

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN FÍSICA DE MATERIALES**

**CARACTERIZACIÓN DE NANOVARILLAS DE ÓXIDO DE ZINC
IMPURIFICADAS CON INDIO Y ANTIMONIO POR CATODOLUMINISCENCIA Y
ESPECTROSCOPIA TÚNEL.**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS

Presenta:

M.C. ALFREDO GONZÁLEZ CARRAZCO.

Ensenada, Baja California, México, Junio de 2010.

RESUMEN de la tesis de **Alfredo González Carrazco**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en Física de Materiales. Ensenada, Baja California. Junio de 2010.

**CARACTERIZACIÓN DE NANOVARILLAS DE ÓXIDO DE ZINC
IMPURIFICADAS CON INDIO Y ANTIMONIO POR
CATODOLUMINISCENCIA Y ESPECTROSCOPIA TÚNEL.**

Resumen aprobado por:

Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Director de Tesis

En este trabajo de investigación se estudian las propiedades ópticas y electrónicas de nanovarillas de ZnO puro e impurificado con In y Sb usando las técnicas de catodoluminiscencia y espectroscopía túnel. Para la obtención de las nanoestructuras de ZnO se utilizó el método hidrotermal a baja temperatura, obteniendo nanovarillas de ZnO puro, y ZnO impurificado con In y Sb. La morfología, cristalinidad y composición de las muestras obtenidas se caracterizaron utilizando las técnicas de Microscopía de Transmisión (TEM), Difracción de rayos-X (XRD), Espectroscopía de dispersión de energía (EDS), y Espectroscopía de emisión óptica (OES), respectivamente. Para el estudio de las propiedades luminiscentes en las nanovarillas de ZnO se utilizó la técnica de Catodoluminiscencia (CL) en el microscopio electrónico de barrido (SEM), en el rango de temperatura de 100-300 K. Para la caracterización de la morfología de la superficie y de la estructura electrónica de las nanovarillas se utilizaron la Microscopía y la Espectroscopía Túnel de Barrido (STM y STS) a temperatura ambiente. Las nanovarillas puras e impurificadas con In y Sb se sometieron a tratamientos térmicos en atmósferas de Ar y de O₂ con el propósito de modificar su distribución de defectos e identificar de manera indirecta los defectos probables que participan en la formación de las emisiones no-deseadas del ZnO. Se encontró que la bien conocida banda amarilla del ZnO posee al menos dos componentes, una centrada en 2.24 eV y otra en 1.77 eV. La primera se ha asociado a Zn_i, cuya intensidad relativa decrece por los tratamientos térmicos efectuados debido a un efecto de recocido de tales defectos puntuales. Los espectros de STS de ZnO:In revelaron la presencia de estados aceptores, posiblemente V_{Zn}, producidos aparentemente por un efecto de autocompensación de carga con los estados donadores introducidos por la impurificación con In. En cuanto a la CL de las nanovarillas de ZnO:Sb, además de la banda amarilla del ZnO, se encontró la presencia de una banda azul centrada en 2.74 eV, que se ha atribuido en este trabajo, a defectos de Zn_i producidos por la incorporación de Sb en el ZnO.

Palabras Clave: ZnO, nanovarillas, defectos puntuales, impurificación, In, Sb, Catodoluminiscencia, Espectroscopía Túnel.

ABSTRACT of the thesis presented by **Alfredo González Carrazco**, as a partial requirement to obtain the DOCTOR OF SCIENCE degree in Physics of Materials. Ensenada, Baja California. June, 2010.

**CHARACTERIZATION OF INDIUM- AND ANTIMONY-DOPED ZINC
OXIDE NANORODS BY CATHODOLUMINESCENCE AND TUNNELING
SPECTROSCOPY.**

Optical and electronic properties of pure ZnO, as well as indium and antimony doped ZnO nanorods have been studied in this work. A Low-temperature hydrothermal process was used to grow pure ZnO, In-doped ZnO and Sb-doped ZnO nanorods. Morphology, crystallinity, and chemical composition were characterized by using different techniques, such as, Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), and optical emission spectroscopy (OES). Cathodoluminescence (CL) in a Scanning Electron Microscopy (SEM) in the temperature range of 100-300K was used for the study of luminescent properties of pure and doped ZnO nanorods. For the characterization of the surface morphology and the electronic structure of nanorods, Scanning Tunneling Microscopy (STM) and Spectroscopy (STS) were performed at room temperature. Thermal annealing in Ar and O₂ atmospheres was performed on samples in order to modify the point defects distribution and identify indirectly the more feasible defects responsible of the different emissions in pure and doped ZnO nanorods. It was found that the point-defect-related yellow emission band has at least two components, one centered at 2.24 and other at 1.77 eV. The first one has been assigned to Zn_i defects, with a luminescence that decreases due to the annealing of point defects after thermal treatment. STS spectra of ZnO:In nanorods revealed the presence of acceptor states, possibly V_{Zn}, most likely produced by a charge self-compensation effect with the donor states induced by In incorporation in ZnO. Regarding the CL of ZnO:Sb, apart from the ZnO defect-related yellow emission, a blue band centered at 2.74 eV was detected, and has been attributed in this work, to the presence of Zn_i defects generated by the Sb incorporation in the ZnO.

Keywords: ZnO, nanorods, point defects, doping, In, Sb, Cathodoluminescence, Tunneling Spectroscopy.

DEDICATORIA.

A mis padres Rafaelita y Servando, con mucho cariño.

A mis hermanos Servando y Joel.

A mis sobrinos Joel y Lizeth.

AGRADECIMIENTOS.

Este espacio quiero dedicarlo a todas aquellas personas que de una u otra manera me han brindado su apoyo y han contribuido para la realización de este trabajo, no sin antes agradecer primeramente a Dios por haberme permitido culminar esta etapa en mi vida.

Al Dr. Manuel Herrera Zaldívar, mi director de Tesis, por la conducción de este trabajo de investigación y por toda su gran ayuda brindada, consejos, dedicación, paciencia y completa disponibilidad para ayudarme a lo largo de la etapa experimental, investigación y escritura de esta Tesis.

De igual manera a mi comité de Tesis, integrado por los Drs. Leonel S. Cota Araiza, José Valenzuela Benavides, Oscar Edel Contreras López, Catalina López Bastidas y Umapada Pal, por todo el apoyo, sugerencias y ayuda para mejorar este trabajo de investigación.

De manera muy especial, al Dr. Wencel de la Cruz, con quien sin formar parte de mi comité, siempre podía contar con su disponibilidad para asesorarme y resolver dudas surgidas durante el análisis de resultados.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico otorgándome una beca durante mis estudios de doctorado.

A los Proyectos No. IN107208, IN107808, IN118910 y IN120506 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM; al proyecto No. J47505-F de CONACYT; y a la Dirección de Estudios de Posgrado de CICESE por el apoyo económico otorgado durante la etapa de escritura de esta Tesis.

También quiero agradecer al personal técnico, administrativo, académico y personal en general del CNYN-UNAM que de alguna forma contribuyeron para la realización de este trabajo. En especial a Israel Gradilla, Francisco Ruiz, Eloisa Aparicio, Pedro Casillas, Eric Flores, Alejandro Tiznado y Enrique Medina por el soporte técnico brindado, así también a Margot Sainz, Juan Peralta, Jorge Palomares, Anita Patrón, Jaime Mendoza, Efraín Mendoza y Delia Rochín.

A M.C. Mario Vega del laboratorio de Hidrogeoquímica de CICESE y a LQI Nayeli Pineda de CIMAV-Monterrey por su valiosa ayuda para el análisis químico de las muestras mediante ICP-OES.

Al personal de CICESE, en especial a la gente de la Dirección de Estudios de Posgrado, a M.C. Dolores Sarracino, Citlali Romero, Ivonne Best, Norma Fuentes y al Dr. David Covarrubias, por su excelente apoyo en las actividades administrativas del posgrado.

Deseo agradecer muy sinceramente a todos mis compañeros estudiantes con quienes he compartido muchos momentos de alegría y me han brindado su amistad y apoyo durante estos años en el CNYN-UNAM. En especial a Marcelo Tejeda (el mache), Francisco Ruiz (Paco), Lizbeth Prieto, Fátima Pérez, Eunice Vargas, Marisol Ochoa, Carlos Gallardo, Elmer Cruz (elmer-homero), Armando P. Centeno (el ramandus), Fabio Chalé, Karla Valdez, David Cervantes, Tizoc Huerta, Luis Flores (luis tijuana), Gildardo Torres (el mago), Carlos Belman (el “Melman”), Oscar Jaime (el tostito), Roberto San Juan (mapache), Jassiel Rodríguez (el pariente), Andrés Castro, y a todos mis compañeros en general.

A mis amigos Guillermo Montijo (el Memo), Francisco Rosas (el Pancho, Romeo Mazón, Víctor Santiago (el gordo), Alejandro Ortega, (el alex), Edgar Ramos (el soba), Omar Antelo (el Patrick), Armando L. Arnold (el abuelo), Claudia

Olúa (la McClau), Sharon Sandoval, con quienes comparto la alegría de este triunfo, y quienes además de brindarme su sincera amistad, han dejado huella en diferentes etapas, en la prepa, la universidad y en el trabajo.

A mis hermanos Servando y Joel, quienes con una simple plática ó compartir un buen rato de carrilla, confortaban los ratos difíciles durante esta etapa, y a quienes quiero y aprecio mucho y que siempre me han apoyado en los diferentes proyectos que he emprendido.

Por último, pero de manera muy especial, quiero agradecer y compartir esta satisfacción con quienes siempre me han apoyado en mis decisiones en todas las etapas de mi vida y en quienes encuentro la motivación para esforzarme y ser mejor cada día y a quienes les debo en gran parte este logro, *MIS PADRES*.

A todos ellos, muchas gracias.

A. González.

CONTENIDO

	Página
Resumen español.....	<i>i</i>
Resumen inglés.....	<i>ii</i>
Dedicatorias.....	<i>iii</i>
Agradecimientos.....	<i>iv</i>
Contenido.....	<i>vii</i>
Lista de Figuras.....	<i>ix</i>
Lista de Tablas.....	<i>xv</i>
 I. Introducción.....	 1
I.1 Organización de esta Tesis.....	5
I.2 Hipótesis.....	6
I.3 Objetivo General.....	6
I.4 Objetivos Particulares.....	7
 II. Antecedentes.....	 8
II.1 Nanoestructuras de ZnO (Polimorfismo).....	8
II.2 Estructura cristalina del ZnO.....	13
II.3 Defectos cristalinos del ZnO (Propiedades Ópticas).....	15
 III. Materiales y Métodos.....	 19
III.1 Síntesis y preparación de muestras.....	19
III.1.1 Síntesis de nanovarillas de ZnO impurificado con In y Sb.....	19
III.1.2 Preparación de las muestras para SEM y STM.....	21
III.1.3 Preparación de las muestras para análisis de composición química.....	23
III.1.4 Tratamientos térmicos de las muestras.....	23
III.2 Técnicas Experimentales.....	26
III.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido.....	26
III.2.2 Espectroscopía de energía dispersada en rayos-X.....	28
III.2.3 Difracción de Rayos-X.....	29
III.2.4 Espectroscopía de emisión óptica asistida por plasma de acoplamiento inductivo.....	32
III.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	35
III.2.6 Catodoluminiscencia (CL).....	40
III.2.6.1 Sistema experimental empleado.....	45
III.2.7 Microscopía Túnel de Barrido (STM).....	47
III.2.7.1 Fundamento físico.....	47
III.2.7.2 Aspectos técnicos.....	50
III.2.7.3 Modos de operación del STM.....	51

CONTENIDO (Continuación)

	Página
III.2.8 Espectroscopía Túnel de Barrido (STS).....	53
IV. Nanoestructuras de ZnO impurificado con indio (ZnO:In).....	57
IV.1 Resultados y Discusión.....	57
IV.1.1 Caracterización morfológica, química y estructural.....	57
IV.1.2 Catodoluminiscencia (CL).....	62
IV.1.3 Microscopía y Espectroscopía Túnel (STM y STS).....	77
IV.1.3.1 Nanovarillas de ZnO.....	77
IV.1.3.2 Nanovarillas de ZnO:In.....	79
V. Nanoestructuras de ZnO impurificado con antimonio (ZnO:Sb).....	85
V.1 Resultados y Discusión.....	85
V.1.1 Caracterización morfológica, química y estructural.....	85
V.1.2 Catodoluminiscencia (CL).....	94
VI. Conclusiones.....	105
Referencias.....	114
Apéndices.....	123
Apéndice A. Fichas de difracción de rayos-X de la base de datos de JCPDS utilizadas en este trabajo.....	124
Apéndice B. Artículos publicados derivados de este trabajo de Tesis.	129

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Brecha de Energía de diferentes semiconductores en función de su constante de red <i>a</i>	2
2	Diversas nanoestructuras de ZnO. Nanoresortes, nanoagujas, nanohélices, nanovarillas, nanocajas, nanoarcos, nanoanillos, nanotubos, nanotetrapodos, nanoespadas, nanocolumnas, nanopeines, etc.....	9
3	Ejes e índices de los principales planos cristalográficos del sistema hexagonal.....	10
4	Variaciones del espectro de luminiscencia con la reducción del diámetro de nanovarillas de ZnO (tomado de Shalish <i>et al.</i> , 2004).....	12
5	Estructura cristalina tipo wurtzita del ZnO. a) Estructura hexagonal extendida y b) celda unitaria mostrando el arreglo tetraedral formado por los átomos de Zn y O.....	14
6	Espectro de fotoluminiscencia de ZnO sin dopar que muestra su emisión verde y la aparición de la emisión amarilla después de irradiar la muestra con un láser de He-Cd durante 2 hrs (0.3 W/cm ²), (tomado de Ozgur <i>et al.</i> , 2005).....	18
7	Obtención de nanoestructuras de ZnO mediante el método hidrotermal de baja temperatura, a) Compuestos involucrados en la reacción y b) esquema de la síntesis.....	20
8	Preparación de muestras de ZnO y ZnO:In para experimentos de STM...	22
9	Montaje de la muestra de nanovarillas de ZnO sobre oro policristalino en el STM.....	22
10	Esquema del horno tubular utilizado para los tratamientos térmicos.....	24
11	Diagrama de árbol mostrando la diversidad de muestras generadas por las diferentes condiciones para el tratamiento térmico.....	25
12	Esquema de la columna de un SEM.....	27

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
13	a) Representación esquemática de la dependencia del volumen de interacción con la energía del haz E_0 y con el número atómico Z . b) Simulación Montecarlo del volumen de interacción a diferentes energías y en diferentes átomos.....	28
14	Difracción de rayos-X por un cristal mostrando los planos que satisfacen la ley de Bragg para un ángulo de incidencia θ	31
15	Patrón de difracción de rayos-X de una muestra de ZnO en polvo obtenido con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154184$ nm) mostrando los picos característicos de la estructura tipo wurtzita del ZnO.....	32
16	Diagrama de un equipo típico de ICP-OES y sus componentes principales.....	33
17	Antorcha de ICP: a) imagen emitiendo el plasma, b) esquema de sus componentes y c) zonas de temperatura en el plasma.....	34
18	Esquema de la columna de un TEM mostrando sus principales componentes.....	37
19	a) Típica imagen de contrastes de nanovarillas de ZnO obtenida en un TEM y b) patrón de difracción de área seleccionada (SAED) en una nanovarilla.....	39
20	Representación esquemática de los diferentes tipos de señales disponibles debidos a la interacción de un haz de electrones con un sólido.....	40
21	Configuración del sistema de adquisición de la señal de Catodoluminiscencia para a) espectros y b) imágenes.....	46
22	Representación gráfica de una típica barrera de potencial cuadrada unidimensional.....	48
23	Diagrama del funcionamiento de un equipo de STM.....	51
24	Ilustración esquemática de los modos de operación de STM.....	53
25	Comparativo de la dependencia de la corriente túnel (I) con el voltaje (V) para un conductor y un semiconductor (ZnO).....	55

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
26	a) Curva I-V típica de una película delgada orgánica de hexa-peri-hexabenzocoroneno (HBC). b) Su correspondiente curva de conductancia diferencial normalizada y su comparación con la densidad local de estados (LDOS) calculada (tomado de Törken, 2002).....	56
27	Imágenes de SEM típicas de nanoestructuras de ZnO: a) ZnO puro, b) ZnO:In_L1, c) ZnO:In_L2 y d) ZnO:In_L3.....	58
28	Nanovarillas y nanopartículas de la muestra ZnO:In_L3 separadas después de someterla a ultrasonido en agua.....	58
29	Espectros de difracción de rayos-x a) antes y b) después de tratamiento térmico en Ar.....	60
30	Espectros de difracción de rayos-x de la muestra ZnO:In_L3 mostrando la eliminación de $\text{In}(\text{OH})_3$ después del tratamiento térmico en Ar a 300 °C.....	60
31	Imágenes de TEM de la muestra ZnO:In_L2. a) Imagen panorámica de un grupo de varillas, b) aspecto de la superficie de una nanovarilla y c) detalle de una varilla mostrando los planos cristalinos a lo largo de la dirección de crecimiento.....	63
32	a) y d) Imágenes de TEM de diferentes nanovarillas de la muestra ZnO:In_L2 después de tratamiento térmico a 600 °C en atmósfera de O_2 . b) detalle marcado en la imagen a). c) Imagen de campo oscuro mostrando fallas cristalinas en la estructura de la nanovarilla.....	64
33	Imágenes de SEM de la muestra (a) ZnO puro, (c) ZnO:In_L1, (e) ZnO:In_L2 y (g) ZnO:In_L3 y (b), (d), (f) y (h) sus imágenes pancromáticas de CL correspondientes.....	66
34	(a) Imagen de SEM de la muestra ZnO:In_L3 con (b) su imagen pancromática de CL correspondiente, y sus imágenes de mapeo elemental por EDS para (c) zinc (series K y L), (d) oxígeno (serie K) y (e) indio (serie L).....	67

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
35	Espectros de CL adquiridos a temperatura ambiente de nanoestructuras de ZnO: 1) ZnO puro, 2) ZnO:In_L1, 3) ZnO:In_L2 y 4) ZnO:In_L3. a) Sin Tratamiento Térmico, b) Con Tratamiento Térmico a 400 °C en atmósfera de Ar, c) con Tratamiento Térmico a 600 °C en atmósfera de Ar, y d) con Tratamiento Térmico a 600 °C en atmósfera de O ₂	69
36	Espectros normalizados de CL adquiridos a Temp. ambiente separados por nivel de impurificación, antes y después de tratamiento térmico a 400 °C y 600 °C en Ar y O ₂ para a) ZnO puro, b) ZnO:In_L1, c) ZnO:In_L2 y d) ZnO:In_L3.....	70
37	Espectros normalizados de CL adquiridos a baja temperatura (100 K) de muestras de ZnO: 1) ZnO puro, 2) ZnO:In_L1, 3) ZnO:In_L2 y 4) ZnO:In_L3, tratadas térmicamente a 600 °C en atmósferas de a) Ar y b) O ₂ . c) Banda de defectos deconvolucionada mostrando dos componentes centradas en 2.24 y 1.77 eV. d) Espectros de CL adquiridos a diferentes temperaturas para la muestra ZnO:In_L2 después de tratamiento térmico a 600 °C en atmósfera de Ar.....	73
38	Diagrama de transiciones electrónicas propuesto para las emisiones luminiscentes del ZnO.....	75
39	a) Imagen de SEM de la muestra ZnO:In_L2 y sus imágenes de CL monocromáticas correspondientes a b) 3.18 eV, c) 2.24 eV y d) 2.0 eV...	76
40	Imágenes de STM de a) una nanovarilla de ZnO puro sobre una película policristalina de oro, exhibiendo b) una geometría prismática. c) y d) estructura granular de la superficie de las nanovarillas de ZnO.....	77
41	Curva de STS de una nanovarilla de ZnO, a) conductancia diferencial y b) conductancia diferencial normalizada.....	79
42	a) y b) Imágenes de STM de una nanovarilla de la muestra ZnO:In_L2 con una estructura granular. En el recuadro de b) se presenta su imagen de TEM correspondiente donde se aprecia la rugosidad de la superficie..	80
43	a) y b) Espectros de conductancia diferencial y conductancia diferencial normalizada, respectivamente, de una nanovarilla de la muestra ZnO:In_L2.....	81

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
44	Imágenes de STM mostrando a) detalle de la composición granular de una nanovarilla de la muestra ZnO:In_L2 y b) una región compuesta de granos y nanopartículas. c) Conductancia diferencial y d) conductancia diferencial normalizada de la nanovarrilla mostrada en a).....	83
45	Imágenes de electrones secundarios de nanovarillas de ZnO a diferentes niveles de impurificación de antimonio: a) ZnO puro, b) ZnO:Sb_L1, c) ZnO:Sb_L2 y d) ZnO:Sb_L3.....	86
46	Detalle de las “esferas” formadas por las varillas recortadas, mostrando claramente su sección hexagonal en la muestra ZnO:Sb_L1.....	86
47	Gráfica comparativa del contenido de la impureza (In ó Sb) medido por OES en cada uno de los niveles de impurificación de las muestras de nanovarillas de ZnO.....	89
48	Espectros de XRD de nanoestructuras de ZnO:Sb, a) Sin tratamiento y b) después de tratamiento térmico a 500 °C en atmósfera de Ar.....	90
49	a) Espectros de XRD de la muestra ZnO:Sb_L3 antes del tratamiento térmico a 500 °C en atmósfera de Ar, donde se muestran picos de baja intensidad de la fase de Sb ₂ O ₃ (etiquetados con un asterisco *). Los picos de Sb ₂ O ₃ se identificaron utilizando la base de datos de JCPDS. b) Comparativo de los espectros XRD de la misma muestra antes y después del tratamiento térmico.....	90
50	Imágenes de TEM de nanovarillas de la muestra ZnO:Sb_L2 sin tratamiento térmico. a) Imagen panorámica mostrando la presencia de nanovarillas y cúmulos. b) – d) Detalle de la superficie defectuosa de las nanovarillas.....	91
51	Imágenes de TEM de nanovarillas de la muestra ZnO:Sb_L2 con tratamiento térmico a 500 °C en O ₂ . a) Una imagen panorámica y b) – d) detalle de la punta de las nanovarillas y en el recuadro de d) su patrón de difracción (SAED).....	93
52	Comparativo de imágenes de TEM de la muestra ZnO:Sb_L2 a) antes y b) después de tratamiento térmico a 600 °C en O ₂	94

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
53	Imágenes de SEM y sus correspondientes imágenes de CL pancromáticas para ZnO puro (a y b), ZnO:Sb_L1 (c y d), ZnO:Sb_L2 (e y f) y ZnO:Sb_L3 (g y h).....	96
54	Imágenes de mapeo elemental mediante EDS de nanovarillas de ZnO:Sb_L2 para c) Zn (series K y L), d) O (serie K) y e) Sb (serie L), correspondientes a la imagen de a) electrones secundarios y b) CL.....	97
55	Espectros de CL adquiridos a Temp. ambiente (300K) de nanoestructuras de ZnO:Sb, a) Antes de Tratamiento Térmico, y con Trat. Térmico b) a 500 °C en Ar y c) a 500 °C en O ₂	99
56	Espectros de CL adquiridos a Temp. ambiente separados por nivel de impurificación, antes y después de tratamiento térmico a 500 °C en Ar y O ₂ para a) ZnO puro, b) ZnO:Sb_L1, c) ZnO:Sb_L2 y d) ZnO:Sb_L3.....	101
57	Espectros de CL adquiridos a baja temperatura (100 K) de 1) ZnO puro, 2) ZnO:Sb_L1, 3) ZnO:Sb_L2 y 4) ZnO:Sb_L3, a) antes de tratamiento térmico, b) Banda de defectos deconvolucionada mostrando dos componentes centradas en 2.0 y 2.74 eV. c) y d) espectros de las muestras tratadas térmicamente a 500 °C en Ar y O ₂ , respectivamente....	102

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I Parámetros de red medidos y calculados para el ZnO con estructura tipo wurtzita de algunos trabajos reportados en la literatura.....	15
II Muestras obtenidas con los diferentes niveles de impurificación y las etiquetas designadas para diferenciarlas, donde X representa a In ó Sb como impureza.....	21
III Contenido de In en las nanoestructuras de ZnO:In analizadas mediante EDS y OES.....	61
IV Resumen de Barreras de energía de migración y Energías de formación (Ef) de los defectos nativos del ZnO, recopiladas de trabajos de la literatura de cálculos de primeros principios. Los valores de energías de formación están considerados para condiciones de crecimiento rico en oxígeno.....	74
V Composición química de nanovarillas y aglomerados de ZnO:In analizados mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS). (Valores en % atómico).....	84
VI Contenido de Sb en las nanoestructuras de ZnO:Sb obtenido mediante EDS y OES.....	87
VII Comparación de la razón de concentraciones de la impureza entre niveles de impurificación respecto al valor nominal para ambos sistemas.....	89

Capítulo I

Introducción

El ZnO es un semiconductor que ha sido estudiado desde hace mucho tiempo. Desde la década de los 30's fue estudiada su estructura cristalina (Bunn, 1935; Braekken y Jore, 1935); desde hace 50 años sus propiedades ópticas tales como su índice de refracción (Thomas, 1960; Weiher, 1966); y desde hace más de 40 años sus propiedades vibracionales usando técnicas de dispersión Raman (Damen *et al* 1966; Calleja y Cardona, 1977). Este tipo de trabajos indican que el ZnO puro ha estado disponible desde hace más de medio siglo. Actualmente, aunque se crecen monocristales de ZnO por varios métodos (Look, 2001) y se sintetizan películas delgadas a baja temperatura ($< 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) usando sustratos de buen tamaño (Ohshima *et al.*, 2004; Ntep *et al.*, 1999), varios de los métodos de crecimiento usados en el pasado aún prevalecen, tales como el transporte de vapor químico (Galli y Coker, 1970), el crecimiento en fase vapor (Shiloh y Gutman, 1971) y la síntesis hidrotermal (Croxall *et al.*, 1974). Ha sido mediante estos métodos que en el pasado se intentó intensamente sintetizar ZnO *tipo-p*, incorporando diversas impurezas tales como Litio, sin tener éxito (Kern y Heim, 1970).

El interés tecnológico por este semiconductor reside en que posee una brecha de energía prohibida (*gap*) directa y ancha (3.3 eV a 300 K) y así como el GaN (otro

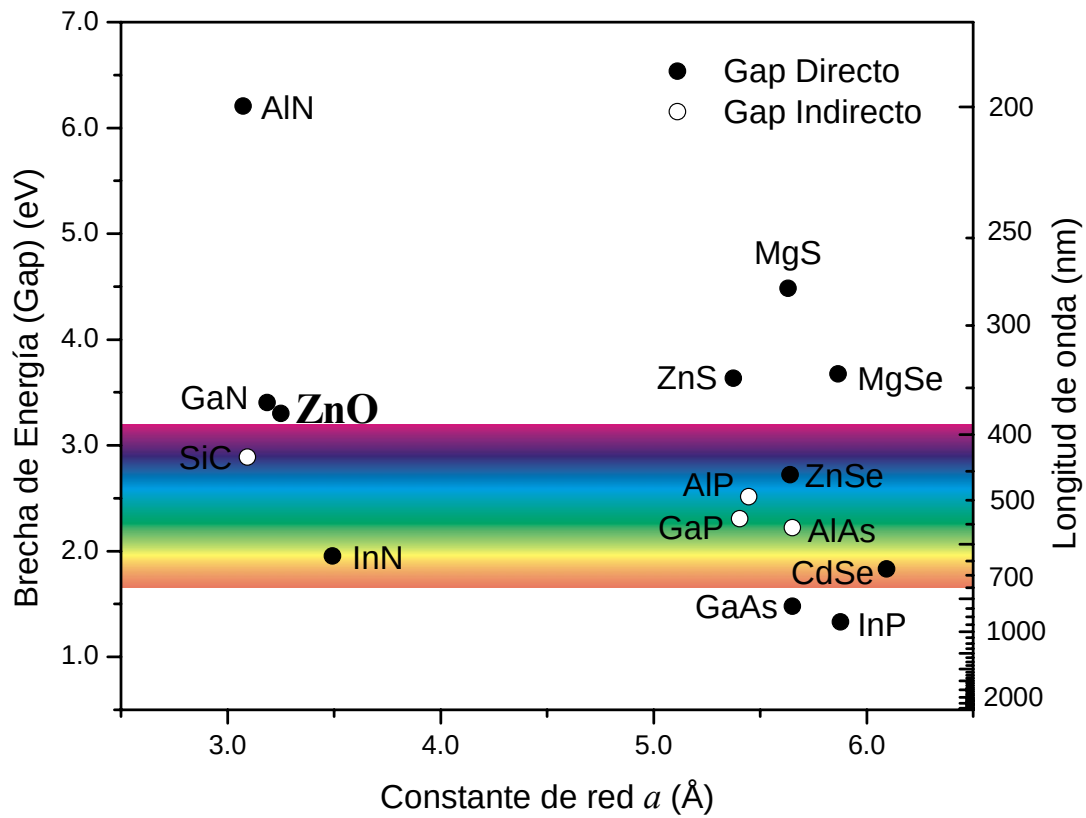


Figura 1 Brecha de Energía de diferentes semiconductores en función de su constante de red a .

semiconductor con $E_g = 3.3$ eV a 300 K) posee aplicaciones potenciales en la fabricación de diodos láser (LD's) y diodos emisores de luz (LED's) azul, ultravioleta y blanca (Nakamura *et al.*, 2000) (**Figura 1**). El ZnO posee algunas ventajas sobre el GaN, tales como su disponibilidad en monocristales de muy alta calidad y que posee una energía de enlace de excitón considerablemente alta: 60 meV. El ZnO puede crearse por mecanismos mucho más simples que los usados para el GaN, lo que resultaría en una reducción de costos de producción de los dispositivos optoelectrónicos. El ZnO tiene la misma estructura cristalina que el GaN (wurtzita), además de parámetros de red similares, por lo que se ha podido usar

como sustrato en el crecimiento epitaxial de GaN de alta calidad cristalina (Gu *et al.*, 2004).

La alta energía de enlace de excitón de 60 meV indica que el ZnO exhibe una intensa emisión excitónica de borde de banda, aún a temperatura ambiente. Este valor es 2.4 veces mayor que su energía térmica, $k_bT = 25$ meV. Existe una inmensidad de reportes relacionados con la intensa luminiscencia del ZnO, muchos de éstos se refieren al controvertido tema de la famosa emisión verde-amarilla del ZnO, registrada en su espectro de luminiscencia y que aparece como un pico ancho centrado entre 2.5 y 2.0 eV. Algunos autores han relacionado esta emisión con vacancias de oxígeno ionizadas, y algunos otros con impurezas de Cu. Otros reportes, sin embargo, se refieren a que esta banda está relacionada a otros defectos puntuales y que aparece como una banda muy ancha centrada entre los 2.5 y 1.77 eV.

Otro aspecto importante del ZnO en el campo de las aplicaciones optoelectrónicas es la posibilidad de manipular su conductividad mediante el dopaje con impurezas. Se ha probado que el ZnO puede doparse hasta con 2×10^{21} portadores/cm³, por lo que ha sido posible modificar su conductividad desde un material con propiedades de aislante, hasta con propiedades metálicas, pasando por semiconductoras tipo-*n*. El ZnO mantiene su transparencia óptica y puede ser usado como electrodo transparente eficiente en pantallas planas y celdas solares.

Así, además de estas propiedades existen otras más que hacen que se prefiera al ZnO sobre los demás semiconductores de *gap* ancho. Por un lado, el ZnO posee una alta estabilidad a la radiación (Polyakov *et al.*, 2003; Kucheyev *et al.*, 2003), lo que lo convierte en buen candidato para aplicaciones espaciales. Por otro lado, el ZnO es sensible al ataque químico con ácidos ofreciendo facilidad en la fabricación de dispositivos eléctricos nanométricos (Look *et al.*, 2001).

El ZnO es también un buen candidato en aplicaciones de espintrónica. Se ha predicho una temperatura de Curie de 300 K al ser impurificado con Mn (Dietl *et al.*, 2000) y posee estabilidad ferromagnética al doparse con Fe, Co, y Ni.

Sin embargo, aunque han pasado décadas de investigación de las propiedades físicas del ZnO, aún existen temas que no quedan claros. Por ejemplo, existe toda una controversia relacionada con el origen de la conductividad residual tipo-*n* obtenida en toda síntesis del ZnO. Aunque aparentemente ésta es producida por defectos nativos y/o impurezas, algunos autores apuntan hacia la incorporación no deseada de hidrógeno (Sekiguchi *et al.*, 1997). Entre los defectos nativos propuestos aparecen las vacancias de oxígeno (V_O) y los átomos de zinc intersticiales (Zn_i).

Ahora bien, el problema principal que presentó el ZnO en el pasado, y que frenó prácticamente toda aplicación e investigación de este semiconductor fue la imposibilidad de obtener cristales de ZnO con conductividad tipo-*p*. Se pudieron identificar efectos de autocompensación de carga por la formación de defectos cristalinos no deseados como los responsables de este fenómeno. Se hicieron enormes intentos por obtener tal conductividad tipo-*p*, incorporando impurezas de N, P, As y Sb, pero sin tener éxito. El enorme interés que actualmente ha despertado el ZnO se debe a que ya es posible sintetizarlo con conductividad tipo-*p* (Lu *et al.*, 2005; Fugang, 2005), aunque también se han obtenido heteroestructuras *n-p* depositando sobre películas de ZnO tipo-*n* otro tipo de semiconductor (NiO, GaN, AlGaN, SiC, ZnTe, etc).

I.1 Organización de esta Tesis.

En este trabajo se estudió el papel que juegan los defectos cristalinos en las propiedades ópticas y electrónicas de nanoestructuras de ZnO impurificadas y no impurificadas, usando la técnica de catodoluminiscencia (CL) en el microscopio electrónico de barrido (SEM), y la Microscopía y Espectroscopía túnel de barrido (STM y STS), a temperatura ambiente y a baja temperatura (LN_2). Para ello, se sintetizaron muestras de ZnO en polvo mediante el método hidrotermal de baja temperatura, impurificándolas con indio y antimonio como impurezas donadoras y aceptoras, respectivamente, para determinar su efecto en las propiedades ópticas y electrónicas del ZnO. Así también, se modificó la distribución de los defectos del ZnO a través de tratamientos térmicos en atmósferas de argón y de oxígeno, para determinar los defectos más probables que se puedan asociar a las emisiones luminiscentes del ZnO. Esta tesis se ha estructurado como se menciona a continuación:

El Capítulo I comprende una introducción general del tema de estudio de esta tesis, abordando las principales propiedades del ZnO y la justificación de estudio de este semiconductor en términos de sus potenciales aplicaciones optoelectrónicas. En el Capítulo II se abordan los antecedentes para este estudio, como lo son la estructura cristalina del ZnO, la relación entre la morfología y dimensiones de las nanoestructuras de ZnO con sus propiedades luminiscentes, así como sus defectos cristalinos y el papel que juegan éstos en dichas propiedades. En el capítulo III se describe el método hidrotermal a baja temperatura utilizado para el crecimiento de las muestras estudiadas, así como las técnicas experimentales empleadas para su caracterización. Los capítulos IV y V comprenden los resultados obtenidos de la morfología, estructura cristalina, composición, estructura electrónica y luminiscencia de nanovarillas de ZnO impurificadas con In y Sb, respectivamente.

En estos capítulos se describen resultados de microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de dispersión de energía (EDS), espectroscopía de emisión óptica (OES), microscopía de transmisión (TEM), difracción por rayos-X (XRD), espectroscopía túnel (STS) y catodoluminiscencia (CL). Además, se hace un análisis detallado de los resultados obtenidos y particularmente de los defectos puntuales más probables que pueden asociarse a las emisiones luminiscentes registradas para estas nanoestructuras. En el capítulo VI se presentan las conclusiones de este trabajo de investigación. En la parte final, se enlistan las referencias bibliográficas citadas para la realización de este trabajo y se presenta una sección de apéndices. En el Apéndice A se muestra las fichas de difracción de rayos-X de la base de datos de JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) utilizadas para la identificación de las muestras, y en el Apéndice B de esta tesis, se presentan las publicaciones derivadas de este trabajo de investigación.

I.2 Hipótesis.

La incorporación de impurezas de indio y antimonio en nanovarillas de ZnO altera sus propiedades luminiscentes, estructura electrónica y modifica la distribución de sus defectos nativos.

I.3 Objetivo General.

El objetivo general de este trabajo de investigación es el de caracterizar las emisiones radiativas y la estructura electrónica de nanovarillas de ZnO dopadas con impurezas donadoras y aceptoras. Para ello, se han establecido los siguientes objetivos particulares:

I.4 Objetivos Particulares.

- 1.- Usar la técnica de catodoluminiscencia en el microscopio electrónico de barrido para determinar la distribución luminiscente y las energías de las emisiones radiativas de nanovarillas de ZnO dopadas con In y Sb.
- 2.- Identificar los estados electrónicos de las nanovarillas de ZnO mediante la técnica de espectroscopía túnel en el microscopio túnel de barrido.
- 3.- Proponer los defectos puntuales más probables que originan las emisiones luminiscentes y los estados electrónicos en las nanovarillas de ZnO.

Capítulo II

Antecedentes

II.1 Nanoestructuras de ZnO (Polimorfismo).

El ZnO es un material que presenta diferentes formas geométricas a nivel nanoestructura dependiendo del método y las condiciones que se hayan utilizado para su crecimiento, por lo que se dice que es un material polimórfico. Los nanoalambres y nanorodillos semiconductores reciben mucha atención debido a sus propiedades físicas, relacionadas con efectos del confinamiento cuántico. Los nanoalambres semiconductores ocupan el primer eslabón en la construcción de dispositivos optoelectrónicos, tales como nanoláseres UV, transistores de efecto de campo, nanosensores de gas ultrasensibles, nanoresonadores, transductores, actuadores, nanocantilevers y emisores de campo (FE's) (Wang, 2004; Pan *et al.*, 2001).

El ZnO es uno de los semiconductores más prometedores para la fabricación de tales dispositivos. Esto se debe a diversas características tales como: su alta energía de enlace excitónico (60 meV), el acoplamiento constante entre sus propiedades electromagnéticas y mecánicas y su estabilidad al medio ambiente. Sus estructuras en 1-dimensión (1-D) adquieren mucha atención por la variedad de formas geométricas que han podido sintetizarse, tales como: nanoalambres, nanocinturones, nanoanillos, nanotubos, nanovarillas, nanohélices, etc. La **Figura 2** muestra algunas de estas nanoestructuras.

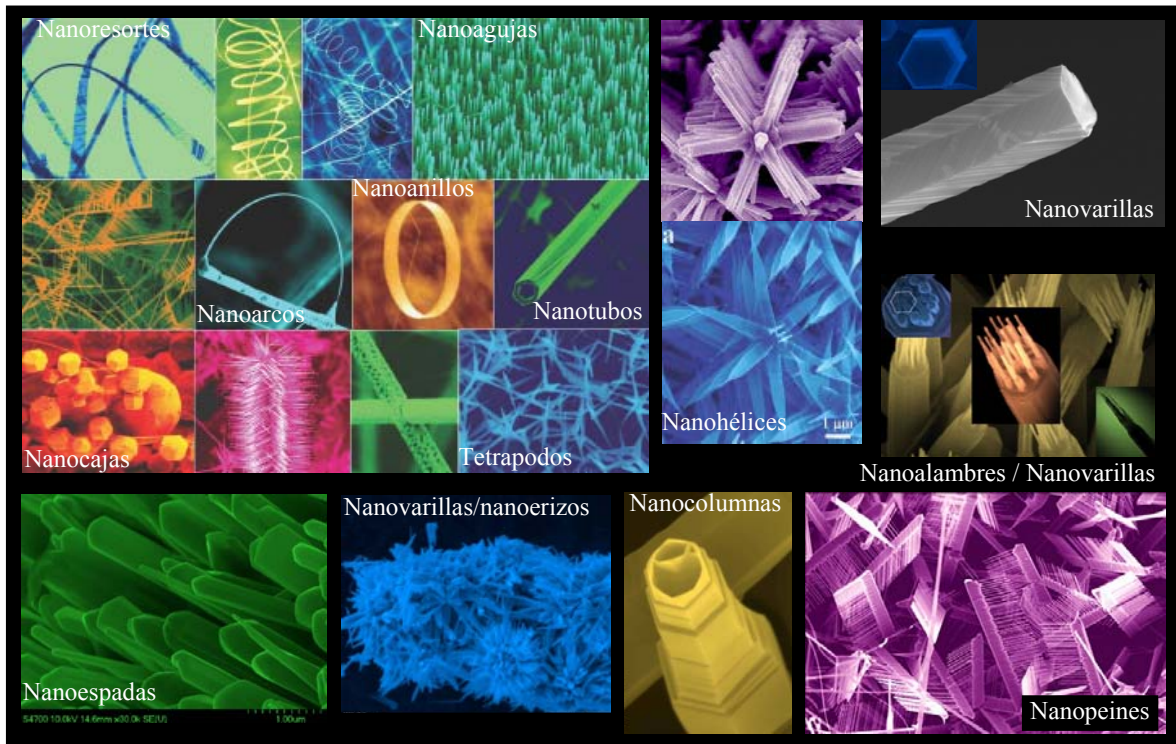


Figura 2 Diversas nanoestructuras de ZnO. Nanoresortes, nanoagujas, nanohélices, nanovarillas, nanocajas, nanoarcos, nanoanillos, nanotubos, nanotetrapodos, nanoespadas, nanocolumnas, nanopeines, etc.

Debido a que se ha observado que el ZnO crece más rápidamente en las direcciones $\langle 0001 \rangle$, $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ y $\langle 2\bar{1}10 \rangle$, es posible controlar las velocidades de crecimiento en cada una de estas direcciones y obtener toda esta gama de formas geométricas. Por ejemplo, el crecimiento de los nanoalambres ocurre a lo largo de las direcciones $\langle 0001 \rangle$, con superficies laterales $\{10\bar{1}0\}$ limitadas en su crecimiento hacia las direcciones $[2\bar{1}10]$. En la **Figura 3** se muestran los principales planos del sistema hexagonal.

También se ha observado durante la síntesis por transporte de vapor en sustratos de zafiro $(11\bar{2}0)$ y usando una película delgada de Au como catalizador el

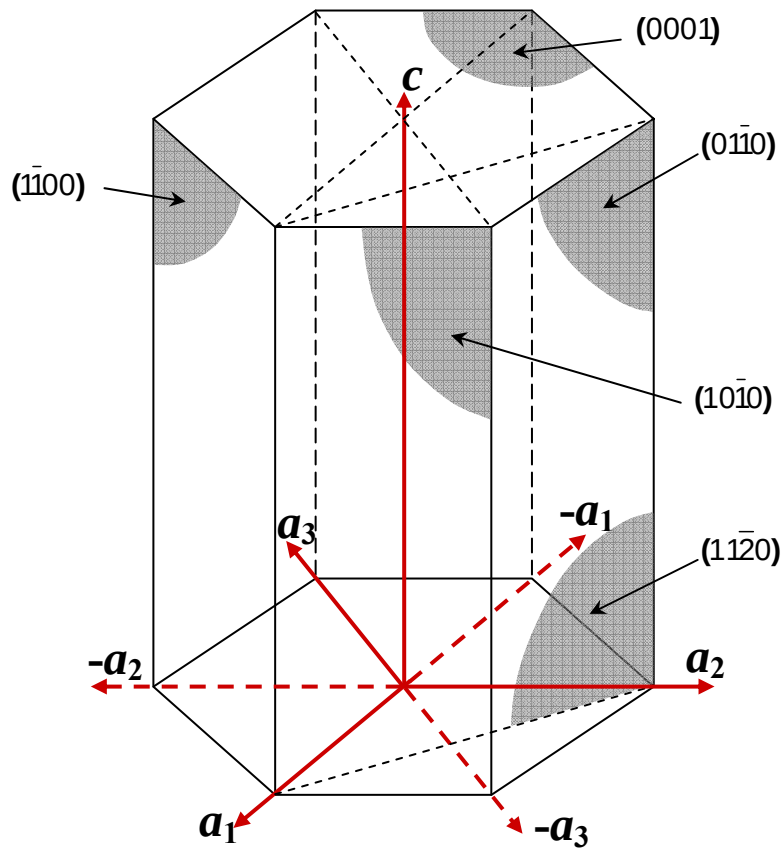


Figura 3 Ejes e índices de los principales planos cristalográficos del sistema hexagonal.

auto-ensamblaje de nanoalambres de ZnO [0001] (Huang *et al.*, 2001). El crecimiento selectivo de nanoalambres puede conseguirse usando máscaras (*patterning*) de Au diseñados por litografía en la industria optoelectrónica. Algunas nanovarillas y nanocinturones se han crecido sin necesidad de usar catalizadores.

Los diámetros de estos nanoalambres oscilan entre 20 y 150 nm y se extienden hasta 10 μm en longitud y sus terminaciones exhiben planos (0001). Debido a que el índice de refracción del ZnO es mayor que el del zafiro y el del aire (2.45, 1.8, y 1 respectivamente), estos planos pueden ser usados como buenas cavidades-espejo para su luminiscencia y usar así las estructuras como láseres. Se han podido crecer

nanovarillas similares por epitaxia en fase vapor de compuestos metal-orgánicos (MOVPE, del *inglés metal organic vapor phase epitaxy*).

Los nanocinturones, generalmente crecidos por sublimación de polvo de ZnO (Pan *et al.*, 2001), adquieren esta forma geométrica debido a que los planos no polares $\{01\bar{1}0\}$ y $\{2\bar{1}10\}$ poseen menor energía superficial que los planos polares (0001). Los nanocinturones crecen a lo largo de $[01\bar{1}0]$, con caras planas arriba y abajo ($2\bar{1}10$) y ($\bar{2}110$) y caras laterales $\{0001\}$. Los nanocinturones con diámetro de 5.5 nm presentan efectos de confinamiento cuántico, con un corrimiento en el pico de emisión espectral del borde de banda de 14 nm hacia el azul.

A diferencia del ZnO en bulto, las propiedades ópticas de las nanoestructuras de ZnO dependerán de las formas geométricas y dimensiones que posean. Así, se tiene que nanovarillas de diferentes diámetros producen diferentes espectros de luminiscencia. Se ha propuesto que en las nanovarillas lo suficientemente delgadas en las que ocurren efectos de confinamiento se produce una disminución de la luminiscencia del borde de banda debido a efectos de recombinación de superficie de pares electrón-hueco (Shalish *et al.*, 2004). En la **Figura 4** se muestra cómo al reducir el diámetro de las nanovarillas, la intensidad relativa de su emisión luminiscente de borde de banda (3.3 eV) disminuye respecto a su emisión amarilla (2.2 eV).

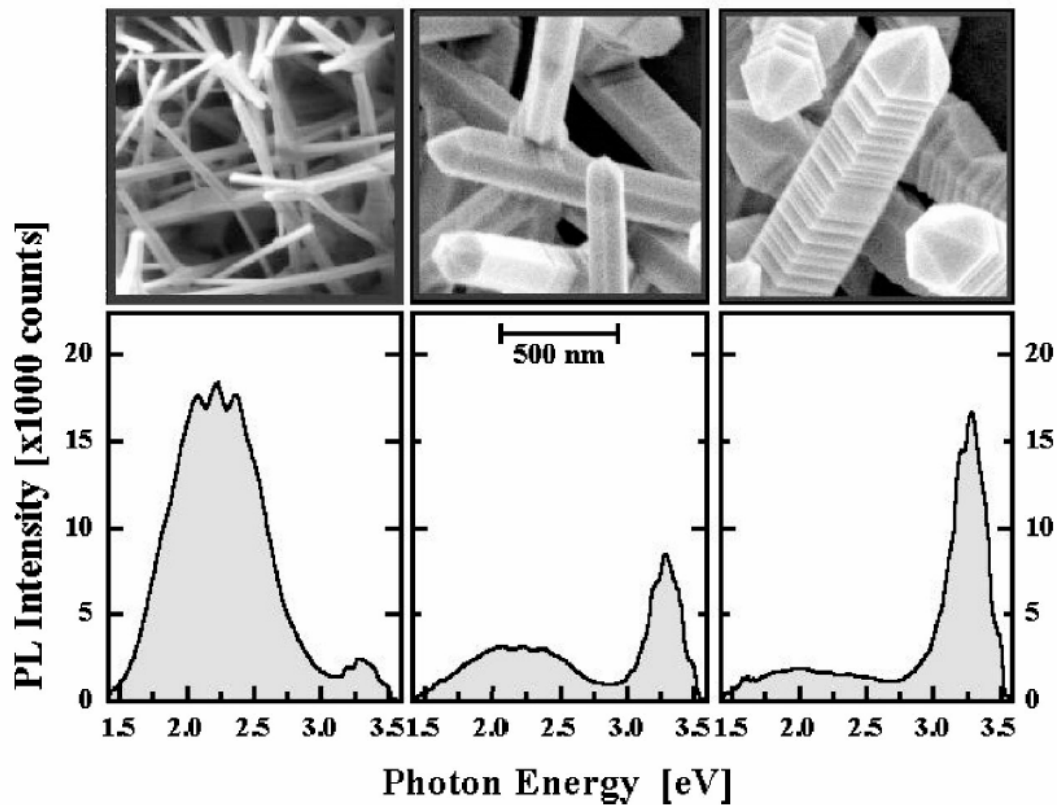


Figura 4 Variaciones del espectro de luminiscencia con la reducción del diámetro de nanovarillas de ZnO (tomado de Shalish *et al.*, 2004).

El estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de las nanovarillas semiconductoras en general no es sencillo, debido a que como en el caso anterior, pueden participar varios fenómenos físicos durante las transiciones electrónicas en el relajamiento luminiscente. La presencia de los defectos cristalinos, por ejemplo, introduce estados de energía propios, que cuando son abundantes pueden dominar el espectro de emisión, como ocurre para las nanovarillas delgadas de la **Figura 4**.

II.2 Estructura cristalina del ZnO.

El ZnO como la mayoría de los compuestos binarios del grupo II – VI cristaliza ya sea en una estructura cúbica tipo zinc-blenda ó hexagonal tipo wurtzita, en la que cada anión (catión) está rodeado por cuatro cationes (aniones) en los vértices de un tetraedro. Aunque la coordinación tetraedral es típica de enlaces covalente formados por híbridos sp^3 , estos materiales poseen un carácter iónico substancial. La ionicidad del ZnO se encuentra en la frontera entre semiconductor covalente e iónico. Las estructuras cristalinas posibles en el ZnO son la wurtzita, zinc-blenda y sal de roca; siendo la wurtzita la estructura cristalina más estable y común para el ZnO ya que la estructura tipo zinc-blenda se puede estabilizar solamente creciéndola sobre sustratos cúbicos y la estructura tipo sal de roca (NaCl) se puede obtener solo a altas presiones.

La estructura tipo wurtzita pertenece al grupo espacial $P6_3mc$ y tiene una celda unitaria hexagonal con una razón de sus parámetros de red $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$. La **Figura 5** muestra la estructura tipo wurtzita del ZnO, compuesta por dos redes hexagonales compactas (hcp) entrelazadas, con un tipo de átomo en cada una de ellas y separadas idealmente por una distancia $u = 3/8 = 0.375$. El parámetro u se define como la longitud del enlace Zn – O paralelo al eje c , en proporción a c .

En el ZnO la relación c/a está correlacionada con la diferencia de electronegatividades de sus átomos constituyentes. El parámetro u indica que, aunque las longitudes de los enlaces tetraedrales se mantienen casi constantes en las distintas muestras estudiadas por diferentes autores, la relación c/a varía ligeramente de su valor ideal de 1.633 (ver **Tabla I**). Esto se debe a varios efectos, tales como una distorsión de los ángulos tetraedrales producida por las interacciones polares de

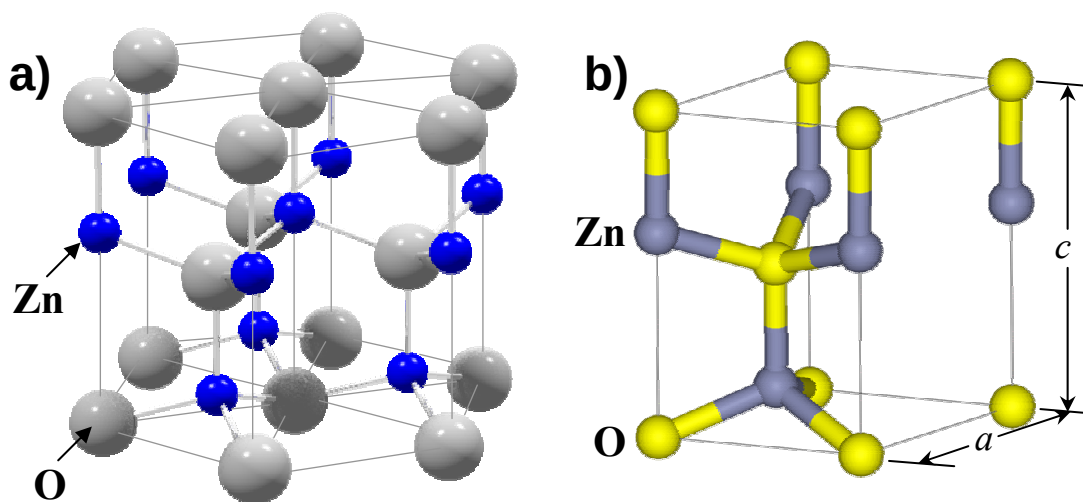


Figura 5 Estructura cristalina tipo wurtzita del ZnO. a) Estructura hexagonal extendida y b) celda unitaria mostrando el arreglo tetraedral formado por los átomos de Zn y O.

largo alcance entre los iones de Zn^{2+} y O^{2-} , la presencia de defectos puntuales como antisitio de zinc y vacancias de oxígeno (V_{O}) y efectos de carga libre.

La estructura tipo wurtzita, al igual que la zinc-blenda y la sal de roca (NaCl) no presenta simetría de inversión, por lo que el ZnO presenta polaridad cristalográfica. Muchas propiedades de los materiales tales como presentar una dirección preferencial de crecimiento, polarización espontánea, y piezoelectricidad dependen de su polaridad. El ZnO tiene un plano polar primario (0001) y una dirección preferencial de crecimiento $[0001]$ asociada a éste.

Para el ZnO con estructura tipo wurtzita se han determinado sus parámetros de red a y c a temperatura ambiente, utilizando diferentes técnicas, encontrando una buena correspondencia entre mediciones experimentales y cálculos teóricos. La **Tabla I** muestra diferentes valores de los parámetros a y c , la relación c/a y el parámetro u reportados por diferentes autores, encontrándose en promedio $3.2493 \text{ \AA}$

Tabla I Parámetros de red medidos y calculados para el ZnO con estructura tipo wurtzita de algunos trabajos reportados en la literatura.

a (Å)	c (Å)	c/a	u	Técnica utilizada / Ref.
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817	XRD (Kisi y Elcombe, 1989)
3.2496	5.2042	1.6018	0.3819	XRD (Karzel <i>et al.</i> , 1996)
3.286	5.241	1.595	0.383	<i>ab initio</i> (LCAO) (Catti <i>et al.</i> , 2003)
3.2498	5.2066	1.6021		EDXD (Desgreniers, 1998)
3.2475	5.2075	1.6035		XRD (Gerward y Olsen, 1995)
3.2497	5.206	1.602		XRD (Reeber, 1970)
		1.593	0.3856	Hartree-Fock (LCAO) (Jaffe y Hess, 1993)
		1.600	0.383	Métodos <i>ab initio</i> (Noel <i>et al.</i> , 2001)
3.249	5.206	1.602		XRD [Este trabajo]

para el parámetro a y 5.2063 Å para c . De nuestros experimentos de difracción de rayos-X (XRD) y haciendo un refinamiento con el patrón de difracción simulado, se obtuvieron para las muestras analizadas en este trabajo, los siguientes valores para los parámetros de red de ZnO con estructura tipo wurtzita: $a = 3.249$ Å y $c = 5.206$ Å.

II.3 Defectos cristalinos del ZnO (Propiedades Ópticas).

Como se ha expuesto, el ZnO presenta una emisión verde-amarilla ancha que históricamente se ha relacionado con defectos cristalinos. Existe una controversia muy antigua relacionada con el tipo de defectos que la produce y que sigue siendo materia de estudio.

Se han hecho algunos esfuerzos para predecir la formación de los defectos más comunes del ZnO. Los cálculos de primeros principios de las energías de formación

de los defectos puntuales, usan métodos de ondas planas con pseudopotenciales y la aproximación de supercelda (Van de Walle, 2001).

En estos cálculos, la concentración de defectos de un cristal depende de su energía de formación E^f :

$$c = N_{sites} \exp\left(-\frac{E^f}{k_b T}\right) \quad (1)$$

donde N_{sites} es la concentración de sitios del cristal en donde puede ocurrir la formación del defecto, k_b la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Una baja energía de formación implica una alta concentración en equilibrio, y un alto valor significa que es poco probable que se forme ese defecto. Los defectos responsables de las emisiones radiativas no deseadas en el ZnO son las vacancias de oxígeno (V_O), vacancias de zinc (V_{Zn}), antisitios de zinc (Zn_O), antisitios de oxígeno (O_{Zn}), oxígeno intersticial (O_i) y zinc intersticial (Zn_i) en posiciones octaédricas de la wurtzita. Por lo general, los defectos más comúnmente formados son las V_O en ZnO *tipo-n* (Van de Walle, 2001), las V_{Zn} en ZnO *tipo-p* (Zhang *et al.*, 2001) y los Zn_i en ambas conductividades.

Se ha propuesto a las V_O como responsables de la emisión verde (Zhang *et al.*, 2001), ya que debido a que la transición de carga (+2/0) ocurre a 2.7 eV, que lo hace ser un defecto profundo (en vez de poco profundo como se ha manejado desde hace mucho tiempo) éste no podría ser responsable de la conductividad *tipo-n* remanente en el ZnO. Por supuesto, este hecho contradice lo que se sostenía en el pasado como definitivo. Así también, se ha propuesto que las vacancias de oxígeno “donan” más fácilmente 2 electrones en lugar de 1 solo, lo cual explica la auto-compensación de

carga del ZnO al intentar doparlo a *tipo-p*. Estos resultados han venido a generar una enorme controversia y una carrera espectacular en el estudio de los defectos en este semiconductor.

Experimentalmente, se ha probado que la emisión verde (2.5 eV) se debe a la participación de las vacancias de oxígeno, contradiciendo la propuesta teórica de que las V_{Zn} son las verdaderamente responsables. Leiter *et al.* (2001; 2003) han encontrado con mediciones de resonancia magnética ópticamente detectada (ODMR del inglés *optically detected magnetic resonance*), que durante el relajamiento de las vacancias de oxígeno ocurre una transición de un estado singulete diamagnético a uno triplete paramagnético. El relajamiento electrónico desde este último estado concuerda con los 2.5 eV de la emisión verde. Otros reportes indican que la emisión verde es producida por transiciones donador-aceptor, con vacancias de oxígeno actuando como centros donadores (Guo *et al.*, 2003; Susarrey Arce *et al.*, 2009).

Además de la emisión verde, el ZnO presenta las emisiones amarilla y roja también asociadas a defectos cristalinos. Se ha observado que al dopar el semiconductor intencionadamente con Li genera una emisión centrada en 2.2 eV.

En contraste con la emisión verde, la emisión amarilla decae muy lentamente con el tiempo una vez que se deja de excitar al cristal. Estudios de ODMR (Birman, 1959) sugieren que esta emisión se debe a transiciones electrónicas tipo donador-aceptor, con la participación de estados asociados al Li como aceptores poco profundos.

Sin embargo, esta emisión también se ha encontrado en muestras cuidadosamente crecidas y no-impurificadas con Li. Se ha observado que bajo

irradiación láser (láser He-Cd) la emisión verde del ZnO gradualmente da lugar a la emisión amarilla (**Figura 6**).

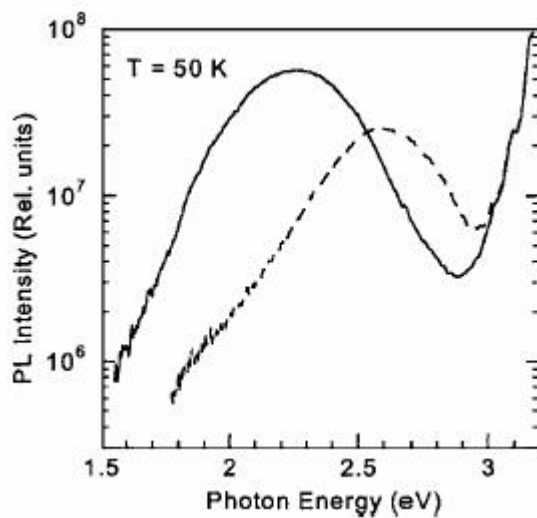


Figura 6 Espectro de fotoluminiscencia de ZnO sin dopar que muestra su emisión verde y la aparición de la emisión amarilla después de irradiar la muestra con un láser de He-Cd durante 2 hrs (0.3 W/cm^2), (tomado de Ozgur *et al*, 2005).

Capítulo III

Materiales y Métodos

III.1 Síntesis y preparación de muestras.

III.1.1 Síntesis de nanovarillas de ZnO impurificado con In y Sb.

Las nanoestructuras de ZnO estudiadas en este trabajo fueron sintetizadas mediante el método hidrotermal a baja temperatura. En esta síntesis se preparó una solución alcalina disolviendo 12 ml de etilendiamina ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, EDA; Baker 99.9%) en 108 ml de agua desionizada ultra pura ($18.0 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), seguido por 10.25 g de acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Aldrich, 99.99%) en polvo y agregando finalmente 1.70 g de hidróxido de sodio (NaOH; Aldrich, 99.99%), para contrarrestar el carácter ácido del acetato de zinc, agitándose vigorosamente. El proceso de síntesis hidrotermal se llevó a cabo a una temperatura de 90 °C durante 15 h en un matraz de tres bocas usando un baño maría para el calentamiento. Posteriormente, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, seguido por un lavado con agua desionizada varias veces para finalmente secarse en una mufla a 80°C por 2 h (Escobedo Morales *et al.*, 2006).

Para la impurificación con indio, se agregó durante la síntesis cloruro de indio (InCl_3 ; Aldrich 99.999%) previamente disuelto en 8 ml de agua, teniendo así 108 ml de agua iniciales en la mezcla antes del calentamiento. Para la síntesis de las

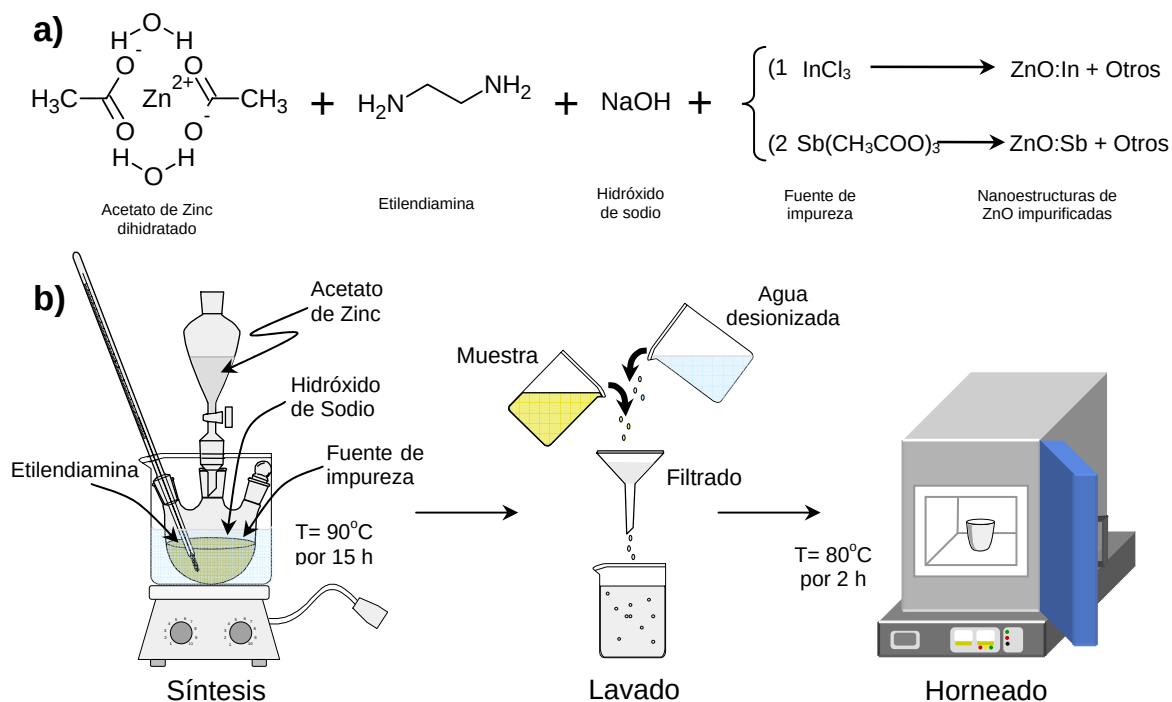


Figura 7 Obtención de nanoestructuras de ZnO mediante el método hidrotermal de baja temperatura, a) Compuestos involucrados en la reacción y b) esquema de la síntesis.

muestras impurificadas con In a tres diferentes niveles, se agregaron en solución acuosa en cantidades requeridas (0.0560, 0.1067, y 0.2067 g de InCl_3) a la solución de EDA y agua para obtener ZnO impurificado con In (ZnO:In) al 0.5%, 1.0% y 2.0% molar nominal, respectivamente. En la **Tabla II** se muestra la nomenclatura de las muestras para los diferentes niveles de impurificación.

En el caso de las nanoestructuras de ZnO impurificado con antimonio, se utilizó acetato de antimonio [$\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$; Aldrich, 99.99%] como reactivo. Para preparar las muestras se agregó 0.0698, 0.1388 ó 0.2793g de acetato de antimonio disuelto en agua desionizada a fin de obtener las nanoestructuras de ZnO impurificado con Sb al 0.5%, 1.0% y 2% molar nominal.

Tabla II. Muestras obtenidas con los diferentes niveles de impurificación y las etiquetas designadas para diferenciarlas, donde X representa a In ó Sb como impureza.

Muestra	Nivel de impurificación	Valor Nominal de Impurificación	Etiqueta
Muestra 1	-----	-----	ZnO Puro
Muestra 2	Nivel 1	0.5 %	ZnO:X_L1
Muestra 3	Nivel 2	1.0 %	ZnO:X_L2
Muestra 4	Nivel 3	2.0 %	ZnO:X_L3

III.1.2 Preparación de las muestras para SEM y STM.

Para los experimentos en el SEM, tanto de EDS como CL, las muestras de ZnO se prepararon colocando las nanoestructuras de ZnO en polvo sobre cinta de grafito para los análisis de EDS, ó en pintura de plata en portamuestras de cobre para los estudios de CL.

Por otra parte, para los experimentos de STM y STS se suspendió una pequeña cantidad de ZnO en polvo en agua desionizada, para posteriormente agregar una gota de esta suspensión sobre una película de oro policristalino depositada sobre un sustrato de borosilicato. El sustrato de oro se calentó para eliminar el agua y para permitir que la suspensión se agitara por el proceso de evaporación y conseguir una dispersión regular de las nanovarillas en la superficie metálica (**Figura 8**). De esta manera, al evaporar el agua, las nanovarillas de ZnO quedan adheridas a la superficie del policristal de oro en una superficie lo suficientemente plana para experimentos de STM, sin poner en riesgo la punta del microscopio por acumulaciones excesivas del ZnO. En la **Figura 9** se ilustra la manera de colocar en el STM la muestra de nanovarillas de ZnO preparada para la adquisición de imágenes y espectros de STS. Para los experimentos de STM y STS se utilizaron

puntas de Pt-Ir afiladas mecánicamente, a partir de alambre de una aleación de Pt-Ir (90%-10%) de 0.25 mm de diámetro.

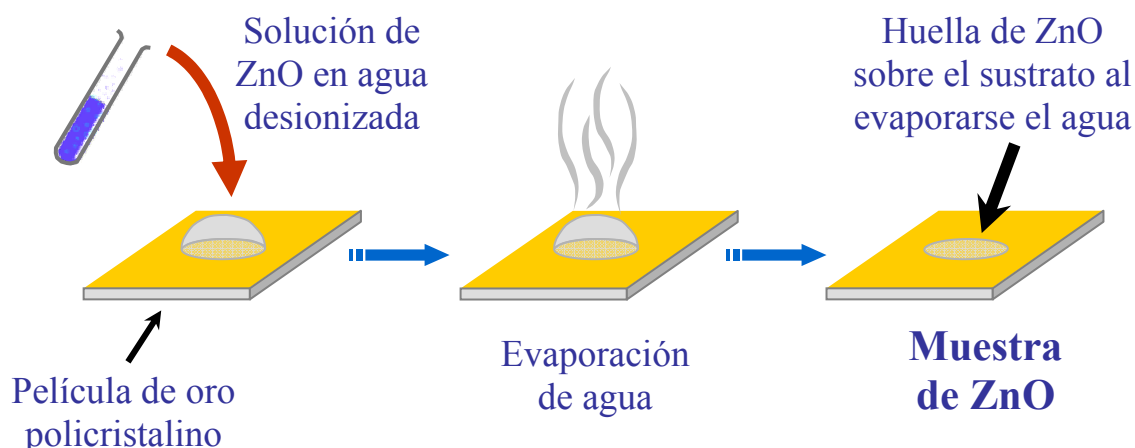


Figura 8 Preparación de muestras de ZnO y ZnO:In para experimentos de STM.

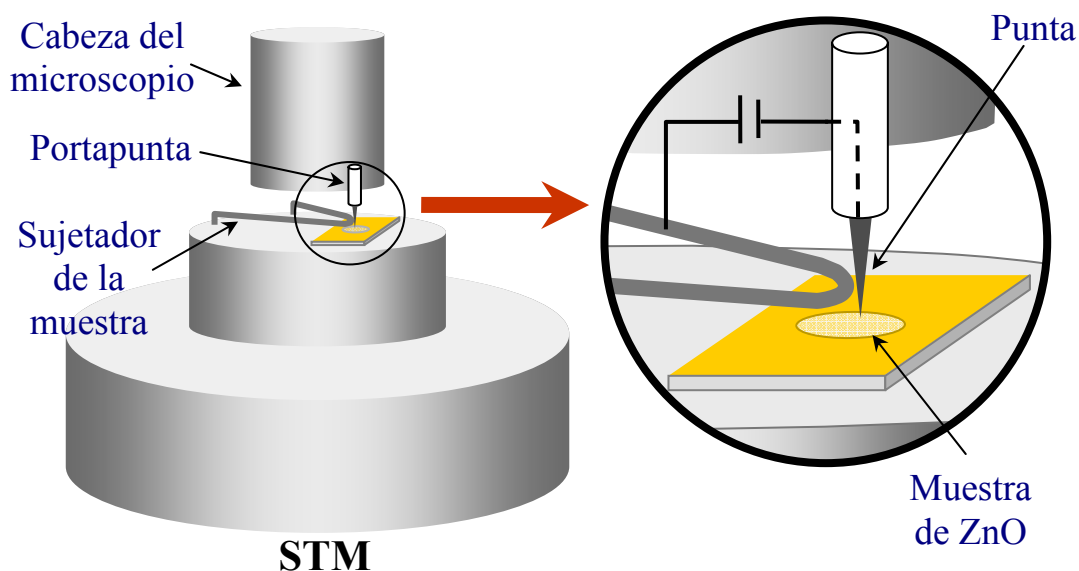


Figura 9 Montaje de la muestra de nanovarillas de ZnO sobre oro policristalino en el STM.

III.1.3 Preparación de las muestras para análisis de composición química.

Para preparar las muestras para el análisis de composición química por espectroscopía de emisión óptica asistida por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES por sus siglas en inglés, *inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*, y cuya técnica se describirá más adelante), se digirieron en una solución fuertemente ácida. Para ello se pesaron 10 mg tanto de ZnO como de ZnO:Sb con los diferentes niveles de impurificación, agregándose a 15 ml de ácido nítrico concentrado (HNO_3 al 68%) y aforándose con agua desionizada a un volumen de 25 ml. Las muestras se colocaron en una placa caliente a 70° C por 8 h, dejándose enfriar a temperatura ambiente para posteriormente ser analizadas. En el caso de las muestras del otro sistema (ZnO:In), se pesaron 7.96 mg de ZnO y se agregaron 3 ml de HCl, aforándose con agua desionizada a 100 ml. Para las muestras ZnO:In_L1, L2 y L3 se pesaron 15.95 mg, 16.06 mg y 10.90 mg, respectivamente, agregándose 2 ml de HCl para su digestión y aforándose a 50 ml con agua desionizada.

III.1.4 Tratamientos térmicos de las muestras.

Las muestras obtenidas mediante el método de síntesis hidrotermal de baja temperatura fueron tratadas térmicamente, esto con el fin de estudiar el efecto de los defectos cristalinos presentes en las propiedades ópticas de las nanovarillas, al generar un recocido y por ende una reducción de dichos defectos. Una vez tratadas térmicamente las muestras, se estudiaron por catodoluminiscencia (CL) y se comparó con los resultados obtenidos de las muestras sin tratamiento térmico.

Para estos tratamientos térmicos se colocaron las muestras sobre una pequeña placa de alúmina en el interior de un tubo de cuarzo de un horno tubular, tal como se ilustra en el esquema de la **Figura 10**, sometiéndose a un calentamiento a temperatura constante a dos niveles, 400 °C y 600 °C durante 1 h y empleando atmósferas inerte (argón) y oxidante. En la **Figura 11** se presenta un diagrama de árbol de las diferentes muestras obtenidas bajo las diferentes condiciones en este tratamiento térmico. En el caso de las muestras de ZnO:Sb el tratamiento fue a 500 °C en lugar de 400 °C ya que habían sido tratadas térmicamente en Ar a 500 °C después de la síntesis, tal como se explica con detalle en la sección V.1.1.

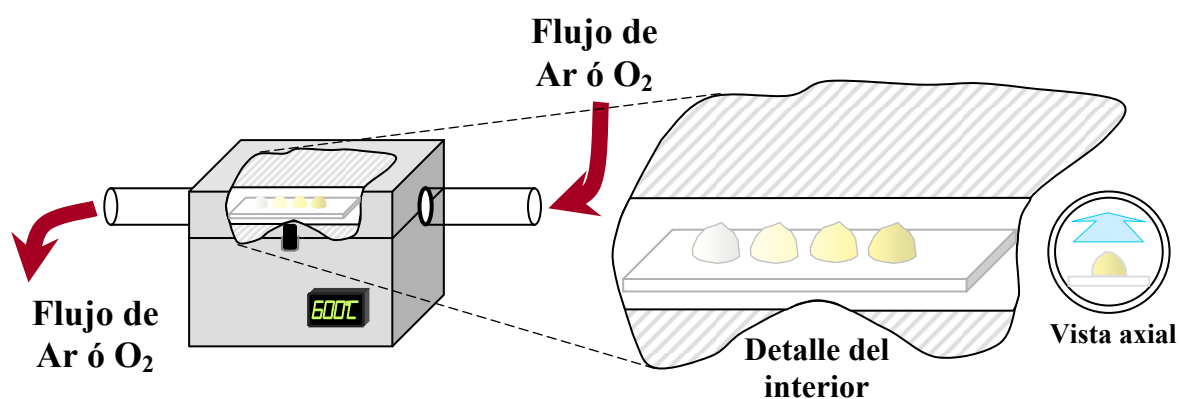


Figura 10 Esquema del horno tubular utilizado para los tratamientos térmicos.

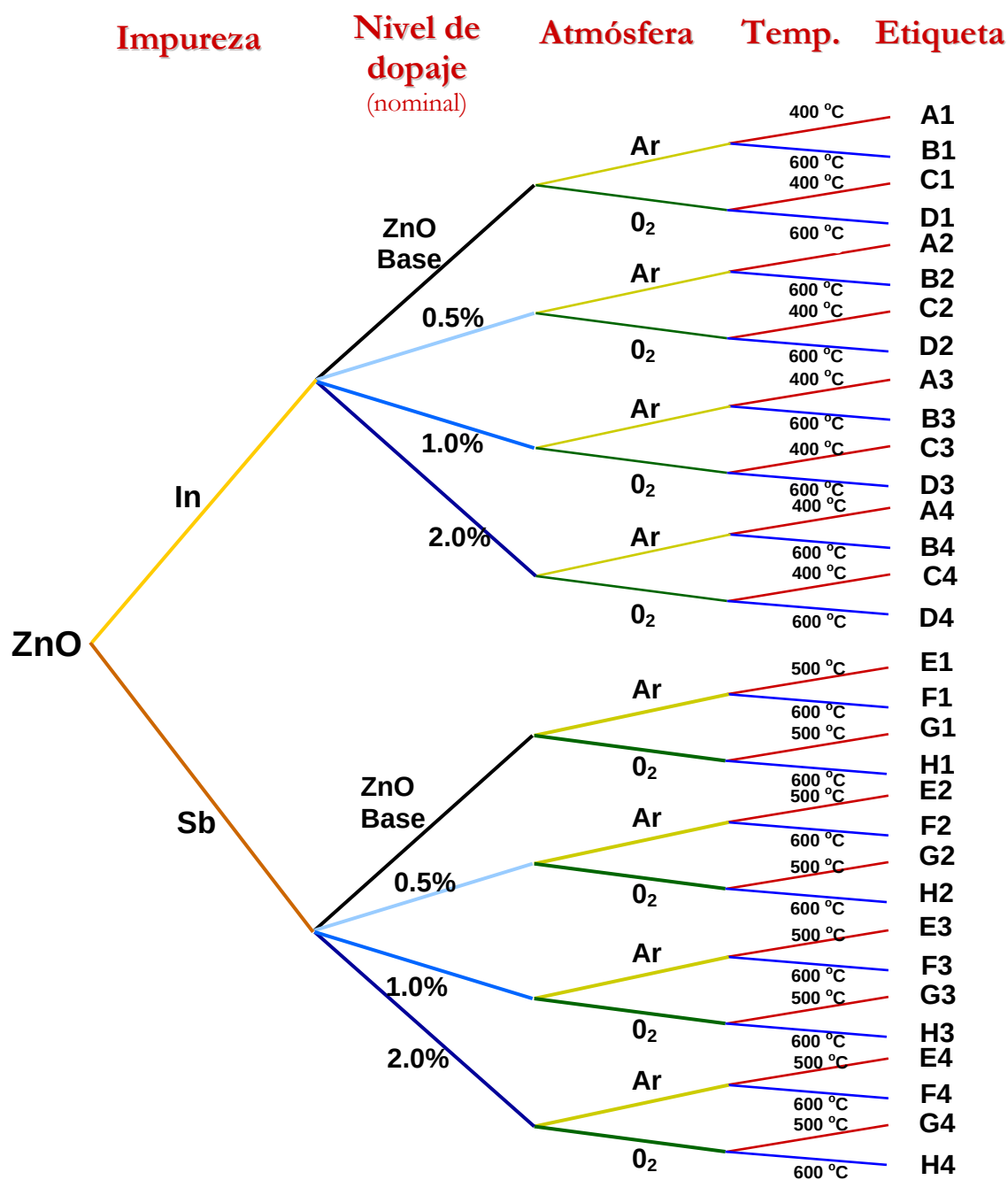


Figura 11 Diagrama de árbol mostrando la diversidad de muestras generadas por las diferentes condiciones para el tratamiento térmico.

III.2 Técnicas Experimentales.

III.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido.

En un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscopy*) una imagen micrométrica de la superficie de un material se obtiene como producto de la interacción de un haz de electrones enfocado en un punto, con un diámetro del orden de unos cuantos nanómetros y que barre un área determinada de la muestra.

La columna del SEM contiene un cañón de electrones que genera un haz por emisión termoiónica de un cátodo o filamento, generalmente construido de tungsteno. El haz se acelera con un potencial eléctrico entre 2 y 40 kV, a través de un ánodo. La columna posee también dos o tres lentes condensadoras y una lente objetiva (lentes magnéticas) que enfocan el haz de electrones en un punto con un diámetro entre 2 y 10 nm. El haz de electrones barre una superficie de la muestra mediante las bobinas deflectoras de barrido de la columna. Los electrones secundarios dispersados en cada punto de la superficie de la muestra en donde incide el haz, son colectados por un detector de electrones secundarios (regularmente tipo centellador), el cual genera una señal eléctrica que es representada en un tubo de rayos catódicos (Lee, 1993). En la **Figura 12** se muestra un esquema típico de la columna de un SEM. Los experimentos en este trabajo de tesis se hicieron usando un SEM de la marca *JEOL* modelo JSM-5300.

La forma y la profundidad del volumen de la interacción del haz de electrones con un sólido dependen de 2 factores: la energía del haz de electrones y el número atómico de los elementos que componen el sólido. La profundidad de penetración del haz de electrones en una muestra en particular está determinada por la energía del haz de electrones (**Figura 13**). Durante la interacción del haz de electrones con

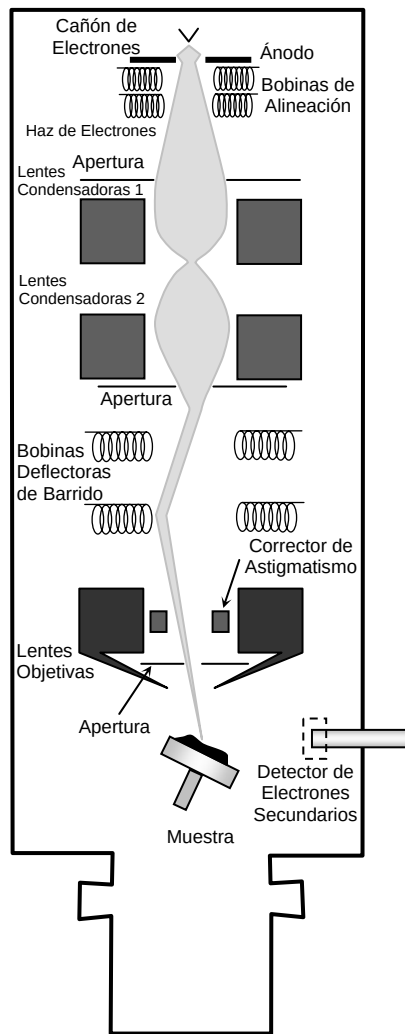


Figura 12 Esquema de la columna de un SEM.

el sólido ocurren colisiones elásticas e inelásticas. Los electrones que colisionan elásticamente con el sólido se conocen como electrones retrodispersos y los que colisionan inelásticamente como electrones secundarios. El número de colisiones inelásticas incrementa conforme la energía del haz de electrones aumenta, ocasionando una menor deflexión del haz y una penetración de los electrones más profunda en el sólido. Cuando el número atómico de los elementos presentes en la muestra es lo suficientemente bajo como para que el número de colisiones

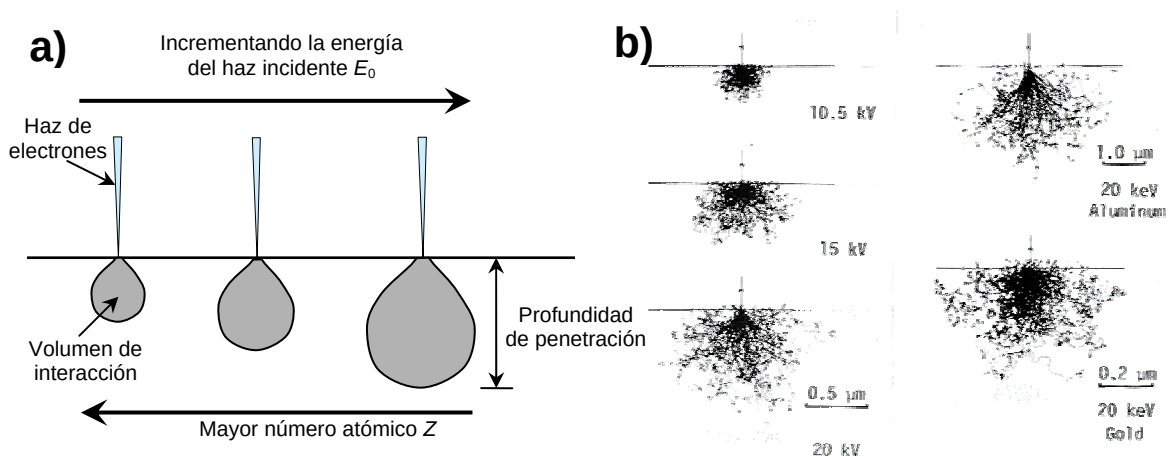


Figura 13 a) Representación esquemática de la dependencia del volumen de interacción con la energía del haz E_0 y con el número atómico Z . b) Simulación Montecarlo del volumen de interacción a diferentes energías y en diferentes átomos.

inelásticas del haz de electrones sea 3 veces mayor que el de las colisiones elásticas, la deflexión del haz de electrones es muy pequeña, originando un volumen de interacción en forma de pera. Este volumen de interacción depende significativamente del número atómico de los elementos que forman una muestra. Por ejemplo, a 30 kV el haz de electrones penetrará aproximadamente 10 μm en una muestra de carbono, mientras que en aluminio, cobre y oro penetra 52.8 nm, 13.1 nm y 5 nm, respectivamente. En la **Figura 13** se muestran algunos ejemplos para diferentes valores de energía del haz y para diferentes átomos.

III.2.2 Espectroscopía de energía dispersada en rayos-X.

Parte de la energía perdida por los electrones del haz incidente, al ser absorbida por la muestra, genera la emisión de rayos-X provenientes de las capas atómicas internas de los elementos que la constituyen. Esta emisión o señal permite obtener información de la composición elemental de la muestra. La técnica que permite hacer esto se llama espectroscopía de dispersión de energía en rayos-X (EDS por

sus siglas en inglés, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). En esta técnica se usa un detector semiconductor que convierte la energía de los rayos-X incidentes en pulsos de corriente con intensidades proporcionales a su energía. Estos pulsos se amplifican y digitalizan para alimentar un analizador de canales múltiples (MCA, por sus siglas en inglés: *multi-channel analyzer*) o la memoria de una computadora, que los almacenará para sumarlos y representarlos como un pico en un espectro con una intensidad correspondiente a la concentración de la especie atómica presente en la muestra. El detector de rayos-X usado en este trabajo de tesis fue un monocristal de silicio dopado con litio [Si(Li)] modelo *Thermo Noran SuperDry II*.

III.2.3 Difracción de Rayos-X.

La difracción de Rayos-X (XRD por sus siglas en inglés, *X-ray diffraction*) sigue siendo en la actualidad la principal técnica para la determinación de la estructura cristalina de un material. Un cristal es un arreglo periódico infinito tridimensional de los átomos que constituyen un sólido. En 1912 Max von Laue estableció que un cristal se comporta como una rejilla de difracción tridimensional para una radiación incidente de una longitud de onda del mismo orden de magnitud que la distancia interatómica del cristal. Su interpretación de la observación experimental de la difracción de rayos-X por un cristal de sulfato de cobre fue el principio del estudio de la estructura interna de los cristales por difracción.

Los átomos de un cristal actúan como centros de dispersión para la radiación incidente, como lo son los rayos-X. Los rayos-X son ondas electromagnéticas de muy alta frecuencia ($\sim 10^{18}$ Hz). El campo eléctrico oscilante de los rayos-X interactúa con los electrones, causando que estos oscilen con la misma frecuencia. Los protones al ser mucho más pesados que los electrones no son tan afectados, como lo es la nube de electrones externa que rodea al núcleo, que oscila y se

convierte en una fuente de rayos-X secundarios. Esta es la principal causa de la dispersión de rayos-X por la materia sólida. En general, los átomos más pesados (mayor número atómico) dispersan a los rayos-X en mayor medida que los átomos ligeros.

La calidad cristalina del material influirá en el patrón de difracción de rayos-X de la muestra. Por ejemplo, si el material es amorfo la intensidad total dispersada será esparcida en todas direcciones. Por el contrario, en un material cristalino la periodicidad en la distribución atómica origina que la intensidad de radiación difractada esté restringida a ciertas direcciones. Para calcular la intensidad de los diferentes órdenes de difracción producidos por un arreglo tridimensional de átomos, es necesario conocer sus posiciones y por lo tanto, la fase relativa de la onda dispersada por cada átomo.

La Ley de Bragg [Ec.(2)] relaciona la longitud de onda λ de los rayos-X y la distancia interplanar d con el ángulo de incidencia θ del haz difractado. De esta manera, la ley de Bragg se cumplirá solamente para ciertos ángulos, conocidos como ángulos de Bragg, para los cuales habrá interferencia constructiva cuando un haz incidente interactúa con una familia de planos atómicos del cristal separados una distancia d (**Figura 14**). El parámetro n es la diferencia de trayectorias en términos de longitudes de onda, entre ondas dispersadas por planos adyacentes y se conoce como el *orden de reflexión*. La ley de Bragg se expresa de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2)$$

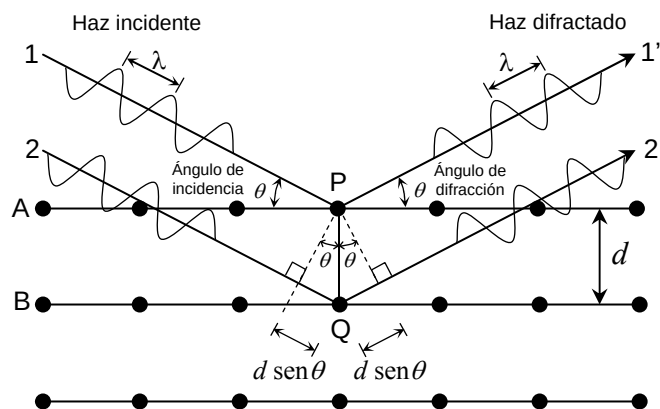


Figura 14 Difracción de rayos-X por un cristal mostrando los planos que satisfacen la ley de Bragg para un ángulo de incidencia θ .

La aplicación más común de la Ley de Bragg es en la interpretación de los patrones de difracción de cristales pulverizados. La difracción de polvos por rayos-X es un método estándar para la identificación de minerales cristalinos, determinando sus parámetros de red y en algunos casos su estructura cristalina de las intensidades difractadas (Suryanarayana y Norton, 1998). En la **Figura 15** se muestra el patrón de difracción de una muestra de ZnO. Además del método de difracción de polvos existe también el método de Laue y el de rotación del cristal.

La difracción por rayos-X se realiza en un difractómetro en el cual los rayos-X se producen cuando un haz de electrones de alta energía provenientes de un cátodo impacta sobre un ánodo (blanco) de metal. Los rayos-X resultantes emitidos de un ánodo de rayos-X están constituidos por las líneas características de las transiciones electrónicas de las capas K inducidas en el metal blanco, así como por un espectro “blanco” continuo. Para aislar la longitud de onda de la radiación K_{α} se usa un filtro. La energía de los rayos-X con longitud de onda de $1 \text{ \AA}$ es $\sim 12 \text{ keV}$ y pueden penetrar cristales de hasta 0.5 mm de espesor, dependiendo de su peso molecular.

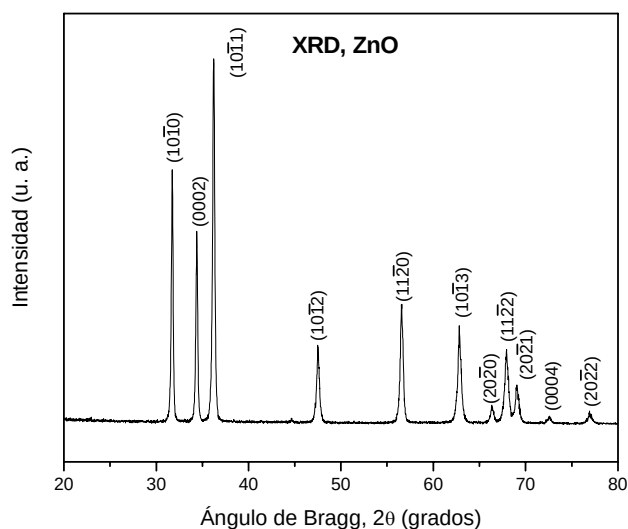


Figura 15 Patrón de difracción de rayos-X de una muestra de ZnO en polvo obtenido con radiación CuK_α ($\lambda = 0.154184 \text{ nm}$) mostrando los picos característicos de la estructura tipo wurtzita del ZnO.

Los valores de las longitudes de onda de K_α para los blancos más comúnmente usados son: $0.71 \text{ \AA}$ para Mo, $1.54 \text{ \AA}$ para Cu, $1.79 \text{ \AA}$ para Co, y $2.29 \text{ \AA}$ para Cr. El difractómetro de rayos-X usado para analizar las muestras en este trabajo es un equipo *Phillip's X'pert* con radiación CuK_α ($\lambda = 0.154184 \text{ nm}$).

III.2.4 Espectroscopía de emisión óptica asistida por plasma de acoplamiento inductivo.

La espectroscopía de emisión óptica asistida por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) es una técnica analítica utilizada para la cuantificación de pequeñas trazas de los elementos contenidos en una solución líquida. El grado de sensibilidad de esta técnica es tal que en ocasiones se puede identificar un elemento hasta en concentraciones de partes por billón (PPB). Un sistema típico para análisis de ICP-OES está constituido por los siguientes componentes: el sistema de introducción de la muestra (nebulizador), la antorcha de ICP, un generador de radio frecuencia, el sistema de transferencia óptica y espectrómetro y una computadora de

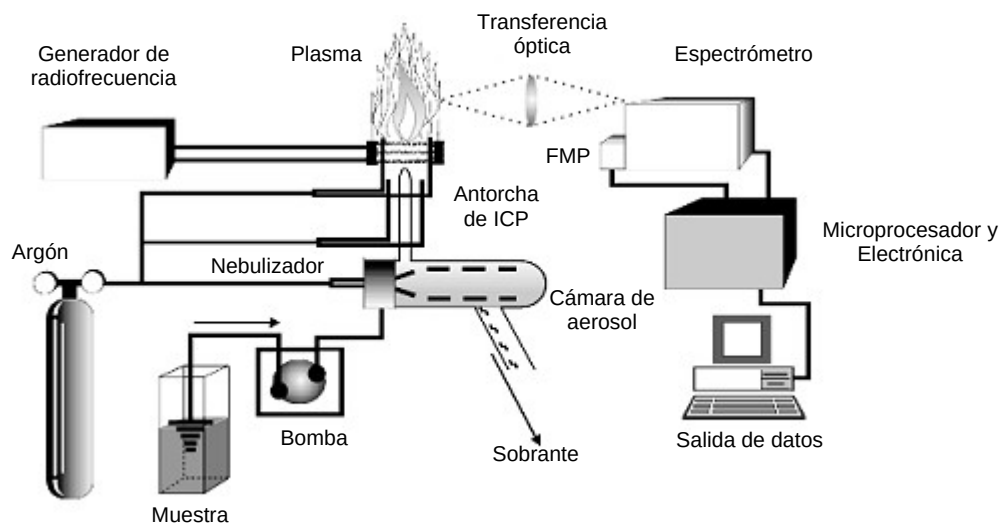


Figura 16 Diagrama de un equipo típico de ICP-OES y sus componentes principales.

interfase; tal como se muestra en el diagrama de la **Figura 16**.

En su aplicación espectroscópica se da el nombre de plasma a un gas parcialmente ionizado, eléctricamente neutro en su conjunto y en esta técnica, confinado por un campo electromagnético. Sus temperaturas de hasta 10,000 K son notablemente superiores a las de las llamas químicas, lo que constituye la base del interés de su aplicación como fuente de emisión óptica en espectroscopía, donde deben disociarse los compuestos químicos a detectar, incluidos los más refractarios.

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP por sus siglas en inglés, *inductively coupled plasma*) se obtiene por la acción de una corriente de radio frecuencia (RF) que genera un campo magnético oscilante que sustenta el plasma. Este campo magnético aplicado provoca el movimiento de los iones y electrones del plasma siguiendo trayectorias anulares acelerados por efecto de alternancia del campo magnético, lo que produce por efecto Joule, generar una energía calorífica que permite alcanzar temperaturas de hasta 10,000 K en el interior de las zonas de

máxima corriente circular. De esta forma se consigue una configuración toroidal del plasma, confinado por el campo magnético, con una fuerte intensidad luminosa radiante que se denomina, por semejanza, “llama”.

Físicamente, el plasma se confina en un conjunto de 3 tubos concéntricos (generalmente de cuarzo) denominados “antorcha” (**Figura 17**), abiertos por un extremo a la presión atmosférica. Los dos tubos externos forman una corona cilíndrica a través de la cual se transporta el argón que sustenta el plasma en régimen de turbulencia. Este argón tiene la doble misión de mantener el plasma y de refrigerar las paredes del tubo exterior, a fin de evitar su fusión por las elevadas temperaturas alcanzadas en la “llama”. Por el tubo interior denominado “inyector”, pasa un flujo de gas a través del centro del plasma donde forma un canal más frío que el plasma que le rodea, pero que sigue siendo mucho más caliente que una flama química. La muestra a analizar se introduce en este canal central, generalmente en forma de aerosol al hacer pasar la muestra líquida por un nebulizador (Dean, 2005).

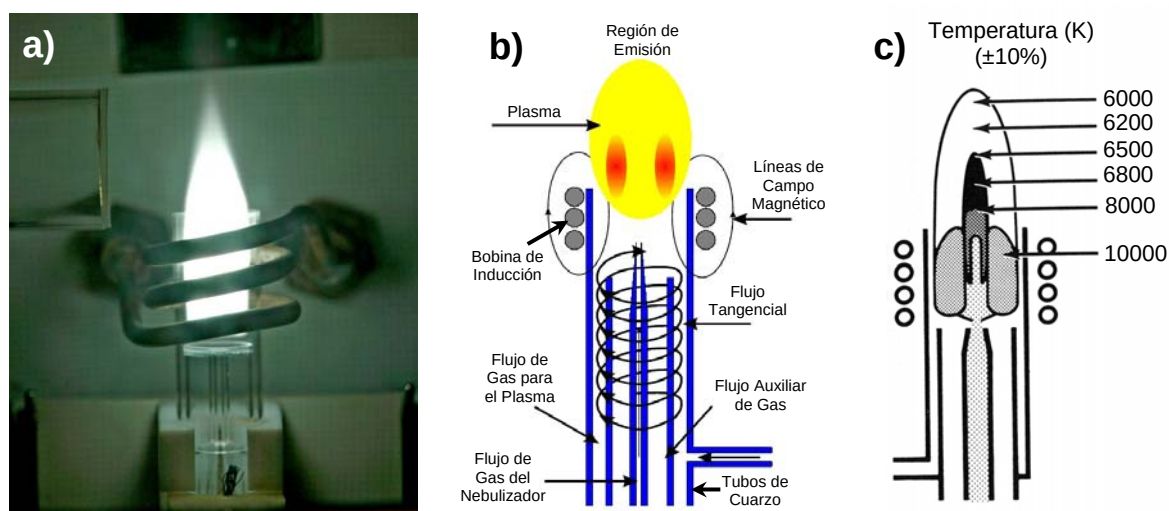


Figura 17 Antorcha de ICP: a) imagen emitiendo el plasma, b) esquema de sus componentes y c) zonas de temperatura en el plasma.

La nebulización tiene por misión formar un aerosol húmedo, finamente dividido, con un tamaño de partícula homogéneo y lo más reducido posible a fin de facilitar el tránsito de la muestra en el seno del plasma y conseguir una excitación homogénea y reproducible. De esta manera, conforme entran al canal central de la antorcha de ICP las gotas de la muestra nebulizada se evaporan y cualquier sólido disuelto en el líquido se vaporiza descomponiéndose en átomos. Al ionizarse los átomos (generación del plasma) por acción de la corriente inducida por el campo magnético del generador de RF, éstos pierden sus electrones más débilmente ligados para formar un ión con carga positiva.

En el caso de la emisión atómica, cuando los electrones de valencia de los átomos se llevan a un estado excitado, para después llevarse a un estado de menor energía, se puede medir la intensidad de la radiación emitida (a la frecuencia característica) correspondiente a tal transición. De esta manera, es posible identificar a un elemento dada su línea espectral de emisión característica mediante un espectrómetro. Para nuestro análisis químico se utilizó un equipo de ICP-OES de la marca *Varian*® modelo *Varian Liberty 110*.

III.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés, *Transmission Electron Microscope*) produce una imagen con los electrones transmitidos a través de una muestra muy delgada de apenas un par de miles de Angstroms, amplificada de 100 hasta 1,000,000 de veces y con una resolución de aproximadamente 0.2 nm.

En la ciencia de materiales, el TEM se utiliza para estudiar interfases en materiales compuestos, dislocaciones en metales y semiconductores, estructuras

finas de polímeros, películas delgadas, estructuras de redes cristalinas, así como para localizar elementos dentro de una muestra.

La máxima resolución de un microscopio está limitada fundamentalmente por la longitud de onda de la fuente de iluminación usada para construir la imagen ampliada y la longitud de onda está relacionada con la velocidad y la masa de las partículas. El TEM, como se mencionó arriba, utiliza electrones como fuente de iluminación para producir la imagen. La longitud de onda de un electrón excitado por un voltaje de aceleración de 50 kV es aproximadamente de 0.005 nm, mientras que la de la luz visible está entre 400 y 700 nm, una diferencia de hasta 100,000 veces más. Al aumentar la energía de los electrones se obtiene una longitud de onda más pequeña, por consecuencia, se incrementa también la resolución espacial.

Las partes principales de un TEM son el cañón de electrones, las lentes magnéticas, el sistema de vacío, la pantalla fluorescente y pantalla fotográfica y el sistema de registro ó computadora (**Figura 18**). En un microscopio electrónico, el haz de electrones se produce por un filamento, normalmente de tungsteno o de hexaboruro de lantano (LaB_6), mediante un proceso conocido como emisión termoiónica o bien mediante emisión de campo. Los electrones emitidos se aceleran aplicando un potencial eléctrico que va desde los 20 kV hasta los 1000 kV y se focalizan mediante lentes electromagnéticas.

Típicamente un TEM contiene tres conjuntos de lentes electromagnéticas con muchas posibles variantes en su configuración. Estos conjuntos se denominan respectivamente lentes condensadoras, lentes de objetivo y lentes de proyección. Las lentes del TEM permiten realizar la convergencia del haz y el control del ángulo del mismo. Dicho control se ejerce modificando la cantidad de corriente eléctrica que fluye a través de las lentes.

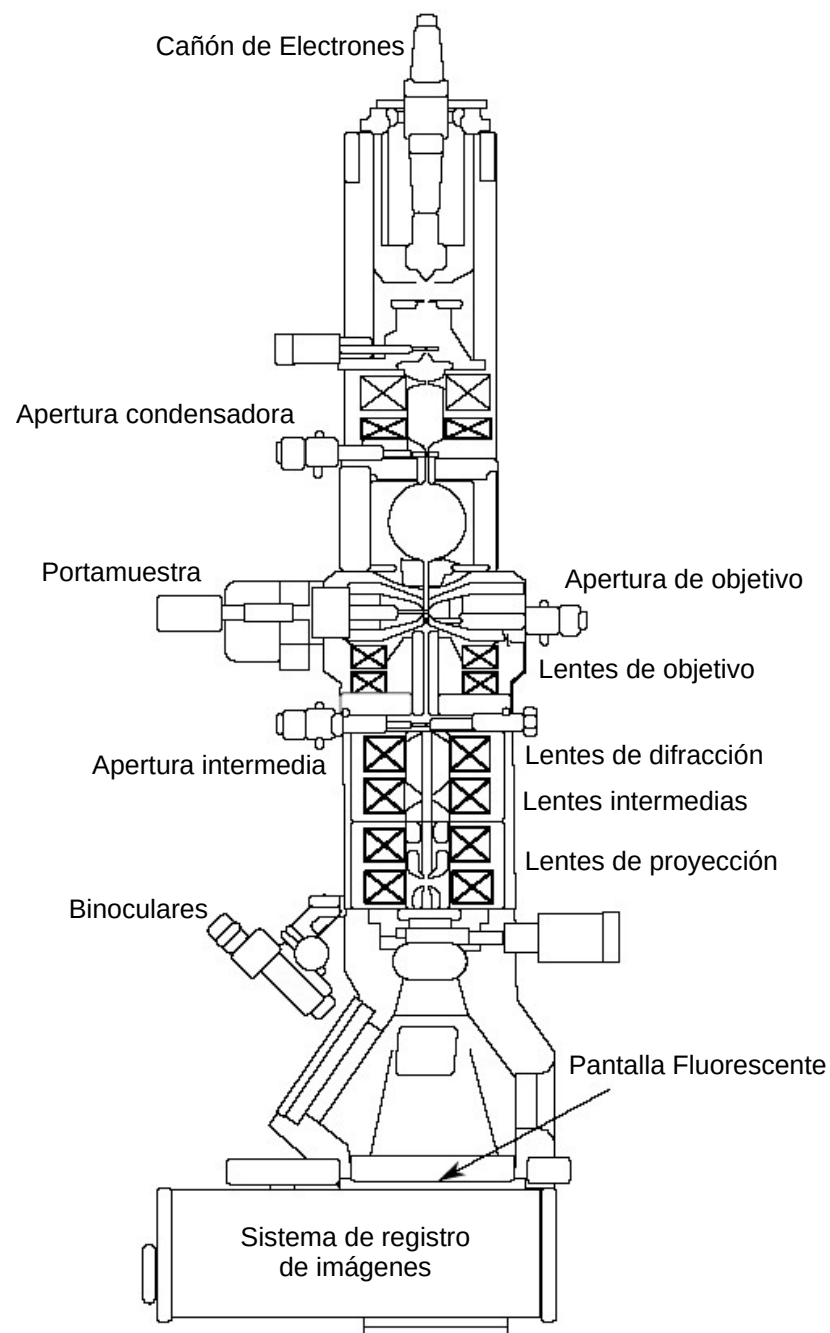


Figura 18 Esquema de la columna de un TEM mostrando sus principales componentes.

Las lentes condensadoras se encargan de la formación inicial del haz de electrones emitidos por el filamento. Este sistema de lentes se usa para controlar la

incidencia de los electrones sobre la muestra con el fin de visualizar, enfocar y fotografiar. Las lentes de objetivo focalizan el haz transmitido sobre la muestra y son las lentes más importantes, pues son las primeras lentes de amplificación y cualquier imperfección en estas lentes será amplificada por las lentes subsecuentes. Antes de estas lentes se inserta la varilla portamuestra. Finalmente, las lentes de proyección se encargan de expandir el haz reflejado hacia la pantalla de fósforo u otro dispositivo de visualización (Flegler *et al.*, 1995).

Conforme el haz de electrones interactúa con la muestra, se generan diferentes señales útiles en la formación de la imagen de TEM. Estas interacciones que contribuyen en la formación de la imagen son: absorción, difracción, dispersión elástica e inelástica y transmisión de electrones, esta última da lugar a una imagen de contrastes [**Figura 19 a**]. Cuanto mayor sea el espesor de la muestra ó su número atómico, mayor será la dispersión electrónica. Cuando un área dispersa pocos electrones, aparece un área brillante en la imagen y se dice que es un área “transparente a los electrones”; por el contrario, cuando dispersa ó absorbe electrones, aparece un área oscura en la imagen y se dice que es un área “densa para los electrones”.

En muestras cristalinas y en orientaciones preferenciales, puede haber dispersión de los electrones en direcciones específicas definidas por la ley de Bragg: $(n\lambda = 2d \sin \theta)$ [Ec. (2)]. Dependiendo de la orientación del cristal, los electrones dispersados pueden pasar a través de la apertura de las lentes de objetivo y producir un punto brillante, ó más comúnmente, los electrones pueden ser absorbidos por la apertura, produciendo una imagen oscura. El contraste de difracción puede usarse

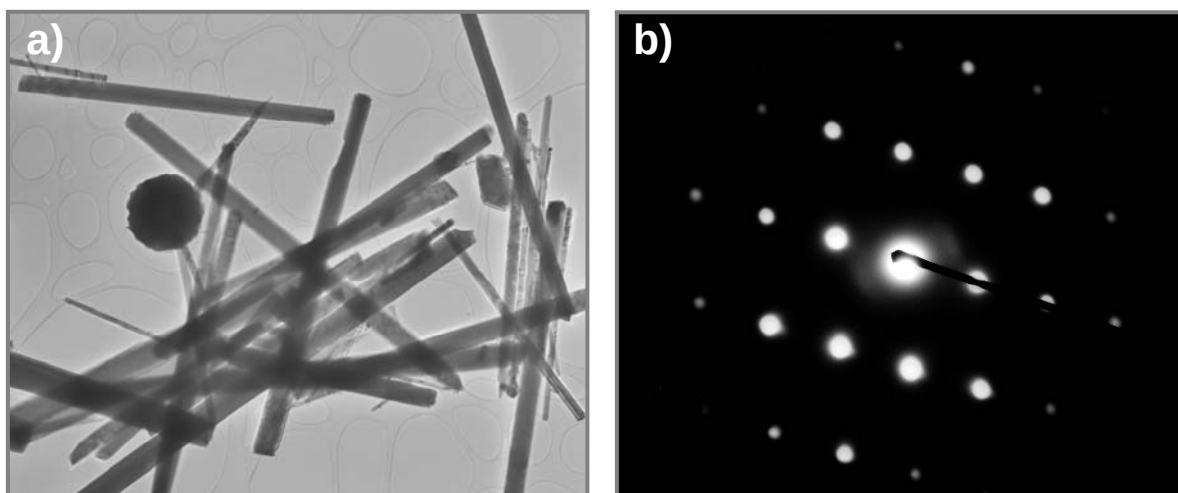


Figura 19 a) Típica imagen de contrastes de nanovarillas de ZnO obtenida en un TEM y b) patrón de difracción de área seleccionada (SAED) en una nanovarilla.

para producir imágenes de campo oscuro y cuando las condiciones de la ley de Bragg se cumplen, se puede determinar la estructura cristalina. Además de la imagen usual de TEM de la muestra, también se forma un patrón de difracción en el punto focal del plano focal posterior de cada lente de imagen, al que comúnmente se le llama patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED por sus siglas en inglés, *Selected Area Electron Diffraction*) tal como el que se muestra en la **Figura 19 b)**. Este patrón de difracción se forma por la dispersión elástica del haz de electrones por los átomos de la muestra.

La amplificación final de la imagen en un TEM es el producto de las amplificaciones de cada una de las lentes amplificadoras: las lentes de objetivo, las lentes de difracción, las lentes intermedias y las lentes de proyección. La amplificación del TEM viene dada por la razón de las distancias entre la muestra y el plano imagen del objetivo.

El sistema de visualización en un TEM puede consistir en una pantalla de fósforo para observación directa y opcionalmente en un sistema de registro de imágenes tales como película ó una retina CCD combinada con una pantalla de fósforo. El TEM también puede estar equipado con un número de cámaras u otros dispositivos para registrar imágenes, ya sea en videotape o en imagen digital para su procesamiento posterior en una computadora. El TEM utilizado en este trabajo de tesis es un microscopio *JEOL* modelo *JEM-2010* de 200 kV.

III.2.6 Catodoluminiscencia (CL).

La técnica de Catodoluminiscencia suele implementarse en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), en el cual, cuando se irradia un sólido, se producen tanto electrones dispersos como radiación de energía luminiscente (cuando el material lo permite) o en forma de rayos-X (**Figura 20**). Esta variedad de señales útiles permite obtener información del sólido, tal como su composición elemental mediante la detección de rayos-X, o bien, el borde de banda de un semiconductor mediante la detección de la luminiscencia.

Como se ha indicado, los electrones primarios del haz incidente pueden ser retrodispersados por el sólido con una pequeña o nula pérdida de su energía, o bien

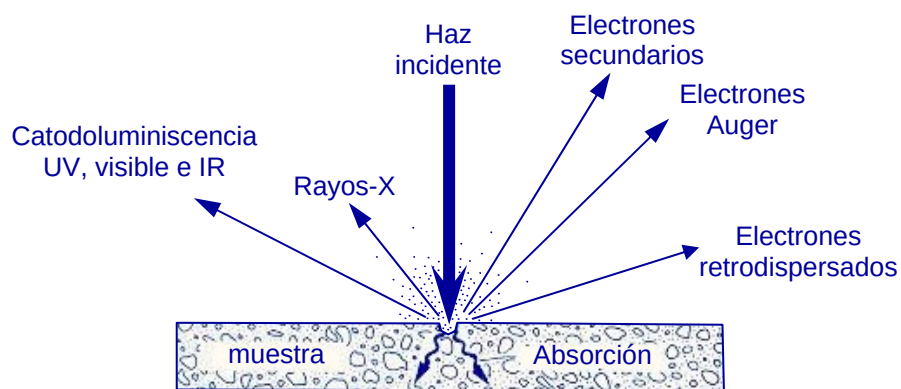


Figura 20 Representación esquemática de los diferentes tipos de señales disponibles debidos a la interacción de un haz de electrones con un sólido.

sufrir altas pérdidas de energía para dispersar como electrones secundarios, junto con rayos-X. Estos pueden ser absorbidos, dando lugar al surgimiento de emisión de luz visible, un efecto conocido como catodoluminiscencia. Todos estos efectos pueden ser usados para producir una imagen, pero hasta ahora la más común es la imagen formada mediante electrones secundarios de baja energía. La pérdida de energía de los electrones primarios al interactuar con el sólido forma precisamente la radiación electromagnética señalada en la **Figura 20**.

En la irradiación electrónica ocurren mecanismos de dispersión elásticos e inelásticos. En la dispersión elástica de los electrones ocurren colisiones con los núcleos de los átomos que parcialmente son apantallados por sus electrones ligados (electrones de “core”). Por otra parte, la dispersión tipo inelástica suele describirse de forma aproximada por la expresión empírica de Bethe [**Ec. (3)**], para la razón promedio de pérdida de energía de los electrones por segmento de distancia S recorrido en el sólido:

$$\frac{dE}{dS} = -2\pi e^4 N_A \frac{\rho Z}{EA} \ln\left(\frac{1.166E}{J}\right) \quad (3)$$

donde e es la carga del electrón, N_A es el número de Avogadro, ρ es la densidad, A es el peso atómico, E es la energía promedio del electrón, y J es el potencial de ionización promedio.

La señal CL proviene de un volumen cercano a la superficie del material que es donde los electrones incidentes disipan su energía. Este volumen, en el que tiene lugar la disipación, se conoce como volumen de generación, tal como se explicó a detalle anteriormente en la sección III.2.1 (pág. 26), y su forma depende del número atómico del material (Z): forma de “pera” para Z pequeño, aproximadamente esférico para $15 < Z < 40$, y semiesférico para Z mayores (Yacobi y Holt, 1990).

Esta región donde interactúan los electrones primarios dentro del sólido se relaciona con el rango de penetración de Gruen, que corresponde a la dimensión vertical del volumen de generación. Este rango se ha descrito utilizando diversas expresiones calculadas de forma teórica y empírica, siendo una de las más utilizadas la de Kanaya y Okayama (1972) y que concuerda muy bien con resultados experimentales. El rango de penetración de acuerdo con estos autores se expresa como:

$$R_e = (0.0276A/\rho Z^{0.889}) E_b^{1.67} \quad (\mu\text{m}) \quad (4)$$

donde E_b es la energía del haz de electrones en keV, A es el peso atómico en g/mol, ρ es la densidad del material en g/cm³, y Z es el número atómico.

Cuando el haz de electrones incide en un semiconductor genera portadores electrón-hueco, que se difundirán para después recombinarse por mecanismos radiativos y no-radiativos. Las recombinaciones radiativas forman la catodoluminiscencia, por lo que el estudio de la generación, difusión y recombinación de portadores resulta ser una tarea muy importante.

Los centros de recombinación, con niveles de energía dentro del *gap*, pueden ser *radiativos* o *no-radiativos*, dependiendo si la recombinación produce o no la emisión de un fotón. Estos centros están caracterizados por una tasa de recombinación $R \propto \tau_r^{-1}$, donde τ_r es el tiempo de recombinación. Por lo que resulta útil hablar de una eficiencia de recombinación radiativa (o eficiencia cuántica interna) η , factor que es proporcional a la intensidad de emisión de CL medida en el laboratorio. Dicha eficiencia se define como la razón entre la tasa de recombinación radiativa R_{rr} y la tasa de recombinaciones totales R :

$$\eta = \frac{R_{rr}}{R} = \frac{\tau}{\tau_{rr}} = \frac{1}{1 + \tau_{rr}/\tau_{nr}} \quad (5)$$

donde τ_{rr} y τ_{nr} son los tiempos de vida de recombinación radiativa y no-radiativa, respectivamente.

De esta expresión [Ec. (5)] se deduce que aunque haya una mayor densidad de centros radiativos n_r , que de centros no radiativos n_{nr} en un semiconductor, la eficiencia de recombinación radiativa tendrá un valor pequeño si $\tau_{rr} \gg \tau_{nr}$. Lo que significa que los procesos de recombinación no-radiativos pueden ser dominantes a pesar de que exista una mayor densidad de centros radiativos. En caso contrario, los procesos de recombinación radiativos pueden ser dominantes a pesar de que existan en baja densidad. Por otra parte, la eficiencia de recombinación radiativa η guarda una dependencia con la temperatura, pues decae exponencialmente conforme la temperatura aumenta:

$$\eta = \frac{1}{1 + C \exp(-E^*/k_b T)} \quad (6)$$

donde E^* es una energía de activación y k_b es la constante de Boltzmann.

La intensidad CL, es decir, el número de fotones emitidos por unidad de tiempo, se puede calcular de la tasa de recombinación total, $\Delta n(r)/\tau$, considerando que sólo una fracción, $\Delta n(r) \eta / \tau$ se recombinará radiativamente y asumiendo que la intensidad CL (L_{CL}), depende linealmente con la densidad de portadores minoritarios Δn . Por lo que se puede concluir que la región de generación de la CL ocurre en regiones más bien cercanas a la superficie, ya que esta decae aproximadamente de forma exponencial con la profundidad z (Yacobi y Holt, 1990):

$$L_{CL}(z)dz \propto \frac{\Delta n}{\tau_{ir}} \propto \frac{GI_b L \exp(-z/L) dz}{e\tau_{ir} D} \quad (7)$$

donde G es el número de pares electrón-hueco generados por el haz, I_b es la corriente del haz de electrones, L es la longitud de difusión de los portadores minoritarios, e es la carga electrónica y D es el coeficiente de difusión en el medio.

El análisis mediante CL en un SEM proporciona, por tanto, la posibilidad de observar con buena resolución la distribución espacial de los centros luminiscentes de una muestra. Esta resolución espacial de la CL, como se ha mostrado, está determinada por el tamaño del volumen de generación de los pares electrón-hueco, por la longitud de difusión de los portadores minoritarios del material y también por el diámetro del haz de electrones incidente. Por otra parte, el contraste en las imágenes de CL, como también se ha indicado, es proporcional a la razón entre la probabilidad de recombinación radiativa y la probabilidad de las recombinaciones totales (que incluye también las recombinaciones no radiativas), por lo que viene determinado por las variaciones locales en la concentración de los centros de recombinación radiativos.

Ahora bien, en el análisis por CL se puede hacer espectroscopía, mediante la adquisición de un espectro de intensidad CL correspondiente a una región seleccionada de la muestra.

La espectroscopía de CL y las imágenes monocromáticas-CL permiten identificar a los centros de recombinación radiativos y su comportamiento (saturación de sus estados, atrapamiento de portadores, etc.) al variar las condiciones de observación tales como la temperatura, densidad de excitación, etc. (Urbieto, 2003).

III.2.6.1 Sistema experimental empleado.

La eficiencia de colección de los sistemas de detección de luz emitida puede variar desde un alto valor para un tubo fotomultiplicador (PMT, por sus siglas en inglés) con lentes colectoras, pasando por décimas de porcentaje para PMTs equipados con guías de luz, hasta cerca del 90% para sistemas que contienen espejos elipsoidales acoplados directamente a un monocromador. Holt (1981) ofrece una detallada explicación de los diferentes tipos de sistemas de detección.

Los sistemas de detección se pueden clasificar de dos formas. Una es entre sistemas dispersivos (espectroscópicos) y no-dispersivos; la otra, es según la temperatura de diseño ambiente o criogénica. La forma del espejo colector (si lo hay), el tipo de sistema de detector usado y otras opciones de componentes producen sistemas de CL optimizados para diferentes aplicaciones. En semiconductores, por ejemplo, se puede obtener información cualitativa muy útil usando sistemas pancromáticos simples o monocromáticos operados a temperatura ambiente. Sin embargo, para estudios cuantitativos detallados en defectos y dopantes es necesario usar sistemas dispersivos colectores de luz de alta eficiencia capaces de enfriar la muestra, preferentemente a temperaturas de helio líquido.

Nuestros experimentos de catodoluminiscencia se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM), *JEOL* modelo JSM-5300, utilizando una energía del haz de electrones típica de 15 keV como medio de excitación para la producción de la señal de CL. Las medidas de CL se efectuaron a temperatura de la muestra entre los 100 K y 300 K en el intervalo espectral UV-visible (300 – 800 nm) y un sistema de detección de CL acoplado al SEM que consta de un monocromador *SPEX* 3401-E y un detector fotomultiplicador de tubo de la marca

Hamamatsu, modelo R928 para la adquisición y análisis espectral. La **Figura 21** muestra un esquema del sistema de adquisición de espectros e imágenes de CL.

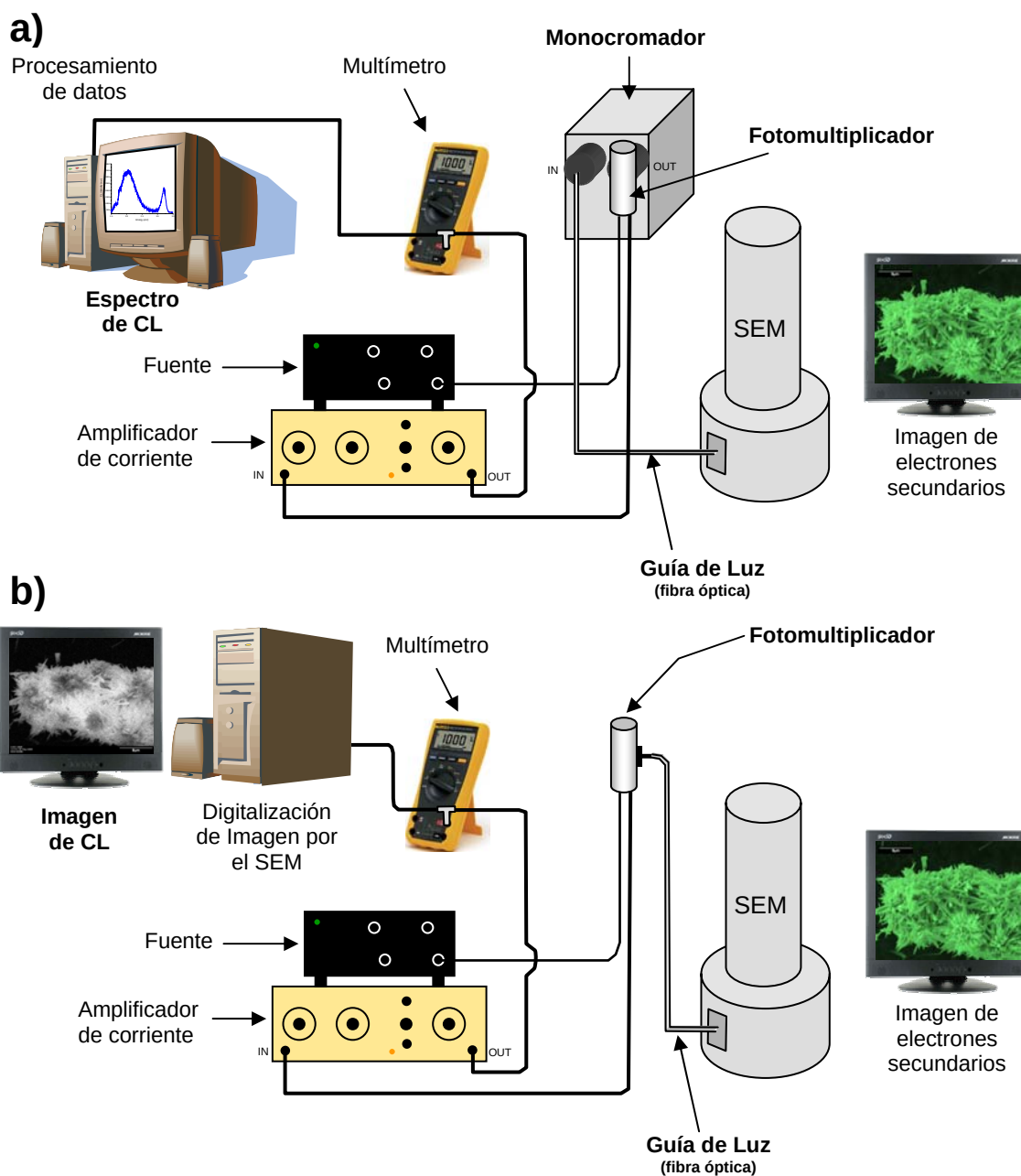


Figura 21 Configuración del sistema de adquisición de la señal de Catodoluminiscencia para a) espectros y b) imágenes.

III.2.7 Microscopía Túnel de Barrido (STM).

La microscopía túnel en comparación con otras técnicas de sondeo (*scanning probe*), tal como la microscopía de fuerza atómica (AFM), resulta ser la más apropiada para el estudio de las propiedades electrónicas de los semiconductores, ya que con esta técnica se determinan los estados electrónicos de su superficie, mediante la espectroscopía túnel de barrido (STS). Con esta técnica se determina así el ancho de banda (*band gap*) de los materiales, sus niveles profundos de energía asociados a impurezas o defectos y el tipo de conductividad (Stroscio y Kaiser, 1993).

III.2.7.1 Fundamento físico.

La microscopía de efecto túnel (STM por sus siglas en inglés, *Scanning Tunneling Microscopy*) se basa en el fenómeno cuántico de la posibilidad que tiene un electrón de “tunelar” a través de una barrera de potencial de mayor energía que la del electrón. Este evento, prohibido desde el punto de vista de la mecánica clásica, permite que con este microscopio se adquiriera una imagen de la “topografía” de la superficie, incluso con resolución atómica (Binnig y Rohrer, 1982). La transferencia túnel ocurre entre los electrones de la superficie del sólido a estudiar y una punta metálica que se aproxima lo suficiente para que este fenómeno ocurra.

Para ilustrar mejor el fenómeno, se recurre al modelo unidimensional del efecto túnel, para una barrera de potencial como la representada en la **Figura 22**. Una partícula incidente con energía menor que la altura de la barrera ($E < V_0$) al aproximarse por el lado izquierdo de la barrera, chocaría con ésta y se reflejaría completamente, desde el punto de vista de la mecánica clásica. En mecánica

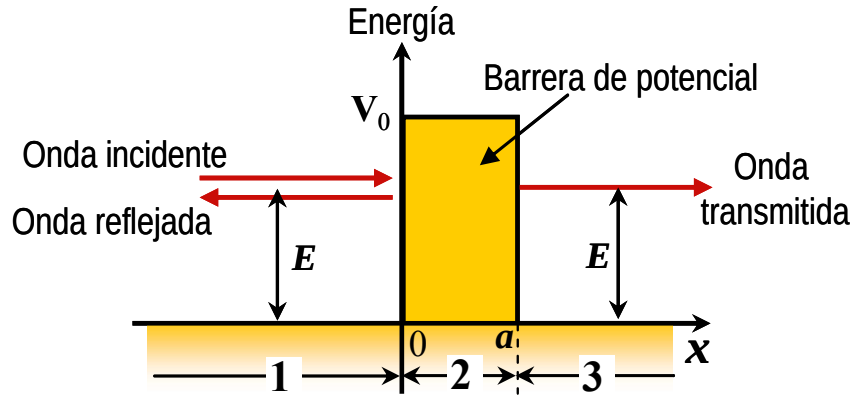


Figura 22 Representación gráfica de una típica barrera de potencial cuadrada unidimensional.

cuántica, existe una probabilidad no-nula de que la partícula penetre la barrera, la atraviese y aparezca en la región del lado derecho. Esto es, cuando la onda incidente choca con la barrera en la región **1**, una parte de la onda es reflejada por la barrera y otra parte la penetra, la cual vendría siendo la onda transmitida en la región **3** que indica la **Figura 22**. Este es el ya bien conocido efecto túnel, en el cual se tiene como solución a la ecuación de Schrödinger los siguientes valores a la función de onda $\Psi(x)$:

$$\Psi(x) = \begin{cases} Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} & x < 0 \\ Fe^{-k_2x} + Ge^{k_2x} & 0 < x < a \\ Ce^{ik_1x} + D e^{-ik_1x} & x > a \end{cases} \quad (8)$$

en donde k_1 y k_2 son los vectores de onda :

$$k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar, \quad k_2 = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar \quad (9)$$

Puesto que en este problema sólo se considera el caso de una partícula que incide en la barrera de potencial por el lado izquierdo y no por el lado derecho (en la región **3**) se asigna $D = 0$.

Aplicando las condiciones de continuidad de la función de onda y de su derivada en las fronteras $x = 0$ y $x = a$, se obtiene un sistema de ecuaciones, que se resuelve para hallar los valores para las amplitudes B , C , D y F en términos de A . La amplitud A de la función de onda incidente se suele considerar como arbitraria. El cálculo más importante en este modelo es, sin duda, el *coeficiente de transmisión* T a través de la barrera, dado como la razón de los módulos al cuadrado de las amplitudes de las ondas incidente y transmitida:

$$T = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \text{Senh}^2 \sqrt{2m(V_0 - E)}a/\hbar} \quad (10)$$

En el límite en el que $k_2 a \gg 1$, es decir, cuando la barrera es muy ancha y en el que la diferencia entre el potencial V_0 y la energía E es muy grande, la función $\text{senh}(k_2 a) \approx \exp(k_2 a)/2$ y el coeficiente de transmisión puede aproximarse a:

$$T \approx 16 \frac{E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2k_2 a} \ll 1 \quad (11)$$

La característica más importante de esta ecuación es la dependencia exponencial del coeficiente de transmisión túnel T con el momento $k_2 = p_2/\hbar = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$.

El factor $(V_0 - E)$ está relacionado con la función trabajo del material ϕ , y la corriente túnel es proporcional a la probabilidad de transmisión:

$$I \propto \exp\left(-2a \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}\right) = \exp(-2ka) \quad \text{donde } k = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \quad (12)$$

Así, en el STM habitualmente se dice, que de manera aproximada, la corriente túnel (que es función de la transmisión túnel) decrece exponencialmente con la separación “ a ” entre la punta del STM y la superficie del material en estudio. Esto último indica que este microscopio posee una elevada sensibilidad a cambios topográficos, cuando a varía tan sólo 1 Å, la corriente túnel variará hasta un orden de magnitud (Wiesendanger, 1994). Binnig y Rohrer demostraron que esta sensibilidad permite resolver espacialmente una superficie hasta poder “ver” sus átomos. Esto último les valió el Premio Nóbel de Física en 1986 (Binnig *et al.*, 1982).

III.2.7.2 Aspectos técnicos.

En la operación del STM, como se ha dicho, una punta metálica “barra” una superficie manteniendo la corriente túnel constante por medio de un sistema retroalimentador (“*Feedback Loop*”), permitiendo seguir el contorno de la superficie. Monitoreando la posición vertical z de la punta como función de la posición lateral (x,y) , se obtiene una imagen tridimensional $z(x,y)$ de la superficie de la muestra (ver **Figura 23**). La imagen de STM se forma por contribución de la topografía de la superficie y de las propiedades electrónicas locales de la superficie, ya que como se ha dicho, la corriente túnel depende de la densidad local de estados de superficie (LDOS). Teniendo esto en cuenta, la interpretación de las imágenes no siempre es directa, pues un acercamiento de la punta hacia la superficie puede atribuirse a la presencia de una depresión topográfica en la superficie o a una zona con menor transferencia túnel (Wiesendanger, 1994).

La clave más importante para el funcionamiento del instrumento es el uso de un sistema que pueda mover la punta lateralmente, en pasos de dimensiones atómicas. Esto se logra usando cristales piezoeléctricos atados a la punta. Estas cerámicas pueden deformarse de manera reproducible aplicando un campo eléctrico

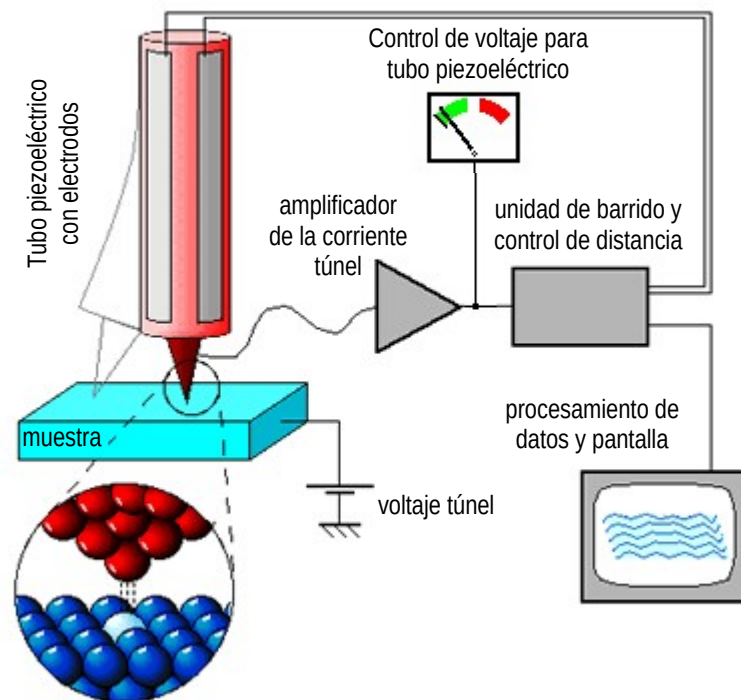


Figura 23 Diagrama del funcionamiento de un equipo de STM.

a través de ellas. Así, se pueden expandir, contraer o doblar, permitiendo movimientos laterales y verticales muy pequeños de la punta sobre la superficie de la muestra (**Figura 23**).

III.2.7.3 Modos de operación del STM.

Para producir imágenes el STM se puede operar principalmente de dos maneras. El modo de operación más usado y fácil de implementar, introducido por Binnig, Rohrer y colaboradores, es el modo de *corriente constante* (**Figura 24**). En este modo, un sistema retroalimentador obliga a la punta, por medio de un cristal piezoeléctrico, a estar siempre a una distancia de la superficie de la muestra, tal que la corriente túnel que fluye entre los dos electrodos permanezca constante. Si se

registra el voltaje que debe aplicarse al piezoeléctrico a fin de mantener la corriente túnel constante, es decir, registrando la altura de la punta $z(x,y)$ como una función de la posición, se puede obtener una imagen topográfica. El modo de corriente constante se puede aplicar para superficies que no necesariamente son planas a escala atómica, como por ejemplo, superficies escalonadas. La altura topográfica de los rasgos de la superficie se puede obtener directamente si se conoce la sensibilidad del elemento piezoeléctrico. Una desventaja del modo de corriente constante (o en general, interacción punta-muestra constante) es el tiempo de respuesta finito del lazo de retroalimentación, el cual impone un límite máximo para la velocidad del barrido.

Para incrementar la velocidad del barrido, se utiliza el modo de *altura constante* (**Figura 24**). En este modo, la punta se desplaza rápidamente a una altura constante sobre la superficie de la muestra mientras el lazo de retroalimentación se hace más lento o se desactiva completamente. Las rápidas variaciones en la corriente túnel son registradas como una función de la posición, proporcionando la información topográfica. Una ventaja significativa de este modo es la rápida velocidad de barrido que se puede alcanzar debido a que ya no está limitada por el tiempo de respuesta del lazo de retroalimentación, excepto solamente por las frecuencias de resonancia mecánica de la unidad del STM. Por consiguiente, se pueden reducir las distorsiones en la imagen debidas a derivas térmicas y a histéresis piezoeléctricas. Adicionalmente, se pueden estudiar mejor los procesos dinámicos en la superficie usando este modo. Por otra parte, es difícil extraer la información de la altura topográfica de las variaciones registradas de la corriente túnel en el modo de altura constante, debido a que la dependencia de la distancia con la corriente túnel (o en general, de cualquier interacción) a menudo no se conoce muy bien. Otra limitación del modo de altura constante es que solo se puede aplicar en superficies atómicamente planas y áreas pequeñas, de otra forma, la punta podría romperse al chocar con una protuberancia de la superficie mientras se

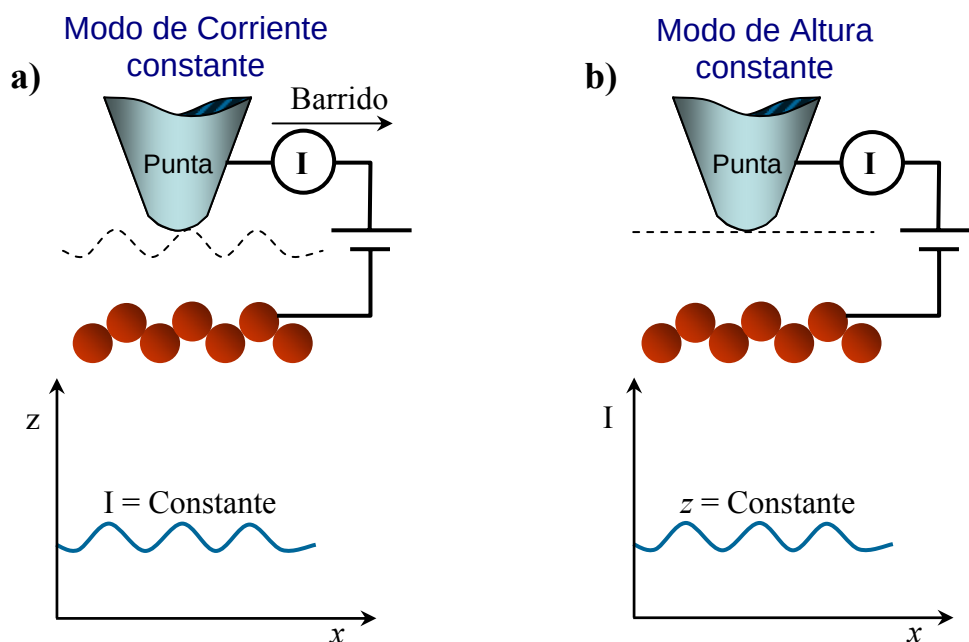


Figura 24. Ilustración esquemática de los modos de operación de STM.

desplaza a alta velocidad (Güntherodt y Wiesendanger, 1992).

Hay ventajas inherentes en ambos modos de operación: el primero produce un contraste relacionado directamente a los perfiles de la densidad de carga, mientras que el segundo provee una mayor velocidad de barrido sin ser limitada por el tiempo de respuesta del sistema de desplazamiento vertical.

III.2.8 Espectroscopia Túnel de Barrido (STS).

En la operación tradicional del STM, además de la obtención de imágenes topográficas de la superficie de una muestra, con la espectroscopia túnel de barrido (STS por sus siglas en inglés, *Scanning Tunneling Spectroscopy*, STS) es posible obtener información acerca de sus propiedades electrónicas (por ejemplo, su distribución de estados), con una resolución espacial inaccesible a cualquier otra

técnica de espectroscopía conocida. Así, la capacidad espectroscópica del STM combinada con su alta resolución espacial, es sin duda, la cualidad más importante y más ampliamente usada del STM, especialmente en investigaciones de superficies de materiales semiconductores (Hamers, 1989; Tromp, 1989; y Feenstra, 1990).

La técnica de STS involucra superponer una modulación sinusoidal de voltaje de alta frecuencia sobre el voltaje de polarización (*bias*) DC constante aplicado entre la punta y la muestra durante el barrido. La frecuencia de modulación debe ser más alta que la frecuencia de corte del lazo de retroalimentación, el cual mantiene constante la corriente túnel durante el barrido. Al registrar la corriente túnel como función de la rampa de voltaje aplicada, la cual está en fase con la modulación del voltaje *bias* aplicado por medio de un amplificador *lock-in*, se puede obtener una señal espectroscópica con resolución espacial para la conductancia diferencial dI/dV simultáneamente con la imagen de topografía (Binnig *et al.*, 1985; Binnig *et al.*, 1985 b; Becker *et al.*, 1985; Baratoff *et al.*, 1986).

En las mediciones de STS en el límite de voltajes pequeños, se encuentra que la cantidad dI/dV diverge como $1/V$ conforme V se aproxima a cero. Para eliminar tal divergencia se utilizan las mediciones locales de curvas $I - V$ a una separación punta-muestra constante. Estas curvas se obtienen interrumpiendo el circuito de retroalimentación ("*feedback*"), manteniendo así la punta a una distancia fija de la muestra sobre el punto de medición. En estas condiciones, se aplica la rampa de voltaje a la muestra mientras se recogen los valores de la corriente túnel para cada valor del voltaje aplicado. El resultado es una gráfica que permite distinguir las propiedades de conducción de los diferentes tipos de materiales. En el caso de un metal, la relación $I - V$ será lineal, mientras que en un semiconductor se observará un intervalo de voltajes aplicados en el que la corriente túnel detectada será nula

(Figura 25). Este intervalo de voltajes corresponderá al intervalo de energías prohibidas (*band gap*).

Como se ha dicho, la corriente túnel depende exponencialmente de la distancia punta-muestra y de la probabilidad de transmisión. Esto implica que para estudiar todos los detalles de una curva I-V sería necesario obtener un intervalo de corriente para distintas separaciones z . Esta dificultad se evita al utilizar conductancia diferencial normalizada, que prácticamente no depende de la probabilidad de transmisión D sino tan sólo de la densidad de estados superficiales ρ de la muestra (Feenstra, 1990).

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{\rho(eV)D(eV)}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \rho(E)D(eV)dE} + \dots \approx \frac{\rho(eV)}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \rho(E)dE} \quad (13)$$

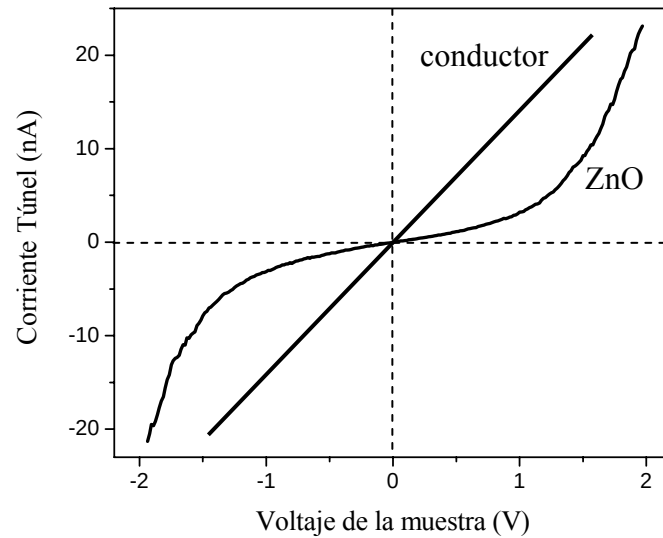


Figura 25 Comparativo de la dependencia de la corriente túnel (I) con el voltaje (V) para un conductor y un semiconductor (ZnO).

Además de determinar el gap del semiconductor, en una curva de conductancia diferencial normalizada se determina el tipo de conductividad (*tipo-n* ó *-p*) según sea la posición del nivel de Fermi E_F (correspondiente a $V = 0$) respecto a las bandas de valencia (E_V) y de conducción (E_C). En la **Figura 26** se presenta una curva I-V y su curva de conductancia diferencial normalizada. En la curva de conductancia diferencial normalizada [**Figura 26 b**] se puede encontrar la banda de valencia en los primeros puntos a la izquierda del nivel de Fermi (E_F) con evidente pendiente negativa, y la de conducción en los primeros puntos a la derecha con pendiente positiva. Los picos situados dentro de este intervalo corresponderán a la existencia de estados electrónicos dentro del gap del material. Un aspecto importante de la conductancia diferencial normalizada es que dicha curva es una buena aproximación de la densidad de estados (Stroscio *et al.*, 1986; y Feenstra *et al.*, 1987).

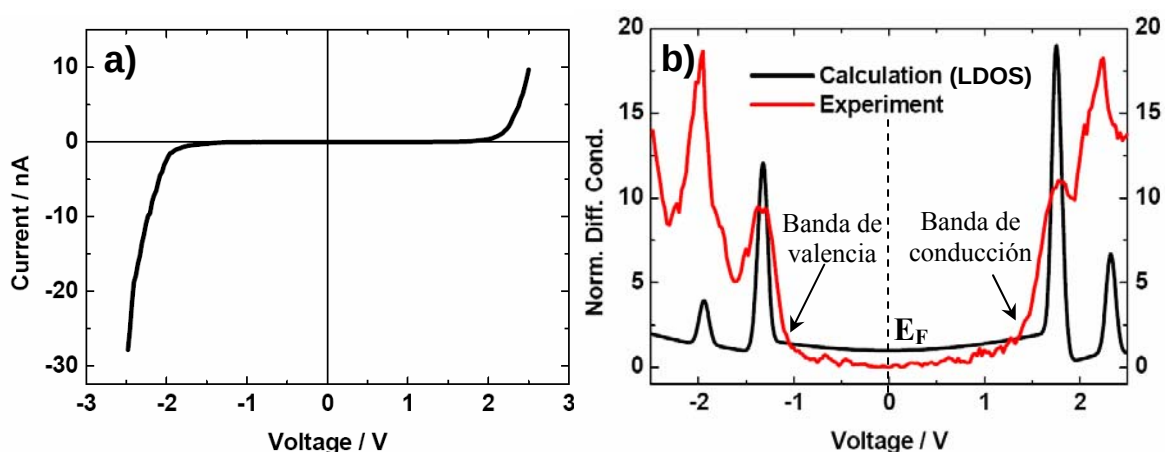


Figura 26 a) Curva I-V típica de una película delgada orgánica de hexa-*peri*-hexabenzocoroneno (HBC). b) Su correspondiente curva de conductancia diferencial normalizada y su comparación con la densidad local de estados (LDOS) calculada (tomado de Törken, 2002).

Capítulo IV

Nanoestructuras de ZnO impurificado con indio (ZnO:In)

IV.1 Resultados y Discusión.

IV.1.1 Caracterización morfológica, química y estructural.

Las imágenes generadas por electrones secundarios de las muestras de ZnO y ZnO impurificadas con In mostraron un crecimiento radial de estructuras de ZnO con forma de agujas, mostrando un diámetro entre 240 y 580 nm y una longitud promedio de unos 6 μm , agrupadas en cúmulos esféricos en forma de erizos, tal como se muestra en la **Figura 27**. También se obtuvieron partículas de unos 400 nm de diámetro en las muestras ZnO:In_L2 e ZnO:In_L3, las cuales pudieron ser fácilmente separadas de los cristales en forma de aguja después de someterlas en ultrasonido en agua durante algunos segundos (**Figura 28**). Previamente se ha reportado que el exceso de cloruro de indio utilizado durante la síntesis promueve la formación de nanopartículas durante el crecimiento hidrotermal (Escobedo Morales *et al.*, 2006). Después de la síntesis hidrotermal, fue necesario un tratamiento térmico por 2 h en atmósfera de argón, a fin de eliminar el hidróxido de indio $[\text{In}(\text{OH})_3]$ obtenido como subproducto no deseado en la síntesis de las nanoestructuras de ZnO impurificado con In (ZnO:In) (**Figura 29**).

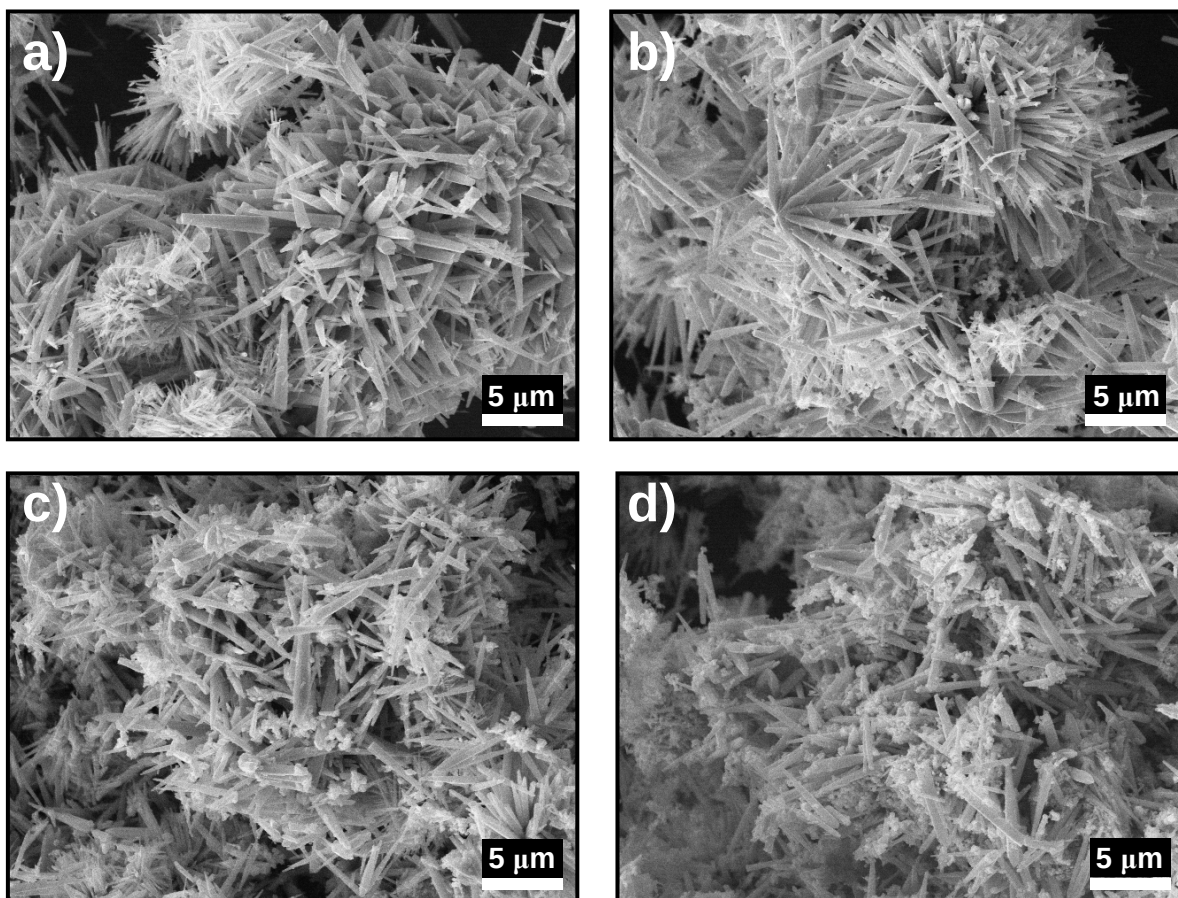


Figura 27 Imágenes de SEM típicas de nanoestructuras de ZnO: a) ZnO puro, b) ZnO:In_L1, c) ZnO:In_L2 y d) ZnO:In_L3.

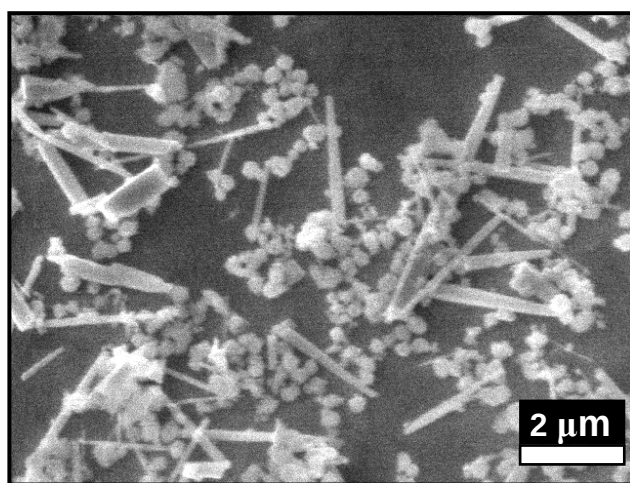


Figura 28 Nanovarillas y nanopartículas de la muestra ZnO:In_L3 separadas después de someterla a ultrasonido en agua.

Los espectros de XRD de las muestras recién sintetizadas de ZnO y ZnO impurificado con indio revelaron la presencia de picos de difracción bien definidos, característicos de la estructura tipo wurtzita del ZnO en todas las muestras, tal como se ilustra en la **Figura 29 a)**. La intensidad de los picos de difracción aumentó primeramente con la muestra ZnO:In_L1, pero volvió a disminuir al aumentar el contenido de indio en las muestras de ZnO. Dicho aumento en la intensidad de los picos de difracción del ZnO puede deberse a la incorporación de indio en los sitios intersticiales de la red del ZnO, pero que conforme aumenta la concentración de indio provoca una disminución en la calidad cristalina de la muestra.

En los espectros de XRD antes de tratamiento térmico aparecieron también picos de difracción atribuibles a $\text{In}(\text{OH})_3$, tal como se muestra con más detalle en los difractogramas de la **Figura 30** correspondientes a la muestra ZnO:In_L3, sugiriendo ésto que el indio no se incorpora por completo en la red como una impureza para dopar al ZnO, sino que permanece inicialmente en una fase separada como hidróxido. Para disociar esta fase de $\text{In}(\text{OH})_3$ se le dió a las muestras un tratamiento térmico a 300°C en atmósfera de Ar durante 2 h. La **Figura 29 b)** muestra los espectros de difracción después de tratamiento térmico en los cuales ya no aparecen los picos relacionados con la fase de hidróxido.

Para conocer el contenido de In en las muestras impurificadas de ZnO, se realizó un análisis cuantitativo mediante dispersión de energía por rayos-X (EDS) y por espectroscopía de emisión óptica mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). En la **Tabla III** se presentan los valores del análisis elemental por EDS y OES de las muestras de ZnO impurificado con In. El resultado del contenido de In obtenido por ambas técnicas en cada una de las muestras impurificadas, fue siempre mayor al valor nominal. Los valores por OES son más altos que los obtenidos por EDS, sin embargo son más confiables, puesto que OES es una técnica cuantitativa

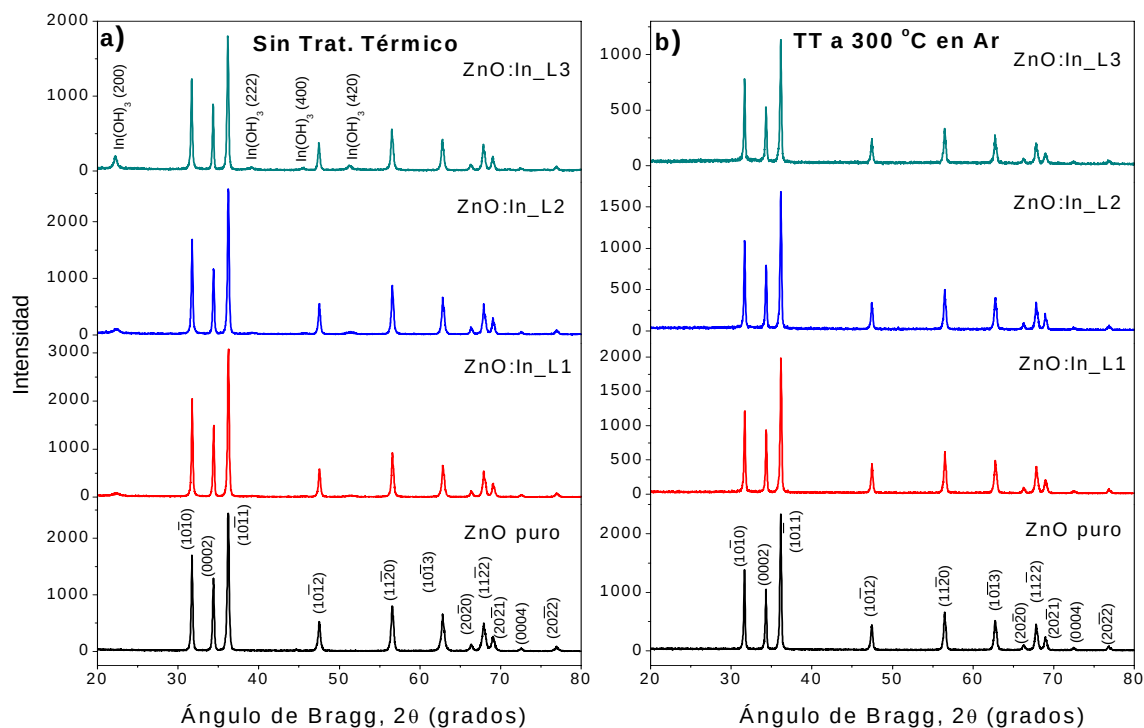


Figura 29 Espectros de difracción de rayos-x a) antes y b) después de tratamiento térmico en Ar.

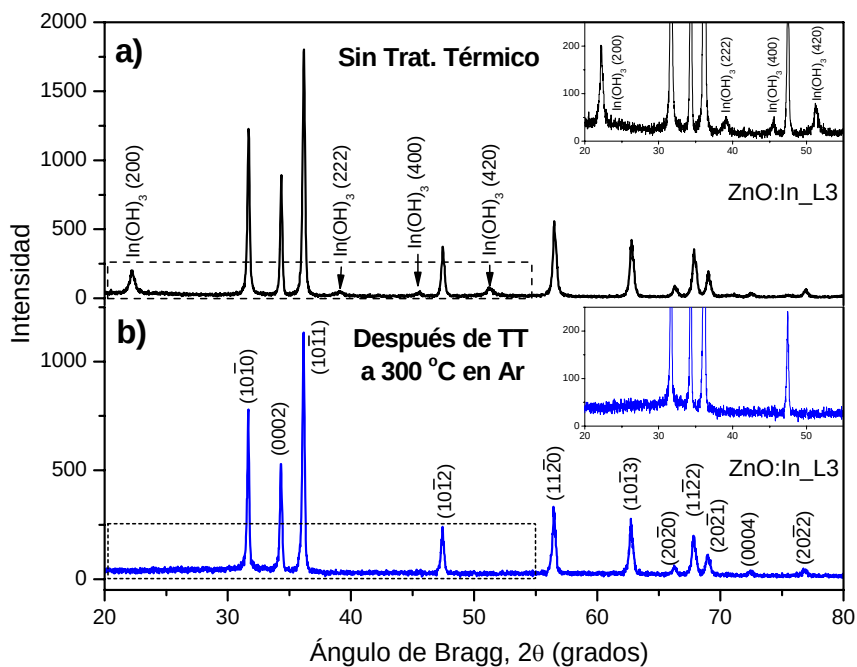


Figura 30 Espectros de difracción de rayos-x de la muestra ZnO:In_L3 mostrando la ausencia de In(OH)₃ después del tratamiento térmico en Ar a 300 °C.

Tabla III. Contenido de In en las nanoestructuras de ZnO:In analizadas mediante EDS y OES.

Muestra	Concentración de In (% atómico)		
	Nominal	EDS	OES
ZnO puro	----	0.0	0.00
ZnO:In_L1	0.5	0.7	2.415
ZnO:In_L2	1.0	1.2	3.702
ZnO:In_L3	2.0	3.1	8.321

más sensible capaz de detectar trazas de elementos en concentraciones de hasta PPB. Si analizamos el caso de la muestra con mayor nivel de impurificación (ZnO:In_L3), esta muestra presenta un contenido de In de 8.321% atómico y si relacionamos este alto contenido con la imagen de SEM [Figura 27 d)], que a su vez presentó una densidad mayor de cúmulos de nanopartículas, se propone en este trabajo de tesis que estos cúmulos de nanopartículas poseen un alto contenido de indio, mientras que el contenido de indio en las nanovarillas es más cercano al valor nominal de impurificación, como los valores obtenidos por EDS donde se analiza un área de la muestra donde predomina la presencia de nanovarillas. Más aún, las imágenes de mapeo elemental por EDS [Figura 34 c) - e)] muestran la casi nula presencia de oxígeno y zinc y un evidente contenido de indio en estos cúmulos.

En la Figura 31 se muestran las micrografías de TEM de las nanovarillas de ZnO impurificado con In antes de someterlas a tratamientos térmicos. La imagen de la Figura 31 a) muestra un grupo de nanovarillas con un diámetro entre los 50 y 200 nm, y de 1.5 μm de largo. En la imagen de la Figura 31 b) se puede apreciar la superficie corrugada de las nanovarillas, lo que sugiere una gran concentración de defectos superficiales en las nanovarillas sintetizadas por el método hidrotermal. Así mismo, en el recuadro de la Figura 31 b) se presenta el patrón de difracción de

electrones de área seleccionada correspondiente al eje de zona $[02\bar{2}0]$, de dicha nanovarilla. En la **Figura 31 c)** se pueden observar los planos (0001) de la muestra. Así mismo, se puede apreciar con detalle en el recuadro de la imagen marcado como “A”, los planos cristalinos de la nanovarilla con un espaciamiento interplanar de 0.26 nm, lo que corresponde a la secuencia de apilamiento ABAB de la wurtzita y que corrobora la dirección [0001] como la dirección de crecimiento de las nanovarillas.

Con el fin de reducir el contenido de defectos cristalinos en las nanovarillas de ZnO, se trataron térmicamente a 400 °C y a 600 °C tanto en atmósfera de argón como en atmósfera oxidante. La **Figura 32** muestra imágenes de TEM de las nanovarillas de la muestra ZnO:In_L2 después del tratamiento térmico. En ellas se puede apreciar una aparente recristalización de las nanovarillas, tal como lo sugiere el aspecto de la superficie de éstas en forma de “zig-zag”, en lugar del aspecto de corrugado irregular que mostraban las nanovarillas previo al tratamiento térmico (**Figura 31**). También, en la imagen de campo oscuro de la **Figura 32 c)** se puede apreciar la presencia de fallas cristalinas en las nanovarillas, que podrían deberse a la migración y acumulación de defectos cristalinos como consecuencia del tratamiento térmico.

IV.1.2 Catodoluminiscencia (CL).

Las imágenes de CL pancromáticas de la muestra de ZnO puro revelaron una emisión de intensidad inhomogénea a lo largo de las varillas [**Figura 33 a)** y **b)**], con regiones brillantes correspondientes posiblemente a una mayor densidad de defectos puntuales que actúan como centros radiativos, análogamente a lo observado en otras estructuras semiconductoras (Urbieto *et al.*, 2004). Por otra

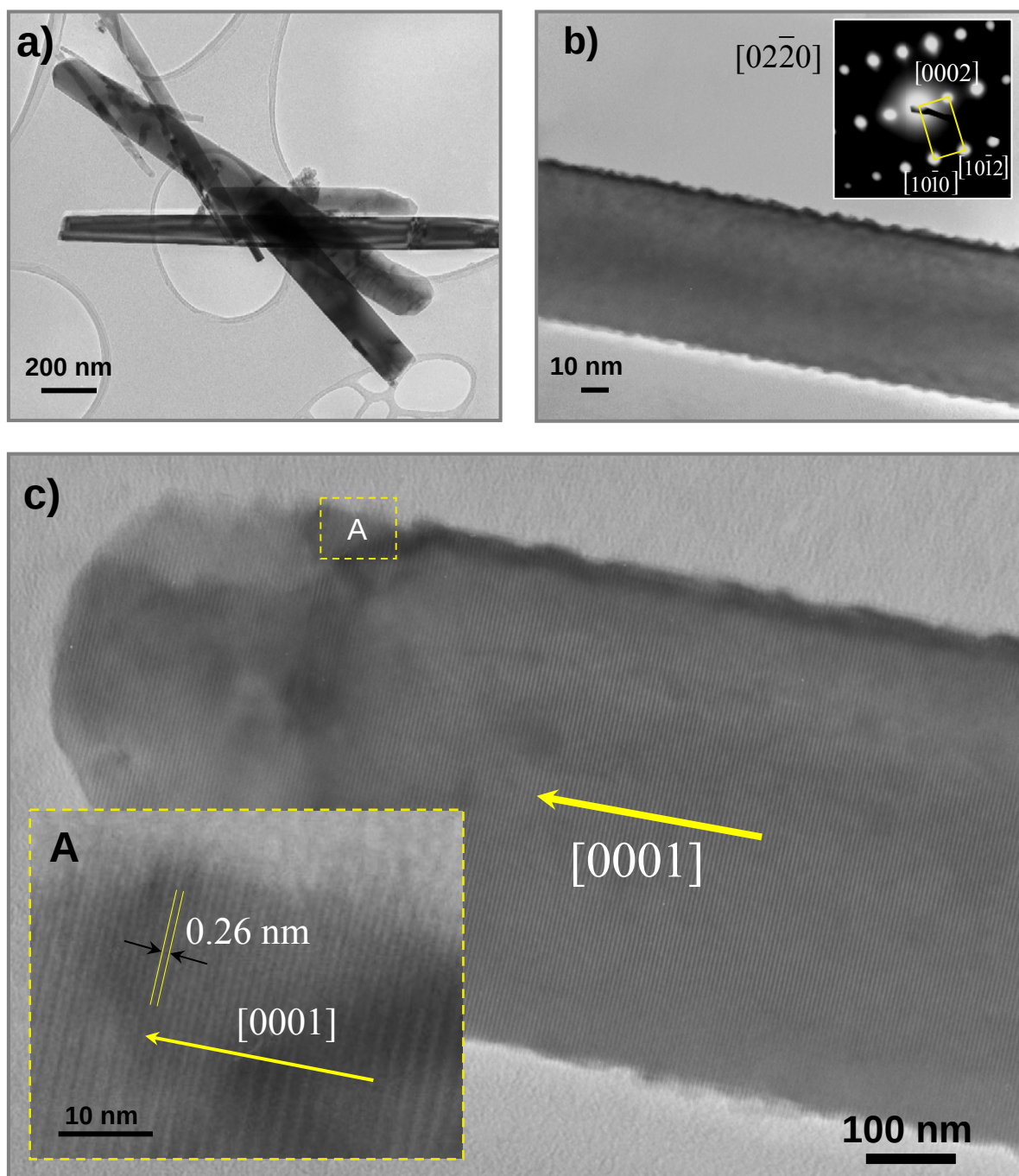


Figura 31 Imágenes de TEM de la muestra ZnO:In_L2. a) Imagen panorámica de un grupo de varillas, b) aspecto de la superficie de una nanovarilla y c) detalle de una varilla mostrando los planos cristalinos a lo largo de la dirección de crecimiento.

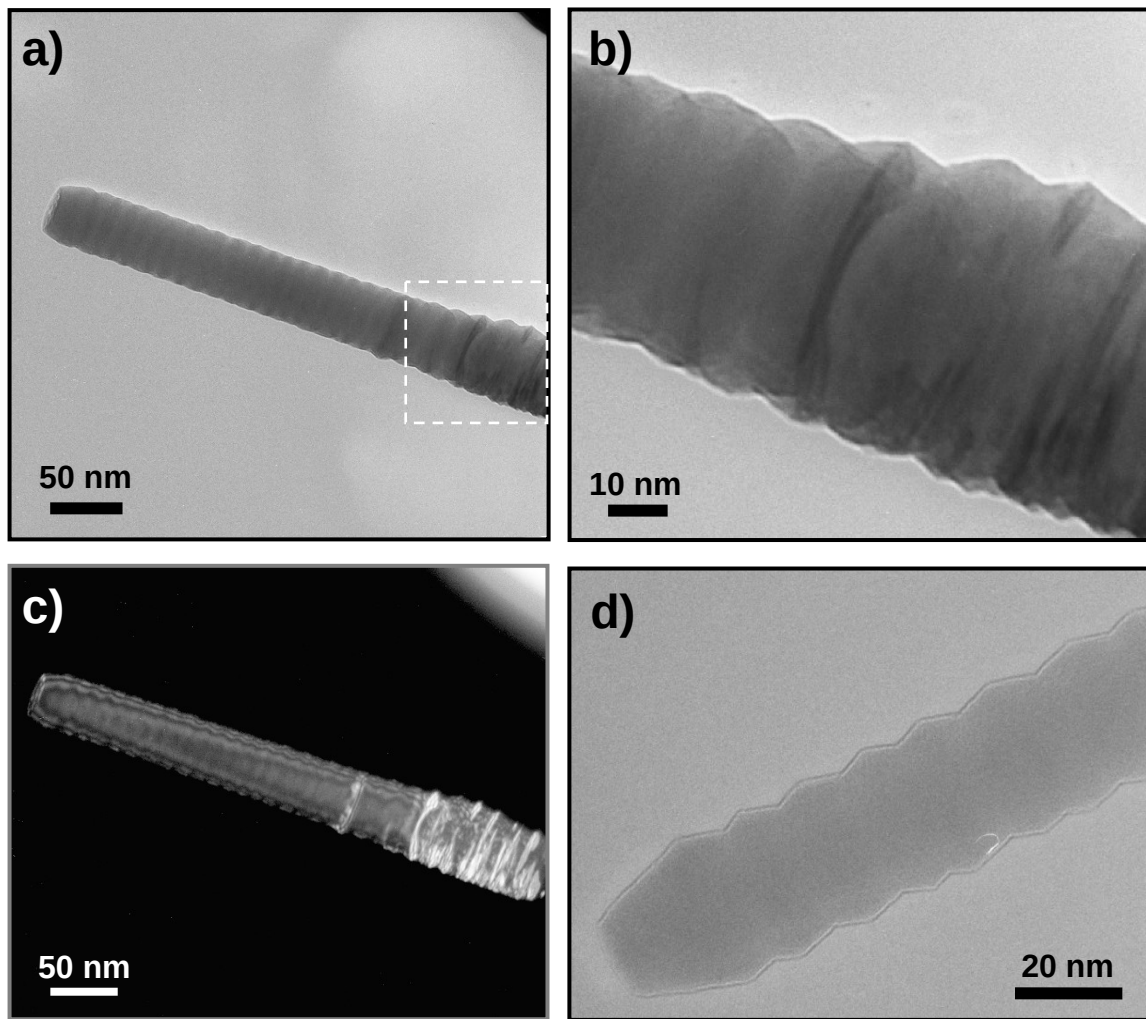


Figura 32 a) y d) Imágenes de TEM de diferentes nanovarillas de la muestra ZnO:In_L2 después de tratamiento térmico a 600 °C en atmósfera de O₂. b) detalle marcado en la imagen a). c) Imagen de campo oscuro mostrando fallas cristalinas en la estructura de la nanovarilla.

parte, las imágenes de CL de las muestras impurificadas con indio mostraron una intensidad más homogénea a lo largo de las varillas de ZnO [**Figura 33 c) - h)**]. En el caso del ZnO y para una energía del haz de 15 keV, aplicando la Ec. (4), el rango de penetración es de aprox. 1.8 μm , el cual es mayor que el diámetro promedio de las nanovarillas que va entre 300 nm y 500 nm, atravesándolas con facilidad. Sin embargo, debido a que la señal de catodoluminiscencia decae exponencialmente con la profundidad de penetración del haz [Ec. (7)], la señal de CL obtenida proviene

mayormente de la superficie de las nanovarillas, de una profundidad que alcanza sólo unas cuantas decenas de nm. Es por ello que la CL es una técnica muy útil que proporciona información al estudiar las variaciones de contraste de la luminiscencia provenientes de la superficie de nanoestructuras.

Para correlacionar el contenido de indio con las propiedades luminiscentes se realizó un mapa de composición mediante EDS. La **Figura 34** muestra la imagen de CL junto con los mapas de EDS de contenido de zinc, oxígeno e indio en la muestra ZnO:In_L3. Los mapas de EDS revelaron una distribución homogénea tanto de Zn como de O en la muestra tal como se esperaba, sin embargo, las varillas con un alto contenido de In [flecha en la **Figura 34 e**] presentan una emisión luminiscente muy baja. Debido a esto, en este trabajo de tesis se ha atribuido esta disminución de luminiscencia a la formación de centros no radiativos producidos por la incorporación de In dentro de la estructura del ZnO. La **Figura 34** muestra además un cúmulo de partículas (etiquetado como “A”) registrando un bajo contenido de zinc y oxígeno y una alta concentración de indio. Este cúmulo registró una baja emisión CL como indica la **Figura 34 (b)**. Por tanto, el alto contenido de indio obtenido mediante los análisis por OES, el cual es más alto que el valor nominal de impurificación deseado, se pudiera atribuir a este tipo de cúmulos de partículas. Esto es debido a que en OES se hace una medición de la concentración volumétrica de la muestra analizada, mientras que las mediciones por EDS se hicieron seleccionando un área donde predomina la presencia de nanovarillas en las que se esperaría un contenido de indio menor. La formación de indio elemental ha sido reportada en películas de ZnO fuertemente impurificadas con In crecidas por pirólisis y usando cloruro de indio como fuente de impureza (Ratheesh Kumar *et al.*, 2005).

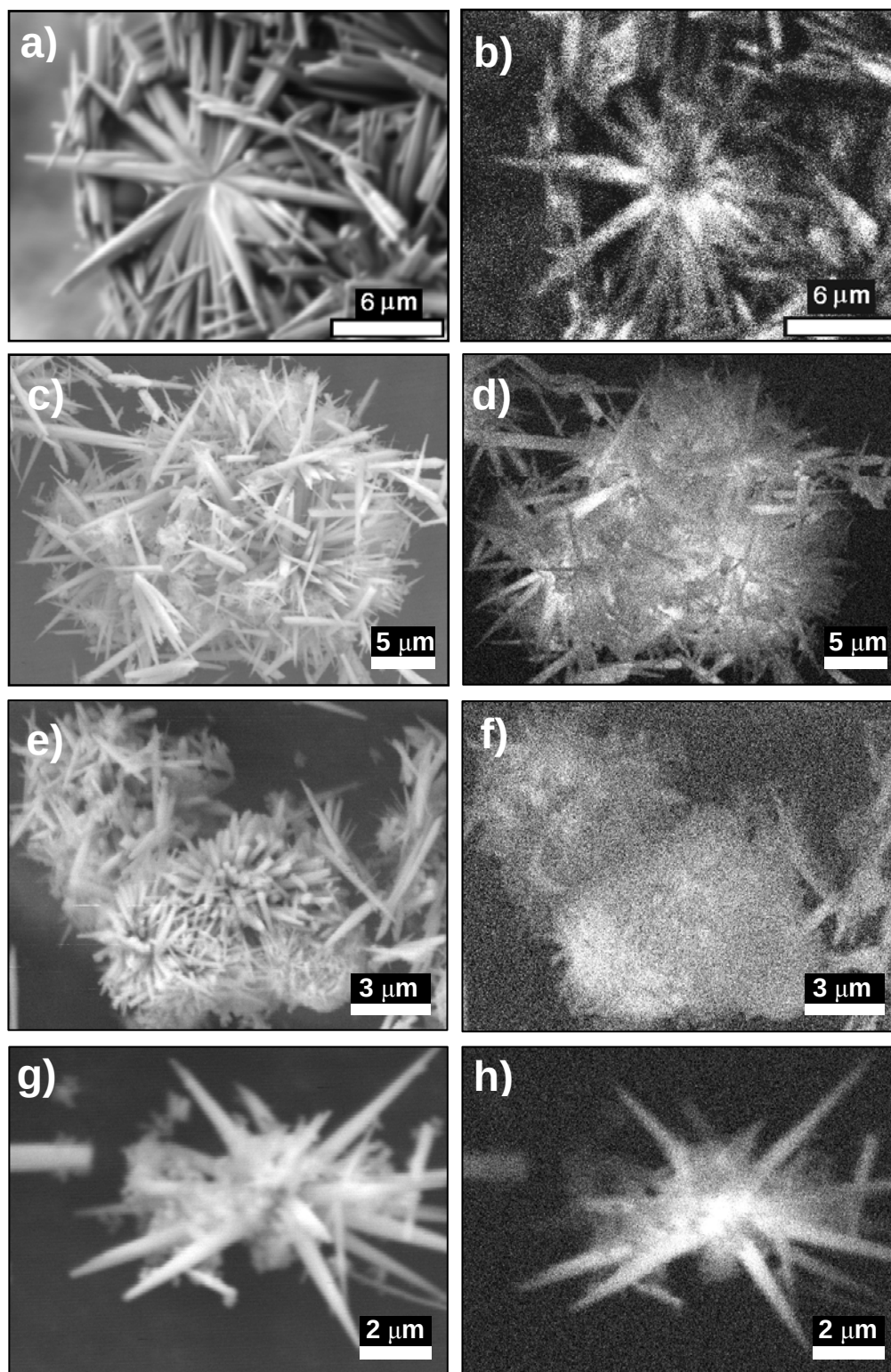


Figura 33 Imágenes de SEM de la muestra (a) ZnO puro, (c) ZnO:In_L1, (e) ZnO:In_L2 y (g) ZnO:In_L3 y (b), (d), (f) y (h) sus imágenes pancromáticas de CL correspondientes.

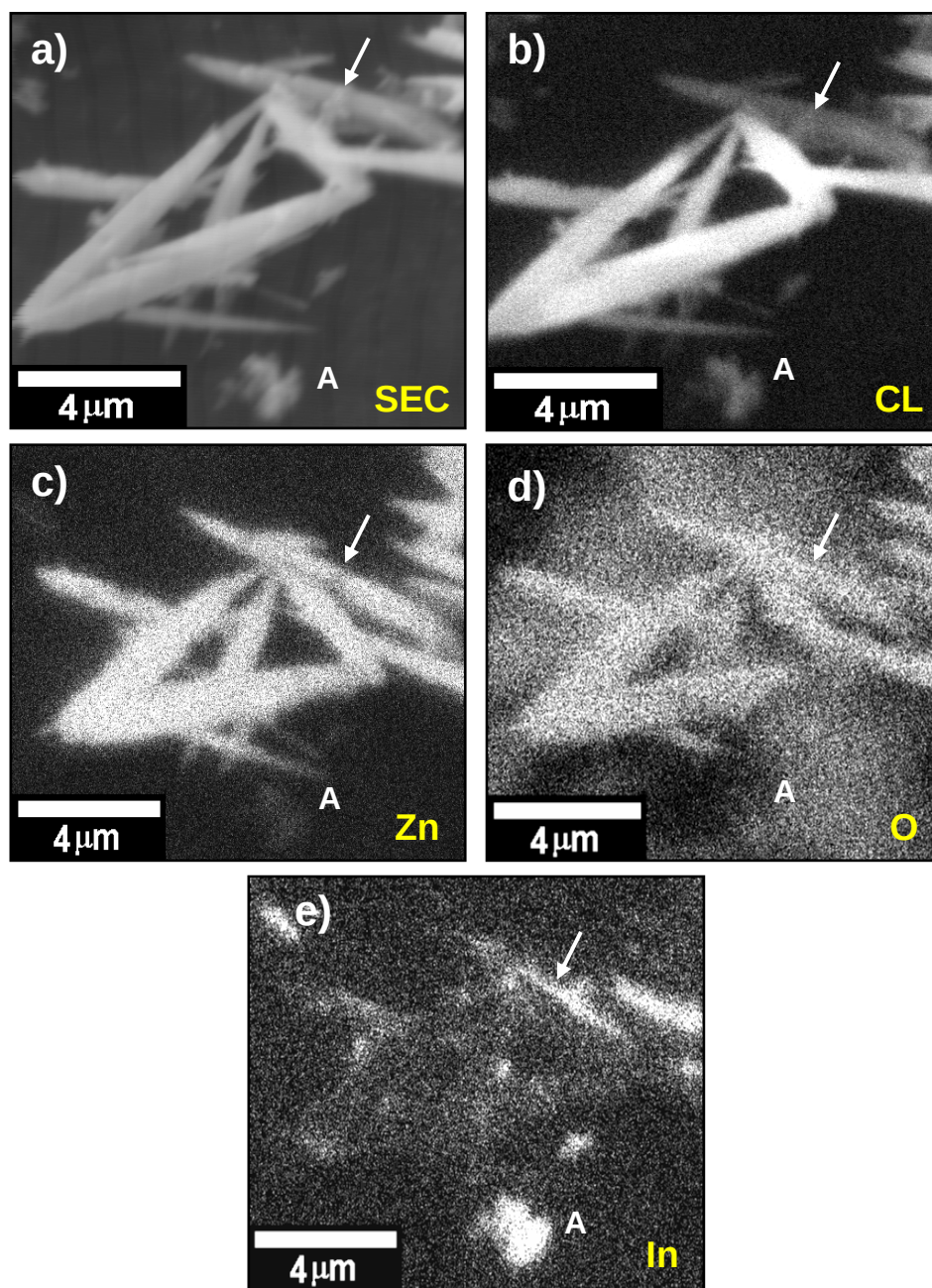


Figura 34 (a) Imagen de SEM de la muestra ZnO:In_L3 con (b) su imagen pancromática de CL correspondiente, y sus imágenes de mapeo elemental por EDS para (c) zinc (series K y L), (d) oxígeno (serie K) y (e) indio (serie L).

En la **Figura 35 a)** se presentan los espectros de emisión de CL de las muestras de ZnO sin tratamiento térmico, mostrando una disminución de la luminiscencia conforme se incrementa el contenido de indio en las nanoestructuras. Esto es debido, posiblemente a un incremento de los centros no radiativos, como consecuencia de los defectos puntuales generados por la incorporación de In como impureza, afectando así la luminiscencia del ZnO. En estos espectros se encontraron dos picos, centrados en 3.12 eV y 2.13 eV, los cuales corresponden a la emisión del borde de banda y a la bien conocida emisión amarilla relacionada a defectos del ZnO, respectivamente. En este estudio, los espectros de CL se adquirieron manteniendo constante una densidad de corriente del haz de electrones de alrededor de $1.8 \text{ pA}/\mu\text{m}^2$, lo que permitió atribuir cualquier cambio en la razón de intensidades $I_{\text{UV}}/I_{\text{yell}}$ a variaciones debido solamente a transiciones electrónicas en el ZnO. Las **Figura 35 b), c) y d)** muestran los espectros de CL adquiridos a temperatura ambiente de las muestras tratadas térmicamente a 400 °C en atmósfera de Ar, a 600 °C en atmósfera de Ar y a 600 °C en atmósfera de O₂ respectivamente. El incremento en la relación $I_{\text{UV}}/I_{\text{yell}}$ es debido a la disminución de la densidad de defectos puntuales responsable de la emisión amarilla en las muestras por efecto del recocido térmico. En estos espectros también se observa un corrimiento hacia el rojo en la emisión relacionada a defectos, de 180 meV para la muestra tratada a 400 °C y de 240 meV para la de 600 °C, independientemente de la atmósfera utilizada durante el tratamiento térmico, como se puede apreciar más claramente en los espectros de CL normalizados de la **Figura 36** separados por nivel de impurificación para las diferentes condiciones de tratamiento térmico mencionadas anteriormente. Para tratar de explicar este corrimiento, se propone en este trabajo de investigación que la emisión de defectos del ZnO está constituida por emisiones correspondientes a transiciones donde participan más de un tipo de defectos puntuales. En cambio, el corrimiento hacia el rojo de la emisión del borde de banda encontrado en las

muestras tratadas térmicamente en oxígeno [Figura 35 d)] se atribuye solamente a la impurificación con indio (Fan *et al.*, 2006; Jie *et al.*, 2004).

Los espectros de CL normalizados adquiridos a 100 K de las muestras tratadas térmicamente en atmósferas de Ar y O₂ revelaron más claramente este corrimiento hacia el rojo de la banda relacionada a defectos, registrando un máximo en 1.77 eV y un hombro en los 2.24 eV. Este hombro sólo fue registrado en los espectros

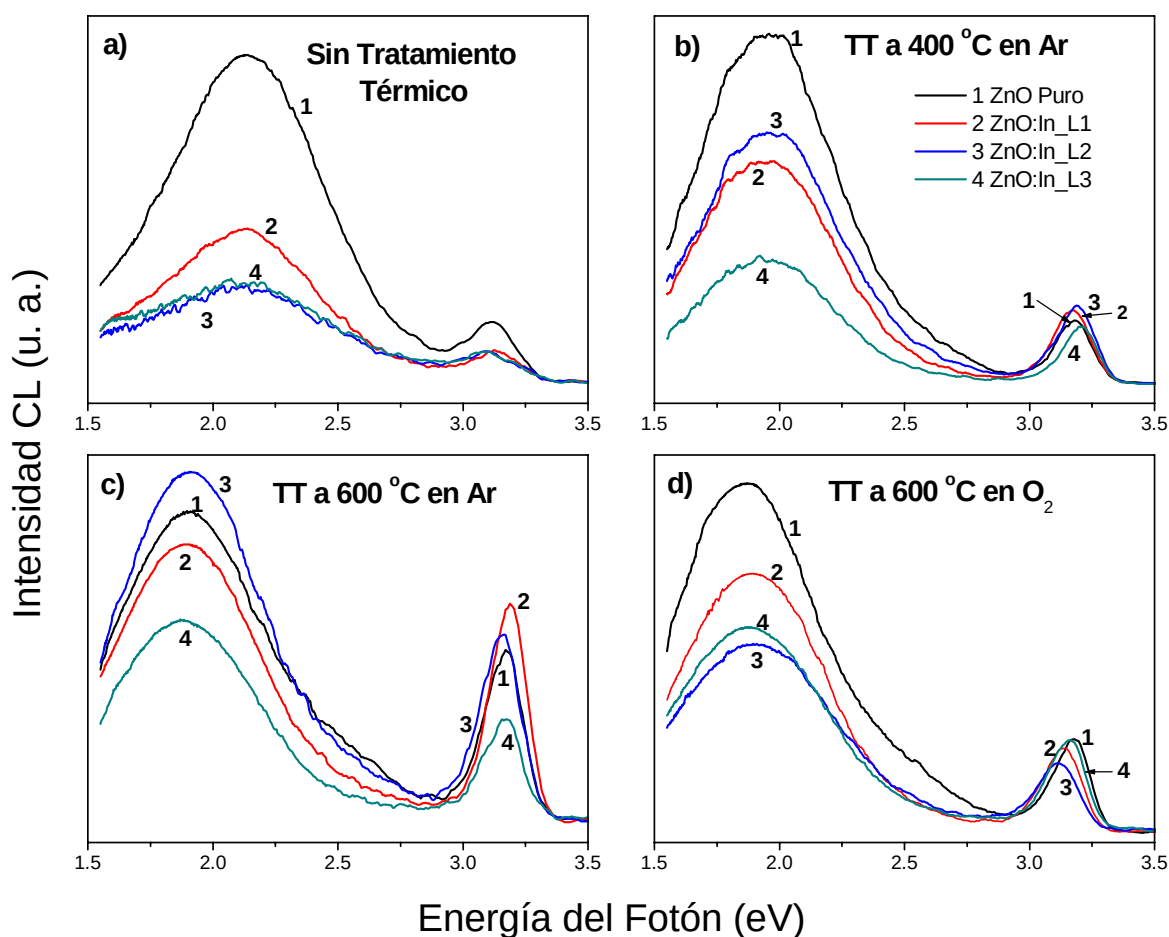


Figura 35 Espectros de CL adquiridos a temperatura ambiente de nanoestructuras de ZnO: 1) ZnO puro, 2) ZnO:In_L1, 3) ZnO:In_L2 y 4) ZnO:In_L3. a) Sin Tratamiento Térmico, b) Con Tratamiento Térmico a 400 °C en atmósfera de Ar, c) con Tratamiento Térmico a 600 °C en atmósfera de Ar, y d) con Tratamiento Térmico a 600 °C en atmósfera de O₂.

correspondientes a las muestras de ZnO puro y ZnO:In_L2 [Figura 37 a) y b)]. La Figura 37 c) muestra la deconvolución del espectro de CL para la emisión de defectos en la muestra ZnO:In_L2, revelando claramente las dos componentes antes mencionadas de 2.24 eV y 1.77 eV. El valor de la relación de intensidades de estas dos componentes $I_{2.24}/I_{1.77}$, mostró una dependencia con la temperatura, con un valor máximo para esta razón de 0.9 a 190 K [Figura 37 d)].

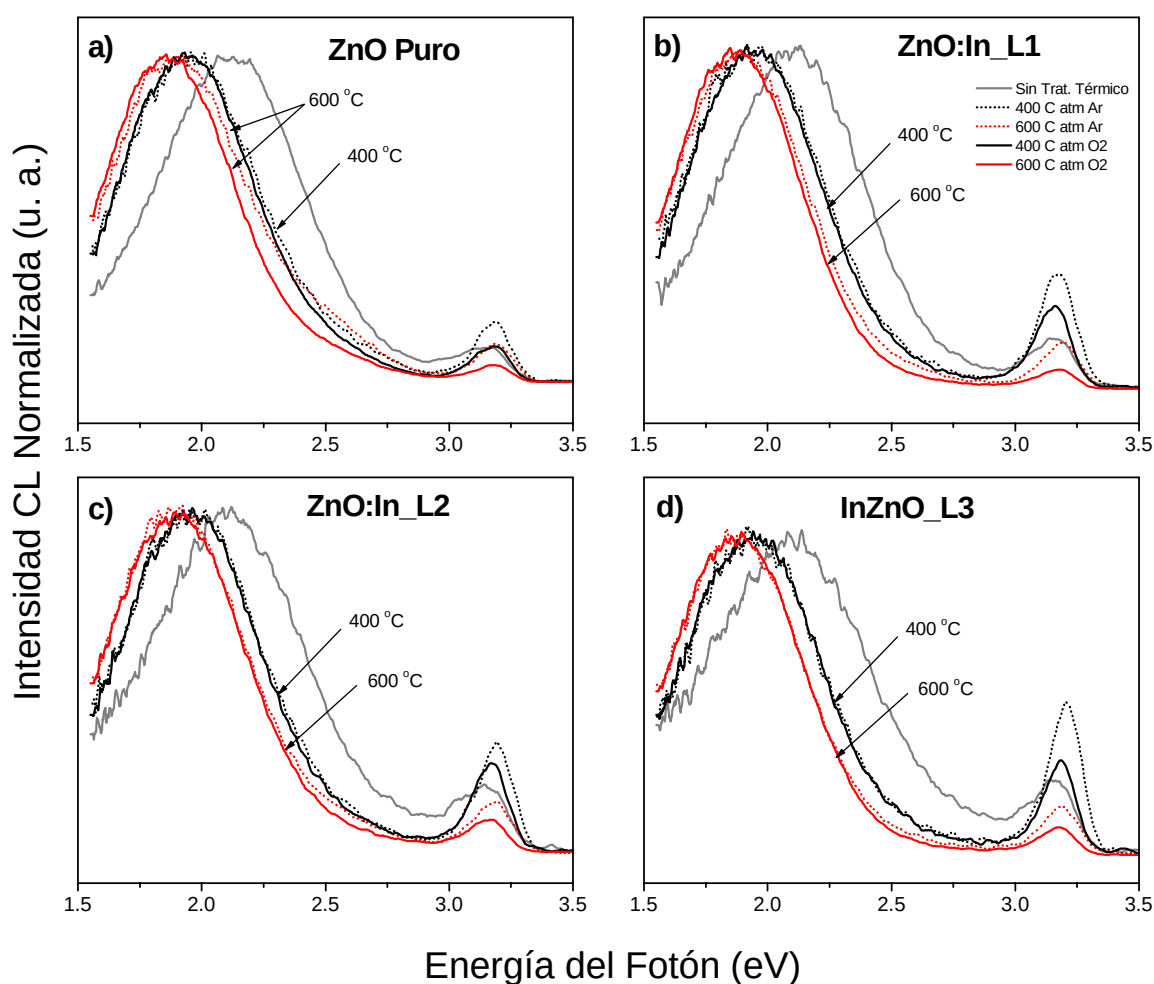


Figura 36 Espectros normalizados de CL adquiridos a Temp. ambiente separados por nivel de impurificación, antes y después de tratamiento térmico a 400 °C y 600 °C en Ar y O₂ para a) ZnO puro, b) ZnO:In_L1, c) ZnO:In_L2 y d) ZnO:In_L3.

Ahora bien, dado que la tasa de recombinación electrón-hueco para centros profundos depende del tiempo de recombinación, $\eta \propto 1/\tau_r$ y debido a que el tiempo de vida de la emisión amarilla del ZnO, τ_{rr} es del orden de 1850 ns (Kahn *et al.*, 2006), se espera una tasa de recombinación R_{rr} muy baja, lo cual sugiere que esta emisión se origina por mecanismos complejos. En este trabajo de tesis se ha demostrado que la emisión amarilla del ZnO está compuesta por dos bandas centradas en 1.77 eV y 2.24 eV.

Aunque el corrimiento hacia el rojo de la emisión relacionada a defectos encontrado después del tratamiento térmico [**Figura 35 b)**] se atribuye a la reducción de defectos puntuales en la muestra, los espectros de la **Figura 37 a) y b)** revelan además una clara disminución en intensidad de la banda de 2.24 eV. Este último efecto indica que los defectos responsables de esta banda amarilla se redujeron considerablemente después de los tratamientos térmicos, independientemente de la atmósfera utilizada. Este corrimiento se propone explicar en este trabajo de tesis, en términos de la variación de las intensidades relativas de las dos componentes de la emisión de defectos mencionadas anteriormente, centradas en 2.24 eV y 1.77 eV (González Carrazco *et al.*, 2009). Más aún, el aspecto de estos espectros [**Figura 37 a) y b)**] puede sugerir también que los defectos participantes en la emisión de 2.24 eV no puede ser atribuida solamente a la incorporación de In en el ZnO, sino a defectos puntuales nativos, pues la razón $I_{2.24}/I_{1.77}$ no aumenta de manera proporcional con el nivel de impurificación de indio.

El origen de esta emisión de 2.2 eV ha sido atribuida a transiciones electrónicas entre niveles profundos introducidos por defectos puntuales tipo oxígeno intersticial (Yamauchi *et al.*, 2004). Wu *et al.* (2001) han sugerido que esta emisión se produce por la recombinación de electrones deslocalizados cercanos a la

banda de conducción y huecos profundamente atrapados en los niveles de defectos puntuales de O_i^- . Debido a que el tratamiento térmico a 600 °C en atmósfera de oxígeno puede generar una incorporación de oxígeno en la red del ZnO y a que se esperaría un incremento en la concentración de O_i , consideramos que otro tipo de defectos puntuales pudieran estar participando en la generación de la emisión amarilla. Radoi *et al.* (2003) reportaron una disminución de la intensidad de la emisión amarilla por envejecimiento del ZnO, asociando tal efecto a un reacomodo de los defectos responsables de esta banda por un mecanismo de relajamiento. Aunque más que un simple reacomodo de los defectos, más bien podría deberse a una transformación de los defectos involucrados. El tratamiento térmico en las muestras estudiadas en este trabajo, ya sea en atmósfera inerte u oxidante, ocasiona una disminución de la intensidad de la emisión amarilla, aparentemente con similar eficiencia, ya que en ambos casos la razón $I_{2.24}/I_{1.77}$ es similar [Figura 37 a) y b)]. Debido a que la disminución de la intensidad relativa de la componente de 2.24 eV empezó a observarse en los espectros de CL de las muestras tratadas térmicamente a 400 °C, se espera que el recocido de los defectos puntuales responsables de esta emisión ocurra incluso a menor temperatura.

Erhart y Albe (2006) reportaron recientemente que los defectos de zinc intersticial (Zn_i) son los defectos de mayor movilidad en el ZnO y pueden ser eliminados térmicamente a temperaturas tan bajas como 90 – 130 K, de acuerdo con reportes previos que revelan una alta difusión de estos defectos nativos (Janotti y Van de Walle, 2006; Thomas, 1957). En la **Tabla IV** se presentan las barreras de migración y energías de formación para algunos de los defectos nativos del ZnO. Así pues, en este trabajo de tesis se propone que el decremento en intensidad de la emisión amarilla en nuestras muestras tratadas térmicamente se debe a la eliminación de defectos de Zn_i por difusión térmica, encontrando estos átomos de

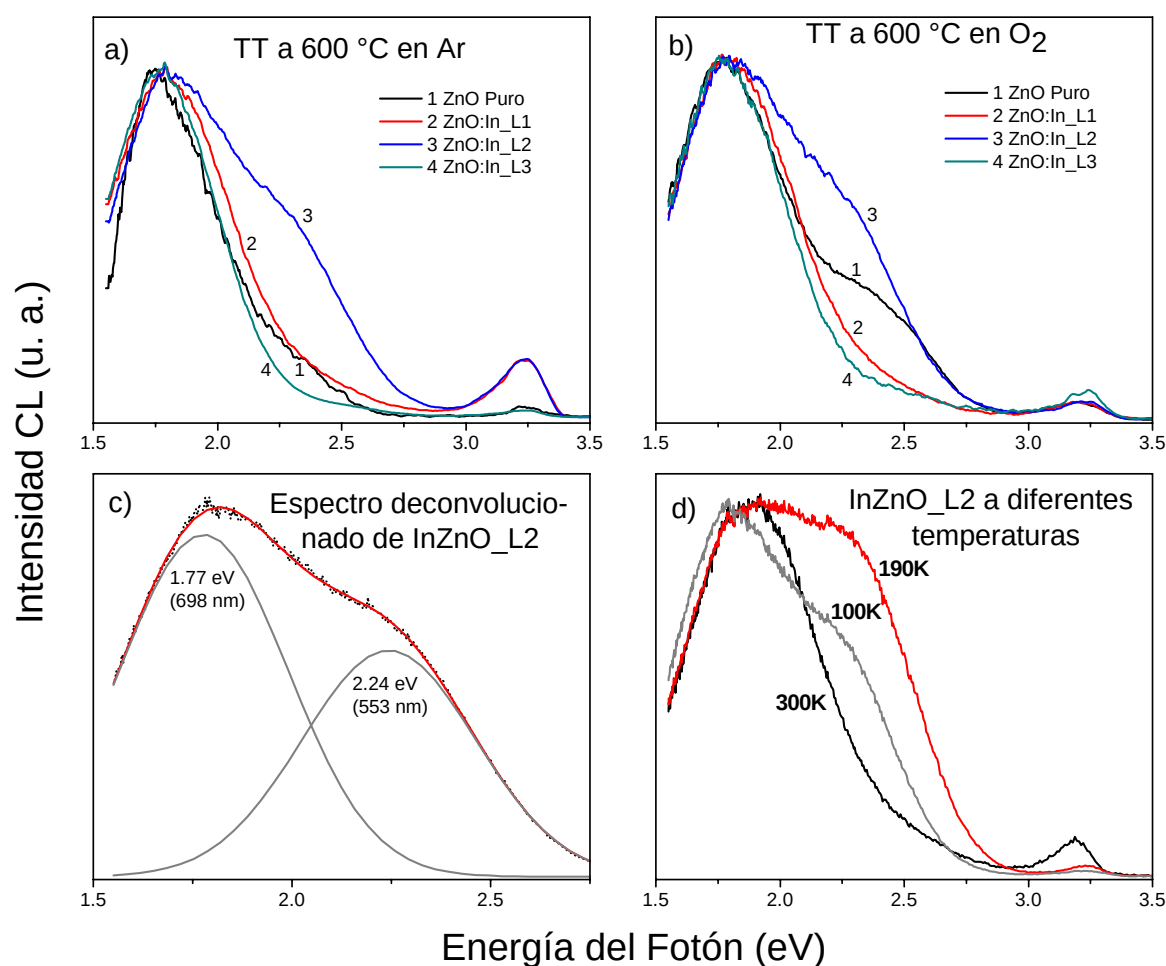


Figura 37 Espectros normalizados de CL adquiridos a baja temperatura (100 K) de muestras de ZnO: 1) ZnO puro, 2) ZnO:In_L1, 3) ZnO:In_L2 y 4) ZnO:In_L3, tratadas térmicamente a 600 °C en atmósferas de a) Ar y b) O₂. c) Banda de defectos deconvolucionada mostrando dos componentes centradas en 2.24 y 1.77 eV. d) Espectros de CL adquiridos a diferentes temperaturas para la muestra ZnO:In_L2 después de tratamiento térmico a 600 °C en atmósfera de Ar.

Zn, sitios disponibles que representen menor energía en la red ó simplemente difundándose a través del cristal hacia la superficie. Por otra parte, la emisión roja centrada en 1.77 eV también revela una disminución en intensidad después de los tratamientos térmicos [Figura 35]. Aunque esta emisión ha sido relacionada con la presencia de zinc intersticial (Gomi *et al.*, 2003; Cross *et al.*, 2005) también se ha atribuido a oxígeno intersticial (Studenikin *et al.*, 1998). Debido a que se espera que

el tratamiento térmico en atmósfera de O_2 a 600 °C genere O_i en el ZnO y, si la banda de 1.77 eV estuviera relacionada con O_i , se esperarían entonces diferencias en la intensidad relativa de esta componente con los espectros de CL de las muestras tratadas con Ar (**Figura 36**). Sin embargo, no hay diferencia aparente en los espectros de las muestras con los tratamientos térmicos para ambas atmósferas. Por lo tanto, en este trabajo de tesis se propone que esta banda se debe a otro tipo de defecto puntual diferente a O_i . En la **Figura 38** se presenta el diagrama de transiciones propuestas para las emisiones presentes en las muestras de ZnO estudiadas en este trabajo.

Tabla IV. Resumen de Barreras de energía de migración y Energías de formación (E^f) de los defectos nativos del ZnO, recopiladas de trabajos de la literatura de cálculos de primeros principios. Los valores de energías de formación están considerados para condiciones de crecimiento rico en oxígeno.

Defecto	Etiqueta	Barrera de energía de migración, ΔH^m (eV)	Energía de formación, E^f (eV)		Profundidad del Nivel (meV)
			Ref. [3]	Ref. [4]	
Zinc intersticial	Zn_i	0.89 ^[1]	7.71	---	E_C-150 ^[3] E_C-30 ^[5]
Oxígeno intersticial	O_i	1.09 ^[2]	3.18	2.43	E_V+1180 ^[6]
Vacancias de zinc	V_{Zn}	1.36 ^[1]	2.15	1.45	$E_V + 800$ ^[4] $E_V + 900$ ^[7]
Vacancias de oxígeno	V_O	1.87 ^[2]	5.16	---	E_C-600 ^[7]
Antisítio de Zinc	Zn_O	---	---	---	MBC* ^[6]
Antisítio de Oxígeno	O_{Zn}	---	---	1.73	$E_V + 1150$ ^[4]

[1] Erhart y Albe, Appl Phys Let 88 (2006) 201918

[2] Erhart y Albe, Phys Rev B 73 (2006 b) 115207

[3] Erhart *et al.* Phys Rev B 73(2006) 205203

[4] Kohan *et al.*, Phys Rev B 61 (2000) 15019

[5] Look *et al.*, Phys Rev Lett 82 (1999) 2552

[6] Janotti y Van de Walle, Journal of Crystal Growth 287 (2006) 58

[7] Van de Walle, Physica B 308-310 (2001) 899

* MBC: Mínimo de la banda de conducción.

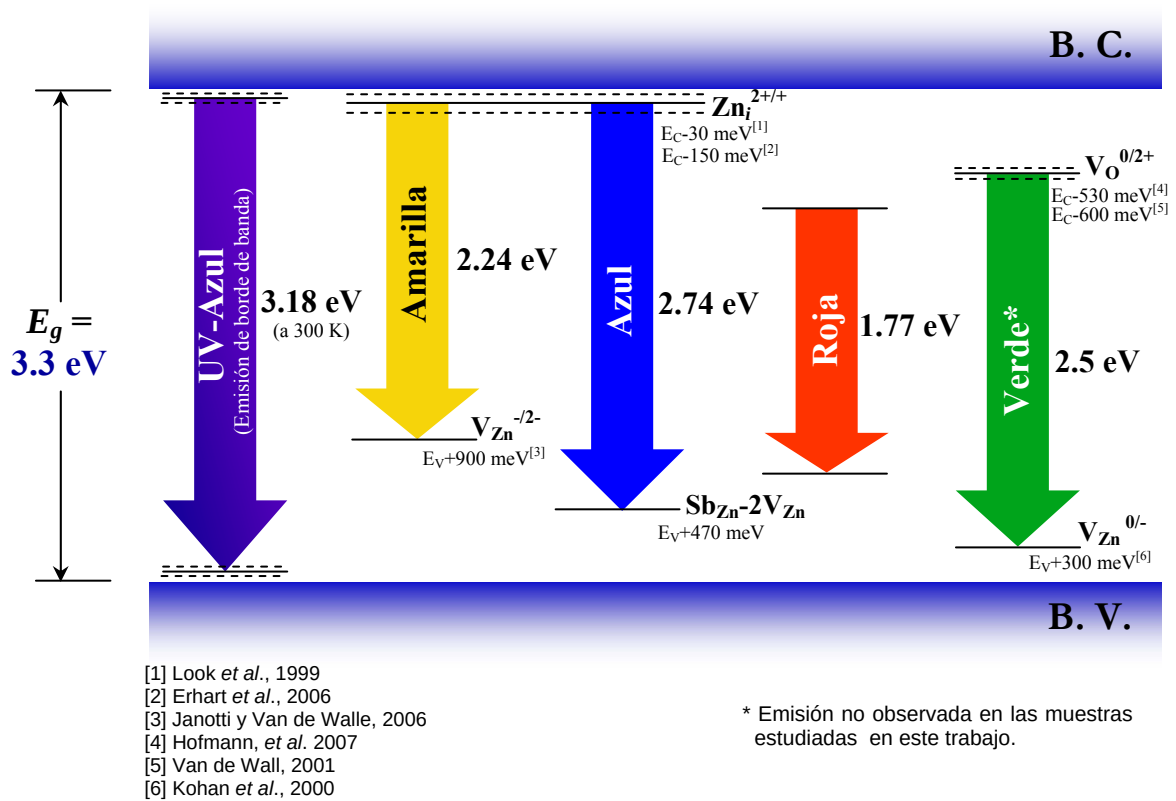


Figura 38 Diagrama de transiciones electrónicas propuesto para las emisiones luminiscentes del ZnO.

Con la finalidad de obtener un mapeo de la distribución de las emisiones de CL reveladas por los espectros, se adquirieron imágenes monocromáticas de CL. La **Figura 39** presenta las imágenes monocromáticas para las diferentes componentes de la emisión CL de la muestra ZnO:In_L2, en la cual se puede apreciar que la emisión de borde de banda (3.18 eV) es inhomogénea, pues presenta regiones más brillantes en algunas secciones de las varillas [**Figura 39 b**], mientras que las componentes verde-amarilla y amarilla (2.24 eV y 2.0 eV respectivamente), asociadas a defectos puntuales en el ZnO, revelaron una emisión CL completamente homogénea [**Figura 39 c**) y **d**]. Zhang *et al.* (2007) encontraron resultados similares en imágenes monocromáticas para nanoestructuras de ZnO semejantes a

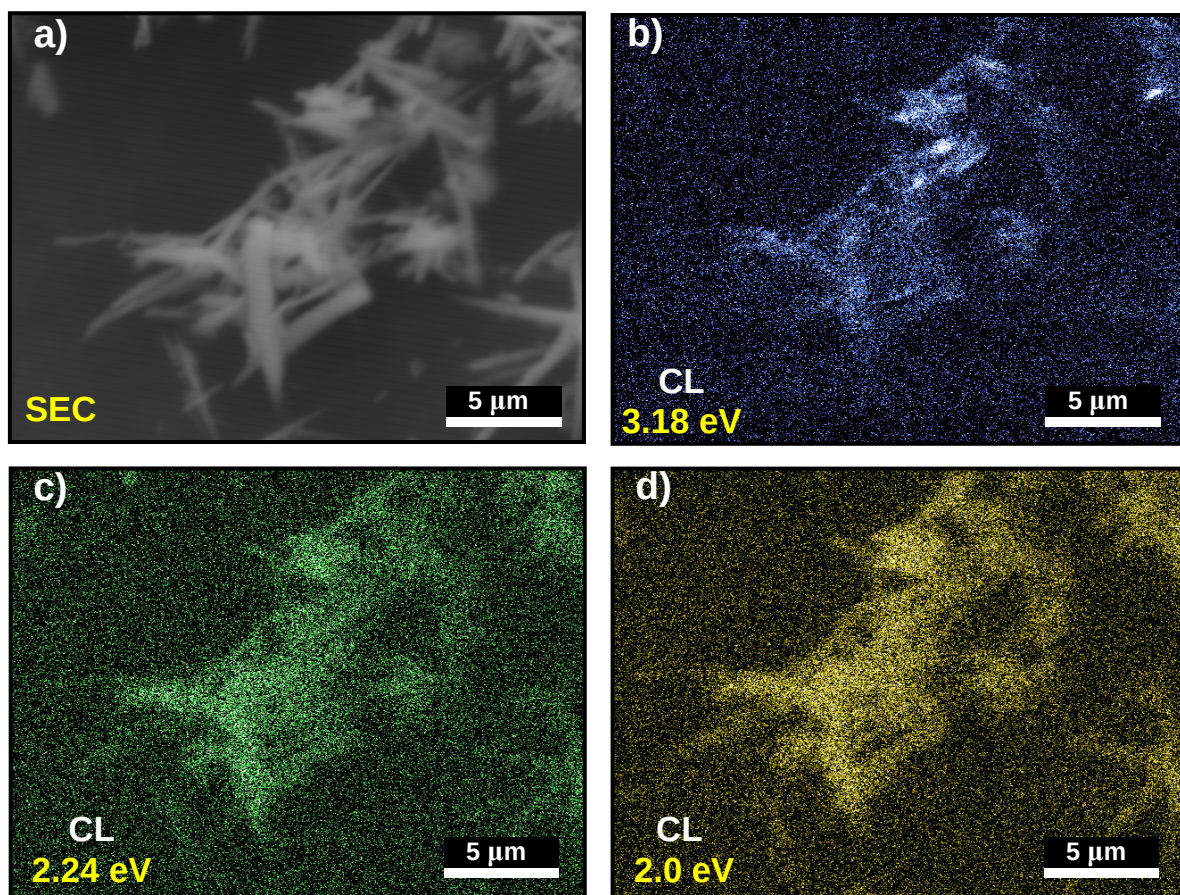


Figura 39 a) Imagen de SEM de la muestra ZnO:In_L2 y sus imágenes de CL monocromáticas correspondientes a b) 3.18 eV, c) 2.24 eV y d) 2.0 eV.

las nanoestructuras de este trabajo de tesis, sintetizadas también por el método hidrotermal. Sin embargo, a diferencia del trabajo de estos autores, quienes mapearon la emisión CL atribuida a defectos como una sola emisión ancha centrada en 600 nm (2.06 eV), en este trabajo de tesis se obtuvieron imágenes monocromáticas de CL de dos bandas (2.24 eV y 2.0 eV) con el fin de proponer las componentes participantes en la emisión de defectos de estas nanoestructuras de ZnO.

IV.1.3 Microscopía y Espectroscopía Túnel (STM y STS).

IV.1.3.1 Nanovarillas de ZnO.

La **Figura 40 a)** muestra una imagen de STM típica de una varilla de ZnO colocada sobre una película policristalina de oro, la cual presenta una superficie compuesta por terrazas a lo largo de la dirección $[0001]$ [**Figura 40 b)**]. Esta nanovarilla de geometría prismática presenta una superficie compuesta por granos alineados [**Figura 40 c)**], posiblemente formados como resultado de un proceso de relajación de la tensión cristalina (Herrera Zaldívar *et al.*, 2005).

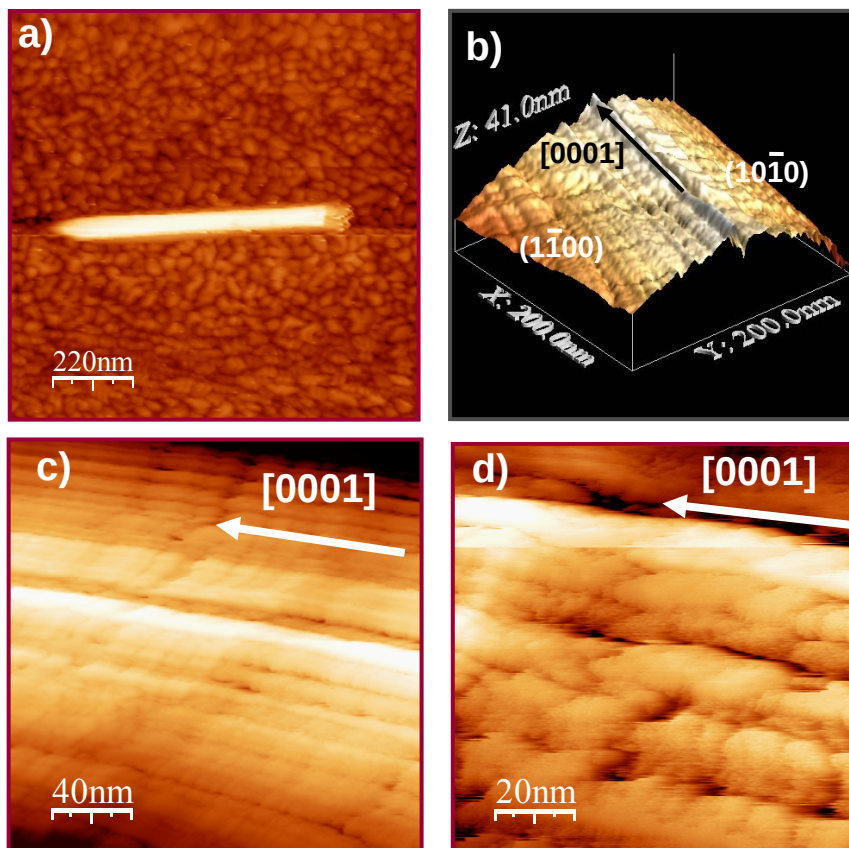


Figura 40 Imágenes de STM de a) una nanovarilla de ZnO puro sobre una película policristalina de oro, exhibiendo b) una geometría prismática. c) y d) estructura granular de la superficie de las nanovarillas de ZnO.

Aproximadamente veinte curvas de STS fueron adquiridas en la nanovarilla que muestra la **Figura 40** con una rampa de voltaje de -3 a 3 V, las cuales fueron comparadas para asegurar reproducibilidad en las mediciones. La **Figura 41** muestra un espectro típico de la conductancia y conductancia diferencial normalizada. Como se mencionó anteriormente, en una espectro de conductancia diferencial el nivel de Fermi (E_F) está situado en $V = 0$, y las bandas de valencia y de conducción se ubican en los primeros puntos a la izquierda de E_F con evidente pendiente negativa y en los primeros puntos a la derecha de E_F con evidente pendiente positiva, respectivamente. Así, los picos situados dentro de este intervalo de energías prohibidas corresponderán a estados aceptores si $E_V < E < E_F$ ó a estados donadores si $E_F < E < E_C$, donde E es la energía de dicho estado y E_V y E_C son las energías del máximo de la banda de valencia y del mínimo de la banda de conducción, respectivamente.

Como se puede observar, el espectro de conductancia diferencial muestra claramente un pico en aproximadamente 1 eV en la región prohibida de energía correspondiente a estados donadores y que ha sido asignado a un centro profundo producido por defectos ó impurezas. Los espectros de conductancia diferencial muestran una conductividad *tipo-n*, ya que el nivel de Fermi E_F se encuentra más próximo hacia la banda de conducción, E_C . Además, las mediciones de conductancia diferencial registran un valor para la brecha de energía prohibida medido en la superficie (E_{gap}) de 3.5 eV, valor que coincide con otras medidas de STS efectuadas en nanovarillas de ZnO no impurificado (Díaz-Guerra y Piqueras, 1999).

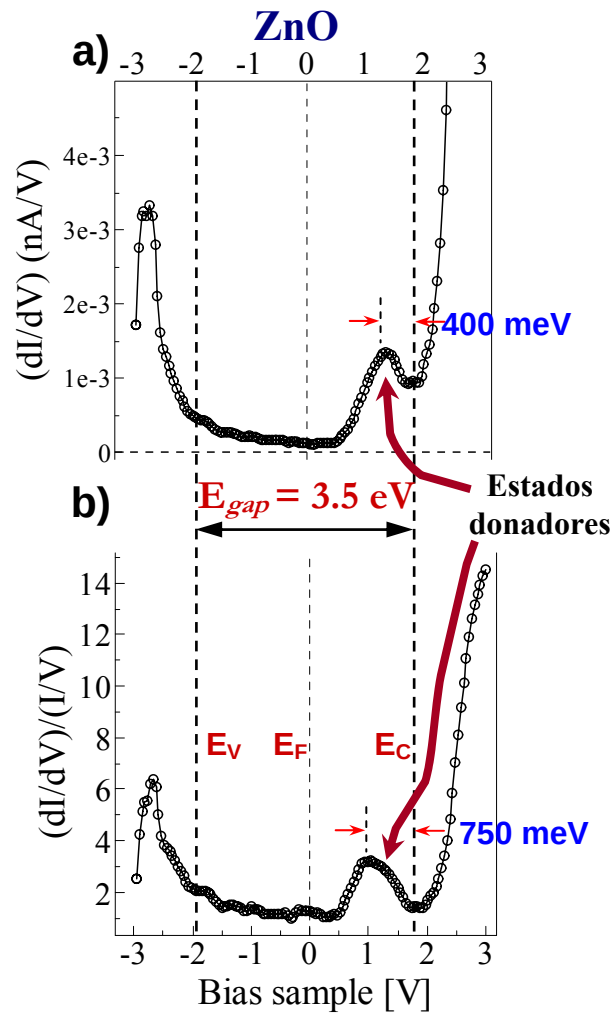


Figura 41 Curva de STS de una nanovarilla de ZnO, a) conductancia diferencial y b) conductancia diferencial normalizada.

IV.1.3.2 Nanovarillas de ZnO:In.

Las nanovarillas de ZnO impurificado con In presentan igualmente una estructura granular en su superficie, con algunas nanopartículas alineadas con diámetros entre los 4 y 8 nm aproximadamente y granos más grandes de forma casi rectangular separados por fronteras a lo largo de la dirección c y en los planos basales (0001) (**Figura 42**).

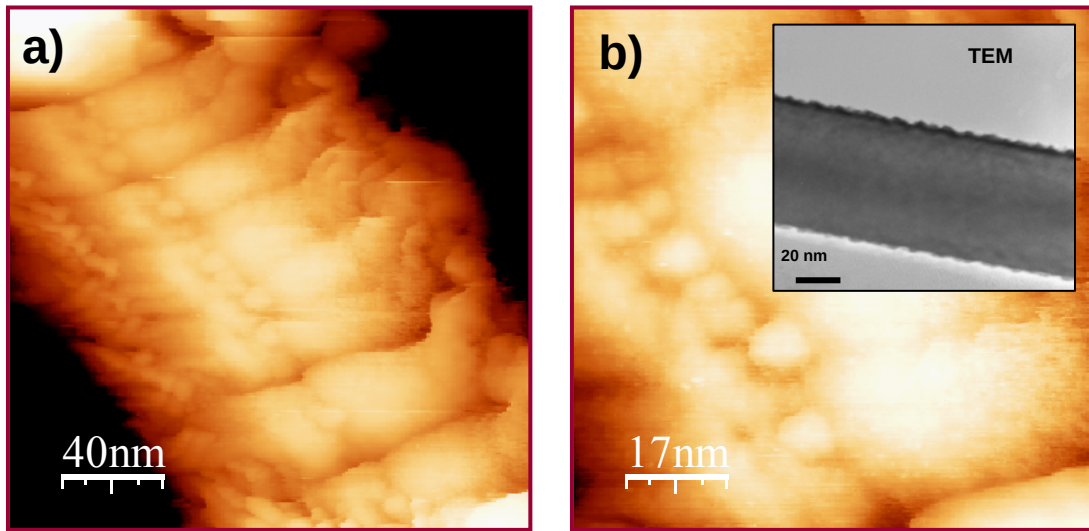


Figura 42 a) y b) Imágenes de STM de una nanovarilla de la muestra ZnO:In_L2 con una estructura granular. En el recuadro de b) se presenta su imagen de TEM correspondiente donde se aprecia la rugosidad de la superficie.

De los espectros de STS adquiridos en diferentes puntos de las nanovarillas, se pudieron identificar estados *donadores* y *aceptores*, manifestados como cambios en la pendiente cercanos a la banda de conducción y de valencia, respectivamente, indicados con flechas en la **Figura 43 a)**. La banda de conducción se identifica en el espectro de conductancia diferencial por el cambio abrupto de pendiente positiva, obteniéndose una energía de la banda de conducción estimada en $E_C = 1.4$ eV por encima del nivel de Fermi ($E_F = 0$), tal como se muestra en la **Figura 43 a)**. La banda de valencia se identificó de igual manera, pero con un cambio abrupto de pendiente negativa, situándose a un valor de energía de la banda de valencia estimado en 1.8 eV por debajo del nivel de Fermi ($E_C = -1.8$ eV). La brecha de energía (E_{gap}) en la superficie, estimada de los espectros de STS para esta muestra es de 3.2 eV. Los espectros de conductancia diferencial mostraron también una conductividad *tipo-n* en la muestra ZnO:In_L2, como se esperaba al impurificar ZnO con indio, al actuar como una impureza donadora en este semiconductor.

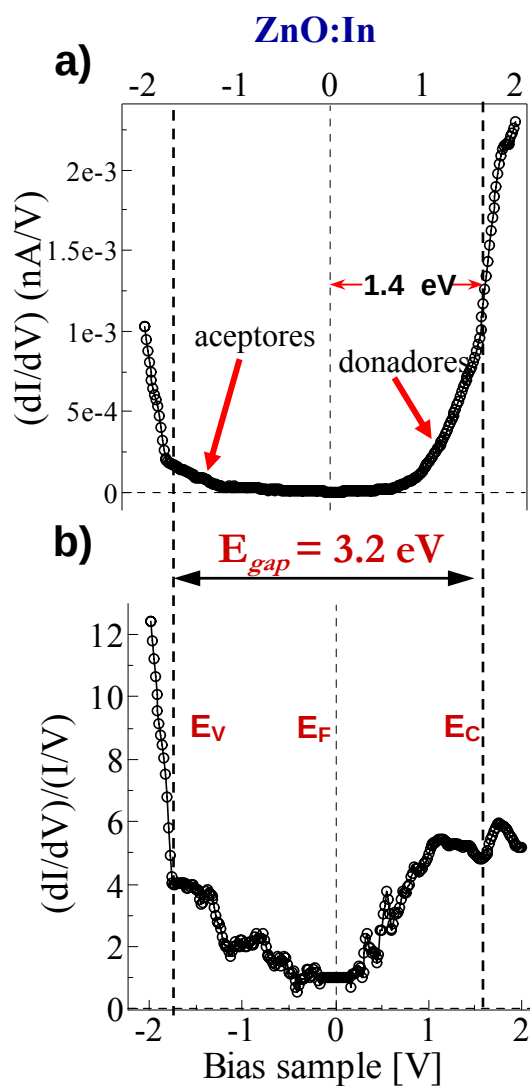


Figura 43 a) y b) Espectros de conductancia diferencial y conductancia diferencial normalizada, respectivamente, de una nanovarilla de la muestra ZnO:In_L2.

Como se mencionó anteriormente, en las muestras de ZnO:In se encontró que las varillas están constituidas por una gran concentración de granos en su superficie, tal como lo muestra la **Figura 44 a)**. Dichos granos de forma alargados y de diferentes tamaños, algunos de ellos se separan fácilmente de la varilla debido a sus débiles enlaces con ésta. En el “mapeo” elemental realizado a las nanoestructuras

mediante EDS, se encontró una distribución inhomogénea de indio y más aún, una gran concentración de éste en las partículas y granos (González Carrazco *et al.*, 2009). La **Figura 44 b)** ilustra una región de la muestra, compuesta por granos y nanopartículas mostrando el efecto de la presencia de indio al deformar la morfología de las nanoestructuras de ZnO. En la **Figura 44 c) y d)** se presentan los espectros de STS adquiridos de las nanoestructuras de ZnO:In, mostrando estados *aceptores* presentes en los granos. Estos estados se identifican por la presencia de un intenso pico alrededor de -0.5 eV, ó 1.26 eV por encima de la banda de valencia. En este trabajo de tesis se propone que estos estados *aceptores* son producidos por la formación de defectos en las nanovarillas inducidos por la impurificación con indio, generando así un efecto de autocompensación de la conductividad donadora del ZnO:In (González Carrazco *et al.*, 2008). Oh *et al.* (2005) demostraron mediante mediciones de efecto Hall una inversión de la conductividad *tipo-n* a *tipo-p* en películas de ZnO, cuando fueron crecidas con una atmósfera (presión) alta en oxígeno. Ellos propusieron que las vacancias de zinc (V_{Zn}) que actúan como *aceptores* en el ZnO son responsables de dicho efecto en la inversión de la conductividad, ya que tienen una energía de formación muy baja (Kohan *et al.*, 2000). Janotti y Van de Walle (2006) reportaron vacancias de zinc y oxígeno intersticial como estados aceptores profundos en el ZnO. Puesto que las V_{Zn} tienen transiciones $\varepsilon(0/-)$ y $\varepsilon(-/2-)$, en 0.11 y 0.9 eV por encima de la banda de valencia y el O_i tiene transiciones similares en 0.57 y 1.18 eV, respectivamente, en este trabajo de investigación se propone que el indio incorporado de las partículas o aglomerados ricos en indio en las nanoestructuras impurificadas, crea sitios de vacancias de zinc y probablemente también complejos de impurezas V_{Zn} – donador.

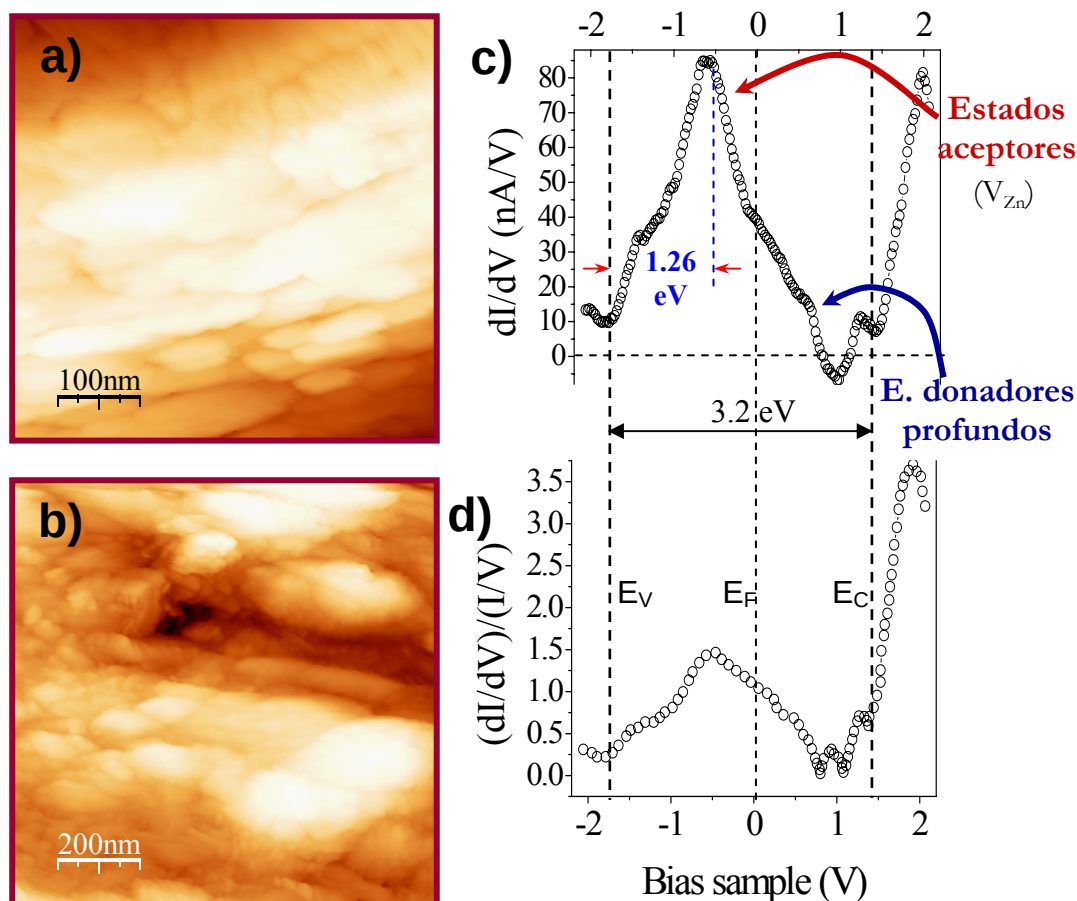


Figura 44 Imágenes de STM mostrando a) detalle de la composición granular de una nanovarilla de la muestra ZnO:In_L2 y b) una región compuesta de granos y nanopartículas. c) Conductancia diferencial y d) conductancia diferencial normalizada de la nanovarrilla mostrada en a).

La **Tabla V** presenta una comparación de la composición química entre la nanovarillas y los aglomerados ricos en In, etiquetados como “A” en la **Figura 34**. El decremento en el contenido de zinc en las nanoestructuras por la incorporación de indio sugiere una posible formación de V_{Zn} . Aparentemente, el indio incorporado sustituye átomos de zinc de sitios de la red, creando vacancias de zinc que actúan como estados aceptores. Por consiguiente, impurificar las nanovarillas de ZnO con In introduce electrones como portadores de carga que se ven compensados parcialmente por tales estados aceptores.

Tabla V. Composición química de nanovarillas y aglomerados de ZnO:In analizados mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS). (Valores en % atómico).

Estructura	Composición (% atómico)		
	Zn	O	In
Nanovarillas	46	51	3
Cúmulos de partículas	21	58	21

Capítulo V

Nanoestructuras de ZnO impurificado con antimonio (ZnO:Sb)

V.1 Resultados y Discusión.

V.1.1 Caracterización morfológica, química y estructural.

Para las muestras de nanovarillas de ZnO impurificado con antimonio (ZnO:Sb), las imágenes de SEM mostraron una morfología diferente a la observada en las nanovarillas de ZnO:In. Para la muestra de ZnO puro nuevamente se observó la formación de nanovarillas en forma de aguja de unos 100 a 500 nm de diámetro y unos 3 a 5 μm de largo [**Figura 45 a**]. En la **Figura 45** se aprecia que la morfología de las nanovarillas de ZnO cambia drásticamente con la incorporación de Sb, teniendo para la muestra ZnO:Sb_L1 varillas prismáticas de sección hexagonal con diámetro uniforme y de longitud más corta que las nanoagujas de ZnO puro [**Figura 45 b**]. La **Figura 46** muestra con mayor detalle la sección hexagonal de las nanovarillas dispuestas en arreglos esféricos. La muestra ZnO:Sb_L2 está formada por nanovarillas prismáticas y cúmulos esféricos entre 2.5 y 3.5 μm de diámetro [**Figura 45 c**], y la muestra ZnO:Sb_L3 solamente por nanopartículas ó cúmulos irregulares [**Figura 45 d**]. De esta manera, en este trabajo de tesis se sugiere que conforme aumenta la concentración Sb en el ZnO, la longitud de las nanovarillas se reduce hasta obtener nanopartículas como en la muestra ZnO:Sb_L3.

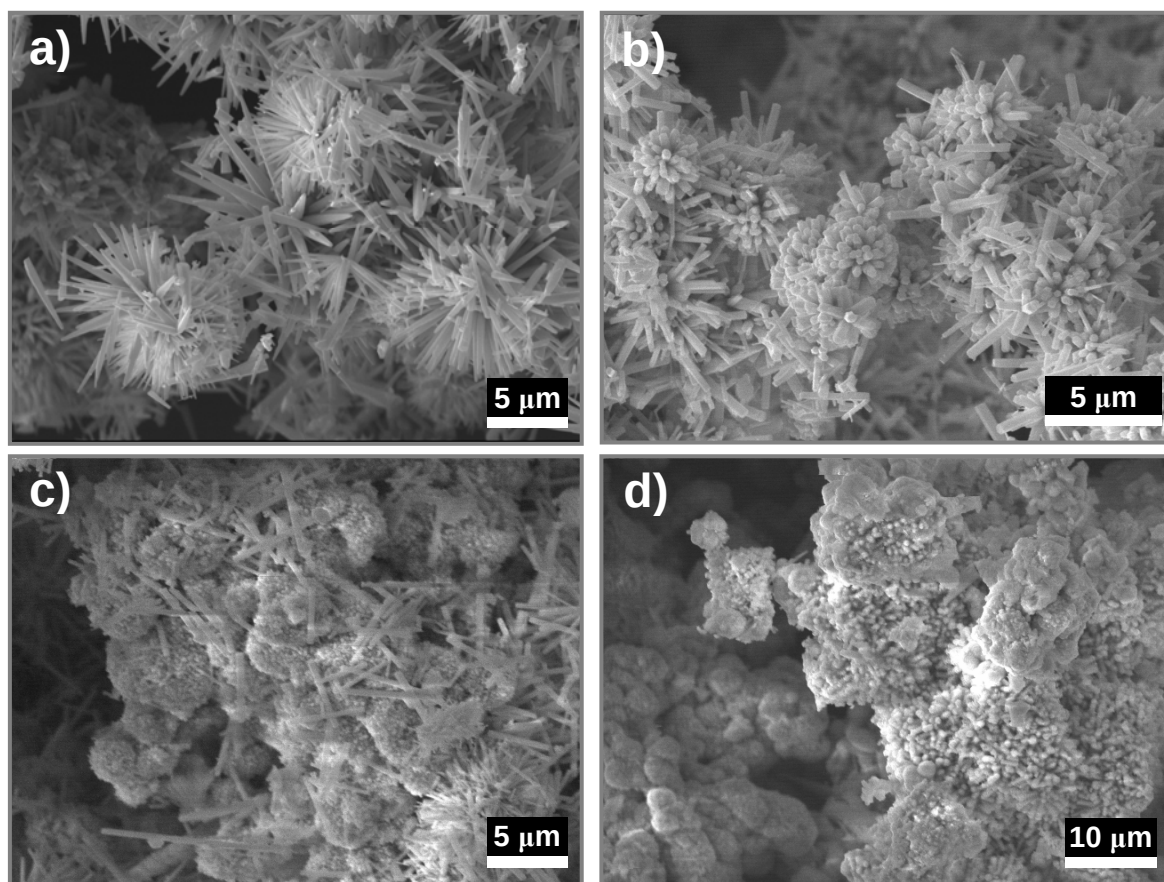


Figura 45 Imágenes de electrones secundarios de nanovarillas de ZnO a diferentes niveles de impurificación de antimonio: a) ZnO puro, b) ZnO:Sb_L1, c) ZnO:Sb_L2 y d) ZnO:Sb_L3.

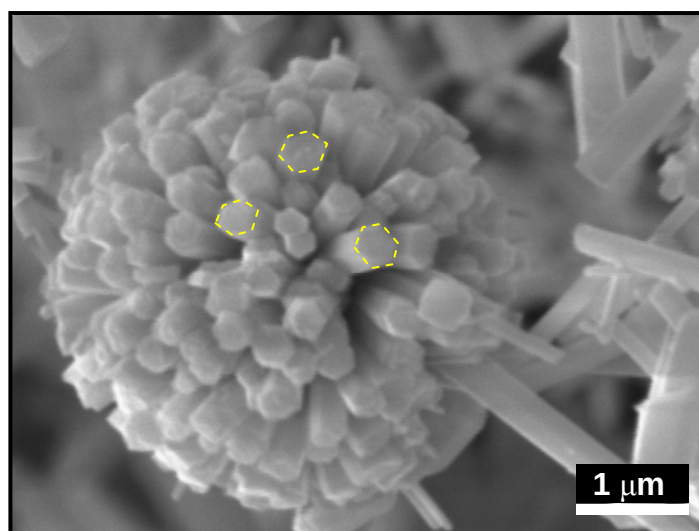


Figura 46 Detalle de las “esferas” formadas por las varillas recortadas, mostrando claramente su sección hexagonal en la muestra ZnO:Sb_L1.

La composición elemental de estas muestras obtenidas mediante OES se presenta en la **Tabla VI**. También se presentan los valores obtenidos mediante EDS a manera de comparación. Los espectros de EDS (no mostrados aquí) revelaron solamente los picos de emisión para Zn, O y Sb, sin registrar alguna otra impureza contenida en las nanoestructuras. Los valores obtenidos de concentración de Sb mediante OES guardan la misma proporción entre muestras que los buscados nominalmente; además están en el mismo orden de proporción que las muestras impurificadas con In (ver **Figura 47**). Es decir, la relación entre los diferentes niveles de impurificación $L3/L2$ y $L2/L1$ son cercanos a la relación de los valores nominales ($L3/L2 = 2$ y $L2/L1 = 2$) y además muy similares para ambos sistemas, como se resume en la **Tabla VII**.

Tabla VI. Contenido de Sb en las nanoestructuras de ZnO:Sb obtenido mediante EDS y OES.

Muestra: ZnO:Sb_LX	Concentración de Sb (% atómico)		
	Nominal	EDS	OES
ZnO puro	----	0	0.000
ZnO:Sb_L1	0.5	0.2	2.562
ZnO:Sb_L2	1.0	0.5	4.885
ZnO:Sb_L3	2.0	1.7	11.853

Los espectros de difracción de rayos-X de estas muestras revelaron que las nanovarillas de ZnO puro (**Figura 48 a**) poseen una buena calidad cristalina con picos de difracción correspondientes a la estructura tipo wurtzita del ZnO (JCPDS 36-1451, en apéndice A). Sin embargo, la incorporación de antimonio en el ZnO reduce gradualmente la intensidad de los picos de difracción de la wurtzita, lo que indica una reducción en la cristalinidad de las muestras conforme aumenta el nivel

de impurificación de Sb. Más aún, en la muestra ZnO:Sb_L3 además de los picos de difracción de la wurtzita, se detectaron algunos picos de muy baja intensidad correspondientes a las fases cúbica y ortorrómbica del Sb_2O_3 (**Figura 49**), [JCPDS 72-1334 y JCPDS 71-0383, respectivamente (en apéndice A)]. De esta manera, en la muestra con mayor nivel de impurificación de Sb (ZnO:Sb_L3), el exceso de Sb que no se incorpora en la estructura del ZnO permanece parcialmente como fases segregadas de Sb_2O_3 . Sin embargo, cabe señalar que no se detectaron picos correspondientes a Sb metálico en los difractogramas de XRD. Para disociar las fases de óxido de antimonio en estas muestras y promover la difusión de Sb en la red del ZnO, se realizó un tratamiento térmico a 500 °C por 2 h en atmósfera de Ar. La temperatura para el tratamiento térmico (500 °C) se eligió ligeramente por debajo del punto de fusión del Sb_2O_3 (560 °C y 656 °C para las fases cúbica y ortorrómbica, respectivamente). En la **Figura 48 b)** se muestran los difractogramas de XRD de las muestras tratadas térmicamente en los cuales se puede apreciar la ausencia de cualquier pico de difracción correspondiente a Sb_2O_3 , lo que indica la disociación de antimonio por efecto del tratamiento térmico y la posible incorporación del Sb en la estructura del ZnO.

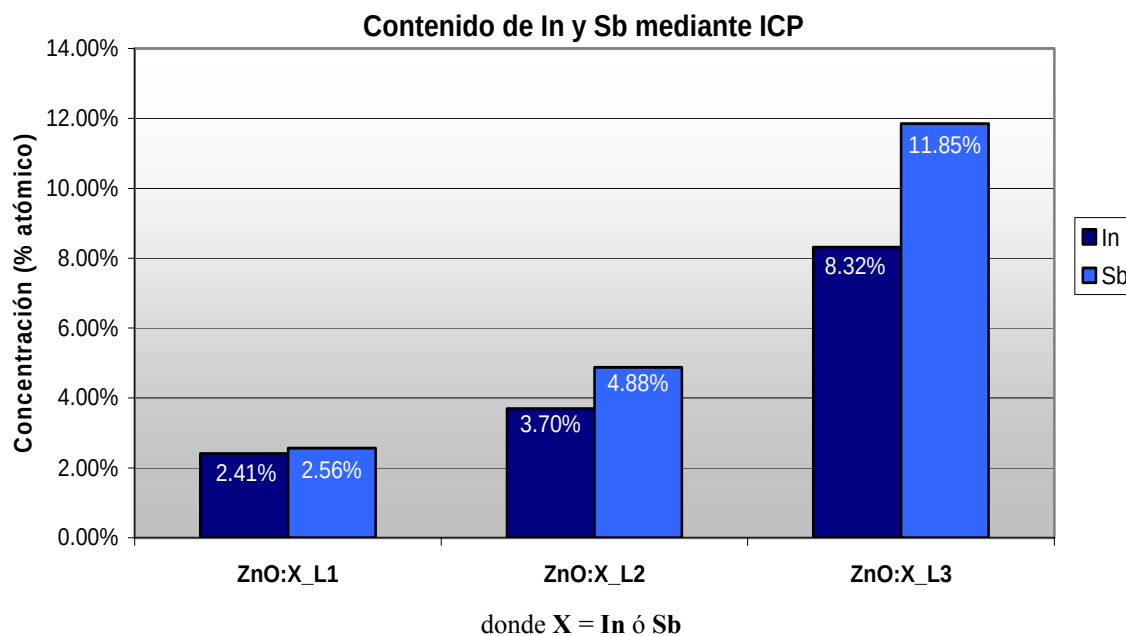


Figura 47 Gráfica comparativa del contenido de la impureza (In ó Sb) medido por OES en cada uno de los niveles de impurificación de las muestras de nanovarillas de ZnO.

Tabla VII. Comparación de la razón de concentraciones de la impureza entre niveles de impurificación respecto al valor nominal para ambos sistemas.

Razón de concentración de la impureza	Nominal	ZnO:In	ZnO:Sb
L3/L2	2.0 %/1.0 % = 2	2.25	2.43
L2/L1	1.0 %/0.5 % = 2	1.54	1.91

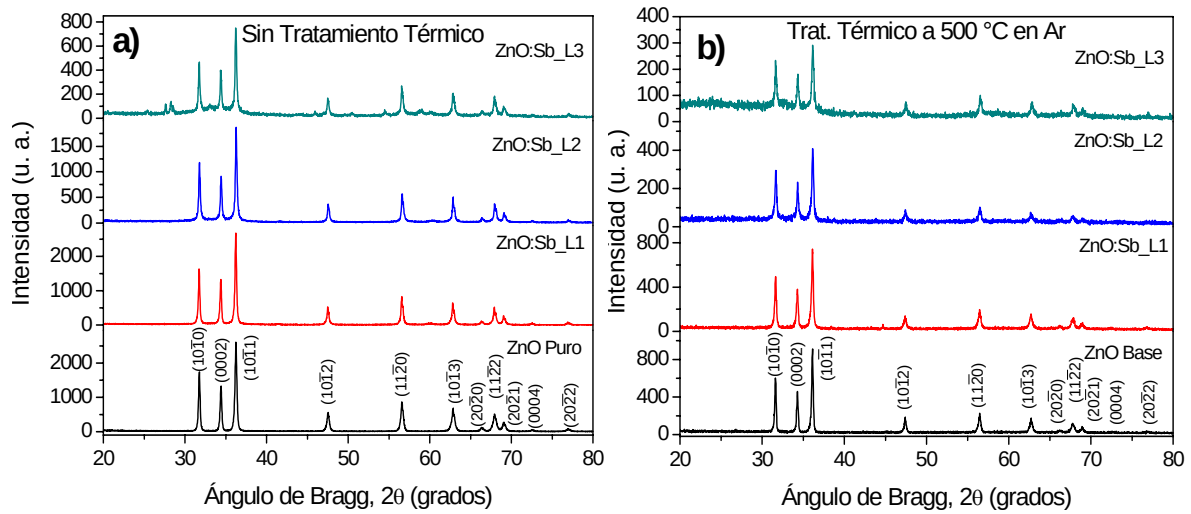


Figura 48 Espectros de XRD de nanoestructuras de ZnO:Sb, a) Sin tratamiento y b) después de tratamiento térmico a 500 °C en atmósfera de Ar.

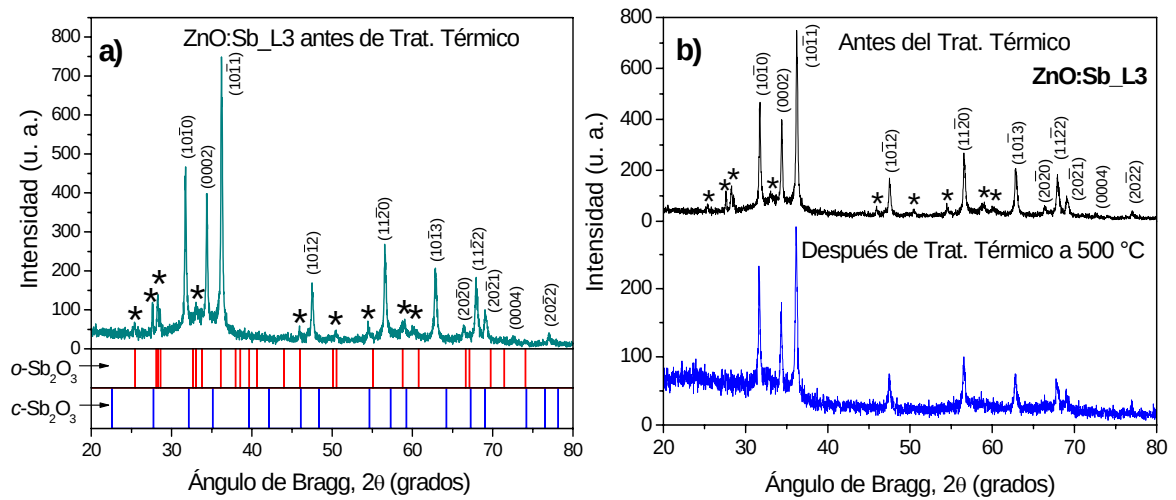


Figura 49 a) Espectros de XRD de la muestra ZnO:Sb_L3 antes del tratamiento térmico a 500 °C en atmósfera de Ar, donde se muestran picos de baja intensidad de la fase de Sb_2O_3 (etiquetados con un asterisco *). Los picos de Sb_2O_3 se identificaron utilizando la base de datos de JCPDS. b) Comparativo de los espectros XRD de la misma muestra antes y después del tratamiento térmico.

En la **Figura 50** se muestran las imágenes de TEM de la muestra ZnO:Sb_L2, donde se puede ver claramente la presencia de nanovarillas de hasta 400 nm de diámetro, así como de grandes cúmulos de hasta 1 μm de diámetro, señalados con flechas en la **Figura 50 a)**. Dichos cúmulos, presentaron un alto contenido de antimonio, tal como se muestra en la imagen de la **Figura 54 a)** y **e)** de dispersión de energía en rayos-X (EDS). En las otras imágenes de la **Figura 50**, se presentan

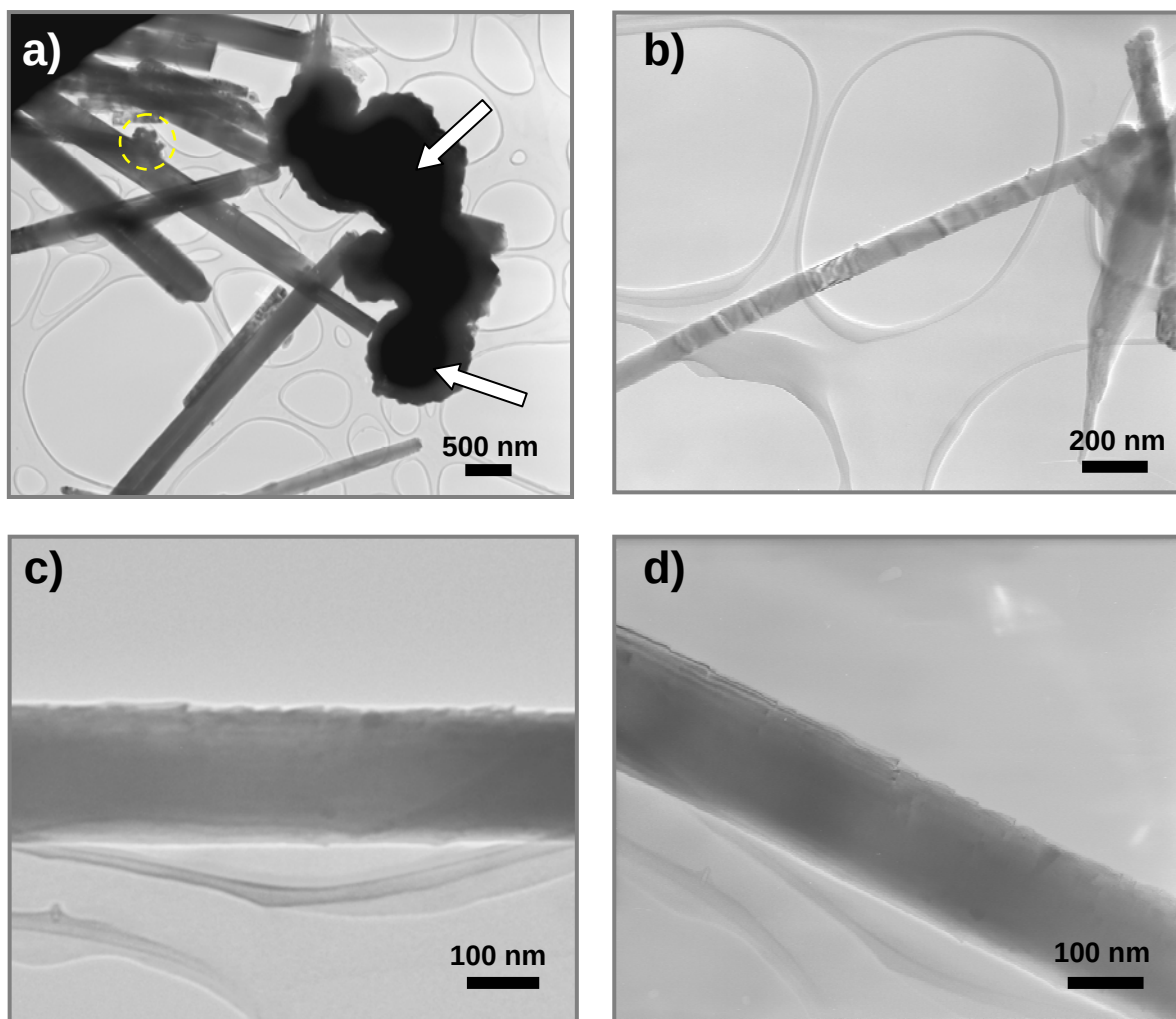


Figura 50 Imágenes de TEM de nanovarillas de la muestra ZnO:Sb_L2 sin tratamiento térmico. a) Imagen panorámica mostrando la presencia de nanovarillas y cúmulos. b) – d) Detalle de la superficie defectuosa de las nanovarillas.

nanovarillas aisladas en las cuales se aprecia el aspecto irregular de la superficie, sugiriendo una gran concentración de defectos superficiales originados durante el proceso de crecimiento mediante síntesis hidrotermal. Los contrastes de intensidad en la imagen de la nanovarilla de la **Figura 50 b)** también sugiere la presencia de fallas cristalinas en la dirección de crecimiento de las nanovarillas. Dichas fallas cristalinas podrían deberse a la gran densidad de defectos cristalinos presente en las nanovarillas, inherente al método de crecimiento hidrotermal.

Con el fin de reducir la presencia de defectos cristalinos en las nanovarillas, responsables de emisiones luminiscentes no deseadas en el ZnO, se realizó un tratamiento térmico en un horno tubular a 500 °C durante 1 h, en presencia de una atmósfera rica en oxígeno. Las imágenes de TEM de la **Figura 51** presentan nanovarillas después del tratamiento térmico. La **Figura 51 a)** muestra una panorámica de un grupo de nanovarillas de diferentes diámetros que van desde los 50 nm (señaladas con flechas en la imagen), hasta los 400 nm. También se puede apreciar uno de estos cúmulos (marcado como “A” en la imagen de TEM) mencionados en el párrafo anterior ricos en antimonio. En general, las nanovarillas presentaron un efecto de recocido de su superficie con el tratamiento térmico, lo que sugiere una disminución en la cantidad de defectos cristalinos presentes en ellas, que se corroboró con las medidas de catodoluminiscencia. Las nanovarillas presentaron una geometría en uno de los extremos como de cortes en ángulo, posiblemente debido al rompimiento de ellas del centro donde convergen varias nanovarillas que conforman estas estructuras en forma de erizos, como la mostrada en la **Figura 45** y en la **Figura 46**. Las imágenes de la **Figura 51 b), c) y d)** muestran dicha geometría en uno de sus extremos. En la imagen de la **Figura 51 d)** se puede apreciar con mayor detalle el extremo de una de las nanovarillas, así como su patrón de difracción de área seleccionada (SAED) correspondiente al eje de zona $[1\bar{1}00]$ en el recuadro de la misma.

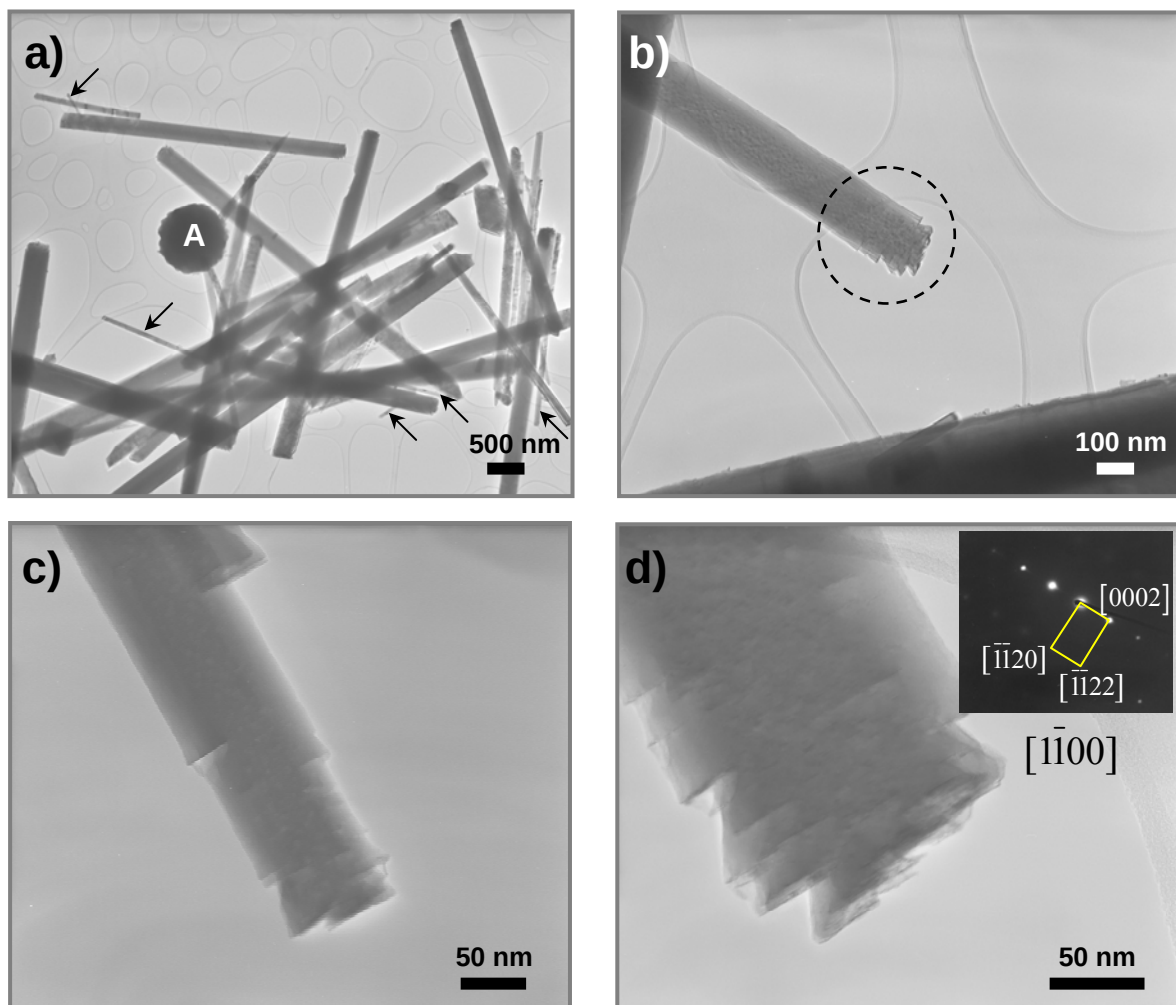


Figura 51 Imágenes de TEM de nanovarillas de la muestra ZnO:Sb_L2 con tratamiento térmico a 500 °C en O₂. a) Una imagen panorámica y b) – d) detalle de la punta de las nanovarillas y en el recuadro de d) su patrón de difracción (SAED).

En la **Figura 52** se muestran dos nanovarillas de la muestra ZnO:Sb_L2, de manera comparativa, antes y después del tratamiento térmico en atmósfera de O₂. En ambas imágenes se puede apreciar que sus extremos presentan un efecto de delaminación ó exfoliación, es decir, una separación del material en capas coaxiales ó capas cónicas alineadas a lo largo de la nanovarilla. Este fenómeno no se presentó en la muestra de ZnO puro, y sí en las muestras impurificadas con antimonio, antes

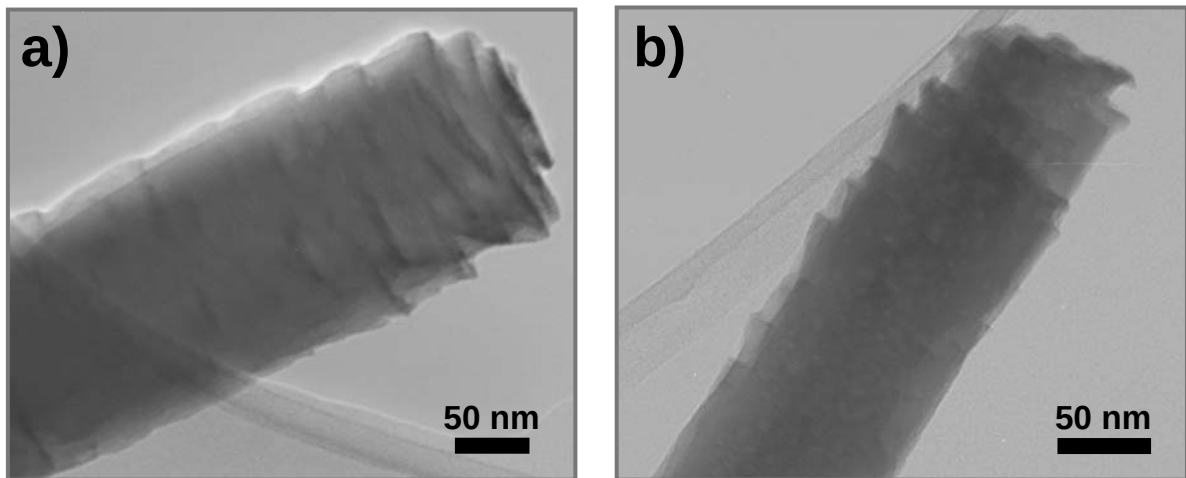


Figura 52 Comparativo de imágenes de TEM de la muestra ZnO:Sb_L2 a) antes y b) después de tratamiento térmico a 600 °C en O₂.

y después de tratamiento térmico. Es por ello que se ha atribuido a una posible segregación del exceso de Sb que al no lograrse incorporar en la red del ZnO, difunde a través de fronteras de grano. Este exceso de Sb queda patente en la presencia de las nanopartículas de Sb presentes en esta muestra [**Figura 51 a)**]. Zuo y colaboradores (2005) reportaron la segregación de Sb en fronteras de grano de ZnO, induciendo la formación de nanoestructuras bicristalinas. Recientemente, de manera similar, Alemán y colaboradores (2009) reportaron el crecimiento de nanocinturones desde los bordes de placas de ZnO monocristalino inducido por la segregación de In.

V.1.2 Catodoluminiscencia (CL).

Las imágenes de catodoluminiscencia de ZnO puro mostraron una intensidad luminiscente inhomogénea, tal como se puede apreciar en la **Figura 53 a) y b)**. Esta imagen presenta diversas zonas brillantes, aparentemente debido a una mayor

densidad de defectos puntuales que actúan como centros radiativos (Urbieta, *et al.*, 2004). En cambio, las imágenes de catodoluminiscencia de las nanoestructuras de ZnO impurificado con Sb mostraron en general una luminiscencia homogénea a lo largo de las varillas, como muestra la **Figura 53 c) – h)**. La muestra ZnO:Sb_L1 contiene varillas prismáticas uniformes y más cortas que la muestra de ZnO puro, revelando una luminiscencia muy uniforme como se aprecia en las **Figura 53 c) y d)**. La muestra ZnO:Sb_L2 compuesta por varillas más delgadas y largas que la muestra anterior, además de pequeños cúmulos frecuentemente unidos a éstas, registró también una luminiscencia homogénea como se aprecia en las **Figura 53 e) y f)**. Finalmente, la muestra ZnO:Sb_L3 compuesta primordialmente por cúmulos y algunas nanovarillas visibles sólo en ciertas regiones de la muestra también presentó una intensidad CL homogénea [**Figura 53 g) y h)**].

Se realizaron mapeos elementales mediante EDS con el fin de verificar la distribución tanto en varillas como en cúmulos y así correlacionarla con la emisión de catodoluminiscencia. En la **Figura 54** se muestran las imágenes de dichos mapeos para Zn, O y Sb, así como sus imágenes correspondientes de electrones secundarios y de CL. Se puede apreciar que la distribución de zinc y de oxígeno en las nanovarillas es completamente homogénea, mientras que la distribución de la impureza, en este caso antimonio, es inhomogénea pues se aprecia que las nanopartículas, señaladas por flechas en la imagen de la **Figura 54 e)**, contienen mayor concentración de Sb que las nanovarillas. Esto sugiere que las primeras adquieren esta forma debido al contenido de Sb en ZnO. También se puede decir que las nanovarillas ó las partículas con un contenido mayor de Sb presentan una luminiscencia menor, un comportamiento muy similar al que presentan las nanovarillas con indio como impureza.

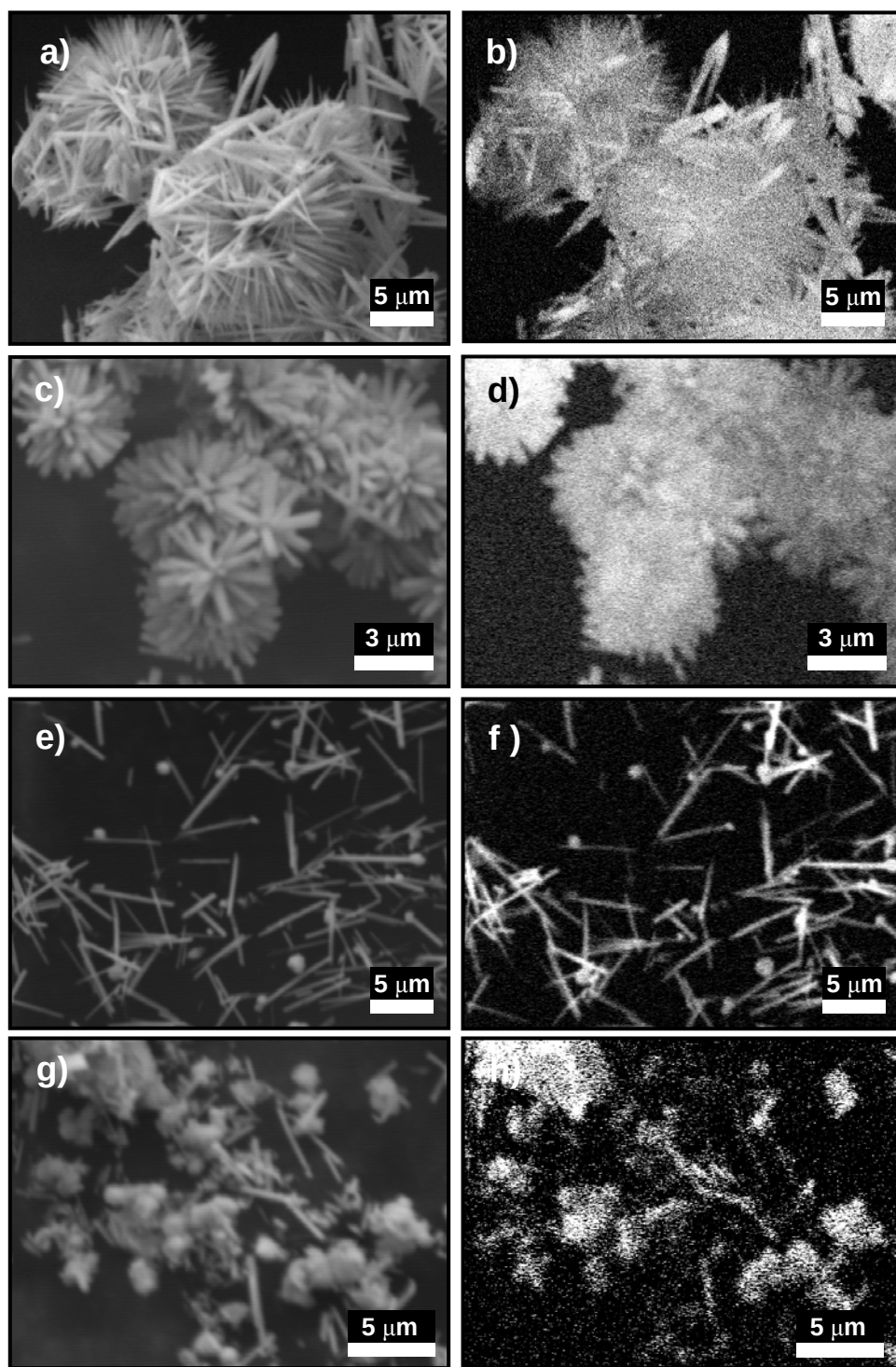


Figura 53 Imágenes de SEM y sus correspondientes imágenes de CL pancromáticas para ZnO puro (a y b), ZnO:Sb_L1 (c y d), ZnO:Sb_L2 (e y f) y ZnO:Sb_L3 (g y h).

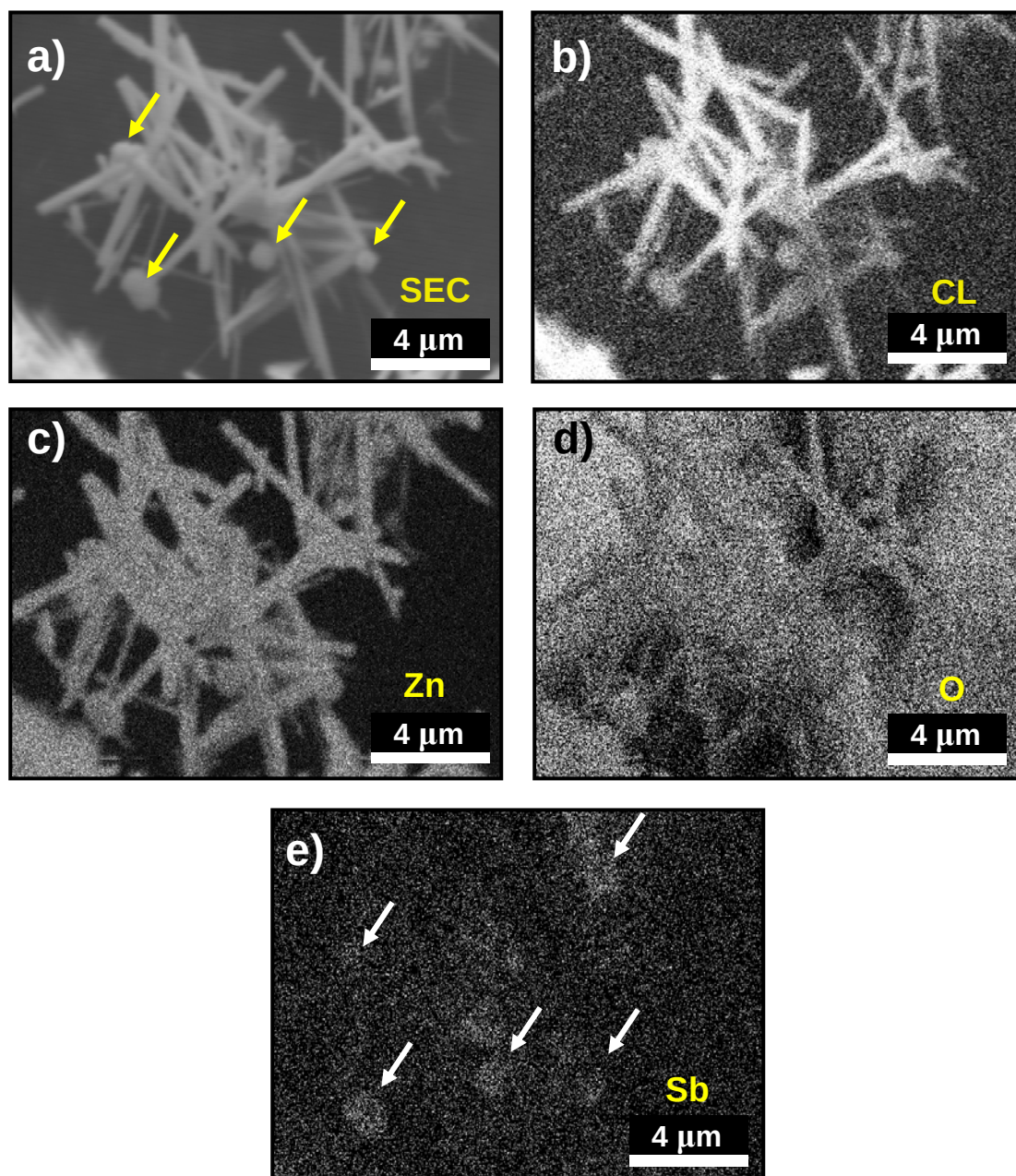


Figura 54 Imágenes de mapeo elemental mediante EDS de nanovarillas de ZnO:Sb_L2 para c) Zn (series K y L), d) O (serie K) y e) Sb (serie L), correspondientes a la imagen de a) electrones secundarios y b) CL.

En la **Figura 55 a)** se presentan los espectros de emisión de CL, adquiridos a temperatura ambiente, de nanovarillas de ZnO puro y ZnO:Sb sin tratamiento térmico. El espectro de CL de nanovarillas de ZnO puro (curva 1) muestra dos picos: uno en 3.14 eV y otro en los 2.09 eV, que corresponden a la emisión de borde de banda y la segunda, a la ya bien conocida emisión amarilla relacionada con defectos en el ZnO. Los espectros de las muestras ZnO:Sb_L1 y ZnO:Sb_L3 [curvas 2 y 4 en **Figura 55 a)**] registraron solamente la presencia de la emisión amarilla, centradas en 2.0 eV y 1.95 eV, respectivamente. En cambio, el espectro de CL de la muestra ZnO:Sb_L2 (curva 3) muestra una baja emisión muy ancha cubriendo toda la región del visible. Solamente la muestra de ZnO puro mostró ambas emisiones (defectos y borde de banda), pues en las muestras impurificadas con Sb, la emisión de borde de banda fue casi nula. En los espectros de la **Figura 55 a)** también se puede apreciar que la incorporación de Sb en las nanovarillas de ZnO produjo una disminución en la intensidad de la luminiscencia. Sin embargo, a diferencia de lo que se observó en las muestras de ZnO:In, dicha disminución de la intensidad de luminiscencia no se acentúa conforme aumenta la concentración de antimonio, sino que las muestras ZnO:Sb_L1 y ZnO:Sb_L3 presentaron una intensidad CL inferior a la observada para las muestras ZnO puro y ZnO:Sb_L2. Este efecto de disminución de la intensidad de luminiscencia ya se ha observado anteriormente en películas de ZnO:Sb y ha sido atribuido al desorden cristalino producido por los grandes átomos de Sb dentro de la estructura del ZnO (Lopatiuk-Tirpak *et al.*, 2006). Sin embargo, este efecto de extinción de luminiscencia no proporcional con el aumento del nivel de impurificación de Sb, se puede explicar en este trabajo de tesis debido a que las muestras ZnO puro y ZnO:Sb_L2 presentan una mayor densidad de nanovarillas largas, mientras que las muestras ZnO:Sb_L1 y ZnO:Sb_L3 presentan ya sea nanovarillas más cortas o grandes cúmulos irregulares. Por lo que en este trabajo de tesis se propone que los defectos presentes en las nanovarillas largas actúan como centros radiativos, mientras que los defectos que

reducen la cristalinidad de la muestra y deforman las nanovarillas, actúan como centros no-radiativos.

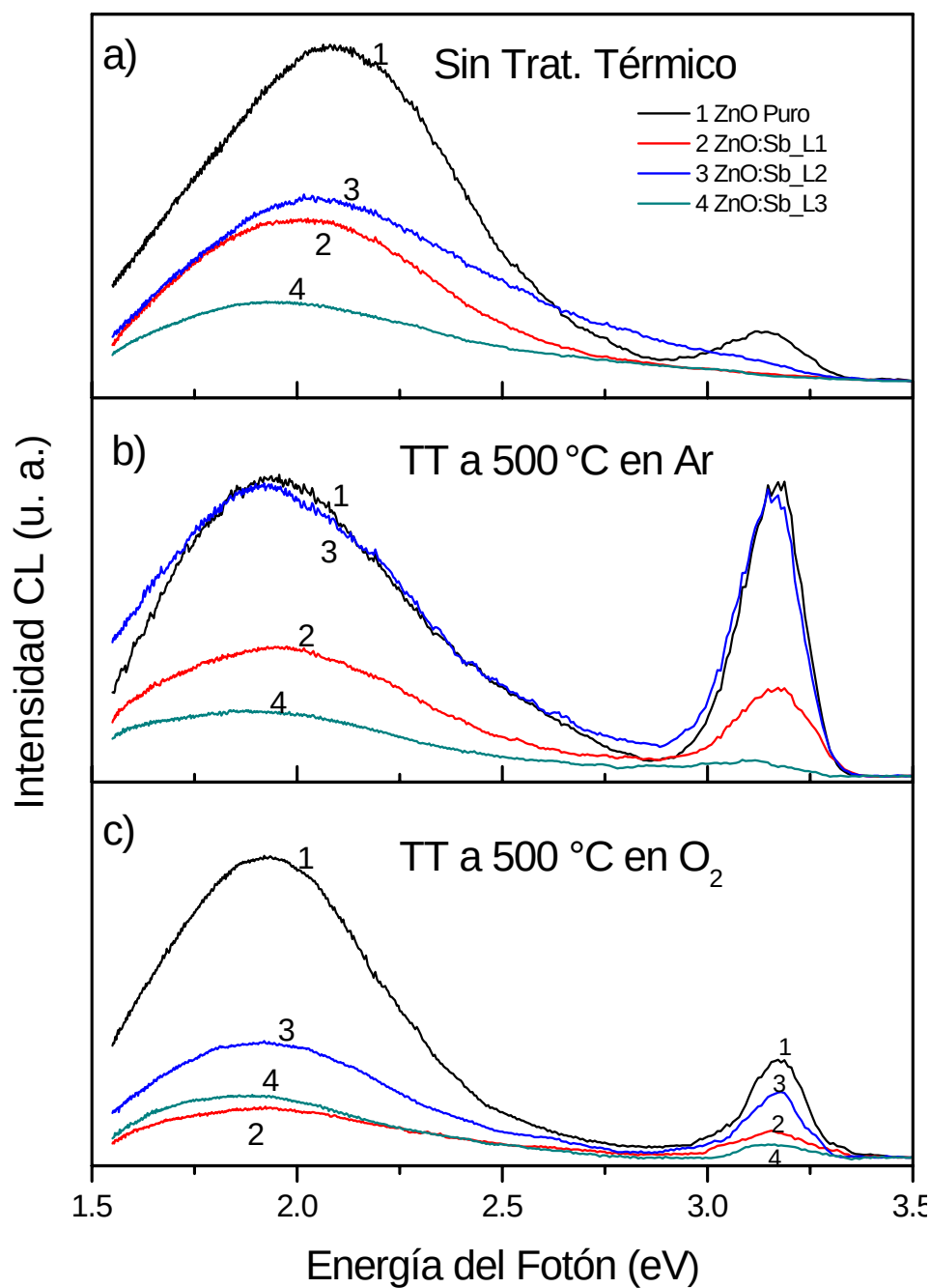


Figura 55 Espectros de CL adquiridos a Temp. ambiente (300K) de nanoestructuras de ZnO:Sb, a) Antes de Tratamiento Térmico, y con Trat. Térmico b) a 500 °C en Ar y c) a 500 °C en O₂.

La **Figura 55 b) y c)** muestra los espectros de CL adquiridos a temperatura ambiente de las muestras de ZnO y ZnO:Sb, tratadas térmicamente a 500°C durante 1 h en atmósferas de Ar y de O₂. En los espectros CL de las muestras tratadas en Ar, se registró un considerable incremento en la relación I_{UV}/I_{yell} para todas las muestras. Este incremento se debe a la disminución de la densidad de defectos puntuales responsable de la emisión amarilla del ZnO por efecto del recocido térmico. Particularmente, el espectro de CL de la muestra ZnO:Sb_L2 tratada térmicamente en Ar, registró la misma intensidad relativa I_{UV}/I_{yell} que el espectro de la muestra de ZnO puro. Lo cual sugiere, que este tratamiento térmico inhibió la disminución de la luminiscencia de esta muestra dopada, aparentemente por la reducción de centros de recombinación no-radiativos generados por el desorden cristalino producido por la incorporación de Sb. El hecho de que este efecto se presente solamente en las muestras ZnO puro y ZnO:Sb_L2, obedece a la suposición de que una mayor razón longitud / diámetro, representa una menor densidad de defectos y una mayor emisión luminiscente.

Además, los espectros de CL de las muestras tratadas térmicamente en Ar y O₂ mostraron un ligero corrimiento hacia el rojo de la emisión amarilla en todas las muestras. Este corrimiento hacia menores energías es de aproximadamente 150 meV para las muestras ZnO puro y ZnO:Sb_L2, y de 80 meV para las muestras ZnO:Sb_L1 y ZnO:Sb_L3, invariablemente de la atmósfera usada en el tratamiento térmico. Este comportamiento se aprecia con mayor detalle en los espectros de la **Figura 56**, los cuales están separados por nivel de impurificación, antes y después de los tratamientos térmicos en Ar y O₂. Este efecto se atribuye a la disminución de la intensidad de CL de una componente de la amplia banda amarilla como resultado del recocido térmico de los defectos puntuales responsables de esta emisión. Como se había mencionado anteriormente, los tratamientos térmicos en Ar y O₂ en nanovarillas de ZnO impurificadas con In, produjeron una disminución de la banda

centrada en 2.2 eV, la cual en este trabajo de tesis se ha identificado como una componente de la banda amarilla del ZnO (González Carrasco *et al.*, 2009). La formación de esta emisión de 2.2 eV ha sido atribuida a transiciones electrónicas entre niveles profundos introducidos por defectos puntuales de tipo O_i (Yamauchi *et al.*, 2004).

En la **Figura 57 a)** se presentan los espectros de CL normalizados de las muestras sin tratamiento térmico adquiridos a 100K, mostrando la banda amarilla asociada a defectos puntuales centrada en los 2.0 eV y un hombro en la región del

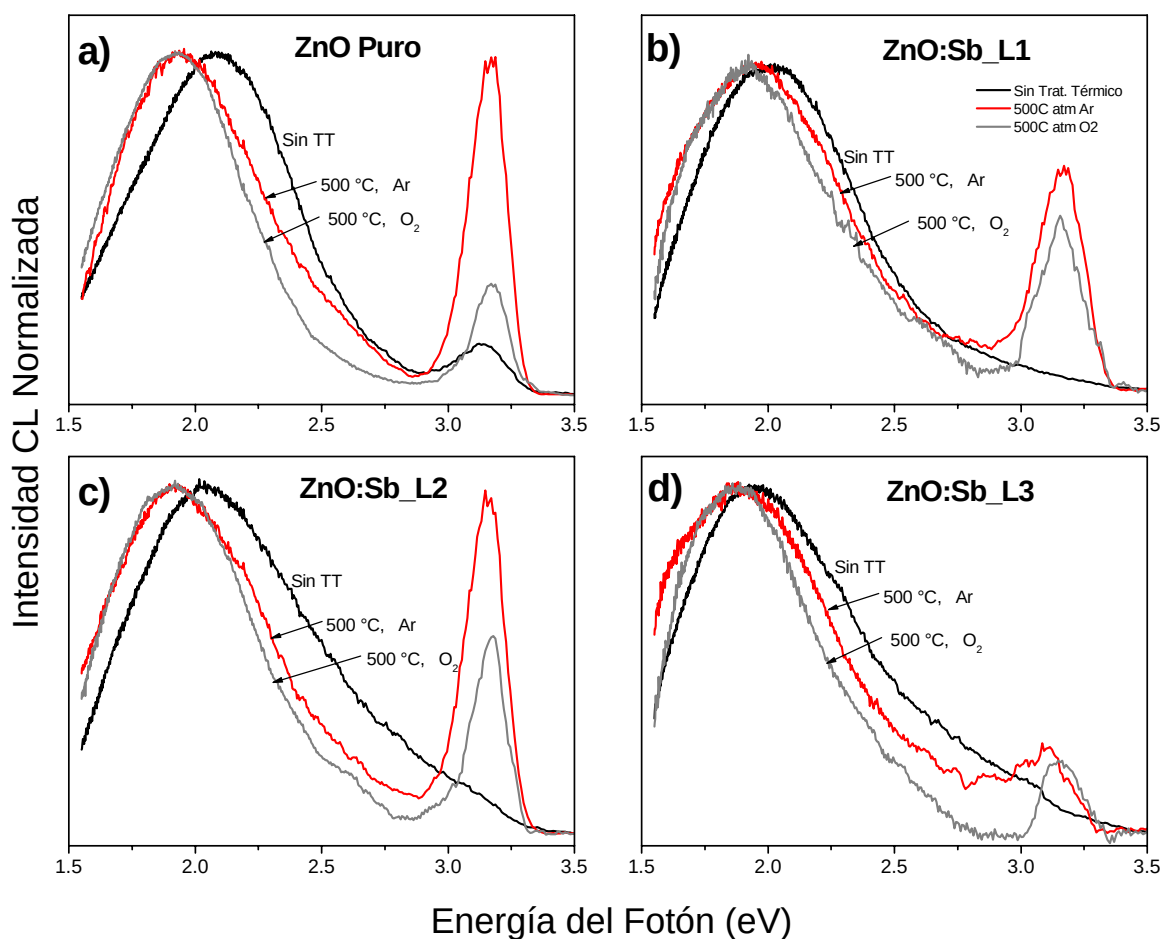


Figura 56 Espectros de CL adquiridos a Temp. ambiente separados por nivel de impurificación, antes y después de tratamiento térmico a 500 °C en Ar y O_2 para a) ZnO puro, b) ZnO:Sb_L1, c) ZnO:Sb_L2 y d) ZnO:Sb_L3.

azul, el cual sólo está presente en los espectros de las muestras impurificadas con Sb. En estos espectros se puede apreciar que la intensidad relativa de la emisión azul claramente se incrementa en proporción con el contenido de Sb en las muestras. La **Figura 57 b)** muestra el espectro de CL deconvolucionado de las emisiones relacionadas a defectos correspondiente a la muestra ZnO:Sb_L2, revelando que la emisión azul corresponde a una banda centrada en 2.74 eV, que también se manifiesta ligeramente en los espectros adquiridos a temperatura ambiente (300 K),

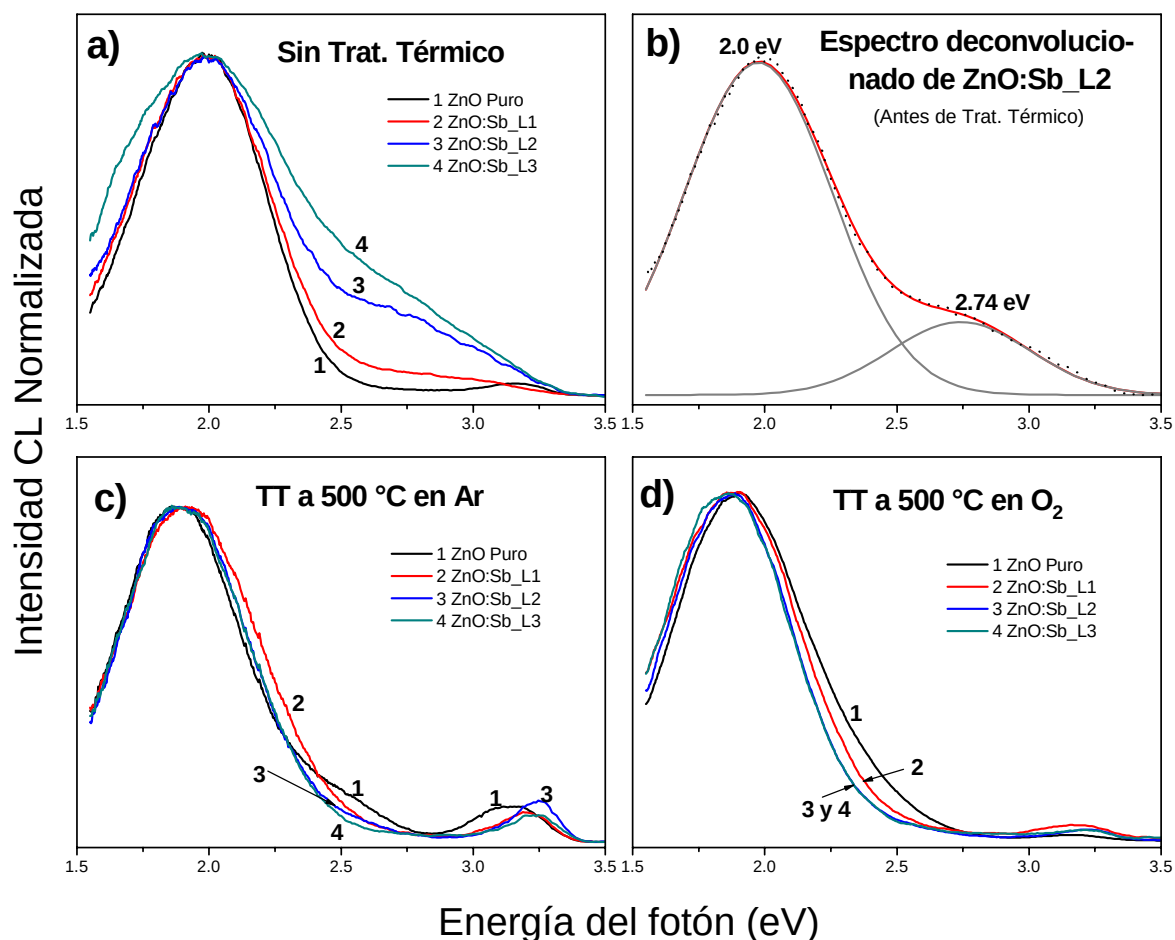


Figura 57 Espectros de CL adquiridos a baja temperatura (100 K) de 1) ZnO puro, 2) ZnO:Sb_L1, 3) ZnO:Sb_L2 y 4) ZnO:Sb_L3, a) antes de tratamiento térmico, b) Banda de defectos deconvolucionada mostrando dos componentes centradas en 2.0 y 2.74 eV. c) y d) espectros de las muestras tratadas térmicamente a 500 °C en Ar y O₂, respectivamente.

tal como lo muestra la **Figura 55 a**), pero es en los espectros a baja temperatura donde se hace más evidente. Ilican y colaboradores reportaron la existencia de una banda azul en espectros de fotoluminiscencia (PL) de nanovarillas de ZnO impurificado con Sb crecidas por el método de sol-gel, la cual se ha asociado a la formación de defectos puntuales de Zn intersticial durante la síntesis (Ilican *et al.*, 2008). Sin embargo, varios autores han reportado la presencia de esta emisión azul en ZnO puro (Cheng *et al.*, 2006; Xue *et al.*, 2002). Particularmente, Zeng y colaboradores estudiaron el origen de esta emisión en nanocapas de ZnO usando fotoluminiscencia dependiente de la temperatura, reportando que esta emisión se puede atribuir a un fuerte efecto de localización de los centros de zinc intersticiales en el ZnO (Zeng *et al.*, 2007). En este trabajo de tesis, se propone que los defectos puntuales de Zn_i son los responsables de la presencia de la emisión azul en las muestras estudiadas aquí, y se sugiere que estos defectos se pueden formar como consecuencia de la incorporación de Sb (ver diagrama de la **Figura 38**). Varios autores han reportado que la incorporación de Sb en el ZnO produce conductividad tipo-*p* debido a la generación del complejo $Sb_{Zn}-2V_{Zn}$ (Pan *et al.*, 2007; Wahl *et al.*, 2009), el cual tiene una energía de activación entre los 100 y 200 meV por encima de la banda de valencia (Xiu *et al.*, 2005; Lopatiuk-Tirpak *et al.*, 2006; Qin *et al.*, 2009). Sin embargo, para formar el complejo $Sb_{Zn}-2V_{Zn}$ se requiere del desplazamiento de 3 átomos de Zn del estequiométrico ZnO. Este desequilibrio composicional puede inducir la generación de Zn_i en nuestras muestras.

Por otra parte, los espectros de CL a 100 K muestran que la emisión amarilla de las muestras está centrada en 2.0 eV con una anchura a la altura media (FWHM) menor que a temperatura ambiente [**Figura 57 a**]. En particular, la muestra 1 registró un valor de FWHM de 770 meV a temperatura ambiente y de 570 meV a 100 K [**Figura 55 a**) y **Figura 57 a**), respectivamente]. Esta reducción en FWHM se atribuye a la disminución en la intensidad relativa de la componente de la banda

amarilla centrada en 2.2 eV cuando las muestras son enfriadas hasta los 100 K. Esta dependencia de la intensidad relativa en esta banda con la temperatura ya ha sido reportada, registrando un valor máximo en los 190 K (González Carrazco *et al.*, 2009). Debido a que ambas emisiones (la componente de la banda amarilla y la banda azul) son visibles a temperatura ambiente y a 100 K, respectivamente, y debido a que ambas bandas se asocian con la presencia de Zn_i , se propone la existencia de efectos competitivos entre las transiciones electrónicas responsables de estas emisiones en nuestras muestras (González Carrazco *et al.*, por publicarse).

También, la **Figura 57 c) y d)** muestra los espectros de CL adquiridos a 100 K después de los tratamientos térmicos a 500 °C, tanto en atmósfera de Ar como de O₂. Ambos tratamientos térmicos produjeron una disminución de la intensidad CL de la banda azul en las muestras impurificadas con Sb, así como un incremento en la relación de intensidades I_{UV}/I_{yell} , [respecto a la **Figura 57 a)**]. Esta disminución de la emisión azul sugiere la aniquilación de los defectos puntuales de Zn_i como se ha propuesto para la componente de la banda amarilla en 2.2 eV.

Finalmente, el hecho de que los espectros adquiridos a 100 K registren una intensidad relativa I_{UV}/I_{def} menor que los espectros adquiridos a 300 K, muestra que a baja temperatura, se promueven más transiciones que involucran recombinaciones con niveles dentro del gap (emisión de defectos) que transiciones banda a banda. La Ec. (6) predice una mayor eficiencia en las recombinaciones radiativas conforme disminuye la temperatura. Este comportamiento en las nanoestructuras estudiadas aquí, donde se ve más favorecida la emisión de defectos que la emisión de borde de banda con la disminución de la temperatura, es contrario a lo que sucede comúnmente en semiconductores en bulto o en películas delgadas, dado que éstos presentan una menor densidad de defectos.

Capítulo VI

Conclusiones

En este trabajo de investigación se presentan los resultados del estudio de las propiedades luminiscentes de nanovarillas de ZnO:In y ZnO:Sb sintetizadas por el método hidrotermal de baja temperatura. Las muestras analizadas en este trabajo de tesis fueron sintetizadas en los laboratorios del Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP). Para el análisis de las muestras se usaron la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la catodoluminiscencia incorporada a éste, para estudiar cambios en la morfología en las nanoestructuras, así como en las propiedades luminiscentes del ZnO inducidos por la incorporación In y Sb como impurezas. También se usó la espectroscopía túnel en el microscopio de barrido de efecto túnel (STM) para caracterizar las propiedades electrónicas de estas nanoestructuras.

La relevancia de este trabajo de Tesis radica en el estudio de las emisiones luminiscentes relacionadas con defectos puntuales en nanoestructuras de ZnO y en el esfuerzo por identificar tales emisiones y asociarlas a algún defecto puntual en particular, ya sea defectos nativos generados por el método de crecimiento ó defectos inducidos por la incorporación de impurezas en el ZnO (In y Sb). Sin embargo, determinar los niveles de energía de estas impurezas en el ZnO, no era el

propósito de este trabajo de tesis. Parte de la motivación de este trabajo, se debe a que en la literatura existen numerosos trabajos de estudios de propiedades luminiscentes en el ZnO, pero generalmente sobre películas delgadas y en la mayoría de las veces, se trata al pico ancho del ZnO relacionado a defectos (2.0 eV) como una sola emisión, y no como el resultado de diferentes componentes. De esta manera, se usaron los espectros de Catodoluminiscencia y su deconvolución para identificar las componentes de la emisión de defectos en el ZnO y las energías asociadas a transiciones electrónicas, tomando en cuenta los valores de energías de formación y de transiciones, de trabajos teóricos existentes en la literatura, para de esta forma relacionar las emisiones luminiscentes con los defectos puntuales posibles participantes. De manera similar, se usaron también las energías asociadas a la presencia de estados donadores y aceptores en los espectros de conductancia diferencial (espectroscopía túnel).

Las imágenes obtenidas mediante electrones secundarios en el SEM mostraron la existencia de nanoestructuras crecidas en forma de flor, formadas a su vez por varillas, crecidas mediante el método hidrotermal de baja temperatura. Estas varillas varían de unas cuantas decenas de nm hasta los 500 nm de diámetro y alcanzaron hasta 6 μm de longitud. Las imágenes de SEM también revelaron la presencia de cúmulos de partículas, los cuales presentaron una alta concentración de In metálico, tal como lo mostraron las imágenes de mapeo elemental realizadas mediante EDS. Para estudiar el efecto de la impureza en el ZnO se crecieron muestras con tres niveles de impurificación: 0.5, 1.0 y 2.0% molar nominal de indio. Mediante OES se hizo un análisis químico cuantitativo, encontrándose un contenido de In de 8.32% atómico para la muestra de mayor nivel de impurificación (ZnO:In_L3), que a su vez presentó una densidad mayor de cúmulos de nanopartículas. Debido a esto, se propone en este trabajo de tesis que estos cúmulos de nanopartículas poseen un alto contenido de indio, mientras que el contenido de indio en las nanovarillas es más

cercano al valor nominal de impurificación como los valores obtenidos por EDS, donde se analiza un área de la muestra en la que predomina la presencia de nanovarillas. La incorporación de indio en el ZnO no modificó la morfología de las nanovarillas, sin embargo, en este trabajo de tesis se sugiere que el exceso de indio que no se incorporó en las nanovarillas de ZnO durante el crecimiento, se segregó como indio metálico en cúmulos de nanopartículas o como una fase de hidróxido de indio, tal como lo revelan los análisis por difracción de rayos-X.

Al analizarse las muestras de ZnO:In mediante XRD, los difractogramas revelaron la formación de una fase de hidróxido de indio $[\text{In}(\text{OH})_3]$ no deseada, como subproducto del método de síntesis hidrotermal utilizado, además de las nanovarillas de ZnO:In. Esto sugiere que el indio no se incorpora por completo como impureza en la estructura del ZnO, sino que permanece inicialmente como una fase segregada, al menos parcialmente, como resultado de este método de crecimiento de nanoestructuras de ZnO. Debido a que el $\text{In}(\text{OH})_3$ no es soluble en agua, no fue posible disociarlo en los procesos de lavado con agua desionizada, posteriores a la síntesis. Para lograr una mejor incorporación del indio en la estructura del ZnO fue necesario disociar esta fase de $\text{In}(\text{OH})_3$ mediante un tratamiento térmico a 300 °C en atmósfera de Ar, posterior a la síntesis. Puesto que el punto de fusión del $\text{In}(\text{OH})_3$ es de 150 °C, el tratamiento térmico a 300 °C fue suficiente para descomponer esta fase y lograr una posible incorporación de In en la estructura del ZnO como impureza, tal como se aprecia en los difractogramas de las muestras de ZnO:In posteriores al tratamiento térmico, los cuales no presentan picos de difracción relacionados a dicha fase de $\text{In}(\text{OH})_3$. Sin embargo, la incorporación de In en las nanovarillas de ZnO crecidas mediante el método hidrotermal no es completamente efectiva, ni siquiera aún después del tratamiento térmico, pues los estudios de EDS mostraron una distribución inhomogénea de In en las nanovarillas e incluso la formación de nanopartículas de In metálico, como resultado de un

posible exceso de In que no pudo ser introducido como impureza en la red anfitriona de la estructura del ZnO.

Además de la caracterización morfológica por SEM, se analizaron las muestras de ZnO y ZnO:In_L3 por TEM, encontrando una gran concentración de defectos en la superficie de las nanovarillas, corroborando la morfología superficial mediante las imágenes de STM. De las imágenes de TEM se pudieron apreciar los planos (0001) y un espaciamiento interplanar de 0.26 nm correspondientes a la secuencia de apilamiento ABAB de la wurtzita, constatando así la dirección [0001] como la dirección de crecimiento de las nanovarillas estudiadas en este trabajo de tesis. Además, mediante un tratamiento térmico a 600 °C en O₂ se logró una recrystalización de las nanovarillas de ZnO:In, reduciendo la densidad de defectos en su superficie por efecto del tratamiento térmico, cambiando su morfología de un aspecto corrugado irregular a nanovarillas con forma de tornillo.

Con respecto a las propiedades luminiscentes, los estudios de catodoluminiscencia (CL) de las muestras de ZnO:In estudiadas en este trabajo de investigación, arrojaron los siguientes resultados. Se encontró que las nanovarillas de ZnO:In presentan una disminución gradual de su luminiscencia con el aumento en la concentración de In. Dicha disminución se atribuye en este trabajo de tesis a la generación de defectos no-radiativos por la incorporación de In. Además, se determinó que estas muestras presentan una intensa y ancha emisión de 2.12 eV asociada a defectos cristalinos, que compite con la emisión de borde de banda del ZnO. Este pico ancho de emisión de defectos se propone en este trabajo de investigación, como resultado de la participación de al menos dos componentes, una centrada en 1.77 eV y otra como un hombro centrado en 2.24 eV. Esta componente centrada en 2.24 eV fue posible identificarla al deconvolucionar los espectros adquiridos a 100 K. Al efectuar tratamientos térmicos a 600 °C por 1 h, tanto en

atmósfera de Ar como de O₂, a las muestras de ZnO:In, se registró un decremento en la intensidad relativa de la emisión de 2.12 eV con un corrimiento hacia el rojo de aproximadamente 200 meV, independientemente de la atmósfera utilizada en los tratamientos. Este corrimiento se atribuye en este trabajo de tesis a una reducción de los defectos puntuales en la muestra y se explica en términos de la variación de las intensidades relativas de las dos componentes de la emisión de defectos mencionadas anteriormente, centradas en 2.24 eV y 1.77 eV (González Carrasco *et al.*, 2009). También se encontró que independientemente de las atmósferas usadas en los tratamientos térmicos del ZnO:In, ocurre un notable decremento en la intensidad relativa de la banda centrada en 2.24 eV. La disminución de la intensidad de esta banda se atribuye en este trabajo de tesis, a la eliminación de zinc intersticial (Zn_i) durante el recocido de las nanovarillas. Esto es, debido a que este tipo de defecto posee una alta difusión en el ZnO y a que puede ser eliminado incluso a temperaturas tan bajas como 90 – 130 K (Erhart y Albe, 2006).

Mediante el uso de la Espectroscopía Túnel (STS) se estudiaron las propiedades electrónicas de las nanovarillas de ZnO puro y de ZnO:In. La espectroscopía túnel a través de los espectros de conductancia diferencial y conductancia diferencial normalizada, permitieron establecer el tipo de conductividad de las muestras estudiadas en base a la ubicación del nivel de Fermi ($E_F = 0$ eV) con respecto a las bandas de valencia (E_V) y de conducción (E_C). Como se mencionó anteriormente, un aspecto importante de la conductancia diferencial normalizada es el hecho de que esta curva es una buena aproximación de la densidad local de estados (Stroscio *et al.*, 1986; y Feenstra *et al.*, 1987), por lo que fue posible identificar la presencia de *estados aceptores* y *donadores* en la superficie de las nanovarillas y su ubicación energética dentro del intervalo de energía prohibida (E_{gap}). Las imágenes de STM de ZnO puro mostraron nanovarillas de forma prismática compuesta por granos alineados, mientras que las muestras de

ZnO:In presentaron nanovarillas con un aspecto irregular de granos en la superficie, por lo que en este trabajo de tesis se propone que la incorporación de indio modifica la calidad cristalina de las varillas en la superficie. Los espectros de conductancia diferencial de ZnO puro mostraron una conductividad *tipo-n* y la presencia de *estados donadores* profundos debido a defectos puntuales nativos. Por otra parte, la muestra de ZnO:In_L3 que también presentó conductividad *tipo-n*, exhibió una alta densidad de estados aceptores, por lo que en este trabajo de tesis se propone que la impurificación con indio en altas concentraciones produce estados *aceptores*, y más aún, la existencia de un efecto de autocompensación de la conductividad *tipo-n* por la creación de estados *aceptores* (González Carrazco *et al.*, 2008). Estos estados aceptores se atribuyen a la formación de defectos puntuales de tipo V_{Zn} ya que poseen la energía de formación más pequeña que cualquier otro defecto en el ZnO (Kohan *et al.*, 2000). De los espectros de conductancia diferencial se estimaron valores de $E_{gap} = 3.5$ eV y $E_{gap} = 3.2$ eV para ZnO puro y ZnO:In, respectivamente.

En el caso de las nanovarillas de ZnO:Sb sintetizadas por el método hidrotermal estudiadas en este trabajo de investigación, se obtuvieron nanovarillas prismáticas con sección hexagonal y diámetro uniforme entre unas cuantas decenas de nm y los 500 nm. También se encontró que la incorporación de Sb altera significativamente la morfología de las nanovarillas de ZnO, reduciendo su longitud conforme aumenta la concentración de la impureza hasta hacer casi nula la presencia de nanovarillas y formar cúmulos irregulares. Los estudios de TEM revelaron un proceso de exfoliación en las nanovarillas, es decir, una especie de delaminación o separación en capas en sus caras laterales. Este efecto de exfoliación en nanovarillas de ZnO:Sb se atribuye en este trabajo de tesis a la segregación superficial del antimonio y no a efectos del tratamiento térmico a 500 °C, ya que este efecto se presentó en muestras de ZnO:Sb, antes y después de tratamiento térmico, y no en muestras de ZnO puro (González Carrazco *et al.*, por publicarse).

Mediante XRD, se encontró que la incorporación de antimonio reduce la cristalinidad en el ZnO conforme aumenta el nivel de impurificación en las muestras. Más aún, en las muestras con alto nivel de impurificación de Sb (ZnO:Sb_L3), además, de los picos de difracción correspondientes a la estructura tipo wurtzita del ZnO, se encontraron algunos picos de baja intensidad relacionados con la formación de Sb_2O_3 . En este trabajo de tesis, se propone que el exceso de antimonio que no se incorpora como impureza en el ZnO, permanece como fases segregadas de Sb_2O_3 , tal como lo revelan los espectros de XRD. Para descomponer estas fases de Sb_2O_3 se realizó un tratamiento térmico a 500 °C por 2 h en atmósfera de Ar, promoviendo así la difusión de antimonio y su posible incorporación en la red del ZnO. Debido a esto, en este trabajo de tesis se propone que no todo el antimonio se incorpora como impureza en el ZnO durante la síntesis hidrotermal, sino que el exceso forma cúmulos ricos en Sb, tal como lo mostraron los mapeos elementales por EDS. Y más aún, estos estudios también mostraron que la distribución de Sb no es homogénea, a diferencia del oxígeno y zinc en las nanovarillas.

En cuanto a las propiedades luminiscentes de las nanovarillas de ZnO:Sb, análogamente a lo observado para el ZnO:In, la impurificación de ZnO con Sb produce una extinción de su luminiscencia, generada por la formación de defectos no-radiativos durante la incorporación del Sb. Esta extinción de la luminiscencia tiende a incrementar con el aumento del nivel de impurificación de Sb. Por lo que en este trabajo de tesis, se propone que el aumento de la concentración de Sb en el ZnO ocasiona una reducción en la calidad cristalina de las nanovarillas, y por ende, la formación de centros profundos que actúan como trampas electrónicas. Esto trae como consecuencia un aumento en las recombinaciones no-radiativas, lo que implica una disminución en la eficiencia cuántica de la emisión luminiscente de las nanovarillas de ZnO:Sb. De esta manera, al aumentar la concentración de Sb en el

ZnO su luminiscencia se redujo. Sin embargo, la luminiscencia de las muestras ZnO puro y ZnO:Sb_L2 siempre fue mayor que la de las muestras ZnO:Sb_L1 y ZnO:Sb_L3. Este efecto se explica en este trabajo de tesis, en el sentido de que las primeras presentan una mayor densidad de nanovarillas largas, mientras que las segundas presentan ya sea nanovarillas más cortas o predominantemente grandes cúmulos irregulares. Por lo que en este trabajo de tesis se propone que los defectos presentes en las nanovarillas largas actúan como centros radiativos, mientras que los defectos que reducen la cristalinidad de la muestra y deforman las nanovarillas, actúan como centros no-radiativos.

En los espectros CL de las nanovarillas de ZnO:Sb, adquiridos a temperatura ambiente, se identificó solamente la emisión amarilla asociada a defectos nativos del ZnO y una emisión azul centrada en 2.74 eV. El pico de la emisión de borde de banda no fue posible ubicarlo en los espectros de estas muestras. Sólo en el espectro correspondiente a la muestra de ZnO puro se identificaron ambas emisiones, la emisión de defectos centrada en 2.09 eV y la emisión de borde de banda centrada en 3.14 eV. Al efectuar tratamientos térmicos a 500 °C por 1 h en atmósferas de Ar y de O₂, fue posible identificar el pico relacionado a la emisión de borde de banda en todas las muestras con los diferentes niveles de impurificación con Sb. Las muestras de ZnO puro y ZnO:Sb_L2, recocidas en Ar, registraron valores en la intensidad relativa I_{UV}/I_{yell} de aproximadamente 1.0, mientras que antes del tratamiento térmico la intensidad relativa I_{UV}/I_{yell} para la muestra de ZnO puro fue de aproximadamente 0.15, lo que representó un incremento de 6.6 veces. En este trabajo de tesis, se propone que el tratamiento térmico en Ar redujo en gran medida algunos de los defectos puntuales nativos relacionados con la emisión amarilla, así como de los defectos puntuales generados por la incorporación de Sb en el ZnO, responsables de la emisión azul.

Los espectros de CL a baja temperatura (100K) de las muestras de ZnO:Sb revelaron más claramente la formación de una banda centrada en 2.74 eV, difícilmente apreciable en los espectros a temperatura ambiente. Se encontró que la intensidad de esta banda azul (2.74 eV) depende del contenido de Sb. Por esta razón, se propone en este trabajo de tesis la formación de defectos puntuales por la incorporación de Sb en el ZnO. Varios autores han reportado que la incorporación de Sb en el ZnO produce conductividad *tipo-p* debido a la generación del complejo $\text{Sb}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$ (Pan *et al.*, 2007; Wahl *et al.*, 2009). Sin embargo, para formar el complejo $\text{Sb}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$ se requiere del desplazamiento de 3 átomos de Zn del estequiométrico ZnO. Este desequilibrio composicional puede inducir la generación de Zn_i en las muestras de ZnO:Sb. Debido a esto, en este trabajo de tesis se propone que la presencia de la emisión azul en las muestras de ZnO:Sb se podría deber a los defectos puntuales de Zn_i que se forman como consecuencia de la incorporación de Sb. Finalmente, los tratamientos térmicos realizados en estas nanovarillas a 500 °C en atmósferas de Ar y O₂ revelaron la extinción de la banda de 2.74 eV. Debido a esto, en este trabajo de tesis se propone que la disminución de esta banda azul se debe a la eliminación en gran medida de defectos puntuales tipo Zn_i por efecto del tratamiento térmico (González Carrazco *et al.*, por publicarse), ya que como se ha mencionado, este tipo de defecto puede ser eliminado térmicamente.

Referencias.

- Alemán, B., P. Fernández y J. Piqueras. 2009.** Indium-zinc-oxide nanobelts with superlattice structure. *Appl. Phys. Lett.* 95(013111):1-3.
- Baratoff, A., G. Binnig, H. Fuchs, F. Salvan y E. Stoll. 1986.** Tunneling microscopy and spectroscopy of semiconductor surfaces and interfaces *Surf. Sci.* 168: 734-743.
- Becker, R. S., J. A. Golovchenko, D. R. Hamann, y B. S. Swartzentruber. 1985.** Real-Space Observation of Surface States on Si(111) 7×7 with the Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.* 55: 2032-2034.
- Binnig, G. y H. Rohrer. 1982.** Scanning tunneling microscopy. *Helv. Phys. Acta* 55: 726-735.
- Binnig, G., H. Rohrer, Ch Gerber, y E. Weibel. 1982.** Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.* 40: 178-180.
- Binnig, G., K. H. Frank, H. Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan, y A. R. Williams. 1985.** Tunneling Spectroscopy and Inverse Photoemission: Image and Field States. *Phys. Rev. Lett.* 55: 991-994.
- Binnig, G., N. Garcia y H. Rohrer. 1985 b.** Conductivity sensitivity of inelastic scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B.* 32: 1336-1338.
- Birman, J. L. 1959.** Polarization of Fluorescence in CdS and ZnS Single Crystals. *Phys. Rev. Lett.* 2: 157-159.
- Braekken, H. y O. Jore. 1935.** Röntgenuntersuchungen über thermische Ausdehnung von Zinkoxyd und Berylliumoxyd. *Det Norske Videnskabers Skrifter (The Norwegian Science Scripts)* NR8: 1.
- Bunn, C. W. 1935.** The lattice-dimensions of zinc oxide. *Proc. Phys. Soc. London.* 47: 835-842.
- Calleja, J. M. y M. Cardona. 1977.** Resonant Raman Scattering in ZnO. *Phys. Rev. B.* 16: 3753-3761.

Catti, M., Y. Noel y R. Dovesi. 2003. Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations. *J. Phys. Chem. Solids* 64: 2183-2190.

Cheng, W., P. Wu, X. Zou y T. Xiao. 2006. Study on synthesis and blue emission mechanism of ZnO tetrapodlike nanostructures *J. Appl. Phys.* 100(054311):1-4.

Cross, R. B., M. M. De Souza y E. M. Sankara-Narayanan. 2005. A low temperature combination method for the production of ZnO nanowires. *Nanotech.* 16: 2188-2192.

Croxall, D. F., R. C. C. Ward, C. A. Wallace, y R. C. Kell. 1974. Hydrothermal growth and investigation of Li-doped zinc oxide crystals of high purity and perfection. *J. Cryst. Growth* 22: 117-124.

Damen, T. C., S. P. S. Porto, y B. Tell. 1966. Raman Effect in Zinc Oxide. *Phys. Rev.* 142: 570-574.

Dean, J. R. 2005. *Practical Inductively Coupled plasma Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd. 1^{ra} Edición. Inglaterra. 184 p.

Desgreniers, S. 1998. Structural and compressive parameters High-density phases of ZnO. *Phys. Rev. B* 58: 14102-14105.

Díaz-Guerra, C. y J. Piqueras. 1999. Electrical characterization of ZnO ceramics by scanning tunneling spectroscopy and beam-induced current in the scanning tunneling microscope. *J. Appl. Phys.* 86: 1874-1877.

Dietl, T., H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, y D. Ferrand. 2000. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science* 287(5455): 1019-1022.

Erhart, P. y K. Albe. 2006. Diffusion of zinc vacancies and interstitials in zinc oxide. *Appl. Phys. Lett.* 88(201918):1-3.

Erhart, P. y K. Albe. 2006 b. First-principles study of migration mechanisms and diffusion of oxygen in zinc oxide. *Phys. Rev B* 73(115207):1-9.

Erhart, P., K. Albe y A. Klein. 2006. First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects. *Phys. Rev B* 73(205203):1-9.

Escobedo Morales, A., M. Herrera Zaldívar, y U. Pal. 2006. Indium doping in nanostructured ZnO through low-temperature hydrothermal process. *Optical Materials*. 29: 100-104.

Fan, H. J., B. Fuhrmann, R. Scholz, C. Himcinschi, A. Berger, H. Leipner, A. Dadgar, A. Krost, S. Christiansen, U. Gösele, y M. Zacharias. 2006. Vapour-transport-deposition growth of ZnO nanostructures: switch between *c*-axial wires and *a*-axial belts by indium doping. *Nanotech.* 17 (2006) S231-S239.

Feenstra, R. M., J. A. Stroscio y A. P. Fein. 1987. Tunneling spectroscopy of the Si(111)2 × 1 surface. *Surf. Sci.* 181: 295-306.

Feenstra, R.M. 1990. *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods* (Eds. Behm, R. J., Garcia, N. y Rohrer, H.), NATO ASI Series E: Appl. Sci. 184: 211 p.

Flegler, S. L., J. W. Heckman y K. L. Klomparens. 1995. *Scanning and Transmission Electron Microscopy. An Introduction.* Oxford University Press, Inc. 1^{ra} Edición. New York. 225 p.

Fugang Chen, Zhizhen Ye, Weizhong Xu, Binghui Zhao, Liping Zhu y Jianguo Lv. 2005. Fabrication of p-type ZnO thin films via MOCVD method by using phosphorus as dopant source. *J. Crystal Growth* 281: 458-462.

Galli, G. y J. E. Coker. 1970. Epitaxial ZnO on Sapphire. *Appl. Phys. Lett.* 16(11): 439-441.

Gerward, L. y J. S. Olsen. 1998. The High-Pressure Phase of Zincite. *J. Synchrotron Radiat.* 2: 233-235.

Gomi, M., N. Oorika, K. Ozaki, y M. Koyano. 2003. Photoluminescence and Structural Properties of Precipitated ZnO Fine Particles. *Jpn. J. Appl. Phys.* 42: 481-485.

González Carrazco, A., M. Herrera Zaldívar y U. Pal. 2008. Studies of point defect formation and self-compensation in Indium doped ZnO nanorods by STM and STS. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8(12) 6598–6602.

González Carrazco, A., M. Herrera Zaldívar, J. Valenzuela Benavides y U. Pal. 2009. CL study of yellow emission in ZnO nanostructures annealed in Ar and O₂ atmospheres. *Superlattices and Microstructures* 45: 421- 428.

González Carrazco, A., M. Herrera Zaldívar, J. Valenzuela Benavides, A. Escobedo-Morales y U. Pal. CL evaluation of defect structures in hydrothermally grown ZnO:Sb nanorods. *J. Nanosci. Nanotechnol.* Por publicarse.

Gu, X., M. A. Reshchikov, A. Teke, D. Johnstone, H. Morkoc, B. Nemeth, y J. Nause. **2004**. GaN Epitaxy on thermally treated c-plane bulk ZnO substrates with O and Zn faces. *Appl. Phys. Lett.* 84(13): 2268-2270.

Güntherodt, H.-J. y Wiesendanger, R. (Eds). **1992**. *Scanning Tunneling Microscopy I*. Springer Series in Surface Science V20. Springer-Verlag. Berlín. 246 p.

Guo, B., Z. R. Qiu, y K. S. Wong. **2003**. Intensity dependence and transient dynamics of donor-acceptor pair recombination in ZnO thin films grown on (001) silicon. *Appl Phys Lett* 82: 2290-2292.

Hamers, R. J. **1989**. Atomic-Resolution Surface Spectroscopy with the Scanning Tunneling Microscope. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 40: 531 – 559.

Herrera Zaldívar, M., J. Valenzuela Benavides y U. Pal. **2005**. STM and STS characterization of ZnO nanorods. *Optical Mater* 27: 1276-1280.

Hofmann, D. M., D. Pfisterer, J. Sann, B.K. Meyer, R. Tena-Zaera, V. Munoz-Sanjose, T. Frank, y G. Pensl. **2007**. Properties of the oxygen vacancy in ZnO. *Appl Phys. A* 88(1): 147-151.

Holt, D. B. **1981**. *Microscopy of Semiconducting Materials*. IOP, Bristol. 165 p.

Huang, M. H., S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo y P. Yang. **2001**. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science* 292(5523): 1897-1899.

Ilican, S., Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu y J. Cui. **2009**. Preparation of Sb-doped ZnO nanostructures and studies on some of their properties. *Physica E* 41: 96-100.

Jaffe, J. E. y A. C. Hess. **1993**. Hartree-Fock study of phase change in ZnO at high pressure. *Phys Rev B* 48: 7903-7909.

Janotti, A. and C. G. Van de Walle. **2006**. New insights into the role of native point defects in ZnO. *J. Cryst. Growth.* 287: 58-65.

Jie, J., G. Wang, X. Han, Q. Yu, Y. Liao, G. Li, y J. G. Hou. 2004. Indium-doped zinc oxide nanobelts. *Chem. Phys. Lett.* 387: 466-470.

Kahn, M. L., T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera y B. Chaudret. 2006. Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Nanorods Synthesized Using an Organometallic Method. *Chem. Phys. Chem.* 7: 2392-2397.

Kanaya, K. and S. Okayama. 1972. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 5: 43-58.

Karzel, H., W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz y M. P. Pasternak. 1996. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Phys. Rev. B* 53: 11425-11438.

Kern, W. y R. C. Heim. 1970. Chemical vapour deposition of silicate glasses for use with silicon devices. *J. Electrochem. Soc.* 117(4): 562-568.

Kisi, E. y M. M. Elcombe. 1989. *u* parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* C45: 1867-1870.

Kohan, A. F., G. Ceder, D. Morgan y C. G. Van de Walle. 2000. First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B* 61: 15019-15027.

Kucheyev, S. O., J. S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, C. Evans, A. J. Nelson, y A. V. Hamza. 2003. Ion-beam-produced structural defects in ZnO. *Phys. Rev. B* 67(094115):1-11.

Lee, R. E. 1993. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. PTR Prentice-Hall, Inc. 1ra Edición. Englewood Cliff, NJ. 458 p.

Leiter, F. H., H. R. Alves, A. Hofstaetter, D. M. Hofmann y B. K. Meyer. 2001. The Oxygen Vacancy as the Origin of a Green Emission in Undoped ZnO. *Phys Status Solidi (b)* 226: R4-R5.

Leiter, F. H., H. R. Alves, D. Pfisterer, N. G. Romanov, D. M. Hofmann y B. K. Meyer. 2003. Oxygen vacancies in ZnO. *Physica B* 340: 201-204.

Look, D. C., J. W. Hemsky y J. R. Sizelove. 1999. Residual Native Shallow Donor in ZnO. *Phys Rev Lett* 82: 2552-2555.

Look, D. C. 2001. Recent advances in ZnO materials and devices. *Mater. Sci. Eng. B* 80: 383-387.

Lopatiuk-Tirpak, O., W. V. Schoenfeld, L. Chernyak, F. X. Xiu, J. L. Liu, A. Osinsky y P. Chow. 2006. Carrier concentration dependence of acceptor activation energy in *p*-type ZnO. *Appl. Phys. Lett.* 88(202110):1-3.

Lu, J. G., L.P. Zhu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, B.H. Zhao, J.Y. Huang, L. Wang y J. Yuan. 2005. *p*-type ZnO films by codoping of nitrogen and aluminum and ZnO-based *p-n* homojunctions. *J. Crystal Growth* 283: (2005) 413-417.

Nakamura, S., S. Pearton y G. Fasol. 2000. *The blue laser diode*. Springer. 2^{da} Edición. Berlín. 368 p.

Noel, Y., C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, Ph. D' Arco y R. Dovesi. 2001. Polarization properties of ZnO and BeO: An *ab initio* study through the Berry phase and Wannier functions approaches. *Phys. Rev. B* 65: 014111-014119.

Ntep, J.-M., S. S. Hassani, A. Lusson, A. Tromson-Carli, D. Ballutaud, G. Didier y R. Triboulet. 1999. ZnO growth by chemical vapour transport. *J. Cryst. Growth* 207: 30-34.

Oh, M.S., S.H. Kim y T.Y. Seong. 2005. Growth of nominally undoped *p*-type ZnO on Si by pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* 87: 0122103-0122105.

Ohshima, E., H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito y T. Fukuda. 2004. Growth of the 2-in-size bulk ZnO single crystals by the hydrothermal method *J. Cryst. Growth* 260: 166-170.

Ozgur, U., Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho y H. Morkoc. 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* 98(041301):1-103.

Pan, Z. W., Z. R. Dai y Z. L. Wang. 2001. Nanobelts of Semiconducting Oxides. *Science* 291(5510): 1947-1949.

Pan, X., Z. Ye, J. Li, X. Gu, Y. Zeng, H. He, L. Zhu y Y. Che. 2007. Fabrication of Sb-doped *p*-type ZnO thin films by pulsed laser deposition. *Appl. Surface Sci.* 253: 5067-5069.

Polyakov, A. Y., N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, E. A. Kozhukhova, V. I. Vdovin, K. Ip, M. E. Overberg, Y. W. Heo, D. P. Norton, S. J. Pearton y J. M. Zavada. **2003**. Proton implantation effects on electrical and recombination properties of undoped ZnO. *J. Appl. Phys.* 94(5): 2895-2900.

Qin, J. M., B. Yao, Y. Yan, J. Y. Zhang, X. P. Jia, Z. Z. Zhang, B. H. Li, C. X. Shan y D. Z. Shen. **2009**. Formation of stable and reproducible low resistivity and high carrier concentration *p*-type ZnO doped at high pressure with Sb. *Appl. Phys Lett.* 95(022101):1-3.

Radoi, R., P. Fernández, J. Piqueras, M.S. Wiggins, y J. Solis. **2003**. Luminescence properties of mechanically milled and laser irradiated ZnO. *Nanotech.* 14: 794-798.

Ratheesh Kumar, P. M., C. Sudha Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwabe, F. Singh y D. K. Avasthi. **2005**. On the properties of indium doped ZnO thin films. *Semicond. Sci. Technolol.* 20: 120-126.

Reeber, R.R. **1970**. Lattice parameters of ZnO from 4.2° to 296°K. *J. Appl. Phys.* 41: 5063-5066.

Sekiguchi, T., N. Ohashi y Y. Terada. **1997**. Effect of Hydrogenation on ZnO Luminescence. *Jpn. J. Applied Phys.* 36: L289-L291.

Shalish, I., H. Temkin, y V. Narayanamurti. **2004**. Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires. *Phys Rev B* 69: 245401-245404.

Shiloh, M. y J. Gutman. **1971**. Growth of ZnO single crystals by chemical vapour transport. *J. Cryst. Growth* 11(2): 105-109.

Stroscio J. A., Feenstra, R. M., y A. P. Fein. **1986**. Electronic structure of the Si(111)2 × 1 surface by Scanning-Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 57: 2579-2582.

Stroscio, J. A. y W. J. Kaiser. **1994**. *Scanning Tunneling Microscopy (Methods of experimental physics: v. 27)*. Academic Press. Inc. San Diego, CA. 459 p.

Studenikin, S. A., N. Golego, y M. Cocivera. **1998**. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis. *J. Appl. Phys.* 84: 2287-2295.

Suryanarayana, C. y M. G. Norton. **1998**. *X-Ray Diffraction. A Practical Approach*. Plenum Press. 1ra Edición. New York. 271 p.

Susarrey Arce, A., Herrera Zaldívar, M., W. de la Cruz, y U. Pal. **2009.** Cathodoluminescence Quenching in Yb-Doped ZnO Nanostructures. *Journal of Nano Research* 5: 177-183.

Tersoff, J. y D. R. Hamann. 1985. Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B* 31: 805 - 813.

Thomas, D. G. 1957. Interstitial zinc in zinc oxide. *J. Phys. Chem. Sol.* 3: 229-237.

Thomas, D. G. 1960. The exciton spectrum of zinc oxide. *J. Phys. Chem. Solids.* 15(1-2): 86-96.

Töker, M. 2002. Tunneling Spectroscopy of highly ordered organic thin films. Tesis Doctoral. Dresde, Alemania.

Tromp, R. M. 1989. Spectroscopy with the scanning tunnelling microscope: a critical review. *J. Phys.: Condens. Matter* 1: 10211-11228.

Urbietta, Ana. 2003. Micro- y Nanocaracterización de ZnSe y ZnO por microscopía electrónica de barrido y microscopías de campo próximo. Tesis Doctoral. Madrid, España.

Urbietta, A., P. Fernández y J. Piqueras. 2004. Growth and luminescence properties of micro- and nanoneedles in sintered CdSe. *Appl. Phys. Lett.* 85: 5968-5970.

Van de Walle, C. G. 2001. Defect analysis and engineering in ZnO. *Physica B: Condensed Matter* 308–310: 899 -903.

Wahl, U., J. G. Correia, T. Mondonça y S. Decoster. 2009. Direct evidence for Sb as a Zn site impurity in ZnO. *Appl. Phys. Lett.* 94(261901):1-3.

Wang, Z. L. 2004. Nanostructures of zinc oxide. *Mater. Today* 7: 26-33.

Weiher, R. L. 1966. Optical properties of the free electrons in ZnO. *Phys. Rev.* 152: 736-739.

Wiesendanger, R. 1994. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy.* Cambridge University Press. 1ra Edición. Cambridge, USA. 637 p.

Wu, K. L., G. G. Siu, C. L. Fu, y H. C. Ong. 2001. Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films. *Appl. Phys. Lett.* 78: 2285-2287.

Xiu, F. X., Z. Yang, L. J. Mandalapu, D. T. Zhao, J. L. Liu y W. P. Beyermann. 2005. High-mobility Sb-doped *p*-type ZnO by molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 87(152101):1-3.

Xue, Z. Y., D. H. Zhang, Q. P. Wang y J. H. Wang. 2002. The blue photoluminescence emitted from ZnO films deposited on glass substrate by rf magnetron sputtering. *Appl. Surface Sci.* 195: 126-129.

Yacobi, B. G. y D. B. Holt. 1990. *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. Plenum Press. 1ra Edición. New York. 292 p.

Yamauchi, S., Y. Goto, y T. Hariu. 2004. Photoluminescence studies of undoped and nitrogen-doped ZnO layers grown by plasma-assisted epitaxy. *J. Cryst. Growth* 260: 1-6.

Zeng, H., Z. Li, W. Cai y P. Liu. 2007. Strong localization effect in temperature dependence of violet-blue emission from ZnO nanoshells *J. Appl. Phys.* 102(104307):1-4.

Zhang, S. B. S.-H. Wei y A. Zunger. 2001. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Phys. Rev. B* 63(075205):1-7.

Zhang, Hui, Rongguo Xie, T. Sekiguchi, Xiangyang Ma y Deren Yang. 2007. Cathodoluminescence and its mapping of flower-like ZnO, ZnO/ZnS core-shell and tube-like ZnS nanostructures. *Materials Research Bulletin* 42: 1286-1292.

Zuo, K., X. Y. Qi, X. F. Duan, S. M. Zhou y X. H. Zhang. 2005. Sb-induced bicrystal ZnO nanobelts. *Appl. Phys. Lett.* 86(013103):1-3.

Apéndices

Apéndice A

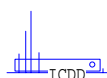
Fichas de difracción de rayos-X de la base de datos de JCPDS utilizadas en este trabajo.

- A1. Ficha No. 36-1451 del Óxido de zinc (ZnO) tipo wurtzita.
- A2. Ficha No. 76-1463 del Hidróxido de indio [In(OH)₃].
- A3. Ficha No. 72-1334 del Óxido de antimonio (Sb₂O₃) para la fase cúbica.
- A3. Ficha No. 71-0383 del Óxido de antimonio (Sb₂O₃) para la fase ortorrómbica.

ZnO	2 θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.770	57	1	0	0
	34.422	44	0	0	2
	36.253	100	1	0	1
Zincite, syn	47.539	23	1	0	2
	56.603	32	1	1	0
	62.864	29	1	0	3
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	66.380	4	2	0	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/Icor.:	67.963	23	1	1	2
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	69.100	11	2	0	1
	72.562	2	0	0	4
	76.955	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.370	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b:	89.607	7	2	0	3
c: 5.20661(15) A:	92.784	3	2	1	0
C: 1.6021	95.304	6	2	1	1
α :	98.613	4	1	1	4
β :	102.946	2	2	1	2
γ :	104.134	5	1	0	5
Z: 2 mp:	107.430	1	2	0	4
Ref: Ibid.	110.392	3	3	0	0
Dx: 5.675 Dm:	116.279	8	2	1	3
SS/FOM: F ₂₇ = 131(.0071 , 29)	121.572	4	3	0	2
$\varepsilon\alpha$:	125.188	1	0	0	6
$\eta\omega\beta$: 2.013 $\varepsilon\gamma$: 2.029 Sign: + 2V:	133.932	3	2	0	5
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 504	136.521	1	1	0	6
	138.513	2	2	1	4
	142.919	3	2	2	0

Color: Colorless

Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\sigma(I_{\text{obs}}) = \pm 0.01$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.



. 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.00

In(OH)3	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Indium Hydroxide	15.703	5	1	1	0	86.165	1	5	4	3
	22.279	999*	2	0	0	88.306	43	0	4	6
	27.374	1	2	1	1					
	31.712	641	2	2	0					
	35.573	53	0	1	3					
	39.099	184	2	2	2					
	42.377	13	3	2	1					
	45.460	148	4	0	0					
	48.388	2	4	1	1					
	51.189	375	4	2	0					
	53.883	1	3	3	2					
	56.488	141	4	2	2					
	59.017	1	0	1	5					
	63.888	1	1	2	5					
	66.246	60	4	4	0					
	68.563	5	5	3	0					
	70.843	58	4	4	2					
	73.092	2	2	3	5					
	75.315	79	6	2	0					
	77.515	1	1	4	5					
	79.697	37	6	2	2					
	81.863	1	1	3	6					
	84.018	20	4	4	4					
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated										
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 10.17										
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)										
Ref: Mullica, D.F et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 277 (1979)										
Sys.: Cubic S.G.: Im3 (204)										
a: 7.9743(6) b: c: A: C:										
α : β : γ : Z: 8 mp:										
Ref: Ibid.										
Dx: 4.345 Dm: ICSD # : 035636										
Peak height intensity. R-factor: 0.014. PSC: cl56. Mwt: 165.84. Volume[CD]: 507.08.										

72-1334					Wavelength= 1.54060					C				
Sb2O3					2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Antimony Oxide					13.770	91	1	1	1	76.490	53	8	4	0
					22.578	9	2	2	0	78.178	16	9	1	1
					26.540	3	3	1	1	78.738	3	8	4	2
Senarmonite					27.743	999*	2	2	2	80.969	2	6	6	4
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter:					32.143	298	4	0	0	82.633	5	9	3	1
d-sp: Calculated					35.117	52	3	3	1	85.392	57	8	4	4
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 13.51					39.639	8	4	2	2	87.042	11	7	5	5
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)					42.154	41	5	1	1	89.788	1	8	6	2
Ref: Almin, K.E., Westgren, A., Ark. Kemi, Mineral. Geol., 15,					46.097	397	4	4	0					
1 (1942)					48.340	12	5	3	1					
Sys.: Cubic					49.071	2	4	4	2					
S.G.: Fd3m (227)					51.917	3	6	2	0					
a: 11.13 b:					54.656	294	6	2	2					
c:					57.305	57	4	4	4					
A:					59.241	45	5	5	1					
C:					62.385	1	6	4	2					
α :					64.228	25	7	3	1					
β :					67.239	41	8	0	0					
γ :					69.013	27	7	3	3					
Z: 16 mp:					69.600	1	6	4	4					
Ref: Ibid.					71.926	1	8	2	2					
Dx: 5.617 Dm:					73.650	6	5	5	5					
ICSD # : 016851					74.221	82	6	6	2					
Peak height intensity. R-factor: 0.160. PSC: cF80. Mwt:														
291.50. Volume[CD]: 1378.75.														

Sb2O3

Antimony Oxide

Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 9.41

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Svensson, C., Acta Crystallogr., Sec. B, 30, 458 (1974)

Sys.: Orthorhombic

S.G.: Pccn (56)

a: 4.911(1) b: 12.464(2) c: 5.412(1) A: 0.3940 C: 0.4342

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.845 Dm: 5.778 ICSD #: 002033

Peak height intensity. R-factor: 0.032. C.D. Cell: a=5.412,
b=12.464, c=4.911, a/b=0.4342, c/b=0.3940, S.G.=Pnaa(56).
PSC: oP20. Mwt: 291.50. Volume[CD]: 331.27.

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
14.20	1	0	2	0	49.687	59	0	5	2
19.412	199	1	1	0	50.125	43	2	0	2
25.493	233	1	1	1	50.125	43	2	4	1
28.110	49	1	3	0	50.560	194	1	6	1
28.391	999*	1	2	1	50.693	157	2	1	2
28.625	330	0	4	0	52.370	1	2	2	2
32.698	79	1	3	1	53.291	5	1	5	2
33.078	84	0	0	2	54.655	92	1	1	3
33.871	125	0	1	2	54.796	53	1	7	0
36.160	2	0	2	2	55.085	51	2	3	2
36.565	96	2	0	0	55.085	51	2	5	1
37.996	10	1	4	1	55.741	1	0	6	2
38.640	3	1	1	2	56.249	9	1	2	3
39.720	43	0	3	2	56.666	17	3	1	0
40.697	6	1	2	2	57.591	12	1	7	1
40.972	23	2	1	1	58.118	2	2	6	0
42.937	28	2	2	1	58.742	40	2	4	2
43.531	1	0	6	0	58.842	71	1	3	3
44.003	39	1	3	2	59.263	30	0	8	0
44.003	39	1	5	1	59.403	18	3	1	1
44.299	89	0	4	2	60.764	22	3	3	0
46.059	46	2	3	1	60.764	22	2	6	1
47.082	127	2	4	0	60.916	64	3	2	1
48.202	11	1	4	2	62.379	18	1	4	3

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
62.379	18	0	7	2	81.245	15	2	8	2
63.247	24	2	5	2	81.583	41	2	1	4
63.392	17	3	3	1	81.583	41	1	10	1
64.476	1	2	1	3	81.857	27	3	7	1
65.078	1	1	8	1	81.857	27	4	2	1
65.517	1	1	7	2	82.891	11	2	2	4
65.922	27	2	2	3	82.891	11	3	3	3
66.724	45	1	5	3	83.103	6	3	6	2
66.724	45	3	0	2	84.062	10	4	3	1
67.148	20	2	7	1	84.808	4	4	4	0
67.148	20	3	1	2	85.057	13	2	3	4
68.298	1	2	3	3	85.754	1	0	10	2
68.520	12	3	5	0	85.970	1	3	4	3
68.520	12	2	6	2	86.318	1	2	7	3
69.407	2	0	0	4	87.097	1	4	0	2
69.571	11	0	8	2	87.097	1	4	4	1
69.873	17	0	1	4	87.535	3	4	1	2
70.608	2	1	9	0	87.748	2	2	10	0
70.954	6	3	3	2	88.127	1	2	4	4
70.954	6	3	5	1	88.423	1	1	6	4
71.682	22	2	8	0	88.423	1	1	11	0
71.872	13	1	6	3	88.719	8	2	9	2
72.391	2	1	0	4	89.913	6	3	5	3
72.552	6	1	8	2					
73.051	3	1	9	1					
73.562	13	0	3	4					
74.165	17	3	4	2					
74.165	17	1	2	4					
74.526	10	2	7	2					
75.667	1	2	5	3					
76.017	16	3	6	1					
76.480	2	1	3	4					
76.732	2	0	4	4					
77.339	10	0	9	2					
77.770	24	4	0	0					
77.770	24	1	7	3					
78.223	5	3	5	2					
79.347	8	3	1	3					
79.464	4	3	7	0					
79.464	4	4	2	0					
79.613	7	1	4	4					
80.214	1	1	9	2					
80.528	17	4	1	1					
80.528	17	2	6	3					
80.749	22	0	5	4					

Apéndice B

Artículos publicados derivados de este trabajo de Tesis.

- B1. González Carrazco, A., M. Herrera Zaldívar y U. Pal. 2008. Studies of point defect formation and self-compensation in Indium doped ZnO nanorods by STM and STS. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**(12) 6598–6602 p.
- B2. González Carrazco, A., M. Herrera Zaldívar, J. Valenzuela Benavides y U. Pal. 2009. CL study of yellow emission in ZnO nanostructures annealed in Ar and O₂ atmospheres. *Superlattices and Microstructures* **45**: 421- 428 p.
- B3. González Carrazco, A., M. Herrera Zaldívar, J. Valenzuela Benavides, A. Escobedo-Morales y U. Pal. CL evaluation of defect structures in hydrothermally grown ZnO:Sb nanorods. *J. Nanosci. Nanotechnol.* Por publicarse.

Studies of Point Defect Formation and Self-Compensation in Indium Doped ZnO Nanorods by STM and STS

A. González-Carrasco¹, M. Herrera-Zaldívar^{1,*}, and U. Pal²

¹Centro de Ciencias de la Materia Condensada, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 2681, C.P. 22800, Ensenada, Baja California, México

²Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, Puebla, Pue. 72570, México

The effect of indium doping on the point defect formation in ZnO nanostructures is studied by scanning tunneling microscopy (STM) and scanning tunneling spectroscopy (STS) techniques. While the incorporation of a donor dopant like indium should increase the *n*-type conductivity of ZnO nanostructures, it has been found that formation of V_{Zn} native acceptors in heavily doped ZnO nanostructures produces self-compensation effect, creating acceptor states in their band gap. Presence of both donor and acceptor states in heavily indium doped ZnO nanostructures are probed and identified. The mechanism of formation of such donor and acceptor states is discussed.

Keywords: Scanning Tunneling Microscopy, Indium-Doped ZnO, Nanostructures, Self-Compensation, Point Defects.

1. INTRODUCTION

Synthesis and characterization of ZnO nanostructures are of great interest due to their potential applications in the fabrication of optoelectronic devices, such as highly efficient blue lasers and light-emitting diodes.¹ Due to its wide direct band gap (3.4 eV) and large exciton binding energy (60 meV), ZnO is one of the most important functional oxides, exhibiting near UV emission² and piezoelectricity,³ and a promising material for sensing,⁴ field emission and other optoelectronic applications.⁵ Recently ZnO nanostructures of various geometries have been produced⁶ using high^{7,8} and low temperature synthesis techniques.^{9,10} While the production of nanostructures with a particular morphology and desired electronic properties is of great interest for the material scientists, a better understanding of defect formation in them is essential for successful technological applications. The self-compensation effect in *n*-type ZnO, for example, is the subject of intense interest as it hinders the design of several optoelectronic devices.¹¹

In wide band gap II–VI semiconductors of *n*-type conductivity, apparently it is impossible to convert *p*-type by incorporation of acceptor impurities at thermal equilibrium conditions due to generation of donor type native defects.¹² On the other hand, incorporation of donors in

excess in *n*-type wide band gap semiconductor may produce defects which may form donor-defect complexes, metal atom vacancies (through substitution at lattice sites), and nonmetallic interstitial sites, preventing the effective incorporation of donor dopants. Formation of acceptor carriers could be an electrical response to high density of extrinsic donor carriers in ZnO, introducing defect states that favor the formation of parasitic emissions, such as the yellow and red emissions related to native O_i .^{13,14}

In the present work, scanning tunneling microscopy (STM) and scanning tunneling spectroscopy (STS) techniques are used to show the evidences of self-compensation in nominally pure ZnO nanostructures by incorporating indium heavily. Apart from the donor defect states, formation of acceptor-like native defects in heavily indium doped ZnO nanostructures are identified and discussed.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Undoped and indium doped ZnO nanorods were synthesized using a low temperature hydrothermal process as reported earlier.¹⁵ In a typical synthesis process, 10.25 g of zinc acetate dihydrate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; Aldrich, 99.99%) was added to 120 ml of aqueous solution of ethylenediamine (10% volume, $NH_2(CH_2)_2NH_2$; Baker, 99.9%), followed by the addition of 1.70 g of sodium hydroxide (NaOH; Aldrich, 99.99%) under agitation. The mixture solution was heated in a round bottom flask at

*Author to whom correspondence should be addressed.

90 °C for 15 h. After cooling to room temperature, the product was washed and dried at 80 °C for 2 h. For doping, a nominal 2 mole% of indium chloride (InCl_3 ; Aldrich, 99.999%) was added to the reaction mixture before heating.

For STM observations, a drop of the powder sample previously dispersed in water was deposited on a gold coated glass surface and dried at room temperature. The nanorods were observed using a JEOL JSM5300 scanning electron microscope (SEM) with attached Noran SuperDry analytical system, and a NanoScope E scanning tunneling microscope (STM; Digital Instruments) operating at room temperature and in air. All the STM images presented in this work were taken in constant current mode, using electrochemically etched W wires or mechanically sharpened Pt-Ir wires as probe tips. With scanning tunneling spectroscopy (STS), the occupied and unoccupied states can be probed by monitoring the tunnel current when the sample is negatively and positively biased, respectively. In our study, I - V data were collected in spectroscopy mode following a common procedure: the feedback loop of the microscope that controls the vertical motion of the tip was interrupted for 0.3 ms and the bias voltage was digitally ramped from an initial to final pre-selected values, while the corresponding tunnel current was digitally sampled. STS measurements were made by averaging 6–8 current–voltage curves at various locations on individual nanorods. The normalized differential conductance spectra presented as the ratio $(dI/dV)/(I/V)$, give a direct measure of the surface density of states of the samples.^{16, 17}

3. RESULTS AND DISCUSSION

Typical secondary electron images of the undoped and indium doped ZnO nanorods are shown in Figure 1. While the undoped sample revealed conical shaped nanorods of about 420 nm average diameters and about 5.5 μm of average length (Fig. 1(a)), the doped sample revealed similar nanorods along with numerous nanoparticles that occasionally appear as agglomerates (Fig. 1(b)). A high content of indium in those agglomerates has been detected previously.¹⁵

Figure 2(a) shows a STM image of an undoped nanorod supported on polycrystalline Au film. The ZnO nanorod with a prismatic geometry (Fig. 2(b)) has surface composed of aligned grains, formed by strain relaxation process as has been reported earlier.¹⁸ Our STS measurements¹⁹ (Fig. 3) on the sample revealed a surface band gap of about 3.5 eV, in agreement with other STS measurements reported for ZnO.²⁰ Since the Fermi level position corresponds to the zero sample bias, n -type conductivity and donor states at about 1 eV below the conduction band are revealed for the sample.

STM images of the doped nanorods revealed that their surface is composed of grains and aligned nanoparticles of

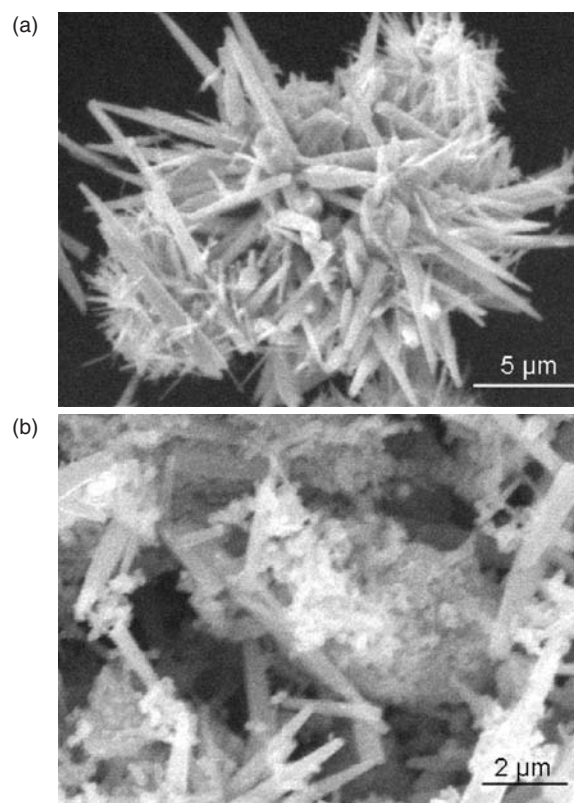


Fig. 1. Secondary electron images of (a) undoped, and (b) In doped (2%) ZnO nanorods. Formation of nanoparticles over ZnO nanorods can be seen in the latter sample.

diameters between 4 and 8 nm (Figs. 2(c and d)). From the STS spectra acquired at different locations of the nanorods, we could identify donor and acceptor states, revealed as changes in slope near the conduction and valence bands

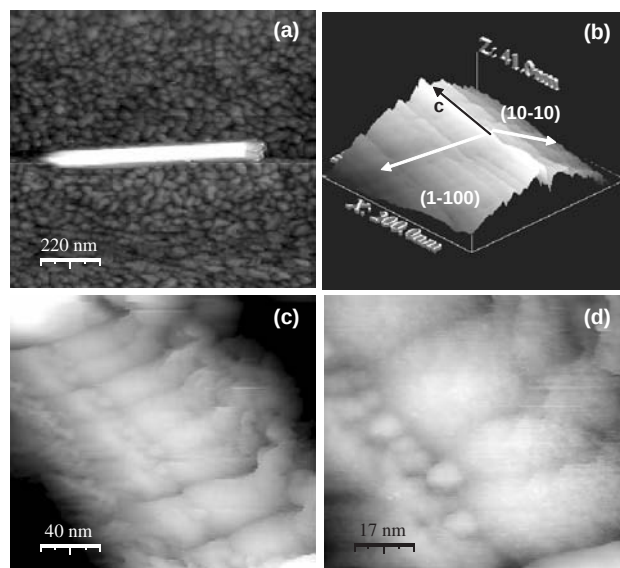


Fig. 2. STM images of (a) an undoped ZnO nanorod supported on a gold film, exhibiting (b) prismatic geometry. (c) and (d) show STM images of In doped ZnO nanorod with aligned nanoparticles and grains at the surface.

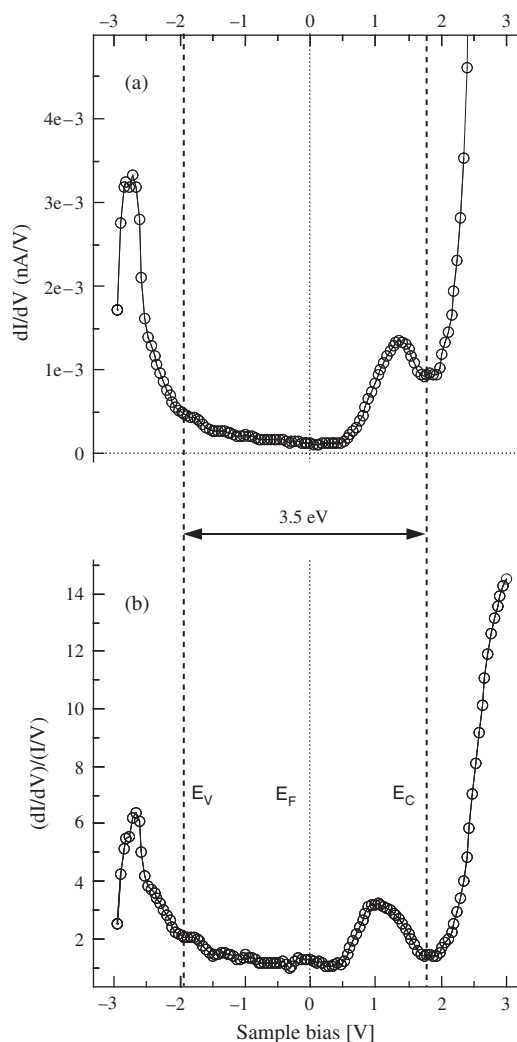


Fig. 3. (a) Differential conductance and (b) normalized differential conductance spectra of undoped ZnO nanorods displaying 3.5 eV energy gap.

(arrows in Fig. 4(a)). The conduction band energy was estimated from the differential conductance curve (Fig. 4(a)) as it was not well resolved in the normalized differential conductance spectrum of Figure 4(b). The conduction band for the sample was estimated to be at 1.4 eV above the Fermi level. The surface band gap estimated for this sample was about 3.2 eV. It must be recalled that the band gap value measured through a differential conductance curve can vary with the variation of the separation between the tip and the sample surface. However, we believe that the band gap value we estimated is not very different from the real value as the results were averaged for 5–8 measurements.

High density of grains was found in some In doped ZnO nanorods. In Figure 5(a) such a nanorod with elongated grains of variable sizes is shown. Apparently some of these grains separate easily from the nanorod due to their loose bindings with the main nanorod. Elemental mapping

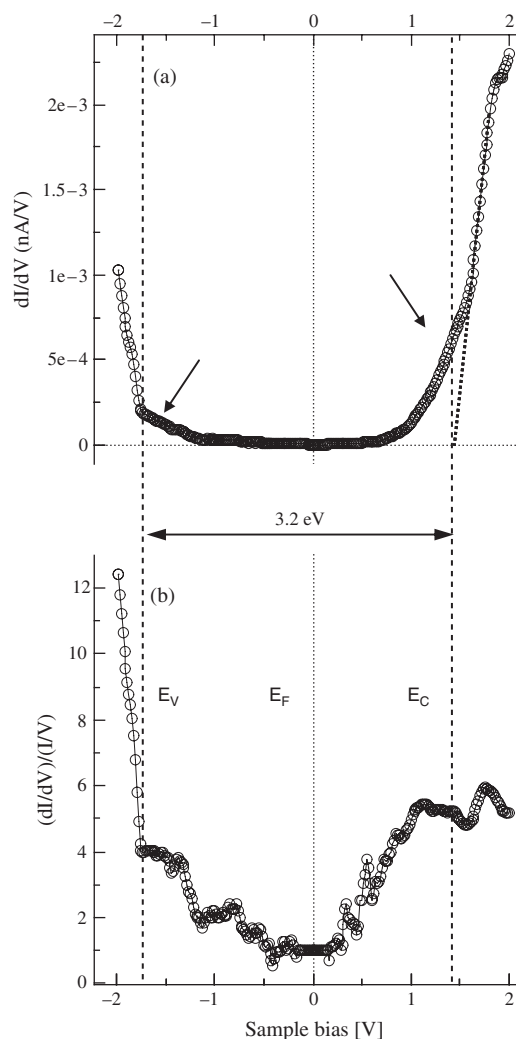


Fig. 4. (a) Differential conductance and (b) normalized differential conductance spectra of the In doped nanorod shown in Figure 2(c), displaying 3.3 eV energy gap.

through energy dispersive spectroscopy (EDS) on the nanostructures (not presented) revealed inhomogeneous distribution of indium in them. Moreover, a high concentration of indium was detected in the particles/grains.²¹ Figure 5(b) shows a region of the sample composed of grains and nanoparticles, demonstrating morphology modification in ZnO nanostructures by indium incorporation. STS spectra acquired on such nanorods, as presented in Figure 6, revealed high density of acceptor states on the grains. An intense peak was identified at about -0.5 V, that corresponds to 1.26 eV above the valence band. Clearly these acceptors are produced by defects formation in the nanorods evidencing self-compensation of In donor carriers. Through Hall measurements, Oh et al.²² have demonstrated an inversion of *n*-type to *p*-type conductivity in ZnO films when they were grown at high oxygen pressure. They suggested that the zinc vacancies (V_{Zn}), which act as acceptors in ZnO are responsible for such

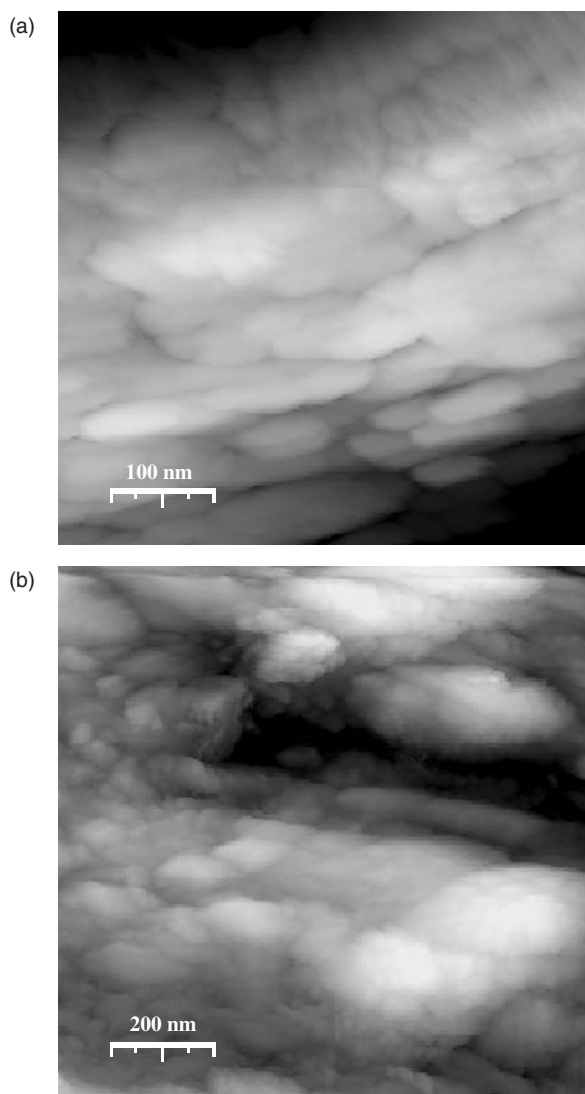


Fig. 5. STM images showing (a) detail of the granular composition of an In doped nanorod, and (b) a region composed of grains and nanoparticles.

conductivity inversion effect, as it has the lowest formation energy than other defects.²³ In our previous cathodoluminescence studies of In doped ZnO nanorods, however, we detected the presence of O_i defects in high density.²¹ Such an increase of O_i defects in In doped nanorods increases the commonly known yellow and red emissions in them.^{24–26} Janotti and Van de Wall²⁷ have reported zinc vacancies and oxygen interstitial as deep acceptors in ZnO. While the zinc vacancies have transitions $\epsilon(0/-)$ and $\epsilon(-/2-)$, at 0.11 and 0.9 eV above the valence band, respectively, the oxygen interstitials have similar transitions at 0.57 and 1.18 eV, respectively. Therefore, we believe, in the indium rich particles or agglomerates on our doped nanostructures, incorporated indium created zinc vacancy sites and probably also V_{zn} -donor impurity complexes. The atomic% of Zn:O:In revealed from the EDS analysis of our doped nanostructures and agglomerates were 46.11:50.78:3.11 and 21.61:58.25:21.14, respectively.

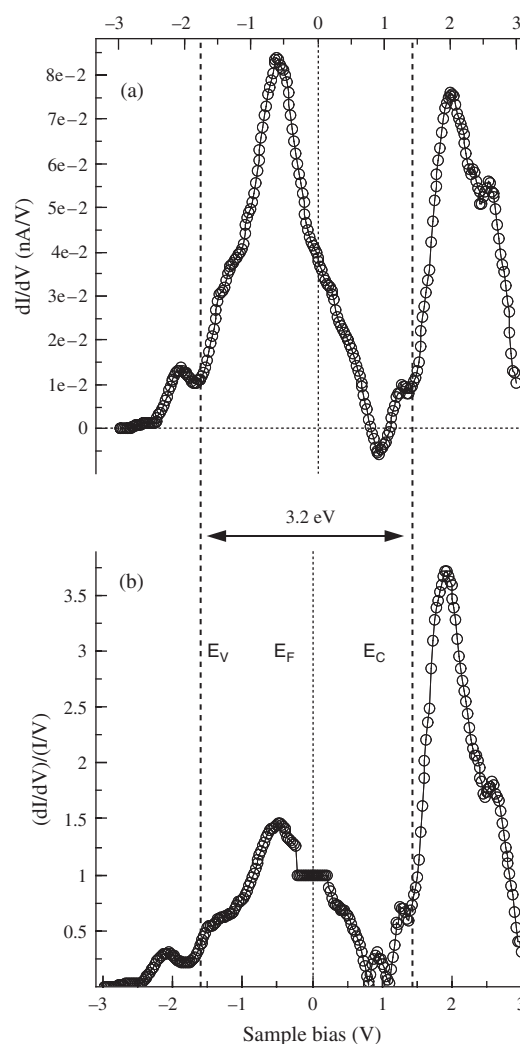


Fig. 6. (a) Differential conductance and (b) normalized differential conductance spectra of a nanorod composed of granular surface similar to the one shown in Figure 5(a).

Decrease of zinc content in the nanostructures on incorporation of indium also indicates the formation of zinc vacancies in them. The incorporated indium substitute zinc atoms from their lattice sites, creating zinc vacancies, which act as acceptors and can form donor-acceptor pairs doped indium. As in the indium rich agglomerates the zinc content is very low (and indium content very high), lattice distortion and zinc vacancies are very high. Therefore, the effect of donor doping in making the nanostructures more n -type is compensated partially. Although the STS measurements at room temperature did not permit us to identify the acceptor energy levels with precision, generation of both acceptor and donor types of defects in the indium doped ZnO nanostructures is revealed clearly.

4. CONCLUSIONS

Indium could be incorporated in ZnO nanostructures through low temperature hydrothermal process and

subsequent thermal annealing in inert atmosphere. Incorporated indium remains inhomogeneously distributed in the nanostructures. High doping concentration of indium induces a drastic morphology change of the ZnO nanostructures, producing lattice defects and zinc vacancies in high concentrations. Apart from the generation of donor states, heavy indium doping creates acceptor states (V_{Zn}) in the nanostructures, which seems to compensate the doped donors to some extent, prohibiting the increase of n -type conductivity of the nominally pure ZnO nanostructures. Presence of acceptor states in high concentration in the heavily doped nanostructures could be detected through STS. Creation of acceptor states in nominally n -type ZnO by donor incorporation is demonstrated for the first time.

Acknowledgments: Authors are thankful to A. Escobedo Morales for preparing the ZnO nanostructures. The work was supported by CONACyT, México, through the grants # 46269 and # 47505. A. González-Carrasco thanks CONACyT, Mexico for extending the doctoral scholarship.

References and Notes

1. S. Choopun, R. D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R. P. Sharma, T. Venkatesan, A. Lliadis, and D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.* 72, 3947 (1999).
2. F. R. Service, *Science* 276, 685 (1997).
3. X. Y. Kong and Z. L. Wang, *Nano Lett.* 3, 1625 (2003).
4. M. S. Arnold, Ph. Avouris, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* 107, 659 (2003).
5. C. Liu, J. A. Zapien, Y. Yao, X. Meng, C. S. Lee, S. Fsn, Y. Lifshitz, and S. Y. Lee, *Adv. Mater.* 15, 838 (2003).
6. Z. L. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, *Science* 291, 1947 (2001).
7. X. Wang, C. J. Summers, and Z. L. Wang, *Nano Lett.* 4, 423 (2004).
8. W. Lee, M. C. Jeong, and J. M. Myoung, *Nanotechnology* 15, 1141 (2004).
9. H. Zhang, X. Ma, J. Xu, J. Niu, and D. Yang, *Nanotechnology* 14, 423 (2003).
10. M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. G. Li, and W. Z. Shen, *Chem. Phys. Lett.* 363, 123 (2002).
11. Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005).
12. T. V. Butkhuzi, B. E. Tsekvana, N. P. Nekelidze, E. G. Chikoidze, T. G. Khulordava, and M. M. Sharvashidze, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, 2683 (1999).
13. S. Yamauchi, Y. Goto, and T. Hariu, *J. Cryst. Growth* 260, 1 (2004).
14. S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 84, 2287 (1998).
15. A. Escobedo Morales, M. Herrera-Zaldívar, and U. Pal, *Opt. Mater.* 29, 100 (2006).
16. J. A. Strosio, R. M. Feenstra, and A. P. Fein, *Appl. Phys. Lett.* 57, 2579 (1986).
17. R. M. Feenstra, J. A. Strosio, and A. P. Fein, *Surf. Sci.* 181, 295 (1987).
18. M. Herrera-Zaldívar, J. Valenzuela-Benavides, and U. Pal, *Opt. Mater.* 27, 1276 (2005).
19. MSxM free software downloadable at <http://www.nanotec.es>.
20. C. Diaz-Guerra and J. Piqueras, *J. Appl. Phys.* 86, 1874 (1999).
21. M. Herrera-Zaldívar, J. Valenzuela-Benavides, U. Pal, and A. Escobedo-Morales, *J. Appl. Phys.* (2006), submitted.
22. M. S. Oh, S. H. Kim, and T. Y. Seong, *Appl. Phys. Lett.* 87, 0122103 (2005).
23. A. F. Morgan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 61, 15019 (2000).
24. K. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, and H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2285 (2001).
25. S. Yamauchi, Y. Goto, and T. Hariu, *J. Cryst. Growth* 260, 1 (2004).
26. S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 84, 2287 (1998).
27. A. Janotti and C. G. Van de Walle, *J. Cryst. Growth* 287, 58 (2006).

Received: 12 December 2006. Accepted: 28 March 2007.

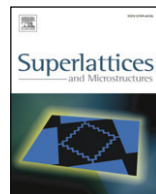


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Superlattices and Microstructures

journal homepage: www.elsevier.com/locate/superlattices



CL study of yellow emission in ZnO nanostructures annealed in Ar and O₂ atmospheres

A. González^a, M. Herrera-Zaldívar^{b,*}, J. Valenzuela^b, A. Escobedo-Morales^c, U. Pal^c

^a Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Apartado Postal 2732, Ensenada, Baja California 22860, Mexico

^b Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 356, Ensenada, BC 22800, Mexico

^c Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, Puebla, Pue. 72570, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 11 December 2008

Keywords:

ZnO

Cathodoluminescence

Point defects

Indium doping

ABSTRACT

The yellow emission of thermally treated undoped and In doped ZnO nanostructures was studied by the cathodoluminescence (CL) technique. CL spectra acquired at room temperature of the as-grown samples revealed two emissions at about 3.2 eV and 2.13 eV, corresponding to the near band edge and defect related emissions, respectively. On annealing the samples at 600 °C in Ar and O₂ atmospheres, the defect emission suffers a red shift, irrespective of the annealing atmosphere. This red shift is explained in terms of variations in the relative intensities of the two component bands centered at about 2.24 eV and 1.77 eV, which were clearly resolved in the CL spectra acquired at low temperature of the annealed samples. A decrease of the relative intensity of the yellow emission (2.24 eV) was observed for all thermally annealed samples. The annealing of zinc interstitial point defects is proposed as a possible mechanism to explain this intensity decrease.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Luminescence properties of ZnO nanostructures have been extensively studied in the last few years due to their potential applications in the fabrication of highly efficient blue lasers and light-emitting

* Corresponding address: CNYN-UNAM, P.O. Box 439036, San Ysidro, 92143-CA, USA. Tel.: +52 646 174 4602; fax: +52 646 174 4603.

E-mail address: zaldivar@cnyun.unam.mx (M. Herrera-Zaldívar).

diodes [1,2], gas sensors [3,4] and photocatalysts [5]. While the large exciton binding energy of ZnO (60 meV) facilitates the gain mechanism in such devices, an increase in the number of shallow states by adequate doping can decrease its excitation energy with better electronic transport. Therefore, a great effort is being devoted in doping ZnO nanostructures by several impurities like In, Ga, and Sb [6–9]. Incorporation of impurities in semiconductors, however, regularly produces crystalline defects that generate undesired luminescence in their radiative spectra.

Different luminescent techniques have been used to characterize the optical properties of defects in semiconductors, with enough sensitivity even for low concentrations of such defects [10–12]. In particular, cathodoluminescence (CL) in the scanning electron microscope (SEM) has been applied to study the spectral and spatial distribution of defect emissions in ZnO nanostructures [13,14]. These reports indicate that in addition to their morphology, growth orientation and preparation methods, the defects strongly influence the luminescent behaviour of ZnO nanostructures. The most common defect related emission in ZnO is the broad green–yellow luminescence centered about of 2.2 eV, which has been widely attributed to native point defects like oxygen vacancies [15] and intrinsic or complex defects [16]. Recently we reported the presence of defect states at 2.2 eV above the valence band in ZnO nanorods grown by the hydrothermal method, and attributed them to point defects formed by a surface strain relaxation process [17].

Understanding the nature of crystal defects together with their spatial distribution and their effects on the luminescent properties of the ZnO would enable us to get insight onto the emission mechanisms in nanostructures. In order to investigate the effects of crystal defects on the luminescent properties of undoped and In doped ZnO nanostructures, CL microscopy and spectroscopy were used in this work.

2. Experimental

Undoped and In doped ZnO nanostructured samples were grown by a low-temperature hydrothermal process following the procedure reported earlier [18]. Briefly, ethylenediamine, zinc acetate, and sodium hydroxide were used as reactives in the synthesis process at 90 °C. For doping, the desired amount of indium chloride (nominally 0.5, 1.0 and 2.0 mol%) was added to the reaction mixture. Under our experimental conditions, indium doping of ZnO through the hydrothermal process resulted in the formation of an indium hydroxide phase, which could be dissociated and partially incorporated into the ZnO nanostructures in elemental form through subsequent annealing at 300 °C in an argon atmosphere for 2 h.

The obtained powder samples were attached to a copper sample holder for EDS and CL analysis in a Jeol JSM 5300 SEM microscope, with a typical electron beam energy of 15 KeV. CL measurements were performed at sample temperatures between 100 K and 300 K in the UV–visible spectral range using a monochromator and a photomultiplier detector for spectral analysis. Samples were given accumulative thermal treatments in Ar and O₂ atmospheres separately. The first treatment was performed at 400 °C for 1 h, followed by a second treatment at 600 °C for 1 h in the same atmosphere.

3. Results and discussion

Secondary electron images of doped and undoped samples show a radial growth of tapered needle-shaped ZnO structures with diameter between 240 and 580 nm, and average length of 6 μm grouped in spherical clusters [Fig. 1(a) and (b)]. Particles of about 400 nm in diameter were also present in the In-doped samples as a by-product of the synthesis process, which could be easily separated from the needle-shaped ZnO crystals after a brief sonication in water [Fig. 1(c)]. Such nanoparticles are indium rich as has been previously reported [18].

CL images of the undoped sample revealed inhomogeneous CL intensity distribution along the length of the rod-like nanostructures [Fig. 2(a) and (b)] with brighter regions corresponding to a higher density of point defects, that act as radiative centers analogously to the observations made for CdSe needles [19]. On the other hand, CL images of In-doped samples showed a more homogeneous intensity distribution along the ZnO nanorods [Fig. 2(c)–(h)]. To correlate indium content with the luminescent properties we performed EDS mapping on the samples. Fig. 3 shows a CL image together

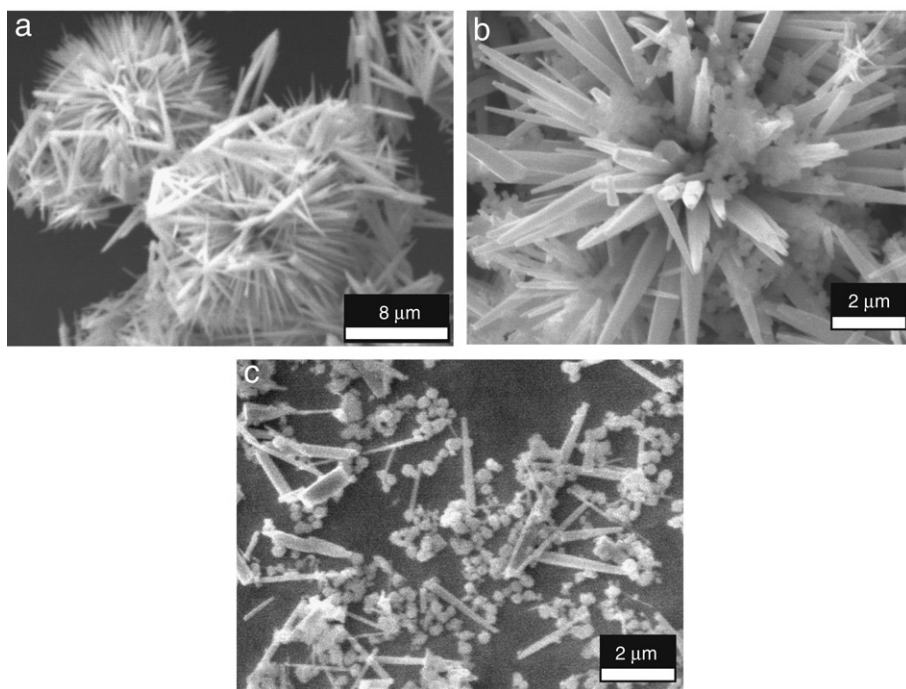


Fig. 1. Typical SEM images of ZnO nanostructures: (a) undoped, (b) 1.0%, and (c) 2.0% nominal indium doping (after a brief sonication in water).

with EDS maps of Zn, O and In for the 2% In doped sample. Similar images were recorded from the 1% doped sample. As expected, a homogeneous distribution of Zn and O in the sample was observed. However, very low luminescent emission was observed for the nanostructures with high In content [arrow in Fig. 3(e)], which is probably due to the formation of non-radiative centers produced by In incorporation into the ZnO nanostructures. Fig. 3 also shows a particle (labeled A) with almost no Zn or O content, but with a high concentration of indium and a faint CL emission. Formation of elemental indium has been reported in heavily In-doped ZnO films grown by spray pyrolysis using indium chloride as impurity source [20].

In Fig. 4(a) we present the CL spectra of the as-grown samples doped with different nominal percent of In, showing luminescence quenching that becomes more pronounced with increasing indium content. There appeared two emission bands centered at about 3.12 and 2.13 eV, which correspond to the near band edge emission and the well-known defect related yellow emission in ZnO, respectively. In this study, the CL spectra were acquired maintaining a constant electron-beam current density of about 1.8×10^{-3} nA/ μm^2 , which permits us to assign any change in the intensity ratio $I_{\text{UV}}/I_{\text{yell}}$ to the variations due only to the electronic transitions in ZnO. Fig. 4(b)–(d) show CL spectra acquired at room temperature from the samples annealed in Ar atmosphere at 400 °C and 600 °C, and in oxygen atmosphere at 600 °C, respectively. The increase of $I_{\text{UV}}/I_{\text{yell}}$ ratio in these samples with respect to the un-annealed samples [Fig. 4(a)] is due to a decrease in the density of point defects responsible for the yellow emission. Independent of the atmosphere used, a red shift of 180 meV at 400 °C [Fig. 4(b)] and 230 meV at 600 °C [Fig. 4(c) and (d)] for the defect-related emission band were observed for the annealed samples. On the other hand, the near band edge emission band shifts with the variation of In concentration. The observed variations in the position of the near band edge band [Fig. 4(b) and (c)] in indium incorporated annealed samples are possibly due to the variations in the density of shallow levels after annealing. The red shift of the near band edge emission band in the

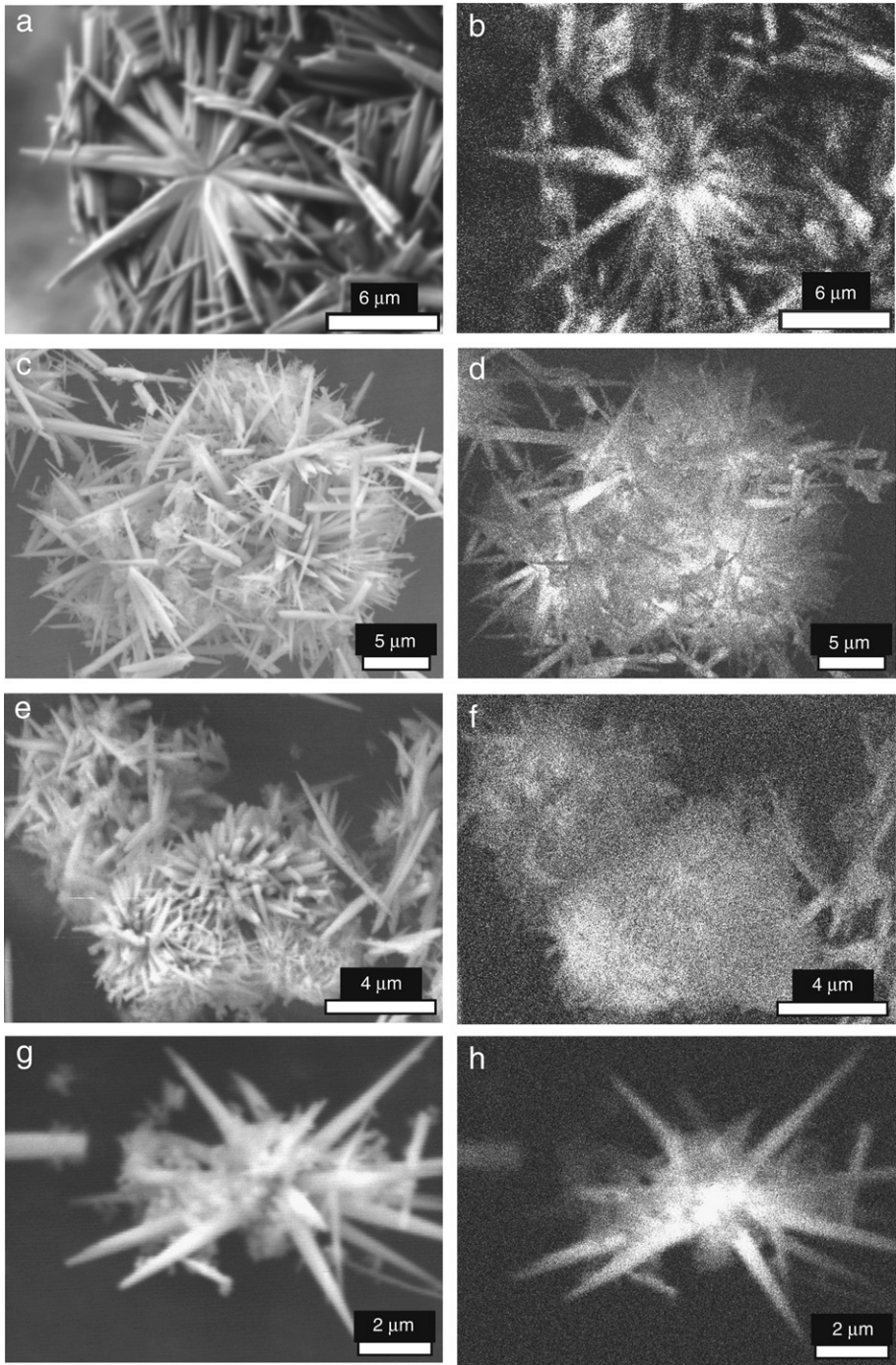


Fig. 2. SEM images and corresponding panchromatic CL images of undoped (a and b), nominal 0.5% (c and d), 1.0% (e and f), and 2.0% (g and h) indium doped samples.

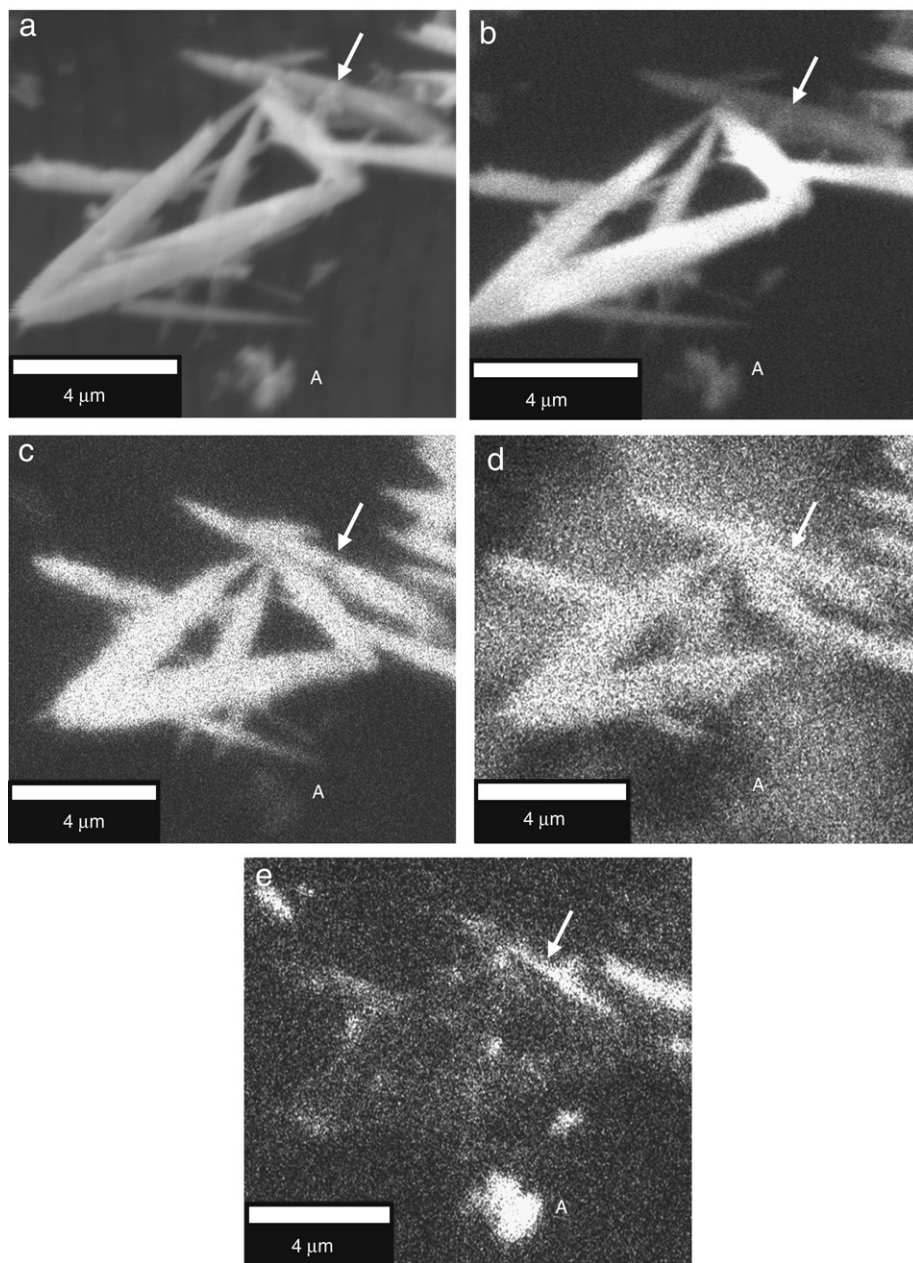


Fig. 3. (a) SEM image of the 2% nominal indium doped sample and (b) corresponding panchromatic CL image. EDS elemental mapping image of (c) zinc (K and L series), (d) oxygen (K series) and (e) indium (L series).

samples annealed in oxygen [Fig. 4(c)] atmosphere has been attributed previously to indium doping only [21,22].

Normalized CL spectra acquired at 100 K from the samples annealed in Ar and O₂ atmospheres are presented in Fig. 5. The defect-related band in these samples appeared at about 1.77 eV, with a clear shoulder at about 2.24 eV for the undoped and 1.0% In doped ones [Fig. 5(a) and (b)]. While the 2.24 eV

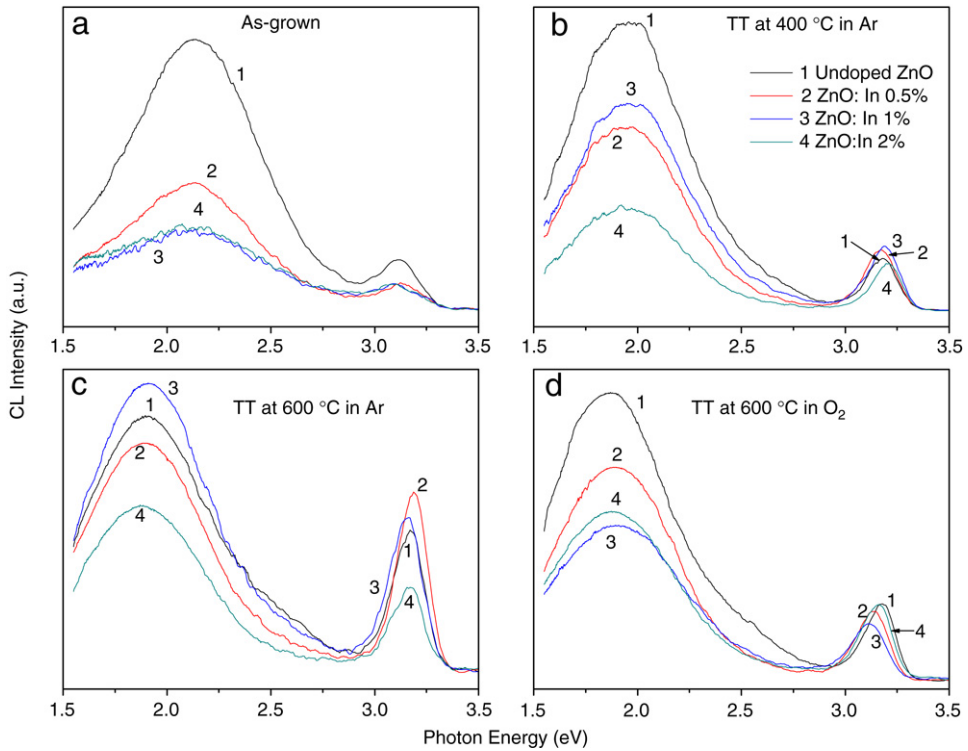


Fig. 4. (Color online) CL spectra acquired at room temperature for the ZnO nanostructures: (1) undoped, (2) 0.5%, (3) 1.0% and (4) 2.0% indium doped. (a) As-grown, (b) annealed at 400 °C in Ar atmosphere, (c) annealed at 600 °C in Ar atmosphere, and (d) annealed at 600 °C in O₂ atmosphere.

shoulder band is prominent for the 1% In doped sample, for 0.5% and 2% doped samples is practically non-existent. Fig. 5(c) shows a deconvoluted CL spectrum of the defect-related emission for the 1% In-doped sample, revealing two components centered at about 2.24 and 1.77 eV. The intensity ratio value of these two components $I_{2.24}/I_{1.77}$ varied with temperature, reaching a maximum value of 0.9 at 190 K [Fig. 5(d)].

Although the red shift of the defect-related emission after thermal annealing [Fig. 4(b)–(d)] is attributed to a reduction of radiative point defects in the samples, Fig. 5(a) and (b) reveal beside that this red shift is produced along with a decrease in the relative intensity of the 2.24 eV band. This last effect indicates that the defects responsible of this yellow band are reduced considerably after the thermal treatments, independent of atmosphere used. The formation of this 2.24 eV emission band has been attributed to electronic transitions between deep levels introduced by interstitial oxygen point defects [23]. Wu et al. have suggested that this emission is produced by the recombination of delocalized electrons close to the conduction band with deeply trapped holes in the O_i^- point defect levels [24]. Since a thermal treatment at 600 °C in oxygen atmosphere can result in oxygen incorporation into the ZnO lattice, an increase of O_i concentration is expected. We believe some other types of point defects are also responsible for the yellow emission. Radoi et al. [25] have reported a decrease of yellow emission intensity by aging ZnO sample and associated it to the annealing out or rearrangement of the defects responsible for this band by relaxation of stress. Thermal treatment in our samples, either in inert or in oxidative atmosphere results in the decrease of the yellow emission intensity, apparently with similar efficiency since in both the cases the $I_{2.24}/I_{1.77}$ ratio is similar [Fig. 5(a) and (b)]. Since the decrease of yellow band intensity occurs even for annealing at temperature as low as 400 °C [Fig. 4(b)], it is clear that the thermal treatments in Ar and O₂ produce efficient

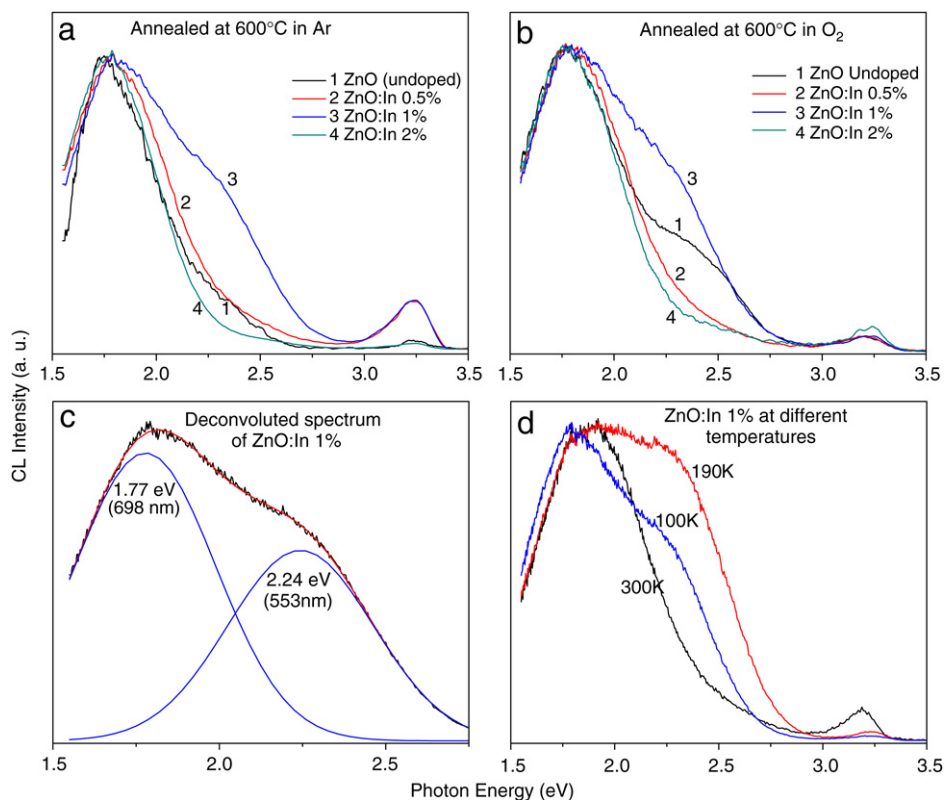


Fig. 5. (Color online) Low temperature (100 K) CL spectra of the samples with different % of In and annealed at 600 °C in (a) Ar and (b) O₂ atmospheres. (c) Deconvoluted defect-band showing two components centered at about 2.24 and 1.77 eV. (d) CL spectra acquired at different temperatures for the 1% In doped sample after annealing at 600 °C in Ar atmosphere.

annealing of yellow-related point defects in ZnO. Recently Erhart and Albe [26] have reported that Zn_i are the most mobile defects in ZnO and could be annealed out at temperatures as low as 90–130 K, in agreement with previous reports that reveal high diffusivity of this native defect [27,28]. We propose that the quenching of yellow emission in our annealed samples is due to the annealing of Zn_i defects. Finally, the red emission centered at 1.77 eV also revealed a decrease in their relative intensity after the thermal treatments [Fig. 4(b)–(d)]. Although this emission has been related to the presence of interstitial zinc [29,30], it has also been assigned to interstitial oxygen [31]. As can be seen from the Fig. 5(a) and (b), the annealing treatments eliminate the yellow emission related point defects more efficiently than the red emission related point defects, which apparently suggests that the interstitial oxygen atoms do not participate in the generation of the red-emission. Further studies are required to determinate the defects responsible for this emission.

4. Conclusions

Doped and undoped ZnO nanostructures with nominal 0.5, 1.0, and 2.0 mol% indium doping were grown by a low temperature hydrothermal technique. Quenching of CL emission occurs in the doped samples either due to the reduction of radiative point defects or by the formation of non-radiative defects. CL spectra of the as-grown samples reveal a broad defect emission band at about 2.12 eV apart from the near band edge emission at 3.2 eV. On annealing the samples at 400 °C and 600 °C either in Ar and O₂ atmospheres, the defect band shifts towards longer wavelength along with a reduction of intensity. The red shift of the broad defect-related band could be explained in terms of

the variation of relative intensities of its two component bands (at about 2.24 and 1.77 eV) that make up the broad band. On thermal annealing, the relative intensity of the yellow band centered at about 2.24 eV decreases due to the reduction of interstitial zinc in the samples.

Acknowledgements

This work was partially supported by grants from UC-MEXUS (No. CN-05-215), CONACyT (Grant # 47505 and 46269), PAPIIT-UNAM (Grant # IN107208) and VIEP-BUAP (Grant # 93/EXC/2008-1), Mexico. Technical helps of E. Flores and E. Aparicio are also acknowledged.

References

- [1] H. Dae-Kue, O. Min-Suk, L. Jae-Hong, C. Yong-Seok, P. Seong-Ju, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 121113.
- [2] H.S. Kim, F. Lugo, S.J. Pearton, D.P. Norton, Yu-Lin Wang, F. Ren, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 112108.
- [3] L. Liao, H.B. Lu, J.C. Li, C. Liu, D.J. Fu, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 173110.
- [4] J.Y. Son, S.J. Lim, J.H. Cho, W.K. Seong, Hyungjun Kim, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 053109.
- [5] L. Zi-Ling, D. Jian-Cheng, D. Jing-Jing, L. Fei-Fei, Mater. Sci. Eng. B 150 (2008) 99.
- [6] T. Chia-Lung, L. Yow-Jon, W. Ping-Hsun, C. Shu-You, L. Day-Shan, H. Jia-Huang, L. Chia-Jyi, S. Yu-Tai, C. Jie-Min, C. Hsing-Cheng, J. Appl. Phys. 101 (2007) 113713.
- [7] S.Y. Bae, C.W. Na, J.H. Kang, J. Part, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 2526.
- [8] Y. Yang, J. Qi, Y. Zhang, Q. Liao, L. Tang, Z. Qin, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 183117.
- [9] F. Reuss, C. Kirchner, Th. Gruber, R. Kling, S. Maschek, W. Limmer, A. Waag, P. Ziemann, J. Appl. Phys. 95 (2004) 3385.
- [10] C. Diaz-Guerra, J. Piqueras, V. Popa, A. Cojocar, I.M. Tiginyanu, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 223103.
- [11] R.B.M. Cross, M.M. De Souza, E.M. Sankara-Narayanan, Nanotechnology 16 (2005) 2188.
- [12] L. Chun-Lee, H. Yuen-Yung, S. Wei-Fang, L. Ching-Fuh, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 261107.
- [13] H.J. Fan, R. Scholz, M. Zacharias, U. Gösele, F. Bertam, D. Forster, J. Christen, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 023113.
- [14] A. Urbietta, P. Fernández, Ch. Hardalov, J. Piqueras, T. Sekiguchi, Mater. Sci. Eng. B 91 (2002) 345.
- [15] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 403.
- [16] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. Van de Walle, Phys. Rev. B 61 (2000) 15019.
- [17] M. Herrera-Zaldivar, J. Valenzuela-Benavides, U. Pal, Opt. Mater. 27 (2005) 1276.
- [18] A. Escobedo Morales, M. Herrera Zaldivar, U. Pal, Opt. Mater. 29 (2006) 100.
- [19] A. Urbietta, P. Fernández, J. Piqueras, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5968.
- [20] P.M. Ratheesh Kumar, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwabe, F. Singh, D.K. Avasthi, Semicond. Sci. Technol. 20 (2005) 120.
- [21] H.J. Fan, B. Fuhrmann, R. Scholz, C. Himcinschi, A. Berger, H. Leipner, A. Dadgar, A. Krost, S. Christiansen, U. Gösele, M. Zacharias, Nanotechnol. 17 (2006) S231.
- [22] J. Jie, G. Wang, X. Han, Q. Yu, Y. Liao, G. Li, J.G. Hou, Chem. Phys. Lett. 387 (2004) 466.
- [23] S. Yamauchi, Y. Goto, T. Hariu, J. Cryst. Growth 260 (2004) 1.
- [24] K.L. Wu, G.G. Siu, C.L. Fu, H.C. Ong, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2285.
- [25] R. Radoi, P. Fernández, J. Piqueras, M.S. Wiggins, J. Solids, Nanotechnol. 14 (2003) 794.
- [26] P. Erhart, K. Albe, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 201918.
- [27] A. Janotti, C.G. Van de Walle, J. Cryst. Growth 287 (2006) 58.
- [28] D.G. Thomas, J. Phys. Chem. Solidus (USA) 3 (1957) 229.
- [29] M. Gomi, N. Oorika, K. Ozaki, M. Koyano, Japan. J. Appl. Phys. 42 (2003) 481.
- [30] R.B. Cross, M.M. De Souza, E.M. Sankara-Narayanan, Nanotechnol. 16 (2005) 2188.
- [31] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, J. Appl. Phys. 84 (1998) 2287.



Cathodoluminescence evaluation of defect structure in hydrothermally grown ZnO:Sb nanorods

A. González^{1,2}, M. Herrera^{2,*}, J. Valenzuela², A. Escobedo^{3,4} and U. Pal³

¹Posgrado en Física de Materiales, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada., Apartado Postal 2732, Ensenada, B. C. 22860, Mexico.

²Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 356, Ensenada, B.C. 22800, Mexico

³Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, Puebla, Pue. 72570, Mexico

⁴Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, Puebla, Pue. 72570, Mexico

Cathodoluminescence emission of hydrothermally grown antimony doped ZnO nanostructures with different antimony doping (2, 5, and 11 at %) was studied in a scanning electron microscope (CL-SEM). Incorporation of antimony results in formation of mostly nanorods with low aspect ratio together with some Sb-rich nanoparticles. Transmission electron microscopy (TEM) of the Sb-doped samples revealed delaminated {10-10} planes produced by antimony surface segregation. CL spectra of the as-grown samples revealed well defined emission bands centered at 3.2, 2.74 and 2.0 eV, attributed to excitonic recombination, and the so-called blue and yellow emissions, respectively. It was observed that the intensity of the blue emission depends strongly on antimony content, suggesting the formation of point defects on Sb doping. While the yellow emission red-shifted after thermal annealing, either in argon or oxygen atmosphere, the intensity of the blue band decreases considerably; such behavior is explained through the reduction of the population of Zn_i defects.

Keywords: ZnO, nanorods, antimony doping, Cathodoluminescence.

1. INTRODUCTION

Zinc oxide (ZnO), a direct and wide band gap semiconductor (3.3 eV at 300 K) is currently one of the most studied materials due to its excellent electrical, optical and optoelectronic properties, promising to be a good candidate for the fabrication of optoelectronic devices, such as highly efficient blue lasers and UV, blue and white light-emitting diodes,¹ field-effect transistors,² gas sensors,³ photovoltaic cells,⁴ etc. All of these potential applications for ZnO are due to its wide band gap and large exciton binding energy (60 meV), larger than other semiconductor materials such as ZnSe (22 meV) and GaN (25 meV). For device applications, it is necessary to induce both *n*- and *p*-type conductivity in ZnO. Incorporation of doping atoms like Al, In, Sn and Ga has been tried in order to induce *n*-type conductivity,⁵⁻⁹ and N and P for

p-type conductivity.¹⁰⁻¹² Very recently, Sb was used to produce *p*-type ZnO thin films and nanostructures. Their optoelectronic properties were studied using different luminescent techniques like photoluminescence (PL), electroluminescence (EL), and cathodoluminescence.¹³⁻¹⁶ However, incorporation of impurities in semiconductors frequently produces crystalline defects that generate undesired luminescence or diminish some emissions due to generation of non-radiative centers, sometimes induced by heavy doping.¹⁴

Cathodoluminescence (CL), besides photoluminescence, is a widely used technique for defect characterization in semiconductors due to its high sensibility and spatial resolution to detect significant changes in optical properties induced by impurities/doping, even at low concentrations, like the spectral and spatial distribution of defect related

* Corresponding author; e-mail: zaldivar@cnyn.unam.mx

emissions in ZnO nanostructures.¹⁷ Perhaps the most well-known defect related emission in ZnO is the broad yellow emission centered at about of 2.2 eV, where the peak position and intensity depend strongly on the growth method.¹⁸ This visible emission has been frequently related to the presence of native point defects,¹⁹ extrinsic, and complex defects.²⁰ Previously we reported two component bands centred at about 1.77 eV y 2.24 eV for this broad visible emission in ZnO nanostructures.²¹

In this article, we present a detailed CL study on the generation of point defects in ZnO nanorods through incorporation of antimony. The effects of Sb doping and thermal annealing on the morphology and defect structures of ZnO nanostructures are discussed.

2. EXPERIMENTAL SECTION

Undoped and Sb doped ZnO nanostructures were grown through a low-temperature hydrothermal process, following the procedure reported earlier.²² Zinc acetate dihydrate [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Aldrich, 99.99%], antimony acetate [$\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$; Aldrich, 99.99%], ethylenediamine [$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$; J.T. Baker, 99.9%], and sodium hydroxide [NaOH ; Aldrich, 99.99%] were used without further purification. In a typical synthesis process, in a round bottom flask an alkaline solution of deionized water and ethylenediamine (9:1 v/v) was prepared. Afterwards 10.25 g of zinc acetate dihydrate was dissolved under vigorous stirring, and a measured amount of NaOH was incorporated into the solution until a pH of 12 was reached. The prepared solution was hydrothermally treated at 110°C for 15 h and subsequently cooled freely to room temperature. The final products were extracted by decantation and washed several times with deionized water and dried in a muffle furnace (>100 °C). For Sb doping, different amounts of antimony acetate was added to the aqueous solution in order to obtain the desired nominal doping of 0.5, 1.0 and 2.0 at %. All the obtained samples were annealed at 500 °C for 1 h under oxygen or argon flow.

For SEM and EDS analysis, powder samples were placed over graphite tape or silver paint adhered to a copper sample-holder. The samples were analyzed in a JEOL JSM 5300 SEM microscope, using electron beam energy of 15 keV. Along with EDS analysis, inductively coupled plasma (ICP) measurements were performed to determine the Sb content in doped samples (Table I). For ICP measurements, powder samples were digested in 3 ml of concentrated HCl and filled up to 50 ml with deionized water. A Thermo Electron ICAP 6500 ICP-OES system was used for this purpose. A JEOL JEM-2010 transmission electron microscope (TEM) operating at 200 keV was used to study changes in nanorod morphology due to thermal annealing. CL measurements were performed at room and low temperature (100 K) in the UV-visible spectral range. CL signal was generated by using the electron beam of a scanning electron microscope as excitation source. A Hamamatsu R928P photomultiplier tube and a SPEX 340E monochromator were used for spectral analysis.

Table I Sb content in ZnO:Sb nanostructures measured through EDS and ICP analysis.

Sample	Sb Concentration (Atomic %)		
	Nominal	EDS	ICP
Sample 1	----	0.00	0.00
Sample 2	0.5	0.19	2.56
Sample 3	1.0	0.50	4.88
Sample 4	2.0	1.67	11.85

3. RESULTS AND DISCUSSION

Secondary electron images from sample 1 show the formation of tapered needle shaped ZnO nanostructures with diameter in between 100 and 650 nm, and 4 μm average length [Fig. 1(a)]. From Figure 1 it can be seen that the morphology of the nanostructures changed drastically with increased Sb doping, from prismatic nanorods with increasingly shorter lengths in samples 2 and 3 [Fig. 1(b) and (c) respectively], to clustered particles in sample 4 [Fig. 1(d)]. Sample 2 and 3 also reveal a fairly uniform diameter distribution of 450 and 200 nm respectively, with several larger size structures in sample 3. Several nanoparticles could also be found in the sample 3 as shown in Figure 4 (arrows).

TEM images of the Sb doped samples revealed nanorods with an irregular surface in their lateral {10-10} planes, forming concentric ZnO layers at the ends (Fig. 2), suggesting a predominantly spiral growth of the crystal in the *c* direction. This phenomenon was observed only in Sb doped samples, and could be attributed to surface segregation of Sb. Previously, Kai *et al.* reported Sb segregation in ZnO grain boundaries, which induced the formation of bi-crystalline nanostructures.²³ Similarly, indium segregation in steps of a ZnO crystal was attributed by the cause of single crystal nanobelt growth.²⁴ Clearly the presence of the doping element affects the growth kinetics of ZnO crystals to form unusual structures.

Panchromatic CL images of undoped ZnO nanostructures reveal a homogeneous intensity distribution [Fig. 3(b)], with several nanorods that produce a more intense CL emission due to their higher thickness. Although a higher content of point defects in these nanorods that act as radiative centers can also account for their higher emission and cannot be discarded at this point.²⁵ CL images from antimony doped samples also show homogeneous CL intensity distribution as can be seen in Figures 3(c)-(h). EDS elemental mapping was performed on sample 3 in order to study the variation in chemical composition of the nanorods and nanoparticles. Figure 4(e) clearly shows that the nanoparticles have a higher Sb content than the nanorods, and as described before,

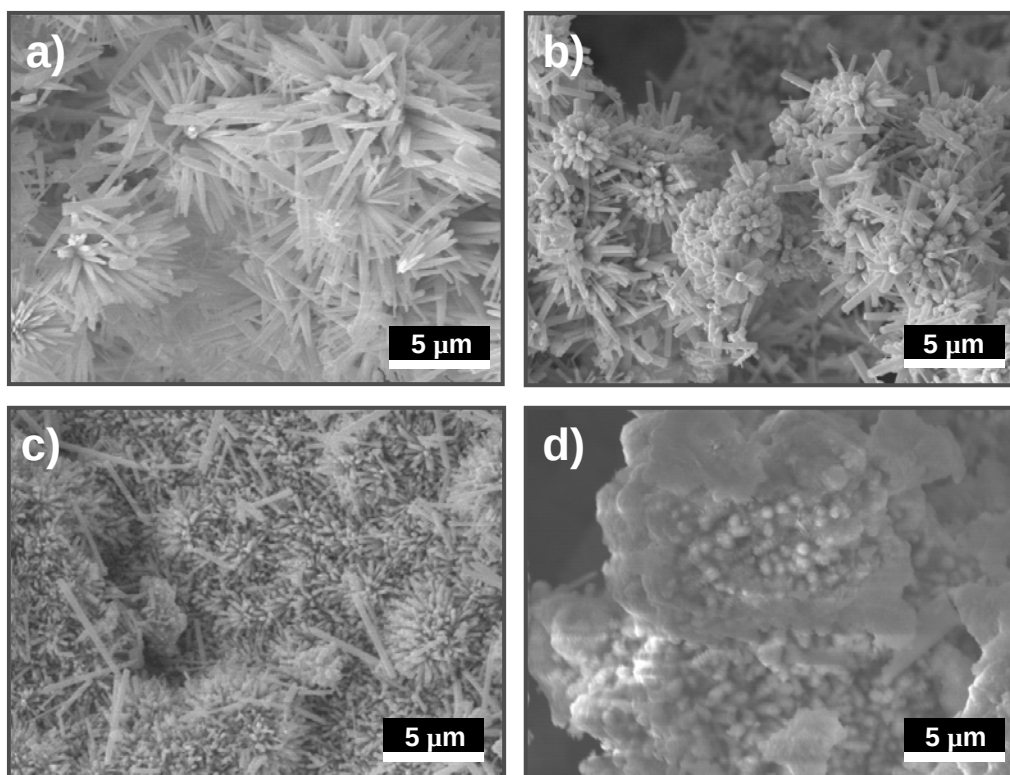


Fig. 1 Typical SEM images of undoped and antimony doped ZnO nanostructures. a) Sample 1, b) Sample 2, c) Sample 3 and d) Sample 4.

the length of the rods decreases with increasing Sb concentration, until a particle-like morphology results from high Sb content (sample 4).

Figure 5(a) shows the room temperature CL spectra of the doped and undoped ZnO nanostructures. The CL spectrum of the undoped sample (curve 1) shows two well resolved emission bands centered around 3.14 and 2.09 eV, which are identified as the UV excitonic emission and the defect related yellow band, respectively. The CL spectra of the as-grown samples reveal that the incorporation of antimony in the ZnO nanostructures has a strong effect on their CL properties. Such effect is more evident in the heavily doped sample (sample 4), where the luminescence intensity decreased considerably, with no excitonic band detected, suggesting a strong lattice distortion and the presence of non-radiative defects. This quenching effect has been observed previously in ZnO:Sb layers, and attributed to the lattice distortion produced by incorporation of Sb atoms with a higher ionic radius (74 pm for Zn^{2+} , 90 pm for Sb^{3+}).²⁶ Figures 5(b) and (c) show the CL spectra acquired at room temperature of samples annealed in argon and oxygen atmospheres, respectively. They reveal an increase in the $I_{\text{UV}}/I_{\text{yell}}$ ratio for all samples, irrespective of the annealing atmosphere. It is worth noting that the thermal treatment of the samples in argon atmosphere substantially enhances the relative intensity of the excitonic emission, and therefore the magnitude of $I_{\text{UV}}/I_{\text{yell}}$ ratio.

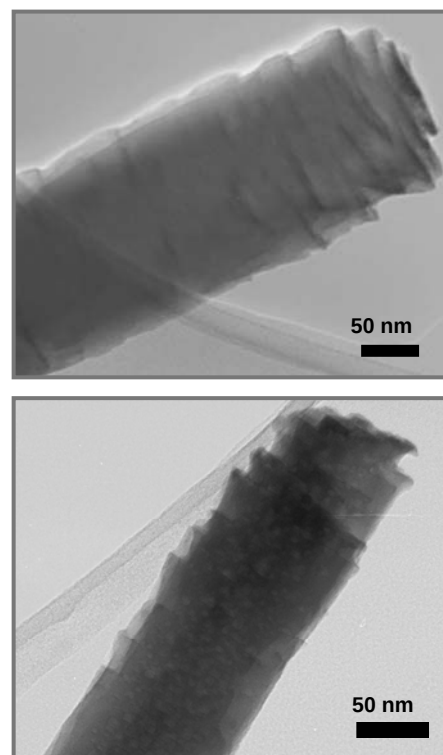


Fig. 2 Typical TEM images of ZnO:Sb nanorods of sample 3 a) as-grown and b) annealed at 500°C in O_2 atmosphere.

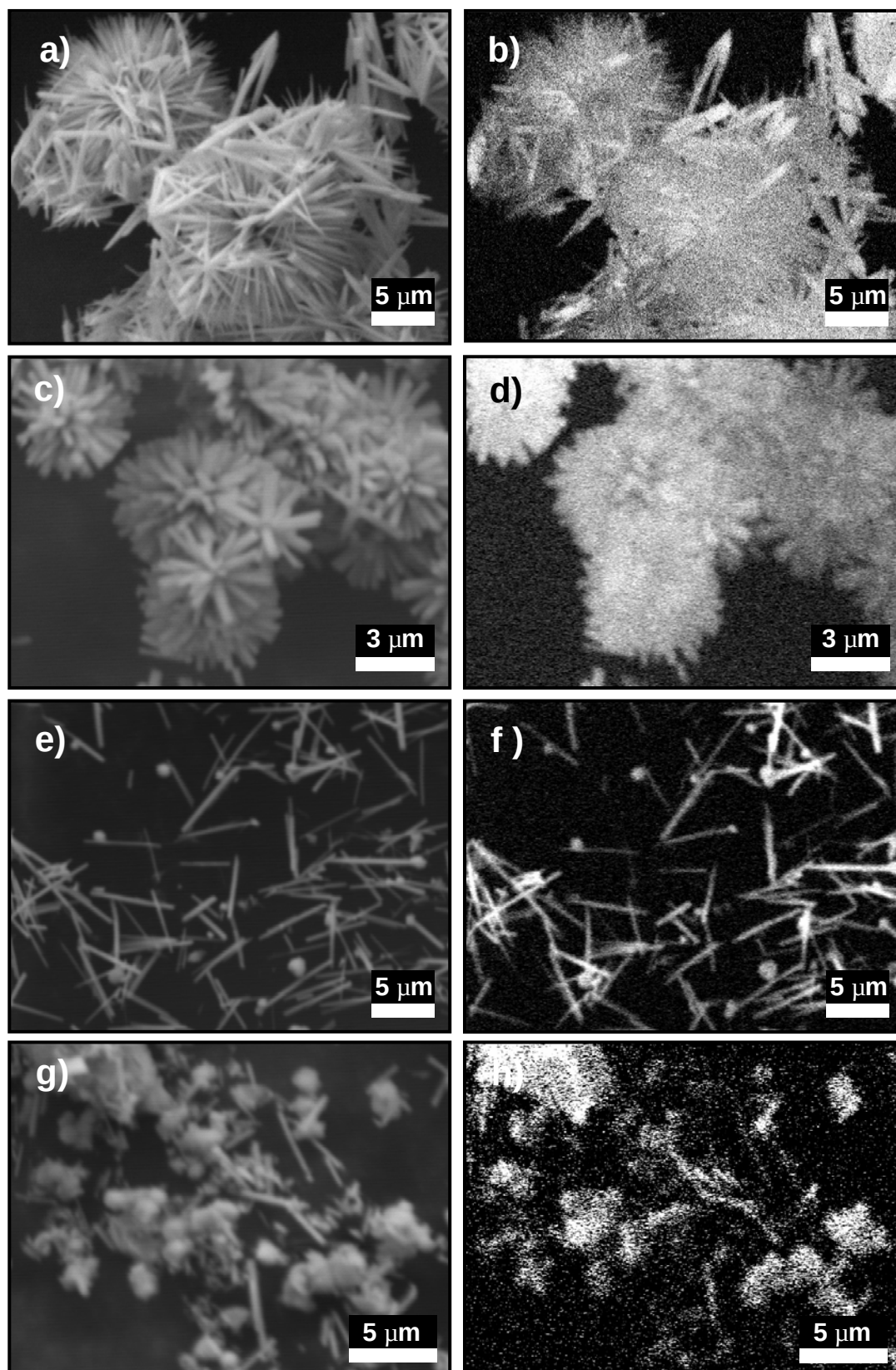


Fig. 3 Typical SEM images and their corresponding panchromatic CL images of ZnO:Sb nanorods. Sample 1 (a and b), sample 2 (c and d), sample 3 (e and f), and sample 4 (g and h).

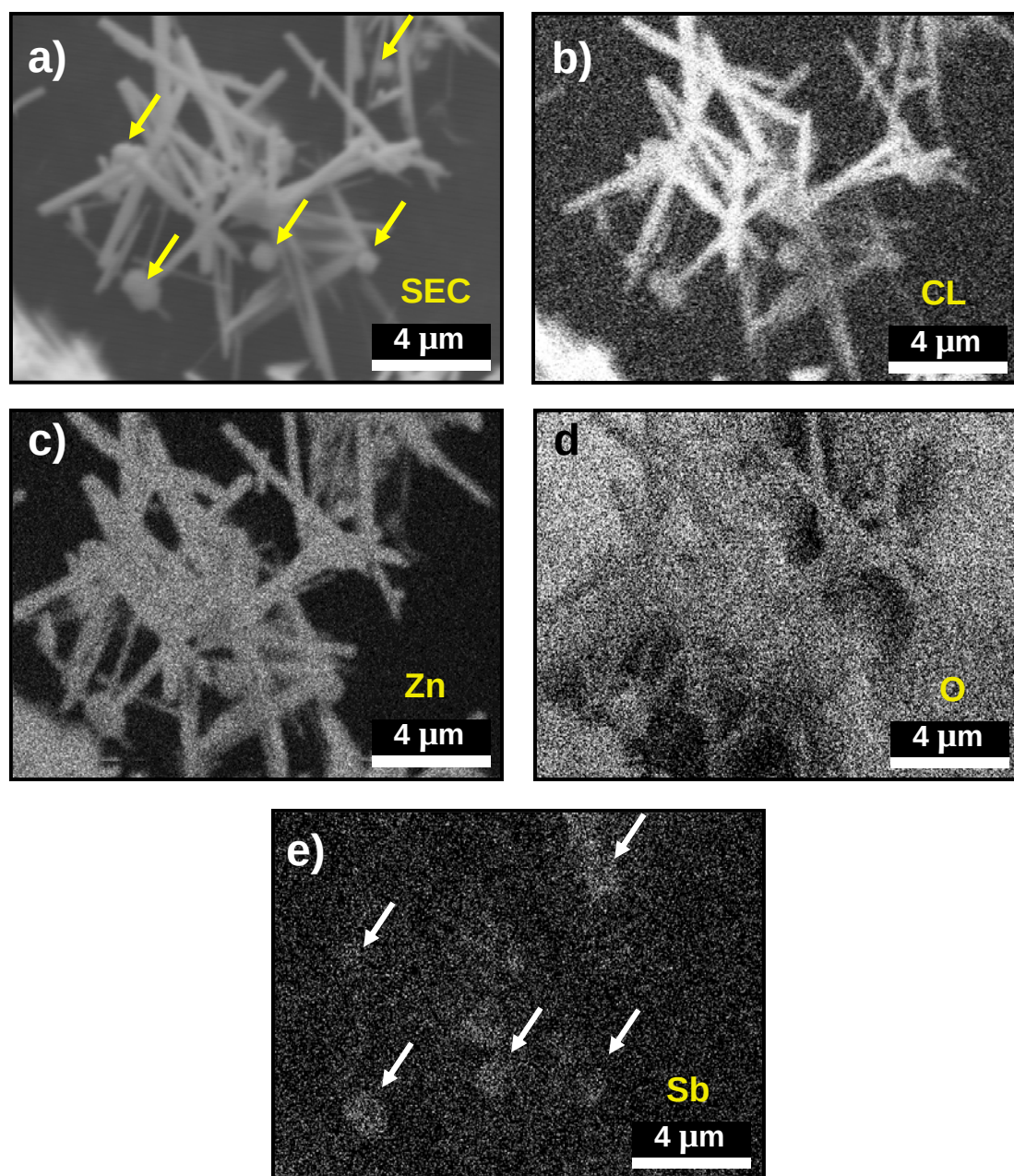


Fig. 4 Selected area a) secondary, b) CL images for the sample 3 and EDS elemental mapping for c) zinc (K & L series), d) oxygen (K series) and e) antimony (L series) over the same area.

CL spectra of all thermally treated samples (either in Ar or in O₂ atmosphere) show a red-shift of the yellow band. Such a red-shift might be due to the decrease in the relative emission intensity of a particular component of the broad yellow band. In a previous work we found that annealing ZnO nanorods in argon or oxygen atmosphere induces quenching of the emission band centered around 2.2 eV, which has been identified as a sub-band of the broad yellow emission.²¹ Although it was not possible to deconvolute the broad yellow band in the spectra of our sample to identify its components, we propose that thermal annealing decreases the

intensity of this particular yellow sub-band located at about 2.2 eV causing the observed red-shift, an effect previously explained in terms of the annealing of interstitial Zn (Zn_i) defects in the ZnO lattice.²¹

Normalized low temperature (100 K) CL spectra of the as-grown samples [Fig. 6(a)] show a yellow band centered around 2.0 eV and an emerging shoulder in the blue region observed only in Sb doped samples, which increases in intensity as the Sb concentration is increased. Figure 6(b) shows the deconvoluted CL spectrum of the defect-related emissions for sample 3, revealing a blue emission band

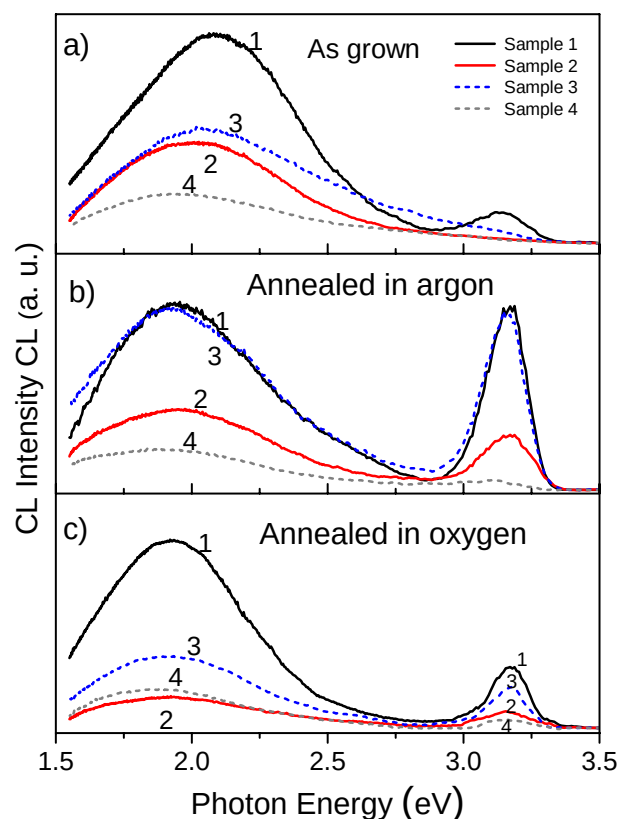


Fig. 5 Room temperature CL spectra of doped and undoped nanostructures for 1) sample 1, 2) sample 2, 3) sample 3 and 4) sample 4. a) As grown, b) after thermal treatment at 500 °C in Ar, and c) after thermal treatment at 500 °C in O₂ atmosphere.

centered around of 2.74 eV. Formation of a similar blue band in Sb doped ZnO nanorods grown by the sol-gel method was reported by Ilican *et al.*²⁷ Such emission was associated with the formation of Zn_i defects during synthesis. However, several authors have reported the presence of this blue emission in undoped ZnO²⁸⁻²⁹. Zheng *et al.* studied its origin in ZnO nanoshells using temperature-dependent photoluminescence, reporting that this emission in particular can be attributed to a strong localization effect of Zn_i centers in ZnO.³⁰ The presence of the blue emission in our samples suggests that Zn_i point defects could be formed by Sb doping.

Reported experimental work seems to support the proposed model of a complex Sb_{Zn}-2V_{Zn} defect formation in *p*-type ZnO:Sb, with an activation energy between 100 and 200 meV above the valence band.³¹⁻³⁴ In order to generate a Sb_{Zn}-2V_{Zn} defect, three Zn atoms are displaced from their lattice site thus forming Zn_i defects. We believe that such mechanism is taking place in our annealed Sb doped nanostructures with the incorporation of Sb atoms in the ZnO lattice.

Comparing the CL spectra of the as-grown samples shown in Figures 5(a) and 6(a) it can be seen that temperature has a noticeable effect on the yellow emission band: at low temperature the band shifts to lower energies and becomes narrower, i.e., the full width at half maximum value (FWHM) decreases from 770 meV at room temperature to 570 meV at 100 K. It is worth to note that the relative intensity of blue emission in as-grown doped samples increases at lower temperatures [Fig. 6(a)]. Since the red-shift of the yellow band has been associated to annealing of Zn_i, and the gene-

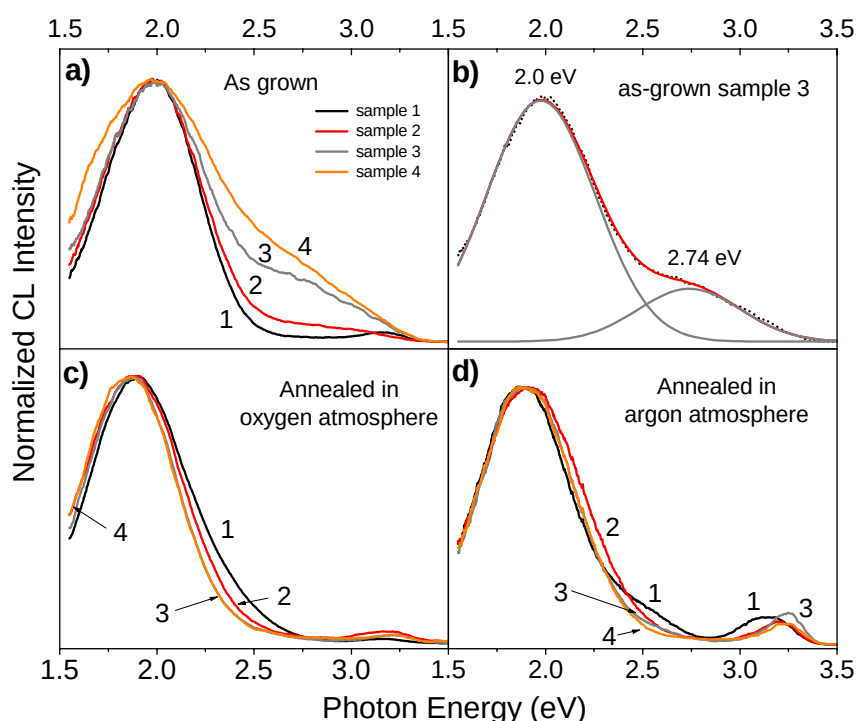


Fig. 6 Normalized CL spectra of doped and undoped nanostructures acquired at 100 K, for 1) sample 1, 2) sample 2, 3) sample 3 and 4) sample 4

ration of the blue emission is assigned to presence of Zn_i defects, we propose that a competitive process between electronic transitions responsible for these emissions is taking place.

Finally, the low temperature CL spectra of annealed samples, either in Ar or O_2 atmospheres, revealed a red-shift of the yellow band when compared their spectra before annealing, also an increase of the I_{UV}/I_{yell} ratio, and quenching of the blue emission [Figs. 6(c) and (d)]. As mentioned above, the red-shift of the yellow band can be attributed to a decrease in the relative intensity of the yellow sub-band centered at 2.2 eV. The increase in the I_{UV}/I_{yell} ratio is a result of the decrease of radiative defects, like Zn_i , which has been shown to be a common native defect with a high thermal diffusivity, which can be annealed at temperatures as low as 90-130K,³⁵⁻³⁷ same origin might be applied to the observed quenching of blue emission in doped samples.

4. CONCLUSIONS

Samples with different antimony contents were synthesized in order to study the effect of doping concentration on the morphology and optical properties of ZnO nanorods. Incorporation of Sb during growth resulted in the formation of nanorods with small aspect ratio, together with some Sb-rich nanoparticles. TEM measurements of the sample with 5 at% of Sb revealed delaminated {10-10} planes produced by antimony surface segregation. CL spectra of the as-grown samples revealed the presence of a blue band centered 2.74, with an intensity dependency on Sb content, indicating the formation of point defects due to Sb incorporation. We propose formation of Zn_i during the antimony incorporation in ZnO nanorods, which easily disappeared upon annealing at 500 °C in Ar and O_2 atmospheres due to its high thermal diffusivity.

Acknowledgments: This work was supported by PAPIIT-UNAM (Grants No. IN107208 and IN107808). Technical help from E. Flores, E. Aparicio, F. Ruiz are acknowledged. The authors also would to thank N. Pineda (CIMAV-Monterrey) for her technical assistance in the ICP measurements.

References

1. S. Nakamura, S. Pearton, and G. Fasol in *The blue laser diode*, 2nd Edition, Springer: Berlin (2000).
2. S. A. Michael, Ph. Avouris, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* 107, 659 (2003).
3. E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan, and Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1869 (2002).
4. K. Keis, L. Vayssieres, S. E. Lindquist, and A. Hagfeldt, *Nanostruct. Mater.* 12, 487 (1999).
5. G. Srinivasan, R. T. Rajendra Kumar, and J. Kumar, *Opt. Mater.* 30, 314 (2007).
6. D. Y. Ku, I. H. Kim, I. Lee, K. S. Lee, T. S. Lee, J. -H. Jeong, B. Cheong, Y. -J. Baik, and W. M. Kim, *Thin Solid Films* 515, 1364 (2006).
7. Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, and F. Yakuphanoglu, *Spectrochim. Acta Part A* 67, 1113 (2007).
8. L. J. Mandalapu, F. X. Xiu, Z. Yang, and J. L. Liu, *Solid-State Electron.* 51, 1014 (2007).
9. S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, and F. Yakuphanoglu, *Physica E* 35, 131 (2006).
10. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nat. Mater.* 4, 42 (2005).
11. J. G. Lu, Z. Z. Ye, F. Zhuge, Y. J. Zeng, B. H. Zhao, and L. P. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* 85, 3134 (2004).
12. D. K. Hwang, H. S. Kim, J. H. Lim, J. Y. Oh, J. H. Yang, S. J. Park, K. K. Kim, D. C. Look, and Y. S. Park, *Appl. Phys. Lett.* 86, 151917 (2005).
13. F. X. Xiu, Z. Yang, L. J. Mandalapu, D. T. Zhao, and J. L. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 87, 252102 (2005).
14. X. H. Pan, W. Guo, Z. Z. Ye, B. Liu, Y. Che, H. P. He, and Q. Pan, *J. Appl. Phys.* 105, 113516 (2009).
15. G. Hong, Z. Mingyu, J. Hong, W. Xuanzhang, and Z. Zhiguo, *J. Alloys Compd.* 464, 234 (2008).
16. L. J. Mandalapu, Z. Yang, S. Chu, and J. L. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 92, 122101 (2008).
17. H. J. Fan, R. Scholz, M. Zacharias, U. Gösele, F. Bertam, D. Forster, and J. Christen, *Appl. Phys. Lett.* 85, 1601 (2004).
18. D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djuricic, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, and S. J. Xu, *Appl. Phys. Lett.* 68, 403 (1996).
19. K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* 68, 403 (1996).
20. A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 61, 15019 (2000).
21. A. González, M. Herrera-Zaldívar, J. Valenzuela, A. Escobedo-Morales, and U. Pal, *Superlattices and Microstruct.* 45, 421 (2009).
22. A. Escobedo-Morales, U. Pal, M. Herrera-Zaldívar, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, 6551 (2008).
23. Z. Kai, Q. Xia-Ying, D. Xiao-Feng, Z. Shao-Min, and Z. Xiao-Hong, *Appl. Phys. Lett.* 86, 013103 (2005).
24. B. Aleman, P. Fernández, and J. Piqueras, *Appl. Phys. Lett.* 95, 013111 (2009).
25. A. Urbieto, P. Fernández, and J. Piqueras, *Appl. Phys. Lett.* 85, 5968 (2004).
26. O. Lopatiuk-Tirpak, W. V. Schoenfeld, L. Chernyak, F. X. Xiu, J. L. Liu, A. Osinsky, and P. Chow, *Appl. Phys. Lett.* 88, 202110 (2006).
27. S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, and J. Cui, *Physica E* 41, 96 (2008).
28. W. Cheng, P. Wu, X. Zou, and T. Xiao, *J. Appl. Phys.* 100, 054311 (2006).
29. Z. Y. Xue, D. H. Zhang, Q. P. Wang, and J. H. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 195, 126 (2002).
30. H. Zheng, Z. Li, W. Cai, and P. Liu, *J. Appl. Phys.* 102, 104307 (2007).
31. X. Pan, Z. Ye, J. Li, X. Gu, Y. Zeng, H. He, L. Zhu, and Y. Che, *Appl. Surf. Sci.* 253, 5067 (2007).
32. U. Wahl, J. G. Correia, T. Mondonça, and S. Decoster, *Appl. Phys. Lett.* 94, 261901 (2009).
33. F. X. Xiu, Z. Yang, L. J. Mandalapu, D. T. Zhao, J. L. Liu, and W. P. Beyermann, *Appl. Phys. Lett.* 88, 152101 (2005).
34. J. M. Qin, B. Yao, Y. Yan, J. Y. Zhang, X. P. Jia, Z. Z. Zhang, B. H. Li, C. X. Shan, and D. Z. Shen, *Appl. Phys. Lett.* 95, 022101 (2009).
35. A. Janotti and C. G. Van de Walle, *J. Cryst. Growth* 287, 58 (2006).
36. D. G. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids* 3, 299 (1957).
37. P. Erhart and K. Albe, *Appl. Phys. Lett.* 88, 201918 (2006).