

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Programa de Posgrado en Ciencias  
en Física de Materiales**

---

**Síntesis de películas delgadas y nanohilos de ZnO para la  
fabricación de un fotodiodo**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Maestría en Física de Materiales

Presenta:

**Marco Antonio González Angulo**

Ensenada, Baja California, México,  
2015

Tesis defendida por:

**Marco Antonio González Angulo**

y aprobada por el siguiente Comité

---

**Dr. Manuel Herrera Zaldívar**

**Dr. Leonel Susano Cota Araiza**

**Dr. Roger Sean Cudney Bueno**



---

**Dr. Leonel Susano Cota Araiza**

Coordinador del Posgrado en Física de Materiales

---

**Dr. Jesús Favela Vara**

Director de Estudios de Posgrado

*Marco Antonio González Angulo © 2015*

*Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor*

Resumen de la tesis que presenta Marco Antonio González Angulo como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Física de Materiales

## **Síntesis de películas delgadas y nanohilos de ZnO para la fabricación de un fotodiodo**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Manuel Herrera Zaldívar

Director de Tesis

Los nanomateriales de óxido de zinc han ganado gran interés debido a sus propiedades ópticas y eléctricas tan interesantes. Comparados con otros semiconductores, el ZnO tiene mejor movilidad electrónica, una amplia brecha de energía *gap* ( $E_g=3.4$  eV) y una grande energía de enlace de excitón ( $\sim 60$  meV), lo que lo hace un candidato alternativo para dispositivos nano-optoelectrónicos, incluyendo fotodiodos y celdas solares. En el presente trabajo, un prototipo de fotodiodo de ZnO fue fabricado. El dispositivo consiste en dos películas delgadas de ZnO, una hecha de ZnO tipo *n* sin impurificar y otra hecha de ZnO tipo *p* dopada con Ag, separadas por un pequeño espacio de  $\sim 20$   $\mu\text{m}$  entre ellas, con nanohilos de ZnO crecidos para conectar ambas películas y así formar homouniones *p-n*. Las películas de ZnO fueron crecidas sobre sustratos de Si (100) mediante el método hidrotermal. Los nanohilos de ZnO fueron crecidos por la técnica de Depósito de Vapores Por métodos Físicos (PVD). Se aplicaron campos eléctricos constantes entre las dos películas de ZnO para promover la dirección de crecimiento. La morfología de las películas de ZnO tipo *n* mostraron estructuras en forma de bastones acomodadas verticalmente sobre el sustrato, con longitudes de  $\sim 8$   $\mu\text{m}$ . Se realizaron mediciones de curvas I-V usando contactos de  $\text{In}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$ , mostrando un comportamiento Óhmico. Las películas de ZnO tipo *p* se crecieron con grosores de  $\sim 300$  nm. Las mediciones por XRD revelaron un crecimiento en la dirección [001]. Los nanohilos de ZnO crecidos entre las películas de ZnO mostraron contacto directo entre ellas. Las curvas I-V del prototipo mostraron un comportamiento claramente rectificante al mantener al dispositivo en oscuridad. Por otra parte, al ser expuesto a luz UV, las curvas I-V mostraron que el comportamiento rectificante reducía su potencial de activación.

**Palabras clave: ZnO, nanohilos, síntesis hidrotermal, conductividad tipo *p*, películas delgadas.**

Abstract of the thesis presented by Marco Antonio González Angulo as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Materials Physics.

### **Synthesis of ZnO thin films and nanowires for the fabrication of a photodiode**

Abstract approved by:

---

Dr. Manuel Herrera Zaldívar

Thesis Director

Zinc Oxide nanomaterials have gained considerable interest due to its interesting electrical and optical properties. Compared with other semiconductors, ZnO has better electron mobility, wide direct band gap ( $E_g = 3.4$  eV) and large exciton-binding energy ( $\sim 60$  meV), making it an alternative candidate for nano-optoelectronic devices, including photodiodes and solar cells. In the present work, a prototype of a ZnO photodiode was made. The device consists of two ZnO thin films, one made of undoped *n*-type ZnO and other Ag doped *p*-type ZnO film separated by a small space-gap of around 20  $\mu\text{m}$  between them, with ZnO nanowires grown to connect both films, in order to make a *p-n* homojunction. The ZnO thin films were grown onto Si (100) substrates and were achieved using the hydrothermal method. ZnO nanowires were grown by Physical Vapor Deposition technique. Constant electric fields were applied between the two ZnO films to enhance the direction of the growth. Morphology of *n*-type thin films showed a rod-like structures aligned vertically, with a length of about 8  $\mu\text{m}$ . *I-V* curves of this samples were made using  $\text{In}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  contacts, showing an Ohmic behavior. *P*-type Ag-doped ZnO thin films were grown with a thickness of about 300 nm. XRD measurements revealed a growth along the [001] direction. ZnO nanowires grown between the two ZnO thin films showed direct contact between them. *I-V* curves of the final prototype showed a clearly rectifying behavior while the device was in the dark. On the other hand, while exposing it to UV light, *I-V* curves showed that the rectifying behavior occurred at a reduced forward voltage

**Keywords:** ZnO, nanowires, hydrothermal synthesis, *p*-type conductivity, thin films.

# Dedicatoria

*A mis padres*

## Agradecimientos

A mi maestro, el Dr. Manuel Herrera Zaldívar, por mantenerse siempre atento a mis necesidades escolares, apoyarme en todo lo necesario, por saber ser un excepcional director de tesis y por nuestras diversas charlas, dentro y fuera del área académica. Le agradezco maestro.

Al Dr. Leonel S. Cota Araiza, por sus valiosos consejos y sus agradables charlas para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Roger Cudney Bueno, por su disposición de ayudarme en culminar este proyecto.

A mis compañeros de laboratorio Luz, Gabriela y David, por su disposición siempre constante a darme una mano durante mi trabajo escolar.

A mis compañeros del posgrado, por su agradable compañía durante el curso escolar, y las gratas memorias compartidas.

A mis amigos Moisés, Enrique y Mónica, por ser un gran pilar que me ayudara a sobrellevar los problemas personales y académicos que se presentaron durante este periodo de estudios. Muchas gracias chicos.

A mis padres, Marco y Nidia, por siempre alentarme a continuar con mi superación académica y personal. Por todo su apoyo y su amor brindado. Los amo.

A mis hermanos, Eduardo, Brandon y Leslee, por estar siempre cerca cuando los necesito, por su amor y compañía, por ser el impulso que me permite superarme. Por ellos se hace lo que sea.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, por permitirme ser un estudiante en su programa de Física de Materiales y proveerme con los recursos necesarios para cumplir con esta meta.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría.

## Tabla de contenido

<b>Resumen en español .....</b>	<b>ii</b>
<b>Resumen en inglés.....</b>	<b>iii</b>
<b>Dedicatoria.....</b>	<b>iv</b>
<b>Agradecimientos .....</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Tablas .....</b>	<b>xi</b>
<b>Capítulo 1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1 Organización de esta tesis.....	2
1.2 Hipótesis .....	4
1.3 Objetivo general .....	4
1.4 Objetivos específicos .....	4
<b>Capítulo 2. Antecedentes.....</b>	<b>5</b>
2.1. Propiedades del ZnO .....	5
2.2 Síntesis de nanoestructuras de ZnO y teoría de crecimiento.....	6
2.3 Dopaje tipo p de ZnO .....	11
<b>Capítulo 3. Método experimental y técnicas de caracterización.....</b>	<b>13</b>
3.1 Síntesis de películas de ZnO tipo <i>n</i> por el Método Hidrotermal .....	13
3.1.1 Optimización de la síntesis de películas delgadas de ZnO tipo <i>n</i> .....	13
3.1.2 Preparación de sustratos de Si (100) para el crecimiento de una película de ZnO tipo- <i>n</i> .....	16
3.1.3 Crecimiento de semillas de ZnO sobre Si (100) .....	16
3.1.4 Síntesis hidrotermal de películas de ZnO tipo- <i>n</i> .....	16
3.2 Preparación de películas delgadas de ZnO tipo <i>p</i> por el Método Hidrotermal .....	17
3.2.1 Preparación de sustratos de Si (100) para el crecimiento de películas delgadas de ZnO tipo <i>p</i> .....	19
3.2.2 Síntesis hidrotermal de la película delgada de ZnO tipo <i>p</i> .....	20
3.3 Construcción de un horno para el crecimiento de nanohilos de ZnO por Depósito de Vapores producidos por Métodos Físicos (PVD) .....	20

3.4 Fabricación de porta-sustratos para el crecimiento de nanohilos de ZnO por PVD. ....	21
3.5 Crecimiento de nanohilos de ZnO mediante PVD.....	22
3.6 Técnicas de caracterización.....	23
3.6.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	23
3.6.2 Espectroscopia de rayos X por Energía Dispersiva (EDS) .....	25
3.6.3 Catodoluminiscencia (CL).....	26
<b>Capítulo 4. Propiedades cristalinas y luminiscentes de las películas de ZnO.</b> .....	29
4.1 Películas de ZnO tipo <i>n</i> .....	29
4.2 Películas delgadas de ZnO tipo <i>p</i> .....	34
<b>Capítulo 5. Mediciones eléctricas y fabricación del fotodiodo.</b> .....	42
5.1 Películas de ZnO tipo <i>n</i> .....	42
5.2 Películas delgadas de ZnO tipo <i>p</i> .....	43
5.3 Unión <i>p-n</i> por contacto físico de las películas de ZnO:Ag y ZnO .....	44
5.4 Formación de una unión <i>p-n</i> a base de nanohilos de ZnO. ....	46
<b>Capítulo 6. Conclusiones</b> .....	54
<b>Lista de referencias bibliográficas</b> .....	57

## Lista de Figuras

Figura		Página
1	Estructura cristalina tipo wurtzita del ZnO (Cui, 2012)	6
2	Imágenes de FE-SEM de nanoestructuras de ZnO crecidas con concentraciones de ácido cítrico de (a) sin ácido cítrico, (b) 1 mM, (c) 2 mM, (d) 3 mM, (e) 4 mM y (f) 5 mM (Urgessa et al., 2012)	8
3	(a) Imagen de TEM de los nanorodillos utilizados en la alineación con campos eléctricos alternos. (b) Nanobastones de ZnO alineados entre electrodos de Au espaciados a 800 nm, (c) curvas I-V de los ensambles de nanorodillos con distintas cantidades de estos, (d) curva I-V del ensamble con 50 nanorodillos en presencia y ausencia de luz UV de 366 nm.(Harnack et al., 2003)	9
4	Imágenes de SEM de los crecimientos realizados por Zhu y colaboradores. (a) Crecimiento utilizando un campo eléctrico dc, (b) acercamiento al cátodo. (d) crecimiento utilizando un campo eléctrico alterno, (d) acercamiento a la brecha entre electrodos.(Z. Liu et al., 2010)	10
5	Sistema de crecimiento por PVD	20
6	Arquitectura de los portasustratos para el crecimiento de nanohilos de ZnO por PVD	22
7	Portasustratos acoplado a un tubo de alúmina usado para la síntesis de nanohilos de ZnO. La pintura de plata mostrada aquí, se utiliza para mantener la conducción entre los alambres de cobre y las películas de ZnO.	22
8	Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.	24
9	Señales generadas por interacciones entre el haz de electrones y la muestra en SEM, así como las regiones desde las que las señales pueden ser detectadas.	25
10	Rutas de relajación del ion sin un electrón en su capa K. La diferencia en energía de una transición electrónica es expresada ya sea como la expulsión de un electrón con energía característica (proceso Auger) o por la emisión de un fotón de rayos X característicos.	26
11	Imágenes de SEM de diversas muestras de ZnO tipo n. (a) Nanorodillos de ZnO, (b) cúmulos amorfos, (c) Estrellas dispersas de ZnO, (d) aumento de imagen de estrellas de ZnO.	29

12	Imágenes de SEM de las películas de ZnO tipo n donde se observa el efecto de la ausencia (a y b) y presencia (c y d) de ácido cítrico durante la reacción. (a) y (b) muestran perfiles con nanorodillos con longitudes no uniformes y separados entre sí, mientras que (c) y (d) muestran la coalescencia de rodillos de ZnO uniformes.	30
13	Espectro de EDS de las películas de ZnO tipo n	31
14	Patrón de difracción para la película de ZnO tipo n.	32
15	Imágenes de SEM y catodoluminiscencia de las películas de ZnO tipo n, (a) muestra una imagen de SEM a 10,000x, en (b) se aprecia la emisión pancromática de CL de la región en (a). (c) muestra otra región de la superficie de la película de ZnO tipo n, con (d) se respectiva emisión pancromática de CL.	33
16	Espectros de catodoluminiscencia de las películas delgadas de ZnO tipo n, obtenidos a distintas densidades de corriente del haz de electrones.	34
17	Imágenes de SEM de la exploración de la síntesis de películas delgadas de ZnO tipo p, dopadas con Ag, obteniendo diversas morfologías, como (a) nanohilos hexagonales desorientados, (b) cúmulos esféricos, (c) micropartículas de plata hexagonales, (d) nanohilos verticales.	35
18	Imágenes de SEM adquiridas durante el crecimiento de una película delgada de ZnO:Ag: (a-b) a los 20 segundos y (c-d) 40 segundos de crecimiento. Las etiquetas b1, b2, d1 y d2 indican los sitios donde se realizaron análisis de EDS.	36
19	Espectros de EDS de los sitios b1, b2, d1 y d2 del crecimiento de películas delgadas de ZnO:Ag a los 20 segundos y 40 segundos de iniciada la reacción.	37
20	Imágenes de SEM de los crecimientos de películas delgadas de ZnO dopadas con Ag.	37
21	Interacción quelante del ácido cítrico con iones de Zn en solución. La geometría del arreglo permite el ensamble de ZnO a lo largo de la dirección [001].	39
22	Espectro de EDS de la película de ZnO tipo p. La detección de plata corrobora la incorporación del elemento en el material.	39
23	Patrón de difracción de rayos X de la película delgada de ZnO tipo p.	40
24	Espectros de catodoluminiscencia de la película de ZnO:Ag adquiridos a diferentes densidades de corriente del haz de electrones.	41
25	Diagrama de niveles de energía de las transiciones de la película de ZnO tipo p (Fabbri et al., 2014; Lin et al., 2001; Xu et al., 2003)	41
26	Arreglo utilizado para la toma de curvas de corriente-voltaje.	42

27	Curva I-V típica de la película de ZnO tipo n	42
28	Curva I-V de la película de ZnO tipo p, sin y con tratamiento térmico	43
29	Arreglo utilizado para la formación de una unión n-p entre películas de ZnO tipo n y ZnO tipo p.	45
30	Curvas IV de la unión n-p de ZnO por contacto físico en presencia de luz UV y en ausencia de luz UV	45
31	Imágenes de SEM de la Celda 0 de (a) la brecha entre la películas n y p, y los crecimientos sobre las películas de ZnO tipo p (b) y tipo n (c).	46
32	Imágenes de SEM de la Celda 1. La longitud de los nanohilos no alcanza a cubrir la distancia entre las películas de ZnO n y p.	47
33	Imágenes de SEM del centro de la Celda 2	47
34	Imágenes de SEM de la Celda 3. (a y b) centro de la brecha entre las películas. (c) esquina superior de la brecha. (d) esquina inferior de la brecha.	48
35	(a) superficie de la película de ZnO tipo p después del crecimiento. (b) superficie de la película de ZnO tipo n después del crecimiento.	49
36	Espectros de catodoluminiscencia de los nanohilos de ZnO crecidos por PVD, a distintas densidades de corriente del haz de electrones.	49
37	Imágenes de catodoluminiscencia de los nanohilos de ZnO crecidos por PVD. (a) Imagen de SEM de los nanohilos de ZnO, (b) Imagen pancromática de catodoluminiscencia, (c) imagen a 500 nm de catodoluminiscencia. (d) Imagen reducida de los nanohilos de ZnO con sus respectivas imágenes de catodoluminiscencia, (e) pancromática y (f) con filtro de 500 nm.	50
38	Curvas IV tomadas en ausencia y presencia de luz UV. Las figuras (a) y (b) muestran las curvas IV tomadas inmediatamente después de la fabricación del dispositivo y siete días después, respectivamente	52
39	Mediciones en función del tiempo, del voltaje en ausencia y presencia de luz UV (a y c respectivamente) y de corriente en ausencia y presencia de luz UV (b y d respectivamente).	53

## Lista de Tablas

Tabla		Página
1	Propiedades físicas más relevantes del ZnO tipo wurtzita	6
2	Valores de los parámetros de síntesis de las muestras obtenidas de películas de ZnO tipo n. En la Tabla se han separado con recuadros de diferente color las 3 diferentes variaciones usadas en la síntesis.	14
3	Valores de los parámetros usados para la síntesis de películas delgadas de ZnO tipo p. Las regiones de la tabla separadas con recuadros de diferente color separan las variaciones usadas en la síntesis.	17
4	Parámetros utilizados en los distintos crecimientos de nanohilos de ZnO.	23
5	Parámetros tomados y calculados de la resistividad de las películas de ZnO.	44

# Capítulo 1. Introducción

En la actualidad, la energía primaria a nivel mundial es fuertemente dependiente de los combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural y el carbón. Los problemas de abastecimiento energético en el mundo han motivado proponer fuentes alternativas de energía, tales como la energía eólica, la geotérmica y la energía solar.

La electricidad solar, también conocida como energía fotovoltaica, es la tecnología que permite generar una corriente eléctrica mediante un dispositivo fabricado a base de materiales semiconductores, cuando es iluminado con radiación electromagnética (fotones). El principio físico que genera tal fenómeno es el bien conocido efecto foto-eléctrico.

Los dispositivos semiconductores con capacidad de generar energía fotovoltaica son conocidos como fotodiodos, encontrándose entre ellos las celdas solares. Tales dispositivos están compuestos por una unión semiconductor tipo  $p-n$ . Esta unión resulta de dopar con impurezas aceptoras (tipo  $p$ ) y donadoras (tipo  $n$ ) a los semiconductores que forman tal unión  $p-n$ . Existen diversos tipos de uniones  $p-n$ , cada una formando un diodo característico, variando ya sean sus niveles de dopaje, los electrodos utilizados o sólo su aplicación, por ejemplo, los diodos LED, Schottky, Zener, Varactor, Rectificador, Shockley, etc. Idealmente, un diodo posee una nula resistencia al flujo de corriente eléctrica en una dirección a través de la unión  $p-n$  (polarización directa), e infinita resistencia en la dirección contraria (polarización inversa). En contraste, los diodos semiconductores reales permiten el flujo de corriente en la dirección directa sólo si un cierto voltaje es aplicado en la unión  $p-n$ .

La fabricación de fotodiodos a base de ZnO ha sido reportada desde el año 1954 por E. Mollwo (K. Liu, Sakurai, & Aono, 2010). Dado que este semiconductor es muy versátil y puede sintetizarse en múltiples formas nanoestructuradas, particularmente con geometría 1D (Chew, Brown, Maffei, & Li, 2012; Dai, Chen, Wang, Zhou, & Hu, 2003; Kong, Yu, Zhang, Fang, & Feng, 2001; Y. Zhang et al., 2003), ha promovido un considerable interés en la fabricación de nano- dispositivos electrónicos, tales como fotodetectores (Fabricius, Skettrup, & Bisgaard, 1986; Kind, Yan, Messer, Law, & Yang, 2002; Shen & Chen, 2010), sensores de gases (Abdulgafour, Hassan, Yam, & Chin, 2013), diodos LED (X. Fang et al., 2014; Jung, Kwon, Seo, Lee, & Cho, 2013; W. F. Liu et al., 2007), celdas solares (Hsueh et al., 2012; Keis et al., 2002), etc. Actualmente existe un gran interés en la fabricación de fotodiodos con homouniones

de ZnO, sin embargo, es necesario desarrollar técnicas adecuadas para la síntesis de ZnO tipo *p*. Existen algunas evidencias de fabricación de homouniones de ZnO para la formación de diodos LED y fotodetectores, pero estas son muy difíciles de conseguir, esto sucede por diversas causas, algunas de ellas pueden ser la auto-compensación de carga causada por defectos nativos en el material al doparse con impurezas aceptoras (Park, Zhang, & Wei, 2002; Yan & Wei, 2008; S. Zhang, Wei, & Zunger, 2001).

En el presente trabajo, se ha desarrollado un método para fabricar un dispositivo tipo fotodiodo a base de una unión *p-n* entre nanohilos de ZnO y una película delgada de ZnO. Los correcta topografía de las películas delgadas y los nanohilos de ZnO de este dispositivo fueron caracterizados por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), la composición elemental y el dopaje se determinó por Espectroscopia de Rayos X por energía Dispersiva (EDS), la dirección de crecimiento de las películas delgadas y su grado de cristalinidad se estudió por Difracción de Rayos X (XRD), y por Catodoluminiscencia (CL) para determinar los defectos cristalinos del ZnO. Se estudió el comportamiento rectificante de la unión *p-n*, así como su capacidad fotovoltaica haciendo mediciones de curvas de corriente contra voltaje, en condiciones de oscuridad y radiación UV ( $\lambda=365$  nm).

## 1.1 Organización de esta tesis.

En este trabajo se construyó un prototipo preliminar de fotodiodo a base de nanohilos de ZnO. El dispositivo consiste de dos películas delgadas de ZnO, una de ZnO tipo *n* sin dopar y otra de ZnO tipo *p* dopada con Ag, separadas por una brecha de  $\sim 20$   $\mu\text{m}$  entre ellas, con nanohilos de ZnO crecidos entre estas para unir ambas películas y formar una homounión *p-n*.

En el Capítulo 2 se presentan los antecedentes más relevantes para este trabajo, incluyendo las propiedades físicas generales del ZnO, los mecanismos de crecimiento, trabajos previos sobre la obtención de películas delgadas de ZnO tipo *n* y tipo *p*, así como una buena cristalinidad de estas.

En el Capítulo 3 se presenta la metodología experimental utilizada para la fabricación del dispositivo. Se comienza con una exploración de la síntesis hidrotérmica de las películas delgadas de ZnO tipo *n* y tipo *p* sobre sustratos de Si (100), haciendo énfasis en el uso de ácido cítrico y un precursor de Ag para la síntesis de las películas tipo *p*.

Se continúa con una descripción de la fabricación del sistema de reacción por PVD, seguida de los crecimientos por PVD de los nanohilos de ZnO entre ambas películas, variando los parámetros utilizados. Al final de este capítulo se presentan las técnicas utilizadas para la caracterización tanto de las películas delgadas como de los nanohilos crecidos.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados de la caracterización morfológica, de composición elemental, cristalina y óptica de las películas delgadas. Se observó mayor homogeneidad en la morfología de las películas de ZnO tipo *p* en comparación con las tipo *n*. La técnica de EDS permitió apreciar la abundancia elemental que componen a los materiales, observándose una relación 1:1 de Zn:O en las películas tipo *n*, así como en las tipo *p*. Esta última mostró también señales de Ag, corroborando la correcta incorporación de este elemento al material. La cristalinidad se estudió por XRD, mostrando alta calidad cristalina en las películas tipo *p*, y policristalinidad en las películas tipo *n*. Se discuten los efectos del uso de ácido cítrico en la síntesis de las películas tipo *p*. Los espectros de CL mostraron la presencia de defectos puntuales en ambas películas, con una alta densidad en las tipo *n*, así como un aumento en el pico del borde de banda de la película tipo *p*.

En el Capítulo 5 se presentan los resultados de la formación de una homounión de ZnO por contacto físico, utilizando ambas películas de ZnO, y midiendo sus propiedades eléctricas mediante curvas I-V, tanto a las películas por separado como a la homounión física. También se presentan los resultados de las caracterizaciones de los nanohilos de ZnO sintetizados por PVD, utilizando SEM, EDS y CL, mostrando crecimientos longitudinales entre las películas, una relación 1:1 de Zn:O, y la presencia de defectos puntuales en estos. Se presentan las curvas I-V tomadas a los dispositivos fabricados, mostrando un comportamiento rectificante propio de un fotodiodo. Finalmente, se presentan las propiedades fotovoltaicas del dispositivo, mediante la incidencia de luz UV, y registrando los valores de voltaje y corriente.

## 1.2 Hipótesis

1. Es posible obtener películas delgadas con conductividad tipo  $p$ , por el método de síntesis hidrotermal con precursores de Ag.
2. La aplicación de campos eléctricos permite el crecimiento direccionado de nanohilos de ZnO entre una película de ZnO tipo  $p$  y otra tipo  $n$ , generando múltiples uniones  $p-n$  que permiten fabricar un dispositivo tipo fotodiodo nanoestructurado.

## 1.3 Objetivo general

Fabricar uniones  $p-n$  entre nanohilos de ZnO y películas delgadas de ZnO tipo  $n$  y tipo  $p$  para fabricar un dispositivo tipo fotodiodo.

## 1.4 Objetivos específicos

1. Adaptar una cámara de crecimiento para sintetizar nanohilos de ZnO en presencia de campo eléctrico.
2. Sintetizar películas delgadas de ZnO tipo  $n$  y tipo  $p$  sobre sustratos de Si (100).
3. Estudiar la morfología de las películas delgadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), su composición elemental mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), la fase cristalina y grado de cristalinidad mediante Difracción de Rayos X (XRD), la presencia de defectos puntuales mediante Catodoluminiscencia (CL), y finalmente sus resistividades mediante curvas I-V.
4. Sintetizar nanohilos de ZnO entre las películas delgadas de ZnO tipo  $n$  y tipo  $p$  usando la técnica de depósito de vapores por métodos físicos (PVD) aplicando campos eléctricos DC, variando la intensidad del voltaje de polarización.
5. Caracterizar los nanohilos sintetizados por SEM, EDS, CL y curvas I-V.
6. Realizar mediciones de las propiedades fotoeléctricas en los dispositivos fabricados.

## Capítulo 2. Antecedentes

### 2.1. Propiedades del ZnO

El ZnO es un material que exhibe propiedades semiconductoras muy prometedoras para aplicaciones en dispositivos, como detectores de gases o radiación UV, diodos LED o celdas solares (Abdulgafour et al., 2013; Chew et al., 2012; Dai et al., 2003; Fabricius et al., 1986; X. Fang et al., 2014; Hsueh et al., 2012; Jung et al., 2013; Keis et al., 2002; Kind et al., 2002; Kong et al., 2001; W. F. Liu et al., 2007; Look, 2001; Özgür et al., 2005; Shen & Chen, 2010; Y. Zhang et al., 2003). Posee una banda prohibida ancha y directa de 3.3 eV a 300 K (Mang, Reimann, & Rübénacke, 1995; D. Reynolds et al., 1999; Srikant & Clarke, 1998), y una alta energía de enlace del excitón (60 meV). Presenta una estructura cristalina tipo wurtzita con una celda unitaria hexagonal (Figura 1) con parámetros de red  $a=3.25 \text{ \AA}$  y  $c=5.2 \text{ \AA}$ , con una relación  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ , pertenece al grupo espacial  $C_{6v}^4$  o  $P6_3mc$ . Ha sido uno de los materiales más estudiados, registrando su mayor auge en la década de los 80s, el cual decreció debido a la dificultad en sintetizarlo con alta calidad cristalina, y por la imposibilidad de incorporar impurezas tipo  $p$ . Sin embargo, durante las últimas dos décadas la investigación relacionada a este semiconductor ha incrementado rápidamente. Esto se debe, por una parte, al mejoramiento de las técnicas de crecimiento de monocristales de alta calidad que han permitido obtenerlo, tanto en forma epitaxial como en bulto. Actualmente, ha sido posible lograr una conductividad tipo  $p$  en el ZnO al impurificarlo con dopantes de diversos elementos, como nitrógeno, antimonio (Kao, Chen, Chiu, Huang, & Wu, 2014), plata, sodio, entre otros (Herring, Panchakarla, & El-Shall, 2014; Kao et al., 2014; W. Liu et al., 2010; Siva Kumar & Kanjilal, 2014).

Tabla 1. Propiedades físicas más relevantes del ZnO tipo wurtzita (Morkoç & Özgür, 2009).

Fórmula química	ZnO
Masa molar	81.68 g/mol
Densidad	5.606 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	2248 K
Banda prohibida	3.44 eV (directa)
Energía de enlace de excitón	60 meV
Masa efectiva	0.24 (electrón), 0.59 (hueco)
Movilidad	100-200 cm <sup>2</sup> /Vs (electrón) 5-50 cm <sup>2</sup> /Vs (hueco)
Grupo espacial	$C_{6v}^4$ o $P6_3mc$
Parámetros de red (300 K)	a=3.247 Å, c=5.206 Å
Geometría de coordinación	Tetraédrica

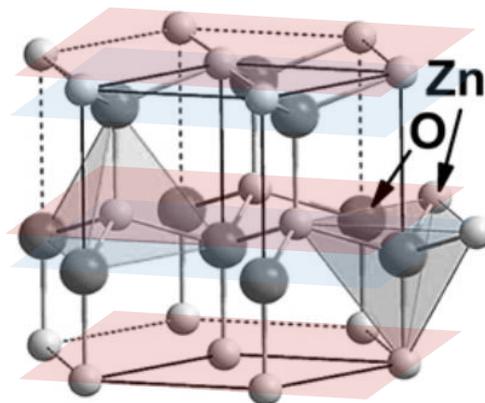


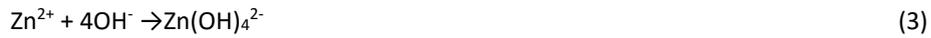
Figura 1. Estructura cristalina tipo wurtzita del ZnO (Cui, 2012)

## 2.2 Síntesis de nanoestructuras de ZnO y teoría de crecimiento

Las nanoestructuras 1D de ZnO han atraído gran interés por sus novedosas propiedades físicas y sus diversas aplicaciones en dispositivos electrónicos y fotónicos. Los nanohilos de ZnO pueden ser sintetizados por una gran variedad de técnicas, incluyendo procesos en fase de vapor a altas temperaturas y rutas en solución a bajas temperaturas. Los estudios iniciales de crecimiento de nanohilos de

ZnO se centraron en el uso del método de fase vapor, donde un catalizador de Au en un sustrato a altas temperaturas es expuesto a vapor de material precursor (M. H. Huang et al., 2001). Estos materiales precursores son evaporados a elevadas temperaturas, y después el vapor resultante se condensa bajo ciertas condiciones para formar los productos deseados. Las técnicas que involucran fases gaseosas usualmente producen nanohilos de ZnO de alta calidad, los crecimientos se llevan a cabo a altas temperaturas (arriba de 500 °C), y se utilizan sustratos que permitan el crecimiento de arreglos ordenados de ZnO, como el zafiro, GaN, Si, diamante, etc (Campos et al., 2007; García-Gutiérrez, Barboza-Flores, Berman-Mendoza, Rangel-Segura, & Contreras-López, 2012; Hyun-Kyu et al., 2006; Senthil Kumar et al., 2014).

Por otro lado, el proceso hidrotermal es un proceso importante a baja temperatura para el crecimiento de nanohilos de ZnO (Cui & Gibson, 2005). Las técnicas en solución y a baja temperatura para el crecimiento de nanohilos de ZnO son prometedoras por su simplicidad, costos bajos, producción a larga escala, y productos de alta calidad. El crecimiento hidrotermal a 70-90 °C a partir de acetato de zinc o nitrato de zinc, con o sin la adición de hexametilentetramina (HMTA) favorece el crecimiento a lo largo de la dirección [001] de los cristales hexagonales, formando arreglos densos de nanohilos alineados perpendicularmente al sustrato (Greene et al., 2005). Vergés y colaboradores fueron los primeros en reportar un crecimiento de nanobastones de ZnO sintetizados en solución química (Vergés, Mifsud, & Serna, 1990), utilizando  $\text{ZnNO}_3$  y  $\text{ZnCl}_2$  en presencia de HMTA. Existen diversos aditivos utilizados en los crecimientos hidrotermales de nanohilos de ZnO. Entre ellos se encuentra el ácido cítrico, que presenta propiedades de agente quelante, que actúa sobre los iones de zinc, generando redes en dos dimensiones sobre el sustrato, permitiendo crecer películas delgadas. Urgessa y colaboradores desarrollaron una técnica para el crecimiento de películas delgadas por este método, mezclando 30 mL de solución 64 mM de acetato de zinc ( $\text{ZnAc}_2$ ), 20 mL de solución 1-5 mM de ácido cítrico y 30 mL de solución en etanol 2.54 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Urgessa, Oluwafemi, & Botha, 2012).



Observaron que a medida que se aumentaba la cantidad de ácido cítrico adicionado a la reacción, la morfología del crecimiento pasaba de ser la característica de nanohilos a la de películas delgadas, alcanzando espesores de hasta 300 nm (Figura 2).

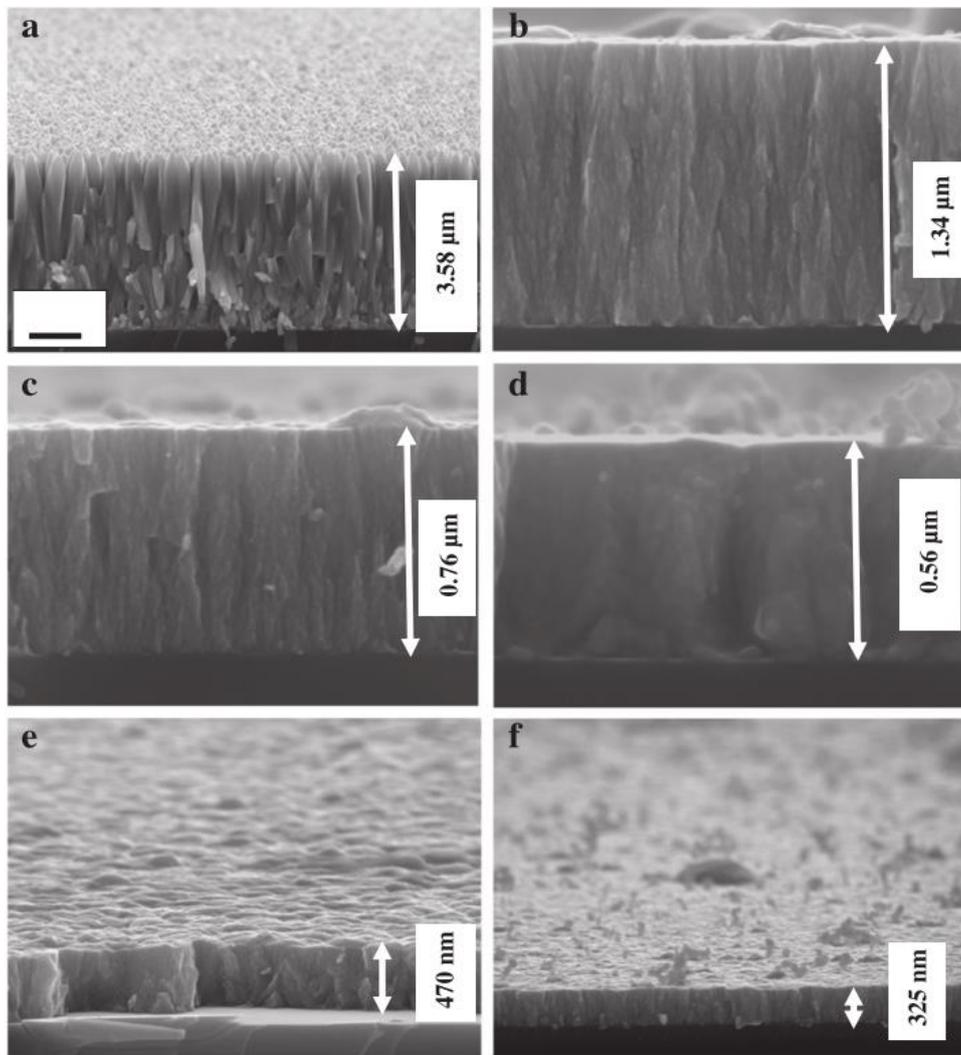
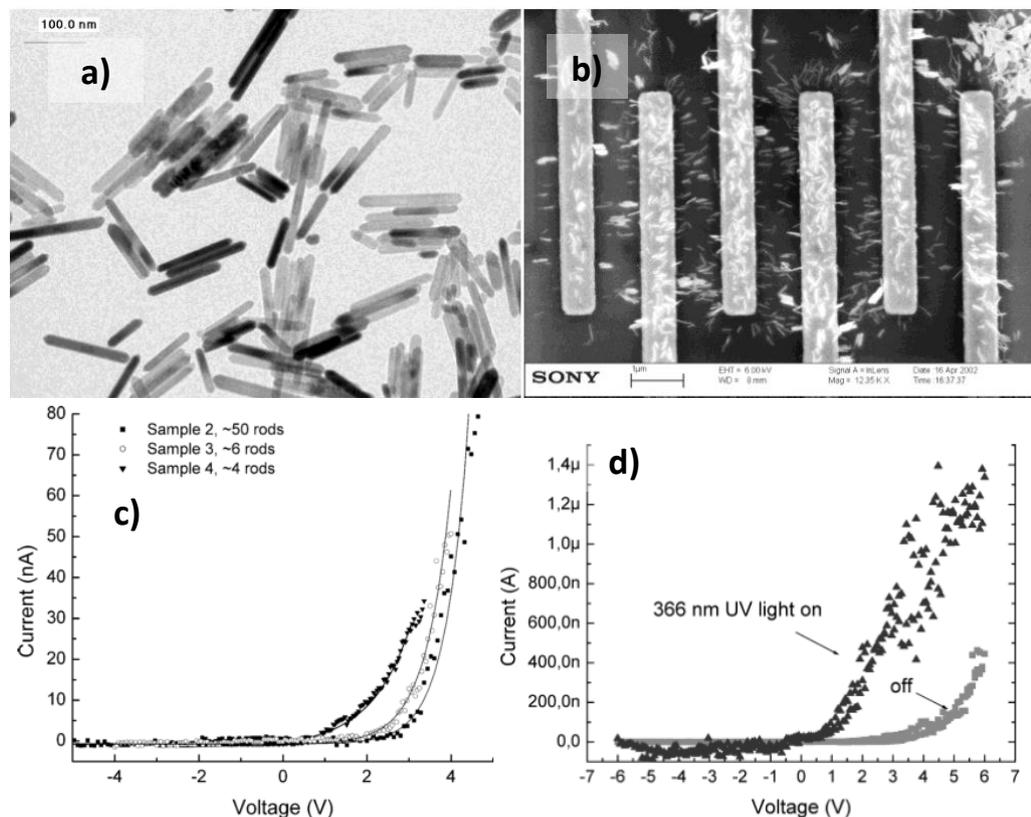


Figura 2. Imágenes de FE-SEM de nanoestructuras de ZnO crecidas con concentraciones de ácido cítrico de (a) sin ácido cítrico, (b) 1 mM, (c) 2 mM, (d) 3 mM, (e) 4 mM y (f) 5 mM (tomado de Urgessa et al., 2012).

El ZnO posee un carácter polar en su dirección  $[001]$  y  $[00\bar{1}]$ , la primera causada por las terminaciones con átomos de zinc, y la segunda causada por la terminaciones con átomos de oxígeno (Tampo et al., 2006). Esto se observa en la Figura 1, donde los cationes de zinc se encuentran sobre los planos rojos, y los aniones de oxígeno sobre los planos azules. Se observa que los cationes de zinc están más cerca de los aniones de oxígeno del plano inferior, generando una atracción eléctrica mayor con estos, en comparación con los oxígenos localizados en los planos superiores. De esta forma, se genera una polarización eléctrica neta en la dirección  $[001]$ . La característica polar del ZnO a lo largo de la dirección  $[001]$  permite alinear ZnO aplicando un campo eléctrico.



**Figura 3. (a) Imagen de TEM de los nanorodillos utilizados en la alineación con campos eléctricos alternos. (b) Nanobastones de ZnO alineados entre electrodos de Au espaciados a 800 nm, (c) curvas I-V de los ensambles de nanorodillos con distintas cantidades de estos, (d) curva I-V del ensamble con 50 nanorodillos en presencia y ausencia de luz UV de 366. nm. (tomado de Harnack et al., 2003)**

Hamack y colaboradores reportaron la posibilidad de orientar nanorodillos de ZnO en una solución, aplicando un campo eléctrico alterno, con frecuencias en el intervalo 1-10 kHz, entre un arreglo de electrodos de Au (Harnack, Pacholski, Weller, Yasuda, & Wessels, 2003) [Figura 3(a y b)]. Observaron que este arreglo mostraba un comportamiento rectificante entre ambos electrodos, variando el voltaje de activación, dependiendo del número de nanorodillos presentes en el ensamble [Figura 3(c)]. Este

efecto se atribuyó a la existencia de una unión Schotky entre el electrodo y los nanorodillos de ZnO. También se observó una disminución en el voltaje de activación de esta unión cuando se ilumina con luz UV de 366 nm. Esta fotorespuesta se atribuyó a la fotoadsorción y desorción de oxígeno sobre los nanorodillos de ZnO. En la oscuridad, el oxígeno es adsorbido en la superficie del ZnO, en forma de iones negativos al capturar electrones libres del semiconductor, produciendo una capa con baja conductividad en la superficie, mientras que cuando incide la luz UV, se generaban pares electrón-hueco, provocando que los huecos oxiden a los átomos de oxígeno adsorbidos, mientras que los electrones restantes contribuyen a la conductividad en el material.

La síntesis de nanohilos de ZnO asistida por campos eléctricos, también fue reportada por Zhu y colaboradores (Z. Liu, Zhu, & Zhang, 2010). En su trabajo, el ZnO fue crecido por el método hidrotérmal entre dos electrodos de Cr/Au, variando la concentración del precursor de zinc y el voltaje aplicado. La Figura 4 muestra los crecimientos obtenidos aplicando un potencial DC de 0.5 V [Figura 4(a y b)], y un potencial de 1.5 V<sub>pp</sub>, en voltaje AC, con frecuencias de 1-5 MHz [Figura 4(c y d)].

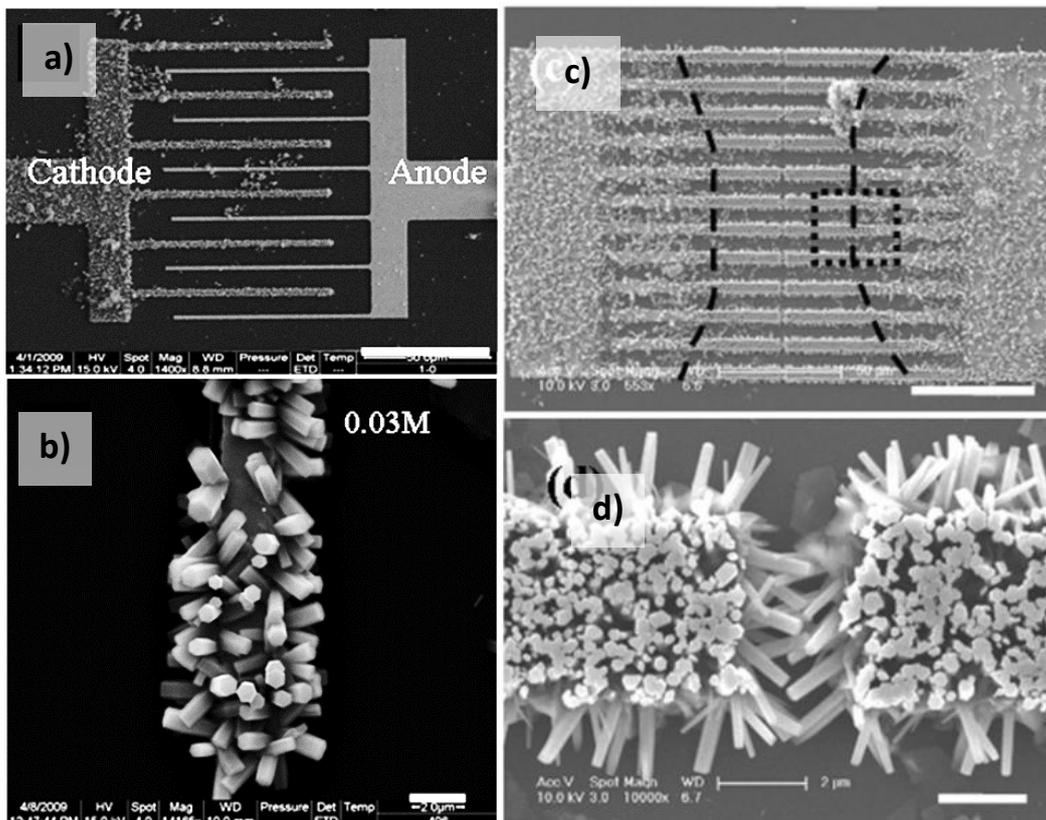


Figura 4. Imágenes de SEM de los crecimientos realizados por Zhu y colaboradores. (a) Crecimiento utilizando un campo eléctrico dc, (b) acercamiento al cátodo. (c) crecimiento utilizando un campo eléctrico alterno, (d) acercamiento a la brecha entre electrodos.(tomado de Z. Liu et al., 2010)

Existen tres modos de crecimiento de películas delgadas:

1. Volmer-Weber (VW): En este tipo de crecimiento, las interacciones entre átomos adsorbidos son mucho más fuertes que con los átomos de la superficie del sustrato, permitiendo la aglomeración de átomos adsorbidos, formando preferencialmente cúmulos o islas tridimensionales.
2. Frank-van der Merwe (FM): En este crecimiento, las interacciones de los átomos adsorbidos es mucho mayor con la superficie del sustrato que entre ellos, provocando la formación de capas atómicas uniformes sobre el sustrato. Este crecimiento es bidimensional, lo que indica que la película crece capa por capa.
3. Stranski-Krastanov (SK): Este crecimiento es un mecanismo intermedio entre los dos antes mencionados, pues, existen condiciones críticas en las que se pasa de un crecimiento bidimensional a uno tridimensional, esto es dependiente de las propiedades físicas y químicas del material, tales como los parámetros de red del sustrato y de la película delgada a crecer, así como de sus energías superficiales.

### 2.3 Dopaje tipo p de ZnO

Como se ha dicho, una de las razones por las que bajó el interés en la investigación del ZnO durante la década de los 80s fue la dificultad de lograr incorporar impurezas aceptoras en el ZnO. Recientemente, esto se ha logrado gracias al desarrollo de nuevas técnicas de síntesis de materiales. Es de notar que la mayoría de los estudios sobre el dopaje tipo  $p$  se centran en películas de ZnO. Una razón de esto es que es muy difícil caracterizar las propiedades eléctricas de nanoestructuras individuales. Se conocen diversos mecanismos que causan las dificultades para dopar al ZnO con átomos aceptores: baja solubilidad de los materiales dopantes, compensación por defectos nativos de baja energía, niveles profundos de impurezas, etc. Existen cálculos de primeros principios (S. Zhang et al., 2001) que muestran que las vacancias de oxígeno  $V_o$ , y el zinc intersticial  $Zn_i$  en el ZnO tienen las más bajas energías de formación, y que el  $Zn_i$  tiene un nivel donador poco profundo, y así, estos pueden ser las posibles fuentes de dopaje tipo  $n$  no intencional. Por otro lado, estos defectos intrínsecos de baja energía podrían ser los responsables de la compensación de impurezas tipo  $p$  en ZnO. Otros mecanismos de compensación de carga pueden ocurrir durante el dopaje, por ejemplo, las impurezas podrían tomar sitios equivocados en el cristal o podrían formar complejos con los defectos intrínsecos. Las impurezas

de metales del grupo I son aceptores, pero si estas se incorporan en un sitio intersticial actúan como donadores de electrones. Park y colaboradores analizaron teóricamente las propiedades de impurezas del grupo I y V en el ZnO (Park et al., 2002). Reportaron que, en términos de la energía de ionización de los aceptores, los elementos del grupo I eran mejores que los del grupo V. Sin embargo, para el dopaje con elementos del grupo I, la eficiencia era limitada por la formación de defectos intersticiales. Recientemente, varios reportes han confirmado la conductividad tipo *p* en ZnO dopado con diversas impurezas, como Na, Li, Sb, N, Ag, etc (H. Huang, Zhao, Hong, Xu, & Huang, 2014; Kao et al., 2014; Lander, 1960; W. Liu et al., 2010; Siva Kumar & Kanjilal, 2014). Sin embargo, aún sigue siendo un reto obtener de forma reproducible ZnO tipo *p* con baja resistividad (Fan, Sreekanth, Xie, Chang, & Rao, 2013).

La elección óptima de impurezas aceptoras, recibe actualmente particular interés, encontrando que las impurezas más comunes son algunos elementos del grupo I y V, destacando el Li, Na y K, Cu y Ag. Particularmente, un estudio reciente ha demostrado que el dopaje electroquímico de nanohilos de ZnO con Ag exhibe conductividad tipo *p* (Thomas & Cui, 2010). Así mismo, también se ha reportado la síntesis de nanohilos de ZnO crecidos por el método hidrotérmal dopados con Ag y K, utilizando  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  como fuente de iones de Ag y K respectivamente (Thangavel & Chang, 2012).

## Capítulo 3. Método experimental y técnicas de caracterización

En este capítulo se describe la preparación de películas delgadas de ZnO, tipo *n* y tipo *p* sobre sustratos de Si (100), usando el método hidrotermal. Se realizó un estudio de las propiedades físicas y eléctricas de las películas obtenidas al variar diversos parámetros durante la síntesis. Se describe, además, la síntesis de nanohilos de ZnO por la técnica de Depósito Físico de Vapor (PVD, por sus siglas en inglés) aplicando un campo eléctrico. Los nanohilos se sintetizaron entre las películas de ZnO tipo *n* y ZnO tipo *p*, para fabricar un dispositivo tipo foto-diodo. Las propiedades de conducción eléctrica de este dispositivo se determinaron mediante curvas de corriente-voltaje, en oscuridad y bajo iluminación de luz ultravioleta.

Finalmente, en este capítulo se explican brevemente los fundamentos físicos de las técnicas utilizadas para la caracterización eléctrica, morfología, de composición elemental y estructura cristalina de los materiales sintetizados.

### 3.1 Síntesis de películas de ZnO tipo *n* por el Método Hidrotermal

#### 3.1.1 Optimización de la síntesis de películas delgadas de ZnO tipo *n*

La optimización de la síntesis de películas de ZnO tipo *n* requirió la modificación de diversos parámetros, con base en diversos artículos reportando crecimientos relevantes. En la Tabla 1 se resumen los parámetros utilizados en las diferentes síntesis de ZnO tipo *n*, reportadas en este trabajo de tesis. Cabe señalar que después de cada síntesis las muestras obtenidas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y EDS para determinar tanto su morfología como su composición elemental. El crecimiento con las mejores características físicas resultó ser el #20. Todas las síntesis se realizaron sobre sustratos de Si (100) siguiendo el procedimiento que se describe a continuación.

Tabla 2. Valores de los parámetros de síntesis de las muestras obtenidas de películas de ZnO tipo n. En la Tabla se han separado con recuadros de diferente color las 3 diferentes variaciones usadas en la síntesis.

#Rx	ZnAc <sub>2</sub>	EDA	NaOH	Ac. Cítrico	NH <sub>4</sub> OH (28%)	Volumen (mL)	T (°C)	Tiempo (h)
1	10.25 g	12 mL	1 g/ 1.2 g	-	-	100	70/ 98	24/ 1
2	10.25 g	12 mL	1 g/ 1.4 g	-	-	100	70/ 98	24/ 1
3	10.25 g	12 mL	2.6 g	-	-	100	90	2.5
4	10.25 g	12 mL	1 g/ 2 g	-/ 0.9 g	-	100	78/ 95	24/ 5
5	1.42 g	-	-	0.096 g	33.4 mL/ 6 mL	100	70/ 90	1.5/ 2.5
6	2.5 g	-	-	0.032 g	39 mL	100	95	1.5
7	10 g	-	2.5 g/ 2 g	0.025 g	-	50	90	2
8	10 g	-	5 g	0.096 g	-	50	90	2
9	10.25 g	12 mL	2 g	0.1 g	-	100	95	2
10	10.25 g	12 mL	2.5 g	-	-	150	90	2
11	10.25 g	12 mL	5 g	-	-	100	94	4
12	30 mL, 64 mM	-	-	20 mL 5mM	30 mL 2.54M en EtOH	80	75	2.5
13	30 mL, 64 mM	-	-	-	30 mL 2.54M en EtOH	80	75	1.5
14	30 mL, 64 mM	-	-	20 mL 5mM	30 mL 2.54M en EtOH	80	75	1.5
15	10.25 g	-	18 mL 6M	10 mL 5mM	-	80	90	2

16	10.25 g	-	12 mL 6M	10 mL 5mM	-	70	80	4
17	10.25 g	8 mL	7 mL 6M	-	-	80	80	2
18	10.25 g	12 mL	7.9 mL 6M	-	-	110	80	1
19	10.25 g	12 mL	4.16 mL 6M/ 6.5 mL 6M	-	-	100	90	2/ 0.5
20	10.25 g	12 mL	4.16 mL 6M/ 6.2 mL 6M	0.467 g	-	100	90	2/ 2
21	0.025 M	0.05 M	3 mL 6M	-	-	100	90	5
22	0.025 M	0.075 M	3 mL 6M	0.0013M	-	100	90	3.5
23	30 mL, 64 mM	-	-	-	30 mL 2.54M en EtOH	60	75	2
24	30 mL, 64 mM	-	-	20 mL 5mM	30 mL 2.54M en EtOH	80	75	2
27	30 mL, 64 mM	-	-	20 mL 5mM	30 mL 2.54M en EtOH	80	75	2

-  1. Crecimientos utilizando sustratos de Si (100) con islas de ZnO crecidas por goteo de ZnAc<sub>2</sub> en EtOH 5 mM y horneado a 450 °C
-  2. Crecimientos utilizando sustratos de Si (100) con islas de ZnO crecidas por *spin coating* con 10 gotas de solución de ZnAc<sub>2</sub> 20 mM en EtOH a 3000 rpm/ 30s c/u y posterior horneado a 350 °C
-  3. Crecimientos utilizando sustratos de Si (100) con islas de ZnO crecidas por goteo de ZnAc<sub>2</sub> en EtOH 20 mM y horneado a 450 °C

### 3.1.2 Preparación de sustratos de Si (100) para el crecimiento de una película de ZnO tipo-*n*

La síntesis de las películas de ZnO se realizó sobre un sustrato monocristalino de Si (100) bajo los parámetros indicados en la Tabla I, correspondiente a la síntesis #20. La limpieza del sustrato siguió los siguientes pasos:

1. Inmersión en agua desionizada ( $H_2O_{di}$ ) y ultrasonidos durante 5 minutos.
2. Inmersión en acetona y ultrasonido durante 5 minutos.
3. Inmersión en metanol y ultrasonido durante 5 minutos.
4. Ataque químico con una solución concentrada de HF durante 20 segundos.

### 3.1.3 Crecimiento de semillas de ZnO sobre Si (100)

Después de retirar el sustrato de la solución de HF se le agregó una gota de una solución de acetato de zinc ( $ZnAc_2$ ) 20 mM/EtOH, manteniéndola sobre su superficie durante 10 segundos, para posteriormente ser enjuagada con 10 gotas de EtOH. Posteriormente el sustrato fue secado con aire caliente. Este procedimiento se repitió cinco veces en cada sustrato, asegurando con ello la adhesión de un número considerable de islas de  $ZnAc_2$  en su superficie. Posteriormente, los sustratos se calentaron en un horno tubular a una temperatura de 450 °C en una atmósfera de  $O_2$  durante 30 minutos, para formar ZnO en dichas islas. Una vez enfriados los sustratos a temperatura ambiente se repitió el proceso de aplicar gotas de la solución de  $ZnAc_2$  20 mM/EtOH, con su posterior tratamiento, térmico 5 veces. Este procedimiento generó el crecimiento de numerosas islas de ZnO, que hicieron el papel de semillas durante la síntesis de las películas de ZnO por el método hidrotermal.

### 3.1.4 Síntesis hidrotermal de películas de ZnO tipo-*n*

En un matraz bola de tres bocas se mezclaron 10.25 gr de  $ZnAc_2$  dihidratado, 90 ml de  $H_2O_{di}$ , 12 ml de etilendiamina (EDA) y 4 ml de una solución de NaOH 6M. La mezcla se mantuvo en agitación a 75 °C durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, se adicionó ácido cítrico a la reacción (0.467 gr) y 6 ml más de la solución de NaOH 6M. Se sumergió el sustrato de Si (100) con semillas de ZnO. La reacción cambió su apariencia pasando de ser transparente a turbia, señal de la nucleación de ZnO en la solución. El sustrato se mantuvo inmerso durante 2 horas, sujetándolo con una pinza y manteniendo su cara pulida (100) hacia abajo. Una vez removido el sustrato se

enjuagó con abundante H<sub>2</sub>O<sub>di</sub>. Las películas obtenidas se sometieron a un tratamiento térmico a 500°C en aire, durante 30 minutos.

### 3.2 Preparación de películas delgadas de ZnO tipo *p* por el Método Hidrotermal

La optimización de la síntesis de películas delgadas de ZnO tipo *p* también requirió modificar los parámetros de síntesis hidrotermal. En la Tabla 3 se muestran los valores de estos parámetros para las diferentes muestras obtenidas.

**Tabla 3. Valores de los parámetros usados para la síntesis de películas delgadas de ZnO tipo *p*. Las regiones de la tabla separadas con recuadros de diferente color separan las variaciones usadas en la síntesis.**

#Rx	ZnAc <sub>2</sub>	Ac. cítrico	AgNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> OH 28%	EDA	NaOH	V (mL)	T (°C)	Tiempo (h)
1	25 mM	1.3 mM	0.75 mM	-	75 mM	5 mL, 6M	100	90	5
2	25 mM	1.3 mM	0.75 mM	-	75 mM	5 mL, 6M	100	90	1
3	25 mM	1.8 mM	0.75 mM	-	15 mM	-	100	90	4
4	25 mM	25 mM	0.75 mM	-	22.5mM	5 mL, 6M	100	90	1
5	25 mM	18 mM	0.75 mM	-	3 mM	-	100	90	6
6	30 mL, 64 mM	-	1 mL, 57.6 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	61	75	2
7	30 mL, 64 mM	20 ml, 5 mM	1 mL, 57.6 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	81	75	2
8	30 mL, 64 mM	20 ml, 6 mM	1 mL, 96 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	81	75	2.5
9	30 mL, 64 mM	20 ml, 6 mM	2 mL, 96 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	81	75	2.5

10	30 mL, 64 mM	20 ml, 6 mM	3 mL, 96 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	81	75	2.5
11	30 mL, 64 mM	20 ml, 6 mM	1 mL, 96 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	81	75	2.5
12	30 mL, 64 mM	20 ml, 6 mM	2 mL, 96 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	81	75	2.5
13	30 mL, 64 mM	20 ml, 6 mM	3 mL, 96 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	81	75	2.5
14	30 mL, 64 mM	20 ml, 6 mM	1 mL, 96 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	81	75	3
15	30 mL, 64 mM	20 ml, 6 mM	2 mL, 96 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	81	75	3
16	30 mL, 64 mM	20 ml, 6 mM	3 mL, 96 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	81	75	3
17	30 mL, 64 mM	20 ml, 6 mM	4 mL, 96 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	81	75	3
18	30 mL, 64 mM	20 ml, 6 mM	0.6 mL, 96 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	81	75	2
19	30 mL, 64 mM	20 ml, 6 mM	1 mL, 96 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	81	75	2
20	30 mL, 64 mM	20 ml, 6 mM	0.6 mL, 96 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	81	75	2
21	30 mL,	20 ml, 6 mM	1 mL, 96 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	81	75	2

	64 mM								
22	30 mL, 64 mM	20 mL, 5 mM	1 mL, 96 mM	30 mL 2.54M en EtOH	-	-	81	75	1.5

-  1. Crecimientos utilizando sustratos de Si (100) con islas de ZnO crecidas por goteo de ZnAc<sub>2</sub> en EtOH 5 mM y horneado a 450 °C
-  2. Crecimientos utilizando sustratos de Si (100) con islas de ZnO crecidas por *spin coating* con 10 gotas de suspensión en H<sub>2</sub>O<sub>di</sub> de nanopartículas de ZnO, a 3000 rpm/ 30s c/u y posterior horneado a 700 °C
-  3. Crecimientos utilizando sustratos de Si (100) con islas de ZnO crecidas por *spin coating* con 10 gotas de suspensión en EtOH<sub>i</sub> de nanopartículas de ZnO, a 3000 rpm/ 30s c/u y posterior horneado a 700 °C
-  4. Crecimientos utilizando sustratos de Si (100) con islas de ZnO crecidas por *spin coating* con 10 gotas de solución de ZnAc<sub>2</sub> 20 mM en EtOH a 3000 rpm/ 30s c/u y posterior horneado a 350 °C
-  5. Crecimientos utilizando sustratos de Si (100) tratados con solución concentrada de HF, e inmediata inmersión en la reacción.

Los parámetros ideales resultaron ser aquellos utilizados en el experimento #22, a continuación se da el procedimiento detallado para el crecimiento de películas delgadas de ZnO tipo *p*.

### 3.2.1 Preparación de sustratos de Si (100) para el crecimiento de películas delgadas de ZnO tipo *p*

El procedimiento seguido para preparar los sustratos de Si (100) usados para la síntesis de ZnO tipo *p* se describe a continuación.

1. Lavado en Acetona y ultrasonidos durante 5 minutos.
2. Lavado en MeOH y ultrasonido durante 5 minutos.
3. Lavado en H<sub>2</sub>O<sub>di</sub> y ultrasonido durante 5 minutos.
4. Ataque químico en una solución concentrada de HF durante 20 segundos.

### 3.2.2 Síntesis hidrotérmal de la película delgada de ZnO tipo *p*

A continuación se describe el procedimiento seguido para la síntesis de la película de ZnO:Ag con conductividad tipo *p* usada como electrodo para la fabricación del fotodiodo.

En un matraz bola de tres bocas se mezclaron 20 ml de una solución de  $\text{ZnAc}_2/\text{H}_2\text{O}_{\text{di}}$  64 mM, 20 ml de una solución de ácido cítrico 5mM/ $\text{H}_2\text{O}_{\text{di}}$ , 1 ml de una solución de  $\text{AgNO}_3$  96mM y 30 ml de una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{EtOH}$  2.54M. La mezcla se mantuvo en agitación a 75 °C hasta llegar al punto de inicio de la reacción, esto se observó en el cambio de coloración de la solución, pasando de ser transparente a blanca. En este punto de la reacción, se sumergió inmediatamente el sustrato de Si (100), suspendiéndolo con la cara pulida (100) hacia abajo. La síntesis de la película se mantuvo durante 1.5 horas. Finalmente, se removió el sustrato y se enjuagó con  $\text{H}_2\text{O}_{\text{di}}$ .

### 3.3 Construcción de un horno para el crecimiento de nanohilos de ZnO por Depósito de Vapores producidos por Métodos Físicos (PVD)

El sistema utilizado para el crecimiento de nanohilos de ZnO se muestra en la Figura 5. El sistema está construido a base de una estructura de acero inoxidable, tubos de cuarzo, tubos de alúmina, 3 lámparas de tungsteno y cableado eléctrico.

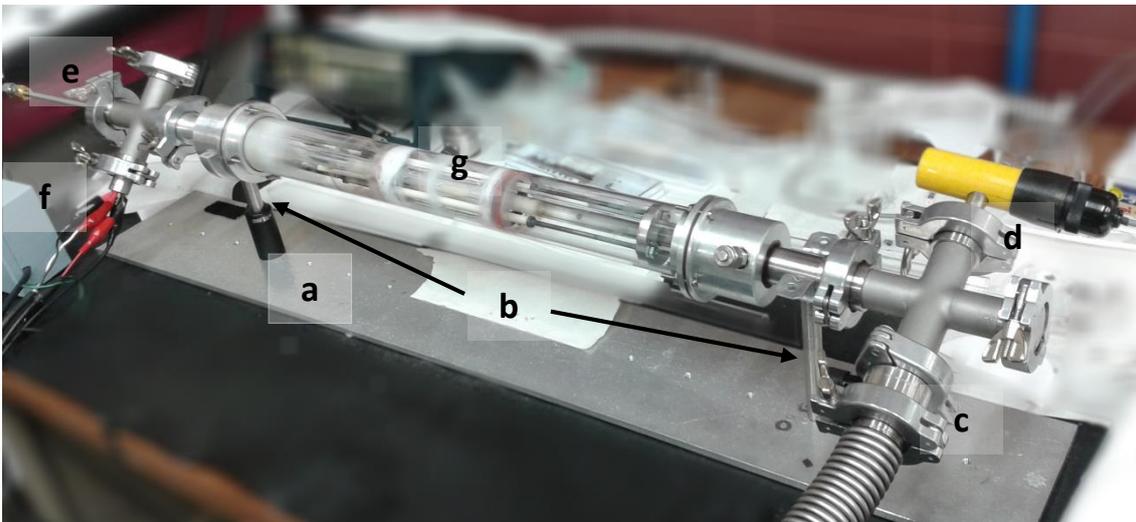


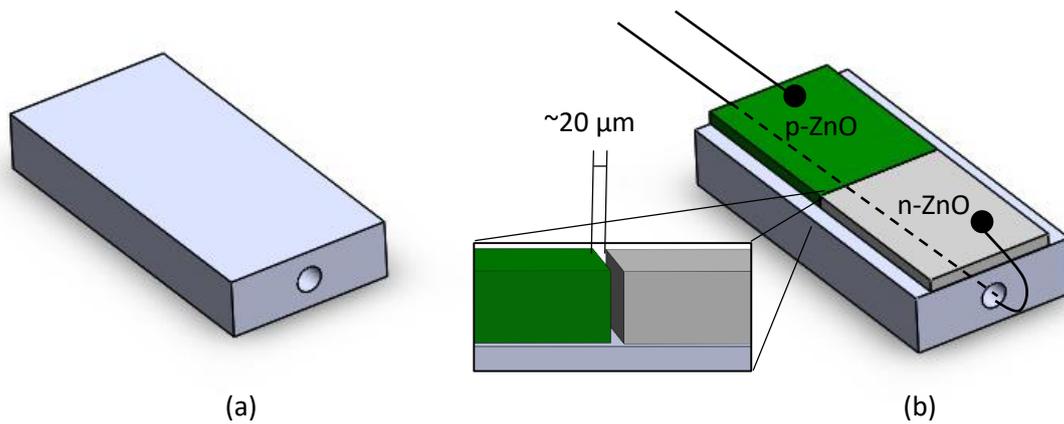
Figura 5. Sistema de crecimiento por PVD.

El sistema fue colocado sobre una placa de aluminio perforada (etiquetada como (a) en la Figura 5) para permitir fijar 2 postes para soportar el sistema por sus extremos (etiqueta (b) en Figura 5). El horno consta de dos crucetas de acero inoxidable con

uniones tipo *kwik-flange* (NW25, Marca MDC) colocadas en los extremos de un tubo de cuarzo de 2" de diámetro. En la cruceta del lado derecho se conectó una manguera de acero inoxidable flexible a una bomba mecánica para mantener el vacío en el sistema (etiqueta (c) en Figura 5). En esta misma cruceta se instaló un medidor de presión (marca Terranova Modelo 960) como muestra la etiqueta (d) en la Figura 5. En la cruceta del lado izquierdo se conectó un acoplamiento tipo *swagelok* a *kwik-flange* (NW25, Marca MDC) para adaptar un tubo de acero inoxidable que permitió hacer fluir el gas de arrastre ( $N_2$ ) hacia el interior del sistema (etiqueta (e) en Figura 5). En esta misma cruceta se instaló un pasa-muros con 6 conectores para corriente eléctrica (etiqueta (f) en Figura 5). Dos de ellos se usaron para hacer pasar la corriente eléctrica hacia las lámparas de W, y otros dos para polarizar eléctricamente las películas de ZnO tipo *p* y *n*. Los dos alambres de acero inoxidable que se conectaron con las lámparas de W, se sujetaron a un par de anillos de acero formando un arreglo de tres lámparas de 500 W en paralelo. Este arreglo rodeó a un tubo de cuarzo de 0.5" de diámetro, colocado a lo largo de todo el sistema y concéntrico al tubo de cuarzo exterior de 2" de diámetro (etiqueta (g) en Figura 5). En el tubo interior se colocaron las películas de ZnO tipo *n* y *p* que fueron polarizadas eléctricamente. El polvo de ZnO a evaporar también fue colocado en el tubo de cuarzo interior.

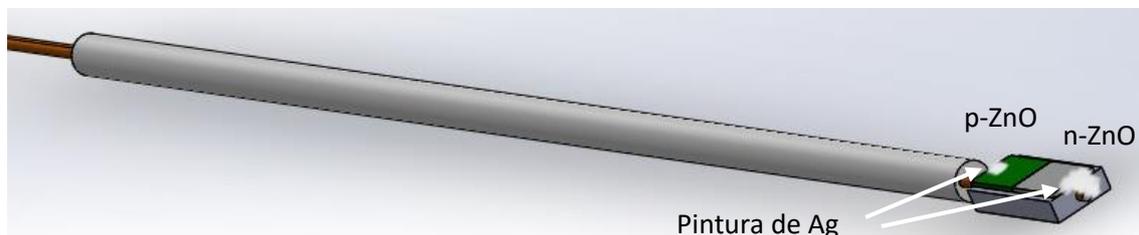
### **3.4 Fabricación de porta-sustratos para el crecimiento de nanohilos de ZnO por PVD.**

Para colocar las películas de ZnO dentro del horno de vacío, se fabricaron porta-sustratos de cerámica de óxido de aluminio y silicio maquinable. Utilizando una cortadora con disco de diamante se cortó una pieza con dimensiones de 15 mm x 2.5 mm x 7 mm, a la que se le perforó un agujero de 1 mm de diámetro en el centro de una de sus caras laterales [Figura 6(a)]. Sobre la pieza de cerámica se pegaron los dos sustratos que soportan las películas delgadas de ZnO tipo *n* y ZnO tipo *p*, usando pintura de plata (Marca SPI). Los sustratos se separaron uno de otro aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ , como se muestra en la Figura 6(b).



**Figura 6. Arquitectura de los portasustratos para el crecimiento de nanohilos de ZnO por PVD.**

A través del agujero de la cerámica se hizo pasar un alambre para polarizar tanto la película de ZnO tipo  $n$  (con un potencial positivo) como la película tipo  $p$  (con potencial negativo). Un tubo de alúmina de doble perforación, de 1 mm de diámetro en cada agujero, se usó para aislar eléctricamente los alambres como muestra la Figura 7. El correcto aislamiento eléctrico entre las películas de ZnO se comprobó midiendo la resistencia eléctrica con un multímetro convencional, arrojando la señal correspondiente a circuito abierto.



**Figura 7. Portasustratos acoplado a un tubo de alúmina usado para la síntesis de nanohilos de ZnO. La pintura de plata mostrada aquí, se utiliza para mantener la conducción entre los alambres de cobre y las películas de ZnO.**

### 3.5 Crecimiento de nanohilos de ZnO mediante PVD

El ZnO (Alfa Aesar 99.999%) a evaporar en el sistema de PVD se colocó en una canoa de alúmina en el centro del tubo de cuarzo interno, y en el centro del arreglo de las 3 lámparas de W. Por el lado derecho del horno se introdujo el porta-sustratos conectando la película de ZnO tipo  $p$  a la terminal negativa de la fuente de voltaje DC, y la película de ZnO tipo  $n$  a la terminal positiva. Se utilizó una fuente de voltaje directo Marca Hewlett Packard (Modelo 6521A) para la aplicación del campos eléctrico entre los sustratos. Como gas de arrastre se usó  $N_2$  (Infra 99.997%) para transportar el ZnO en fase vapor al arreglo de sustratos. Las lámparas de tungsteno fueron alimentadas

por un regulador de voltaje alterno tipo variac (Marca Staco Energy). Durante el proceso de crecimiento la parte externa del centro del horno fue cubierta con una cinta de fibra de vidrio, para aislar térmicamente al sistema.

En total se realizaron 4 crecimientos de nanohilos de ZnO, controlando los parámetros indicados en la Tabla 4.

**Tabla 4. Parámetros utilizados en los distintos crecimientos de nanohilos de ZnO.**

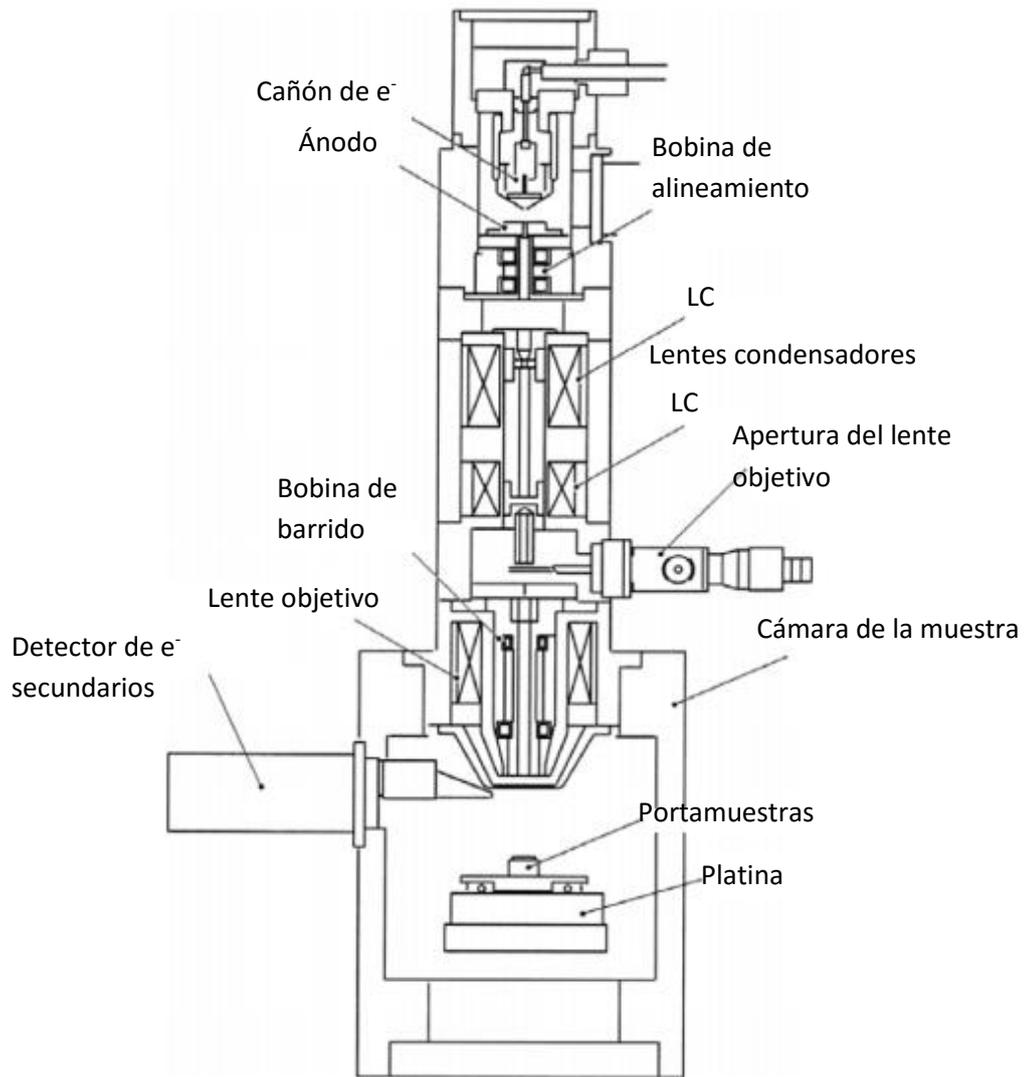
<b>Nombre de la muestra</b>	<b>Corriente (A)</b>	<b>Flujo de N<sub>2</sub> (sccm)</b>	<b>Presión (torr)</b>	<b>Voltaje DC (volts)</b>	<b>Tiempo de síntesis (h)</b>
<b>Celda 0</b>	8	3	0.54	0	8
<b>Celda 1</b>	8	3	0.51	50	6
<b>Celda 2</b>	8	3	0.51	60	7.5
<b>Celda 3</b>	8	3	0.53	60	14

## **3.6 Técnicas de caracterización**

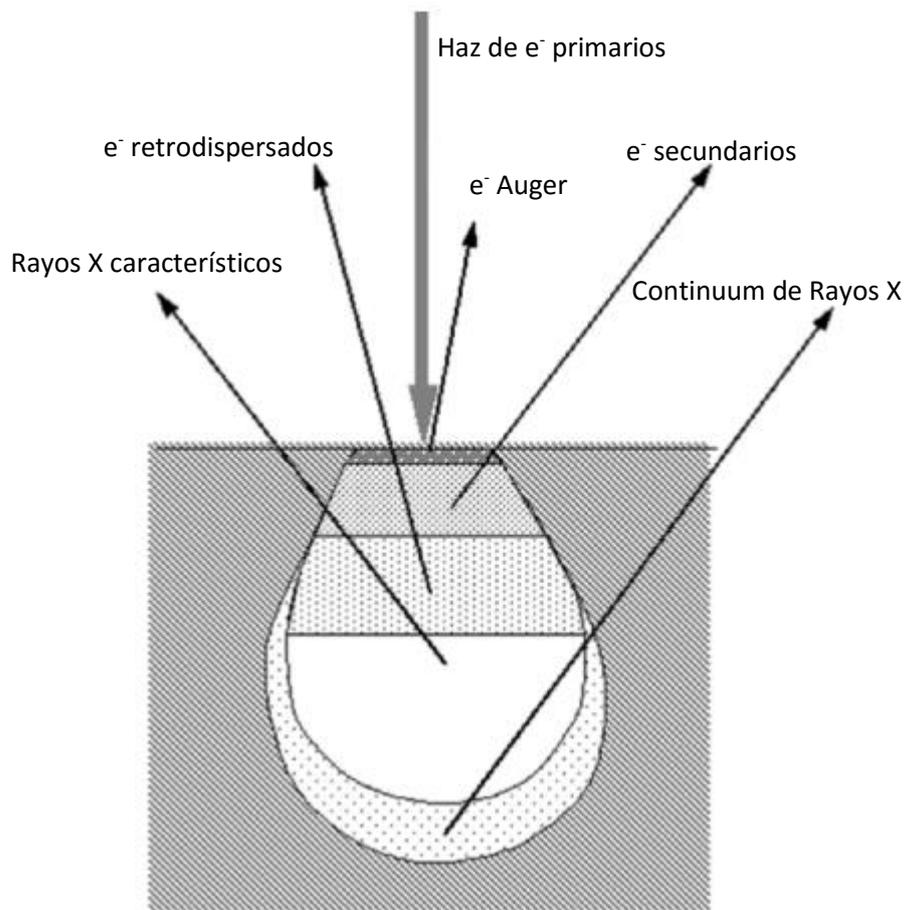
### **3.6.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

La Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) es una de las técnicas más versátiles disponibles para el análisis de la morfología de microestructuras y la caracterización de su composición química. Los componentes principales de un SEM se muestran en la Figura 8.

La formación de la imagen de microscopía en un SEM depende de la adquisición de señales producidas por las interacciones entre el haz de electrones y la muestra (Figura 9). Estas interacciones se pueden dividir en dos categorías: interacciones elásticas e interacciones inelásticas. La dispersión elástica resulta del desvío del electrón incidente por el núcleo atómico de la muestra o por electrones de sus capas externas. Esta interacción se caracteriza por cero pérdidas de energía durante la colisión, y por un bajo ángulo de dispersión. La dispersión inelástica resulta de las múltiples pérdidas de energía del haz de electrones en su interacción con la muestra. Los electrones secundarios se usan principalmente para adquirir imágenes de contraste de topografía en el SEM.



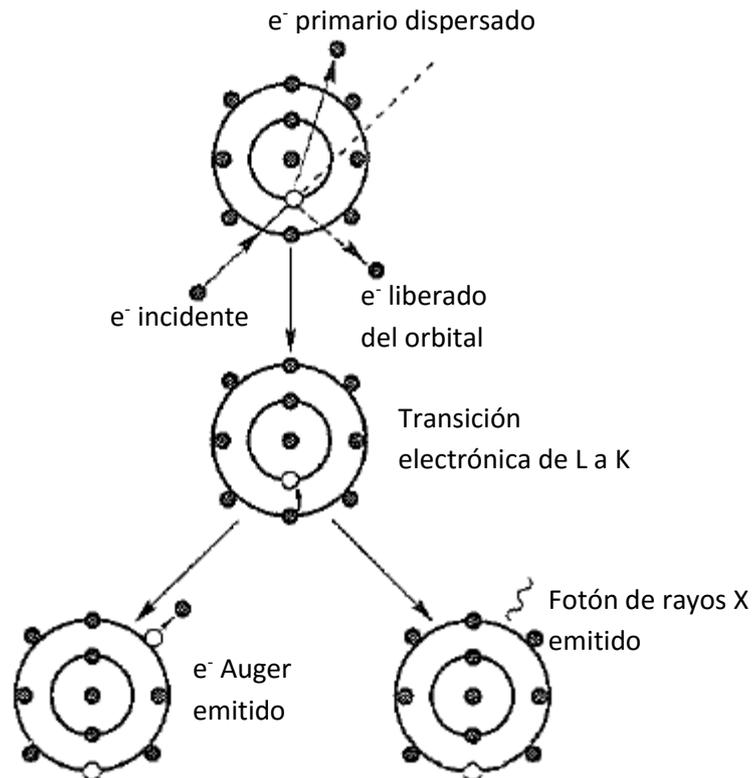
**Figura 8. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.**



**Figura 9. Señales generadas por interacciones entre el haz de electrones y la muestra en SEM, así como las regiones desde las que las señales pueden ser detectadas.**

### 3.6.2 Espectroscopia de rayos X por Energía Dispersiva (EDS)

El análisis químico en el microscopio electrónico de barrido se realizó midiendo la distribución de energía e intensidad de la señal de rayos X generada por la interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra. Esta señal se genera cuando un electrón de una capa interna de algún átomo de la muestra es emitido por la irradiación con el haz de electrones. El átomo ionizado excitado, con un electrón faltante de su capa interna, se relaja mediante la transición de un electrón proveniente de alguna de sus capas más externas, liberando radiación electromagnética (rayos X). Dado que las energías de los electrones en sus diferentes capas (niveles de energía atómicos) están muy bien definidos, con valores característicos para cada elemento, la energía de los rayos-X generados permiten identificar los elementos que conforman la muestra.



**Figura 10.** Rutas de relajación del ion sin un electrón en su capa K. La diferencia en energía de una transición electrónica es expresada ya sea como la expulsión de un electrón con energía característica (proceso Auger) o por la emisión de un fotón de rayos X característicos.

### 3.6.3 Catodoluminiscencia (CL)

La catodoluminiscencia (CL) es una técnica no destructiva utilizada para caracterizar propiedades ópticas y electrónicas de nanoestructuras de diversos materiales. Un tema principal de análisis es la investigación de parámetros básicos en semiconductores, impurezas en óxidos y determinación de fases en minerales. La CL es similar a la técnica de fotoluminiscencia (PL), sin embargo, existen diferencias asociadas con el proceso de excitación. En la CL la excitación con el haz de electrones permite que todos los mecanismos de luminiscencia presentes en el material ocurran, mientras que en la PL la energía de excitación, es usada como una fuente de excitación selectiva para determinados procesos de emisión. El análisis por CL, por otra parte, provee información de la profundidad y distribución espacial de la señal luminiscente. El análisis por CL permite valorar varias propiedades del material con una resolución espacial inferior a  $1 \mu\text{m}$ .

Las características más sobresalientes de esta técnica con las siguientes:

- (1) La espectroscopia por CL y la toma de imágenes monocromática permiten determinar la concentración y distribución de los centros luminiscentes de un semiconductor.
- (2) Las propiedades electrónicas, tales como la longitud de difusión de los portadores minoritarios y la velocidad de recombinación de los pares  $e-h$ , pueden ser determinadas estudiando la dependencia de la intensidad CL con la energía del haz de electrones. El tiempo de vida medio de los portadores minoritarios puede determinarse por medidas de CL resueltas en el tiempo.
- (3) La concentración y distribución de defectos, tales como dislocaciones, en el sólido pueden determinarse mediante mapas de CL.

Los portadores generados en un semiconductor se difunden y luego se recombinan, incluyendo aquellas que dan lugar a la luminiscencia. Por lo tanto, la generación, difusión y recombinación son procesos importantes para describir el fenómeno de luminiscencia. La difusión de portadores minoritarios estacionarios (para una radiación continua) puede representarse por la ecuación diferencial de continuidad:

$$D\nabla^2(\Delta n) - \frac{\Delta n}{\tau} + g(r) = 0,$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión,  $\Delta n$  es la densidad de portadores minoritarios por unidad de volumen,  $\tau$  es el tiempo de vida medio de los portadores minoritarios, y  $g(r)$  es la razón de generación de portadores por unidad de volumen. Esta ecuación es válida cuando  $\tau$  es independiente de  $\Delta n$  y cuando el movimiento de los portadores es exclusivamente difusivo. Los centros de recombinación con niveles de energía dentro de la banda prohibida de los semiconductores son radiativos o no radiativos, dependiendo de si la recombinación lleva a la emisión de un fotón o no. Estos centros están caracterizados por una razón de recombinación  $R \propto \tau_r^{-1}$ , donde  $\tau_r$  es el tiempo de recombinación. La distancia de difusión de los portadores  $L$  se relaciona con el tiempo de vida  $\tau$  por  $L = (D\tau)^{\frac{1}{2}}$ , donde  $D$  es el coeficiente de difusión. Cuando hay competencia entre centros radiativos y no radiativos presentes en el semiconductor, el tiempo de vida observable está dado por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rr}} + \frac{1}{\tau_{nr}},$$

que se puede reescribir como:

$$\tau = \frac{\tau_{rr}\tau_{nr}}{\tau_{rr} + \tau_{nr}},$$

donde  $\tau_{rr}$  y  $\tau_{nr}$  son los tiempos de vida de recombinación radiativos y no radiativos, respectivamente. La *eficiencia de recombinación radiativa*  $\eta$ , que se define como la relación entre las recombinaciones radiativas y la razón de recombinación  $R$ , es:

$$\eta = \frac{R_{rr}}{R} = \frac{\tau}{\tau_{rr}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{rr}}{\tau_{nr}}}.$$

Por lo tanto,  $\eta \cong \frac{\tau_{nr}}{\tau_{rr}}$  cuando  $\tau_{rr} \gg \tau_{nr}$ . Para un material que contiene sólo un tipo de centro de recombinación radiativo o no radiativo, se puede escribir, usando  $\tau = (N\sigma V_{th})^{-1}$ ,

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{N_{nr}\sigma_{nr}}{N_{rr}\sigma_{rr}}},$$

donde  $N_{rr}$  y  $N_{nr}$  son las densidades de centros de recombinación radiativos y no radiativos, respectivamente,  $\sigma_{rr}$  y  $\sigma_{nr}$  son las secciones eficaces de captura radiativa y no radiativa, y  $V_{th}$  es la velocidad térmica de los portadores. La razón de emisión de CI es proporcional a  $\eta$ .

Se puede describir la dependencia de la temperatura con  $\eta$ , la cual se puede escribir como:

$$\eta = \frac{P_{rr}}{P_{rr} + P_{nr}},$$

donde  $P_{rr}$  y  $P_{nr}$  son las probabilidades de transición radiativas y no radiativas, respectivamente. El término  $P_{rr}$  es independiente de la temperatura, y  $P_{nr} \propto \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right)$ , donde  $E^*$  es la energía de activación. Entonces, se puede escribir

$$\eta = \frac{1}{1 + C \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right)},$$

donde  $E^*$  es la energía de activación,  $T$  es la temperatura absoluta del semiconductor, y  $k$  es la constante de Boltzmann.

## Capítulo 4. Propiedades cristalinas y luminiscentes de las películas de ZnO.

### 4.1 Películas de ZnO tipo *n*

Como se ha comentado, la optimización del crecimiento de películas delgadas de ZnO tipo *n* requirió variar los parámetros de la síntesis hidrotérmal. En general, se buscó una ruta de síntesis que permitiera obtener una película de ZnO continua que permitiera el flujo de corriente eléctrica en toda su superficie. Sin embargo se obtuvieron estructuras con diversas morfologías, predominando la formación de nanorodillos perpendiculares a la superficie del sustrato, estrellas y cúmulos segregados como muestra la Figura 11.

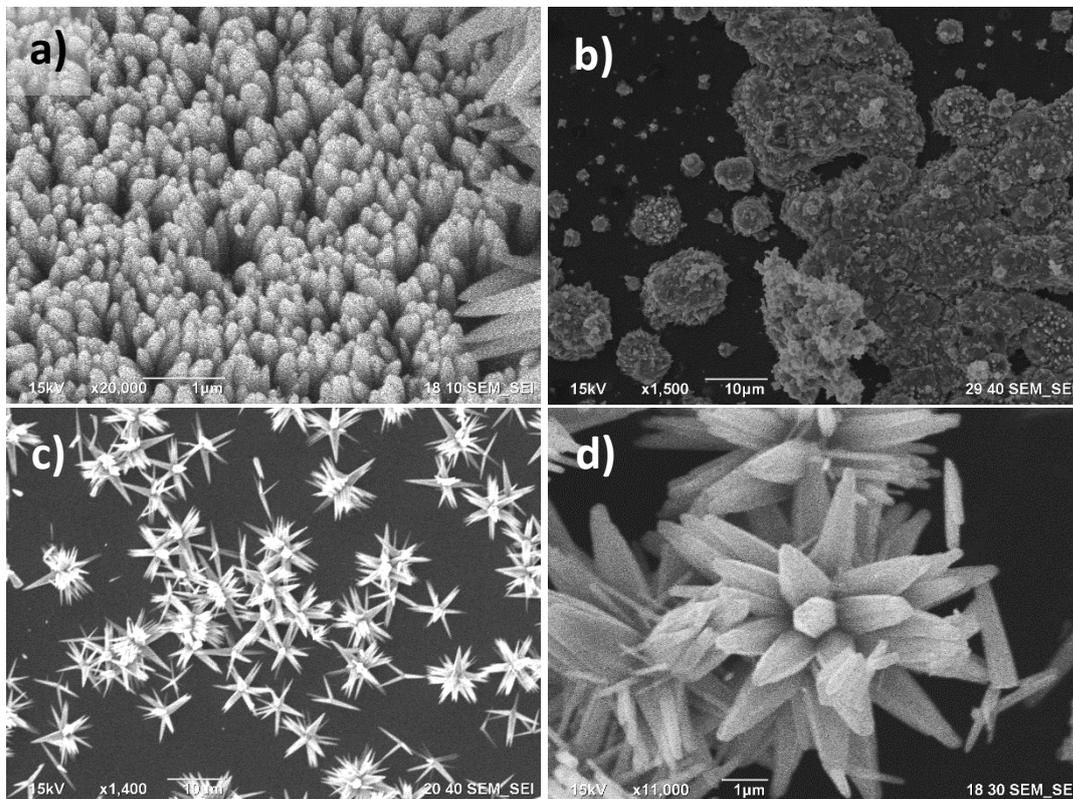
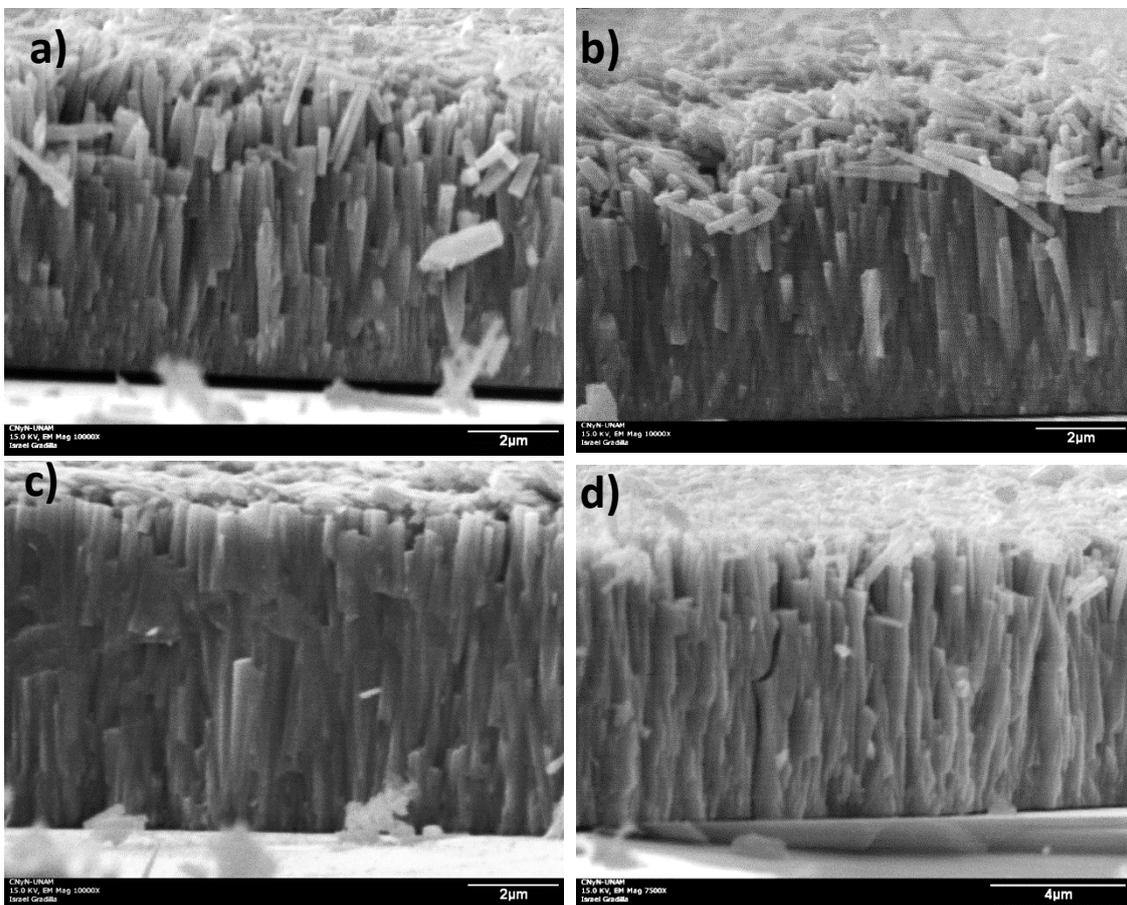


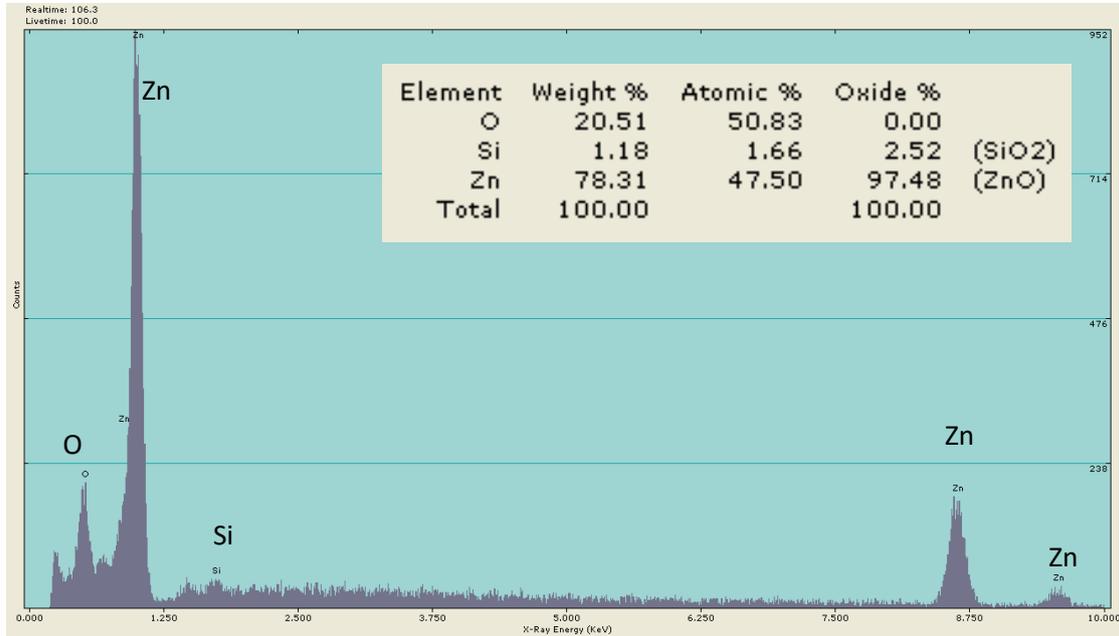
Figura 11. Imágenes de SEM de diversas muestras de ZnO tipo *n*. (a) Nanorodillos de ZnO, (b) cúmulos amorfos, (c) Estrellas dispersas de ZnO, (d) aumento de imagen de estrellas de ZnO.

Las imágenes de SEM de las películas de ZnO mostraron que las estructuras en forma de nanorodillos verticales presentaron diámetros entre 300 y 500 nm, y longitudes de 5 a 8  $\mu\text{m}$ . Se realizaron crecimientos variando la ausencia y presencia de ácido cítrico durante los crecimientos para observar las diferencias en las películas obtenidas. En general se observó que la ausencia de ácido cítrico en el crecimiento, los nanorodillos de ZnO tuvieron mayor irregularidad en sus longitudes. También se observó que las películas perdían su adherencia al sustrato de Si (100) pues se desprendían fácilmente. En contraste, al utilizar ácido cítrico se observó que los bastones fueron más regulares entre sí mostrando incluso coalescencia (Figura 12).



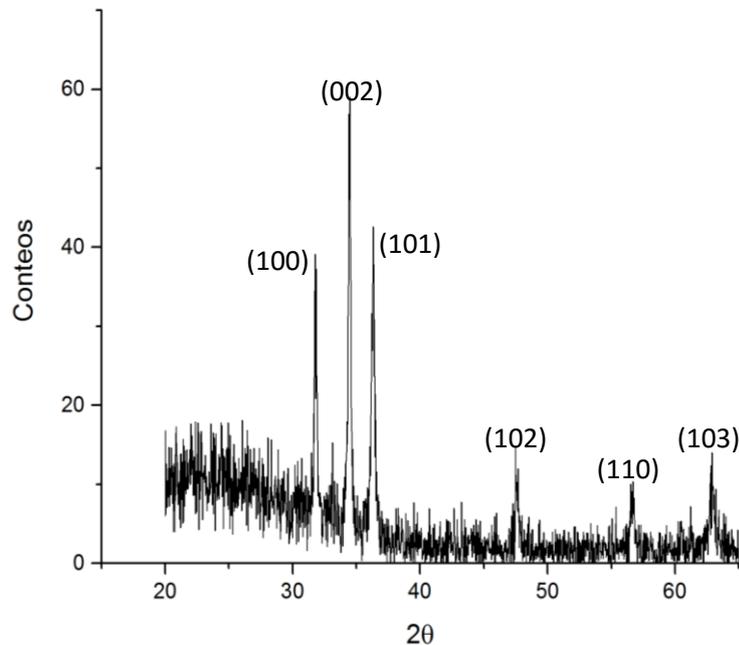
**Figura 12.** Imágenes de SEM de las películas de ZnO tipo n donde se observa el efecto de la ausencia (a y b) y presencia (c y d) de ácido cítrico durante la reacción. (a) y (b) muestran perfiles con nanorodillos con longitudes no uniformes y separados entre sí, mientras que (c) y (d) muestran la coalescencia de rodillos de ZnO uniformes.

Mediante EDS se encontró que la composición elemental de las muestras de ZnO tipo *n* arrojó valores muy cercanos al 50% para zinc y oxígeno (Figura 13). Los espectros de EDS mostraron además la señal de silicio con intensidad muy débil a causa del grosor micrométrico de la película de ZnO.



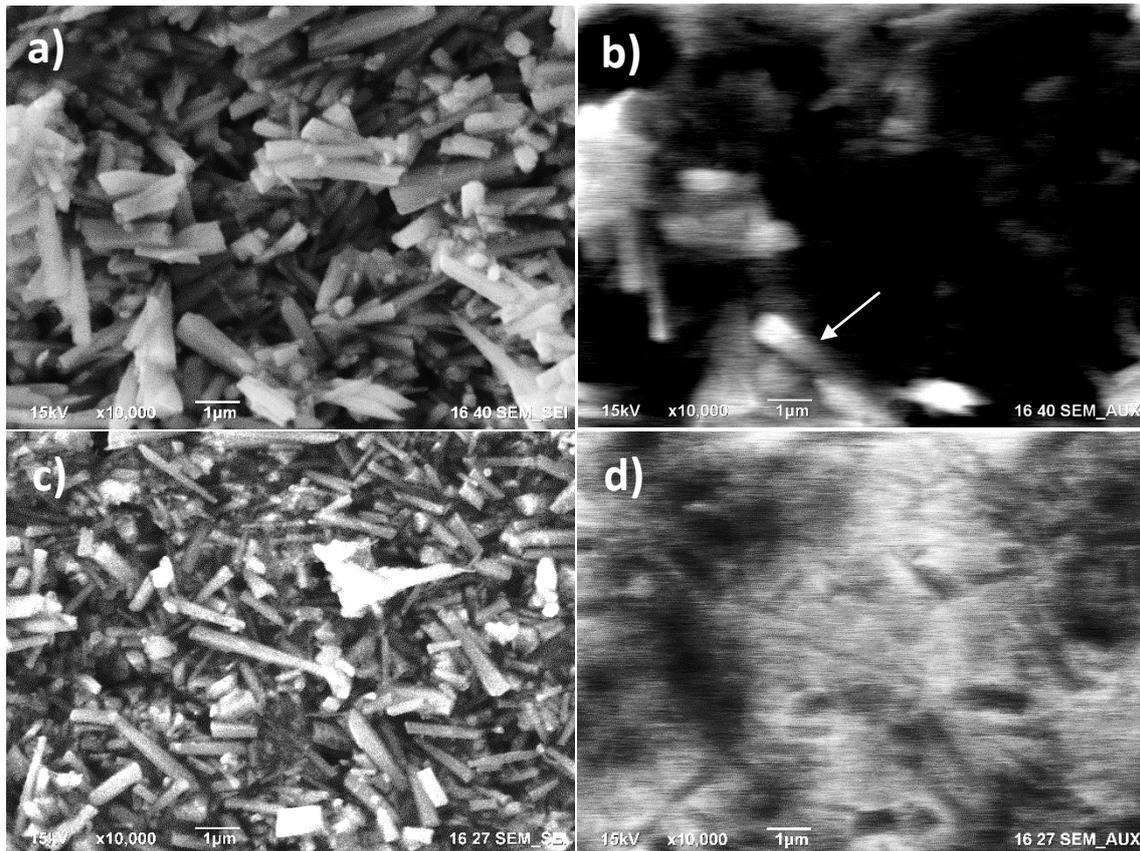
**Figura 13. Espectro de EDS de las películas de ZnO tipo *n*.**

El análisis por XRD mostró diversos picos de difracción pertenecientes a la fase *wurtzita* del ZnO, como muestra la Figura 14. La mayor intensidad del pico de difracción (002) sugiere un crecimiento preferencial de esta película a lo largo de la dirección [001]. La presencia de los picos de difracción de otros planos cristalográficos la hemos asignado a la gran cantidad de nanorodillos dispersos sobre la superficie de la película [Figura 12(b)], los cuales se rompieron durante su limpieza al final de la síntesis.



**Figura 14. Patrón de difracción para la película de ZnO tipo *n*.**

Para determinar los defectos cristalinos de las películas de ZnO tipo *n* se hicieron estudios catodoluminiscencia (CL) a temperatura ambiente. Así, mediante la adquisición de imágenes pancromáticas de CL fue posible determinar las regiones no-radiativas y las que presentaron mayor densidad de defectos puntuales. La Figura 15 muestra las imágenes de SEM y CL-pancromática de dos diferentes zonas de la muestra, revelando una gran cantidad de regiones oscuras. Estas representan regiones con muy baja intensidad CL, típicamente presentes en fronteras de grano y en defectos extensos tipo dislocaciones (Lima, Sigoli, Jafelicci, & Davolos, 2001; Tuomisto, Saarinen, Look, & Farlow, 2005). Las imágenes también muestran que algunas nanoestructuras muestran una intensa emisión CL, la cual es inhomogénea a lo largo de estas como muestra la flecha en la Figura 15(b) para un nanorodillo de ZnO.



**Figura 15.** Imágenes de SEM y catodoluminiscencia de las películas de ZnO tipo *n*, (a) muestra una imagen de SEM a 10,000x. En (b) se aprecia la emisión pancromática de CL de la región en (a). En (c) se muestra otra región de la superficie de la película de ZnO tipo *n*, con su respectiva emisión pancromática de CL mostrada en (d).

Los espectros de CL de estas películas mostraron dos emisiones de intensidades similares centradas en 380 nm y en 556 nm (Figura 16), que corresponden a las emisiones de borde de banda y defectos puntuales del ZnO (Mass et al., 2008). El origen de la emisión amarilla (556 nm) del ZnO es controversial, y algunos autores han sugerido que se debe a la formación de vacancias de zinc ( $V_{Zn}$ ), vacancias de oxígeno ( $V_O$ ) o átomos de zinc en sitios de oxígeno ( $O_{Zn}$ ) en el semiconductor (Fabbri et al., 2014; Lin, Fu, & Jia, 2001; D. C. Reynolds et al., 1998; Xu, Sun, Shi, Xu, & Pan, 2003). La fuerte intensidad CL de esta emisión detectada en estas mediciones confirma la presencia de una alta densidad de defectos cristalinos en esta película. La Figura 16 muestra tres espectros CL adquiridos barriendo diferentes áreas de la muestra, lo que equivale a diferentes densidades de corriente del haz de electrones. Se puede observar que al incrementar tal densidad de excitación electrónica no se producen cambios en la intensidad relativa de las dos bandas de emisión, lo cual indica que no existen efectos de saturación de centros luminiscentes (Guerrero & Herrera, 2013; Zaldívar, Fernández, Piqueras, & Solís, 1999), ni la generación de defectos por la irradiación.

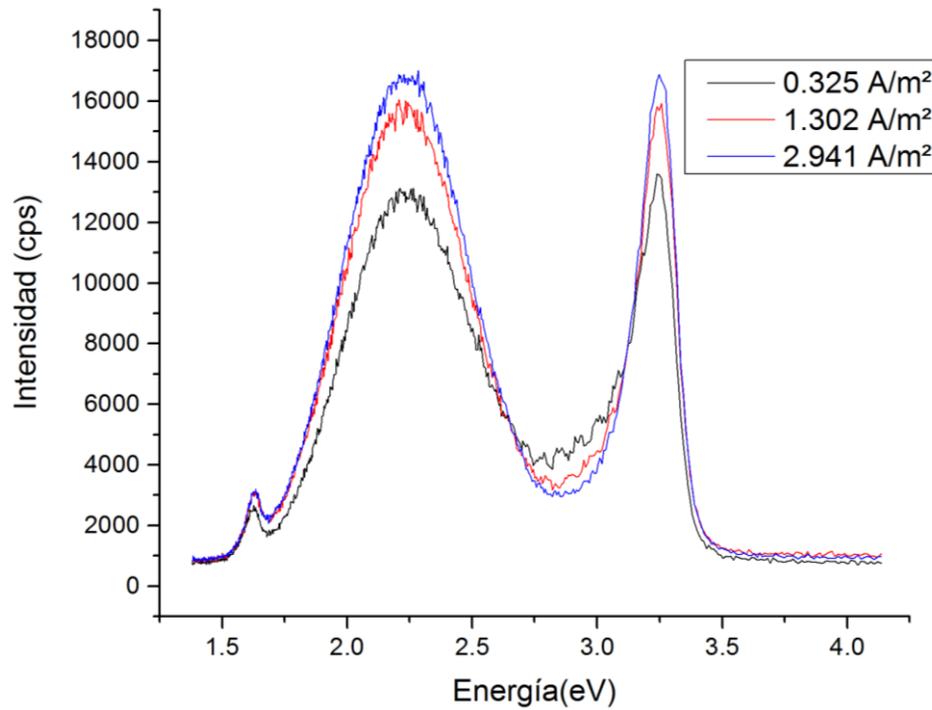
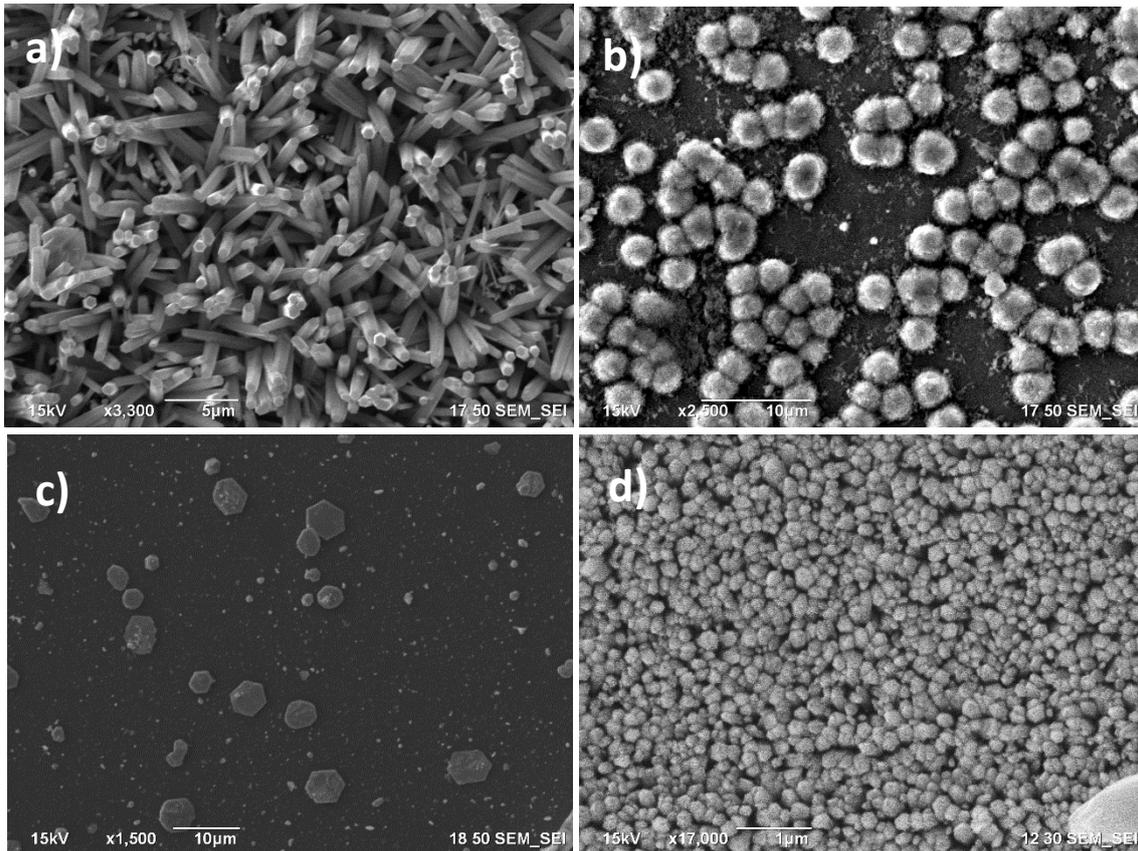


Figura 16. Espectros de catodoluminiscencia de las películas delgadas de ZnO tipo *n*, obtenidos a distintas densidades de corriente del haz de electrones.

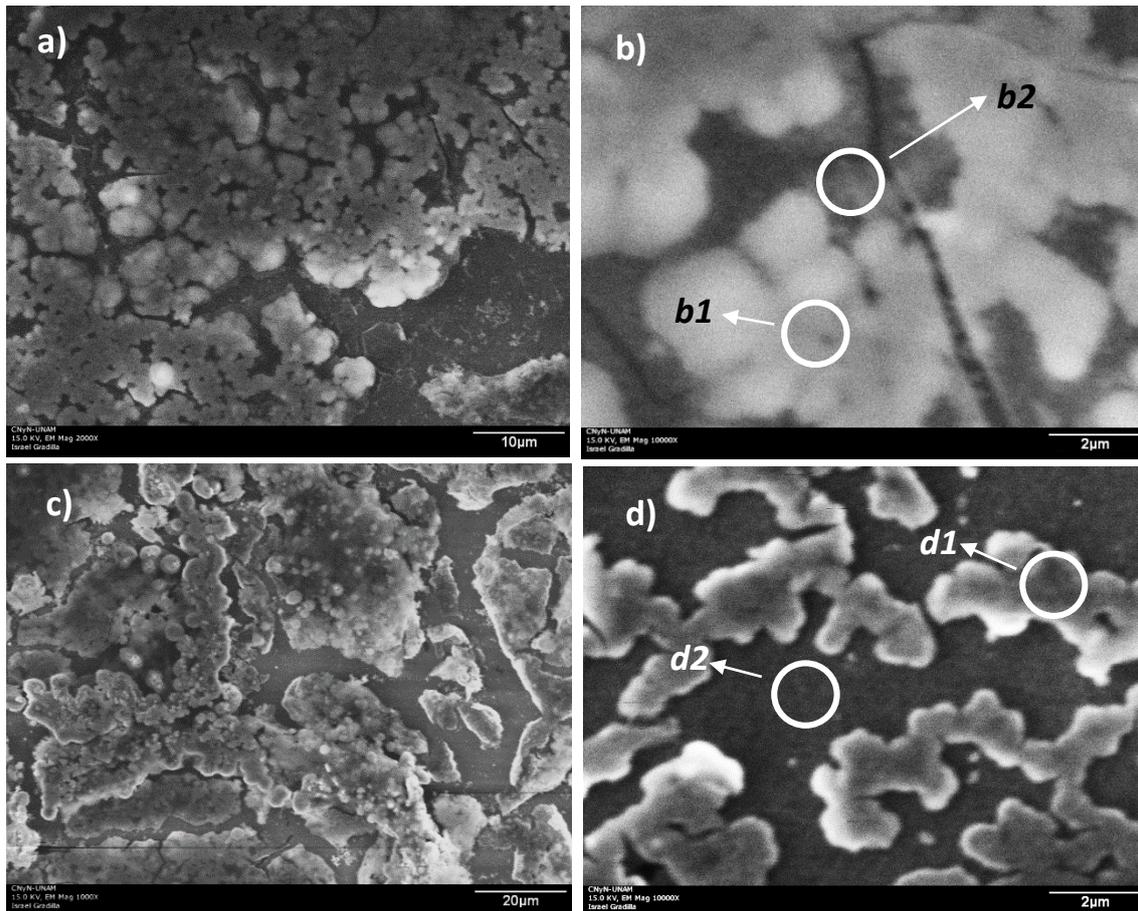
## 4.2 Películas delgadas de ZnO tipo *p*

En el crecimiento de las películas delgadas de ZnO dopadas con Ag se variaron diversos parámetros. Al igual que en las películas de ZnO tipo *n*, se buscó un crecimiento homogéneo que permitiera el flujo de corriente a lo largo de la película. En los primeros crecimientos, las morfologías obtenidas fueron diversas, observándose crecimientos esféricos, hexagonales, nanohilos y superficies homogéneas (Figura 17).



**Figura 17. Imágenes de SEM de la exploración de la síntesis de películas delgadas de ZnO tipo  $p$ , dopadas con Ag, obteniendo diversas morfologías, como (a) nanohilos hexagonales desorientados, (b) cúmulos esféricos, (c) micropartículas de plata hexagonales, (d) nanohilos verticales.**

Para estudiar el proceso de crecimiento de las películas de ZnO:Ag se tomaron imágenes de SEM a los 20 segundos y 40 segundos de crecimiento. En estas imágenes se observó claramente la coalescencia de cúmulos de ZnO que aumentó con el tiempo de crecimiento, con lo cual se concluyó que el mecanismo de crecimiento es del tipo Volmer-Weber (ver capítulo 2).



**Figura 18. Imágenes de SEM adquiridas durante el crecimiento de una película delgada de ZnO:Ag: (a-b) a los 20 segundos y (c-d) 40 segundos de crecimiento. Las etiquetas *b1*, *b2*, *d1* y *d2* indican los sitios donde se realizaron análisis de EDS.**

Se realizaron análisis de EDS en distintas zonas de crecimiento, para apreciar la abundancia atómica de los elementos involucrados. En el crecimiento de la película delgada de ZnO:Ag a los 20 segundos se realizaron en las zonas *b1* y *b2*, mostradas en la Figura 18, donde *b1* muestra un sitio donde existe crecimiento de ZnO, y *b2* muestra un sitio donde aún existe el sustrato de silicio expuesto. Los espectros de EDS mostraron que, el sitio *b1* con crecimiento de ZnO presentaba una señal considerable correspondiente a la presencia de flúor, mientras que en el sitio *b2* no existe esta señal, indicando que existe flúor remanente del ácido fluorhídrico utilizado durante la limpieza del sustrato, y que además, este participa en la reacción inicial de crecimiento sobre las primeras capas de ZnO sobre el sustrato. Los espectros de EDS de las regiones de la película delgada de ZnO:Ag a los 40 segundos de crecimiento mostraron la presencia de flúor en la región *d1* pero en cantidades mucho menores a las encontradas en el sitio *b1* de la muestra anteriormente discutida, lo que reafirma la posibilidad de que el flúor del ácido fluorhídrico intervenga en el crecimiento de las primeras capas de ZnO. El sitio *d2*, que corresponde a un sitio expuesto del sustrato,

no presentó señal de flúor. Los espectros de EDS de los sitios *b1*, *b2*, *b3* y *b4* se muestran en la Figura 19.

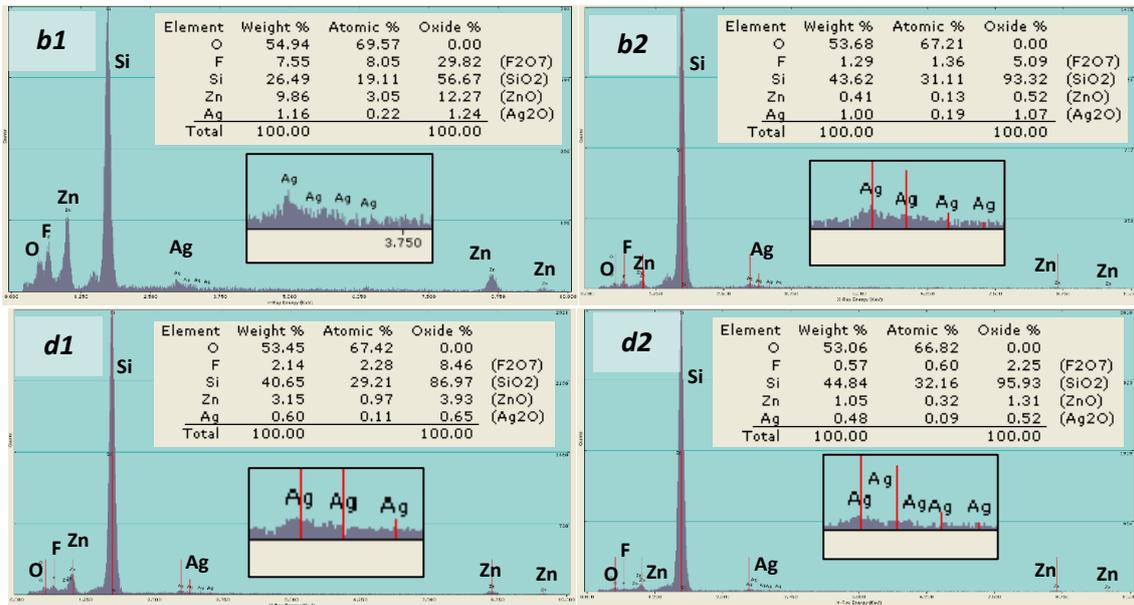


Figura 19. Espectros de EDS de los sitios *b1*, *b2*, *d1* y *d2* del crecimiento de películas delgadas de ZnO:Ag a los 20 segundos y 40 segundos de iniciada la reacción.

La película de ZnO:Ag obtenida al término de la reacción se muestra en la Figura 20, revelando una superficie uniforme y un grosor de aproximadamente 300 nm. Las partículas que aparecen en la superficie de la película son residuos de la síntesis que no fueron removidos completamente.

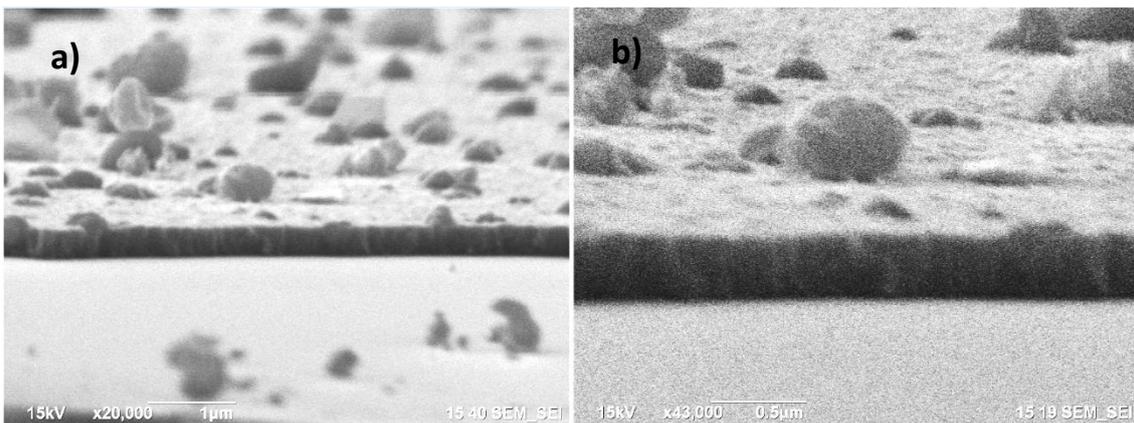
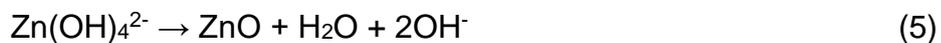
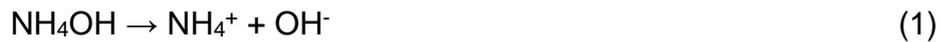


Figura 20. Imágenes de SEM de los crecimientos de películas delgadas de ZnO dopadas con Ag.

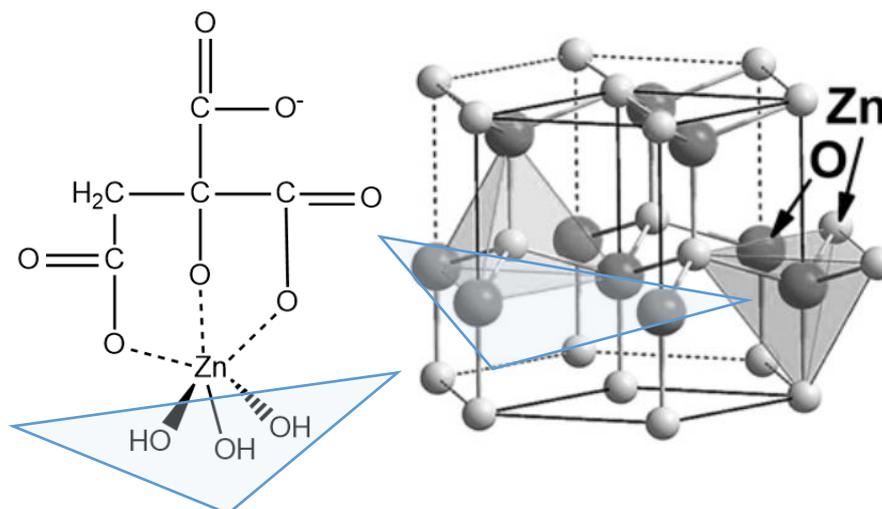
Existen diversas propuestas que explican el mecanismo de reacción involucrado en el crecimiento de películas delgadas de ZnO. En general, se incluye el uso de un precursor de zinc en solución, ya sea como un compuesto de amonio  $[Zn(NH_3)_4^{2+}]$ , o como un hidróxido  $[Zn(OH)_4^{2-}]$ , dependiendo de la base utilizada durante la reacción, si esta es  $NH_4OH$  en  $H_2O$ , se obtendrá el primer ion, y si es  $NaOH$  en  $H_2O$  se obtendrá

el segundo ion(Cho et al., 2009; Y. Fang, Pang, Wen, Wang, & Yang, 2006; Gao et al., 2008; Wei et al., 2006; J. Zhang et al., 2002). Para este caso particular, se utilizó  $\text{NH}_4\text{OH}$ , sin embargo, también fue adicionado  $\text{EtOH}$ , pues hay reportes que aseguran la oxidación espontánea del Zn con mayor velocidad, lo que permite obtener cristales de ZnO en menores tiempos de reacción (Y. Fang et al., 2006).

Las reacciones para la síntesis de películas delgadas de ZnO tipo  $p$  son las siguientes:

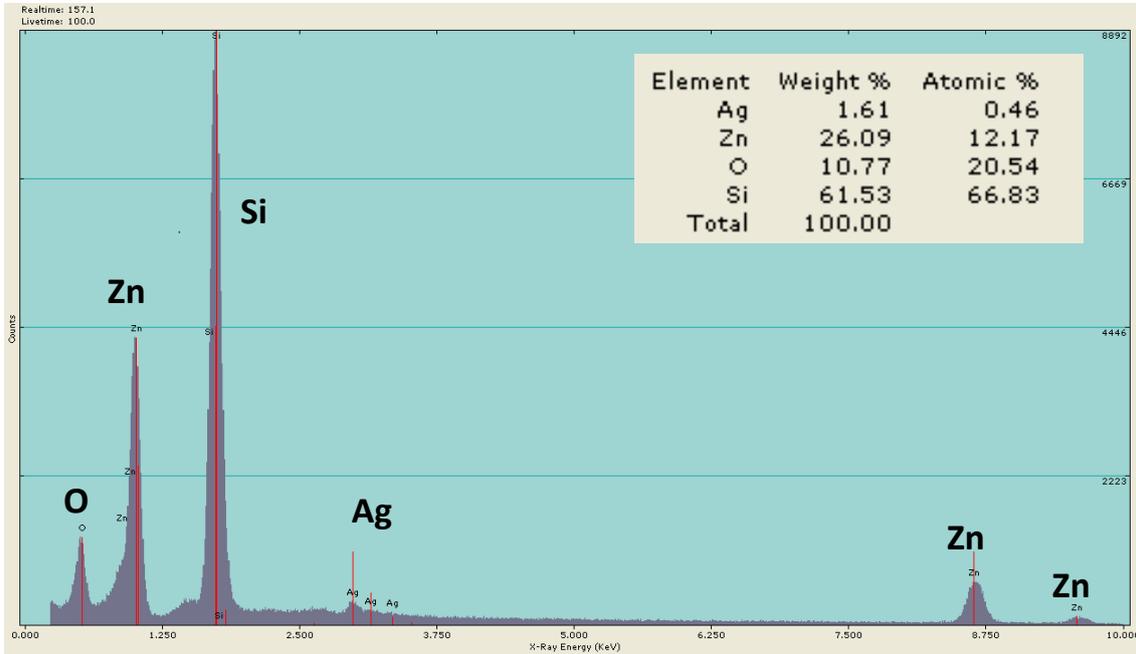


Así mismo, es sabido que el uso de agentes quelantes en el crecimiento de nanoestructuras de ZnO puede ayudar a producir diversas morfologías, en particular, los compuestos tipo citratos han demostrado ser útiles en la supresión de la dirección de crecimiento [001] de ZnO (Cho et al., 2009). En nuestro trabajo, se utilizó ácido cítrico como agente quelante. En la Figura 21 se muestra la interacción del ácido cítrico con los iones de Zn, el cual se ensambló en el plano (001) reduciendo con ello el crecimiento del ZnO a lo largo de la dirección [001]. Esto provocó un crecimiento perpendicular a esta dirección, generando una película delgada paralela al plano (001) (Urgessa et al., 2012).



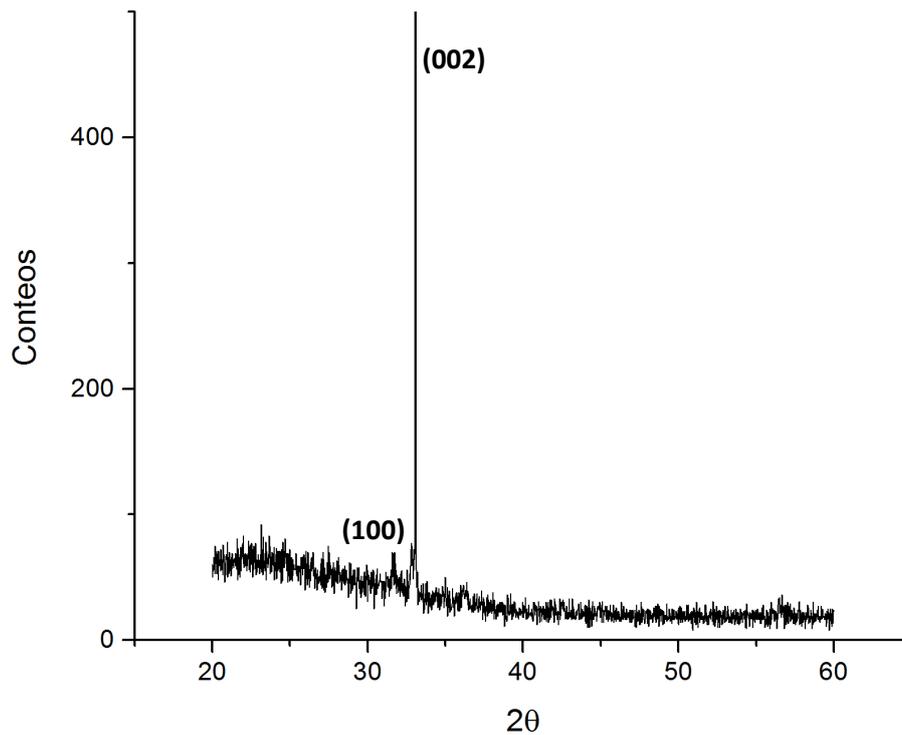
**Figura 21.** Interacción quelante del ácido cítrico con iones de Zn en solución. La geometría del arreglo permite el ensamble de ZnO a lo largo de la dirección [001].

El análisis de EDS de las películas de ZnO:Ag confirmó la presencia de plata en la película de ZnO (Figura 22). Las mediciones de cuantificación elemental revelaron por otro lado una mayor concentración de oxígeno que de zinc (un exceso de 8%), atribuido a la formación de SiO<sub>2</sub> en el sustrato de Si (100) durante la síntesis.



**Figura 22. Espectro de EDS de la película de ZnO tipo p. La detección de plata corrobora la incorporación del elemento en el material.**

Mediante XRD se determinó el grado de cristalinidad de esta película. En la Figura 23 se muestra el difractograma correspondiente, mostrando prácticamente un solo pico en un ángulo de Bragg de 34° que corresponde al plano (002) de la fase *wurtzita* del ZnO. Este resultado indica que la película de ZnO:Ag creció preferencialmente a lo largo de la dirección polar [001] del ZnO de forma prácticamente monocristalina.



**Figura 23. Patrón de difracción de rayos X de la película delgada de ZnO tipo *p*.**

Para determinar la presencia de defectos puntuales en la película de ZnO se tomaron espectros de catodoluminiscencia (CL). La Figura 24 muestra estos espectros adquiridos a diferentes densidades de corriente del haz de electrones, revelando la formación de dos bandas centradas en 362 y 550 nm (3.42 y 2.26 eV, respectivamente). Como se ha dicho previamente, la primera corresponde a la emisión de borde de banda del ZnO y la segunda a transiciones electrónicas entre estados electrónicos generados por defectos puntuales. Particularmente, el espectro adquirido con una densidad de corriente de  $0.631 \text{ A/m}^2$  muestra una intensa emisión del borde de banda, debido a la alta calidad cristalina de la película de ZnO. Los espectros de CL adquiridos a mayores densidades de corriente del haz de electrones mostraron un decremento de esta emisión y un incremento de la emisión de los defectos cristalinos, debido al daño generado por la irradiación. Estos daños llegaron a generar incluso la fractura de la película al ser expuesta tiempos prolongados al haz de electrones. La Figura 25 muestra un esquema de las transiciones electrónicas entre algunos estados reportados para el ZnO, que incluyen a la Ag como impureza sustitucional.

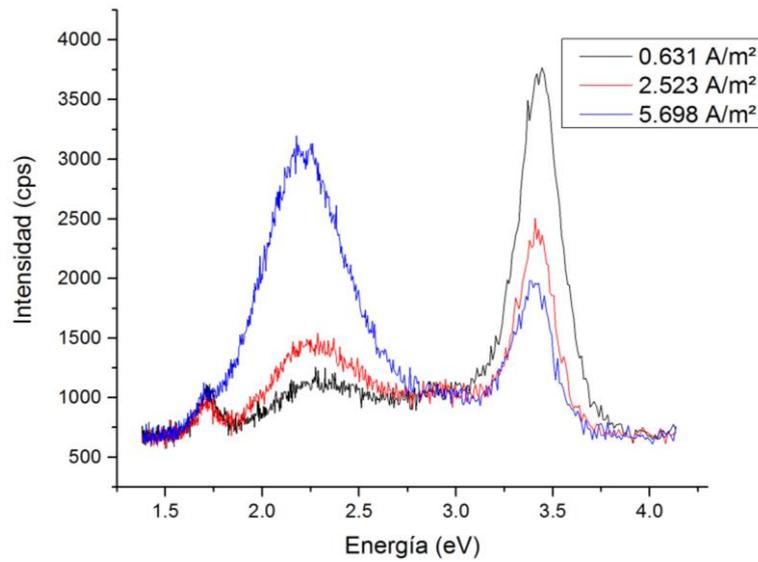


Figura 24. Espectros de catodoluminiscencia de la película de ZnO:Ag adquiridos a diferentes densidades de corriente del haz de electrones.

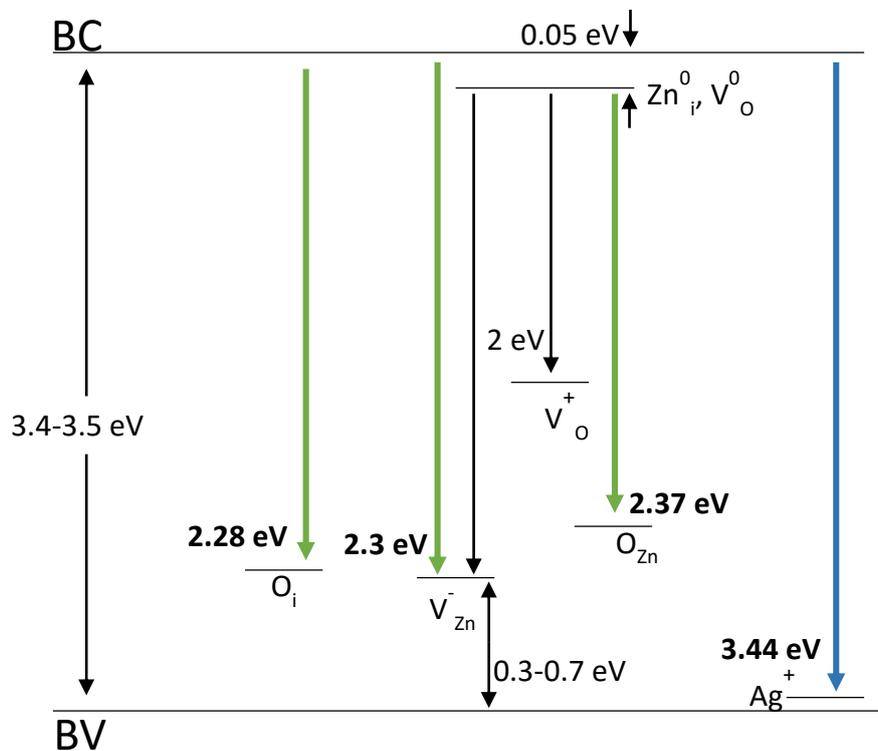


Figura 25. Diagrama de niveles de energía de las transiciones de la película de ZnO tipo *p* (Fabbri et al., 2014; Lin et al., 2001; Xu et al., 2003)

## Capítulo 5. Mediciones eléctricas y fabricación del fotodiodo.

### 5.1 Películas de ZnO tipo *n*

Para la adquisición de curvas corriente-voltaje ( $I-V$ ) en las películas de ZnO se utilizó un equipo Keithley SourceMeter 2400, fabricando diferentes contactos Óhmicos. Para las películas de ZnO tipo *n* se fabricaron contactos de  $\text{In}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$ , confirmando su naturaleza Óhmica al adquirir una curva  $I-V$  entre 2 contactos separados por una distancia de 0.071 cm (Figura 26).



Figura 26. Arreglo utilizado para la toma de curvas de corriente-voltaje.

Una curva típica obtenida para esta película se muestra en la Figura 27, mostrando claramente una línea recta como se espera para un contacto Óhmico.

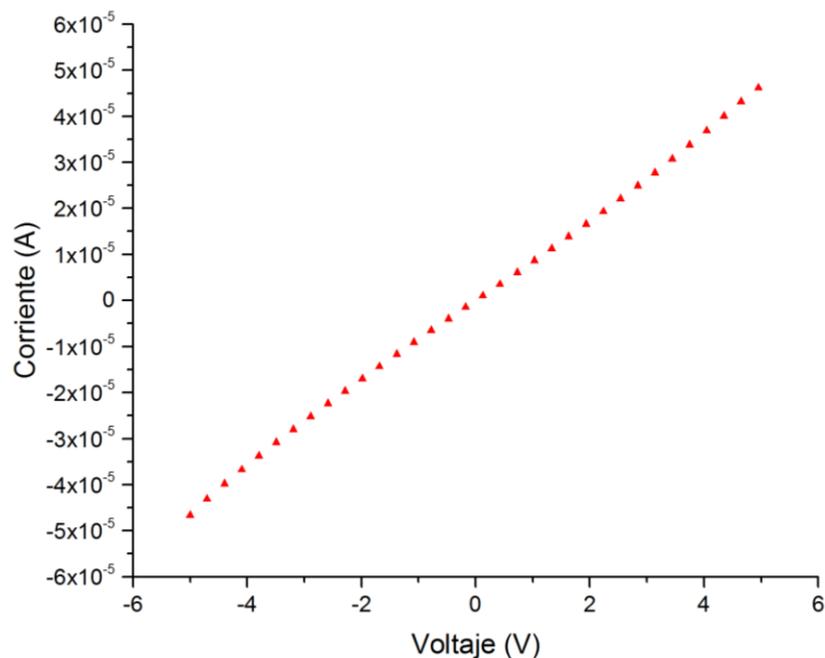


Figura 27. Curva  $I-V$  típica de la película de ZnO tipo *n*.

## 5.2 Películas delgadas de ZnO tipo $p$

Las curvas de corriente-voltaje para las películas de ZnO tipo  $p$  se obtuvieron fabricando contactos de oro mediante evaporación térmica. Para ello se usó una evaporadora (Marca JEOL, modelo JEE-400, que operó a una presión de  $10^{-4}$  Torr y una corriente entre electrodos de  $\sim 20$  A). Una curva I-V típica obtenida de estas películas se presenta en la Figura 28, la cual muestra un cambio de pendiente a valores próximos a 0 Volts. Este efecto se ha atribuido a los efectos de capacitancia que generan las fronteras de grano de esta película, las cuales se cargan una vez que se aplican potenciales negativos. Este efecto pudo ser atenuado al aplicar previamente un tratamiento térmico a  $\sim 450$  °C, durante 30 minutos, para generar coalescencia entre los granos de ZnO y el contacto Óhmico.

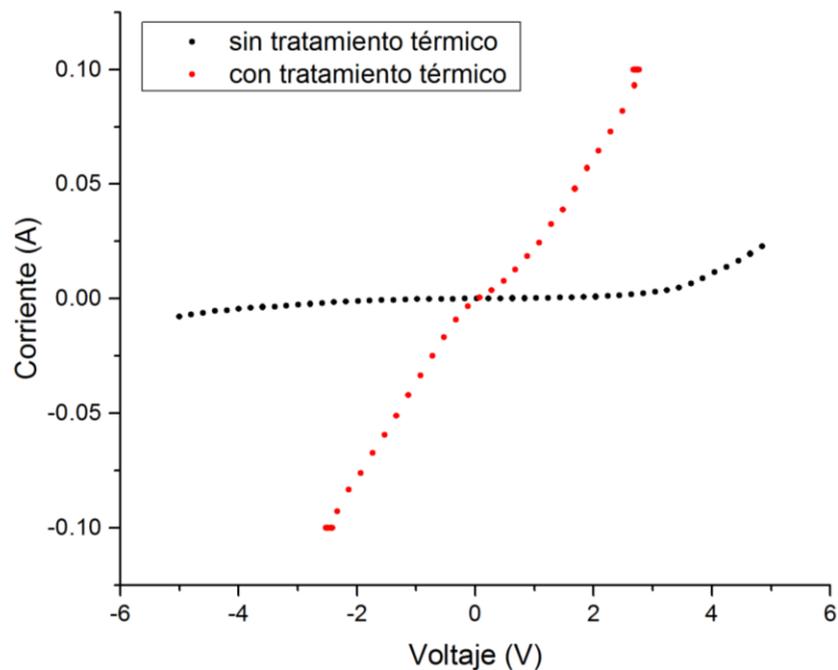


Figura 28. Curva I-V de la película de ZnO tipo  $p$ , sin y con tratamiento térmico.

Se evaluó la resistividad de cada película utilizando la fórmula que relaciona la resistencia con la resistividad y las dimensiones del material  $R = \rho A/L$ , donde  $\rho$  es la resistividad del material,  $A$  es el área transversal entre contactos, y  $L$  es la distancia entre estos. Suponiendo que la corriente fluye de un contacto a otro en línea recta, se tiene que, para la película tipo  $n$ ,  $A_n = 5.69 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>,  $L_n = 0.11$  cm,  $R_n = 111,257.97$   $\Omega$ , por lo que  $\rho_n = 57.96$   $\Omega$  cm. Para la película tipo  $p$ ,  $A_p = 5.86 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>,  $L_p = 0.14$  cm,  $R_p = 26.81$   $\Omega$ , por lo que  $\rho_p = 11.46 \times 10^{-3}$   $\Omega$  cm. Comparativamente, la película de ZnO tipo  $p$ , en general, presentó una resistividad casi 50,000 veces menor que la película de

ZnO tipo *n* (Tabla 5). Esto se observó al comparar las corrientes que cada película permitía fluir a un mismo voltaje aplicado. Este efecto se debe a que las películas de ZnO tipo *p* no poseen una estructura de granos, como la película de ZnO tipo *n*, debido al crecimiento lateral de este semiconductor paralelo al plano (001) como se ha indicado en el capítulo anterior.

**Tabla 5. Parámetros tomados y calculados de la resistividad de las películas de ZnO.**

Muestra	A (cm <sup>2</sup> )	L (cm)	R (Ω)	ρ (Ω cm)
<i>n</i> -ZnO	5.69x10 <sup>-5</sup>	0.11 cm	111,257.97	57.96
<i>p</i> -ZnO	5.86x10 <sup>-6</sup>	0.14 cm	26.81	11.46x10 <sup>-3</sup>

### 5.3 Unión *p-n* por contacto físico de las películas de ZnO:Ag y ZnO

Para corroborar que las películas de ZnO:Ag y ZnO poseen diferente tipo de conductividad, se formó una unión *p-n* haciendo un contacto físico entre ambas películas, como se muestra en la Figura 29. Esta unión se realizó montando una película sobre la otra, manteniendo cada una un contacto Óhmico, a través de los cuales se aplicó una diferencia de potencial. Cabe señalar que para asegurar un adecuado contacto físico entre las películas, se colocó un vidrio portaobjetos sobre las películas para ejercer presión entre ellas. Las curvas I-V fueron adquiridas tanto en presencia luz UV (365 nm) como en completa oscuridad, para valorar el efecto fotoeléctrico en el sistema (Figura 30). Se utilizó una lámpara de luz UV con potencia de 4 W, marca UVP. Las curvas obtenidas en oscuridad mostraron claramente una curva rectificante, propia de una unión *p-n* (W. F. Liu et al., 2007). La presencia de luz UV durante la medición causó un desplazamiento de la barrera de potencial, que pasó de ~4.7 V en oscuridad a ~ 2.7 V en presencia de luz UV. Esto es atribuido a la generación de portadores libres en la unión durante la irradiación UV, la cual produce pares electrón-hueco debido a que el band-gap del ZnO es menor a la energía de la luz UV usada como fuente de excitación. Este efecto fotoeléctrico promueve un decremento en el voltaje de polarización necesario para observar la conducción eléctrica en la unión *p-n*, como muestra la Figura 30.

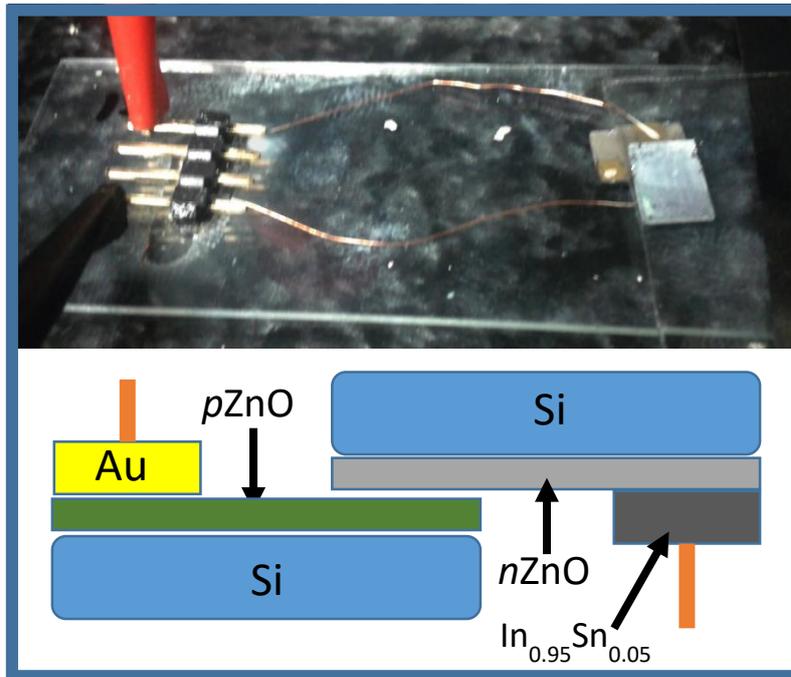


Figura 29. Arreglo utilizado para la formación de una unión *n-p* entre películas de ZnO tipo *n* y ZnO tipo *p*.

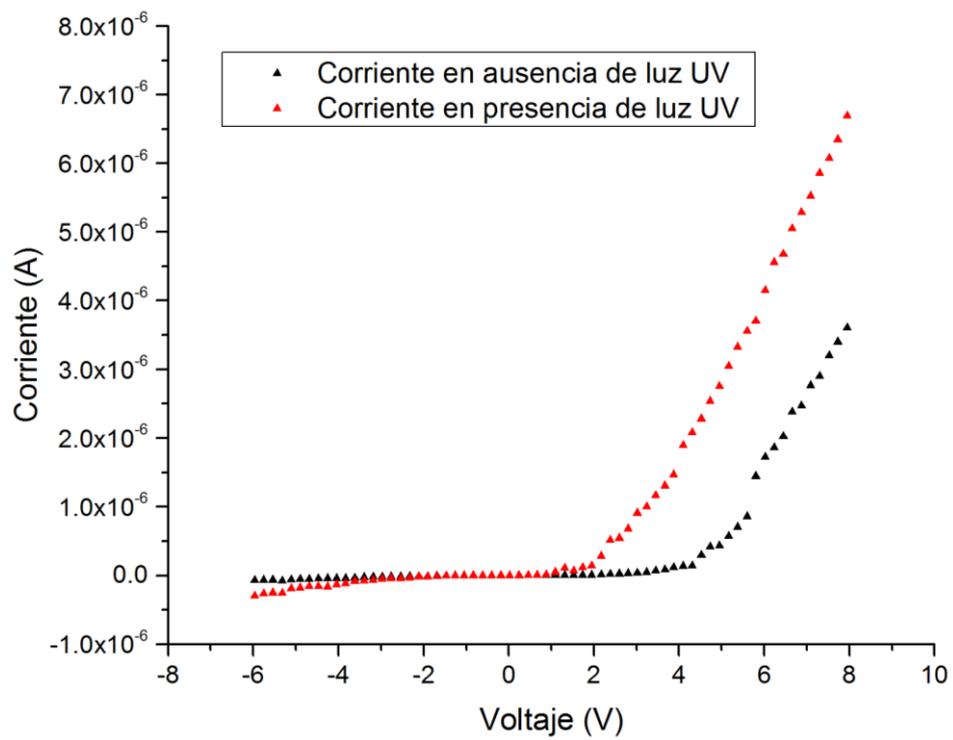
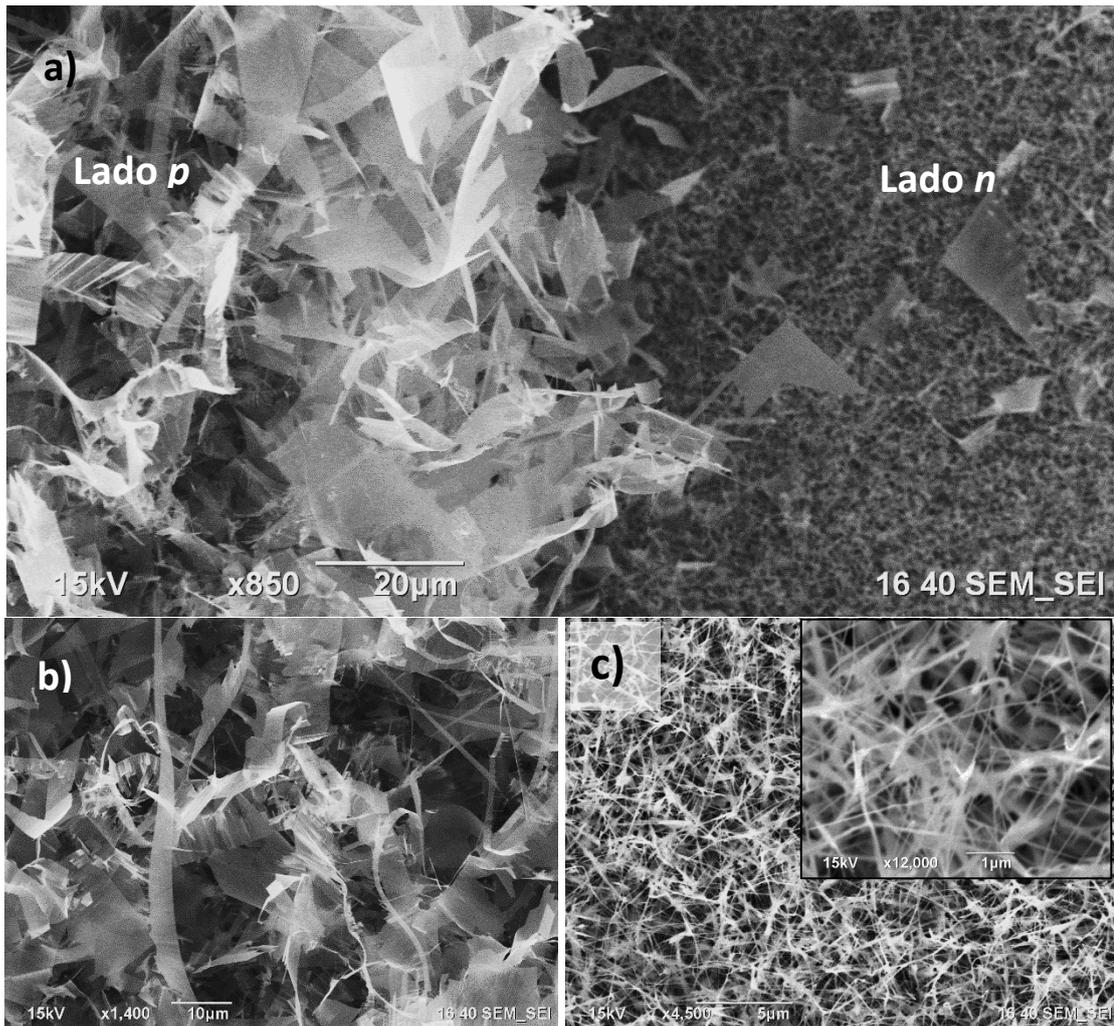


Figura 30. Curvas IV de la unión *n-p* de ZnO por contacto físico en presencia de luz UV y en ausencia de luz UV.

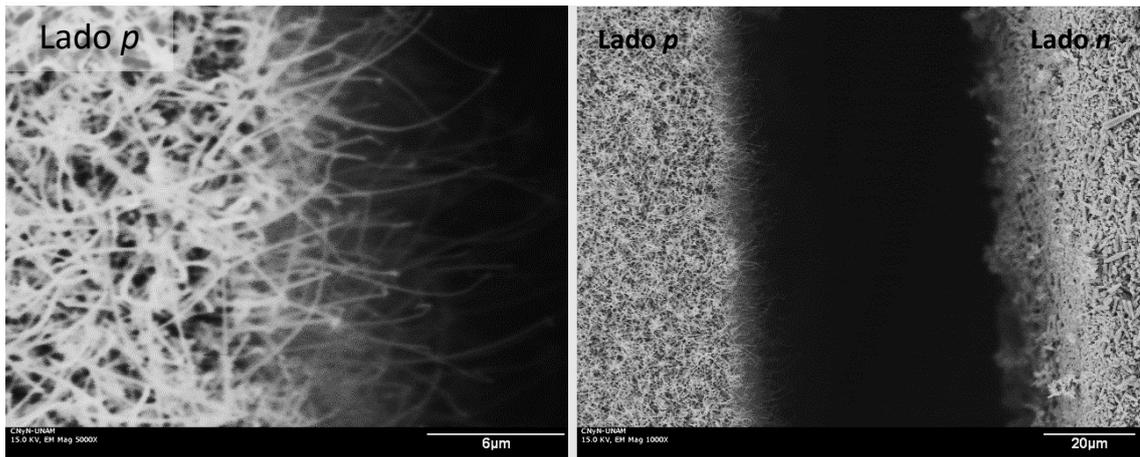
## 5.4 Formación de una unión $p-n$ a base de nanohilos de ZnO.

Primeramente, para determinar el efecto del campo eléctrico en la síntesis de nanohilos de ZnO por PVD se realizó un crecimiento inicial entre las películas de ZnO y ZnO:Ag sin aplicar este. La muestra obtenida fue nombrada celda 0. Las imágenes de SEM de esta muestra revelaron un depósito preferencial de nanoestructuras de ZnO sobre la película de ZnO tipo  $p$ . Obteniendo nano-cintas de ZnO sobre esta película, y nanoagujas sobre la película de ZnO tipo  $n$  (Figura 31).



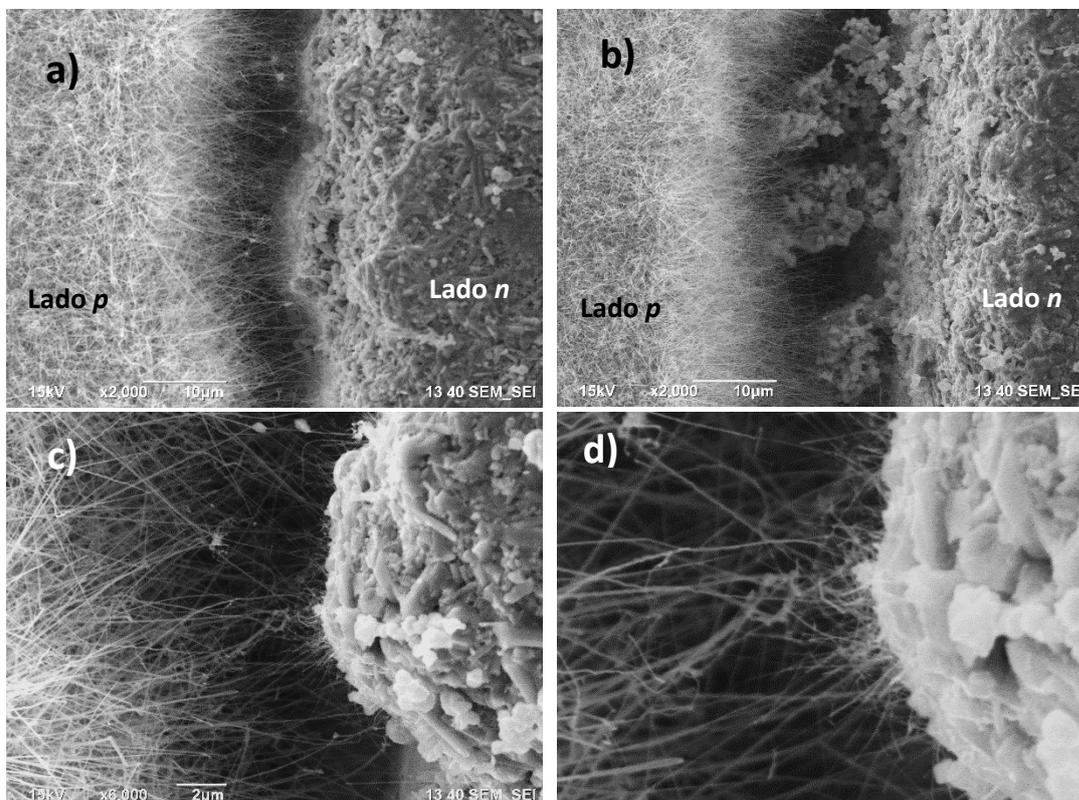
**Figura 31.** Imágenes de SEM de la Celda 0 de (a) la brecha entre las películas  $n$  y  $p$ , y los crecimientos sobre las películas de ZnO tipo  $p$  (b) y tipo  $n$  (c).

Las condiciones utilizadas para el crecimiento de la Celda 1 permitieron el crecimiento de nanohilos de ZnO en el lado  $p$  del dispositivo, pero estos no fueron lo suficientemente largos para alcanzar a la película tipo  $n$  (Figura 32). Las condiciones utilizadas para la fabricación de las celdas se pueden apreciar en la Tabla 4.



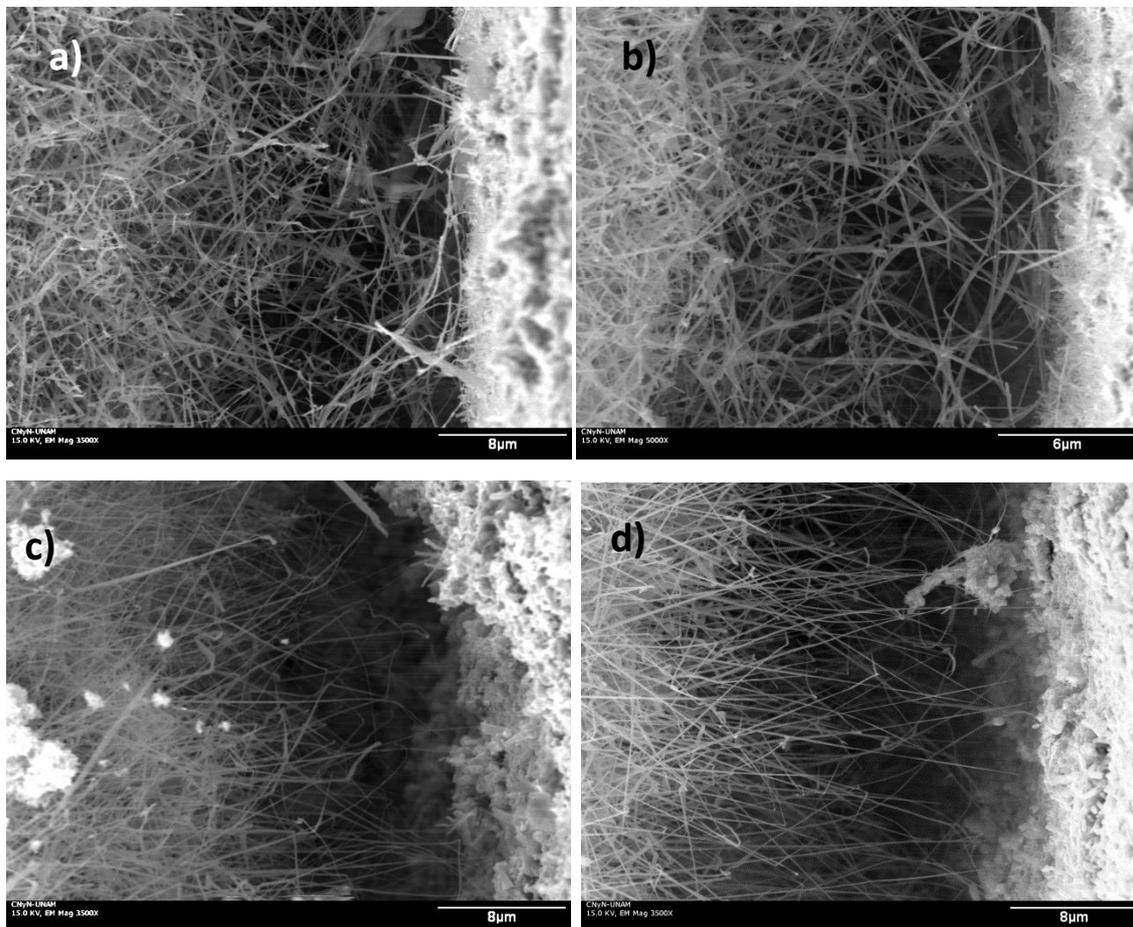
**Figura 32.** Imágenes de SEM de la Celda 1. La longitud de los nanohilos no alcanza a cubrir la distancia entre las películas de ZnO *n* y *p*.

Este resultado condujo a reducir la distancia entre las películas de ZnO tipo *p* y *n*, incrementando a 7.5 h el tiempo de crecimiento y se incrementó el voltaje aplicado a 60 V. La muestra obtenida fue nombrada Celda 2. La Figura 33 muestra los nanohilos de ZnO obtenidos, los cuales claramente lograron hacer contacto entre las dos películas de ZnO tipo *p* y *n*, aunque solo en una pequeña parte de la brecha entre ambas películas. Esto es, de los 5 mm de anchura del arreglo entre las 2 películas, sólo se observó crecimiento en 2 mm.

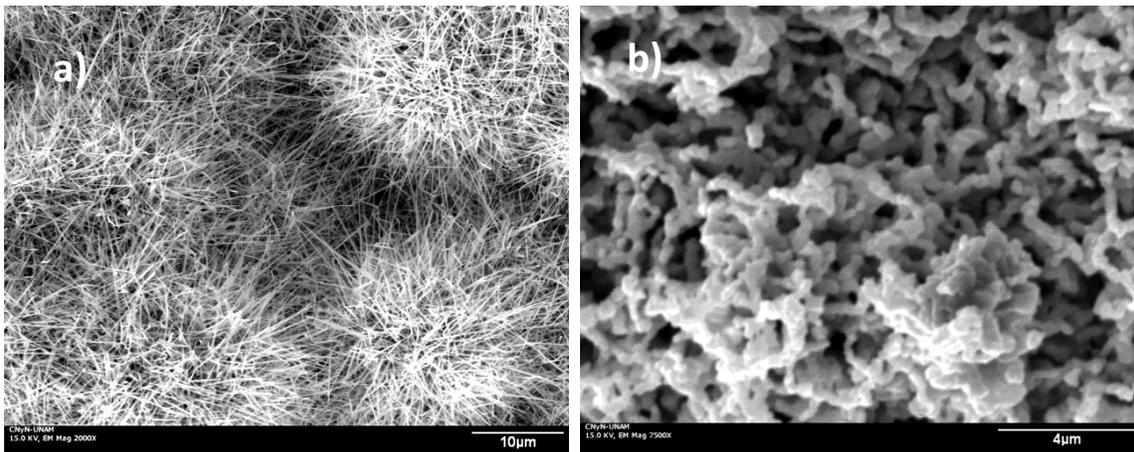


**Figura 33.** Imágenes de SEM del centro de la Celda 2.

Para aumentar la cantidad de nanohilos de ZnO, se aumentó el tiempo de reacción, pasando de 7.5 h a 14 h. La distancia entre sustratos es difícil de controlar, pero se pudo mantener alrededor de los 20  $\mu\text{m}$ , este dispositivo llevó el nombre de Celda 3. El efecto del aumento del tiempo de crecimiento se observa en la Figura 34. Aumentar el tiempo de crecimiento causó un depósito más grande sobre el arreglo de los sustratos. Se aprecia una población de nanohilos de ZnO mucho mayor en el centro de la brecha [Figura 34(a y b)] en comparación con las Celdas 1 y 2, no siendo así en las fronteras superior e inferior de la brecha [Figura 34(c y d)] donde crecieron más cortos, pero más rectos, en comparación con los crecidos en el centro de la brecha. Finalmente, el aumento del tiempo de crecimiento a 14 h permitió un depósito de ZnO en ambas películas delgadas en las regiones alejadas de la brecha entre ellas, con morfología diferente en cada una de ellas [Figura 35(a y b)].

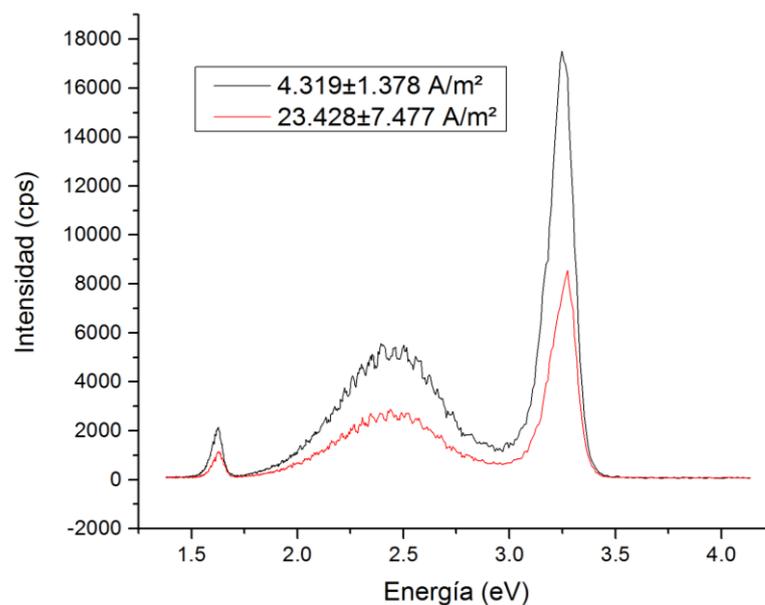


**Figura 34. Imágenes de SEM de la Celda 3. (a y b) centro de la brecha entre las películas. (c) esquina superior de la brecha. (d) esquina inferior de la brecha.**

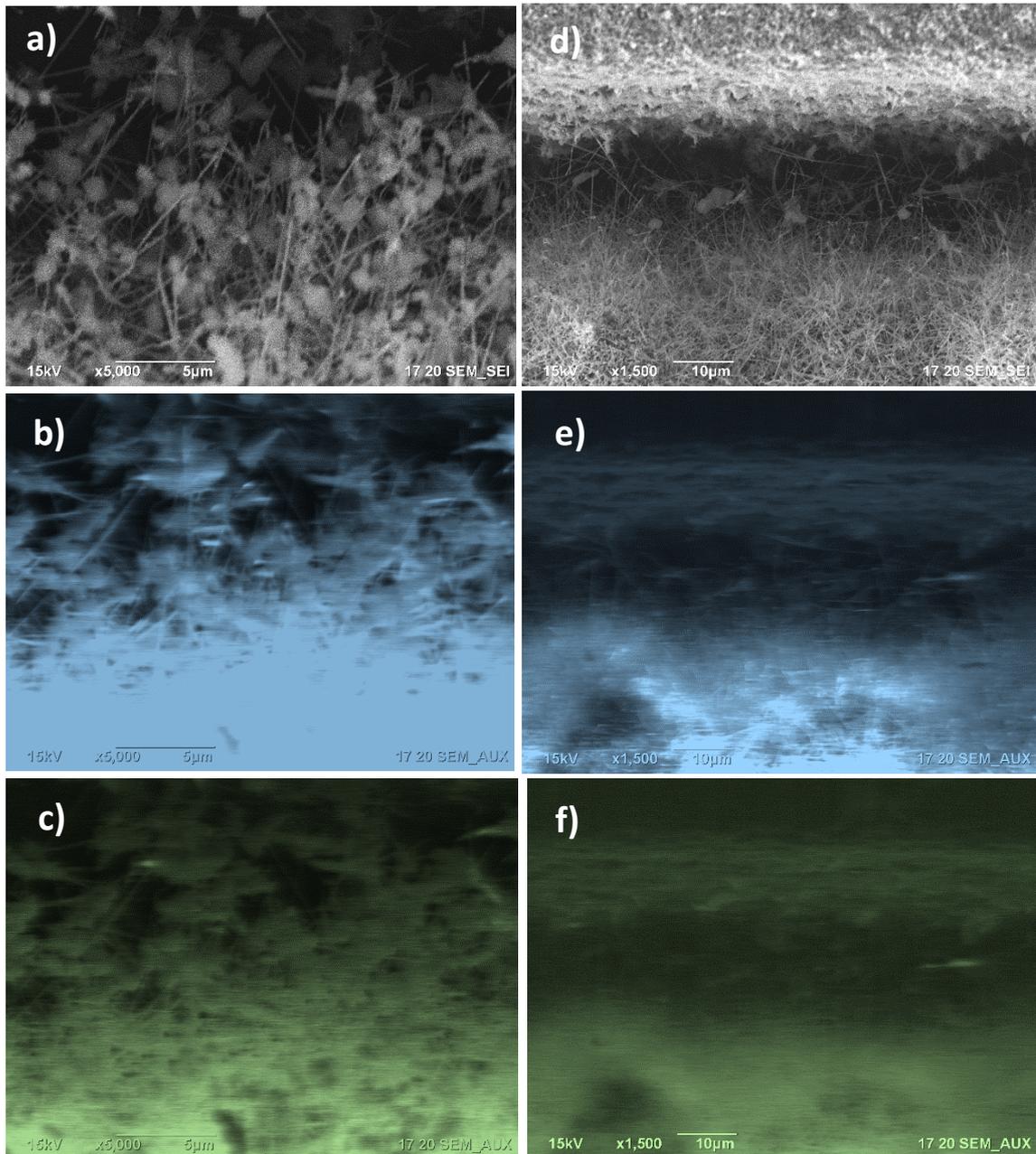


**Figura 35. (a) superficie de la película de ZnO tipo *p* después del crecimiento. (b) superficie de la película de ZnO tipo *n* después del crecimiento.**

Los espectros de catodoluminiscencia tomados en los nanohilos de ZnO sintetizados en la Celda 3, mostraron dos emisiones centradas en 380 y 505 nm (3.26 y 2.45 eV respectivamente), correspondientes al borde de banda y las defectos del ZnO. Nuevamente, la mayor intensidad relativa de la emisión de borde de banda representa una alta calidad cristalina de los nanohilos de ZnO. Ambas emisiones mostraron un incremento en intensidad debido al incremento de la densidad de corriente del haz de electrones. Cabe señalar que los espectros de catodoluminiscencia de las películas de ZnO tipo *p* y *n* registraron una emisión de 2.1 eV, por lo que se espera que los nanohilos de ZnO presenten defectos de diferente naturaleza.



**Figura 36. Espectros de catodoluminiscencia de los nanohilos de ZnO crecidos por PVD, a distintas densidades de corriente del haz de electrones.**



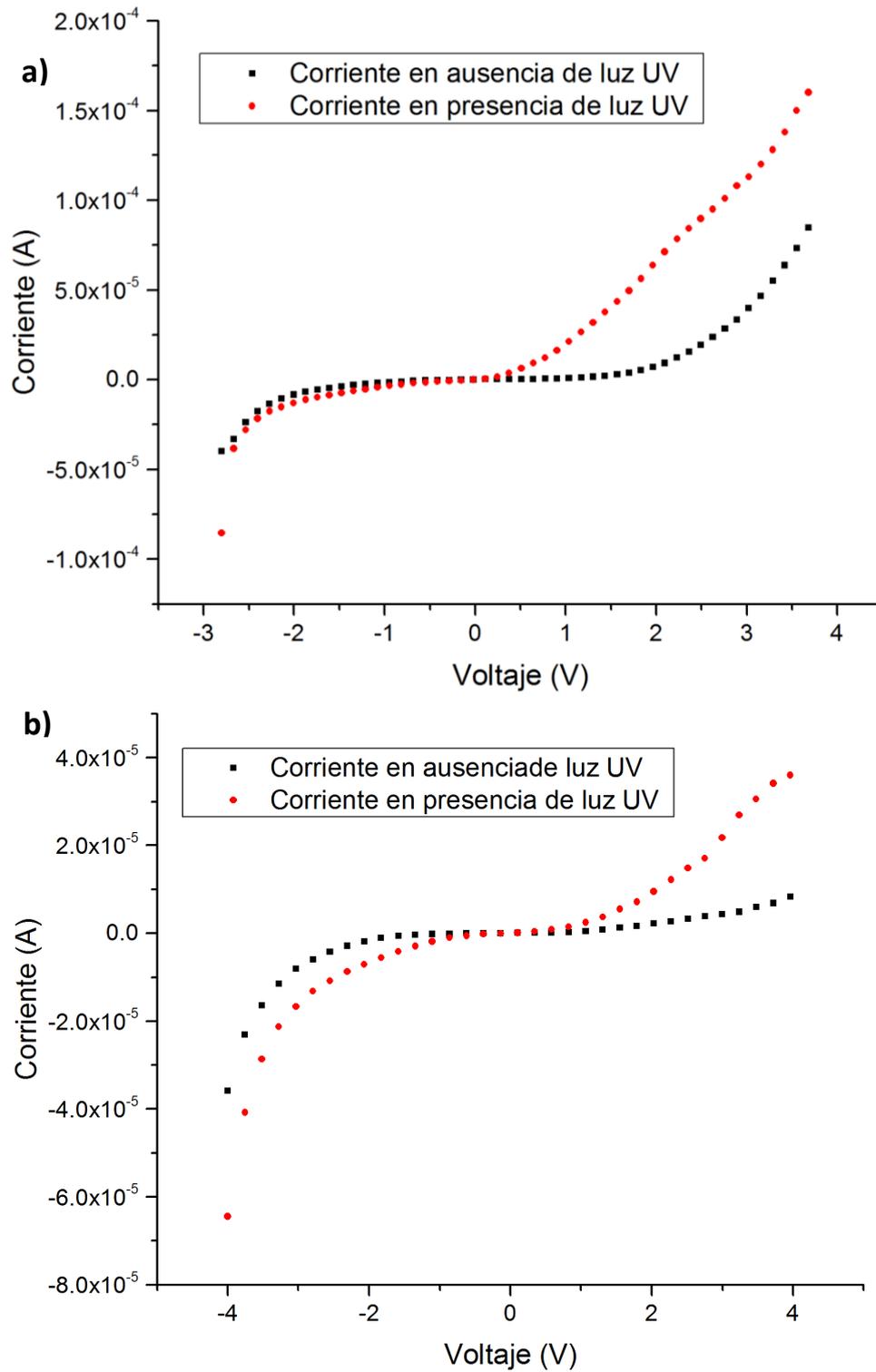
**Figura 37. Imágenes de catodoluminiscencia de los nanohilos de ZnO crecidos por PVD. (a) Imagen de SEM de los nanohilos de ZnO, (b) Imagen pancromática de catodoluminiscencia, (c) imagen a 500 nm de catodoluminiscencia. (d) Imagen reducida de los nanohilos de ZnO con sus respectivas imágenes de catodoluminiscencia, (e) pancromática y (f) con filtro de 500 nm.**

Las imágenes de catodoluminiscencia de los nanohilos de ZnO fueron obtenidas usando filtros ópticos tipo pasa-banda para obtener imágenes monocromáticas de las emisiones mostradas en la Figura 36, revelando una distribución homogénea de estas (Figura 37).

Las curvas de corriente-voltaje obtenidas en la Celda 3 demostraron que existe una unión *p-n* entre el arreglo de nanohilos de ZnO y las dos películas de ZnO y ZnO:Ag. Las curvas I-V se obtuvieron polarizando el dispositivo tanto en oscuridad como en

presencia de luz UV. La Figura 38(a) muestra una típica curva I-V obtenida del dispositivo en obscuridad completa, mostrando claramente un comportamiento rectificante. De forma similar a lo observado para la unión física  $p-n$  entre las películas de ZnO y ZnO:Ag (Figura 30), en presencia de luz UV se observó un decremento en la barrera de potencial requerido para generar portadores libres, pasando de 2.40 V en ausencia de luz UV a ~840 mV. Nuevamente, el origen de este efecto se ha atribuido a la generación de pares electrón-hueco en la unión  $p-n$  durante la irradiación con luz UV. Sin embargo, un efecto similar ha sido reportado por otros autores. Zhang ha propuesto, que el efecto de la disminución del voltaje de activación al incidir radiación UV es explicado por un fenómeno de adsorción de oxígeno ambiental en la superficie del ZnO (D. H. Zhang, 1999). Un átomo o molécula de oxígeno puede capturar un electrón de la banda de conducción, lo que carga negativamente a la superficie del ZnO. Esto genera una zona de agotamiento debajo de la superficie, lo que disminuye la conductividad del dispositivo. Cuando la radiación UV está presente, se generan huecos, los cuales son atraídos por el campo eléctrico de la zona de agotamiento hacia la superficie y neutralizar el oxígeno adsorbido. Este proceso se conoce como fotodesorción, y explica que la conductividad en la superficie del dispositivo aumente. Cuando la luz UV se retira, el oxígeno se adsorberá de nuevo y disminuirá la conductividad. La Figura 38(a) además muestra que el potencial de ruptura de la unión no presenta diferencias en ausencia o en presencia de luz UV, manteniéndose con un valor de 2.5 V. La resistencia eléctrica del dispositivo expuesto a un voltaje mayor a su barrera de potencial resultó de ~75 k $\Omega$  en ausencia de luz UV, y de ~20 k $\Omega$  en presencia de luz UV.

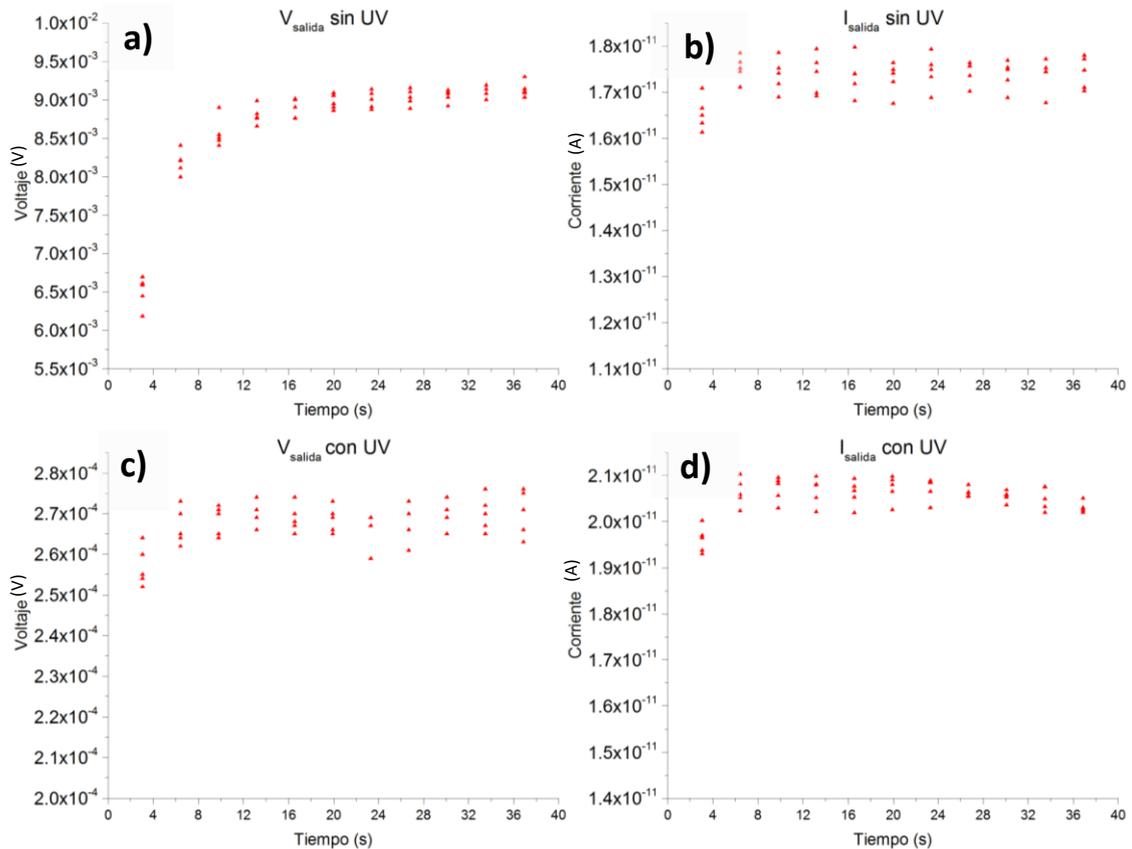
Finalmente, se tomaron curvas IV después de 7 días de la fabricación del dispositivo, y se observó un decremento en los valores de corriente generados. Este efecto se atribuyó al desgaste del dispositivo generado por aplicar voltajes inferiores al potencial de ruptura de la unión  $p-n$ , así como posiblemente a la generación de picos de voltaje de aproximadamente 50 V que genera el sistema Keithley 2400 al ser encendido.



**Figura 38. Curvas IV tomadas en ausencia y presencia de luz UV. Las figuras (a) y (b) muestran las curvas IV tomadas inmediatamente después de la fabricación del dispositivo y siete días después, respectivamente.**

Se realizaron mediciones de voltaje y corriente en el dispositivo para conocer su capacidad como celda solar. Estas mediciones se realizaron 7 días después de la fabricación del dispositivo. En la Figura 39 se observan distintas mediciones de salida

de voltaje y corriente de la Celda 3 con respecto al tiempo, en ausencia y presencia de luz UV. En las mediciones de voltaje en ausencia de luz UV [Figura 39(a)] se observa que el dispositivo tarda algunos segundos en estabilizar su suministro de voltaje, que va de  $\sim 6.5$  mV a los 3 segundos, hasta  $\sim 9$  mV pasando los 20 segundos. La corriente medida en ausencia de luz UV fue de  $\sim 17.5$  pA [Figura 39(b)]. El voltaje medido en presencia de luz UV fue de  $\sim 0.27$  mV [Figura 39(c)]. La corriente medida en presencia de luz UV fue de  $\sim 21$  pA [Figura 39(d)].



**Figura 39.** Mediciones en función del tiempo, del voltaje en ausencia y presencia de luz UV (a y c respectivamente) y de corriente en ausencia y presencia de luz UV (b y d respectivamente).

## Capítulo 6. Conclusiones

En este trabajo de investigación se presentan los resultados de la fabricación de un prototipo de fotodiodo a base de nanohilos de ZnO y películas delgadas de ZnO tipo *n* y tipo *p*. Para observar la morfología del dispositivo, se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y para determinar la composición química elemental, se utilizó el aditamento de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS). El grado de cristalinidad de los materiales sintetizados se determinó mediante Difracción de Rayos X (XRD). Los defectos puntuales presentes en los materiales estudiados se determinaron por Catodoluminiscencia (CL). Finalmente, la caracterización del fotodiodo se realizó midiendo la corriente contra el voltaje aplicado (curvas I-V).

La importancia de este trabajo radica en la exploración y establecimiento de una ruta de síntesis exitosa para la obtención de películas delgadas de ZnO tipo *p* dopadas con Ag con alta calidad cristalina y que sea fácil de reproducir. Por otra parte, es de importancia también porque se corrobora la posibilidad de sintetizar nanohilos de ZnO por PVD aplicando campos eléctricos para orientar el crecimiento.

La investigación de la síntesis de películas delgadas por el método hidrotermal permitió obtener exitosamente películas delgadas de ZnO tipo *n* sin impurificar, y tipo *p* dopadas con Ag. Se obtuvieron películas delgadas de ZnO tipo *n* en arreglos de bastones verticales sobre el sustrato, en comparación con las tipo *p*, cuya morfología fue prácticamente homogénea y lisa. Los grosores de ambas películas fueron de ~8  $\mu\text{m}$  para las tipo *n* y ~300 nm para las tipo *p*. Se observó el efecto del ácido cítrico durante la síntesis de las películas tipo *p*, apreciándose una disminución considerable en el grosor de las películas al aumentar la concentración de ácido cítrico debido al efecto quelante que tiene este compuesto sobre los iones de zinc en la solución.

El análisis por XRD de la película de ZnO tipo *n* mostró varios picos de difracción, todos pertenecientes a ZnO. Se discutió que su naturaleza se puede atribuir al desgaste mecánico de la superficie causado por la limpieza después de su síntesis, generando pequeños cristales con múltiples orientaciones en la superficie. El análisis por XRD de la película de ZnO tipo *p* mostró un pico predominante, atribuido al plano (002) de ZnO, indicando una dirección preferencial de crecimiento del material con el uso de ácido cítrico durante la reacción.

Se realizaron análisis de catodoluminiscencia de las películas de ZnO tipo *n*, observándose señales características de la emisión de borde de banda de ZnO a ~380 nm, así como señales de emisión atribuida a defectos puntuales en el cristal a ~560

nm; ambas con intensidades relativas similares para distintas ampliaciones de la imagen, indicando una gran cantidad de defectos en el material. El análisis de catodoluminiscencia de las películas de ZnO tipo *p* dopadas con Ag arrojó señales de emisión de borde de banda a  $\sim 360$  nm. También se detectaron señales de emisión causadas por defectos puntuales a  $\sim 550$  nm. La intensidad de la señal de borde de banda disminuía al aumentar la ampliación de la imagen, mientras que la señal causada por defectos puntuales crecía. Se propuso un diagrama de energía y un posible mecanismo para la explicación de este resultado.

Las curvas I-V de las películas de ZnO tipo *n* y tipo *p* permitieron calcular sus resistividades, siendo estas  $\rho_n = 57.96 \Omega \text{ cm}$  para la tipo *n*, y  $\rho_p = 11.46 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  para la tipo *p*, indicando que las abundantes fronteras de grano en las películas tipo *n* aumentaban la resistividad, mientras que la homogeneidad cristalina de las películas tipo *p* la disminuía.

Una vez obtenidas las películas de ZnO tipo *n* y tipo *p*, se prosiguió a formar una homounión física de ZnO por contacto físico utilizando dichas películas, cada una con su respectivo contacto óhmico,  $\text{In}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  para las tipo *n* y Au para las tipo *p*. Se tomaron curvas IV en ausencia y presencia de luz UV, para medir las características eléctricas de la homounión física, encontrando un potencial de barrera de  $\sim 4$  V en ausencia de luz UV, y de  $\sim 2$  V en presencia de luz UV. Esta homounión se realizó para corroborar el tipo de conductividad de cada película, y al observar el comportamiento rectificante se concluyó que ambas tenían distintos tipos de portadores, o conductividad.

Una vez asegurado el tipo de conductividad de cada película, se fabricó el portaobjetos para la síntesis por PVD, sobre la cual se pegaron ambas películas, a una distancia de  $\sim 20 \mu\text{m}$  entre ellas, con contactos en los extremos externos para la aplicación del campo eléctrico. Se crecieron nanohilos de ZnO utilizando la técnica de PVD entre las películas de ZnO tipo *n* y *p*, utilizando campos eléctricos entre éstas últimas. Se varió el tiempo de crecimiento y la intensidad del campo eléctrico. Se demostró que en ausencia de campo eléctrico, se producen crecimientos desordenados de nano-cintas de ZnO en la región de la película tipo *p*, y nanoagujas en la región de la película tipo *n*. Se demostró que el campo eléctrico aplicado promueve el crecimiento de nanohilos de ZnO del lado *p* al lado *n*. Los tiempos de crecimiento también fueron importantes, pues a tiempos pequeños, los nanohilos no alcanzan a unir ambas películas. Cuando el crecimiento se realiza en atmosfera inerte, los nanohilos presentan una conductividad tipo *n*.

Se tomaron curvas IV en ausencia y presencia de luz UV para medir las características eléctricas del dispositivo fabricado, y se encontró un potencial de contacto de  $\sim 2$  V en ausencia de luz UV, y de  $\sim 0.4$  V en presencia de luz UV. Se realizaron mediciones durante siete días a partir de su fabricación, y se observó que el comportamiento rectificante se perdía a causa de daños a los nanohilos. Esto se atribuyó a la aplicación continua de voltajes altos al dispositivo, así como a la generación de altos picos de voltaje del equipo de medición al ser encendido.

Existe gran cantidad de trabajo que aún puede ser realizado en torno a este proyecto. Se puede considerar realizar curvas I-V en atmosfera inerte para asegurar la ausencia de oxígeno en el ambiente, de esta manera se puede asegurar el mecanismo de la disminución del potencial de contacto del diodo fabricado.

Conviene explorar la síntesis de películas delgadas de ZnO sobre sustratos afines a la estructura cristalina del ZnO, como Si (111) o zafiro (111), para determinar la adhesión de las películas al sustrato.

También se puede variar la cantidad de ácido cítrico utilizado durante la síntesis de las películas delgadas de ZnO tipo  $p$ , para determinar su efecto en el grosor de estas. Otro parámetro que se puede variar es la intensidad del campo eléctrico aplicado durante el crecimiento de los nanohilos de ZnO por PVD. Convendría explorar este crecimiento a voltajes mayores para determinar la longitud máxima de crecimiento o la direccionalidad que este provoca.

## Lista de referencias bibliográficas

- Abdulgafour, H. I., Hassan, Z., Yam, F. K., & Chin, C. W. (2013). Sensing devices based on ZnO hexagonal tube-like nanostructures grown on p-GaN heterojunction by wet thermal evaporation. *Thin Solid Films*, *540*, 212-220.
- Campos, L. C., Dalal, S. H., Baptista, D. L., Magalhães-Paniago, R., Ferlauto, A. S., Milne, W. I., ... Lacerda, R. G. (2007). Determination of the epitaxial growth of zinc oxide nanowires on sapphire by grazing incidence synchrotron x-ray diffraction. *Applied Physics Letters*, *90*(18), 181929.
- Chew, Z. J., Brown, R. A., Maffei, T. G. G., & Li, L. (2012). Comparison of ZnO nanowires synthesized on various surfaces on a single substrate. *Materials Letters*, *72*, 60-63.
- Cho, S., Jang, J., Jung, S., Lee, B. R., Oh, E., & Lee, K. (2009). Precursor Effects of Citric Acid and Citrates on ZnO Crystal Formation. *Langmuir*, *25*(February), 3825-3831.
- Cui, J. (2012). Zinc oxide nanowires. *Materials Characterization*, *64*, 43-52.
- Cui, J., & Gibson, U. J. (2005). Enhanced nucleation, growth rate, and dopant incorporation in ZnO nanowires. *Journal of Physical Chemistry B*, *109*(46), 22074-22077.
- Dai, L., Chen, X. L., Wang, W. J., Zhou, T., & Hu, B. Q. (2003). Growth and luminescence characterization of large-scale zinc oxide nanowires. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *15*(13), 2221-2226.
- Fabrizi, F., Villani, M., Catellani, A., Calzolari, A., Cicero, G., Calestani, D., ... Salvati, G. (2014). Zn vacancy induced green luminescence on non-polar surfaces in ZnO nanostructures. *Scientific reports*, *4*, 5158.
- Fabricius, H., Skettrup, T., & Bisgaard, P. (1986). Ultraviolet detectors in thin sputtered ZnO films. *Applied optics*, *25*(16), 2764.
- Fan, J. C., Sreekanth, K. M., Xie, Z., Chang, S. L., & Rao, K. V. (2013). P-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices. *Progress in Materials Science*, *58*(6), 874-985.
- Fang, X., Wang, X., Zhao, D., Zhao, H., Fang, F., Wei, Z., ... Yan, Y. S. (2014). Electroluminescence of ZnO nanorods/ZnMgO films/p-SiC structure heterojunction LED. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, *59*, 93-97.
- Fang, Y., Pang, Q., Wen, X., Wang, J., & Yang, S. (2006). Synthesis of ultrathin ZnO nanofibers aligned on a zinc substrate. *Small*, *2*(5), 612-615.
- Gao, H., Fang, G., Wang, M., Liu, N., Yuan, L., Li, C., ... Zhao, X. (2008). The effect of growth conditions on the properties of ZnO nanorod dye-sensitized solar cells. *Materials Research Bulletin*, *43*(12), 3345-3351.

- García-Gutiérrez, R., Barboza-Flores, M., Berman-Mendoza, D., Rangel-Segura, R., & Contreras-López, O. E. (2012). Luminescence and structure of ZnO grown by physical vapor deposition. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012.
- Greene, L. E., Law, M., Tan, D. H., Montano, M., Goldberger, J., Somorjai, G., & Yang, P. (2005). General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds. *Nano Letters*, 5(7), 1231-1236.
- Guerrero, a, & Herrera, M. (2013). CL from impurities and point defects in ZnO:Mn nanorods grown by the hydrothermal method. *Semiconductor Science and Technology*, 28(3), 035012.
- Harnack, O., Pacholski, C., Weller, H., Yasuda, A., & Wessels, J. M. (2003). Rectifying Behavior of Electrically Aligned ZnO Nanorods. *Nano Letters*, 3(8), 1097-1101.
- Herring, N. P., Panchakarla, L. S., & El-Shall, M. S. (2014). P-Type nitrogen-Doped ZnO nanostructures with controlled shape and doping level by facile microwave synthesis. *Langmuir*, 30(8), 2230-2240.
- Hsueh, T.-J., Lin, S.-Y., Weng, W.-Y., Hsu, C.-L., Tsai, T.-Y., Dai, B.-T., & Shieh, J.-M. (2012). Crystalline-Si photovoltaic devices with ZnO nanowires. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98, 494-498.
- Huang, H., Zhao, Q., Hong, K., Xu, Q., & Huang, X. (2014). Optical and electrical properties of N-doped ZnO heterojunction photodiode. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 57, 113-117.
- Huang, M. H., Wu, Y., Feick, H., Tran, N., Weber, E., & Yang, P. (2001). Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. *Advanced Materials*, 13(2), 113-116.
- Hyun-Kyu, P., Myung Hoon, O., Sang-Woo, K., Gil-Ho, K., Doo-Hyeob, Y., Sunyoung, L., ... Sung-Lyul, M. (2006). Vertically well-aligned ZnO nanowires on c-Al/sub 2/O/sub 3 / and GaN substrates by Au catalyst. *ETRI Journal*, 28(6), 787-789.
- Jung, B. O., Kwon, Y. H., Seo, D. J., Lee, D. S., & Cho, H. K. (2013). Ultraviolet light emitting diode based on p-NiO/n-ZnO nanowire heterojunction. *Journal of Crystal Growth*, 370, 314-318.
- Kao, T. H., Chen, J. Y., Chiu, C. H., Huang, C. W., & Wu, W. W. (2014). Opto-electrical properties of Sb-doped p-type ZnO nanowires. *Applied Physics Letters*, 104(11), 111909.
- Keis, K., Bauer, C., Boschloo, G., Hagfeldt, A., Westermark, K., Rensmo, H., & Siegbahn, H. (2002). Nanostructured ZnO electrodes for dye-sensitized solar cell applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, 57-64.

- Kind, H., Yan, H., Messer, B., Law, M., & Yang, P. (2002). Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches. *Advanced Materials*, *14*(2), 158-160.
- Kong, Y. C., Yu, D. P., Zhang, B., Fang, W., & Feng, S. Q. (2001). Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach. *Applied Physics Letters*, *78*(4), 407.
- Lander, J. J. (1960). Reactions of Lithium as a donor and an acceptor in ZnO. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *15*(3-4), 324-334.
- Lima, S. A. M., Sigoli, F. A., Jafelicci, M., & Davolos, M. R. (2001). Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide. *International Journal of Inorganic Materials*, *3*(7), 749-754.
- Lin, B., Fu, Z., & Jia, Y. (2001). Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Applied Physics Letters*, *79*(7), 943-945.
- Liu, K., Sakurai, M., & Aono, M. (2010). ZnO-based ultraviolet photodetectors. *Sensors*, *10*(9), 8604-8634.
- Liu, W. F., Bian, J. M., Hu, L. Z., Liang, H. W., Zang, H. Q., Sun, J. C., ... Du, G. T. (2007). Electroluminescence from a ZnO homojunction device grown by pulsed laser deposition. *Solid State Communications*, *142*(11), 655-658.
- Liu, W., Xiu, F., Sun, K., Xie, Y., Wang, K. L., Wang, Y., & Zou, J. (2010). Na-Doped p-Type ZnO Microwires, *132*, 2498-2499.
- Liu, Z., Zhu, R., & Zhang, G. (2010). Electric-field-assisted growth and alignment of ZnO nanowires in device fabrication. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *43*(15), 155402.
- Look, D. C. (2001). Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, *80*(1-3), 383-387.
- Mang, A., Reimann, K., & Rübenacke, S. (1995). Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid State Communications*, *94*(4), 251-254.
- Mass, J., Avella, M., Jiménez, J., Rodríguez, A., Rodríguez, T., Callahan, M., ... Wang, B. (2008). Cathodoluminescence study of ZnO wafers cut from hydrothermal crystals. *Journal of Crystal Growth*, *310*(5), 1000-1005.
- Morkoç, H., & Özgür, Ü. (2009). *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*.
- Özgür, U., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., ... Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, *98*(4), 041301.
- Park, C. H., Zhang, S. B., & Wei, S.-H. (2002). Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective. *Physical Review B*, *66*(7), 1-3.

- Reynolds, D. C., Look, D. C., Jogai, B., Van Nostrand, J. E., Jones, R., & Jenny, J. (1998). Source of the yellow luminescence band in GaN grown by gas-source molecular beam epitaxy and the green luminescence band in single crystal ZnO. *Solid State Communications*, 106(10), 701-704.
- Reynolds, D., Look, D., Jogai, B., Litton, C., Cantwell, G., & Harsch, W. (1999). Valence-band ordering in ZnO. *Physical Review B*, 60(4), 2340-2344.
- Senthil Kumar, E., Chandran, M., Bellarmine, F., Mannam, R., Nakamura, D., Higashihata, M., ... Ramachandra Rao, M. S. (2014). Formation of one-dimensional ZnO nanowires from screw-dislocation-driven two-dimensional hexagonal stacking on diamond substrate using nanoparticle-assisted pulsed laser deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(3), 034016.
- Shen, G., & Chen, D. (2010). One-dimensional nanostructures for photodetectors. *Recent patents on nanotechnology*, 4(1), 20-31.
- Siva Kumar, V. V., & Kanjilal, D. (2014). Growth of p-type Ag-doped ZnO by rf sputter deposition. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, 2(3), 199-206.
- Srikant, V., & Clarke, D. (1998). On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 83(May 2015), 5447.
- Tampo, H., Fons, P., Yamada, A., Kim, K. K., Shibata, H., Matsubara, K., ... Niki, S. (2006). Determination of crystallographic polarity of ZnO bulk crystals and epilayers. *Physica Status Solidi C: Conferences*, 3(4), 1018-1021.
- Thangavel, R., & Chang, Y.-C. (2012). Investigations on structural, optical and electrical properties of p-type ZnO nanorods using hydrothermal method. *Thin Solid Films*, 520(7), 2589-2593.
- Thomas, M. A., & Cui, J. B. (2010). Electrochemical route to p-type doping of ZnO nanowires. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(7), 1090-1094.
- Tuomisto, F., Saarinen, K., Look, D. C., & Farlow, G. C. (2005). Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(8), 1-11.
- Urgessa, Z. N., Oluwafemi, O. S., & Botha, J. R. (2012). Hydrothermal synthesis of ZnO thin films and its electrical characterization. *Materials Letters*, 79, 266-269.
- Vergés, M. A., Mifsud, A., & Serna, C. J. (1990). Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86(6), 959.
- Wei, A., Sun, X. W., Xu, C. X., Dong, Z. L., Yang, Y., Tan, S. T., & Huang, W. (2006). Growth mechanism of tubular ZnO formed in aqueous solution. *Nanotechnology*, 17(6), 1740-1744.
- Xu, P. S., Sun, Y. M., Shi, C. S., Xu, F. Q., & Pan, H. B. (2003). The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects. *Nuclear Instruments*

*and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 199, 286-290.

Yan, Y., & Wei, S. H. (2008). Doping asymmetry in wide-bandgap semiconductors: Origins and solutions. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 245(4), 641-652.

Zaldívar, M. H., Fernández, P., Piqueras, J., & Solís, J. (1999). Effect of laser irradiation on the luminescence of Mg and Si-doped GaN films. *Journal of Applied Physics*, 85(2), 1120.

Zhang, D. H. (1999). Fast photoresponse and the related change of crystallite barriers for ZnO films deposited by RF sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28(6), 1273-1277.

Zhang, J., Sun, L., Yin, J., Su, H., Liao, C., & Yan, C. (2002). Control of ZnO morphology via a simple solution route. *Chemistry of Materials*, 14(10), 4172-4177.

Zhang, S., Wei, S.-H., & Zunger, A. (2001). Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Physical Review B*, 63(7), 1-7.

Zhang, Y., Jia, H., Wang, R., Chen, C., Luo, X., Yu, D., & Lee, C. (2003). Low-temperature growth and Raman scattering study of vertically aligned ZnO nanowires on Si substrate. *Applied Physics Letters*, 83(22), 4631.