros de CL de las series de muestras correspondientes a la variación de la ratio VI/II debido al cambio independiente del Q_{N2O} (Figuras 6.8 (a)) y del $Q_{DMZn-TEM}$ (figura 6.8 (b)). A partir de estas figuras se aprecia cómo en todos los espectros la emisión en el borde de la banda, exhibe dos picos principales, alrededor de 3.34 y 3.31 eV. Los demás picos que se observan en la zona, de menor intensidad, se encuentran a distancias aproximadas de 72 meV, y por consiguiente los hemos adjudicado a replicas fonónicas del pico a 3.31 eV.

En el anterior apartado se mencionó que debido a la temperatura a la que fueron adquiridos los espectros de CL, el pico alrededor de 3.34 eV puede incluir tanto las contribuciones de los excitones libres como ligados del material. Por otra parte, respecto del pico alrededor de 3.31 eV, la bibliografía muestra que existe un amplio debate relativo a su origen. Este pico ha sido

asociado por algunos autores con la primera replica fonónica del excitón libre (1LO-FX) del material [17,18], otros lo han asignado con una transición de tipo par dador-aceptor (DAP) [19], o bien con una transición de tipo aceptor libre y aceptor neutro ($e-A^0$) [20]. También este pico ha sido asociado con un excitón ligado a defectos extendidos como dislocaciones y defectos de apilamiento (*stating faults*) [21].

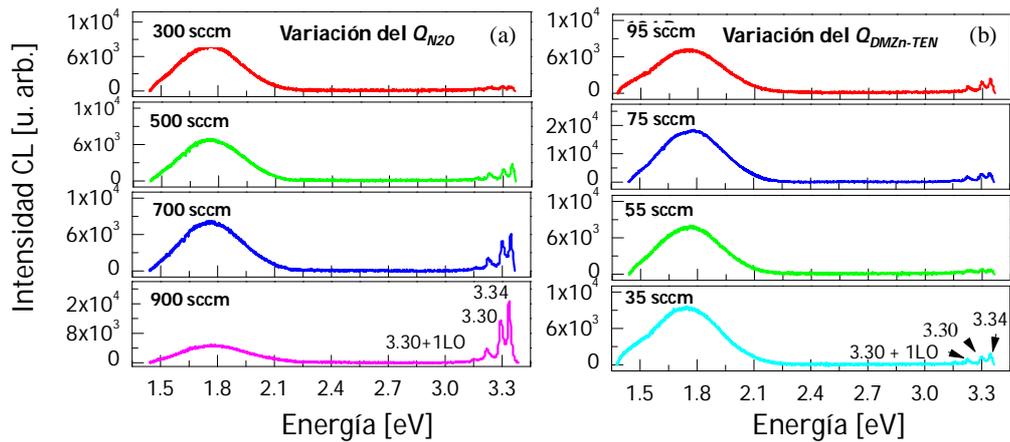


Figura 6.8. Espectros de CL de nanocolumnas de ZnO crecidas utilizando diferentes ratios VI/II debido a la variación independiente de los flujos: (a) Q_{N2O} y (b) $Q_{DMZn-TEM}$.

En relación con la zona espectral de centros profundos, es interesante observar cómo todos los espectros exhiben una ancha banda centrada alrededor de 1.75 eV. Este valor se ubica en el rango espectral del rojo y es bastante inusual en muestras no dopadas de ZnO, en cuyos espectros luminiscentes la banda del espectro visible del ZnO generalmente se encuentra centrada en el rango espectral del verde-naranja (~2-2.5 eV).

La emisión del ZnO en el rango espectral del rojo ha sido usualmente relacionada con impurezas de Fe y N dentro del material [22,23]. En el caso particular de muestras dopadas con N, algunos autores han asociado a la banda centrada alrededor de 1.9 eV con una transición entre un dador poco profundo (*shallow*) y un aceptor profundo (*deep*) proveniente del N [24]. Más recientemente, algunos autores que han observado este tipo de luminiscencia en muestras no dopadas lo han asociado con la presencia de defectos intrínsecos en el material, como V_{Zn} [25,26] o Zn_i [27], este último actuando como un dador poco profundo en una transición DAP. En los espectros de CL

de nuestras muestras, la intensidad de la banda en el rojo tiende a disminuir ligeramente a medida que aumenta el flujo del precursor de oxígeno (figura 6.8 (a)) y aumenta a medida que se incrementa el flujo del precursor de zinc (figura 6.8 (b)). Por lo tanto, la relación de esta banda con la presencia de defectos asociados a Zn_I es altamente consistente con lo invocado por algunos autores [27] y con los resultados que hemos obtenido previamente de la caracterización por Raman.

Otro aspecto importante a resaltar en los espectros de CL, es la reducción significativa de la emisión próxima al borde de la banda que exhiben los espectros, figura 6.8. En relación con la variación independiente del Q_{N2O} (figura 6.8 (a)), en los espectros se aprecia cómo la intensidad del pico correspondiente al borde de banda tiende a incrementarse sustancialmente cuando se aumenta este flujo. Por el contrario, en la segunda serie de muestras, donde se varió el $Q_{DMZN-TEN}$, la intensidad de la emisión próxima al borde de la banda es muy baja en todas las muestras, (figura 6.8 (b)). La pobre emisión en el borde de banda que exhiben los espectros de las muestras crecidas en condiciones ricas en zinc, indica que los defectos presentes en estas muestras parecen estar asociados a procesos no radiativos. Con el fin de indagar en este aspecto, se adquirieron imágenes pancromáticas y monocromáticas de conjuntos de nanocolumnas y de nanocolumnas individuales.

En la figura 6.9 (a) se observa la imagen pancromática característica de nanocolumnas de ZnO. En esta imagen se aprecia claramente cómo la luminiscencia a lo largo de los cuerpos de las nanocolumnas no es homogénea: las bases de estas estructuras se muestran brillantes mientras que las puntas se muestran notoriamente oscuras. Por su parte, las imágenes monocromáticas de nanocolumnas individuales centradas en 1.75 y 3.34 eV y adquiridas a 5 y 15 kV, exhiben un patrón similar. Esto claramente demuestra que nuestras nanocolumnas experimentan una fuerte reducción en la eficiencia de la CL a lo largo de sus estructuras. A partir de estos resultados, es razonable afirmar que las zonas oscuras observadas, principalmente en la punta de las nanocolumnas, son una consecuencia de la presencia de centros de recombinación no radiativos (*nonradiative recombination centers* (NRRCs)).

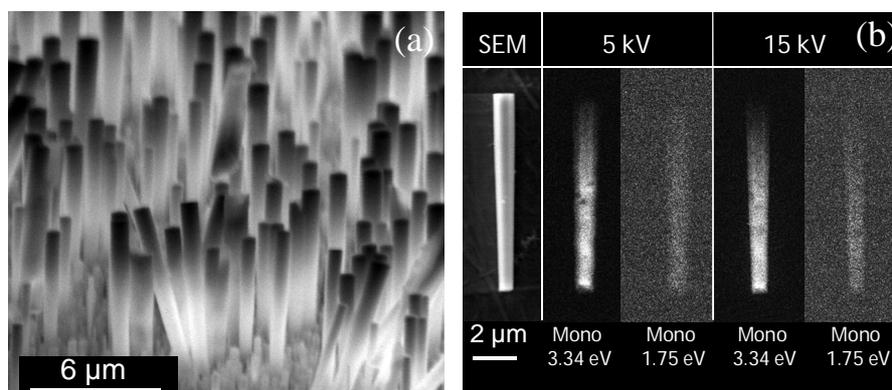


Figura 6.9. (a) Imagen pancromática de nanocolumnas de ZnO crecidas sobre sustrato de zafiro (0001)-orientado; (b) imágenes monocromáticas centradas en 3.34 y 1.75 eV, adquiridas a 5 y 15 kV (bases de las nanocolumnas en la parte inferior de las figuras).

En el caso del ZnO, es comúnmente admitido que los NRRCs están relacionados con la presencia de defectos complejos conformados por V_{Zn} [28]. Sin embargo estos también pueden estar relacionados con defectos superficiales o defectos estructurales en el material, como por ejemplo dislocaciones. En el caso de nuestras nanocolumnas, las imágenes monocromáticas adquiridas con mayor voltaje de aceleración (15 kV), es decir con mayor penetración en el material, no mostraron un cambio significativo con respecto a las adquiridas a menor voltaje (5 kV). Adicionalmente, las imágenes de HRTEM correspondiente a diferentes zonas de las nanocolumnas tampoco mostraron la evidencia de defectos estructurales significativos a lo largo del cuerpo de estas estructuras, figura 6.10. Por consiguiente, la influencia de defectos superficiales o estructurales sobre los procesos de recombinación no radiativos, no parece ser relevante en nuestras nanocolumnas.

Por otra parte, la caracterización mediante CL de nanocolumnas individuales crecidas utilizando diferentes $Q_{DMZn-TEM}$ (35 y 95 sccm) pero con el mismo Q_{N2O} (300 sccm), ha mostrado con mayor claridad cómo la intensidad de la luminiscencia del borde de la banda se reduce fuertemente a medida que nos acercamos a la punta de las nanocolumnas, figura 6.11. Este resultado parece estar correlacionado con el resultado obtenido de la caracterización por espectroscopía Raman de nanocolumnas individuales

(figura 6.7), el cual mostró que los defectos relacionados con Zn_i están principalmente presentes en la punta de las nanocolumnas.

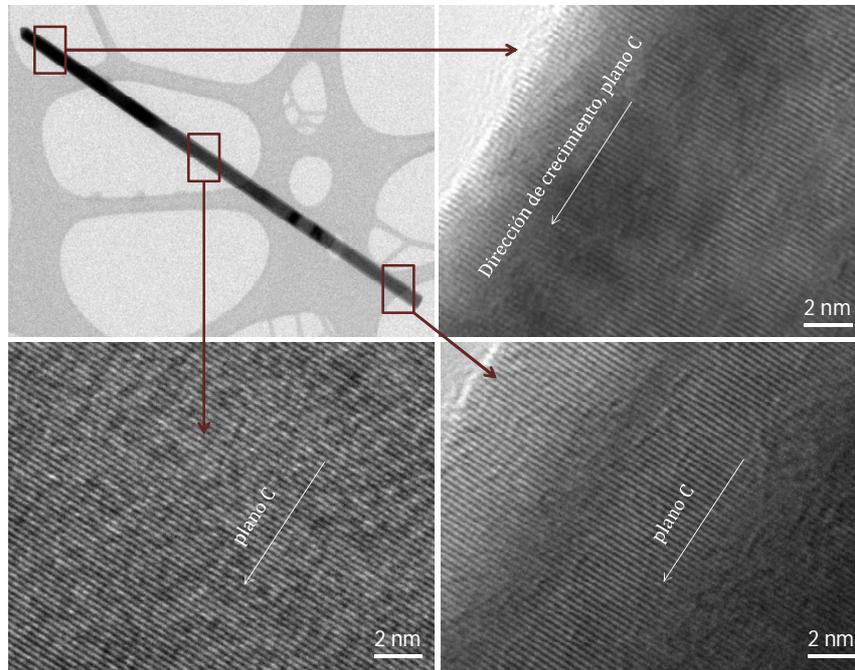


Figura 6.10. Imágenes TEM y HRTEM de diferentes zonas de una nanocolumna de ZnO sintetizada con un V/II ratio de ~ 100 sobre un sustrato de zafiro (0001).

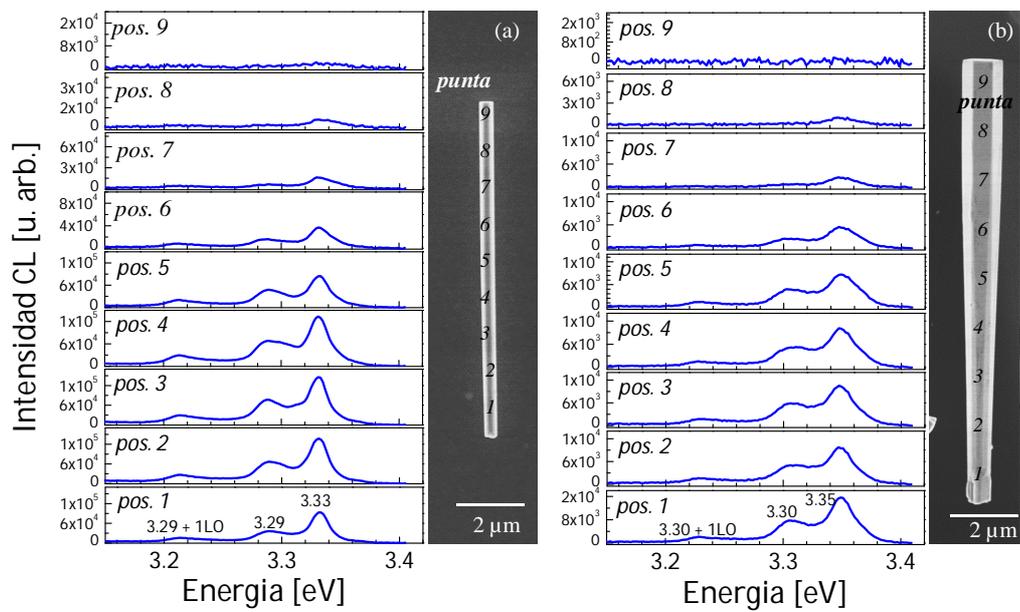


Figura 6.11. Evolución de los espectros CL a lo largo del cuerpo de una nanocolumna de ZnO sintetizada con un $Q_{DZn-TEM}$ de (a) 35 sccm y (b) 95 sccm.

Con el objetivo de corroborar este aspecto, se combinaron las medidas obtenidas mediante espectroscopía Raman y CL. En la figura 6.12 (a) se muestra la comparación del perfil de intensidades del pico-Raman a 275 cm^{-1} (uno de los picos relacionado con los defectos) y del pico-CL a 3.34 eV (relacionado con la emisión en el borde de la banda) a lo largo de la longitud de una nanocolumna de ZnO. A partir de esta imagen, claramente se observa como ambas curvas exhiben una buena correlación espacial inversa, es decir que el incremento de la intensidad del pico-Raman de defectos a 275 cm^{-1} hacia la punta de la nanocolumna, se ve simultáneamente acompañado por la reducción de la emisión de CL en esta zona de la nanocolumna. De acuerdo con todos los resultados obtenidos mediante la caracterización de nanocolumnas individuales mediante la espectroscopía Raman y la CL, parece razonable establecer que los NRRCs, presentes en nuestras columnas, están asociados con la formación de defectos complejos relacionados con Zn_i .

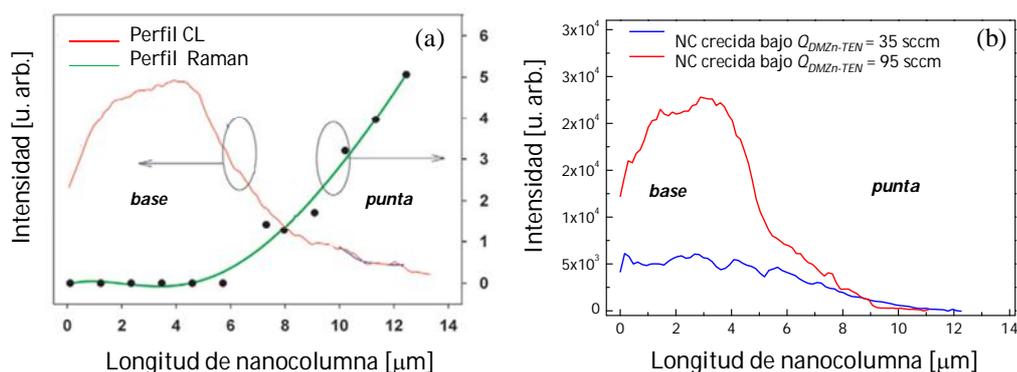


Figura 6.12. (a) Perfil de intensidad del pico-Raman a 275 cm^{-1} y del pico-CL a 3.34 eV a lo largo de una nanocolumna (NC) de ZnO sintetizada sobre sustrato de zafiro (0001); (b) perfil de intensidad del pico-CL a 3.34 eV de dos nanocolumnas (NCs) crecidas con diferentes $Q_{DMZn-TEM}$.

Por otra parte, en la figura 6.11 es posible observar que, siendo la evolución de los espectros de CL de ambas columnas bastante similar, la anchura de los picos (FWHM) y la relación señal/ruido de los espectros son mayores en el caso de la nanocolumna de mayor tamaño, la cual fue sintetizada con un mayor $Q_{DMZn-TEM}$ (figura 6.11 (b)). Para comprobar el efecto del flujo del precursor de zinc, en la figura 6.12 (b) se comparan las intensidades del pico-CL a 3.34 eV a lo largo de dos nanocolumnas crecidas con diferentes $Q_{DMZn-TEM}$. Se puede observar cómo la eficiencia de emisión está

fuertemente reducida en el caso de la columna crecida en condiciones de flujo reducido de DMZn-TEM, es decir, en condiciones de baja supersaturación de zinc, figura 6.12 (b).

En el capítulo anterior se demostró cómo condiciones de alta supersaturación favorecen el crecimiento lateral de las nanocolumnas de ZnO, lo cual reduce su relación de aspecto. Por otra parte, en las imágenes SEM de la figura 6.11 se observa que las nanocolumnas crecidas con mayor $Q_{DMZn-TEM}$ exhiben una morfología de cono invertido, es decir que el diámetro en la punta de estas estructuras es mayor que el diámetro en su base. La evolución morfológica que experimentan nuestras nanocolumnas sugiere que en condiciones ricas en zinc, la velocidad de crecimiento lateral en las puntas de las nanocolumnas parece ser más rápida que en su base. En este sentido, la acumulación de defectos relacionados con Zn_i en las puntas de las nanocolumnas puede verse favorecido por el desarrollo morfológico de estas estructuras. Con el objetivo de profundizar en este aspecto, se ha llevado a cabo un análisis de las características luminiscentes de nanoestructuras de ZnO sintetizadas utilizando un flujo grande de DMZn-TEM y con diferentes tiempos de crecimiento.

En la figura 6.13 se muestran las imágenes pancromáticas (columna izquierda) y las imágenes SEM (columna derecha) de nanocolumnas de ZnO crecidas con una ratio $VI/II \sim 100$ durante 2 min (figuras 6.13 (a) y (d)), 5 min (figuras 6.13 (b) y (e)) y 15 min (figuras (c) y (f)). De manera similar a los casos anteriores, en las imágenes SEM es posible apreciar cómo estas nanocolumnas evolucionan hacia una morfología de cono invertido a medida que aumenta el tiempo de crecimiento. En las imágenes se aprecia como para cortos tiempos de síntesis, la velocidad de crecimiento longitudinal de las estructuras (en la dirección del plano C) es dominante frente al crecimiento lateral. Durante esta etapa, las nanocolumnas alcanzan diámetros entre 80 y 150 nm y longitudes entre 1-2 μm . Posteriormente, cuando se incrementa el tiempo de depósito, la velocidad de crecimiento lateral se hace proporcionalmente mayor, de tal manera que para 15 min las puntas de las columnas pueden alcanzar diámetros entre 1-1.5 μm mientras que la longitud de estas estructuras sólo se incrementa hasta $\sim 9 \mu\text{m}$.

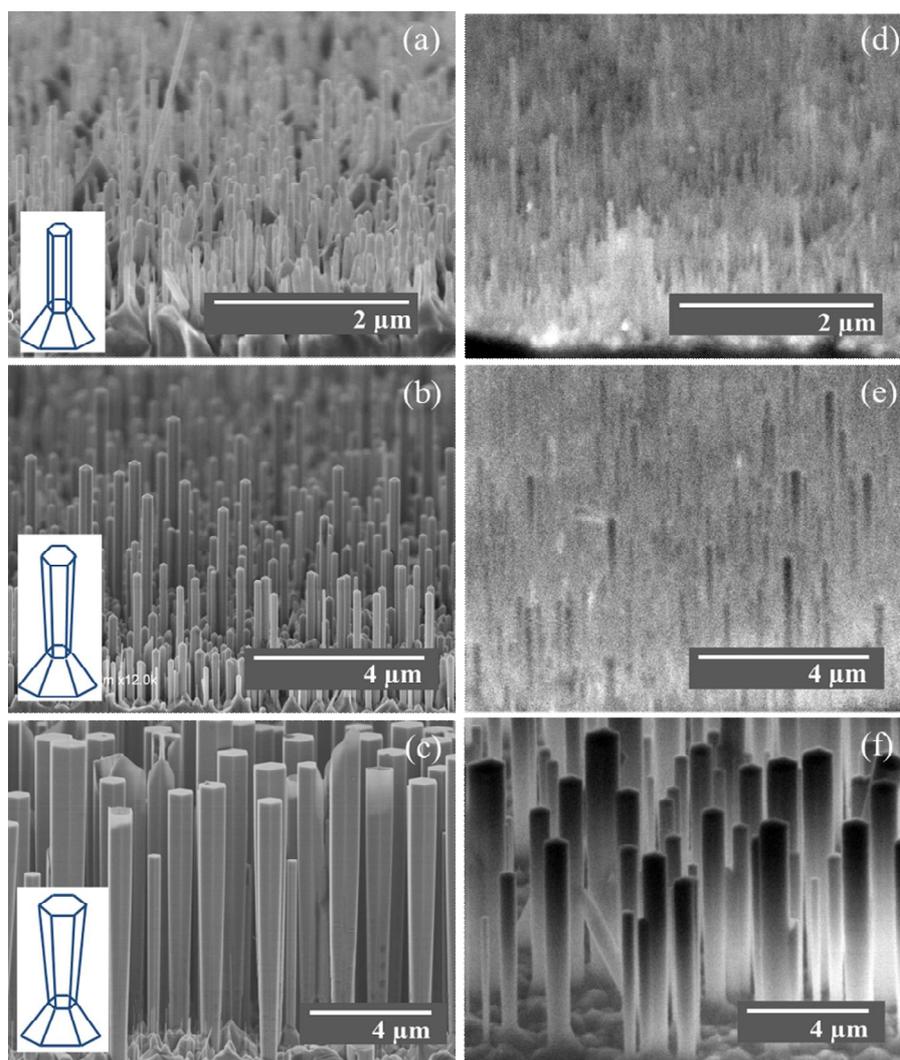


Figura 6.13. Imágenes SEM (columna izquierda) y pancromáticas (columna derecha) de nanocolumnas de ZnO crecidas sobre zafiro (0001) con diferentes tiempos de crecimiento: (a) y (d) 2 min; (b) y (e) 5 min; (c) y (f) 15 min.

En relación con las imágenes pancromáticas, es posible observar cómo las nanocolumnas experimentan cambios sustanciales en sus características luminiscentes con respecto al tiempo de crecimiento. Por ejemplo para 2 minutos de crecimiento, en las imágenes se observa que las nanocolumnas exhiben una luminiscencia bastante homogénea a lo largo de sus cuerpos, figura 6.13 (b). Sin embargo, en la imagen correspondiente a los 5 min de crecimiento, figura 6.13 (d) se observa cómo las nanocolumnas de mayor tamaño exhiben zonas oscuras en sus puntas, lo cual es una evidencia de que en esta etapa ya existe la formación de NRRCs. Finalmente en la imagen

pancromática de las nanocolumnas crecidas con 15 min, figura 6.13 (f) se observa como todas las nanocolumnas exhiben total ausencia de luminiscencia en sus puntas. Este resultado corrobora que la cantidad de defectos de tipo NRRCs en las nanocolumnas está directamente relacionada con la evolución morfológica de estas estructuras y más específicamente con el rápido crecimiento lateral que experimentan las nanocolumnas cuando éstas son crecidas en condiciones ricas en zinc. Esta correlación puede ser visualizada con mayor claridad a partir de la figura 6.14, en la cual se muestra la comparación entre la variación de la relación de aspecto de las nanocolumnas y la intensidad de emisión de la borde de banda (pico a 3.34 eV) de estas estructuras en función del tiempo de crecimiento. Para el cálculo de la relación de aspecto de las nanocolumnas, sólo se tuvo en cuenta el diámetro promedio de las puntas de estas estructuras en cada muestra.

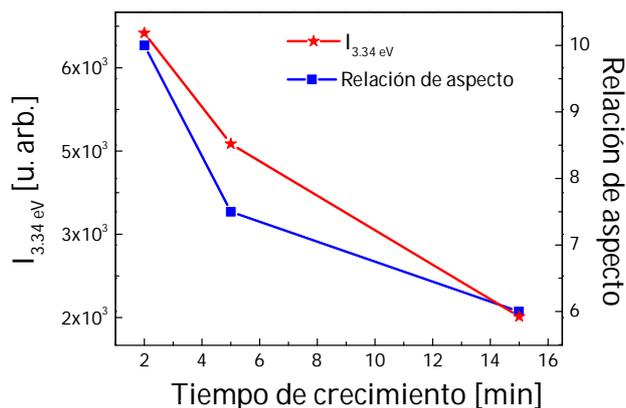


Figura 6.14. Intensidad del pico-CL a 3.34 eV y la relación de aspecto (longitud/diámetro) de las nanocolumnas de ZnO crecidas directamente sobre zafiro (0001) en función del tiempo de crecimiento.

Los anteriores resultados demuestran claramente que el reforzamiento del crecimiento lateral que experimentan nuestras nanocolumnas con respecto al tiempo de crecimiento, utilizando condiciones ricas en zinc, parece ser el responsable de la formación y acumulación de defectos complejos relacionados con Zn_i principalmente en la punta de estas estructuras. Algunos autores han mostrado que la cantidad de defectos en una faceta puede variar significativamente con respecto a otras. Por ejemplo, F. Silva et al. [29], han mostrado, por medio de imágenes espectrales CL, que en el caso del diamante crecido por CVD, la faceta cristalina [111] tiende a incorporar una alta cantidad de impurezas de nitrógeno y níquel, mientras que las facetas [110] y [113] poseen una cantidad de impurezas muy baja. Este

aspecto parece estar altamente relacionado con las características específicas de la faceta, como las terminaciones de sus enlaces químicos (*binding*) y/o su energía superficial. Bajo ciertas condiciones de crecimiento, este tipo de características pueden favorecer, en mayor o menor medida, la absorción, la movilidad e incorporación de ciertos átomos en la superficie. Es sabido que en el caso del ZnO, los planos *c* -(0001)- que involucra el crecimiento longitudinal del material y los planos *m* -(10 $\bar{1}$ 0)- y/o *a* -(11 $\bar{2}$ 0)- que involucran el crecimiento lateral, poseen diferentes energías superficiales y velocidades de crecimiento [30]. Así, dependiendo de las condiciones de crecimiento, una superficie orientada en la dirección del plano *m* podría incorporar más defectos de tipo Zn_i que una superficie orientada en la dirección del plano *c*. Teniendo en cuenta lo anterior, el crecimiento lateral predominante que exhiben las puntas de nuestras columnas posiblemente es lo que favorece a la mayor incorporación de Zn_i en esta zona de las estructuras.

6.2.1 Efecto de la capa *buffer*

Como se demostró en el apartado 5.2, el uso combinado de sustratos recocidos y una capa *buffer* de ZnO pueden contribuir a mejorar las características estructurales de las nanocolumnas de ZnO. En este subapartado se profundiza sobre el efecto de la capa *buffer* sobre los modos de vibración y las propiedades de luminiscencia de las nanocolumnas de ZnO sintetizadas por el método MOCVD.

En la figura 6.15 se muestra el espectro Raman de las nanocolumnas sintetizadas sobre sustratos de zafiro recocidos con y sin capa *buffer* de ZnO durante 20 min utilizando una ratio *VI/II* de 1013.25. Estas muestras corresponden a las imágenes SEM de las figuras 5.12 (b) y (f), respectivamente. En la figura 6.15 se aprecia cómo incluso usando altas ratios *VI/II*, es decir en condiciones ricas en oxígeno, el espectro correspondiente a las nanocolumnas sintetizadas sin capa *buffer* exhibe los picos habitualmente relacionados con defectos (275, 510, 580 y 643 cm^{-1}), mientras que los espectros de las nanocolumnas crecidas con capa *buffer* sólo exhiben los modos convencionales del ZnO a 99, 333 y 437 cm^{-1} .

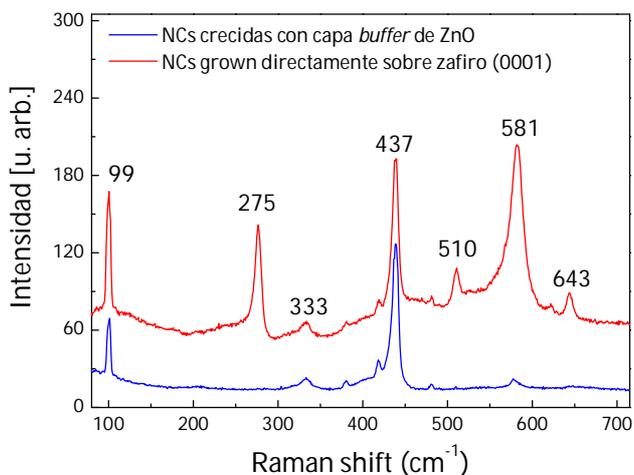


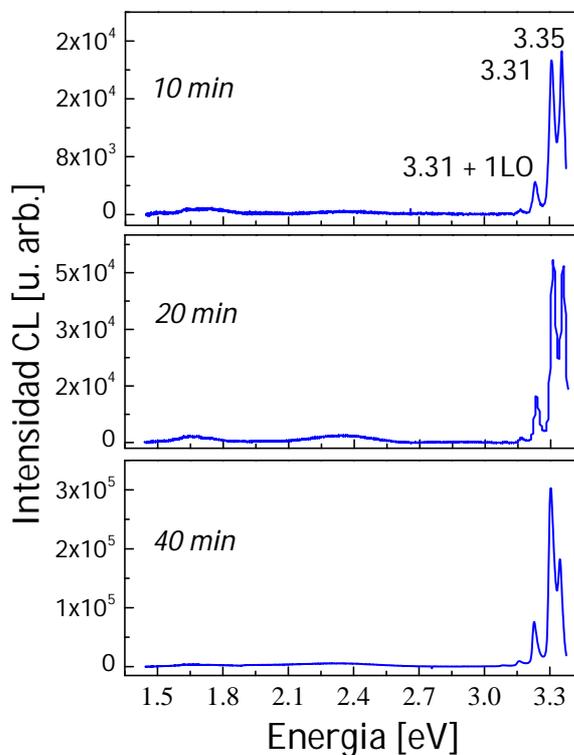
Figura 6.15. Espectros Raman de nanocolumnas de ZnO sintetizados con y sin capa *buffer* de ZnO sobre sustratos recocidos de zafiro (0001).

En relación con los espectros de CL, la muestra sin capa *buffer* presentó un patrón similar a los espectros mostrados en el subapartado anterior. Sin embargo, el espectro de CL de la muestra crecida con capa *buffer* presentó notables diferencias. En la figura 6.16 se muestran los espectros de CL característicos de las nanocolumnas de ZnO crecidas con capa *buffer* durante 10, 20 y 40 min. Similarmente a los espectros de las nanocolumnas del subapartado anterior, en la zona del borde de la banda se observan picos alrededor de 3.34 y 3.31 eV con sus respectivas replicas fonónicas. De manera particular, el pico a 3.31 eV de estos espectros y sus réplicas fonónicas presentan una alta intensidad, lo cual sugiere una baja concentración de defectos, tal y como proponen otros autores [31].

Por otra parte, es importante resaltar que los espectros de estas nanocolumnas exhiben una banda centrada alrededor ~ 2.25 eV (emisión en el amarillo), mientras que la banda centrada a 1.75 eV es casi imperceptible. Este hecho muestra que la banda de centros profundos ha experimentado un corrimiento hacia las altas energías, lo cual generalmente está asociado a un cambio en la naturaleza de los defectos responsables de la luminiscencia en esta zona espectral. En nuestro caso, las nanocolumnas con capa *buffer* fueron sintetizadas con un pequeño flujo del precursor de zinc. En estas condiciones, hay una mayor probabilidad de que el material incorpore defectos relacionados con la deficiencia de zinc como V_{Zn} o O_i , a los que comúnmente se les hace responsables de la emisión del ZnO en el rango espectral del amarillo [7,8]. Sin embargo, como el pico relacionado con el

borde de banda es fuertemente dominante frente al pico producido por los centros profundos, es posible concluir que estas muestras poseen una baja concentración de este tipo de defectos.

Figura 6.16. Espectros CL de nanocolumnas de ZnO crecidas sobre zafiro recocido con capa *buffer* de ZnO a diferentes tiempos de crecimiento: (a) 10 min, (b) 20 min y (c) 40 min.



De manera similar al subapartado anterior, se ha profundizado en los anteriores resultados mediante la caracterización de nanocolumnas individuales. En la figura 6.17 se muestra la evolución de los espectros de CL a lo largo de nanocolumnas crecidas sobre zafiro recocido con capa *buffer* de ZnO en las mismas condiciones durante 10 y 40 min, figuras 6.17 (a) y (b), respectivamente.

A diferencia de las nanocolumnas sin capa *buffer*, en los espectros de estas columnas no se observa, incluso para un tiempo de crecimiento largo, una reducción sustancial de la intensidad CL en ninguna zona a lo largo de los cuerpos de estas estructuras. Este resultado junto con los anteriores, demuestra que el uso de una capa *buffer* de ZnO puede contribuir a una reducción sustancial de NRRCs relacionados con defectos asociados a Zn.

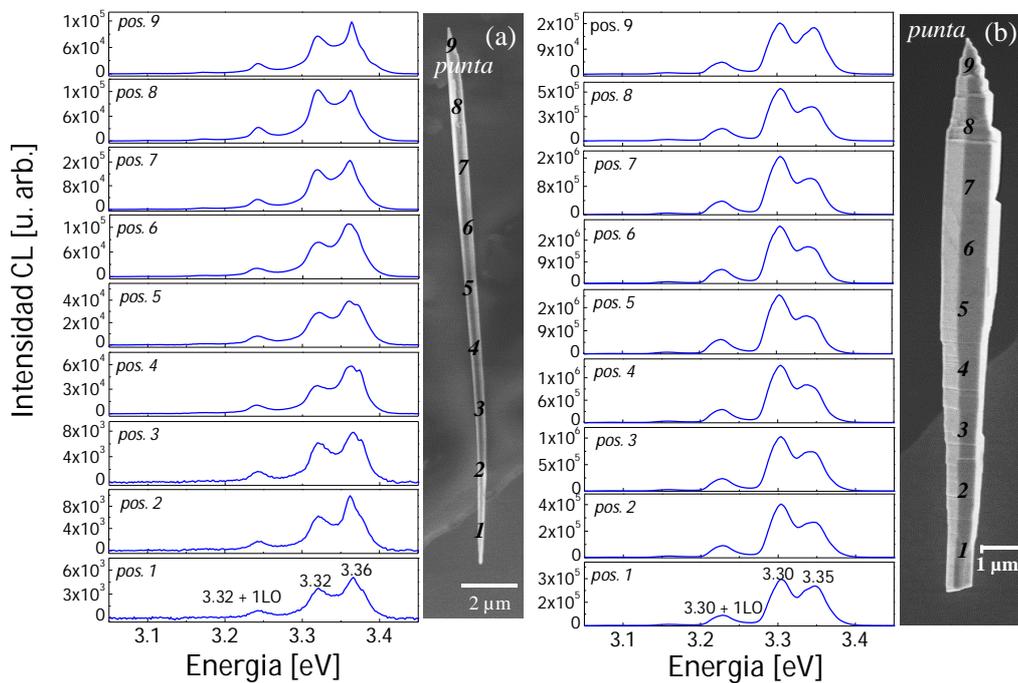


Figura 6.17. Evolución de los espectros CL a lo largo del cuerpo de una nanocolumna de ZnO crecida sobre zafiro recocido con capa *buffer* de ZnO a: (a) 10 min y (b) 40 min.

En las imágenes SEM de las columnas de la figura 6.17, es posible apreciar que la evolución morfológica que experimentan las estructuras crecidas con capa *buffer* es claramente diferente a la que experimentan las nanocolumnas crecidas directamente sobre el sustrato. Como se planteó en el anterior subapartado, la evolución morfológica de las columnas puede influir sobre la formación de defectos relacionados con Zn_i . Adicionalmente, en el capítulo anterior se mostró cómo las características de las nanocolumnas de ZnO dependen fuertemente de las características estructurales de la capa de nucleación de ZnO sobre la cual se desarrollan. Teniendo en cuenta lo anterior y a partir del desarrollo morfológico que exhiben nuestras nanocolumnas, es posible inferir que el uso de la capa *buffer* modifica de manera sustancial el modo de crecimiento de las nanocolumnas de ZnO, lo cual parece contribuir a la reducción de la formación de defectos complejos relacionados con Zn_i .

La particular evolución morfológica (facetas escalonadas) que experimentan las nanocolumnas crecidas con capa *buffer* para tiempos de

crecimiento largos, sugiere la presencia de defectos estructurales en las facetas laterales de las nanocolumnas. Sin embargo las imágenes de HRTEM hechas en varias zonas de estas estructuras permitieron descartar este tipo de defectos, y corroboraron la alta calidad cristalina de las nanocolumnas, figura 6.18.

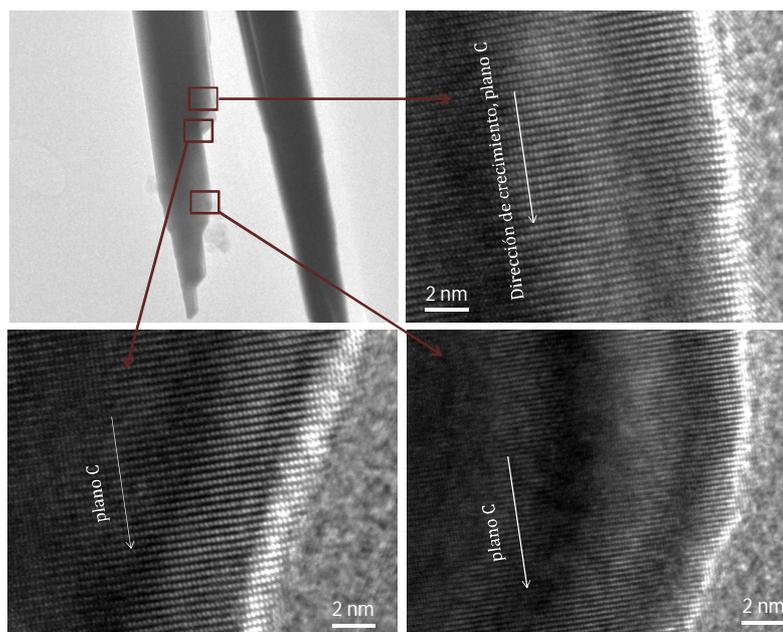


Figura 6.18. Imágenes TEM y HRTEM de diferentes zonas de una nanocolumna de ZnO crecida con capa *buffer* de ZnO durante 40 minutos.

6.3 Resumen

En este capítulo se ha presentado la caracterización mediante las técnicas de espectroscopia Raman y catodoluminiscencia de los modos de vibración y las propiedades catodoluminiscentes de las nano y microestructuras de ZnO sintetizadas mediante los métodos de PVD y MOCVD.

Con respecto a la caracterización de las estructuras crecidas por PVD, en el primer apartado se mostró que las muestras sintetizadas sobre sustratos de zafiro y cuarzo exhibieron un conjunto similar de picos-Raman, los cuales pudieron ser asignados a modos convencionales de ZnO. La ausencia de picos-Raman relacionados con impurezas, nos sugiere que las nano y

microestructuras que fueron sintetizadas por PVD presentan una escasa densidad de este tipo de defectos. Por otra parte, las medidas por catodoluminiscencia permitieron establecer que, de manera general, nuestras muestras exhiben una emisión dominante en el rango espectral del verde (~2.4). De acuerdo con lo comúnmente admitido para el ZnO, el anterior resultado sugiere que estas estructuras presentan una significativa cantidad de defectos intrínsecos relacionados con una deficiencia de oxígeno, como V_o . De manera específica, los espectros CL mostraron adicionalmente que las propiedades luminiscentes de las estructuras difieren de manera significativa en función de su morfología, lo cual está relacionado con las condiciones de crecimiento de estas estructuras, como el tiempo de depósito. Las medidas de CL realizadas sobre estructuras individuales en forma de aguja permitieron establecer que estas estructuras presentan una emisión no homogénea a lo largo de su cuerpo: en la cabeza de la estructura (poliedro a partir del cual se desarrolla la aguja) la emisión de la banda de centros profundos (~2.4 eV) es dominante, mientras que a lo largo del cuerpo de estas estructuras la emisión debida al borde de banda va incrementándose paulatinamente, hasta ser dominante en la punta. Este resultado demostró que existe una mayor cantidad de defectos relacionados con una deficiencia de oxígeno en la cabeza de este tipo de estructuras que en el resto del cuerpo. Este efecto fue explicado mediante la variación de las riquezas de especies en fase gaseosa de oxígeno y zinc que pueden tener lugar durante las diferentes etapas de crecimiento debido al proceso de descomposición que experimenta la fuente de material (ZnO) en presencia de carbono.

En relación con la caracterización hecha en las nanoestructuras sintetizadas por MOCVD, en el segundo apartado se presentaron los estudios realizados acerca de la influencia de la ratio VI/II , el tiempo de crecimiento y el uso de una capa *buffer* de ZnO, sobre las propiedades ópticas de las nanocolumnas de ZnO crecidas sobre sustratos de zafiro (0001). Mediante la caracterización combinada de espectroscopía Raman y CL realizada en varios conjuntos de muestras crecidas a diferentes ratios VI/II , riqueza de precursores, y tiempo de crecimiento, se logró establecer que las condiciones de crecimiento ricas en zinc pueden favorecer la formación de defectos relacionados con Zn_i , los cuales pueden comportarse como centros de recombinación no radiativos en el material desmejorando sustancialmente la

eficiencia luminiscente de estas estructuras. Adicionalmente, mediante la caracterización individual de estas estructuras se pudo establecer que este tipo de defectos tiende a incorporarse principalmente en la punta de las nanocolumnas, lo cual parece estar correlacionado con el reforzamiento del crecimiento lateral de estas estructuras en condiciones ricas en zinc.

Por su parte, los estudios sobre la influencia de una capa *buffer* de ZnO, mostraron cómo el uso de esta capa en el crecimiento de las nanocolumnas de ZnO sobre zafiro recocido, tiene una influencia sustancial sobre el modo de crecimiento de las nanocolumnas, lo cual parece favorecer la no formación de defectos relacionados con Zn_i y por ende mejora de manera significativa las propiedades luminiscentes de estas estructuras.

6.4 Referencias

- [1] C. A. Arguello, D. L. Rosseau, S. P. S. Porto, "First-order Raman effect in wurtzite-type crystals", *Phys. Rev.* **181**, 1351 (1969).
- [2] J. M. Calleja, M. Cardona, "Resonant Raman-scattering in ZnO", *Phys. Rev. B* **16**, 3753 (1977).
- [3] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M. J. Callahan, "Temperature dependence of Raman scattering in ZnO", *Phys. Rev. B* **75**, 165202 (2007).
- [4] M. Chiara Munisso, W. Zhu, G. Pezzotti, "Raman tensor analysis of sapphire single crystal and its application to define crystallographic orientation in polycrystalline alumina", *Phys. Status Solidi B* **246**, 1893 (2009).
- [5] B. K. Meyer, J. Sann, D. M. Hofmann, C. Neumann, A. Zeuner, "Shallow donors and acceptors in ZnO" *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S62 (2005).
- [6] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders", *J. Appl. Phys.* **79**, 7983 (1996).
- [7] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, "Optical Properties of ZnO Nanostructures", *Small* **2**, 944 (2006).

- [8] M. Liu, A. H. Kitai, P. Mascher, "Point-defects and luminescence-centers in zinc-oxide and zinc-oxide doped with manganese" *J. Lumin.* **54**, 35 (1992).
- [9] A. Kaschner, U. Haboeck, Martin Strassburg, Matthias Strassburg, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, C. Thomsen, "Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N" *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1909 (2002).
- [10] F. Friedrich, N. H. Nickel, "Resonant Raman scattering in hydrogen and nitrogen doped ZnO", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 111903 (2007).
- [11] L. L. Kerr, X. Li; M. Canepa, A. Sommer, "Raman analysis of nitrogen doped ZnO" *J. Thin Solid Films* 515, 5282 (2007).
- [12] A. Marzouki, F. Falyouni, N. Haneche, A. Lusson, P. Galtier, L. Rigutti, G. Jacopin, M. Tchernycheva, M. Oueslati, V. Sallet, "Structural and optical characterizations of nitrogen-doped ZnO nanowires grown by MOCVD", *Mater. Lett.* **64**, 2112 (2010).
- [13] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorentz, M. Grundmann, "Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li", *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1974 (2003).
- [14] F. J. Manjón, B. Marí, J. Serrano, A. H. Romero, "Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides", *J. Appl. Phys.* **97**, 053516 (2005).
- [15] F. Friedrich, M. A. Gluba, N. H. Nickel, "Identification of nitrogen and zinc related vibrational modes in ZnO", *Appl. Phys Lett* **95**, 141903 (2009).
- [16] N.H. Nickel, F. Friedrich, M.A. Gluba, A. Lusson, V. Sallet, C. Sartel and A. Souissi, The 7th International Workshop on ZnO and Related Materials, Oral presentation N° 39.
- [17] D. W. Hamby, D. A. Lucca, M. J. Klopstein, "Photoluminescence of mechanically polished ZnO", *J. Appl. Phys.* **97**, 043504 (2005).
- [18] Y. Z. Zhang, H. P. He, Y. Z. Jin, B. H. Zhao, Z. Z. Ye, H. P. Tang, "Reduced bound exciton and surface exciton emissions in Al-doped ZnO nanorods exposed to ambient air", *J. Appl. Phys.* **104**, 103529 (2008).

- [19] T. B. Hur, G. S. Jeon, Y. H. Hwang, H. Y. Kim, "Photoluminescence of polycrystalline ZnO under different annealing conditions", *J. Appl. Phys.* **94**, 5787 (2003).
- [20] A. Dadgar, A. Krtischil, F. Bertram, S. Giemsch, T. Hempel, P. Veit, A. Diez, N. Oleynik, R. Clos, J. Christen, A. Krost, "ZnO MOVPE growth: From local impurity incorporation towards p-type doping", *Superlatt. Microstruct.* **38**, 245 (2005).
- [21] M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G. M. Prinz, M. Biskupek, U. Kaiser, C. E. Krill, K. Thonke, R. Sauer, "Stacking fault related 3.31-eV luminescence at 130-meV acceptors in zinc oxide", *Phys. Rev. B* **77**, 125215 (2008).
- [22] T. Monteiro, C. Boemare, M. J. Soares, E. Rita, E. Alves, "Photoluminescence and damage recovery studies in Fe-implanted ZnO single crystals", *J. Appl. Phys.* **93**, 8995 (2003).
- [23] Y. F. Mei, G. G. Siu, K. Y. Fu Ricky, K. W. Wong, K. Chu Paul, C. W. Lai, H. C. Ong, "Determination of nitrogen-related defects in N-implanted ZnO films by dynamic cathodoluminescence", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **237**, 307 (2005).
- [24] M. C. Tarum, M. Zafar Iqbal, M. D. McCluskey, "Nitrogen is a deep acceptor in ZnO", *AIP Advances* **1**, 022105 (2011).
- [25] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, K. H. Tam, Y. F. Hsu, L. Ding, W. K. Ge, Y. C. Zhong, K. S. Wong, W. K. Chan, H. L. Tam, K. W. Cheah, W. M. Kwok, D. L. Phillips, "Defect emissions in ZnO nanostructures", *Nanotechnology* **18**, 095702 (2007).
- [26] K. E. Knutsen, A. Galeckas, A. Zubiaga, F. Tuomisto, G. C. Farlow, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov, "Zinc vacancy and oxygen interstitial in ZnO revealed by sequential annealing and electron irradiation", *Phys. Rev. B* **86**, 121203R (2012).
- [27] M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, M. Koyano, "Photoluminescent and Structural Properties of Precipitated ZnO Fine Particles" *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 481 (2003).
- [28] S. F. Chichibu, T. Onuma, M. Kubota, A. Uedono, T. Sota, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, "Improvements in quantum

efficiency of excitonic emissions in ZnO epilayers by the elimination of point defects”, *J. Appl. Phys.* **99**, 093505 (2006).

- [29] F. Silva, J. Achard, O. Brinza, X. Bonnin, K. Hassouni, A. Anthonis, K. De Corte, J. Barjon, “High quality, large surface area, homoepitaxial MPACVD diamond growth”, *Diamond Relat. Mater.* **18**, 683 (2009).
- [30] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3811 (2001).
- [31] J. Mass, M. Avella, J. Jimenez, A. Rodriguez, T. Rodriguez, M. Callahan, D. Bliss, B. Wang, “Cathodoluminescence study of ZnO wafers cut from hydrothermal crystals”, *J. Cryst. Growth* **310**, 1000 (2008).

Capítulo 7

Conclusiones

En este capítulo se presentan las principales conclusiones y aportaciones que se obtuvieron a lo largo de los capítulos 4 al 6 de esta tesis doctoral. El capítulo ha sido dividido en dos apartados. En el primero se presentan los resultados obtenidos acerca del crecimiento de las nano y microestructuras de ZnO mediante el método PVD, mientras que en el segundo apartado se presentan los relacionados con el crecimiento de estas estructuras mediante el método MOCVD.

7.1 Crecimiento mediante el método PVD

De manera general, mediante los diversos estudios realizados, hemos profundizado en el proceso de crecimiento de las nano y microestructuras de ZnO obtenidas con el método PVD en ausencia de catalizador dentro de un rango de temperaturas relativamente bajo (300-500 °C). Las principales conclusiones obtenidas a partir de estos estudios se indican a continuación:

- (i) Obtuvimos la síntesis de una amplia gama de estructuras de ZnO con diferentes morfologías, como por ejemplo: poliedros aislados, agujas, hilos y capas rugosas. Los estudios sistemáticos nos han permitido mostrar que las características morfológicas de estas estructuras están principalmente gobernadas por el nivel de supersaturación de las especies en fase gaseosa a lo largo de la zona de cristalización con respecto al tiempo de crecimiento.

Capítulo 7. Conclusiones

- (ii) De manera particular, hemos podido concluir que nuestras estructuras en forma de agujas o hilos evolucionan, en condiciones de baja supersaturación, a partir de la faceta piramidal o basal de un nanopoliedro sintetizado durante las primeras etapas de crecimiento. Adicionalmente, hemos mostrado que en condiciones de alta supersaturación se favorece la formación de capas rugosas conformadas por estructuras en forma de poliedros que tienden a coalescer debido al reforzamiento del crecimiento lateral que experimentan bajo condiciones de alta supersaturación.
- (iii) Las medias ópticas realizadas en estructuras individuales, permitieron concluir que, debido al proceso de descomposición de la fuente de material, las estructuras que son sintetizadas durante las primeras etapas de crecimiento crecen en condiciones más ricas de zinc incorporan una mayor densidad de defectos intrínsecos como vacantes de oxígeno (V_o). Por otra parte, las estructuras que se desarrollan en etapas posteriores, crecen con mayor riqueza de oxígeno de tal manera que se reduce significativamente la incorporación de este tipo de defectos.

7.2 Crecimiento mediante el método MOCVD

En el caso del crecimiento por MOCVD, hemos profundizado en la correlación entre los parámetros de crecimiento de MOCVD y las características morfológicas, estructurales y ópticas de las nanocolumnas de ZnO. A continuación se muestran las principales conclusiones obtenidas a partir de los diversos estudios realizados:

- (i) Mediante la variación de la riqueza de oxígeno en el proceso de crecimiento, hemos logrado inducir diferentes transiciones morfológicas en las nanocolumnas de ZnO: nanocolumnas–nanotubos–capas rugosas. Mediante un modelo de la dinámica de los átomos durante el proceso de crecimiento, estas transiciones se han explicado como una consecuencia de la reducción de la longitud de difusión que sufren los adátomos de zinc en algunos planos cristalinos cuando se incrementa la riqueza de oxígeno en el proceso de crecimiento.

- (ii) Hemos mostrado que existe una correlación entre el nivel de supersaturación y el ordenamiento vertical de las nanocolumnas. Los resultados permitieron concluir que esto se debe al reforzamiento del crecimiento lateral que experimenta el material bajo condiciones de alta supersaturación, el cual favorece, durante las primeras etapas de crecimiento, la formación de complejos estructurales *pirámides-hilos* bien definidos y verticalmente alineados. Esto a su vez facilita el buen ordenamiento vertical de las nanocolumnas de ZnO que se desarrollan posteriormente a partir de estos complejos bajo condiciones de alta supersaturación.
- (iii) En relación a la influencia del tratamiento térmico del sustrato y la capa *buffer*, el uso combinado de sustratos recocidos de zafiro y una capa *buffer* de ZnO, crecida también por MOCVD, permite mejorar sustancialmente la calidad cristalina de las nanocolumnas de ZnO. Adicionalmente, mediante la aplicación del método de Williamson-Hall a nuestras nanoestructuras, se demostró que es posible diferenciar entre las características estructurales de la capa y las nanocolumnas dentro de una misma muestra.
- (iv) El análisis de las medidas ópticas realizadas en los diferentes conjuntos de muestras, nos permitió establecer que las condiciones de crecimiento ricas en zinc favorecen la formación de defectos relacionados con Zn_i en las nanocolumnas de ZnO. Este tipo de defectos demostraron comportarse como centros de recombinación no radiativos reduciendo sustancialmente la eficiencia luminiscente de nuestras estructuras.
- (v) Adicionalmente, se logró determinar que este tipo de defectos (Zn_i) tienden a incorporarse principalmente en la punta de las nanocolumnas, lo cual parece estar relacionado con el reforzamiento del crecimiento lateral que sufren estas estructuras bajo condiciones ricas en zinc. Por otra parte, demostramos que la presencia de una capa *buffer* induce un cambio en el modo de crecimiento de las nanocolumnas de ZnO, lo cual parece favorecer la no formación de defectos relacionados a Zn_i y por ende mejora las propiedades luminiscentes de estas estructuras.

Capítulo 7. Conclusiones

Apéndice A

Publicaciones

Los resultados obtenidos como consecuencia de las diferentes investigaciones realizadas durante el periodo de esta tesis doctoral han dado lugar a una serie de contribuciones científicas las cuales han sido presentadas en diferentes congresos y seminarios nacionales e internacionales. Adicionalmente, algunos de estos resultados han sido publicados en diferentes revistas científicas internacionales. Estos artículos se indican a continuación:

1. D. N. Montenegro, V. Hortelano, O. Martínez, M. C. Martínez-Tomas, V. Sallet, V. Muñoz-Sanjosé, J. Jiménez, "Non radiative recombination centers in catalyst-free ZnO nanorods grown by atmospheric-MOCVD", J. Phys. D: Appl. Phys. **46**, 235302 (2013).
2. D. N. Montenegro, V. Hortelano, O. Martínez, M. C. Martínez-Tomas, V. Sallet, V. Muñoz-Sanjosé, J. Jiménez, "Influence of metal organic chemical vapour deposition growth conditions on vibrational and luminescent properties of ZnO nanorods", J. Appl. Phys. **113**, 143513 (2013).
3. M.C. Martínez-Tomás, D.N. Montenegro, S. Agouram, V. Sallet, V. Muñoz-Sanjosé "Assessment of the out-plane and in-plane ordering of high quality ZnO nanorods by XRMD", Thin Solid Films **541**, 107 (2013).

Apéndice A. Publicaciones

4. D.N. Montenegro, V. Hortelano, O. Martínez, M. C. Martínez-Tomas, V. Sallet, V. Muñoz-Sanjosé, J. Jiménez, "Non Radiative Recombination Centers in ZnO Nanorods", MRS Proceedings **1538**, Symposium C – Compound Semiconductors (2013).
5. D. N. Montenegro, A. Souissi, M.C. Martínez-Tomás, V. Muñoz-Sanjosé, V. Sallet, "Morphology transitions in ZnO nanorods grown by MOCVD", J. Cryst. Growth **359**, 122 (2012).
6. M. C. Martínez-Tomás, D.N. Montenegro, V. Sallet, V. Muñoz-Sanjosé, "High resolution X-ray diffraction methodology for the structural analysis of one-dimensional nanostructures", J. Appl. Phys. **112**, 014305 (2012).
7. S. Agouram, M.J. Bushiri, D.N. Montenegro, C. Reig, M.C. Martínez-Tomás, V. Muñoz-Sanjosé, "Synthesis and Characterization of ZnO Nano and Micro Structures Grown by Low Temperature Spray Pyrolysis and Vapour Transport", J. Nanosci. Nanotechnol. **12**, 6792 (2012).
8. D.N. Montenegro, S. Agouram, M.C. Martínez-Tomás, C. Llorens, V. Muñoz-Sanjosé, "Crystal Growth of ZnO micro and nanostructures by PVT on c-sapphire and amorphous quartz substrates", Phys. Procedia **8**, 121 (2010).

Apéndice B

Conceptos básicos de la cristalografía

De manera general una estructura cristalina puede ser definida como un conjunto de átomos o moléculas situados en el espacio siguiendo un patrón periódico tridimensional (3D) que además es invariante con el tiempo [1]. Sin embargo, para una mayor simplicidad en el análisis, una estructura cristalina puede ser representada como una red tridimensional infinita de puntos en la cual cada punto se encuentra rodeado por otros puntos, figura B.1. A este tipo de representación del cristal se le denomina red cristalina (*crystal lattice*). A continuación se presentará los fundamentos generales de este concepto.

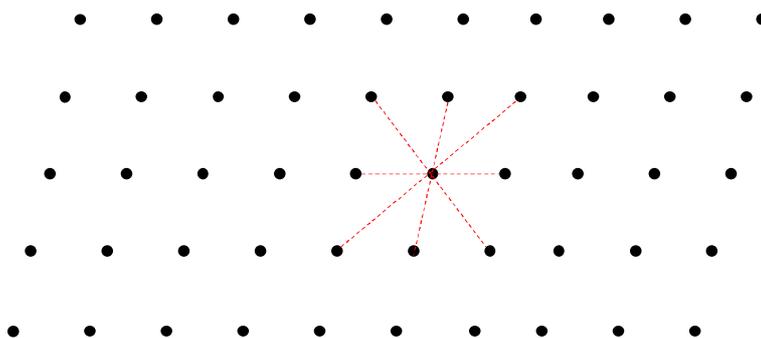


Figura B.1. Diagrama de una red cristalina bidimensional (2D).

B.1 Red cristalina

La red de una estructura cristalina puede ser construida mediante el uso de tres vectores base no coplanares, \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , y sus respectivos ángulos α , β y γ . De tal manera que cualquier punto de la red, denotado por los índices (n,p,q) , puede ser determinado por una translación desde el punto de origen mediante el vector de translación \mathbf{t} , definido como:

$$\mathbf{t} = n\mathbf{a} + p\mathbf{b} + q\mathbf{c}, \quad (\text{B.1})$$

siendo, n , p y q números enteros y donde el origen puede ser cualquier punto dentro de la red debido a la condición de puntos infinitos. Así, la red cristalina puede ser redefinida como: *la imagen geométrica de la acción del vector de translación \mathbf{t} sobre el punto de origen* [1]. En cristalografía se suele denotar una red cristalina mediante el uso de los 6 parámetros de red $\{a, b, c, \alpha, \beta, \gamma\}$.

El volumen definido por los tres vectores base, \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , es conocido como la *celda unidad* de la estructura cristalina, figura B.2 (a). Sin embargo, las celdas unidad que contienen solamente un punto de red, teniendo en cuenta los puntos de red compartidos por las celdas adyacentes, son llamadas *celdas primitivas*, figura B.2 (b).

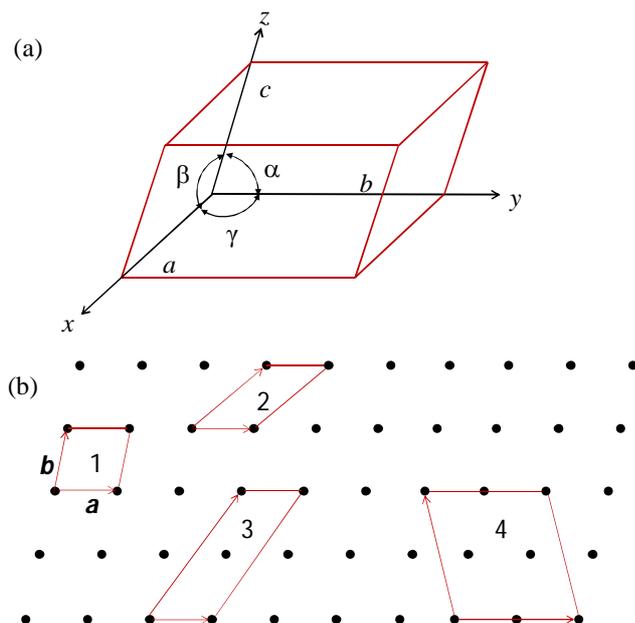


Figura B.2. Diagrama de (a) celda primitiva en 3D, (b) algunas celdas unidad dentro de una red 2D, donde 1 y 2 corresponden a celdas primitivas.

En el caso tridimensional, existen solamente 14 redes diferentes de acuerdo a las propiedades de simetría de los cristales, figura B.3. Estas redes suelen ser llamadas redes de Bravais en honor al físico francés Auguste Bravais (1811-1863) quien dedicó gran parte de sus investigaciones a la cristalografía.

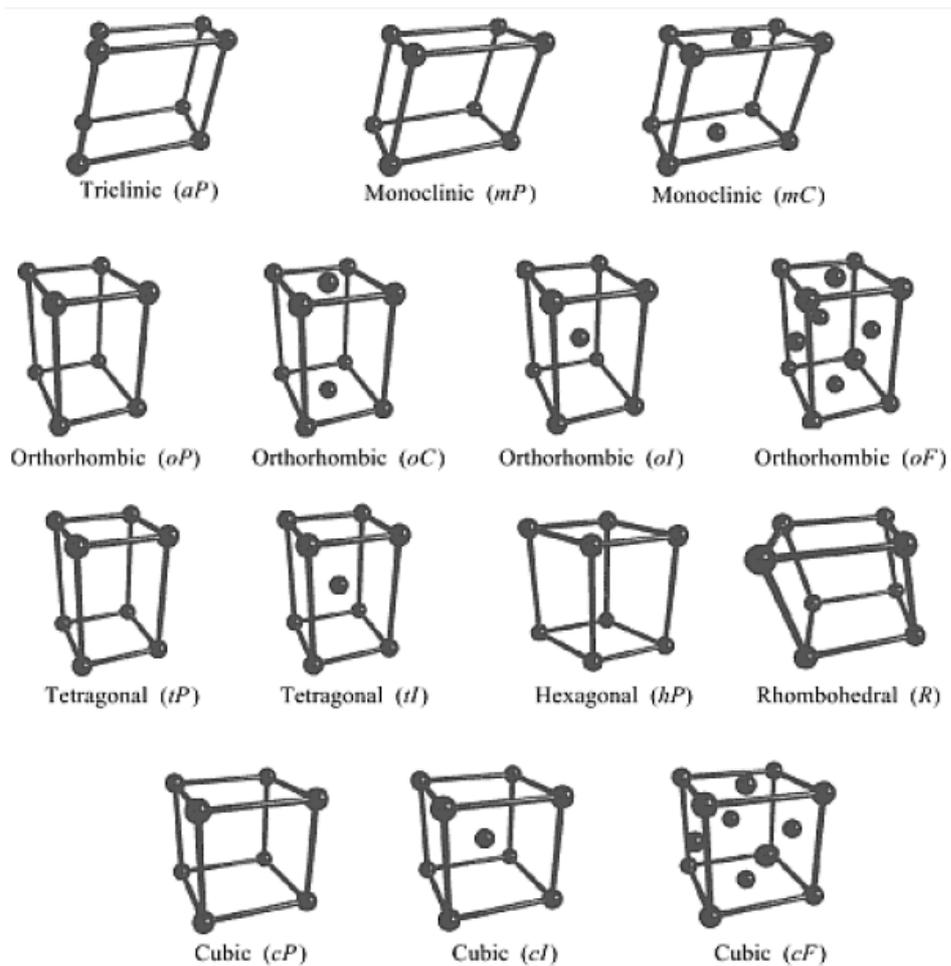


Figura B.3. Redes de Bravais. Imagen tomada de [1].

B.2. Direcciones y planos cristalinos

Dentro de la red cristalina (3D), las direcciones de translación son especificadas por tres índices, los cuales se denotan sin coma dentro de paréntesis cuadrados, $[uvw]$. La dirección de translación $[uvw]$ se define como la recta que pasa a través del punto origen $(0,0,0)$, hasta el punto de coordenadas (u,v,w) . Debido a que la red es infinita y su origen puede ser tomado en cualquier punto, la dirección $[uvw]$ representa cualquier recta paralela a la primera. De manera general, para definir una dirección dentro de la red cristalina, los valores de u , v y w serán siempre convertidos a los números enteros más pequeños posibles. Así, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 2]$, $[114]$ y $[228]$ representan la misma dirección. Por otra parte, los índices negativos son comúnmente denotados con una barra en la parte superior del índice, por ejemplo $[\overline{uv} w]$.

En relación a los planos dentro de la red cristalina, es conocido que estos pueden ser caracterizados mediante la obtención de su ecuación algebraica. Sin embargo, este tipo de procedimiento puede resultar tedioso para los sistemas de referencia usados en las redes cristalinas. Dentro de la cristalografía, *los índices de Miller* forman un sistema de notación relativamente sencillo por medio del cual es posible definir los planos cristalinos de las redes de Bravais sin el uso específico de los parámetros de la red cristalina. Los índices de Miller $(h k l)$, denominados así en honor al cristalógrafo W. H. Miller, corresponden a los valores inversos o recíprocos de los puntos en donde el plano intercepta los tres vectores base de la red, figura B.4.

A continuación se enumeran algunos pasos fundamentales que deben tenerse en cuenta en el momento de obtener los índices de Miller de un plano cristalino [1]:

- (i) Si el plano pasa a través del origen, entonces para obtener los índices éste se desplaza de manera paralela a él mismo de tal manera que el plano ya no contenga el origen

- (ii) Si un plano es paralelo a uno o más vectores base de la red, entonces el punto de intercepción correspondiente a estos vectores debe ser considerado en el ∞ (infinito)
- (iii) Si cuando se determinan los puntos de intercepción alguno de ellos es el ∞ , entonces su valor inverso correspondiente es cero
- (iv) Finalmente, los índices se deben reducir al mínimo número entero posible y denotarlos dentro de paréntesis, como $(h k l)$

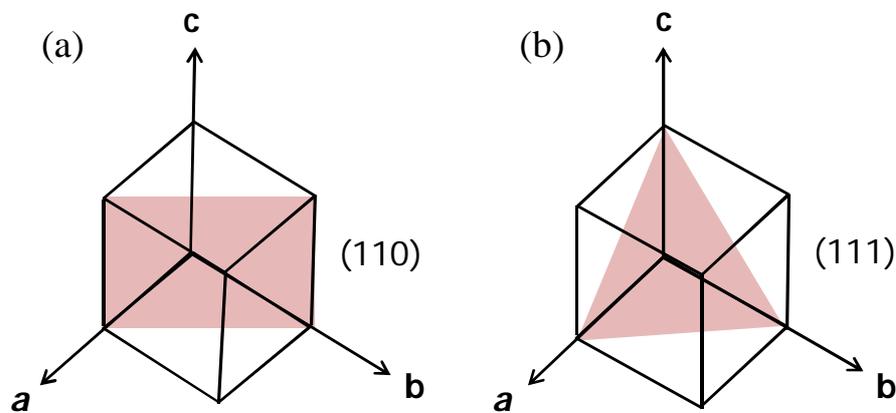


Figura B.4. Planos (110) y (111) de una red cubica indexados mediante los índices de Miller.

Aquellos planos que están relacionados entre sí por la simetría de la red cristalográfica conforman lo que se denomina una familia de planos, y se referencian mediante llaves: $\{h k l\}$.

En el caso particular del sistema hexagonal, la celda unidad es definida por dos vectores coplanares, de igual magnitud \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 y con un ángulo entre ellos de 120° , y un tercer vector \mathbf{c} perpendicular al plano formado por \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 (plano basal) figura B.5. Con el objetivo de reflejar la simetría del plano basal, dentro de este sistema se suele utilizar un vector adicional \mathbf{a}_3 , el cual es definido como:

$$\mathbf{a}_3 = -(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2). \quad (\text{B.2})$$

Apéndice B. Conceptos básicos de la cristalografía

De acuerdo a lo anterior, los índices de Miller de un plano dentro de sistema hexagonal, llamados índices de Miller-Bravais, son descritos por cuatro índices de la siguiente forma $(h\ k\ i\ l)$, donde el índice i es igual a $-(h+k)$.

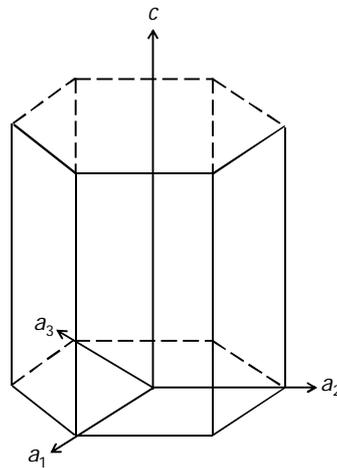


Figura B.5. Vectores base de una red hexagonal.

B.3 Espacio recíproco

El espacio recíproco es un concepto físico abstracto el cual permite interpretar los índices de Miller de un plano cristalino como las componentes de un vector perpendicular a dicho plano [1,2]. Este tipo de vector posee una magnitud igual a $1/d$, siendo d la distancia entre los planos paralelos asociados al vector. Si nosotros colocamos un punto en el lugar donde termina cada vector asociado a un plano cristalino, el resultado será la construcción de un conjunto de puntos ordenados periódicamente, lo cual se denomina *red recíproca*. Cada punto de la red recíproca representa por tanto un conjunto de planos equivalentes, paralelos entre sí. Por otra parte, las direcciones cristalinas permanecen iguales tanto en el espacio recíproco como en el espacio real o directo de la red cristalina, sin embargo las distancias son inversas [3].

La red recíproca posee tres vectores base \mathbf{a}_j^* , los cuales se encuentran relacionados con los vectores base \mathbf{a}_i del espacio real de la siguiente manera:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij}, \quad (\text{A.3})$$

siendo δ_{ij} la función de delta de Kronecker donde $\delta_{ij}=0$ si $i \neq j$ y $\delta_{ij}=1$ si $i=j$. La anterior ecuación puede ser vista de manera matricial de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \mathbf{a}_1^* & \mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2^* & \mathbf{a}_1 \mathbf{a}_3^* \\ \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_1^* & \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_2^* & \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3^* \\ \mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1^* & \mathbf{a}_3 \mathbf{a}_2^* & \mathbf{a}_3 \mathbf{a}_3^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

Los vectores base \mathbf{a}_j^* que satisfacen las anteriores ecuaciones, pueden ser expresados como:

$$\mathbf{a}_1^* = (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3), \quad (\text{A.5})$$

$$\mathbf{a}_2^* = (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3), \quad (\text{A.6})$$

$$\mathbf{a}_3^* = (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3), \quad (\text{A.7})$$

donde el denominador de las expresiones, correspondiente al producto mixto $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$, es el volumen de la celda unidad en el espacio real de la red cristalina.

B.4. Referencias

- [1] M. de Graef, M. E. McHenry, "Structure of Materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry", Cambridge university press, (2007).
- [2] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scardari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, "Fundamentals of Crystallography", Oxford university press, (1992).
- [3] M. A. Moram, M. E. Vickers, "X-ray diffraction of III-nitrides", Rep. Prog. Phys. **72**, 036502 (2009).

Apéndice B. Conceptos básicos de la cristalografía

Apéndice C

Summary

C.1 Introduction

The synthesis of nanostructures has attracted much attention in the last decades. This is because *nanotechnology* represents a new potential technology with a projection comparable to semiconductor, informatics or advances in cellular and molecular biology.

The exact meaning of nanotechnology has brought forward an extended debate into the scientific community. However it can be understood as *the technology which relates design, production and application of structures, devices and systems by controlling shape and size at nanometer scale* [1,2]. Nowadays, there are many evidences that several ancient civilizations used objects and processes at nanometer scale to produce textile, liquors, food and ornamental objects [2]. Nevertheless, these processes were developed intuitively without the due knowledge of matter nature. Therefore, most bibliographic citations agree to mention Richard P. Feynman as one of the pioneer scientists in the development of the nanotechnology concept, as it is known today. This took place at the annual meeting of the American Physical Society in 1959 when Feynman described the possibility to create molecular machines building with atomic precision and exposed the technology advances what it would suppose [3]. However, some authors debate the role of Feynman in this area and they give credence to others scientists [4].

The subsequent evolution of nanofabrication has followed the electronic miniaturization and the development of characterization technics at the micro

Apéndice C. Summary

and nanometer scale, such as atomic force microscopy (AFM), scanning and transmission electron microscopies (SEM and TEM). It is well-known that the electronic miniaturization has been governed during the last 40 years by the Moore's law. This law predicts that the number of transistors on integrated circuits doubles approximately every two years, to improve the cost, performance, and power of devices. Thus, today transistors are into nanometer range with sizes smaller than 50 nm [5]. Otherwise, it is worth noting that nanofabrication evolution have been influenced also by the potential application of nanotechnology in medicine. This is due to the nanodevices and nanoparticles that could improve considerably therapies and disease diagnosis.

Between the 60's and 90's, the researches carried out on the fabrication and characterization of nano and microstructures gave important technology contributions. For example the fabrication of two-dimensional structures, heterojunctions and quantum wells, allowed the development of optoelectronic devices such as semiconductor LEDs and lasers [6]. Additional researches made during these decades, showed the possibility to obtain low dimensional structures (0D and 1D) with different shapes compared to the conventional thin films. All these contributions resulted in the publishing of the first books and journals about nanotechnology, and the award of the first Feynman Prize in this area at early 90's. Despite the important advances obtained in these years, nanotechnology was only recognized as a science area since 2000 after important US government economical supports [7]. At present, there is a huge quantity of international journals, books, congresses and science projects focused on this area. Although a great progress have achieved to establish several nanotechnology fundamentals, more efforts are needed to reach an accurate nanofabrication and nanocharacterization which would allow the effective integration of nanostructures and nanomaterials into our macroscopic world.

Concerning nanomaterials, semiconductor nanostructures have paid much attention because they tend usually to enhance and/or extend the physical properties that thin film or bulk semiconductors exhibit [8]. Therefore, semiconductor nanostructures are considered as potential candidates for application in new operating devices with higher efficiency than the current devices. In addition, semiconductor nanostructures can

exhibit new properties depending of their shape and size, which can originate unprecedented technology applications. For instance, the so-called quantum dot is a zero-dimensional structure which can exhibit quantum confinement whether its diameter is smaller than the size of its exciton Bohr radius [9]. Several studies have shown that some devices based on semiconductors nanostructures, as nanowires and nanorods, can exhibit higher stability and efficiency than the conventional devices based on semiconductor thin films, e.g. the solar cells based on ZnO or Si nanowires [8]. The better performance of these devices is usually attributed to the higher crystal quality and the large surface/volume ratio of these 1D nanostructures, besides the reduction of the grains boundaries characteristic of thin films.

Several semiconductors have played a fundamental role on the development of our current technology. These can be divided into two principal groups: *narrow bandgap* (0.5-2 eV at room temperature) and *wide bandgap* (2-4 eV at room temperature) semiconductors. Into the first group, it is worth noting Si, Ge and some III-V semiconductors as GaAs and InP. These materials have contributed substantially on the fabrication of electronic and optoelectronic devices from the near infrared to green spectral ranges. Instead, the semiconductors belonging to the second group such as SiC, GaN, ZnO and ZnS have been paid special attention due to their potential application in the optoelectronic devices working into blue and UV spectral ranges.

ZnO is a II-VI semiconductor which has attracted a renewed research interest in the two last decades. It is due to the attractive physical properties of ZnO such as a direct wide bandgap of 3.37 eV, a large free exciton binding energy (60 meV), piezoelectricity, and a surface chemistry sensitive to the environment [10]. All these properties make ZnO a good candidate for applications in various devices like gas sensors, detectors, solar cells, nanogenerators and light-emitting diodes [11,12]. In addition, ZnO is a biocompatible and non-toxic material, which becomes an outstanding candidate for application in biomedical devices.

A wide variety of ZnO nanostructures as nanowires, nanorods, nanobelts, nanotripods, nanomultipods, etc., have been obtained by different growth methods. These growth methods involve in most cases the transport of

Apéndice C. Summary

precursors in the vapour phase or wet chemistry processes. Growth methods such as physical and chemical vapour deposition (PVD and CVD) [13,14], hydrothermal [15], electrodeposition [16] and spray-pyrolysis [17] have been used extensively due to their simple experimental set-ups. The simplicity of these methods allows to reduce the costs, which constitutes a relevant industrial advantage. However, in some cases, the control of the growth conditions is considerably limited, and the synthesis of ZnO nanostructures with good crystalline quality and reproducibility is more difficult to achieve. Otherwise, other growth methods as metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) [18] or pulsed laser deposition (PLD) [19] have shown to be highly adaptable to the synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures (nanowires and nanorods) with good structural properties, controllable aspect ratio (length/width), and high reproducibility. MBE method has been also used in the ZnO nanostructures synthesis [20] but with lowest frequency. This could be due to the ultra-vacuum conditions requested in this method, which increases significantly the cost of the growth process.

The aim of this thesis is to contribute to a better understanding of the correlation between method and parameters of the growth process and the morphological, structural, and optical properties of ZnO nanostructures. In order to carry it out, we have selected two different growth methods: a low-cost method such as *physical vapor deposition* (PVD) and a method with industrial character like *metal organic chemical vapour deposition* (MOCVD). In each experimental system, we have done different systematic studies on the influence of growth parameters. From these studies we have obtained relevant results. The summary of experimental details and principal results are shown in the following sections.

C.2 Experimental details

In this apart, we present the principal experimental details regarding the growth process of ZnO nano and microstructures by PVD and MOCVD methods. In addition we present the details of morphological, structural and optical characterization made on our samples.

C.2.1 Growth by PVD

Catalyst-free ZnO nano and microstructures were grown by a physical vapor deposition method. The experiments were carried out in a quartz tube placed into a two zones horizontal tube furnace. A mixture of ZnO with a 5N purity and graphite powder [100:1] was used as material source. The mixed powder was kept into an alumina boat and placed into a tubular furnace, figure C.1. One end of tube furnace was connected to a flow-meter system and the other end to an evacuation hose. Argon flow (100 l/min) was introduced as carrier gas during the growth process and maintained until the system was cooled to room temperature when the growth was finished. The hose was used to facilitate the evacuation of the residual material and to isolate the growth process of external contaminations.

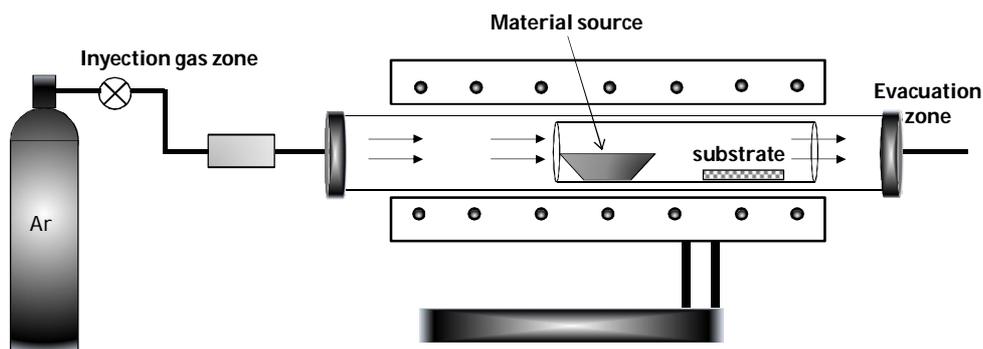


Figure C.1. PVD experimental sept-up

Polished c-sapphire and amorphous quartz were used as substrates (as received) and these were placed at different distances from the material source. Different temperature gradients and growth times (2 min to 3h) were used in the growth processes. In order to achieve a suitable evaporation process for all temperature gradients used, the temperature of the source was maintained between 950-1000 °C.

C.2.2 Growth by MOCVD

Vertically aligned ZnO nanorod arrays were grown with and without a ZnO buffer layer in an atmospheric MOCVD system which includes a vertical reactor and a tilted substrate holder, figure C.2. Bare and annealed

Apéndice C. Summary

substrates at 1100 °C during 3 h under an oxygen atmosphere were used in the growth experiences. The buffer layer was grown using hydrogen as carrier gas and DMZn-TEN and t-BuOH as zinc and oxygen precursors, respectively. ZnO nanorod arrays were synthesized using helium as carrier gas and N₂O as oxygen precursor. The ZnO buffer layer was grown at 450 °C during 30 min. The growth time for nanorods grown on a buffer layer on c-sapphire was varied from 5 to 40 min, while for nanorods grown on bare substrates it was varied from 5 s to 15 min. All the ZnO nanorods were synthesized at 800 °C.

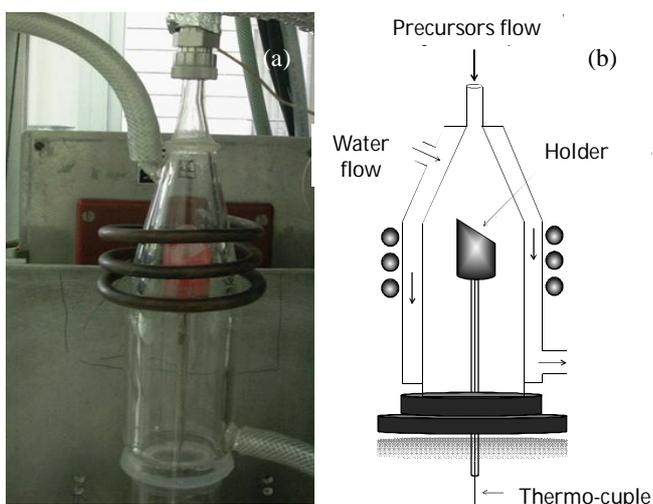


Figure C.2. (a) Image of Vertical MOCVD reactor; (b) diagram of vertical MOCVD reactor and tilted holder.

A wide variation of the *VI/II* ratio (80 to 300) was investigated by changing individually the precursors' flow-rates. For the first samples series, the N₂O flow-rate was changed from 300 to 900 sccm, keeping constant the DMZn-TEN flow-rate at 75 sccm. For the second sample series, the DMZn-TEN flow-rate was varied from 15 to 95 sccm, while the N₂O flow-rate was set at 300 sccm. An additional series of samples was grown by varying simultaneously both precursors' flow-rates keeping constant the *VI/II* ratio at 100.

C.2.3 Morphological, structural and optical characterization

The morphology of ZnO nanorods was assessed by using scanning electron microscopy (SEM) (Jeol 840 and Hitachi 4100). HRTEM measurements were made by using a field emission gun TECNAI G2 F20 microscope operated at 200 kV. The structural characteristics of samples were determined using a PANalytical X'Pert MRD four-circle diffractometer with a beam of the Cu-K α

radiation. The optics for the incident beam had a 4-bounce hybrid monochromator, which ensured Cu-K α 1 ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) output collimated beam to about 20 arc sec in the plane of scattering.

The Raman spectra were acquired at room temperature using the 532 nm line of a frequency doubled Nd-YAG laser. The scattered light was analyzed by means of a Raman spectrometer (Labram HR800 UV from Horiba-Jobin-Yvon) equipped with a LN₂-cooled charge-coupled device (CCD) detector. CL measurements were carried out at 80 K with a Gatan MonoCL2 system attached to a field emission scanning electron microscope (FESEM) (LEO 1530). The acceleration voltage of the e-beam was varied between 3 and 20 kV. The CL spectra were acquired using a Peltier cooled CCD as a detector.

C.3 Results and conclusions

In this apart, we present the principal results obtained from the investigation made on ZnO nanostructures grown by PVD (subsection 3.1) and MOCVD (subsection 3.2) methods.

C.3.1 Samples grown by PVD

ZnO nano and microstructures with different shapes as polyhedrons, needles, wires and tripods, were obtained in the 300-500 °C temperature range by using a well selected value of the carrier gas flow. The systematic studies carried out about the influence of growth time and temperature gradient, have allowed to correlate the morphology characteristics of ZnO structures with the level of the gas-phase supersaturation along the crystallization zone.

The results have shown that: (i) under low supersaturation conditions, the anisotropic growth is more favorable. The structures in form of needles and wires tend to develop from the basal o pyramidal facets of a nanopolyhedron synthetized during the early growth stages; (ii) under high supersaturation conditions, rough layers conformed by coalesced polyhedrons tend to be formed. This can be explained by the enhanced lateral growth of the polyhedrons under high supersaturation conditions, figure C.3. Moreover, we have investigated the influence of the nature of the substrate on the nanostructures growth processes. This study indicated that, under our

experimental conditions, the growth of nanostructures is free enough to not be significantly affected by the type of substrate.

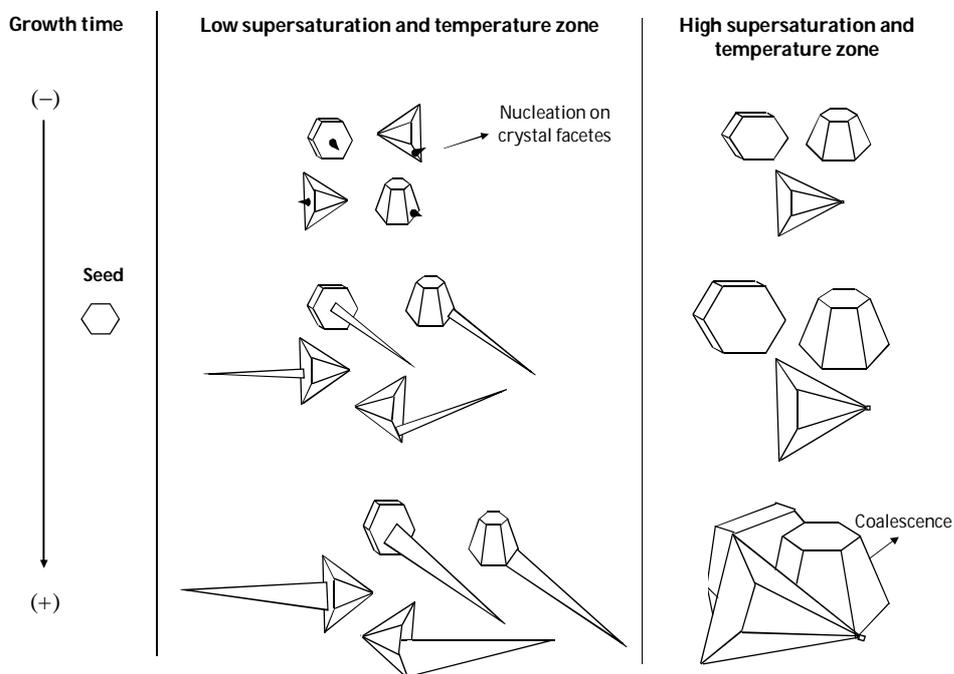
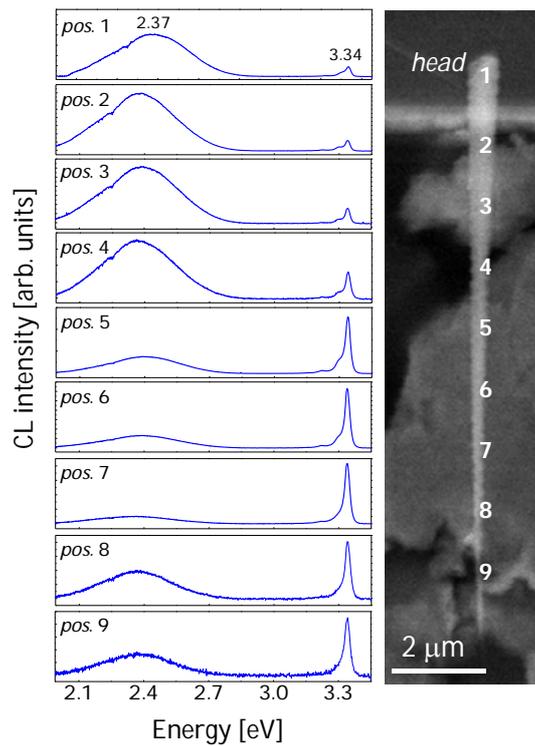


Figure C.3. Proposed growth mechanism of ZnO structures grown under different supersaturation level by PVD method.

Otherwise, optical measurements made on the samples and on the individual structures by means of Raman and cathodoluminescence spectroscopy showed that the morphology evolution of the structures regarding the growth time have a significant influence on the luminescent properties of these structures. The results showed that the luminescence of the structures synthesized during the early growth stages (polyhedrons) is principally governed by the deep level emission centered in the green spectral range. Meanwhile, the luminescence of the structures grown at the subsequent growth stages is dominated by the near band edge emission, figure C.4. These results evidenced that the richness of oxygen chemical species varies during the growth time, which can be related with the role of carbon in the evaporation process of ZnO. This can promote the incorporation of defects related with the lack of oxygen, such as oxygen vacancy which is commonly associated with green emission in ZnO.

Figure C.4. CL spectra at different spatial positions along a nanoneedle grown by PVD method.



C.3.2 Samples grown by MOCVD

In this work, by carrying out a systematic study, we have focused on the influence of the oxygen/zinc partial pressure ratio ($V_{I/II}$ ratio) and precursor flow-rate on the morphological and structural properties of ZnO nanorods. Zinc and oxygen flow-rates were individually controlled and varied in order to analyze a wide range of $V_{I/II}$ ratio (80 to 510), i.e. attempting to modulate oxygen-rich conditions by changing either oxygen or zinc partial pressure. Growth rate effects have been also investigated by simultaneously increasing the precursor flows at constant $V_{I/II}$ ratio. In addition, we have deepened on the influence of annealing sapphire substrates and ZnO buffer layer on ZnO nanorods growth.

The systematical studies regarding the $V_{I/II}$ ratio influence showed that under O-rich conditions, increasing $V_{I/II}$ ratio induces a morphological transition from nanorods towards nanotubes and, further, rough layers. This influence of $V_{I/II}$ ratio on the surface smoothing agrees with the commonly admitted fact that, when using MOCVD, high $V_{I/II}$ ratio conditions favor the growth of 2D layers, while low $V_{I/II}$ ratios lead to the growth of ZnO nanowires. The morphology transition observed in our samples can be

Apéndice C. Summary

understood by the reduction of the diffusion length of Zn adatoms on the growing surface as the oxygen richness increases, figure C.5.

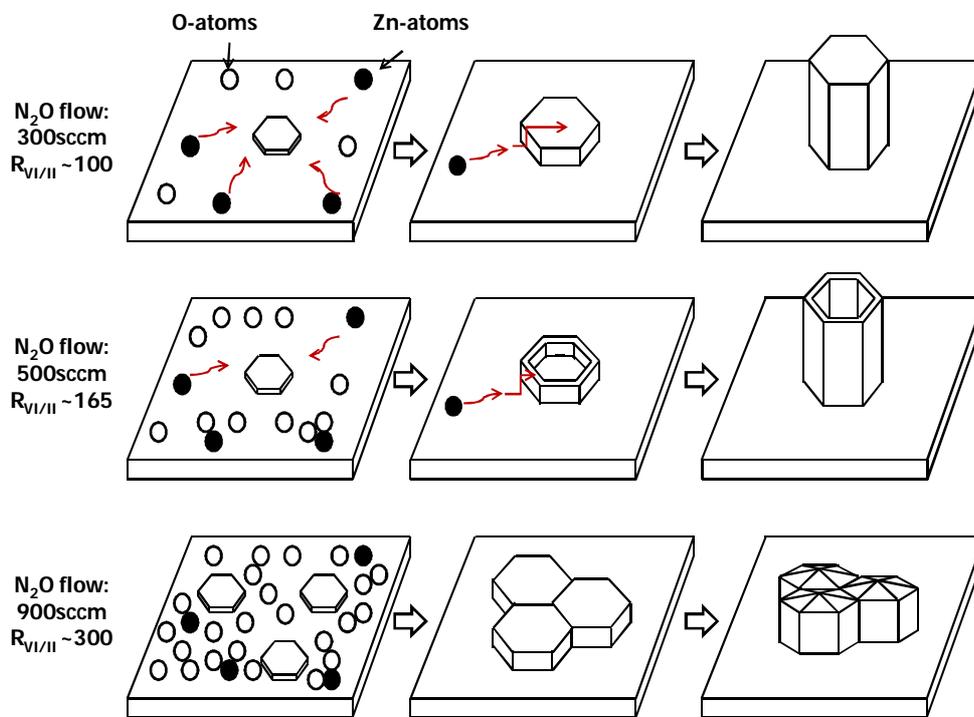


Figure C.5. Proposed growth mechanism of ZnO nanorods grown under various N_2O flow rates by MOCVD method.

By studying the effect of the zinc precursor flow, which controls the growth rate, it has been shown that the precursor's supersaturation has a significant influence on the vertical alignment of the nanorods, as well as on the aspect ratio. High supersaturation conditions enhance lateral growth in detriment of the c-axis growth and high aspect ratio. The formation of well-defined pyramids and/or nucleation islands at the base of vertical nanorods is also favored. Thus it can be inferred that the enhanced lateral growth could be at the origin of the enhanced vertical alignment, figure C.6.

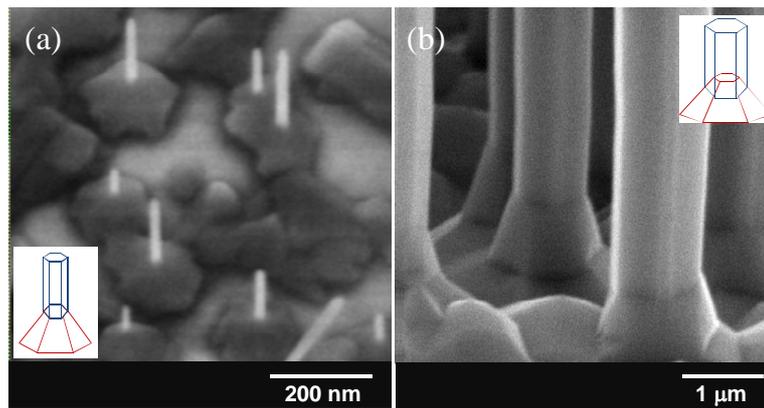


Figure C.6. SEM images of samples grown at (a) 5 seconds (tilted-image) and (b) 15 min, using 300 and 95 sccm as N_2O and DMZn-TEN flow-rates respectively.

Otherwise, structural measurements showed that a combined use of an annealed substrate and a ZnO buffer layer can improve substantially the crystal quality, vertical alignment and aspect ratio (length/width) of ZnO nanorods. The rocking curves measurements made on these nanorods arrays allowed a FWHM as low as 288 arc sec. The tilt and twist obtained from our nanorods arrays have also demonstrated that, by using annealed substrate and a ZnO buffer layer, the density of edge and screw defects can be significantly reduced. In addition, by applying the Williamson-Hall method in our samples, we have showed the possibility to separate the structural properties of the nanorods from those of the layer on which they grown.

Finally, the analysis of the micro-Raman and CL measurements has allowed to conclude that the nonradiative recombination centers (NRRCs), which substantially affect the light emission in the visible spectral range of our nanorods, can be ascribed to Zn_i -related defects. Indeed, it has been shown that high Zn supersaturation reduces the luminescence efficiency. The characterization of individual nanorods, grown on bare sapphire substrates, has allowed to focus on the spatial location of these defects that seems to be principally located at the nanorod tips. The Raman and CL measurements (figure C.7(a)) of individual nanorods permitted to detect inhomogeneities, showing that the excess Zn_i defects accumulate in a region extending few micrometers below the tip. Moreover, we have observed that the use of a ZnO buffer layer instead of a bare sapphire substrate during the synthesis process could substantially modify the growth mode of ZnO nanorods, figure C.7 (b). This is explained by the reduction of the formation of Zn_i -related defects and

Apéndice C. Summary

hence the concentration of NRRCs associated with these defects, and finally these results in a substantial improvement of the optical quality of ZnO nanorods.

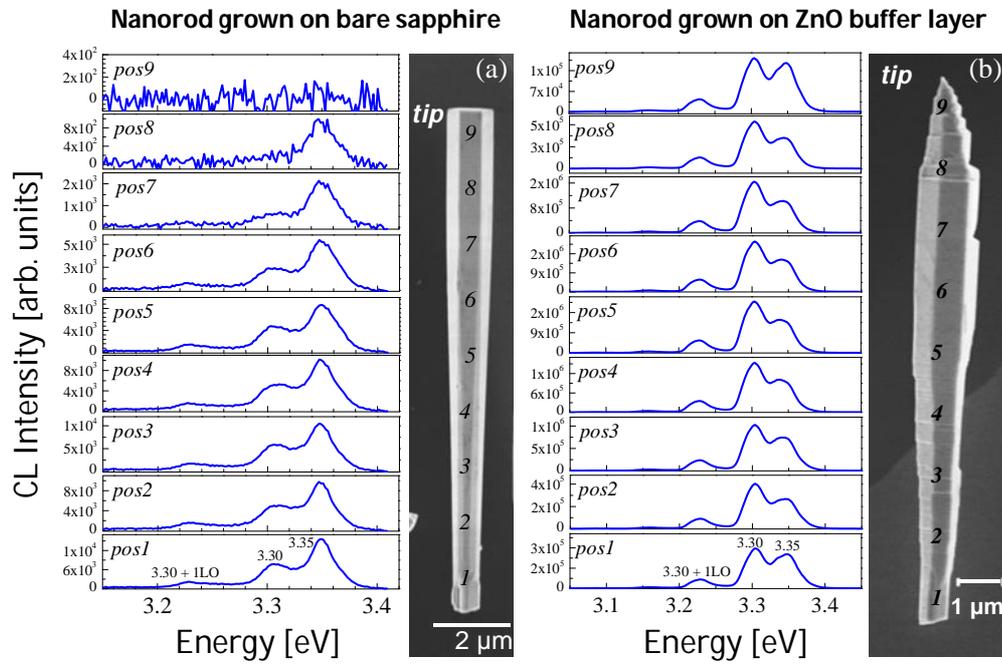


Figure C.7. CL spectra at different spatial positions along a nanorod grown (a) on bare sapphire high DMZn-TEN flow-rate (95 sccm); (b) ZnO buffer layer.

C.4 References

- [1] B. Bhushan, "Springer handbook of nanotechnology", Springer-Verlag, (2004).
- [2] G. Cao, Y. Wang, "Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications", 2^a edición, World Science (2011).
- [3] R. P. Feynman, "There's a plenty of the room at bottom", Eng. Sci. 23, 22 (1960).
- [4] C. Toumey, "Apostolic Succession", Eng. Sci. **68**, 16 (2005).
- [5] G. E. Moore, "Progress in Digital Integrated Electronics," Tech. Dig. IEDM 21, 11 (1975).
- [6] Zh. I. Alferov, "The history and future of semiconductor heterostructures", Semiconductors 32, 1 (1998).

- [7] C. L. Peterson, "Nanotechnology: From Feynman to the Grand Challenge of Molecular Manufacturing", *IEEE Technol. Soc. Mag.*, **9** (2004).
- [8] S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J. D. Holmes, A. Romano-Rodriguez, "Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors", *Prog. Mater. Sci.* **55**, 563 (2010).
- [9] M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore, A. E. Wetsel "Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure". *Phys. Rev. Lett.* **60**, 535 (1988).
- [10] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [11] Z.L. Wang, "ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology", *Mater. Sci. Eng. R* **64**, 33 (2009).
- [12] A. B. Djurišić, A. M. C. Ng, X. Y. Chen, "ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications", *Prog. Quantum Electron.* **34**, 191 (2010).
- [13] L. Wang, X. Zhanga, S. Zhao, G. Zhou, T. Y. Zhou, J. Qi, "Synthesis of well-aligned ZnO nanowires by simple physical vapor deposition on c-oriented ZnO thin films without catalysts or additives", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 024108 (2005).
- [14] H. Wan, H. Rude, "A study of the growth mechanism of CVD-grown ZnO nanowires", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **21**, 1014 (2010).
- [15] H. E. Unalan, P. Hiralal, N. Rupesinghe, S. Dalal, W. I. Milne, G. A. J. Amaratunga, "Rapid synthesis of aligned zinc oxide nanowires", *Nanotechnology* **19**, 255608 (2008).
- [16] O. Lupan, V.M. Guérin, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, T. Pauporté, "Well aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO coated glass and their integration in dye sensitized solar cells", *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **211**, 65 (2010).
- [17] W-C. Liu, W. Cai, "One-dimensional and quasi-one-dimensional ZnO nanostructures prepared by spray-pyrolysis-assisted thermal evaporation", *Appl. Surf. Sci.* **254**, 3162 (2008).

Apéndice C. Summary

- [18] J. Y. Park, D. J. Lee, S. S. Kim, "Size control of ZnO nanorod arrays grown by metalorganic chemical vapour deposition", *Nanotechnology* **16**, 2044 (2005).
- [19] M. Lorentz, A. Rahm, B. Cao, J. Zúñiga-Pérez, E. M. Kaidashev, N. Zhakarov, G. Wagner, T. Nobis, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, "Self-organized growth of ZnO-based nano- and microstructures", *Phys. Status Solidi B* **247**, 1265 (2010).
- [20] J. S. Wang, et al., "Catalyst-free highly vertically aligned ZnO nanoneedle arrays grown by plasma assisted molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. A* **97**, 553 (2009).