UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD AZCAPOTZALCO

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO EMBEBIDAS
DENTRO DE UNA MATRIZ DE SiO₂ (SiO₂/n-ZnO_{NP}/SiO₂/p-Si_{sustrato}) DEPOSITADAS
MEDIANTE SPUTTERING REACTIVO”**

Tesis para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Presenta:

M. en C. Mario Francisco Ávila Meza

Asesor:

Dr. Miguel Ángel Meléndez Lira

Se realizó el depósito de nano partículas de óxido de zinc, confinadas en una matriz de dióxido de silicio a partir de blancos de zinc y silicio puros, sobre sustratos de silicio tipo *p*, utilizando la técnica de erosión catódica reactiva asistida por radio frecuencia sin tratamiento térmico posterior al depósito de los materiales. Se llevó a cabo la caracterización morfológica, química, pruebas físicas y mediciones eléctricas de las estructuras obtenidas.

Se logró obtener una capa de SiO_2 con rugosidad en el rango de nanómetros, sobre sustratos de silicio, controlando la presión parcial de oxígeno durante el proceso de erosión catódica. Las cuencas, propias de la rugosidad del material obtenido (SiO_2), sirvieron para alojar el Zn metálico promoviendo su nucleación y su oxidación parcial en un espacio reducido a la escala de nanómetros. Posteriormente se logró la oxidación completa del Zn y su confinamiento al depositar otra capa de SiO_2 , obteniendo muestras con la estructura: sustrato de silicio tipo *p*, óxido de silicio, nano partículas de óxido de zinc tipo *n* y una segunda capa de óxido de silicio: $\text{SiO}_2/n\text{-ZnO}_{\text{NP}}/\text{SiO}_2/p\text{-Si}_{\text{sustrato}}$.

Primero se analiza la morfología superficial de las muestras por medio de microscopías de fuerza atómica, de barrido y de transmisión. También se realizó difracción de rayos X, espectroscopía de luz visible y UV. Se demuestra la composición de dióxido de silicio de la primera capa depositada por medio de espectroscopía de infrarrojo.

Se obtiene la presencia y distribución de partículas de Zn a través de espectroscopía por energías dispersadas de rayos X y por espectroscopía de masas de iones secundarios.

Posteriormente se confirma la presencia del compuesto estequiométrico de ZnO por medio de espectroscopía de foto electrones emitidos por rayos X. Se confirma la presencia de partículas de ZnO con tamaño <10 nm con estructura cristalina hexagonal por medio de microscopía electrónica de transmisión.

Finalmente, se demuestra el comportamiento rectificante, típico de una unión *p-n*, y su respuesta eléctrica a la luz por medio de mediciones corriente-voltaje, en régimen de iluminación y oscuridad. Se evidencia la variación de sus características eléctricas al estímulo de diferentes longitudes de onda por medio de la técnica de respuesta espectral.

ABSTRACT

The synthesis of zinc oxide nanoparticles, confined in a matrix of silicon dioxide from pure zinc and silicon targets, on a *p*-type silicon substrate was carried out. The technique of reactive cathodic erosion assisted by radio frequency without heat treatment after the deposit of the materials was used. The morphological, chemical, physical and electrical characterization of the structures obtained was carried out.

It was possible to obtain a layer of SiO₂ with roughness in the range of nanometers, on silicon substrates, controlling the partial pressure of oxygen during the process of cathodic erosion. The basins, typical of the roughness of the material obtained, served to house the metallic Zn, promoting its nucleation and its partial oxidation in a space reduced to the scale of nanometers. Subsequently, the complete oxidation of Zn and its confinement was achieved by depositing another layer of SiO₂, obtaining samples with the structure: the *p*-type silicon substrate, a thin-roughness film of silicon oxide, *n*-type zinc oxide nanoparticles and finally a second layer of silicon oxide which completed the matrix; SiO₂/*n*-ZnO_{NP}/SiO₂/*p*-Si_{substrate}.

First, the surface morphology of the samples is analyzed by atomic force, scanning and transmission microscopy, X-ray diffraction, and UV-visible light spectroscopy. The silicon dioxide composition of the first deposited layer is demonstrated by infrared spectroscopy.

The presence and distribution of Zn particles were obtained through spectroscopy by scattered X-ray energies and by secondary ion mass spectroscopy.

Subsequently, the presence of the stoichiometric ZnO compound is confirmed by X-ray photoelectric electron spectroscopy. The presence of ZnO particles with size <10 nm with hexagonal crystalline structure is evidenced by transmission electron microscopy.

Finally, the rectifying behavior, typical of a *p-n* junction, and its electrical response to light by means of current-voltage, measurements in lighting and dark regime is demonstrated. The variation of its electrical characteristics to the stimulus of different wavelengths is evidenced by the spectral response technique.

DEDICATORIA

A mi madre y a mi abue por darme la vida, su cariño y por criarme.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor el Dr. Miguel Ángel Meléndez Lira por sus enseñanzas, ayuda y paciencia, por su tiempo.

A mis revisores de tesis y sinodales por su amable contribución en la escritura y defensa de la Tesis:

Dr. Isaías Hernández Pérez (Departamento de Ciencias Básicas, UAM-Azc)

Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé (Departamento de Materiales, UAM-Azc)

Dra. María de la Luz Olvera Amador (SEES CINVESTAV-IPN)

Dr. José Saúl Arias Cerón (SEES CINVESTAV-IPN)

Dr. Jorge Adalberto Huerta Ruelas (IPN CICATA)

Al personal de la UAM Azcapotzalco por abrir sus puertas y permitirme continuar mis estudios así como el apoyo económico para diferentes actividades académicas: Dr. Rafael López Bracho, Dr. Mario Alberto Romero Romo, Dr. Alberto Rubio Ponce y al comité de profesores investigadores que son parte del núcleo básico del Doctorado en Ciencia y Tecnología de los materiales de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería, por sus comentarios y observaciones durante los seminarios de presentación de avances. Rosalía Gutiérrez Ontiveros por su apoyo en cuestiones administrativas.

A mis colaboradores de publicación por sus aportaciones, ayuda, consejos y correcciones: Dr. Orlando Zelaya Ángel, Dr. Salvador Gallardo Hernández, Dr. José Luis Fernández Muñoz, Ing. Dante Alfaro Flores.

A todos y todas las que me apoyaron a realizar este trabajo dentro de las instalaciones del departamento de Física, la Sección de Electrónica de Estado Sólido y el Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica del CINVESTAV-IPN unidad Zacatenco: Diana García Sotelo, Alejandra García Sotelo, Marcela Guerrero Cruz, Ángel Guillén Cervantes, Rogelio Frago Soriano, Enrique Campos González, Carlos Álvarez Morales, Filiberto Bautista Gutiérrez, Mario Pérez-González, Zacarías Rivera Álvarez L. López, Norma Iris González García, Miguel Galván Arellano, Edmundo Ascencio, Adolfo Tavira, Daniel Bahena Uribe, Álvaro Ángeles Pascual.

A mi hermano Martín Ramírez Meza, familia Meza, familia Millán y familia Llave, a mis amigos a todos gracias por su alegría, cariño y amor incondicional, por toda su ayuda y consejos. A mi pareja Roxana Delgado López por su cariño. A mis compañeros de posgrado por su ejemplo y compañía.

Al CONACyT por su apoyo económico durante mis estudios de doctorado a través de la beca (CVU/Becario): 332314/234389.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	II
ABSTRACT	III
DEDICATORIA.....	IV
AGRADECIMIENTOS	V
LISTA DE FIGURAS	1
LISTA DE TABLAS.....	6
LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.....	7
I INTRODUCCIÓN	9
BIBLIOGRAFÍA	18
II ESTADO DEL ARTE	20
BIBLIOGRAFIA	23
III OBJETIVO GENERAL	27
IV OBJETIVOS PARTICULARES.....	28
V METODOLOGÍA	29
1 CAPÍTULO 1 DETALLES EXPERIMENTALES.....	1-1
1.1 PREPARACIÓN DE SUSTRATOS	1-1
1.2 CONDICIONES DE DEPÓSITO.....	1-3
1.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.....	1-5
1.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	1-7
1.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	1-9
1.5.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSADA.....	1-10
1.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....	1-11

1.6.1	DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE ÁREA SELECCIONADA	1-13
1.7	ESPECTROSCOPIA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS...	1-14
1.8	MEDICIONES OPTICAS.....	1-15
1.8.1	ESPECTROSCOPIA DE TRANSMITANCIA DE LUZ ULTRA VIOLETA-VISIBLE	1-15
1.8.2	REFLECTANCIA ESPECULAR.....	1-17
1.8.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRA-ROJO MEDIO	1-18
1.9	ESPECTROSCOPIA DE FOTO-ELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X	1-19
1.10	CURVA CARACTERISTICA DE CORRIENTE-VOLTAJE	1-22
1.11	RESPUESTA ESPECTRAL.....	1-27
	BIBLIOGRAFIA	1-29
2	CAPÍTULO 2 RESULTADOS	2-31
2.1	MUESTRAS OBTENIDAS	2-31
2.2	CARACTERIZACIÓN FÍSICA	2-32
2.2.1	MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.....	2-32
2.2.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	2-49
2.2.3	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	2-51
2.2.4	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION	2-62
2.2.5	ESPECTROSCOPIA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS	2-71
2.2.6	MEDICIONES OPTICAS	2-75
2.2.6.1	TRANSMITANCIA ULTRA VIOLETA-VISIBLE	2-75
2.2.6.2	REFLECTIVIDAD.....	2-79

2.3	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	2-82
2.3.1	ESPECTROSCOPIA CON INFRA ROJO MEDIO	2-82
2.3.1	ESPECTROSCOPIA DE FOTO-ELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X	2-84
	BIBLIOGRAFÍA	2-89
3	CAPÍTULO 3 CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS.....	3-90
3.1	CURVAS CORRIENTE VOLTAJE	3-90
3.2	RESPUESTA ESPECTRAL	3-96
4	CONCLUSIONES	102
5	TRABAJOS A FUTURO	105
	APÉNDICE A.....	106
	APÉNDICE B.....	107
	APÉNDICE C.....	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 Estructura atómica del ZnO a) fase cristalina tipo wurtzita y tetraedros en orden cercano, b) fase cristalina tipo blenda y c) fase tipo cúbica.	9
Figura 1-2 Serie continua de estados en un semiconductor volumétrico, a estados discretos en el caso de puntos cuánticos.	11
Figura 1-3 Esquema de la clasificación de las técnicas de depósito de materiales.	12
Figura 1-4 a) Esquema del proceso de CVD, b) etapas iniciales del crecimiento de capas delgadas mediante técnicas de fase vapor.	14
Figura 1-5 Esquema del sistema de depósito de erosión catódica o sputtering.	15
Figura 1-6 a) Esquema de la configuración de un sistema de erosión catódica DC, b) esquema de un sistema de sputtering tipo diodo asimétrico con fuente de RF.....	16
Figura 1-7 Sistema de Sputtering tipo diodo asimétrico: a) Potencial del electrodo alimentado con RF para algunos ciclos de la señal. b) Voltaje de electrodo y potencial de plasma en modo de estado estacionario.	17
Figura 1-8 Esquema general de obtención de NPs confinadas.....	29
Figura 1-9 Diagrama de flujo de la metodología empleada para la obtención de NPs de ZnO confinadas.	31
Figura 1-1 Posición de sustratos sobre el soporte calefactor, dentro de la cámara de depósito.	1-2
Figura 1-2 a) Cámara de vacío del sistema de depósito, b) controles del sistema de depósito de la marca INTERCOVAMEX SHC-600.....	1-4
Figura 1-3 a) Componentes de un microscopio de fuerza atómica, b) microscopio de Fuerza Atómica Autoprobe CP Research Microscope.....	1-7
Figura 1-4 a) Difracción de rayos X por la periodicidad de planos cristalinos, b) incidencia rasante donde la dirección cambia a medida que se mueve el detector.....	1-8
Figura 1-5 Esquema general de un Microscopio Electrónico de Barrido.	1-9
Figura 1-6 Componentes básicos de un microscopio electrónico de transmisión.....	1-12
Figura 1-7 Equipo de espectrometría de masas de iones secundarios.....	1-15
Figura 1-8 Modos de vibración para espectros de transmitancia IR en óxidos de silicio.....	1-19
Figura 1-9 a) Diagrama esquemático de los niveles electrónicos de un átomo del proceso de emisión por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, b) Esquema del analizador hemisférico concéntrico de energía de los electrones.	1-22
Figura 1-10 Curva característica I-V de la unión <i>p-n</i>	1-23
Figura 1-11 a) Muestra depositada sobre sustrato de Si y montada en baquelita para mediciones I-V, b) muestra con contactos de Au en la superficie y c) contacto trasero de Aluminio.	1-24
Figura 1-12 Característica I-V de una celda solar en obscuridad e iluminación. El área rectangular en gris representa la potencia otorgada por la celda a la carga con resistencia R_L	1-25

Figura 1-13 a) Modelo eléctrico de la celda solar ideal, b) modelo eléctrico de la celda considerando las resistencias en serie y paralelo.....	1-25
Figura 1-14 Diagrama esquemático de medición de respuesta espectral.....	1-28
Figura 2-1 a) Morfología superficial de sustrato limpio de silicio “ST3”, en una escala de 10 μm b) superficie analizada del sustrato ST3 en una escala de 5 μm	2-33
Figura 2-2 a) Morfología superficial de sustrato limpio de vidrio en una escala de 10 μm , b) superficie analizada del sustrato de vidrio en una escala de 5 μm	2-34
Figura 2-3 Imágenes por AFM de la primera capa de SiO_2 en escalas de 10, 5 y 2 μm para las diferentes PPO, sobre sustratos de silicio: a) silicio 25% O_2 , b) silicio 25% O_2 , c) silicio 25% O_2 , d) silicio 33% O_2 , e) silicio 33% O_2 , f) silicio 33% O_2 , g) silicio 50% O_2 , h) silicio 50% O_2 , i) silicio 50% O_2 , j) silicio 66% O_2 , k) silicio 66% O_2 , l) silicio 66% O_2 , m) silicio 75% O_2 , n) silicio 75% O_2 y o) silicio 75% O_2	2-36
Figura 2-4 Imágenes por AFM de la primera capa de SiO_2 en escalas de 10, 5 y 2 μm para las diferentes PPO, sobre sustratos de vidrio: a) vidrio 25% O_2 , b) vidrio 25% O_2 , c) vidrio 25% O_2 , d) vidrio 50% O_2 , e) vidrio 50% O_2 , f) vidrio 50% O_2 , g) vidrio 75% O_2 , h) vidrio 75% O_2 e i) vidrio 75% O_2	2-37
Figura 2-5 Valores RMS en nm de la rugosidad para las muestras con la primera capa de SiO_2 a diferentes PPO depositado sobre sustratos de silicio y depositadas a PPO25, PPO50 y PPO75 sobre sustratos de vidrio.....	2-39
Figura 2-6 Imágenes de AFM para las muestras sobre silicio, en escalas de 10, 5 y 2 μm , con PPO25, a) 1' de depósito de ZnO, b) 1' de depósito de ZnO, c) 1' de depósito de ZnO; d) 2' de depósito de ZnO, e) 2' de depósito de ZnO, f) 2' de depósito de ZnO; g) 3' de depósito de ZnO, h) 3' de depósito de ZnO e i) 3' de depósito de ZnO.....	2-40
Figura 2-7 Imágenes de AFM para muestras sobre silicio, en escalas de 10, 5 y 2 μm , con PPO33, a) 1' de depósito de ZnO, b) 1' de depósito de ZnO, c) 1' de depósito de ZnO; d) 2' de depósito de ZnO, e) 2' de depósito de ZnO, f) 2' de depósito de ZnO; g) 3' de depósito de ZnO, h) 3' de depósito de ZnO e i) 3' de depósito de ZnO.	2-41
Figura 2-8 Imágenes de AFM para las muestras sobre silicio, en escalas de 10, 5 y 2 μm , con PPO50, a) 1' de depósito de ZnO, b) 1' de depósito de ZnO, c) 1' de depósito de ZnO; d) 2' de depósito de ZnO, e) 2' de depósito de ZnO, f) 2' de depósito de ZnO; g) 3' de depósito de ZnO, h) 3' de depósito de ZnO e i) 3' de depósito de ZnO.	2-42
Figura 2-9 Imágenes de AFM para las muestras sobre silicio, en escalas de 10, 5 y 2 μm , con PPO66, a) 1' de depósito de ZnO, b) 1' de depósito de ZnO, c) 1' de depósito de ZnO; d) 2' de depósito de ZnO, e) 2' de depósito de ZnO, f) 2' de depósito de ZnO; g) 3' de depósito de ZnO, h) 3' de depósito de ZnO e i) 3' de depósito de ZnO.	2-43
Figura 2-10 Imágenes de AFM para las muestras sobre silicio, en escalas de 10, 5 y 2 μm , con PPO75, a) 1' de depósito de ZnO, b) 1' de depósito de ZnO, c) 1' de depósito de ZnO; d) 2' de depósito de ZnO, e) 2' de depósito de ZnO, f) 2' de depósito de ZnO; g) 3' de depósito de ZnO, h) 3' de depósito de ZnO e i) 3' de depósito de ZnO.....	2-44
Figura 2-11 Imágenes de AFM para las muestras sobre vidrio, en escalas de 10, 5 y 2 μm , con PPO25, a) 1' de depósito de ZnO, b) 1' de depósito de ZnO, c) 1' de depósito de ZnO; d) 2' de depósito de ZnO, e) 2' de depósito de ZnO, f) 2' de depósito de ZnO; g) 3' de depósito de ZnO, h) 3' de depósito de ZnO e i) 3' de depósito de ZnO.....	2-45
Figura 2-12 Imágenes de AFM para las muestras sobre vidrio, en escalas de 10, 5 y 2 μm , con PPO50, a) 1' de depósito de ZnO, b) 1' de depósito de ZnO, c) 1' de depósito de ZnO; d) 2' de depósito de ZnO, e) 2' de depósito de ZnO, f) 2' de depósito de ZnO; g) 3' de depósito de ZnO, h) 3' de depósito de ZnO e i) 3' de depósito de ZnO.....	2-46
Figura 2-13 Imágenes de AFM para las muestras sobre vidrio, en escalas de 10, 5 y 2 μm , con PPO50, a) 1' de depósito de ZnO, b) 1' de depósito de ZnO, c) 1' de depósito de ZnO; d) 2' de depósito de ZnO, e) 2' de depósito de ZnO, f) 2' de depósito de ZnO; g) 3' de depósito de ZnO, h) 3' de depósito de ZnO e i) 3' de depósito de ZnO.	2-47
Figura 2-14 Valores de rugosidad RMS de las muestras con todas las capas depositadas sobre sustratos de silicio y vidrio (barras verde claro y verde oscuro, respectivamente). Se comparan con los valores de rugosidad RMS de muestras con una sola capa de SiO_2 sobre sustratos de silicio (anaranjado) y sobre vidrio (rojo).....	2-48

Figura 2-15 a) Difractogramas de rayos X de todas las muestras depositadas sobre silicio, b) difractograma de rayos X obtenido para las muestras SPPO25_1', SPPO66_1', SPPO66_2' (verdes) y SPPO75_1' (amarillo). Se señalan los ángulos que tienen correspondencia con su plano cristalino para el ZnO. 2-49

Figura 2-16 a) Difractograma por la técnica de polvos para las muestras SPPO25_1', SPPO66_1', SPPO66_2' y SPPO75_1' realizados con el equipo Rigaku DMAX 2200, a) difractograma de rayos X obtenido para la muestra SPPO66_1' por el método de polvos..... 2-50

Figura 2-17 a) Acercamiento del difractograma de la muestra SPPO66_1', b) difractograma por método de polvos SPPO66_1', que muestra al plano (211) correspondiente a ZnO hexagonal..... 2-51

Figura 2-18 Micrográficas electrónicas del sustrato de silicio limpio llamada ST3. Se aprecia un patrón de figuras triangulares debidas al ataque de HF. Escala de: a) 5,000x y b) 40,000x. 2-52

Figura 2-19 Micrografía electrónica de barrido de la muestra SPPO25_1'. Escala de: a).50,000x y b) 200,000x. ... 2-53

Figura 2-20 Micrografía electrónica de barrido de la muestra SPPO25_1'. Escala de: a).50,000x y b) 150,000x. ... 2-54

Figura 2-21 Superficie de la muestra SPPO25_3' analizada por microscopía electrónica de barrido. Escala de: a) 100,000x, b) 250,000x, c) 400,000x y d) espesores aproximados de 0.35 μm de las capas de SiO_2 por medio de una imagen de SEM de una sección transversal de la hetero estructura obtenida. 2-55

Figura 2-22 Mapeo de elementos por espectroscopía de energía dispersada de las 3 muestras con 25% de presión parcial de oxígeno a) SPPO25_1', b) SPPO25_2' y c) SPPO25_3'. 2-56

Figura 2-23 a) Micrografía electrónica de barrido y b) resultados del microanálisis por rayos X para la muestra SPPO33_1'. 2-57

Figura 2-24 Micrografía electrónica de barrido de la muestra SPPO66_1'. Escala de: a) 50,000x, b) 100,000x y c) 200,000x..... 2-57

Figura 2-25 Mapa de distribución de materiales seleccionados (Zn y O) por espectroscopía de energía dispersada de la muestra SPPO66_1' a) Mapeo EDS de la muestra SPPO60_1', b) distribución de zinc y c) distribución del oxígeno. 2-58

Figura 2-26 Micrografía electrónica de barrido de la muestra SPPO75_1'. Escala de: a) 20,000x, b) 50,000x, c) 100,000x y d) 200,000x. 2-59

Figura 2-27 Micrografía electrónica de barrido de la muestra SPPO75_2'. Escala de: a) 10000x b) 20000x, c) 50000x y d) 100000x. 2-60

Figura 2-28 Micrografía electrónica de barrido de la muestra SPPO75_3'. a) Escala de: a) 5000x, b) 10000x, c) 20000x y d) 100000x. 2-61

Figura 2-29 a) Micrografía electrónica de transmisión de la muestra SPPO25_2' donde se aprecia la distancia interplanar, que corresponden a planos cristalinos b) patrón de difracción de electrones para SPPO25_2' con planos indicados que de acuerdo a cartas cristalográficas de difracción de electrones, corresponden a ZnO. 2-62

Figura 2-30 a) Micrografía electrónica de transmisión de la muestra SPPO50_1' donde se aprecia la distancia interplanar, b) patrón de difracción de electrones para SPPO50_1' con planos indicados que corresponden a ZnO. 2-63

Figura 2-31 a) Micrografía electrónica de transmisión de la muestra SPPO50_2' donde se aprecia la distancia interplanar, b) patrón de difracción de electrones para SPPO50_2' con planos indicados que corresponden a ZnO. 2-64

Figura 2-32 a) Micrografía electrónica de transmisión de la muestra SPPO50_3' zona A, inserto se presentan los planos cristalinos y la distancia interplanares. b) Micrografía electrónica de transmisión de la muestra SPPO50_3' zona B, inserto se muestran los planos cristalinos y las distancias interplanares. 2-65

Figura 2-33 a) Micrografía electrónica de transmisión de la muestra SPPO50_3' zona C, inserto se presentan los planos cristalinos y las distancias interplanares. b) Micrografía electrónica de transmisión de la muestra SPPO50_3' zona D, inserto se presentan los planos cristalinos y las distancias interplanares.	2-66
Figura 2-34 a) Micrografía electrónica de transmisión de la muestra SPPO50_3' presenta el plano cristalino (002), b) patrón de difracción para SPPO50_3' con planos indicados que corresponden a ZnO.	2-66
Figura 2-35 Microscopía electrónica de transmisión de la muestra SPPO75_3' que muestra cúmulos de partículas en la escala de los 10 nm de tamaño, b) Patrón de difracción de electrones para SPPO75_3'	2-67
Figura 2-36 a) Microscopía electrónica de transmisión de la muestra SPPO75_3' que presenta el plano cristalino (101), b) patrón de difracción de electrones para SPPO75_3' con planos indicados que corresponden a ZnO.	2-68
Figura 2-37 a) Microscopía electrónica de transmisión, zona A correspondiente a la muestra SPPO75_3', b) Patrón de difracción, se indican los planos cristalinos que coinciden con la estructura hexagonal del ZnO.	2-68
Figura 2-38 a) Microscopía electrónica de transmisión, zona B de partícula correspondiente a la muestra SPPO75_3', b) Patrón de difracción de electrones de área seleccionada de partícula correspondiente a la muestra SPPO75_3', se indican los planos cristalinos que coinciden con la estructura hexagonal del ZnO.	2-69
Figura 2-39 a) Microscopía electrónica de transmisión, acercamiento a la zona B de la muestra SPPO75_3', b) patrón de difracción de electrones a zona C de la muestra SPPO75_3', se muestran los planos cristalinos que coinciden con la estructura hexagonal del ZnO y c) patrón de difracción de electrones a zona D de la muestra SPPO75_3', se muestran los planos cristalinos que coinciden con la estructura hexagonal del ZnO	2-70
Figura 2-40 Gráfico del perfil de elementos obtenido por espectroscopía de masas de iones secundarios e inserto está el cálculo del área total para la concentración de Zn+, para: a) la muestra SPPO66_1'. b muestra SPPO66_2' y c) muestra SPPO66_3'	2-72
Figura 2-41 Señal de perfil de elementos, Si+, Zn+ y O+ obtenido por espectroscopía de masas de iones secundarios e inserto está el gráfico del área bajo la curva para la señal del elemento Zn+ para: a) la muestra SPPO25_1', b) muestra SPPO25_2', c) muestra SPPO25_3'.	2-74
Figura 2-42 Espectro de transmitancia UV-Visible de todas las muestras con la estructura completa SiO ₂ /ZnO/SiO ₂ /Vidrio y tres diferentes tiempos de depósito de zinc depositadas sobre vidrio.	2-76
Figura 2-43 Valores máximos de los espectros de transmitancia UV-Visible donde se aprecia la influencia del tiempo de depósito de ZnO y la presión parcial de oxígeno.	2-76
Figura 2-44 Espectros de transmitancia UV-Visible de todas las muestras en función de la energía.	2-77
Figura 2-45 a) Relación de PPO y tiempo de depósito de Zn contra el incremento de energía de brecha prohibida, b) gráfica de Tamaño de NPs contra energía de banda directa a partir del modelo de Brus [5], c) gráfica de Tamaño de NPs con respecto al tiempo de depósito de Zn a partir del modelo de Brus [5].	2-78
Figura 2-46 Espectros de reflectancia las muestras depositadas sobre sustrato de silicio.	2-80
Figura 2-47 a) Gráfico de reflectancia de las muestras con 1 minuto de depósito de Zn, b) gráfico de reflectancia de las muestras con 2 min de depósito de Zn, respecto a la energía de luz reflejada, c) espectro de reflectancia de muestras con 3 min de depósito de Zn.	2-82
Figura 2-48 a) Espectro de transmitancia en el rango de infra-rojo medio para tres diferentes muestras depositadas sobre sustratos de silicio con PPO 25, 50 y 75% de la primera capa de SiO ₂ , donde se aprecian los picos característicos en 816, 1104 y uno adicional en 515 cm ⁻¹	2-83
Figura 2-49 Espectros de foto-electrones emitidos por rayos X para las tres muestras con presión parcial de oxígeno de 25% a 1, 2 y 3 min de depósito de Zn, a) del orbital 2p del zinc y b) del orbital 1s del oxígeno. Se observa la relación directa entre la intensidad de estos espectros con la cantidad de depósito de Zn.	2-85

Figura 2-50 Espectros de foto-electrones emitidos por rayos X para las tres muestras con presión parcial de oxígeno de 33% a 1 y 2 min de depósito de Zn, a) del orbital 2p del zinc, ajuste en los dos picos característicos en 1022.40 y 1045.40 eV, b) del orbital 1s del oxígeno..... 2-85

Figura 2-51 Espectros de foto-electrones emitidos por rayos X para las tres muestras con presión parcial de oxígeno de 50% a 1 y 3 min de depósito de Zn, a) del orbital 2p del zinc, espectro de la muestra con 3 min de depósito de Zn, se distingue perfectamente al igual que los picos anteriores y para la muestra SPPO50_1' no se considera por la muy baja intensidad, b) del orbital 1s del oxígeno en el mismo punto de energía de enlace para ambas muestras analizadas. 2-86

Figura 2-52 Espectros de foto-electrones emitidos por rayos X para las tres muestras con presión parcial de oxígeno de 75% a 2 min de depósito de Zn, a) del orbital 2p del zinc, se definen perfectamente los picos de las energías de enlace característicos, b) del orbital 1s del oxígeno, pico central en 332.8 eV de energía, el cual corresponde al valor del enlace del oxígeno en el compuesto ZnO. 2-87

Figura 3-1 Diagrama de bandas correspondiente a las estructuras completas obtenidas. 3-90

Figura 3-2 a) Característica I-V de muestra SPPO25_1' en condición de oscuridad e iluminación, b) característica I-V de muestra con SPPO25_2' en condición de oscuridad e iluminación, c) curva I-V medida para la muestra SPPO25_3'. 3-92

Figura 3-3 a) Curva característica I-V de la muestra SPPO33_1', b) curva característica I-V de la muestra SPPO33_2'. 3-93

Figura 3-4 Curva característica I-V de la muestra SPPO50_1', régimen en oscuro e iluminación, b) curva característica I-V de la muestra SPPO50_2', régimen en oscuro e iluminación, c) curva característica I-V de la muestra SPPO50_3', régimen en oscuro e iluminación. 3-94

Figura 3-5 a) Curva característica I-V de la muestra SPPO66_1', régimen en oscuro e iluminación, b) curva característica I-V de la muestra SPPO66_2', régimen en oscuro e iluminación, c) curva característica I-V de la muestra SPPO66_3', régimen en oscuro e iluminación. 3-95

Figura 3-6 a) Curva característica I-V de la muestra SPPO75_2', régimen en oscuro e iluminación, b) curva característica I-V de la muestra SPPO75_3', régimen en oscuro e iluminación. 3-96

Figura 3-7 Respuesta espectral normalizada de todas las muestras obtenidas sobre sustrato de silicio a) SPPO25_1', b) SPPO25_2', c) SPPO25_3', d) SPPO33_2', e) SPPO50_1', f) SPPO50_2', g) SPPO50_3', h) SPPO66_1', i) SPPO66_2', j) SPPO66_3', k) SPPO75_2' y l) SPPO75_3'. 3-98

Figura 3-8 Respuesta espectral de las muestras SPPO25, 50, 66 % y 1 minuto de depósito de Zn. 3-99

Figura 3-9 Respuesta espectral de las muestras SPPO25, 33, 50, 66, 75% y con 2 min de depósito de Zn. 3-100

Figura 3-10 Respuesta espectral de las muestras SPPO25, 50, 66, 75% y con 3 min de depósito de Zn. 3-101

LISTA DE TABLAS

Tabla 1-1 Principales propiedades del ZnO.....	10
Tabla 1-1 Proceso de limpieza para sustratos de vidrio.	1-2
Tabla 1-2 Proceso de limpieza para sustratos de silicio.	1-2
Tabla 1-3 Condiciones de depósito.....	1-4
Tabla 2-1 Muestras obtenidas	2-32
Tabla 2-2 Valores de energía de banda prohibida de las muestras depositadas sobre vidrio.	2-79
Tabla 2-3 Valores de los picos de Zn para el orbital 2 <i>p</i> de cada una de las muestras analizadas.....	2-87
Tabla 2-4 Pico principal de oxígeno para el orbital 1 <i>s</i>	2-88

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AACVD	¹ Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition
AFM	¹ Atomic Force Microscopy
AIE	Agencia Internacional de Energía
a-Si	Silicio Amorfo
CCD	¹ Charge-Couple Device
CIGS	CuGaSe ₂
CS	Celda Solar
c-Si	Silicio Mono cristalino
CHA	¹ Concentric Hemispheric Analyzer
CVD	¹ Chemical Vapor Deposition
DC	¹ Direct Current
DSSC	¹ Dye Sensitized Solar Cell
EDS	¹ Energy Dispersive Spectroscopy
E _g	¹ Energy Gap
EE	Energía de Enlace
EQ	Eficiencia Cuántica
FACVD	¹ Flame Assisted Chemical Vapor Deposition
FTIR	¹ Fourier Transform Infra Red
FFT	¹ Fast Fourier Transform
HVPE	¹ Hydride Vapor Phase Epitaxy
I-V	¹ Intensity-Voltage
LED	¹ Light Emitting Diode
LIA	¹ Lock In Amplifier
MBE	¹ Molecular Beam Epitaxy
MOCVD	¹ Metal-Organic Chemical Vapor Deposition
NPs	Nano Partículas
PLD	¹ Pulsed láser Deposition
PPO	Presión Parcial de Oxígeno
pSi	Silicio Poli cristalino
QD	¹ Quantum Dots
QDSC	¹ Quantum Dot Solar Cell
r	longitud natural de par electrón-hueco
r _B	radio de excitón de Bohr
RE	Respuesta Espectral

RF	Radio Frecuencia
RMS	¹ Root Mean Square
Rq	¹ Roughness Square
SAED	¹ Selected Area Electron Diffraction
SEM	¹ Scanning Electron Microscopy
SIMS	¹ Secondary Ion Mass Spectroscopy
Si	Silicio
SiO ₂	Dióxido de Silicio
TEM	¹ Transmission Electron Microscopy
UHTS	¹ Ultra-High Throughput Spectrometers
UV	Ultra Violeta
UV-Vis	Ultra-Violeta-Visible
Vid	Vidrio
XPS	¹ X-Ray Photons Spectroscopy
XRD	¹ X-Ray Diffraction
Zn	Zinc
ZnO	Óxido de Zinc
0D	Cero Dimensiones
ATR	¹ Attenuated Total Reflectance
MIR	¹ Multiple Internal Reflectance

¹Por sus siglas en inglés.

I INTRODUCCIÓN

El ZnO es un compuesto binario semiconductor del grupo II-VI, bio-compatible, estable en el aire, que presenta la estructura cristalina tipo wurtzita, blenda y cúbica, mostradas en la **Figura 1-1** a), b) y c), respectivamente. Donde, para la estructura wurtzita, cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro y viceversa, formando tetraedros coordinados como se muestra en la **Figura 1-1** a). Tiene un carácter iónico negativo dando como resultado un semiconductor intrínsecamente tipo *n*. La estructura cristalina tipo wurtzita es la más estable en condiciones estándar de presión y temperatura.

Figura 1-1 Estructura atómica del ZnO a) fase cristalina tipo wurtzita y tetraedros en orden cercano, b) fase cristalina tipo blenda y c) fase tipo cúbica.

Posee una estructura de bandas directo, para el ZnO macroscópico es de ~ 3.37 eV lo que corresponde a una longitud de onda en la región de la luz ultravioleta (UV) del orden de 370 nm. Por medio del confinamiento cuántico, la brecha de banda aumenta a más de 4 eV para nano partículas (NPs) de ZnO con un radio < 7 nm [1]. Tiene una energía de enlace del excitón (EE) grande de 60 meV siendo estable al aire, lo que es adecuado para el funcionamiento a temperatura ambiente. Tiene un bajo índice de refracción ~ 2 , en comparación con la mayoría de los semiconductores, lo que facilita la extracción y propagación de la luz. Estas propiedades, entre otras, hacen de las NPs de ZnO un semiconductor prometedor en la fabricación de fuentes de luz como láser o leds, la implementación en dispositivos micro-electrónicos como son los transistores, celdas fotovoltaicas, transductores y primordialmente para este trabajo se pueden aplicar como sensores de determinadas longitudes de onda. Entre sus propiedades tenemos las que se resumen en la siguiente **Tabla 1-1**, [2-4]:

Tabla 1-1 Principales propiedades del ZnO.

PARÁMETRO	VALOR	PARÁMETRO	VALOR
Fase cristalina	Wurtzita	Conductividad térmica	0.6, 1-1.2
Banda prohibida	3.37 eV	Energía de excitón	60 meV
Densidad	5.606 g/cm ³	Constante dieléctrica	8.656
Índice de refracción	2.008, 2.029	Movilidad hall tipo p	5-50 cm ² /Vs
Punto de fusión	1975 °C	Movilidad hall tipo n	200 cm ² /Vs

En nuestros días el descubrimiento de estructuras nanométricas confinadas a cero dimensiones (0D) conocidos también como puntos cuánticos (QD) se atribuye a dos diferentes grupos de investigadores: por un lado en Rusia por *Alexei I. Ekimov*, quién en 1981 obtuvo nano cristales de CuCl crecidos en una matriz de vidrio [5] y por otro lado a *Luis E. Brus* y *Alexander Afros* en Estados Unidos quienes los obtuvieron en soluciones coloidales. El término de “Quantum Dots” fue acuñado por el físico estadounidense *Mark A. Redd* en 1998 quien buscaba denotar que se trata de materiales semiconductores que se encuentran confinados en las tres dimensiones espaciales por el tamaño físico de alrededor de 0.1 a 10 nanómetros, con sólo varios cientos de átomos que conforman el QD considerando que por ejemplo el átomo de hidrógeno es de aproximadamente 0.32 nm [6].

Al comparar los materiales nano-métricos con los materiales macroscópicos encontramos que esta gran diferencia de tamaño provoca que las propiedades de los materiales se modifiquen drásticamente, así como el surgimiento de nuevas propiedades no existentes en el material macroscópico.

Si el material semiconductor tiene un tamaño finito acercándose a la escala de longitud natural de su par electrón-hueco (r) también conocido como radio de excitón de *Bohr* (r_B), se observará la cuantización de los estados de energía debido al número finito de repetición de celdas unitarias en tres dimensiones (confinamiento de los portadores en un pozo de potencial en 3D), por lo tanto, aumenta la energía total de la banda prohibida.

Debido a lo descrito anteriormente, la transición de una serie continua de estados en un semiconductor volumétrico, a estados discretos como se muestra en la **Figura 1-2**, da como resultado que las propiedades ópticas de un material semiconductor finito difieran significativamente de un material semiconductor volumétrico.

Figura 1-2 Serie continua de estados en un semiconductor volumétrico, a estados discretos en el caso de puntos cuánticos.

Para los puntos cuánticos, que están en el régimen de confinamiento fuerte ($r < r_B$), la energía de los niveles cuánticos del electrón y del hueco, se puede derivar de la ecuación de *Schrödinger* y la solución exacta se puede escribir en una expresión parabólica mostradas en la Ecuación I y II.

$$E_n^{e,h} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{e,h}} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_{e,h} a^2}; k = \frac{n\pi}{a}; n = 1, 2, 3, \dots \quad (I)$$

$$E_{l,n}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \phi_{l,n}^2}{2m_{e,h} a^2} \quad (II)$$

En particular, la modificación de las propiedades vendrá dada por el hecho de que los materiales nano-estructurados son materiales de dimensiones reducidas. Dicho fenómeno producirá un incremento en la separación entre los niveles de energía y de la brecha prohibida, a medida que el tamaño de la estructura se reduce. Según el modelo de *Louis Brus* [7] (Ecuación III):

$$E_g^* = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2e r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon r} \quad (III)$$

Los puntos cuánticos tienen aplicaciones en el área de la foto electrónica, debido a la fuerte fluorescencia que presentan, así como la posibilidad de elegir la longitud de onda de emisión y absorción variando el tamaño o las características de superficie de los mismos.

TÉCNICAS DE CRECIMIENTO

El ZnO tiene una variedad muy amplia de diferentes nano-estructuras entre las que se incluyen algunas altamente ordenadas como son: nano-alambres, estructuras tipo torre, nano-rodillos, nano-cinturones, nano-resortes, nano-peines, nano-anillos, nano-tips, nano-tubes, nano-tetrapods y nano-dots o puntos cuánticos, entre otros [3,8].

Las NPs de ZnO pueden obtenerse utilizando una gran variedad de técnicas dependiendo de la aplicación y del tipo de sustrato, por ejemplo: evaporación por haz de electrones, descarga plasmática reactiva, depósito químico de vapor (CVD), depósito de vapor electroquímico, depósito químico de vapor asistido por flama (FACVD), depósito directo de NPs, sputtering, depósito por láser pulsado (PLD), epitaxia por haces moleculares (MBE), CVD asistido por aerosol (AA-CVD), sol-gel entre otras.

De manera general podemos describir las etapas de un depósito químico de materiales en las cuatro etapas descritas a continuación, donde tres de ellas (incisos a, b, d) corresponden al depósito físico:

- a) Emisión del material precursor de una fuente.
- b) Transporte de las partículas al sustrato.
- c) Reacción o descomposición del material precursor en la superficie del sustrato (método químico).
- d) Condensación sobre el sustrato.

Estos métodos de depósito son basadas en técnicas físico-químicas según la interacción del precursor con el sustrato y se pueden clasificar de acuerdo al siguiente esquema mostrado en la

Figura 1-3:

Figura 1-3 Esquema de la clasificación de las técnicas de depósito de materiales.

De acuerdo a nuestro trabajo experimental, a continuación daremos la descripción general de la técnica de depósito en fase de vapor de tipo química y física, centrándonos en la fase física por ser la que corresponde a la técnica de pulverización catódica.

DEPÓSITO QUÍMICO EN FASE DE VAPOR

El proceso de depósito químico en fase de vapor (CVD), consiste en la reacción de uno o varios compuestos gaseosos para producir un sólido. Las fuentes precursoras de estos productos generalmente están en forma de gas o líquido. En ambos casos, los reactivos han de ser arrastrados a la cámara de reacción en la proporción adecuada para producir el material deseado, una vez que ocurre la reacción. El esquema del proceso se describe en la **Figura 1-4 a)**, donde se muestra un reactor dentro del cual se sitúa el sustrato sobre el que se pretende depositar el producto. Los gases reactivos son introducidos por uno de los extremos del reactor y los subproductos de la reacción así como los gases que no han llegado a reaccionar son eliminados a través de la puerta de salida mediante un sistema de evacuación.

Un aspecto importante de las reacciones de CVD es la necesidad de activar los gases precursores para que se produzca la reacción, ya que en condiciones normales de operación (presión y temperatura) la velocidad de reacción suele ser muy baja. Es precisamente el método empleado en la activación lo que distingue las diferentes técnicas de CVD: activación por temperatura, por un plasma o descarga, por radiación electromagnética, etcétera, aunque en la mayoría de los casos es necesario siempre una cierta contribución de la temperatura para conseguir la activación total de los reactivos.

Según se presenta en el esquema de la **Figura 1-4 b)**, podemos partir de un reactor en el que entran las moléculas del gas en su interior circulando de izquierda a derecha. Una parte del flujo de gas se dirige a la superficie donde se adsorbe para dar paso a posteriormente a una reacción de descomposición. El producto formado se fija en la superficie constituyendo un núcleo inicial de crecimiento de la película. Este caso general incluye también la posibilidad de llegada directa a la superficie de los átomos del gas, procedentes de la fuente de vapor dentro de un sistema de vacío. En uno u otro caso, podemos distinguir las siguientes etapas elementales [9]:

1. Llegada de átomos a la superficie, provenientes del flujo de gases a través de la capa límite.
2. Adsorción de átomos sobre la superficie o desorción.
3. Difusión de átomos sobre la superficie.
4. Nucleación
5. Crecimiento de la capa.

Figura 1-4 a) Esquema del proceso de CVD, b) etapas iniciales del crecimiento de capas delgadas mediante técnicas de fase vapor.

DEPÓSITO POR EROSIÓN CATÓDICA (SPUTTERING)

La técnica de depósito por medio de la erosión catódica en alto vacío o sputtering, se refiere fundamentalmente a la erosión de un cátodo por medio de bombardeo iónico, con el que se consigue el depósito en fase de vapor del material bombardeado sobre un sustrato.

Los iones que se forman dentro de un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un fuerte campo eléctrico. A su vez el plasma está formado por gases ionizados por el fuerte campo eléctrico, gases que pueden ser reactivos o inertes como el oxígeno y/o el argón, respectivamente. De esta manera el voltaje formado entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas impacten el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando el ion golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo este disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo. El proceso general del sputtering se describe gráficamente en la siguiente **Figura 1-5** [10].

El proceso de sputtering tiene lugar en una cámara de vacío, la cual es necesaria para disponer de una superficie limpia durante un tiempo suficiente para la realización del proceso de depósito de cualquier material sin que se produzca una contaminación apreciable, lo que requiere ausencia de aire, vapores y gases. El alto vacío en el sistema se obtiene (se considera alto vacío presiones inferiores a $1\text{E-}5$ Torr) por medio de una bomba turbo molecular. Posteriormente se utiliza la presión de trabajo necesario para la formación del plasma y se consigue mediante la introducción

del gas o gases de proceso a una presión del orden de 30 mTorr. La presión óptima del proceso depende del sistema con el que se trabaja, existiendo un compromiso entre el recorrido libre de las partículas del plasma y la presión necesaria para que se produzca la descarga. Cuanto menor es esa presión mayor es el recorrido libre medio, y por tanto mayor la energía con la que los átomos alcancen el blanco y el sustrato. Sin embargo si la presión es demasiado baja no existen suficientes átomos ionizados y por tanto la descarga se extingue rápidamente [11].

Figura 1-5 Esquema del sistema de depósito de erosión catódica o sputtering.

La configuración de sputtering más sencilla es la correspondiente a un diodo formado por dos electrodos inmersos en un gas a baja presión, a los que se aplica un alto potencial DC, generando de esta forma una descarga eléctrica, como se muestra en la **Figura 1-6 a)**.

Cuando los iones chocan con el cátodo también producen iones secundarios, la emisión de radiación y electrones secundarios. Parte de los electrones generados se recombinan con los iones y provocan la emisión de luz en la superficie del cátodo. La emisión de electrones secundarios contribuye a aumentar el grado de ionización del plasma y por tanto provoca que el bombardeo sea más intenso, este efecto se aprovecha para aumentar la eficiencia del proceso, mediante la aplicación de campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico la utilización de imanes que confinan el movimiento de estos electrones secundarios; mostrados en la **Figura 1-6 b)** y son forzados a recorrer trayectorias helicoidales, paralelas a la superficie del cátodo, consiguiendo así ionizar a su paso una mayor proporción de átomos del gas de proceso [10].

Si el número de electrones secundarios es suficiente para generar tantos iones que en su impacto sobre el cátodo produzcan el mismo número de electrones se dice que la descarga es auto sostenida [10].

Se denomina sputtering no reactivo a aquel en el cual el gas de proceso no reacciona químicamente con el material de depósito y habitualmente como gas inerte se utiliza el argón.

Si el proceso se realiza en presencia de oxígeno ionizado (gas reactivo), provoca la oxidación del material depositado sobre el sustrato obteniendo así el depósito de capas dieléctricas cuyas propiedades dependen de la concentración del gas reactivo en la cámara durante el proceso.

Cuando la presencia del gas reactivo en la cámara es abundante, provoca que el compuesto se forme también sobre el cátodo, modificando de esta forma las características de la descarga y del depósito del mismo.

Para poder realizar la pulverización catódica de blancos dieléctricos o en presencia de gas reactivo donde una capa dieléctrica se forma por la acción del gas (óxidos), es necesario energizar los electrodos del sistema tipo diodo con una fuente de energía de radio frecuencia (RF), como se muestra en la **Figura 1-6 b**).

En esta configuración no se requiere de electrodos conductivos ya que la fuente de RF se acopla capacitivamente a través de una carga del material aislante del blanco. Una ventaja adicional de esta configuración es el incremento de la ionización de las moléculas del gas. La frecuencia de operación más común utilizada para sputtering RF es de 13.65 MHz [12].

Figura 1-6 a) Esquema de la configuración de un sistema de erosión catódica DC, b) esquema de un sistema de sputtering tipo diodo asimétrico con fuente de RF.

La diferencia en el tamaño del electrodo se elige intencionalmente ya que algunos aspectos de la descarga de RF dependen críticamente de las áreas relativas de los dos electrodos [13].

Al poner a tierra el electrodo más grande, las paredes de la cámara de vacío conectadas a tierra contribuyen adicionalmente al área del electrodo, haciendo que las áreas relativas de los

electrodos sean aún más grandes. Solo el electrodo pequeño se alimenta con un capacitor en serie entre la fuente de alimentación y el electrodo. En analogía al bombardeo de diodos de DC, el electrodo alimentado (pequeño) se llama cátodo, a pesar de que su voltaje es positivo parte del tiempo.

La movilidad de los electrones en el plasma es sustancialmente mayor que la de los iones; debido a su masa, luego los iones no pueden responder a frecuencias superiores a 100 kHz. La **Figura 1-7 a)** muestra las consecuencias para el potencial del electrodo alimentado (cátodo) y el plasma. Cuando el electrodo muestra un potencial positivo comparado con la tierra, rápidamente recoge electrones. Sin embargo, el contra electrodo (ánodo más las paredes de la cámara) recolectará iones a una velocidad considerablemente menor. La afluencia de un gran número de electrones causa un sesgo negativo en el electrodo alimentado, que se vuelve más grande ciclo a ciclo, hasta que se alcanza un estado estacionario como se describe en la **Figura 1-7 a)**. La **Figura 1-7 b)** representa el potencial de plasma para el caso de equilibrio. Por el momento el electrodo alimentado es negativo (que es la mayoría de las veces) está ligeramente por encima potencial de tierra, durante un corto período el electrodo es positivo, el potencial del plasma es unos pocos volts más alto. Con un voltaje absoluto de solo unos pocos volts a unas pocas decenas de volts, el potencial de plasma promedio es bastante bajo. Debido a su voltaje promedio (la mitad del voltaje pico a pico), el electrodo se bombardea a alta energía. Este es también el caso de un objetivo no conductor colocado en el electrodo alimentado, frente al plasma [13].

Figura 1-7 Sistema de Sputtering tipo diodo asimétrico: a) Potencial del electrodo alimentado con RF para algunos ciclos de la señal. b) Voltaje de electrodo y potencial de plasma en modo de estado estacionario.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Roest, A. L. (2003). Electronic properties of assemblies of zno quantum dots (Doctoral dissertation).
- [2] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., ... & Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4), 11.
- [3] Schmidt-Mende, L., & MacManus-Driscoll, J. L. (2007). ZnO–nanostructures, defects, and devices. *Materials today*, 10(5), 40-48.
- [4] All-Chemie Ltd. (2013). AZO Materials. EU.: AZoM.com - An AZoNetwork Site. Recuperado de <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8417>.
- [5] Ekimov, A. I., & Onushchenko, A. A. (1981). Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals. *Jetp Lett*, 34(6), 345-349.
- [6] Reed, M. A., Randall, J. N., Aggarwal, R. J., Matyi, R. J., Moore, T. M., & Wetsel, A. E. (1988). Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure. *Physical Review Letters*, 60(6), 535. [3] Louis Brus, J. *Phys. Chem.* 1986, 90, 2555-2560.
- [7] Schmidt-Mende, L., & MacManus-Driscoll, J. L. (2007). ZnO–nanostructures, defects, and devices. *Materials today*, 10(5), 40-48.
- [8] Tyona, M. D., Osuji, R. U., & Ezema, F. I. (2013). A review of zinc oxide photoanode films for dye-sensitized solar cells based on zinc oxide nanostructures. *Adv. Nano Res*, 1(1), 43-58.
- [9] Martín, J. M. A. (Ed.). (2003). Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones (Vol. 11). Editorial CSIC-CSIC Press.
- [10] Gatzen, H. H., Saile, V., & Leuthold, J. (2015). *Micro and nano fabrication: tools and processes*. Springer.
- [11] Hans Joachim Gläser, "Large area glass coating", Dresden, Von Ardenne, 2000.
- [12] Rossnagel, S. M. (1991). *Glow discharge plasmas and sources for etching and deposition* (pp. 12-77). San Diego: Academic Press, Inc.
- [13] Ohring, M. (2002). *Material Science of Thin Films, Deposition and Structure. Mechanical Properties of Thin Films*. 2nd Ed.

II ESTADO DEL ARTE

Las investigaciones relacionadas con el ZnO se remontan algunas décadas atrás, sin embargo en años recientes se ha tenido un incremento en el interés por este material, lo cual le ha dado un nuevo impulso al área de la investigación relacionadas con las aplicaciones del ZnO en la foto-electrónica así como en los esfuerzos por obtener semiconductores tipo p que puedan ser incluidos en estructuras más elaboradas que requieran la unión $p-n$ para su funcionamiento, como es el caso de celdas solares y transistores.

Se han realizado estudios relativos a los parámetros de la estructura de red del ZnO que datan de 1935 por parte de *Bunn* [1]. Los estudios relativos a sus propiedades vibratorias de red, obtenidos por medio de la técnica de dispersión Raman datan de 1966 por *Damen y colaboradores* [2]. Las propiedades ópticas y los procesos de depósito del ZnO, así como su índice de refracción, han sido estudiados por diferentes autores [3-6].

La técnica que hemos seleccionado para la preparación de NPs de ZnO es el proceso erosión catódica, es uno de los procesos más antiguo de depósito de películas delgadas. Este fenómeno fue descubierto hace más de 150 años por *Grove* en Inglaterra en 1852 [7] y posteriormente por *Plücker* en Alemania en 1858 [8], al experimentar con la formación de arcos eléctricos en atmósferas gaseosas.

La importancia del estudio de sistemas de ZnO nanométricos es que abre la posibilidad de modular las propiedades de los materiales por medio del control de los parámetros del proceso elegido para su fabricación. De esta forma, es posible en cierto grado, controlar el tamaño, la distribución o el tipo de los sistemas nano-métricos. Esto los convierte en componentes versátiles con gran potencial en la aplicación de dispositivos de almacenamiento [9], generación de fuentes de emisión [10], biomedicina [11], así como sistemas electrónicos con diferentes funciones de la optoelectrónica y dispositivos fotovoltaicos [12].

Los primeros informes que hablan del depósito de capas de ZnO por sputtering son mencionados por *A. Hachigo*, en el año de 1994 [13] y *J.G. E Gardeniens* en 1998 [14], aunque en ese entonces la estructura de dichas películas era principalmente poli-cristalinas. Posteriormente se prepararon capas de alta calidad cristalina de ZnO por el método de sputtering RF asistido por magnetrón en las últimas 3 décadas [15-17] y otras técnicas que permiten el control más preciso de sobre el

procedimiento de depósito, tales como epitaxia por haz Molecular (MBE), depósito por ablación pulsada láser (PL), depósito de vapor químico de materiales metal-orgánicos (MOCVD) o epitaxia de haluros en fase de vapor (HVPE).

Sin embargo, en 2004 se reporta que, se han obtenido nano estructuras de muy alta calidad, las llamadas “barbas” y “plaquetas”, las cuales se utiliza para tener control en las propiedades principales de este material, particularmente en aplicaciones ópticas [18].

Por ejemplo en el trabajo de *J. G. Ma y colaboradores* del año 2005, se tiene que en muestras de ZnO obtenida por el método de sputtering, al ser recocida a 973 K se observa una fuerte emisión en la región del UV. Sin embargo, las muestras recocidas en 773 y 873 K mostraron emisiones débiles en el UV (3.171 eV) [19]. Esta emisión UV a 3.324 eV puede ser debida a la recombinación de excitones libres y la emisión a 3.171 eV podría atribuirse a la transición de estados de centros profundos o localizados dentro de la banda prohibida.

La síntesis y caracterización de puntos cuánticos auto ensamblados de ZnO se reportaron recientemente por *J.H. Sun y colaboradores* (2010), donde se estimula el crecimiento nano estructurado por medio de la variación de la presión de trabajo [20]. En este trabajo mencionado se produjo una fase poli cristalina a una presión de trabajo mayor de 2×10^{-2} Torr con lo que se cree que un gran número de especies iónicas y atómicas erosionadas a presiones de trabajo superiores, restringe su movimiento a sitios de átomos estables en las superficies de crecimiento durante el proceso de pulverización catódica, lo cual induce a la formación de ZnO poli cristalino. Sin embargo a bajas presiones de trabajo 6×10^{-2} Torr, las capas de ZnO crecen con orientación preferencial de paquete compacto (0002) a lo largo del plano en dirección normal a la superficie.

Desde el punto de vista financiero, la técnica de pulverización catódica reactiva es un método atractivo, en comparación con otras técnicas de depósito de capas de ZnO:Al como en el trabajo de *V. Sittinger y colaboradores* [21]. El material promete un mejor rendimiento a bajo costo sobre todo por las mejores propiedades ópticas y eléctricas que se consiguen generalmente por pulverización catódica asistida por RF.

Debido a que en este trabajo deseamos formar una superficie rugosa en la capa de SiO₂, hemos encontrado que el cambio en la textura superficial del SiO₂ se ha podido controlar a través de los parámetros de depósito de la técnica de sputtering, es decir, mediante un cambio en la presión parcial de los gases que forman la atmósfera reactiva, específicamente mediante un cambio en la PPO [10, 22].

Por otro lado tenemos que el SiO_2 es un material que ha intervenido de manera significativa en el desarrollo de la tecnología de semiconductores y la microelectrónica. El compuesto de dióxido de silicio se puede describir como una red tridimensional de tetraedros, con cuatro átomos de oxígeno que rodean cada ion de silicio. La orientación de estas unidades básicas es al azar, lo que conduce a una estructura amorfa y potencialmente rugosa en su superficie. Entre sus propiedades tenemos que su punto de fusión es de 1700°C , que le permite resistir diferentes tratamientos térmicos durante procesos de fabricación de dispositivos. Tiene una constante dieléctrica 3.7-3.9, su energía de banda prohibida es de 8.9 eV. Con esto podemos ver que tenemos un material con banda prohibida de 8.9 eV he insertaremos otro material con banda prohibida de 3.4 eV, generando así una barrera energética y por lo tanto el confinamiento cuántico.

En trabajos recientes se encuentra el uso del SiO_2 como matriz de confinamiento cuántico como lo describe *Hien, V. X. y colaboradores* [23] y *Messina, F. y colaboradores* [24] entre otros trabajos. En estos escritos se describe el comportamiento de la capa de SiO_2 para el alojamiento de diferentes materiales nano estructurados como son el carbono y el estaño, respectivamente.

El alcance que tiene el uso de matrices de silicio es muy amplio y en años recientes se ha intensificado su estudio para aplicaciones en el área de la nanotecnología como son: materiales nano explosivos [23], para materiales luminiscentes como resultado del confinamiento cuántico de carbón y de telurio de cadmio (CdTe) [24-26], en el área de la fotónica [27] entre otras aplicaciones.

Respecto a la síntesis de NPs de ZnO embebidas dentro de una matriz de SiO_2 , se han producido diversas aplicaciones de estas estructuras: emisión en el rango del color azul [28], emisión en el visible [29, 30] como sensores de humedad [31], aplicaciones biológicas por su bio-compatibilidad y antimicrobianas [32, 33], en aplicaciones biomédicas [34] en bio-remediación [35] y el uso de nano partículas de ZnO en aplicaciones fotovoltaicas se puede comprobar en una amplia gama de trabajos de investigación [36-39].

En el presente trabajo se propone el crecimiento de NPs de ZnO entre un sistema de capas de SiO_2 , usando un blanco de Zn metálico, en el cual se aprovecha la textura de la primera capa para que mediante un proceso de auto ensamblaje se generen las estructuras nanométricas de ZnO conduciendo a cambios en sus propiedades debido a efectos de confinamiento cuántico y aplicados al fenómeno fotovoltaico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bunn, C. W. (1935). A Comparative Review of ZnO Materials and Devices. In Proc. Phys. Soc., London (Vol. 47, p. 835).
- [2] Arguello, C. A., Rousseau, D. L., & Porto, S. P. D. S. (1969). First-order Raman effect in wurtzite-type crystals. *Physical Review*, 181(3), 1351.
- [3] Reynolds, D. C., & Collins, T. C. (1969). Excited terminal states of a bound exciton-donor complex in ZnO. *Physical Review*, 185(3), 1099.
- [4] Collins, R. J., & Kleinman, D. A. (1959). Infrared reflectivity of Zinc oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 11(3), 190-194
- [5] Weiher, R. L., & Tait, W. C. (1968). Contribution of excitons to the edge luminescence in Zinc oxide. *Physical Review*, 166(3), 791.
- [6] Baer, W. S. (1967). Faraday rotation in ZnO: Determination of the electron effective mass. *Physical Review*, 154(3), 785.
- [7] Grove, W. R. (1852). On the electro-chemical polarity of gases. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, 142, 87-101.
- [8] Plücker, J. , *Annalen der Physik*, Volumen 103 88 (1858) Editor, J. A. Barth, 1858, Universidad de Harvard, digital 6 Jul 2007.
- [9] Bonafos, C., Carrada, M., Benassayag, G., Schamm-Chardon, S., Groenen, J., Paillard, V., & Slaoui, A. (2012). Si and Ge nanocrystals for future memory devices. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15(6), 615-626.
- [10] Hernández-Hernández, A., Rangel-Kuoppa, V. T., Plach, T., De Moure-Flores, F., Quinones-Galvan, J. G., Santoyo-Salazar, J. & Meléndez-Lira, M. (2012). Synthesis of visible light emitting self assembled Ge nanocrystals embedded within a SiO₂ matrix. *Journal of Applied Physics*, 111(4), 044327.
- [11] Akbarzadeh, A., Samiei, M., & Davaran, S. (2012). Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale research letters*, 7(1), 1-13.
- [12] Yan, B., Yang, J., & Guha, S. (2012). Amorphous and nanocrystalline silicon thin film photovoltaic technology on flexible substrates. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 30(4), 04D108.

- [13] Hachigo, A., Nakahata, H., Higaki, K., Fujii, S., & Shikata, S. I. (1994). Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond (111) plane by magnetron sputtering. *Applied physics letters*, 65(20), 2556-2558.
- [14] Gardeniers, J. G. E., Rittersma, Z. M., & Burger, G. J. (1998). Preferred orientation and piezoelectricity in sputtered ZnO films. *Journal of Applied physics*, 83(12), 7844-7854.
- [15] Yamamoto, T., Shiosaki, T., & Kawabata, A. (1980). Characterization of ZnO piezoelectric films prepared by rf planar-magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 51(6), 3113-3120.
- [16] Kim, K. K., Song, J. H., Jung, H. J., Choi, W. K., Park, S. J., & Song, J. H. (2000). The grain size effects on the photoluminescence of ZnO/ α -Al₂O₃ grown by radio-frequency magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 87(7), 3573-3575.
- [17] Fons, P., Iwata, K., Niki, S., Yamada, A., & Matsubara, K. (1999). Growth of high-quality epitaxial ZnO films on α -Al₂O₃. *Journal of Crystal Growth*, 201, 627-632.
- [18] Y. Chen, D. M. Bagnall, H.-J. Koh, K.-T. Park, K. Hiraga, Z.-Q. Zhu, and T. Yao, *J. Appl. Phys.* 84, 3912 _1998
- [19] Ma, J. G., Liu, Y. C., Xu, C. S., Liu, Y. X., Shao, C. L., Xu, H. Y., ... & Fan, X. W. (2005). Preparation and characterization of ZnO particles embedded in SiO₂ matrix by reactive magnetron sputtering. *Journal of applied physics*, 97(10), 103509-103509.
- [20] Sun, J. H., & Kang, H. C. (2010). Synthesis and characterization of self-assembled ZnO nano-dots grown on SiN_x/Si (001) substrates by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 518(22), 6522-6525.
- [21] Sittinger, V., Ruske, F., Werner, W., Szyszka, B., Rech, B., Hüpkes, J., ... & Stiebig, H. (2006). ZnO: Al films deposited by in-line reactive AC magnetron sputtering for a-Si: H thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 496(1), 16-25.
- [22] Thornton, J. A. (1986). The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 4(6), 3059-3065.
- [23] Hien, V. X., & Heo, Y. W. (2016). Sn spheres embedded in a SiO₂ matrix: synthesis and potential application as self-destructing materials. *ACS applied materials & interfaces*, 8(33), 21787-21797.
- [24] Messina, F., Sciortino, L., Buscarino, G., Agnello, S., Gelardi, F., & Cannas, M. (2016). Photoluminescence of carbon dots embedded in a SiO₂ matrix. *Materials Today: Proceedings*, 3, S258-S265.

- [25] Salh, R. (2011). Defect related luminescence in silicon dioxide network: a review. INTECH Open Access Publisher.
- [26] Mota-Pineda, E., & Meléndez-Lira, M. (2008). Room temperature photoluminescence of CdTe nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix deposited on silicon by reactive rf sputtering. *Journal of Applied Physics*, 104(6), 064316. ISO 690
- [27] Priolo, F., Gregorkiewicz, T., Galli, M., & Krauss, T. F. (2014). Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics. *Nature nanotechnology*, 9(1), 19-32.
- [28] Miranda, J. R., Romo, F. D. J. C., Murillo, A. G., Ramírez, Á. D. J. M., & Hernández, A. G. (2017). Highly blue emission of ZnO nanoparticles embedded in a SiO₂ matrix. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 82(3), 728-738.
- [29] Kim, S., Kim, C. O., Hwang, S. W., & Choi, S. H. (2008). Growth and enhanced light emission of hybrid structures of Zn O/Si nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 92(24), 243108.
- [30] Peng, Y. Y., Hsieh, T. E., & Hsu, C. H. (2005). White-light emitting ZnO–SiO₂ nanocomposite thin films prepared by the target-attached sputtering method. *Nanotechnology*, 17(1), 174.
- [31] Mahjoub, M. A., Monier, G., Robert-Goumet, C., Réveret, F., Echabaane, M., Chaudanson, D., ... & Gruzza, B. (2016). Synthesis and study of stable and size-controlled ZnO–SiO₂ quantum dots: application as a humidity sensor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(21), 11652-11662.
- [32] Moussodia, R. O., Balan, L., Merlin, C., Mustin, C., & Schneider, R. (2010). Biocompatible and stable ZnO quantum dots generated by functionalization with siloxane-core PAMAM dendrons. *Journal of Materials Chemistry*, 20(6), 1147-1155.
- [33] Shim, K., Abdellatif, M., Choi, E., & Kim, D. (2017). Nanostructured ZnO films on stainless steel are highly safe and effective for antimicrobial applications. *Applied microbiology and biotechnology*, 101(7), 2801-2809.
- [34] Nguyen, D. V., Jiang, S., He, C., Lin, Z., Lin, N., Nguyen, A. T., ... & Liu, X. Y. (2016). Elevating Biomedical Performance of ZnO/SiO₂@ Amorphous Calcium Phosphate-Bioinspiration Making Possible the Impossible. *Advanced Functional Materials*, 26(38), 6921-6929.
- [35] Arsana, P., Bubpa, C., & Sang-Aroon, W. (2012). Photocatalytic activity under solar irradiation of silver and copper doped Zinc oxide: Photodeposition versus liquid impregnation methods. *Journal of Applied Sciences (Faisalabad)*, 12(17), 1809-1816.

- [36] Nayeri, F. D., Akbarnejad, E., Ghoranneviss, M., Soleimani, E. A., & Hashemizadeh, S. A. (2016). Dye decorated ZnO-NWs/CdS-NPs heterostructures for efficiency improvement of quantum dots sensitized solar cell. *Superlattices and Microstructures*, 91, 244-251.
- [37] Samavati, A., Nur, H., Ismail, A. F., & Othaman, Z. (2016). Radio frequency magnetron sputtered ZnO/SiO₂/glass thin film: Role of ZnO thickness on structural and optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 671, 170-176.
- [38] Kouhnavard, M., Ikeda, S., Ludin, N. A., Khairudin, N. A., Ghaffari, B. V., Mat-Teridi, M. A., ... & Sopian, K. (2014). A review of semiconductor materials as sensitizers for quantum dot-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 397-407.
- [39] Gonzalez-Valls, I., & Lira-Cantu, M. (2009). Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review. *Energy & Environmental Science*, 2(1), 19-34.

III OBJETIVO GENERAL

Sintetizar NPs de ZnO confinadas dentro de una matriz de SiO₂.

Llevar a cabo la síntesis de la matriz y las NPs por medio de la técnica de sputtering reactivo asistido por RF, con la ayuda de dos cátodos independientes tipo magnetrón, encendidos de manera alternada durante el procedimiento de depósito.

Se busca modificar las características morfológicas de la primera capa de SiO₂, controlando los parámetros de la técnica de sputtering. La rugosidad superficial de esta capa servirá para crear sitios de nucleación para la formación de los NPs de ZnO.

Formar una estructura que, debido a la reducción de las dimensiones del ZnO a escala nanométrica y el ambiente dieléctrico de la matriz que lo rodea modifique sus propiedades optoelectrónicas y su respuesta eléctrica al hacer incidir luz.

Se tienen reportes previos de dispositivos fabricados a base de nano estructuras de ZnO que hacen la función de sensores ópticos de diferentes longitudes de onda, principalmente en la longitud de onda que corresponde a la luz ultravioleta. El interés por realizar este tipo de estructuras es obtener un dispositivo sensor de determinadas longitudes de onda que incluso puedan ser utilizadas en capas activas de celdas fotovoltaicas entre otros.

IV OBJETIVOS PARTICULARES

1. Obtención de capas delgadas de SiO_2 con rugosidad superficial en la escala de los nanómetros, sobre sustratos de vidrio y silicio que sirvan como alojamiento para el crecimiento de las NPs de ZnO.
2. Síntesis de NPs de ZnO por la técnica de sputtering, las cuáles serán auto-ensambladas y cubiertas por una segunda capa delgada de SiO_2 , formando así la matriz y logrando el confinamiento a cero dimensiones.
3. Caracterización de las estructuras obtenidas
 - a) Caracterización Física: microscopía de fuerza atómica, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión, espectroscopía de masas de iones secundarios, transmitancia UV-Visible, reflectancia.
 - b) Caracterización Química: espectroscopía IR medio, espectroscopía de fotoelectrones por rayos X.
 - c) Caracterización Eléctrica: comportamiento corriente-voltaje, respuesta espectral.

V METODOLOGÍA

En la **Figura 1-8**, se describe de manera muy general el proceso de obtención de las NPs de ZnO confinadas en la matriz de SiO_2 . Utilizando sustratos de silicio y vidrio (sobre vidrio únicamente para la caracterización óptica), se crece una capa rugosa de SiO_2 debido a la variación de la presión parcial de gases por el método de erosión catódica reactiva en una atmósfera reactiva. Dentro de la misma cámara de depósito y sin romper el vacío pero ahora en una atmósfera inerte de argón, se deposita zinc por medio de un segundo cátodo dentro de la cámara. Se considera que las partículas de zinc rellenarán las cuencas propias de la rugosidad que presenta la primera capa de SiO_2 . Posteriormente se cubren los depósitos previos con otra capa de SiO_2 utilizando las mismas condiciones de depósito de la primera capa de SiO_2 . Y finalmente se colocan contactos metálicos de oro en la parte superior de la estructura completa y de un contacto de aluminio por la parte posterior de las muestras.

Figura 1-8 Esquema general de obtención de NPs confinadas.

En la **Figura 1-9** se describe, empleando un diagrama de flujo, el procedimiento experimental seguido en el presente trabajo, desde la preparación de los sustratos hasta la medición de la última caracterización que corresponde a la medición de la respuesta espectral que presentaron las muestras de las estructuras obtenidas.

El diagrama de flujo comienza con la preparación de los sustratos, los cuales son principalmente de silicio tipo *p*, pues con este sustrato se pretende hacer la unión *p-n* en conjunto con las NPs de ZnO.

La primera capa de SiO₂ es depositada sobre los sustratos de silicio previamente limpiados químicamente. Con la finalidad de obtener una superficie rugosa se controló la atmósfera reactiva del proceso de depósito, compuesta de argón y oxígeno durante 30 min, a diferentes presiones parciales de oxígeno (PPO). Considerando que el crecimiento de ZnO depende de cierta temperatura de formación durante su depósito, los sustratos se mantuvieron a una temperatura fija de 400 ° C. La rugosidad de estas capas se midió para observar la morfología superficial.

Después se hace el depósito de la capa de Zn buscando que se aloje en los valles propios de la rugosidad superficial creada anteriormente. Este Zn es depositado en atmósfera inerte de Ar a diferentes tiempos de depósito, buscando las mejores condiciones de la formación de las NPs que por auto ensamble provocan la formación de ZnO nanométrico.

A continuación se realiza el depósito de la última capa de SiO₂ en las mismas condiciones de depósito de la primera capa de SiO₂. Se considera que el Zn depositado previamente, se está oxidando en este último depósito debido a la atmósfera que contiene oxígeno.

Posteriormente se depositaron contactos metálicos de oro y aluminio, a las muestras obtenidas, por el método de evaporación. Se hizo la caracterización de las muestras por diferentes métodos físicos y químicos, así como pruebas eléctricas para confirmar el comportamiento rectificante de la unión *p-n*.

Figura 1-9 Diagrama de flujo de la metodología empleada para la obtención de NPs de ZnO confinadas.

CAPÍTULO 1 DETALLES EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales utilizados para depositar las hetero-estructuras de $\text{SiO}_2/\text{NP-ZnO}/\text{SiO}_2$, basadas en el método de sputtering reactivo asistido por RF, a partir de la preparación de los sustratos seleccionados. También se detallan las técnicas utilizadas para caracterizar las estructuras obtenidas.

1.1 PREPARACIÓN DE SUSTRATOS

La mayor parte de las imperfecciones en las capas crecidas por métodos físicos, son debidas a una inadecuada preparación de los sustratos, además de las impurezas presentes en los gases que participan en el proceso, así como la alta velocidad de crecimiento y la temperatura inadecuada de los sustratos. Los defectos superficiales del sustrato tales como huecos, amontonamientos e impurezas incrementan la posibilidad de obtener imperfecciones en las capas crecidas, ya que aquellos afectan la formación de centros de nucleación del material a depositar.

Debido a lo anterior es necesario tener una superficie libre de residuos orgánicos e inorgánicos, así como óxidos “nativos” por medio de técnicas de pulido y limpieza exhaustiva incluyendo técnicas químicas, mecánicas, y eléctricas entre otras. En el presente trabajo se empleó una técnica de limpieza química mostrada en la **Tabla 1-1** para vidrio y una técnica mostrada en la **Tabla 1-2** para silicio.

Los sustratos utilizados tienen las características descritas a continuación:

Porta objetos pulidos de vidrio comercial constituido de sílice, cal y sosa de la marca Lauka de 26.4x76.2 mm y $\pm 1-1.2$ mm de espesor; los cuales son cortados de forma cuadrada con dimensiones aproximadas de 2.5 cm por lado. También se utilizaron obleas de silicio tipo *p* con orientación cristalina (111), que se recortaron de forma cuadrada a 1 cm por lado.

Los sustratos se colocaron sobre el soporte, con la configuración que se muestra en la **Figura 1-1** Posición de sustratos sobre el soporte calefactor, dentro de la cámara de depósito.

Tabla 1-1 Proceso de limpieza para sustratos de vidrio.

	SOLUCIÓN	TIEMPO	CONDICIÓN	TEMPERTURA	ENJUAGUE
1	Extran	5 min.	US*	25°C	Enjuague en H ₂ O destilada
2	Xileno	5 min.	US	25°C	Enjuague en H ₂ O destilada
3	Etanol	5 min.	US	25°C	Enjuague en H ₂ O destilada
4	Acetona	5 min.	US	25°C	Enjuague en H ₂ O destilada
5	Repetir 2-4	-----	----	-----	Secar con pistola de N _{2(g)}

Tabla 1-2 Proceso de limpieza para sustratos de silicio.

	SOLUCIÓN	TIEMPO	CONDICIÓN	TEMPERTURA	ENJUAGUE
1	Extran	5 min.	US	25°C	Enjuague en H ₂ O destilada
2	Xileno	5 min.	US	25°C	Enjuague en H ₂ O destilada
3	Etanol	5 min.	US	25°C	Enjuague en H ₂ O destilada
4	Acetona	5 min.	US	25°C	Enjuague en H ₂ O destilada
5	HF (diluido 10%)	2 min.	----	25°C	Pasar al siguiente
6	Piraña**	10 min.	----	70° C	Pasar al siguiente
7	HF (diluido 10%)	2 min.	----	25°C	Enjuague y Secar con N _{2(g)}

*US: Ultra Sonido

**Piraña: H₂O₂+H₂SO₄ en proporción 1:3

Figura 1-1 Posición de sustratos sobre el soporte calefactor, dentro de la cámara de depósito.

1.2 CONDICIONES DE DEPÓSITO

El proceso tuvo lugar en una cámara de vacío de un equipo de depósito de la marca INTERCOVAMEX modelo SHC-600, el cual se describe en la **Figura 1-2 a)**. Para generar el plasma y evacuar la cámara de gases residuales, es necesario conseguir un alto vacío; por lo que la cámara del equipo primero fue evacuada hasta una presión de $\sim 5 \times 10^{-2}$ Torr con una bomba mecánica de veletas rotatorias de la marca Alcatel, modelo C1 2005-21. Posteriormente se llevó a una presión de vacío mejor que 1×10^{-5} Torr, por medio de una bomba turbo molecular también de la marca Alcatel, modelo ATP 80/100 conectada en serie a la misma bomba mecánica para vacío primario, como respaldo.

Posteriormente se depositó una primera capa de SiO_2 rugoso, utilizando un blanco de Si con una pureza de 99.999% de 2 pulgadas de diámetro colocado a 10 cm por encima de los sustratos y con un ángulo de 30° respecto a la vertical, colocado en uno de los dos magnetrones. La presión de trabajo utilizada para el depósito de los materiales fue de 3×10^{-3} Torr al momento de introducir una mezcla de oxígeno y argón dentro de la cámara a una relación porcentual de 25% hasta 75% de O_2 y complementariamente a estas relaciones se introdujo una cantidad de 75% hasta 25% de Ar para formar un 100% de mezcla de estos dos gases formando así una atmósfera de gas reactiva debido a la presencia del O_2 .

Se ajustó la temperatura del sustrato por medio del controlador de temperatura y a través de la resistencia calefactora acoplada al soporte para sustratos, a una temperatura de 400°C , dejando termalizar el sistema durante 1 h en promedio.

Los controles para hacer todos estos arreglos se encuentran descritos en la **Figura 1-2 b)** y forman parte de una serie de aparatos que componen el sistema de depósito por Sputtering en su totalidad. Entre los que se encuentran 2 fuentes de RF modelo RFX 600 con sus respectivos acopladores de impedancia modelo ATX 600, ambos de la marca Advance Energy para alimentar cada uno de los cátodos tipo magnetrón de la marca Kurt J. Lesker. Controlador Programable de temperatura modelo 2404 marca Eurotherm, controlador de bomba turbo molecular modelo ACT 200T marca adixen y un selector de medidores de diferentes rangos de vacío modelo 937^a marca MKS instruments.

La fuente de RF número 1, alimenta el cátodo que contiene el blanco de silicio. Esta fuente se ajustó a una potencia de 100 W, durante 30 min para hacer los depósitos de las capas de SiO_2 .

Figura 1-2 a) Cámara de vacío del sistema de depósito, b) controles del sistema de depósito de la marca INTERCOVAMEX SHC-600.

Después de este primer crecimiento, se realizó el depósito del zinc metálico en una atmósfera inerte de argón a una presión de trabajo de 30 mTorr. Se utilizó un blanco de Zn de 1½ pulgadas con pureza de 99.999%, empotrado en un segundo cátodo tipo magnetrón y colocado también a 10 cm y con un ángulo de 30° dirigido a las muestras. La potencia de RF se ajustó a 20 W de para un depósito de 1, 2 y 3 min de este material en diferentes procesos.

Las condiciones de depósito se resumen en la siguiente **Tabla 1-3**.

Tabla 1-3 Condiciones de depósito.

PARÁMETROS	1er SiO ₂	ZnO	2° SiO ₂
POTENCIA	100 W	20 W	100 W
TIEMPO	30 min	1-3 min	30 min
PRESIÓN INICIAL	~1E-5 Torr		
PRESION DE TRABAJO	30E-3 Torr		
TEMPERATURA	400 °C		

El tercer crecimiento fue una segunda capa de SiO₂ que se creció en las mismas condiciones que la primera; con la finalidad de auto ensamblar las NPs de Zn oxidadas durante este paso del proceso y confinándolas finalmente en la matriz obtenida por efecto de las dos capas de SiO₂.

Para realizar la caracterización eléctrica de curvas corriente-voltaje en oscuridad e iluminación así como la respuesta espectral, se realizaron depósitos de contactos de oro circulares de 1 mm de diámetro y 100 nm de espesor por el método de evaporación por cañón de electrones con un equipo de la marca Leybold System modelo UNIVEX 300. Estos contactos se pusieron en la superficies de las estructura completas de $\text{SiO}_2/\text{Zn}/\text{SiO}_2$ y se seleccionó el oro debido a que tiene una buena conductividad y permite hacer buen contacto eléctrico y recolectar los portadores de carga que logren atravesar la capa dieléctrica de SiO_2 que se encuentra en la superficie.

También se realizó un depósito de aluminio de 100 nm de espesor en la parte posterior de las muestras, es decir, del otro lado reverso del silicio a manera de contacto trasero. Este contacto trasero se llevó a cabo por el método de evaporación de metales por sublimación catódica con un equipo marca Edwards modelo E306. Fue elegido el aluminio debido a que tiene una función de trabajo ligeramente mayor que la del silicio tipo p con lo que tenemos un buen contacto óhmico.

1.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

El funcionamiento del microscopio de fuerza atómica se basa en la deflexión de una punta o cantiléver con una constante elástica conocida k_z que es estimulada por las fuerzas $\bar{F}$ arbitrarias de atracción y repulsión $\Delta\bar{z}$ provocadas por las interacciones de atracción débil con los átomos de la superficie del material a analizar y la deflexión de la punta es una medida directa de la fuerza ejercida y en el régimen de deformación elástica lineal obedece la ley de Hooke descrita en la siguiente Ecuación 1.1.

$$\bar{F} = k_z \Delta\bar{z} \quad 1.1$$

Consta de las siguientes partes [1]:

- Punta afilada de un par de micras de longitud y un diámetro menor a 100 Å montada sobre una viga flexible con una longitud de 100-200 μm , un espesor de 0.6 μm .
- Sistema de posicionamiento y detector vertical de la muestra respecto de la punta.
- Sistema de retroalimentación de la fuerza de interacción.
- Dispositivo de barrido de material piezoeléctrico.
- Sistema de control del dispositivo de barrido, y procesamiento de datos.

La detección de la flexión de la punta está en la escala de 0.1 Å a unos pocos micrómetros. Esto corresponde a una sensibilidad de fuerza de 1E-13 N a 1E-5 N. El sistema de escáner que soporta la punta está conectado a un sistema de retroalimentación y responderá con movimientos en los 3 ejes espaciales como se ilustra en la **Figura 1-3 a)**.

Por otra parte la rugosidad es descrita como el espacio entre irregularidades próximas de una superficie, también es descrita como la irregularidad, textura o prominencias. Se cuantifica por el espaciado vertical de una superficie real desde su forma ideal. Si estos espacios son grandes, la superficie es áspera; si son pequeños la superficie es suave [2, 3].

El valor de la raíz media cuadrática (RMS) es una medida estadística utilizada en diferentes campos. El cuadrado medio de rugosidad (R_q) es una función que toma el cuadrado de las mediciones. La función R_q se define como se muestra en la Ecuación 1.2 a continuación [4]:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |Z^2(x)| dx} \quad (1.2)$$

Donde:

L : Longitud del perfil (cm).

$Z^2(x)$: Valor cuadrático medio de alturas en una longitud del perfil.

Se utilizó un microscopio de la marca Autoprobe CP Research Microscope el cual se muestra en la **Figura 1-3 b)**, con una punta de silicio en el modo de no contacto.

Figura 1-3 a) Componentes de un microscopio de fuerza atómica, b) microscopio de Fuerza Atómica Autoprobe CP Research Microscope

Se determinó la morfología superficial realizando las micrografías de fuerza atómica en rangos de 10, 5 y 2 μm a los depósitos de la primera capa de SiO_2 con las diferentes relaciones de PPO utilizadas durante el depósito (25%, 33%, 50%, 66% y 75% PPO) sobre sustratos de silicio y para las muestras depositadas sobre vidrios se utilizaron solo las muestras con PPO de 25%, 55% y 75%, en los mismos rangos de muestreo.

Después se procedió a hacer la micrografía a las muestras con toda la estructura depositada sobre los sustratos de silicio en los mismos tres rangos de medición (10, 5 y 2 μm), primero para las muestras con PPO 25% y de depósito de Zn 1, 2 y 3 min. Es decir, 3 micrografías (10, 5 y 2 μm) de la muestra con PPO 25% y 1 min de Zn, luego 3 micrografías para la misma PPO de 25% pero con 2 min de depósito de Zn y así sucesivamente para las PPO restantes (33%, 50%, 66% y 75%).

Para el caso de las estructuras depositadas sobre vidrio, únicamente se analizó las muestras con PPO 25% con sus 3 diferentes tiempos de depósito de Zn y en sus 3 escalas de muestreo.

1.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La técnica de difracción de rayos X es un método, no destructivo, que se utiliza fundamentalmente para la identificación cualitativa de planos cristalinos [5].

Se hace incidir un haz de rayos X sobre un plano cristalino como se muestra en la **Figura 1-4 a)**, y ocurren dispersiones elásticas.

La ley de *Bragg* nos asegura que si dos (o más) haces difractados por planos cristalinos paralelos con separación d entre hileras de átomos construyen interferencias positivas, entonces se debe satisfacer que la diferencia de camino óptico ($2d \sin \theta$) recorrido por esos haces (véase **Figura 1-4 a)**) debe ser un múltiplo entero n de la longitud de onda de la radiación incidente, expresada en la Ecuación 1.3. Si se cumple la *ley de Bragg* entonces las ondas dispersadas estarán en fase e interferirán constructivamente.

Cuando la luz es difractada por otro plano y se cumple ahí la *ley de Bragg*, entonces se observará otra interferencia constructiva o pico de difracción. Por lo tanto, cada plano (o conjunto de planos paralelos) donde se cumple la *ley de Bragg* dará origen a un solo pico de difracción. Al conjunto de picos de difracción se le denomina patrón de difracción. Este patrón de difracción identificación la estructura de la que se trata y puede realizarse comparando este patrón de difracción con una base de datos de patrones conocidos [5].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 1.3$$

La configuración de haz rasante que se muestra en la **Figura 1.4 b)**, es especialmente adecuada para estudios de láminas delgadas poli cristalinas. Consiste en incidir sobre la muestra el haz de rayos X a un ángulo θ_i muy pequeño que se mantiene fijo mientras el detector barre en ángulo θ_s el haz difractado. En este caso, la dirección del momento transferido y su módulo cambian a la vez cuando θ_s varía [5].

Figura 1-4 a) Difracción de rayos X por la periodicidad de planos cristalinos, b) incidencia rasante donde la dirección cambia a medida que se mueve el detector.

Esta configuración presenta dos ventajas. La primera es la escala de la señal detectada puesto que, debido al bajo ángulo de incidencia, el volumen de la lámina que contribuye a la difracción es mayor. La otra ventaja es la disminución de la contribución del sustrato a la

señal detectada cuando éste es poli cristalino o amorfo, porque el haz incidente ha sido absorbido ya considerablemente por la película [5].

Se tomaron los difractogramas de todas las muestras con las estructuras completas depositadas sobre sustratos de silicio y el sustrato testigo limpio de silicio ST3, con equipos de difracción de rayos X de las marcas PANalytical modelo X'Pert, Rigaku DMAX 2200 Smart Lab. Dichas mediciones fueron hechas en modo rasante a la muestra, a un ángulo con valor de 2.4° y 3.0° .

1.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En el estudio por SEM, un haz de electrones es utilizado como una sonda de barrido del microscopio, dicho haz es generado por un filamento incandescente. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla polarizada positivamente. Este haz de electrones, es deflectado hacia el punto deseado mediante bobinas electromagnéticas de manera que estas permiten realizar un barrido de la zona que queremos estudiar. Este proceso se describe en la **Figura 1-5** mostrada a continuación.

Figura 1-5 Esquema general de un Microscopio Electrónico de Barrido.

Cuando el rayo de electrones interactúa con una parte de la muestra que se está analizando, son producidos diferentes elementos como electrones secundarios, electrones elásticos, rayos X y cátodo luminiscente [6].

Se analizaron las muestras SPPO25_1', SPPO25_2', SPPO25_3', SPPO50_3', SPPO75_2' con depósito de la estructura completa y la muestra testigo ST3 con el microscopio marca

JEOL JSM-6360LV, de perfil con el objetivo de medir el espesor de las capas depositadas. En las micrografías obtenidas, no fue posible determinar la capa de material crecida debido al problema de medición conocido como “quemado” de la muestra, lo que no es otra cosa que el acumulamiento de electrones en la superficie lo que no permite hacer un acercamiento de la imagen por el brillo que se genera.

El estudio de SEM se llevó a cabo con un microscopio de la marca JOEL JSM 7401F, con el cual se obtuvieron imágenes de las muestras SPPO25_1', SPPO25_2', SPPO25_3', SPPO66_1', SPPO75_1', SPPO75_2' y SPPO75_3' obtenidas sobre silicio a diferentes magnitudes a partir de 5000x y un voltaje de 20 kV.

Fue posible obtener otras micrografías con otro microscopio de la marca Jeol modelo 6300, que incluye estudio de espectroscopía por dispersión de energías de rayos X.

1.5.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSADA

La técnica de espectroscopía de energía dispersada (EDS) es una herramienta ampliamente utilizada para el análisis cuantitativo de los elementos de las capas depositadas. Cuando dirigimos un haz de electrones con la energía suficiente hacia la superficie de la muestra que estamos caracterizando, no solo se generan electrones secundarios y elásticos sino también se producen transiciones de los electrones entre orbitales atómicos [6].

El electrón que deja nivel energético dentro del átomo, deja tras de sí un hueco el cual es ocupado por otro electrón produciendo la emisión de un fotón. La energía de ese fotón corresponde a la diferencia de energía entre niveles electrónicos y por lo tanto es característico del átomo que la emite. Un análisis de estos fotones, que se encuentran en el rango de los rayos X, nos permite conocer el número atómico del átomo de procedencia y por lo tanto determinar la composición elemental de un material.

Debido a que el espectro total de interés se encuentra entre 0.7 a 20 keV y puede ser adquirido con facilidad permitiendo una evaluación rápida del material. Además de que los detectores tienen una eficiencia constante cercana al 100% en el rango de los 3-10 keV.

Se obtuvieron las micrografías y los respectivos estudios de EDS con el microscopio de la marca Jeol modelo 6300. Se realizaron estudios de EDS a una magnificación de 30000x y

un voltaje de 20 KV de la muestra SPPO25_1', SPPO25_2', SPPO25_3' y SPPO66_1' con filtro ajustado a un valor de 10.845 de Chi-cuadrada, un método de corrección en función de tres factores: número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F) (ZAF) y un ángulo de expulsión de 30.0°.

1.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

El microscopio electrónico de transmisión mostrado en la **Figura 1-6**, es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada preparada convenientemente. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, hay una división entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre un dispositivo de carga acoplada (CCD) que puede tener miles de aumentos. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes [7].

Figura 1-6 Componentes básicos de un microscopio electrónico de transmisión.

Se tomaron diferentes imágenes TEM a las siguientes muestras: la terna de muestras SPPO50 por ser de la misma PPO y con los 3 tiempos de depósito de Zn utilizado, SPPO50_1', SPPO50_2', SPPO50_3'. La muestra que presentó mejores características morfológicas en la primer capa de SiO₂, SPPO25_2'. Y la muestra con mayor PPO utilizado y mayor tiempo de depósito de Zn, SPPO75_3'.

Para el análisis se obtuvieron muestras por el método de raspado, tal como se describe la técnica en la referencia bibliográfica [8].

Las muestras seleccionadas se analizaron por TEM con un microscopio JEOL JEM-2010, con una magnificación de 50000x, un voltaje de 200 KV y un tiempo de exposición de 0.7 segundos.

1.6.1 DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE ÁREA SELECCIONADA

La interacción de los electrones con la materia es un fenómeno complejo de múltiples efectos, los cuales son controlados mediante las técnicas apropiadas y así aprovechados para conocer la estructura interna de los materiales. La técnica de microscopia electrónica de transmisión se ocupa de la información contenida en aquellos electrones que traspasan una muestra sólida sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico coherente y a gran velocidad. La heterogénea distribución de densidad electrónica presente en la muestra provoca en la radiación transmitida la formación de imágenes de interferencia, que adecuadamente interpretadas, revelan sus características morfológicas y estructurales. Este es asimismo el fundamento de la microscopia óptica y el avance que supone la microscopia electrónica respecto a ella es en última instancia una consecuencia de la distinta naturaleza de la radiación que se emplea en cada caso. Debido al fenómeno de difracción inherente a toda interacción onda-materia, la resolución que se consigue en el análisis microscópico viene limitada por la longitud de onda de la radiación empleada. Para el fotón esta cota se encuentra alrededor de los 200 nm mientras que para el electrón, con una longitud de onda del orden de 10^{-10} m, llega a ser inferior a los 0.2 nm. El desarrollo de instrumentos precisos y provistos de eficaces dispositivos correctores ha conseguido establecer este nivel de resolución como especificación típica de los microscopios electrónicos que se comercializan en la actualidad. La microscopia electrónica se configura así como una técnica capaz de resolver estructuras a nivel atómico y de hecho ya comienzan a ser clásicas las observaciones llevadas a cabo estos últimos años, en las que ha sido posible discernir los átomos e iones integrantes de ciertas redes cristalinas.

Se analizaron las muestras SPPO25_1', SPPO50_1', SPPO50_2', SPPO50_3' y SPPO75_3' como lo sugieren en la literatura [8]. Con esta técnica de SAED y el programa Gatan Microscopy Suite Versión 2.31.734.0, fue posible determinar las distancias interplanares de la estructura cristalina hexagonal obtenidas de la carta cristalográfica No: 01-080-0075.

1.7 ESPECTROSCOPÍA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS

El estudio de espectrometría de masas de iones secundarios (TOF-SIMS) es una técnica analítica que proporciona detalles sobre superficies, capas delgadas, interfaces y análisis tridimensional completo de las muestras.

Cuando se bombardea una superficie con iones de Cesio (Cs^+), ocurre un desprendimiento de átomos de la superficie, las especies ionizadas (cargadas) que forman parte del material erosionado, pueden ser estudiadas mediante espectrómetros de masa convencionales (espectrómetros magnéticos o de cuadru-polo electrostático) dando lugar a la técnica de SIMS. A este tipo de análisis se le llama SIMS estático [5].

Los primeros espectrómetros utilizados en SIMS fueron los cuadru-polares pero más recientemente, se ha incorporado otro tipo de espectrómetro de masa que tiene la virtud de extender el intervalo de masas que pueden ser detectadas a varios miles de unidades. Estos espectrómetros son denominados de tiempo de vuelo. En estos sistemas, los iones secundarios son inyectados al espectrómetro de masa a energía cinética constante, mediante filtros electrostáticos, de modo que los iones o fragmentos iónicos más ligeros tendrán una velocidad mayor y llegarán en tiempos más cortos al detector, que mide el denominado “tiempo de vuelo” en la región del espectrómetro libre de campos.

Para obtener un perfil de composición de elementos de las muestras SPPO66_1', SPPO66_2', SPPO66_3', SPPO25_1', SPPO25_2' y SPPO25_3', todas depositadas sobre sustratos de silicio se utilizó la técnica de SIMS dinámico en tiempo y profundidad con un espectrómetro de masas IONTOF con un ángulo de erosión de 45° , un cañón de erosión de Cesio a 2 KeV y ~ 100 nA en un tiempo de ~ 20 min., se analizó una área de $250 \mu\text{m}^2$ en un área de barrido de $500 \mu\text{m}^2$. Las muestras fueron bombardeadas por iones de Ce^+ en un tiempo de aproximadamente 20 min con el equipo TOF.SIMS5 de la marca IONTOF mostrado en la **Figura 1-7**.

Figura 1-7 Equipo de espectrometría de masas de iones secundarios.

1.8 MEDICIONES ÓPTICAS

El estudio de propiedades ópticas de las estructuras obtenidas, se llevó a cabo por medio de la técnica de espectrometría de luz UV-Vis, Reflectancia e IR medio. La espectrometría es un método de análisis óptico que permite la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe o transmite un sistema en función de la longitud de onda.

1.8.1 ESPECTROSCOPIA DE TRANSMITANCIA DE LUZ ULTRA VIOLETA-VISIBLE

El espectrofotómetro es un instrumento que obtiene la cantidad de radiación transmitida de un haz de luz a través de un sistema, después de que una parte de la radiación es absorbida por las propiedades intrínsecas del sistema.

Para procesar la información obtenida por el espectrómetro, es necesario tener presente la *Ley de Beer-Lambert*, que es una relación empírica que involucra la intensidad de luz entrante en un medio con la intensidad saliente, después de que en dicho medio se produzca absorción de la luz por las propiedades del material atravesado, lo cual se expresa en la Ecuación 1.4.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad 1.4$$

La Ecuación 1.4 de transmitancia, expresa la pérdida de intensidad radiante al hacer pasar una cantidad de radiación a través de un medio. Para el estudio del coeficiente de absorción, se lo definirá experimentalmente a través del espectro de transmitancia medido con la Ecuación 1.5 o la 1.6 [9].

$$T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad 1.5$$

$$\alpha_{exp}x \equiv -\ln(T) \quad 1.6$$

La interacción entre fotones y electrones dentro de un semiconductor con un borde de absorción directo está relacionado con el coeficiente de absorción de dicho material y se describe en la Ecuación 1.8.

$$\alpha(\hbar\omega) \cong A \frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega} \quad 1.7$$

Donde un gráfico de $(\alpha\hbar\omega)^2$, como una función de la energía del fotón, tiene la forma de la ecuación de una línea recta mostrado en la Ecuación 1.8 y 1.9. Luego entonces, E_g está dado por la intersección de la línea recta, con el eje x [9, 10].

$$(\alpha\hbar\omega)^2 \approx \hbar\omega - E_g \quad 1.8$$

$$y(x) \approx mx + b \quad 1.9$$

En particular, la modificación de las propiedades vendrá dada por el hecho de que los materiales nano-estructurados son materiales de dimensiones reducidas. Dicho confinamiento producirá un aumento en la separación entre los niveles de energía y de la brecha prohibida, a medida que el tamaño de la estructura se reduce. Los valores de radio de las NPs fueron calculados indirectamente, según el modelo de *Brus* representado en la Ecuación III [15] y que involucra el ancho de banda prohibida, considerando partículas esféricas, tomando en cuenta las masas efectivas y el *radio de Borh* del ZnO.

$$E_g^* = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon r} \quad (III)$$

Donde:

E_g^* = Valor de la banda prohibida de NPs

E_g^{bulk} = Valor de banda prohibida del material masivo

r = radio de Bohr del excitón

m_e = $0.24m_0$ masa efectiva del electrón

m_h = $0.54m_0$ masa efectiva del hueco

m_0 = $9.11E - 31$ Kg

e = $1.6E - 19$ Cb

$\hbar$ = $6.58E - 16$ eVS

ϵ = 3.7

Se realizaron estudios de transmitancia UV-Vis a todas las muestras depositadas sobre sustratos de vidrio con la siguiente nomenclatura: VPPO25_1', VPPO25_2', VPPO25_3', VPPO33_1', VPPO33_2', VPPO33_3', VPPO50_1', VPPO50_2', VPPO50_3', VPPO66_1', VPPO66_2', VPPO66_3', VPPO75_1', VPPO75_2' y VPPO75_3'.

A partir de los espectros de transmitancia se determinó la energía de banda prohibida. Tomando en cuenta que α_{exp} será proporcional a $-\ln(T)$ siempre y cuando se tengan materiales que presenten poca reflectancia $R \ll 1$ o una absorción muy grande. Debido a que la relación exacta entre α y la transmitancia en ausencia de efectos de interferencia se muestra en la Ecuación 1.10.

$$\frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad 1.10$$

1.8.2 REFLECTANCIA ESPECULAR

La reflectancia especular ha tenido su principal aplicación en el estudio de muestras altamente absorbentes, muestras opacas, fibras, sólidos, pastas, polvos, suspensiones, soluciones acuosas, sólidos de solubilidad limitada entre otras.

Las medidas de reflectancia proveen información espectral similar a las medidas obtenidas por transmisión, son frecuentemente más simples de realizar en materiales opacos o muestras altamente absorbente, materiales donde la transmisión de la radiación no sea posible.

Un método muy usado, en medidas de reflectancia, es la Reflectancia Total Atenuada (ATR), también conocida como Reflectancia Interna Múltiple (MIR), los espectros obtenidos son similares pero no idénticos a los obtenidos en transmitancia para un mismo material.

Las absorbancias son independientes del espesor de la muestra, dependen solo del ángulo de incidencia de la radiación sobre el cristal de reflectancia.

En el método de ATR, el haz de radiación pasa a través de un cristal apropiado que tiene un alto índice de refracción (bromuro de talio-ioduro de talio, o placas de seleniuro de germanio y zinc), el cual es colocado de tal manera que al ajustar el ángulo incidente la radiación experimenta múltiples reflexiones internas antes de llegar al detector. En cada

una de esas reflexiones tiene lugar la absorción de radiación por parte de la muestra que está colocada sobre el cristal y la atenuación de la radiación reflejada.

La espectroscopía de reflectancia estudia la radiación reflejada por la muestra, la cual puede ser especular o difusa. La radiación que llega a la superficie externa penetra la muestra, cuando llega a un enlace químico la radiación es diseminada y reflejada en todas direcciones. Estos haces dispersos pueden entonces ser absorbidos o reflejados por otras uniones químicas, hasta que una porción de los rayos eventualmente salga de la muestra en todas direcciones. La profundidad de penetración del haz dentro de la muestra está determinada por la potencia de la fuente de luz.

Se tiene que la reflectancia especular predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión tiene valores altos de los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente; cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda. Y la reflectancia difusa se trata de una medida empleada para el análisis cuantitativo de sólidos. La dispersión sufrida por las ondas se encuentra sujeta a las propiedades físicas de la superficie sometida, es decir, la composición física de la muestra. Las más importantes son: el tamaño de las partículas, contenido de humedad y temperatura de la misma.

Se realizaron estudios de reflectancia a las muestras que se depositaron sobre sustratos de silicio. Estas mediciones se hicieron con un espectrómetro de la marca Perkin Elemer Lamda 25.

1.8.3 ESPECTROSCOPÍA DE INFRA-ROJO MEDIO

El estudio de IR medio es un tipo de espectrometría que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la partícula.

Los espectros de vibración en IR para el SiO_2 muestran tres principales picos de absorción localizados alrededor de 1080, 800 y 400 cm^{-1} [11].

El número de onda de 1080 cm^{-1} está asociada con un modo de vibración tipo estiramiento asimétrico mostrado en la **Figura 1-8 b)** donde el puente del enlace con los oxígenos se mueve casi paralelo a la línea Si-Si.

El pico de 800 cm^{-1} se asigna a un modo de vibración de estiramiento simétrico mostrado en la **Figura 1-8 a)**, en el cual el oxígeno se mueve a lo largo del ángulo bisector del enlace Si-O-Si y los átomos de Si se mueven en la dirección opuesta.

El pico de 400 cm^{-1} es atribuido al modo de vibración tipo doblamiento asimétrico mostrado en la **Figura 1-8 c)**, en el cual los átomos de oxígeno se mueven casi perpendiculares al plano Si-O-Si. Los enlaces rotos de oxígeno producen picos adicionales a 500 y 1300 cm^{-1} [12, 13].

Para comprobar la estequiometría del dióxido de silicio utilizado como matriz dieléctrica para el confinamiento y soporte de las NPs, se procedió a realizar mediciones de espectrometría en IR medio en un rango de longitudes de onda de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Se utilizó el espectrómetro Nicolet 6700 en todas las muestras de silicio con la primera capa de SiO_2 . Se realizó el estudio a las muestras con la primera capa de SiO_2 de las 5 diferentes PPO: 25, 33, 50, 66 y 75 % O_2 .

Figura 1-8 Modos de vibración para espectros de transmitancia IR en óxidos de silicio.

1.9 ESPECTROSCOPÍA DE FOTO-ELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X

La técnica de XPS es una técnica de análisis químico, cuantitativo y de alta sensibilidad superficial, que es utilizado para resolver una gran cantidad de problemas relacionados a la caracterización de materiales. Esta técnica se basa en la medición de fotoelectrones

desprendidos de la superficie de algún material que ha sido irradiado previamente con rayos X. Se mide la energía cinética de los fotoelectrones emitidos, la cual está directamente relacionada a la energía de enlace dentro del átomo al que pertenece dando información de ese elemento y su estado químico.

Solamente los electrones generados cerca de la superficie pueden escapar sin perder demasiada energía que pueda ser detectada; por lo que los datos de XPS son obtenidos de las capas superiores de algunos nanómetros de la superficie.

En la **Figura 1-9 a)** se muestra el proceso de emisión de un fotoelectrón. Un haz de rayos X de energía $h\nu$, produce la ionización de un nivel atómico interno L_1 , que correspondería a un pico $2s^{1/2}$ en el espectro de XPS.

La energía cinética del fotoelectrón emitido viene dada por la Ecuación 1.11:

$$E_c = h\nu - E_B - \Phi \quad 1.11$$

Siendo $h\nu$ la energía de la radiación incidente E_B , la energía de enlace del electrón en el orbital atómico; y Φ es un término denominado constante de espectrómetro. Este término tiene en cuenta la diferencia entre la energía E_c del electrón en la muestra y la medida en el analizador, debido a la diferencia entre los valores correspondientes de la función de trabajo (energía para extraer un electrón desde el nivel de Fermi al nivel de vacío). El valor de este término se determina mediante calibrado de la escala de energía del analizador, tomando como patrón una muestra con energías de enlace bien definidas y establecidas, como puede ser el Au. Como podemos ver de la Ecuación 1.11, la medida de la E_c de los picos de XPS identifica de forma directa la energía de los orbitales atómicos y consecuentemente al elemento correspondiente [5].

La elección del material a utilizar como fuente de rayos X depende de dos consideraciones fundamentales: 1) la anchura de línea de la radiación no debe de limitar la resolución de energía que requiere la técnica y 2) la energía de dicha radiación debe de ser suficientemente alta para que un grupo suficiente de electrones internos del entorno atómico puedan ser emitidos. De la Ecuación 1.11, que establece la relación entre la energía de un fotón incidente y la de un nivel interno ionizado, se puede ver que la anchura de línea de la emisión, E_c , depende de la anchura de línea de la fuente, $h\nu$, dado que la del nivel electrónico es estrecha y Φ es una constante. Puesto que en XPS la información química se extrae del análisis detallado del espectro del elemento individual, incluyendo la resolución de los diferentes estados químicos presentes, se concluye que es necesaria la

mejor resolución de energía posible, compatible con una adecuada relación señal/ruido. Si consideramos que en trabajos analíticos se está utilizando una resolución en la detección de la señal del orden de 1 eV, entonces para evitar la limitación de la resolución por la anchura de línea de la fuente, será necesario utilizar materiales cuya línea característica de rayos X tenga una anchura $<1\text{eV}$ [5].

En particular, los materiales itrio y zirconio, tienen anchura de banda prohibida (0.47 y 0.77 eV, respectivamente) que se ajusta a la condición $h\nu < 1\text{eV}$, pero sus energías (132.3 y 151.4 eV) son demasiado bajas para su uso analítico general. En definitiva, solo las líneas Mg $K\alpha$ y Al $K\alpha$ con anchuras de 0.7 y 0.85 eV y energías de 1253.6 y 1486.6 eV, respectivamente, se presentan como óptimas posibilidades tanto por sus características como por las cualidades de los materiales de base [5].

La selección de una línea individual de rayos X de un doblete no resuelto $K\alpha_{1,2}$, así como la eliminación de satélites y del fondo continuo (*Bremsstrahlung*), puede efectuarse mediante el proceso de monocromatización, que está basado en la dispersión de energías de los rayos X por difracción en un cristal de acuerdo a la *ley de Bragg*. En la mayoría de los sistemas comerciales la etapa de monocromatización no está incluida de serie en el equipo [5].

Debido a la baja energía cinética de los electrones analizados, y a que los campos magnéticos son difíciles de manejar en ultra alto vacío, los analizadores más utilizados actualmente son los dispositivos de tipo electrostático, como el analizador con geometría hemisférica (CHA), que consiste en dos hemisferios concéntricos de radio r_1 (interior) y radio r_2 (exterior), con el interior conectado a tierra y el exterior a un potencial $-V$. En la **Figura 1-9 b)** se muestra el esquema del analizador utilizado para XPS tipo CHA. Los electrones emitidos desde una fuente S en el eje, se mueven en un espacio libre de campo a través de una apertura anular A en el interior de la semiesfera, de forma que aquellos que tienen una determinada dispersión angular, $\Delta\alpha$, pasan al espacio entre las dos semiesferas. Los electrones con una energía cinética determinada E_0 , son deflectados por el potencial en la semiesfera externa y a través de una segunda apertura A' son focalizados en F, también en el eje.

Figura 1-9 a) Diagrama esquemático de los niveles electrónicos de un átomo del proceso de emisión por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, b) Esquema del analizador hemisférico concéntrico de energía de los electrones.

Los datos de energía de enlace de Zn-O por XPS, fueron tomados con un espectrómetro Thermo Scientific K-Alpha+XPS, con fuente de rayos X de Al $K\alpha$, un intervalo de movimiento de 100-4000 eV y un tamaño de haz de rayos X de 30-400 μm en 5 μm por paso. La escala de energías de los espectros fue calibrada con la posición del pico de C1s tomada del software Advantage propio del equipo de XPS, con un valor de energía de enlace igual a 284.8 eV.

Se obtuvieron los espectros XPS de las energías de enlace para los niveles internos de las partículas de ZnO 2p y O 1s de las muestras con diferente PPO y diferentes tiempos de depósito de Zn. Se analizaron las muestras SPPO25_1', SPPO25_2', SPPO25_3', SPPO33_1', SPPO33_2', SPPO50_1', SPPO50_3' y SPPO75_2'.

1.10 CURVA CARACTERÍSTICA DE CORRIENTE-VOLTAJE

El resultado de tener dos materiales de diferentes tipos de portadores de carga unidos estrechamente, da como resultado una hetero unión de semiconductores tipo $p-n$. Para el caso de nuestras estructuras, los materiales que están formando este tipo de unión son las nano partículas de ZnO con impurificación intrínseca de semiconductores tipo n K y el sustrato de silicio con impurificación tipo p .

En un elemento semiconductor con características de unión $p-n$ o también llamada diodo, el voltaje aplicado V_a , es positivo si el potencial aplicado al lado p es mayor que en el lado n . Como se muestra en la **Figura 1-10** la corriente fluye a través del diodo si V_a es positivo y no fluye si V_a es negativo. Si $V_a > 0$ se dice que la unión está polarizada directamente y si $V_a < 0$ se trata de una polarización inversa [14].

Figura 1-10 Curva característica I-V de la unión $p-n$.

La expresión que describe la corriente a través de una unión $p-n$ "ideal" se muestra en la siguiente Ecuación 1.12, donde la corriente de polarización inversa del diodo es llamada "corriente de fuga".

$$I(V) = I_s \left[e^{\left(\frac{qV_a}{kT} \right)} - 1 \right] \quad 1.12$$

Donde I_s es corriente de saturación en inversa y V_a es el voltaje aplicado al diodo.

Hay tres factores determinantes en la calidad de una curva corriente-voltaje: resistencias en serie (R_s), resistencias en paralelo (R_p) y el factor de corrección del diodo (n) [15, 16].

El modelo que representa la desviación del comportamiento rectificante con respecto al comportamiento ideal esta expresado en la Ecuación 1.14.

$$I(V) = I_s \left[e^{\left(\frac{q(V_a - IR_s)}{n k T} \right)} - 1 \right] + \frac{V}{R_p} \quad 1.14$$

Al aparecer una resistencia en serie en la curva característica, podemos identificar un mal contacto entre los electrodos y el volumen del dispositivo. Por otro lado, una resistencia en paralelo se puede atribuir a una mala conexión en los puntos de generación de la corriente. El aumento del factor de corrección del diodo tiene que ver con una alta tasa de procesos de generación / recombinación en la unión de los materiales semiconductores.

Se realizaron mediciones I-V al aplicar un barrido de corriente a través de la estructura y por medio de los contactos superficiales de oro y el contacto trasero de aluminio de las muestras montadas sobre un soporte de baquelita, como se ilustra en la **Figura 1-11** a), b) y c), respectivamente.

Figura 1-11 a) Muestra depositada sobre sustrato de Si y montada en baquelita para mediciones I-V, b) muestra con contactos de Au en la superficie y c) contacto trasero de Aluminio.

Por otro lado tenemos que la transformación de energía lumínica a energía eléctrica se basa en la generación de pares electrón-hueco en la región de transición de una unión $p-n$, y la separación de ambos tipos de portadores por el campo eléctrico de unión. Asumiremos que la iluminación por la generación de pares electrón-hueco (G) es de manera uniforme por centímetro cúbico y por segundo, en cualquier parte del material semiconductor [14].

La característica de corriente voltaje para una unión $p-n$ bajo iluminación es la característica del diodo ideal o en oscuridad, incrementada por una cantidad de corriente $-Aq \left(G(\tau_n + \tau_p) \right)$ debido a la generación, como se expresa en la Ecuación 1.15 mostrada a continuación:

$$I_{\text{iluminación}}(V) = I_{\text{oscuridad}}(V) - Aq \left(G(\tau_n + \tau_p) \right)$$

$$I(V) = I_s \left[e^{\left(\frac{qV}{kT} \right)} - 1 \right] - I_f \quad 1.15$$

Donde I_s es la corriente de saturación del diodo: $I_s = AJ_s = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p0}}{L_n}$ y la tasa de fotogeneración aparece en un término constante, independiente de la tensión, que es la corriente foto-generada I_f [17].

Por ejemplo para el caso de celdas solares fotovoltaicas tenemos en la **Figura 1-12** muestra las características de voltaje de corriente en oscuridad y bajo iluminación. El inserto muestra

un circuito simple donde la celda solar bajo iluminación entrega energía eléctrica a una resistencia de carga R_L . El punto de operación del circuito está dado por la intersección de la características I-V de la celda iluminada con la línea de carga $V=IR_L$. El área del rectángulo gris representa la potencia suministrada por la celda solar a la carga. Algunos métodos de optimización del rendimiento de la celda solar implica el uso de recubrimientos anti reflectantes, que aumenta la absorción de la luz, y por lo tanto, la tasa de generación, G . El uso de materiales semiconductor de alta calidad con un tiempo de vida grande de portadores minoritarios, y la elección de un valor de resistencia carga, R_L , maximizan la potencia transferida a la carga (es decir, que maximizan el área del rectángulo gris en la **Figura 1-12**) [17].

Figura 1-12 Característica I-V de una celda solar en obscuridad e iluminación. El área rectangular en gris representa la potencia otorgada por la celda a la carga con resistencia R_L .

Un modelo eléctrico teórico que represente este dispositivo, sería el mostrado en la **Figura 1-13 a)** [18]. En él, la unión $p-n$ se representa con el símbolo del diodo, y por una fuente de corriente colocada en paralelo que representa la corriente foto generada, de valor I_f .

Figura 1-13 a) Modelo eléctrico de la celda solar ideal, b) modelo eléctrico de la celda considerando las resistencias en serie y paralelo.

Aplicando las leyes de Kirchoff al circuito obtenemos la expresión que nos describe su funcionamiento en la Ecuación 1.16:

$$I = I_f - I_D$$

⇓

$$I(V) = I_f - I_s \left[e^{\left(\frac{qV_A}{nkT} \right)} - 1 \right] \quad 1.16$$

Considerando los efectos de la resistencia serie R_s y la resistencia paralelo R_p se puede plantear el diagrama mostrado en la **Figura 1-13 b)** [18]. En este caso las leyes de Kirchoff nos llevan a la siguiente Ecuación 1.17

$$I = I_f - I_D - I_p$$

⇓

$$I(V) = I_f - I_s \left[e^{\left(\frac{q(V_A + IR_s)}{nkT} \right)} - 1 \right] - \frac{V - IR_s}{R_p} \quad 1.17$$

La corriente de cortocircuito y la tensión de circuito abierto de una celda solar iluminada se representan como I_{sc} y V_{oc} , respectivamente.

Asumiendo que el rectángulo color gris en la **Figura 1-12** es el rectángulo más grande posible que puede ser inscrito dentro de los ejes de la curva características I-V del dispositivo, es decir, el rectángulo que representa la potencia máxima que puede entregar la celda solar para un nivel dado de iluminación. Esta área será representada por S . Se puede definir un "factor de llenado", (FF), por la siguiente relación de la Ecuación 1.18:

$$FF = \frac{S}{V_{oc} I_{sc}} \quad 1.18$$

El factor de llenado depende del diseño y los parámetros de fabricación de una celda solar y debe ser optimizado para aumentar la eficiencia de conversión de energía del dispositivo [14].

Se obtuvieron curvas características de corriente-voltaje de las todas las muestras depositadas sobre sustratos de silicio, excepto las muestras SPPO33_3' y SPPO75_1' en condiciones de iluminación y oscuridad. Fueron realizadas con el módulo NIPXI-1033 National Instruments con la fuente NI PXI-4071 71/2 Digit Flex DMM y la fuente NI PXI-4130 Power SMU, aplicando un barrido desde -3 a 3 Volts con pasos de 100 mV por medio de una interfaz gráfica de LabView 2014 Ver. 14.0 (32 bit) de National Instruments y una tarjeta de adquisición de datos NI ExpressCard-8360.

1.11 RESPUESTA ESPECTRAL

La respuesta espectral (RE) se define como la corriente de cortocircuito por unidad de potencia incidente de luz monocromática, en función de la longitud de onda. En condiciones de cortocircuito, la corriente es lineal con la irradiancia y poco sensible frente a pequeños cambios de tensión, dependiendo dicha corriente de la longitud de onda incidente.

Para realizar las mediciones de RE es necesario hacer las siguientes consideraciones que tienen que ver con la conversión de energía lumínica en corriente eléctrica en un dispositivo tipo diodo como es el caso de nuestras estructuras.

Vamos a estudiar la respuesta que se obtienen para las diferentes longitudes de onda que llegan de una fuente lumínica, es decir la Respuesta Espectral (RE). La RE se define como la corriente de cortocircuito por unidad de potencia incidente de luz monocromática, en función de la longitud de onda. En condiciones de cortocircuito, la corriente es lineal con la irradiancia y poco sensible frente a pequeños cambios de tensión, dependiendo dicha corriente de la longitud de onda incidente. Queremos calcular el número de fotones incidentes. Para ello necesitamos la potencia por unidad de área a partir de la Ecuación 1.19 y deducida en la Ecuación 1.20 [19]:

$$Salida(V/W) = (V/A) * (A/W) \quad 1.19$$

$$Potencia(W/m^2) = \frac{(V)}{(V/A)*(A/W)*(m^2)} \quad 1.20$$

La potencia obtenida a la salida del monocromador la podemos relacionar con el número de fotones incidentes, n_f de la Ecuación 1.21:

$$W(\lambda) = \frac{n_f * h c}{t \lambda} = \frac{n_f * 6.6 * 10^{-34} J * s^{3 * 10^8 m * s^{-1}}}{t \lambda} \quad 1.21$$

Por otra parte, tenemos en la Ecuación 1.22 la eficiencia cuántica (EQ) que se define como la relación entre el número de electrones n_e que circulan en el circuito externo por unidad de tiempo y el número de fotones n_f incidentes sobre la celda [20]:

$$EQ = \frac{n_e}{n_f(\lambda)} \quad 1.22$$

Considerando que $n_e = Jt/q$ y $n_f = F(\lambda)t/hv$, donde J es la corriente que circula por el circuito; si $F(\lambda)$ es la irradiancia del espectro de luz en W/m^2 , entonces, en condiciones de

cortocircuito, reemplazando en la Ecuación anterior tenemos que la EQ se expresa en la Ecuación 1.23:

$$EQ = \frac{RE(\lambda)hc}{q\lambda} \quad 1.23$$

Donde $RE(\lambda) = J_{cc}(\lambda)/F(\lambda)$ es la respuesta espectral en A/W.

Los componentes del sistema de medición de respuesta espectral son una fuente de radiación (lámpara de tungsteno de 250 W con ventilación forzada); un monocromador de la marca Acton Research Corporation modelo SpectraPro 275 con triple rejilla seleccionable con resolución de 0.1 nm y rejillas de 1200 g/mm, 10 µm de apertura con el cual separamos la luz proveniente de la lámpara en sus diferentes longitudes de onda comprendidas entre 340 nm y 1100 nm para hacerlas incidir sobre las muestras; un control electrónico del motor a pasos de la red de difracción colocado en el interior del monocromador, el cual se controla a su vez por computadora y un programa desarrollado para tal fin en el software de LabView 2014, drivers del motor MX-JSA 17 para Windows, y las librerías del mismo en LabView 2014.

El equipo cuenta además con un amplificador “lock-in” (LIA) conectado en interface con la PC y un contador de frecuencia de la marca Stanford Research System modelo SR540, que es un dispositivo utilizado para modular periódicamente el haz de luz y proporcionarle la referencia al LIA, ver la **Figura 1-14**.

Figura 1-14 Diagrama esquemático de medición de respuesta espectral.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Maganov, S., Bhushan, B., Fuchs, H., & Hosaka, S. (2004). In Applied Scanning Probe Methods. Applied Scanning Probe Methods.
- [2] López, E. A., & Solares, S. D. (2014). El microscopio de fuerza atómica: métodos y aplicaciones. Revista de la Universidad del Valle Guatemala, 14-28.
- [3] De Oliveira, R. R. L., Albuquerque, D. A. C., Cruz, T. G. S., Yamaji, F. M., & Leite, F. L. (2012). Measurement of the nanoscale roughness by atomic force microscopy: basic principles and applications. In Atomic Force Microscopy-Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale. InTech.
- [4] Gadelmawla, E. S., Koura, M. M., Maksoud, T. M. A., Elewa, I. M., & Soliman, H. H. (2002). Roughness parameters. Journal of Materials Processing Technology, 123(1), 133-145.
- [5] Martín, J. M. A. (Ed.). (2003). Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones (Vol. 11). Editorial CSIC-CSIC Press.
- [6] Echlin, P., Fiori, C. E., Goldstein, J., Joy, D. C., & Newbury, D. E. (2013). Advanced scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer Science & Business Media.
- [7] Williams D.B., Carter C.B. (1996) The Transmission Electron Microscope. In: Transmission Electron Microscopy. Springer, Boston, MA
- [8] Teodorescu, V. S., & Blanchin, M. G. (2009). Fast and simple specimen preparation for TEM studies of oxide films deposited on silicon wafers. Microscopy and Microanalysis, 15(01), 15-19.
- [9] Taug Evaluation of the Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System Brian D. Viezbicke, Shane Patel, Benjamin E. Davis, and Dunbar P. Birnie, III#
- [10] Smith, A.L., The Coblentz Society Desk Book of Infrared Spectra in Carver, C.D., editor, The Coblentz Society Desk Book of Infrared Spectra, Second Edition, The Coblentz Society:Kirkwood, MO, 1982, pp 1-24. A PDF file of this article is available (reproduced with permission of the Coblentz Society).
- [11] Kučírková, A., & Navrátil, K. (1994). Interpretation of infrared transmittance spectra of SiO₂ thin films. Applied spectroscopy, 48(1), 113-120.

- [12] Pluchery, O., & Costantini, J. M. (2012). Infrared spectroscopy characterization of 3C–SiC epitaxial layers on silicon. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(49), 495101.
- [13] Philipp, H. R. (1971). Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO_x and SiO₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(8), 1935-1945.
- [14] Colinge, J. P., & Colinge, C. A. (2005). *Physics of semiconductor devices*. Springer Science & Business Media.
- [15] Singh J. *Semiconductor Optoelectronics Physics and Technology* 1995, McGraw-Hill. Pag. 170-226.
- [16] PeterY.Yu Manuel Cardona *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties* Fourth Edition. Pag. 243-334.
- [17] Sze, S. M., & Ng, K. K. (2006). *Physics of semiconductor devices*. John wiley & sons.
- [18] S.R. Wenham, M.A. Green, M.E. Watt, “*Applied photovoltaics*”, University of New South Wales, (1995).
- [19] Barrera, M. P. (2009). *Simulación y caracterización de celdas solares multijuntura y de silicio cristalino para aplicaciones espaciales*. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica. Instituto de tecnología. República de Argentina.
- [20] Nelson, J. (2003). *The physics of solar cells*. World Scientific Publishing Co Inc.

CAPÍTULO 2 RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades físicas y químicas de las estructuras. Se utilizaron diferentes técnicas de microscopía y difracción de rayos X para determinar la morfología de las capas de SiO_2 y de la superficie de las muestras, así como la presencia de NPs de ZnO y su estructura cristalina. Debido a que las propiedades ópticas son indispensables en este trabajo, se hicieron pruebas ópticas como transmitancia UV-Visible y reflectividad. Finalmente se comprobó la presencia del compuesto ZnO por medio de espectroscopía de fotoelectrones por rayos X.

2.1 MUESTRAS OBTENIDAS

Se hicieron depósitos de Zn, en atmósfera inerte de argón, a tres diferentes tiempos: 1, 2 y 3 min. Los parámetros de depósito de la primera y tercera capa de SiO_2 se mantuvieron fijos respecto a la relación de presión parcial de oxígeno y argón [25% O_2 :75%Ar].

Posteriormente se repitieron los tres depósitos de Zn a diferentes tiempos pero ahora cambiando la relación de gases durante los depósitos de SiO_2 : [33% O_2 :66%Ar], [50% O_2 :50%Ar], [66% O_2 :33%Ar] y [75% O_2 :25%Ar] de tal manera que en total se hicieron 15 muestras depositadas sobre silicio tipo *p* con estructuras completas de $\text{SiO}_2/n\text{-ZnO/SiO}_2/p\text{-Si}$.

También se hicieron depósitos de las estructuras sobre sustratos de vidrio: $\text{SiO}_2/n\text{-ZnO/SiO}_2/\text{Vidrio}$, que sirvieron para realizar mediciones ópticas.

Se obtuvieron las muestras que se presentan en la Tabla 2.1 con las respectivas nomenclaturas de acuerdo al sustrato empleado, la presión parcial de la atmósfera reactiva y el tiempo de depósito del Zn.

Tabla 2-1 Muestras obtenidas

MUESTRA		ATMÓSFERA REACTIVA EN DEPÓSITO DE SiO ₂		TIEMPO DE DEPÓSITO DE Zn
Vidrios	Silicios	PP Oxígeno %	PP Argón %	MIN
VPPO25_1'	SPPO25_1'	25	75	1'
VPPO25_2'	SPPO25_2'	25	75	2'
VPPO25_3'	SPPO25_3'	25	75	3'
VPPO33_1'	SPPO33_1'	33	66	1'
VPPO33_2'	SPPO33_2'	33	66	2'
VPPO33_3'	SPPO33_3'	33	66	3'
VPPO50_1'	SPPO50_1'	50	50	1'
VPPO50_2'	SPPO50_2'	50	50	2'
VPPO50_3'	SPPO50_3'	50	50	3'
VPPO66_1'	SPPO66_1'	66	33	1'
VPPO66_2'	SPPO66_2'	66	33	2'
VPPO66_3'	SPPO66_3'	66	33	3'
VPPO75_1'	SPPO75_1'	75	25	1'
VPPO75_2'	SPPO75_2'	75	25	2'
VPPO75_3'	SPPO75_3'	75	25	3'

2.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICA

La evaluación física de las muestra es una parte fundamental del trabajo realizado pues nos permite determinar con mayor precisión como afectan los parámetros de depósito en las características de las estructuras obtenidas como son su red cristalina, tamaño, forma, espesor, transparencia, entre otras. También será de utilidad para evidenciar la presencia de NPs de ZnO en nuestras estructuras y determinar algunas de sus características.

2.2.1 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Uno de los objetivos del presente trabajo de tesis es controlar la rugosidad superficial de la primera capa de SiO₂ por medio de los parámetros de depósito con la finalidad de tener una

superficie adecuada para el alojamiento de las NPs de ZnO. El control de la rugosidad fue por medio de la presión parcial de oxígeno presente en la atmósfera reactiva del proceso de Sputtering durante el crecimiento del primer SiO₂.

Al realizar la limpieza química de los sustratos, obtuvimos superficies de sustratos libres de elementos contaminantes como lo muestran las imágenes de la **Figura 2-1** y **Figura 2-2**. Estas imágenes obtenidas por AFM presentan las superficies de los sustratos de silicio y vidrio previo al depósito de las capas en un intervalo de 10 y 5 μm. En la **Figura 2-1** a) tenemos el sustrato de silicio en un intervalo de 10 μm, en el cual se aprecia una superficie lisa en su mayoría, con pequeños huecos debidos seguramente al contacto del ácido fluorhídrico (HF) utilizado en el proceso de limpieza, lo que ha provocado un leve ataque de la superficie. También muestra una cavidad mayor que posiblemente se deba a un defecto estructural propio de la oblea de silicio utilizada. En la el inciso b) tenemos un acercamiento de la imagen anterior, con un intervalo de 5 μm, se aprecian con mayor definición las cavidades mencionadas y una pequeña impureza residual en la superficie. El valor de rugosidad RMS para este sustrato de silicio limpio etiquetado como ST3 es de 5.62 nm.

Figura 2-1 a) Morfología superficial de sustrato limpio de silicio “ST3”, en una escala de 10 μm b) superficie analizada del sustrato ST3 en una escala de 5 μm.

En la **Figura 2-2** a) tenemos la imagen del sustrato de vidrio, etiquetado como VT3 después de realizarle la limpieza química. En el inciso b) se tiene un análisis de una zona de 5 μm para apreciar con más detalle la superficie. La morfología del sustrato de vidrio presenta cierta irregularidad la cual es propia del material. Apreciamos que no tiene una superficie completamente plana pero podemos decir que a pesar de estas irregularidades, el sustrato

es útil para el primer crecimiento de SiO_2 . Tiene una rugosidad RMS en su zona central de 5.27 nm.

Figura 2-2 a) Morfología superficial de sustrato limpio de vidrio en una escala de 10 μm , b) superficie analizada del sustrato de vidrio en una escala de 5 μm .

Posteriormente se obtuvieron las imágenes superficiales de las muestras con el primer depósito de SiO_2 , correspondientes a una zona analizada de 10, 5 y 2 μm , donde podemos observar que existen diferencias muy marcadas en cada una de ellas. La **Figura 2-3** a) corresponde a la muestra SPPO25 y presenta cuencas definidas que consideramos permitirán el alojamiento de las partículas de ZnO . Para el inciso b de la misma figura, se analiza una zona de 5 μm donde podemos ver que se tiene una buena distribución de dichas cuencas a lo ancho y largo de la zona analizada. Presenta una rugosidad RMS de 35.1 nm, por lo que consideramos que tiene buenas características morfológicas para alojar las partículas con las dimensiones deseadas. Para el inciso c) de la misma figura, se aprecia con más detalle las cuencas anteriormente mencionadas, ya que corresponde a la micrografía de una zona central con un área de barrido menor en la escala de las 2 μm .

En los incisos d) y e) tenemos las micrografías correspondientes a las muestras con 33% de PPO en silicio para 10 y 5 μm , respectivamente. Se aprecia una superficie poco rugosa, con algunas protuberancias que sobresalen de la superficie, al hacer un barrido en una zona de 5 μm se puede ver con más claridad la forma de las cavidades resultantes de las condiciones de proceso a excepción de lo mostrado en la el inciso f) de la misma figura, la cual corresponde a 2 μm de barrido y donde se pierde la morfología rugosa. Hay huecos con profundidad mayor en el rango de micras, que podrían no ser útiles para confinar

partículas de las dimensiones de nm. Sin embargo esta muestra presentó una rugosidad RMS de 7.63 nm.

Para los incisos g), h) e i) de la **Figura 2-3** que corresponden a la muestra con 50% de PPO sobre silicio a 10, 5 y 2 μm , respectivamente. Podemos decir que se trata de una superficie regular, sin embargo al tener una referencia más cercana podemos ver una serie de huecos no muy abundantes pero con cierta profundidad, sin embargo no son suficientes para lograr una acumulación de material nanométrico. Para el caso del inciso j), k) y l), tenemos las micrografías de las muestras depositadas con concentración de 66% de O_2 y podemos ver que cuenta con una rugosidad RMS en la escala de los 11.8 nm, con una distribución uniforme de la misma. Presenta una cavidad grande posiblemente debida a una imperfección estructural al momento del depósito. En el inciso k) se hace un análisis en una zona 5 μm^2 , podemos apreciar con más detalle las cavidades formadas en la superficie que constituyen la rugosidad de esta muestra y se podría decir que los tamaños de dichas cavidades rondan los 20 nm aproximadamente. Y en la zona más pequeña de 2 μm se observa una de las cavidades individuales en el orden de los 0.5 μm .

Y finalmente tenemos en los incisos m), n) y o), las micrografías correspondientes a las muestras con 75% de O_2 sobre sustrato de silicio a 10, 5 y 2 μm de análisis. En estas se puede ver una superficie sin mucha rugosidad aparente aunque tiene un valor de 12.9 nm RMS no presenta buena distribución de las cavidades que pudieran servir para el alojamiento de NP.

En la **Figura 2-4** se muestran las imágenes obtenidas por AFM para las estructuras depositadas sobre sustratos de vidrio. Las imágenes de los incisos a), b) y c) corresponden a la muestra VPPO25 en diferentes zonas de análisis de 1, 5 y 2 μm ; presenta una distribución irregular del depósito de SiO_2 y una rugosidad RMS de 6.91 nm. En el caso de la composición de 50% PPO sobre sustrato de vidrio, a la cual corresponden los incisos d), e) y f), presentando un patrón de huecos más continuos y una rugosidad RMS de 12.9. Presenta también una línea profunda en el medio de la zona, que muy probablemente se trate de un defecto superficial debido al manejo de la muestra.

Figura 2-3 Imágenes por AFM de la primera capa de SiO₂ en escalas de 10, 5 y 2 μm para las diferentes PPO, sobre sustratos de silicio: a) silicio 25%O₂, b) silicio 25%O₂, c) silicio 25%O₂, d) silicio 33%O₂, e) silicio 33%O₂, f) silicio 33%O₂, g) silicio 50%O₂, h) silicio 50%O₂, i) silicio 50%O₂, j) silicio 66%O₂, k) silicio 66%O₂, l) silicio 66%O₂, m) silicio 75%O₂, n) silicio 75%O₂ y o) silicio 75%O₂.

Para la muestra con PPO75 mostrada en las **Figura 2-4** g), h) e i), presentan una rugosidad de 7.14 nm RMS, sin embargo la superficie se ve muy plana con escasas cuencas que ayuden al alojamiento de NP, por lo que no es un buen candidato para el crecimiento de las estructuras propuestas, aunque es pertinente aclarar que las muestras depositadas sobre vidrio se usarán para mediciones ópticas.

Figura 2-4 Imágenes por AFM de la primera capa de SiO₂ en escalas de 10, 5 y 2 μm para las diferentes PPO, sobre sustratos de vidrio: a) vidrio 25%O₂, b) vidrio 25%O₂, c) vidrio 25%O₂, d) vidrio 50%O₂, e) vidrio 50%O₂, f) vidrio 50%O₂, g) vidrio 75%O₂, h) vidrio 75%O₂ e i) vidrio 75%O₂.

Los resultados de rugosidad RMS obtenidos de la medición por AFM de todas las muestras, se presentan en la **Figura 2-5**, en función de la PPO utilizada para el depósito de SiO₂ sobre sustrato de silicio y vidrio.

La muestra PPO25 presenta una mayor rugosidad en comparación con las demás muestras depositadas sobre sustratos de silicio. Al aumentar la PPO del depósito de SiO₂, disminuye

la rugosidad drásticamente a un valor de 7.65 nm RMS y en las demás muestras hay pequeños incrementos a partir de este valor de rugosidad.

En principio estaremos esperando una mejor formación de estructuras nanométricas ZnO en la muestra SPPO25 debido a las cuencas más definidas y mejor distribuidas; sin embargo respecto al tamaño de las NPs de ZnO, podrían ser mayores por las profundidades de las cuencas en el orden de los 35 nm. Para las muestras con condiciones subsecuentes, a pesar de que la rugosidad tiene las profundidades adecuadas para alojar nano-estructuras del orden entre los 7 y 11 nm, sus superficies se ven más compactas.

En la **Figura 2-5**, pero indicado con barras de color rojo, se presentan los resultados de rugosidad en valores RMS para las muestras VPPO25, VPPO50 y VPPO75.

La muestra VPPO50 presenta el mayor valor de rugosidad RMS con 12.9 nm por encima de las muestras de VPPO25 y VPPO75. De manera general se encuentran en valores cercanos a los observados sobre sustratos de silicio.

Posteriormente se obtuvieron imágenes de la superficie final de las estructuras completas, con la finalidad de comparar con las superficies de los primeros depósitos de SiO₂ y determinar si conservaron las mismas características.

En la **Figura 2-6** tenemos las micrográficas para las muestras depositadas sobre silicio, con PPO25 y 3 diferentes tiempos de depósito de Zn con diferentes tamaños de zona analizada: 10, 5 y 2 μm . El inciso a), b) y c) nos muestra la terna de muestras con 1 min de Zn donde podemos ver una superficie rugosa con un patrón definido de estructuras alargadas que se aprecian con mayor definición en la escala de los 5 μm , pero en la escala de los 2 μm se pierde ese patrón para ver con mayor definición una textura con surcos compactos acomodados longitudinalmente. Es notable que la textura ha cambiado para la muestra SPPO25_1' donde no se distinguen los valles tan bien definidos como en el primer depósito de SiO₂ de la muestra SPPO25 sin depósito de Zn.

Figura 2-5 Valores RMS en nm de la rugosidad para las muestras con la primera capa de SiO_2 a diferentes PPO depositado sobre sustratos de silicio y depositadas a PPO25, PPO50 y PPO75 sobre sustratos de vidrio.

En los incisos d), e) y f), se repite el patrón de estructuras alargadas semejantes a las imágenes de los incisos a), b) y c). En la zona de $2\ \mu\text{m}$ se pierde este patrón para mostrar una superficie más plana con un desnivel en una de sus esquinas.

En la tercera terna se evidencian estructuras tipo aguja a lo largo de la muestra. En la micrografía correspondiente a la escala de $2\ \mu\text{m}$ inciso i) se aprecian con mayor precisión estas estructuras e incluso se observan puntos a lo largo de estas agujas que pudieran corresponder a las NPs cubiertas por la última capa de SiO_2 .

Estas formas pueden ser atribuidas a las capas depositadas con anterioridad que modificaron la superficie donde se creció la última capa de SiO_2 , a diferencia de la primera capa que se encontraba en contacto directo con la superficie del sustrato limpio.

En la **Figura 2-7**, podemos ver una secuencia de imágenes correspondientes a las muestras depositadas a una PPO de 33% y con 1, 2 y 3 min de depósito de Zn. Las imágenes en los incisos a), b) y c) muestran unas superficies muy lisas tanto para la zona de $10\ \mu\text{m}$ como para regiones menores de análisis de 5 y $2\ \mu\text{m}$. En los siguientes incisos d), e) y f), se distinguen protuberancias que pudieran estar siguiendo el patrón de las capas previas en la secuencia de depósito. Es decir que la rugosidad final de las muestras con todas las capas depositadas, pudieran estar siguiendo la forma de las estructuras más internas en el proceso de depósito.

En los incisos g), h) e i), tenemos una rugosidad más evidente, posiblemente como resultado de una mayor cantidad de Zn en el depósito intermedio.

Figura 2-6 Imágenes de AFM para las muestras sobre silicio, en escalas de 10, 5 y 2 μm , con PPO25, a) 1' de depósito de ZnO, b) 1' de depósito de ZnO, c) 1' de depósito de ZnO; d) 2' de depósito de ZnO, e) 2' de depósito de ZnO, f) 2' de depósito de ZnO; g) 3' de depósito de ZnO, h) 3' de depósito de ZnO e i) 3' de depósito de ZnO.

Las micrografías mostradas en los incisos a), b) y c) de la **Figura 2-8** corresponden al depósito de Zn a partir del 50% de PPO y es notable ver que para 1 min de depósito de Zn hay una textura más marcada de la superficie indicando que a mayor concentración de O_2 durante los depósitos, mayor efecto sobre la rugosidad final de las muestras, además de tener esta morfología superficial también debido a la influencia de las capas anteriores.

Figura 2-7 Imágenes de AFM para muestras sobre silicio, en escalas de 10, 5 y 2 μm , con PPO33, a) 1' de depósito de ZnO, b) 1' de depósito de ZnO, c) 1' de depósito de ZnO; d) 2' de depósito de ZnO, e) 2' de depósito de ZnO, f) 2' de depósito de ZnO; g) 3' de depósito de ZnO, h) 3' de depósito de ZnO e i) 3' de depósito de ZnO.

De igual forma tenemos una influencia muy evidente sobre la superficie de las muestras en los incisos d), e) y f) de la **Figura 2-8**, corresponden ahora al depósito de 2 min de Zn y donde podemos ver una superficie altamente rugosa llena de protuberancias que se alcanzan a apreciar de manera uniforme en toda las zona de análisis. En las imágenes de los incisos g), h) e i), el patrón de protuberancias, no aparece debido a la separación de dichas protuberancias. Para este caso no hubo incremento de la rugosidad al incrementar el tiempo de depósito de Zn en las muestras.

La **Figura 2-9** presenta las imágenes de las muestras sobre sustratos de silicio con PPO66% y se aprecia que la superficie se encuentra aún más erosionada que las imágenes previas que se sometieron a menor concentración de PPO.

Figura 2-8 Imágenes de AFM para las muestras sobre silicio, en escalas de 10, 5 y 2 μm , con PPO50, a) 1' de depósito de ZnO, b) 1' de depósito de ZnO, c) 1' de depósito de ZnO; d) 2' de depósito de ZnO, e) 2' de depósito de ZnO, f) 2' de depósito de ZnO; g) 3' de depósito de ZnO, h) 3' de depósito de ZnO e i) 3' de depósito de ZnO.

En la primera terna hay un alto grado de rugosidad. Sin embargo en la segunda terna se aprecia una superficie más lisa, aún con un patrón rugoso pero no tan evidente como en el primer caso.

Al final tenemos la terna de imágenes que corresponden a la muestra con 3 min de depósito de Zn y se aprecia una rugosidad mayor que la superficie de la muestra previa.

En la **Figura 2-10** se presentan las micrografías que corresponden a las 3 muestras depositadas a 75% de PPO, donde podemos apreciar que la morfología tiene irregularidades con alturas máximas de hasta 430 nm para el caso del depósito de 1 min de Zn (incisos a) al c)). La terna que corresponde a 2 min de depósito de Zn, presenta una superficie más compacta en sus cavidades y aunque tiene un patrón de rugosidad uniforme, las alturas máximas están en el orden de los 50-60 nm, menores a las anteriores.

Figura 2-9 Imágenes de AFM para las muestras sobre silicio, en escalas de 10, 5 y 2 μm , con PPO66, a) 1' de depósito de ZnO, b) 1' de depósito de ZnO, c) 1' de depósito de ZnO; d) 2' de depósito de ZnO, e) 2' de depósito de ZnO, f) 2' de depósito de ZnO; g) 3' de depósito de ZnO, h) 3' de depósito de ZnO e i) 3' de depósito de ZnO.

Los incisos g), h) e i) de la **Figura 2-10**, nos muestra una superficie nuevamente rugosa con alturas considerables aunque con un patrón no muy continuo a lo largo de la muestra.

En la siguiente **Figura 2-11** incisos a), b) y c), se presentan las micrografías de las muestras depositadas sobre sustrato de vidrio con PPO de 25% y 1 minuto de depósito de Zn.

Se ve una morfología rugosa con puntos debidos a la acumulación de material, con dimensiones de aproximadamente 100 nm. Estos cúmulos, muy probablemente estén siguiendo la morfología de cúmulos de Zn en la zona intermedia de la estructura.

Para los siguientes incisos tenemos unas imágenes que evidencian más la presencia de cúmulos de material en ciertos puntos de la zona analizada. En la imagen del inciso f), **Figura 2-11**, se ven bordes de posibles centros de nucleación de ZnO en forma de “círculos” con mayor claridad que las otras dos muestras.

Figura 2-10 Imágenes de AFM para las muestras sobre silicio, en escalas de 10, 5 y 2 μm , con PPO75, a) 1' de depósito de ZnO, b) 1' de depósito de ZnO, c) 1' de depósito de ZnO; d) 2' de depósito de ZnO, e) 2' de depósito de ZnO, f) 2' de depósito de ZnO; g) 3' de depósito de ZnO, h) 3' de depósito de ZnO e i) 3' de depósito de ZnO.

Para el caso de las imágenes en los incisos g), h) e i) de la **Figura 2-11**, también se aprecian los cúmulos de material en forma de círculos más claros al disminuir la zona de análisis. También hay huecos en la última muestra que pudieran ser debidos a defectos estructurales durante el crecimiento.

A continuación en la **Figura 2-12** se presenta la terna de muestras con PPO50% depositadas sobre vidrio en sus 3 diferentes zonas de análisis (10, 5 y 2 μm) y 3 diferentes tempos de depósito de Zn (1, 2 y 3 min). Se tiene una morfología con valles más profundos. Esta forma predomina en toda la región analizada, esto para la muestra VPPO50_1'. Ocurre lo contrario para la siguiente terna de imágenes del inciso d) al f), donde la superficie no se ve muy erosionada como las anteriores, solo en la superficie de 2 μm , se distinguen unas columnas separadas y la mayor parte se encuentra plana.

Figura 2-11 Imágenes de AFM para las muestras sobre vidrio, en escalas de 10, 5 y 2 μm , con PPO25, a) 1' de depósito de ZnO, b) 1' de depósito de ZnO, c) 1' de depósito de ZnO; d) 2' de depósito de ZnO, e) 2' de depósito de ZnO, f) 2' de depósito de ZnO; g) 3' de depósito de ZnO, h) 3' de depósito de ZnO e i) 3' de depósito de ZnO.

Los últimos incisos de estas imágenes muestran una rugosidad más compacta la cual se aprecia de mejor manera en el inciso i) con una buena uniformidad en toda la zona analizada.

En la **Figura 2-13** se presenta la terna de muestras con PPO75% depositadas sobre vidrio en sus 3 diferentes zonas de análisis (10, 5 y 2 μm) y sus 3 diferentes tiempos de depósito de Zn (1, 2 y 3 min). En los incisos a) hasta el c) podemos apreciar una rugosidad muy compacta que solo se logra apreciar en la imagen de 2 μm . Es una superficie que pareciera seguir el aspecto de las imágenes que corresponden al primer depósito de SiO_2 , por su distribución uniforme de irregularidades en toda la zona analizada.

Figura 2-12 Imágenes de AFM para las muestras sobre vidrio, en escalas de 10, 5 y 2 μm , con PPO50, a) 1' de depósito de ZnO, b) 1' de depósito de ZnO, c) 1' de depósito de ZnO; d) 2' de depósito de ZnO, e) 2' de depósito de ZnO, f) 2' de depósito de ZnO; g) 3' de depósito de ZnO, h) 3' de depósito de ZnO e i) 3' de depósito de ZnO.

Sin embargo para las siguientes 3 imágenes que corresponden a la muestra VPPO75_1', no se aprecia ningún tipo de rugosidad en ninguna de las 3 escalas, por lo que se considera que fue analizada una zona que no tuvo depósito completo de los materiales a excepción de unos cuantos cúmulos que se aprecian como montes muy separados uno de otro. Incluso el inciso f) muestra una superficie lisa que asemeja a la superficie del vidrio recién preparado con limpieza química.

Posteriormente tenemos la última tema de imágenes que presentan una superficie lisa a excepción de un cúmulo bien definido en el inciso g) y las siguientes dos imágenes van revelando una morfología más detallada de la muestra donde se aprecia cierta rugosidad que al final se ve muy compacta para el caso del inciso i).

La **Figura 2-14** muestra el gráfico construido a partir de los valores de rugosidad RMS para las imágenes de las muestras con las estructuras completas depositadas sobre silicio y que se muestran con barras verde claro. Podemos ver que los valores de rugosidad RMS se

conservan sin mucha diferencia para las muestras de valores intermedios de PPO, a excepción de la primera y última muestras donde la rugosidad disminuye considerablemente y se eleva a más del doble, respectivamente. Lo que nos indica que el depósito de Zn no afecta en mucho a la rugosidad superficial de las estructuras obtenidas solamente en la última muestra con mayor PPO75%.

Figura 2-13 Imágenes de AFM para las muestras sobre vidrio, en escalas de 10, 5 y 2 μm , con PPO50, a) 1' de depósito de ZnO, b) 1' de depósito de ZnO, c) 1' de depósito de ZnO; d) 2' de depósito de ZnO, e) 2' de depósito de ZnO, f) 2' de depósito de ZnO; g) 3' de depósito de ZnO, h) 3' de depósito de ZnO e i) 3' de depósito de ZnO.

Y en la misma **Figura 2-14** tenemos el gráfico que corresponde a los valores de rugosidad RMS para todas las muestras depositadas sobre sustratos de vidrio indicados con barras de color verde oscuro. Los valores RMS se mantienen bajos, entre 3 y 6 nm, los cuales están por debajo de los correspondientes con un depósito de SiO_2 , lo que nos permite deducir que las capas redujeron su rugosidad al final de la etapa de depósito. Es decir, la última capa depositada no conservó la misma rugosidad en su superficie a pesar de los materiales depositados anteriormente.

En este gráfico se incluyen también los valores de rugosidad RMS correspondientes a las muestras anteriores con un solo depósito de SiO_2 , para realizar la comparación.

A pesar de presentar cavidades debidas al ataque de algunos componentes químicos durante la limpieza de los sustratos y por defectos estructurales, se presentan superficies libres de contaminantes y con una rugosidad aceptable para el crecimiento de las NP.

Figura 2-14 Valores de rugosidad RMS de las muestras con todas las capas depositadas sobre sustratos de silicio y vidrio (barras verde claro y verde oscuro, respectivamente). Se comparan con los valores de rugosidad RMS de muestras con una sola capa de SiO_2 sobre sustratos de silicio (anaranjado) y sobre vidrio (rojo).

Para el caso de la capa de SiO_2 depositada sobre silicio, podemos apreciar que la muestra procesada con PPO25, presenta las mejores características de morfología y rugosidad en el rango de los nanómetros, que pueden generar una buena nucleación de partículas de ZnO en el interior de sus cuencas y para el caso del vidrio es muy semejante lo observado.

Para las micrografías de la superficie de las estructuras completas obtenidas, se aprecian formas superficiales que parecieran la continuación del crecimiento del ZnO sintetizado al menos en forma acumulada del mismo. Para el caso las muestras sobre silicio, hay una correspondencia general de la rugosidad RMS con la medición de la primera capa de SiO_2 excepto en las PPO extremas. Y para el caso de las muestras de vidrio también se tiene una correspondencia cercana al valor de rugosidad con las muestras que tienen solo la primera capa de depósito. Se obtuvo una superficie rugosa con diferentes tamaños de valles o cavidades en el orden de los nanómetros, los cuales nos servirán para alojar las partículas de Zn en el siguiente depósito.

2.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se obtuvieron difractogramas de rayos X a ángulo rasante de todas las muestras sobre sustratos de silicio como se aprecia en la **Figura 2-15 a)**. Podemos apreciar que guardan una forma similar entre todas ellas.

Al inicio se observa que todas las señales parten de un valor de 125 (U. Arb.) y descienden hasta cerca de 0 (U. Arb.) en 40° . Se distinguen algunos picos agudos en cuatro de las muestras. Los difractogramas de estas muestras se presentan en la **Figura 2-15 b)**.

De todas las muestras solo cuatro presentan algún pico de difracción de rayos X característico del ZnO, tales muestras son: SPPO25_1', SPPO66_1', SPPO66_2' y SPPO75_1'; los picos corresponden a los planos cristalinos (110) y (103) para ZnO hexagonal de la carta cristalográfica No: 01-080-0075 (Apéndice A) y el plano cristalino (220) correspondiente a la fase cristalina cúbica de acuerdo a la carta No: .03-065-0523 (Apéndice B).

Figura 2-15 a) Difractogramas de rayos X de todas las muestras depositadas sobre silicio, b) difractograma de rayos X obtenido para las muestras SPPO25_1', SPPO66_1', SPPO66_2' (verdes) y SPPO75_1' (amarillo). Se señalan los ángulos que tienen correspondencia con su plano cristalino para el ZnO.

También se realizaron mediciones en la configuración de “polvos”, con otro difractómetro de rayos X de la marca Rigaku, como se detalla en la sección experimental. Se presentan los difractogramas en la **Figura 2-16 a)** solamente de las muestras SPPO25_2', SPPO33_1', SPPO33_3' Y SPPO50_3' las cuales se comparan con un difractograma obtenido de una muestra de polvo de ZnO, con lo que se identificaron los planos cristalinos (211) y (104) indexados a la carta cristalográfica No: 01-080-0075 para ZnO hexagonal.

La **Figura 2-16 b)** presenta un difractograma, con el equipo Siemens 5000 de la muestra SPPO66_1', que corresponde a una PPO 66% y un tiempo de depósito de Zn de 1'. En 81.08° tenemos un pico correspondiente al plano (104) de un sistema hexagonal de ZnO.

En la **Figura 2-17 a)** corresponde a un acercamiento del difractograma anterior, tenemos el pico que corresponde a ZnO con plano (104). Los demás picos presentes corresponden a silicio.

Con dichos resultados, podemos constatar que se llevó a cabo el depósito de Zn y la formación de ZnO en el proceso de depósito. También encontramos que la fase de depósito de las NPs es predominantemente de tipo hexagonal con orientación (104).

Y también por método de polvos de difracción de rayos X, es posible detectar una contribución de ZnO en 95.3° en la misma muestra SPPO66_1' como se señala en la **Figura 2-17 b).**

Figura 2-16 a) Difractograma por la técnica de polvos para las muestras SPPO25_1', SPPO66_1', SPPO66_2' y SPPO75_1' realizados con el equipo Rigaku DMAX 2200, a) difractograma de rayos X obtenido para la muestra SPPO66_1' por el método de polvos.

Por el método de ángulo rasante a 2.5° , se encontraron picos correspondientes al ZnO en cuatro de las muestras sobre silicio, los planos (110), (103) y (220). Para el ángulo rasante de 3° se encontraron los picos corresponden a (104) y (211). Y con el método de polvos se aprecian los picos correspondientes a los planos (104) y (211).

Figura 2-17 a) Acercamiento del difractograma de la muestra SPPO66_1', b) difractograma por método de polvos SPPO66_1', que muestra al plano (211) correspondiente a ZnO hexagonal.

Todos los planos corresponden a la fase cristalina hexagonal del ZnO de acuerdo a la carta cristalográfica No: 01-080-0075 mostrada en el APÉNDICE A, excepto el plano (220) que corresponde a la fase cúbica de acuerdo a la carta No: .03-065-0523 del APÉNDICE B. Con esta caracterización determinamos por primera vez la presencia de partículas de ZnO con estructura cristalina.

2.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Para conocer la morfología superficial de las muestras obtenidas, realizamos estudios de SEM a muestras representativas.

En la **Figura 2-18** se muestran las imágenes que corresponden al sustrato limpio de silicio utilizado como muestra de control etiquetada como ST3.

Se presentan escalas 5,000x en la **Figura 2-18 a)** y hasta 40,000x en la **Figura 2-18 b)** en cuyas imágenes se distingue una superficie mayormente lisa pero con una cantidad notable de defectos. Estos defectos se distinguen de mejor manera al incrementar la escala y van tomando la silueta de triángulos de formas regulares y distribuidas uniformemente en toda la superficie estudiada.

Estos defectos, que están entre 100 nm de longitud de acuerdo a la escala, lo atribuimos al ataque que sufre la superficie del silicio cuando se realiza la limpieza química, específicamente al momento de sumergir los sustratos en ácido fluorhídrico (HF) para eliminar los óxidos nativos propios del material.

Figura 2-18 Micrografías electrónicas del sustrato de silicio limpio llamada ST3. Se aprecia un patrón de figuras triangulares debidas al ataque de HF. Escala de: a) 5,000x y b) 40,000x.

En la siguiente **Figura 2-19**, podemos ver dos imágenes obtenidas de la muestra SPPO25_1' que corresponden a diferentes escalas donde se puede apreciar una superficie muy uniforme en la menor escala, sin embargo en las imágenes con mayor detalle se distingue una superficie granular.

Considerando que son imágenes de la parte superficial de las muestras con las capas $\text{SiO}_2/n\text{-ZnO}/\text{SiO}_2/p\text{-Si}$, podemos intuir que esta morfología es debida a la rugosidad propia de última capa de SiO_2 depositada.

Por otro lado también interviene la estructura de las capas internas tanto de NPs de ZnO como de la primera capa de SiO_2 que van sumando sus propiedades morfológicas al resultado final que podemos ver en la **Figura 2-19 b)**.

Es claro que el material tiende a agruparse en cúmulos semi regulares con forma cercana a la esférica y de dimensiones por debajo de los 100nm y en el rango de los 10nm de acuerdo a la escala utilizada.

Figura 2-19 Micrografía electrónica de barrido de la muestra SPPO25_1'. Escala de: a) 50,000x y b) 200,000x.

En la **Figura 2-20** tenemos imágenes de SEM que corresponden a la superficie de la muestra SPPO25_2', sin embargo se presentan diferentes escalas, **Figura 2-20 a)** 50,000x y **Figura 2-20 b)** 150,000 x.

Se puede apreciar una superficie muy similar a la anterior a pesar de que las condiciones de depósito difieren al menos en el tiempo de depósito de Zn metálico. De igual forma a la anterior tenemos al inicio de la comparación una superficie muy regular en el mínimo escala y en esta ocasión apenas se advierten los cúmulos de material debido a que el máximo de escala corresponde solo a 150,000x.

Se observan unas zonas sombreadas que sugieren algún tipo de contaminante en la superficie o en su defecto una mayor acumulación de material que pudiera estar provocando un sombreado en la imagen resultante.

En la **Figura 2-21**, se muestran tres imágenes que corresponden a la muestra SPPO25_3', la cual tiene el máximo de tiempo de depósito de Zn y por consiguiente mayor cantidad de este material para la primer terna de muestras preparadas con las condiciones de 25% de oxígeno durante el depósito de las capas de SiO_2 .

Figura 2-20 Micrografía electrónica de barrido de la muestra SPPO25_1'. Escala de: a).50,000x y b) 150,000x.

A pesar de tener una imagen difusa en la primera escala de la **Figura 2-21 a)**, ya se advierten las partículas presentes y que tienden a aglomerarse en cúmulos como se ha mencionado anteriormente.

Se distingue los cúmulos como las partículas individuales que forman una superficie rugosa en la **Figura 2-21 b)** con mayor escala.

Para la mayor escala en la **Figura 2-21 c)** se parecía la forma semi esfera que corresponde a las partículas individuales en la escala de los 10 nm. Estas partículas se consideran continuación de lo que pudiera estar ocurriendo con las NPs de ZnO propiamente.

También se realizó la medición del espesor de las capas de SiO_2 por medio de una imagen de SEM de una sección transversal de la hetero estructura obtenida. En la siguiente imagen del inciso d), se puede observar una capa superior, oscura de 0.35 μm de espesor que corresponde a una capa de carbono depositada para el tratamiento de esta pequeña parte del depósito de la estructura obtenida. En la siguiente parte hacia abajo, se distingue una franja horizontal de color gris claro que tiene señalada con una línea recta vertical negra el espesor de aproximadamente 30 nm de la segunda capa de SiO_2 . Debido a que las condiciones de depósito de ambas capas de SiO_2 fueron las mismas, concluimos que tienen el mismo espesor de aproximadamente 30 nm y que la delgada franja intermedia de la imagen, pudiera formar parte de la capa donde se encuentran incrustadas las nano partículas de ZnO. Esta franja no mide más de 10 nm de espesor.

Fue posible realizar estudios de EDS de las 3 muestras con PPO25% y se determinó la distribución de Zn en las muestras y en relación a la presencia de átomos de oxígeno, además de la cantidad de Zn con cierto grado de precisión y se muestra en la **Figura 2-22** a), b) y c). Se utiliza un voltaje de 20 KV y escalas de 10000X.

Figura 2-21 Superficie de la muestra SPPO25_3' analizada por microscopía electrónica de barrido. Escala de: a) 100,000x, b) 250,000x, c) 400,000x y d) espesores aproximados de 0.35 μm de las capas de SiO₂ por medio de una imagen de SEM de una sección transversal de la hetero estructura obtenida.

Por la energía utilizada (20KV) se espera obtener la información de los electrones localizados en el orbital K de los átomos de oxígeno y zinc, mostrados en rojo y azul, respectivamente. Observamos una distribución uniforme en la zona analizada de la muestra al sobreponer el mapeo de átomos de oxígeno con el mapeo de Zn. Donde prevalecen los átomos de oxígeno debido a la matriz de SiO₂ en la que se encuentran inmersas las partículas de ZnO. Desafortunadamente no hay datos estadísticos ni contraste de color en

la misma imagen gris para los diferentes elementos estudiados que nos pudieran dar más información de la presencia de los elementos y su distribución.

La **Figura 2-22 a)** corresponde a la muestra SPPO25_1' y el inciso b) corresponde a la muestra SPPO25_2'. No se distingue una diferencia sustancial en la cantidad de elementos y su distribución entre ambas muestras.

La **Figura 2-22 c)** es de la muestra que presenta la mayor concentración de elementos analizados, lo que se esperaba debido a que es la muestra con mayor tiempo de depósito de Zn (3').

Figura 2-22 Mapeo de elementos por espectroscopía de energía dispersada de las 3 muestras con 25% de presión parcial de oxígeno a) SPPO25_1', b) SPPO25_2' y c) SPPO25_3'.

Para el caso de la **Figura 2-23 a)**, tenemos la imagen de la superficie a 200x de escala de la muestra SPPO33_1', donde se señala con un rectángulo, la zona a la que se realizó el estudio EDS.

En la **Figura 2-23 b)** encontramos el gráfico correspondiente a las cuentas por segundo de un barrido de energías, para los materiales indicados ahí mismo. Se puede ver la presencia de Zn en el diagrama, se ven los picos característicos de Zn en las energías indicadas según sus transiciones, así como el pico característico de oxígeno y silicio.

Figura 2-23 a) Micrografía electrónica de barrido y b) resultados del microanálisis por rayos X para la muestra SPPO33_1'.

En la **Figura 2-24** se presentan tres imágenes SEM que corresponden a la muestra SPPO66_1', a diferentes escalas de una misma zona de estudio.

En la primera escala mostrado en la **Figura 2-24 a)** se aprecia una superficie poco rugosa distribuida uniformemente en la superficie analizada. También presenta algunas partículas de tamaño considerable en la escala de los 30-50 nm que consideramos como residuos de material adheridos en la superficie.

Para los siguientes incrementos de las **Figura 2-24 b)** y **c)** se distinguen de mejor manera los pequeños puntos que forman la rugosidad de la muestra y solamente en una de las escalas aparece uno de los residuos de mayor tamaño.

Figura 2-24 Micrografía electrónica de barrido de la muestra SPPO66_1'. Escala de: a) 50,000x, b) 100,000x y c) 200,000x.

En la **Figura 2-25 a)** se presenta el mapeo de los elementos de la muestra SPPO60_1', en la versión de mapa de distribución y proporción relativa (intensidad) de elementos definidos previamente, en este caso para oxígeno y zinc, sobre el área escaneada.

Con este estudio podemos determinar primero en la **Figura 2-25 b)**, que encontramos Zn distribuido uniformemente en el área analizada de la muestra (puntos verdes). También vemos en la **Figura 2-25 c)**, la distribución del oxígeno (puntos azules) que en su mayoría coincide con la distribución de Zn lo que sugiere que se encuentre unido a éste último.

Figura 2-25 Mapa de distribución de materiales seleccionados (Zn y O) por espectroscopía de energía dispersada de la muestra SPPO66_1' a) Mapeo EDS de la muestra SPPO60_1', b) distribución de zinc y c) distribución del oxígeno.

La **Figura 2-26** que corresponde a la muestra SPPO75_1', tenemos las imágenes SEM de la superficie y alcanzamos a notar en la primera escala, la misma superficie rugosa vista anteriormente, solo que ahora se presentan un patrón de sombras semicirculares

distribuidas en la superficie, con dimensiones de los 100nm y que parecen ser producidas por un ataque selectivo debido al plasma durante el depósito de la última capa de SiO_2 .

En las imágenes con incisos a) b) c) y d) de la **Figura 2-26**, se observan con más detalle los ataques mencionados y en la mayor escala se distingue la formación de los aglomerados de pequeñas partículas mencionados con anterioridad.

Figura 2-26 Micrografía electrónica de barrido de la muestra SPPO75_1'. Escala de: a) 20,000x, b) 50,000x, c) 100,000x y d) 200,000x.

En la **Figura 2-27** tenemos imágenes donde se distinguen aglomerados distribuidos y una partícula residual al centro de la imagen. Al tener mayor incremento amplificación, se percibe más claramente este patrón granular indicando la morfología superficial debida al crecimiento sucesivo de las capas y la rugosidad asociada a cada una de ellas.

Figura 2-27 Micrografía electrónica de barrido de la muestra SPPO75_2'. Escala de: a) 10000x b) 20000x, c) 50000x y d) 100000x.

En la **Figura 2-28** las imágenes SEM muestran una superficie regular con un patrón de figuras ramificadas producto del agrupamiento de las partículas en cierta orientación alargada. Aparecen también residuos de material indicado como agrupamiento de aproximadamente $1\mu\text{m}$ en la parte superior derecha.

Por otra parte se distinguen nuevamente las texturas granulares en las siguientes magnificaciones.

La superficie de las muestras es granular, tiende a agruparse en cúmulos regulares con forma cercana a la esférica y de dimensiones por debajo de los 100nm y en la escala de los 10nm

Figura 2-28 Micrografía electrónica de barrido de la muestra SPPO75_3'. a) Escala de: a) 5000x, b) 10000x, c) 20000x y d) 100000x.

Hasta este punto y de manera consistente podemos decir que la morfología rugosa observada por SEM en la superficie de las muestras, se debe al aglutinamiento material en cúmulos, formados por partículas de menor tamaño que transfieren su forma y dimensiones hasta la capa final y por lo tanto la superficie rugosa de los depósitos.

Por la técnica de mapeo de elementos se observa una distribución uniforme tanto de Zn como de oxígeno a lo largo de toda la muestra y por la técnica de EDS obtenemos una señal baja de Zn. Aunque en la técnica anterior se determinó la presencia de ZnO cristalino, ahora podemos asegurar que se encuentra distribuido de manera uniforme en la zona analizada de las muestras depositadas.

Y también se obtuvo un estimado del espesor de las capas dando como resultado 30 nm de las capas de SiO₂ y una franja de aproximadamente 10 nm de espesor donde se considera que están incrustadas las nano partículas de ZnO.

2.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

En esta sección se presentan y analizan imágenes obtenidas mediante la técnica TEM de algunas de las muestras que consideramos representativas por confirmar resultados de otras técnicas de caracterización.

La **Figura 2-29 a)** presenta la imagen TEM obtenida de la muestra SPPO25_2'. En la zona central se ven líneas paralelas con cierta inclinación que corresponden a planos cristalinicos en una dirección preferencial, de material que se encuentra en fase cristalina.

Se hace un tratamiento de la imagen mencionada con la técnica FFT del programa Gatan a la zona señalada con un recuadro negro. La imagen inserta en la esquina izquierda superior muestra claramente el patrón de los planos mencionados y fue posible determinar la distancia inter-planar señalada entre las dos líneas negras, la cual corresponde a 0.277 nm. Esta distancia fue indexada con la carta cristalográfica No: 01-080-0075 y corresponde a la estructura cristalina del ZnO en su forma hexagonal (100).

Esta muestra se le realizó un análisis de planos cristalinicos por medio de difracción de electrones. El patrón de difracción resultante se muestra en la **Figura 2-29 b)**, con la cual se midieron las distancias interplanares presentes.

Figura 2-29 a) Micrografía electrónica de transmisión de la muestra SPPO25_2' donde se aprecia la distancia inter-planar, que corresponden a planos cristalinicos b) patrón de difracción de electrones para SPPO25_2' con planos indicados que de acuerdo a cartas cristalográficas de difracción de electrones, corresponden a ZnO.

Se aplicaron anillos que coincidieran con los puntos del patrón de difracción de electrones. Los radios de cada anillo corresponden a las distancias interplanares y cómo podemos ver en la imagen representan diferentes planos cristalinos indicados en números verdes.

En la **Figura 2-30 a)** tenemos la micrografía correspondiente a la muestra SPPO50_1', se presenta en la parte inferior izquierda una parte de la imagen con líneas paralelas encerrada en un cuadro negro.

Esta área fue analizada por medio de FFT dando como resultado la imagen inserta en la parte superior derecha de la cual se midió la distancia inter-planar dando como resultado $d=0.38$ nm, la cual no corresponde a ZnO.

Cabe señalar que debido a la misma naturaleza de la técnica de raspado, es posible obtener NPs no solo del material de interés sino incluso del sustrato. En este caso no correspondió al material ZnO.

A continuación se presenta en la **Figura 2-30 b)** la imagen de red cristalina recíproca por difracción de electrones esta muestra, donde se aprecia que las distancias cristalinas coinciden con los planos reportados para el ZnO y que se indican en la misma imagen.

Figura 2-30 a) Micrografía electrónica de transmisión de la muestra SPPO50_1' donde se aprecia la distancia inter-planar, b) patrón de difracción de electrones para SPPO50_1' con planos indicados que corresponden a ZnO.

En la **Figura 2-31 a)**, la micrografía TEM de la muestra SPPO_2' y donde se puede ver una zona indicada en recuadro negro con planos cristalinos. Se ha obtenido la distancia inter-planar para esta muestra de $d=0.315$ nm.

En la **Figura 2-31 b)** tenemos la correspondiente imagen de la red recíproca de la muestra SPPO50_2' donde se han señalado los planos cristalinos de ZnO a los que pertenecen de manera muy aproximada con las distancias interplanares. Para la muestra SPPO25_2' presenta la distancia inter-planar de 0.277 nm y corresponde al plano (100). Por análisis de difracción de electrones se encontraron los planos: (103), (101), (002), (006), (202), (100), (201) y (211). La muestra SPPO50_1' presenta por SAED los planos: (210), (203), (114), (101), (300), (006).

Figura 2-31 a) Micrografía electrónica de transmisión de la muestra SPPO50_2' donde se aprecia la distancia inter-planar, b) patrón de difracción de electrones para SPPO50_2' con planos indicados que corresponden a ZnO.

En la **Figura 2-32 a)** se analiza la zona que llamaremos "A" de la muestra SPPO50_3' y se encuentra señalada por un recuadro negro. Se obtuvo la distancia inter-planar de 0.237 nm la cual a su vez corresponde a la fase cristalina Hexagonal del plano (101) de acuerdo a la carta cristalográfica PDF-01-080-0075.

La siguiente **Figura 2-32 b)** corresponde a la misma imagen pero de una zona diferente marcada como "B" que presentó una distancia inter-planar de 0.278 nm, la cual corresponde al plano (002) de la estructura cristalina hexagonal de acuerdo a la carta PDF-01-080-0075.

Figura 2-32 a) Micrografía electrónica de transmisión de la muestra SPPO50_3' zona A, inserto se presentan los planos cristalinos y la distancia interplanares. b) Micrografía electrónica de transmisión de la muestra SPPO50_3' zona B, inserto se muestran los planos cristalinos y las distancias interplanares.

En la **Figura 2-33 a)** tenemos la misma imagen TEM analizada en otra zona que llamaremos “C” indicada en recuadro, se representa una zona con planos que son medidos posteriormente con ayuda de la técnica de IFFT y se muestra incrustada la imagen en la parte superior. Se pudo obtener la distancia inter-planar dando el valor de 0.29 nm que también se puede considerar como distancia del plano (101) fase hexagonal del ZnO de acuerdo a la carta PDF-01-080-0075.

En la **Figura 2-33 b)** una imagen de otra micrografía de la misma muestra SPPO50_3' donde se aprecia una distancia inter-planar de 0.274 nm y que también corresponde a la misma fase cristalina hexagonal y al plano (101) para la misma carta cristalográfica que se consultó anteriormente.

En la **Figura 2-34 a)** otra imagen diferente por TEM de la misma muestra anterior que presentó una distancia inter-planar de 0.241 nm correspondiente al plano (002).

Figura 2-33 a) Micrografía electrónica de transmisión de la muestra SPPO50_3' zona C, inserto se presentan los planos cristalinos y las distancias interplanares. b) Micrografía electrónica de transmisión de la muestra SPPO50_3' zona D, inserto se presentan los planos cristalinos y las distancias interplanares.

Para esta muestra se obtuvo el patrón de difracción por medio de Difracción de Electrones y dio como resultado la imagen mostrada en la **Figura 2-34 b)**, donde podemos distinguir los planos cristalinos a los que pertenecen los anillos encontrados en la red recíproca. Estos planos fueron indexados con la carta cristalográfica PDF-01-080-0075.

Figura 2-34 a) Micrografía electrónica de transmisión de la muestra SPPO50_3' presenta el plano cristalino (002), b) patrón de difracción para SPPO50_3' con planos indicados que corresponden a ZnO.

En la **Figura 2-35 a)** tenemos una imagen TEM de la muestra SPPO75_3'. Se puede apreciar la acumulación de unas partículas encerradas en círculos verdes que tienen tamaños en la escala de los 5-10 nm. Lo cual nos dice las dimensiones promedio de nuestras NPs.

En la siguiente **Figura 2-35 b)** fue posible determinar los planos cristalinos que existe en el cúmulo de partículas anterior. Se encontró que tenemos una contribución de diferentes planos los cuales se indican en la imagen de la red recíproca.

Figura 2-35 Microscopía electrónica de transmisión de la muestra SPPO75_3' que muestra cúmulos de partículas en la escala de los 10 nm de tamaño, b) Patrón de difracción de electrones para SPPO75_3'.

En la **Figura 2-36 a)** se presenta una imagen TEM correspondiente a un acercamiento de la **Figura 2-35** de donde se pudo determinar una partícula con planos cristalinos que pertenecen a la fase hexagonal con distancia inter-planar de 0.28 nm correspondiente al plano (101).

De esta imagen anterior fue posible determinar por difracción de electrones también los planos (104) y (212) de la fase hexagonal para ZnO de la imagen de red recíproca mostrada a continuación en la **Figura 2-36 b)**.

Figura 2-36 a) Microscopía electrónica de transmisión de la muestra SPPO75_3' que presenta el plano cristalino (101), b) patrón de difracción de electrones para SPPO75_3' con planos indicados que corresponden a ZnO.

Después fue analizada por SAED otra parte de la misma imagen TEM que se presenta en la **Figura 2-37** a). Podemos ver la coincidencia de dos planos cristalinos con la estructura hexagonal a partir de las distancias interplanares mostradas en la imagen de la red recíproca y que se indican en la misma en números verdes.

En la **Figura 2-37** b) tenemos una partícula de la muestra SPPO75_3', con forma alargada en la escala de los 10 nm de ancho.

Figura 2-37 a) Microscopía electrónica de transmisión, zona A correspondiente a la muestra SPPO75_3', b) Patrón de difracción, se indican los planos cristalinos que coinciden con la estructura hexagonal del ZnO.

Posteriormente la imagen anterior fue analizada por SAED obteniendo como resultado la siguiente imagen de red recíproca donde se anotaron los planos cristalinos correspondientes a las distancias que se midieron del centro a los puntos en la red recíproca y que se aprecian en el siguiente **Figura 2-38 a)**.

A la misma partícula tipo columnar se le hizo un acercamiento para analizar nuevamente su estructura por SAED. El acercamiento se muestra en la **Figura 2-38 a)** y la red recíproca resultante del análisis SAED se muestra en la **Figura 2-38 b)**, respectivamente.

Figura 2-38 a) Microscopía electrónica de transmisión, zona B de partícula correspondiente a la muestra SPPO75_3', b) Patrón de difracción de electrones de área seleccionada de partícula correspondiente a la muestra SPPO75_3', se indican los planos cristalinos que coinciden con la estructura hexagonal del ZnO.

En la **Figura 2-39 a)** la micrografía de otra muestra tomada de SPPO75_3' que fue analizada posteriormente por SAED. Aquí se aprecian planos cristalinos en algunas zonas de la imagen. Y en la **Figura 2-39 b)** y c) se muestra la red recíproca por difracción de electrones donde se anotaron los planos que se aproximan a los valores para planos de la fase cristalina hexagonal de ZnO.

Figura 2-39 a) Microscopía electrónica de transmisión, acercamiento a la zona B de la muestra SPPO75_3', b) patrón de difracción de electrones a zona C de la muestra SPPO75_3', se muestran los planos cristalinicos que coinciden con la estructura hexagonal del ZnO y c) patrón de difracción de electrones a zona D de la muestra SPPO75_3', se muestran los planos cristalinicos que coinciden con la estructura hexagonal del ZnO

De las imágenes anteriores encontramos los siguientes resultados de forma resumida. Para la muestra SPPO50_2' se observaron los planos cristalinicos (110), (004), (100), (104) y (204) por medio de difracción de electrones y presentó las distancias interplanares 0.237nm-(101), 0.278nm-(002) y 0.29nm-(101) en el análisis de las imágenes tomadas por TEM.

En la figura SPPO50_3' encontramos por difracción de electrones los planos (100), (101), (100), **(103)**, (114), (203) y (202); y presentó las distancias interplanares de 0.274 nm-(101) y 0.241 nm-(002) al analizar las imágenes correspondientes. La SPPO75_3' tiene (100), (102), (201), **(104)**, (203), (300), (212), (006), (004) por difracción de electrones y la distancias interplanares de 0.28 nm-(101) por análisis de imágenes que corresponden al ZnO.

De la muestra SPPO75_3', de las imágenes obtenidas con forma columnar tenemos (102), (104), (210) y (114) (004), (104), **(211)**, (006) y (114). A otra zona de la misma muestra analizada se obtuvo por difracción de electrones los planos (102), **(110)**, (004), (203) y (212) correspondientes a ZnO. Con estos resultados confirmamos la presencia de ZnO cristalino, ahora de manera más precisa que con difracción de rayos X. Algunos de los planos observados por difracción de electrones coinciden con los planos encontrados por rayos X ((103), (104), (211), (110)).

Gracias a estas imágenes de TEM, también se encontró que las partículas de ZnO presentaron tamaños en el rango de los 5-10 nm.

2.2.5 ESPECTROSCOPIA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS

En la **Figura 2-40 a)** se presenta el gráfico resultante del análisis de los elementos Zn⁺, O⁺ en función del tiempo para la muestra SPPO66_1'.

Tenemos una intensidad de conteo para material de Zn⁺ en el orden de 15 cps, lo que nos indica que el Zn⁺ se encuentra presente en la muestra pero en una cantidad muy pequeña en comparación con los demás elementos que alcanzan el orden de la 1000 cps. Por la posición intermedia en relación a la señal de Si⁺ que ocupa el Zn⁺, vemos que este último material se encuentra inmerso dentro del silicio. La señal correspondiente al Si⁺ presenta un valle angosto a 41 segundos de iniciado el estudio, el cual coincide con la mayor concentración de Zn⁺, por lo que podemos decir que hay una muy pequeña cantidad de Zn⁺.

En el gráfico inserto en la parte superior se encuentra un estimado del área con un valor de 226 u², que ocupa la línea de concentración de Zn⁺, la cual es menor que en la muestra siguiente con mayor tiempo de depósito de Zn, como es de esperarse.

Las siguiente **Figura 2-40 b)** presenta el espectro de la muestra SPPO66_2' donde podemos ver también un incremento en la concentración de Zn+ de 18 cps en un pico máximo que coincide con un valle en el gráfico para la concentración de Si+ a 51 s de haber iniciado el bombardeo iónico.

Se realizó el cálculo del área bajo la curva de Zn+ obteniendo un valor de 319 unidades, valor que se encuentra por encima del calculado para la muestra anterior, tal como se esperaba debido a que esta última tiene una mayor cantidad Zn+ en el depósito del mismo.

La **Figura 2-40 c)** presenta los resultados de la muestra SPPO66_3' donde podemos apreciar la presencia del material Zn+ pero en una cantidad casi despreciable $<1E1$, que incluso podría considerarse como contaminación ambiental o del sustrato.

Figura 2-40 Gráfico del perfil de elementos obtenido por espectroscopía de masas de iones secundarios e inserto está el cálculo del área total para la concentración de Zn+, para: a) la muestra SPPO66_1'. b) muestra SPPO66_2' y c) muestra SPPO66_3'.

En la **Figura 2-41** tenemos los perfiles de elementos de las muestras SPPO25_1', SPPO25_2' y SPPO25_3'. Tenemos que en el gráfico de la **Figura 2-41 a)** distinguimos un

primer valle a la izquierda en la señal del Si⁺, debido a una disminución en el bombardeo de iones de Ce⁺ al inicio del experimento. Podemos ver las diferentes intensidades de los iones O⁺, Si⁺ y Zn⁺ presentes en la muestra analizada en función del tiempo de bombardeo por Ce⁺. La intensidad para el Zn es 106 cps, lo que nos indica que en efecto se encuentra presente en una muy baja cantidad y además este pico de intensidad está justo por debajo de un valle en la señal para silicio, a los 324 s de iniciado el bombardeo. Este valle es apenas perceptible por la escala logarítmica en la que se encuentra.

La señal para la concentración de O⁺ se mantiene constante durante el bombardeo, debido a que éste se encuentra enlazado tanto en la matriz de SiO₂ como en el compuesto de ZnO. También fue posible calcular el área bajo la curva de la señal de Zn⁺ para cuantificar la cantidad de este elemento. Lo que resultó en 8902 unidades.

La siguiente **Figura 2-41 b)** corresponde al estudio de la muestra SPPO25_2'. El gráfico presenta un incremento constante al principio de la curva para el Si⁺ debido al inicio paulatino de la erosión de material con el bombardeo de iones de Ce⁺. Posteriormente la señal de Si⁺ se mantiene casi constante excepto por el tiempo en el que encontramos el máximo de concentración para Zn⁺ alrededor de 300 s, donde la señal de Si⁺ se atenúa formando un pequeño valle debido a la presencia de Zn⁺ en competencia con el elemento de Si⁺.

La concentración de O⁺ no sufre atenuaciones considerables a lo largo del experimento debido a que este se encuentra unido tanto al compuesto de SiO₂ como a la de ZnO manteniendo constante la señal de este elemento.

El pico máximo de concentración de Zn⁺ es de 200 cps y está a 337 s del inicio del experimento. La señal tiene un ancho mayor al anterior, lo que indica una mayor concentración de este elemento, lo que se corrobora al calcular el área bajo de la curva de este elemento dando como resultado 16946 unidades, un valor mayor al anterior como es de esperar por el mayor tiempo empleado para el depósito de Zn durante el proceso de Sputtering.

Tenemos la información para la muestra SPPO25_3' se presenta en la **Figura 2-41 c)**, donde es posible ver una señal constante a lo largo del experimento para el elemento de Si⁺.

Es posible ver un pequeño valle en la señal de Si⁺ como en las anteriores muestras con lo que tenemos una inserción del Zn dentro de una matriz de silicio debido a que el máximo de concentración de Zn interfiere con la señal de Si formando este valle mencionado.

Fue calculada el área bajo la curva dando como resultado 15432 unidades. Este resultado es consistente con el tiempo de depósito de Zn metálico, pues esta muestra tiene 3 min de depósito.

Figura 2-41 Señal de perfil de elementos, Si⁺, Zn⁺ y O⁺ obtenido por espectroscopía de masas de iones secundarios e inserto está el gráfico del área bajo la curva para la señal del elemento Zn⁺ para: a) la muestra SPPO25_1', b) muestra SPPO25_2', c) muestra SPPO25_3'.

La concentración del Zn⁺ así como la posición de un valle en la señal de Si⁺ que coincide con un pico de la señal de Zn⁺, nos indica lo siguiente: que el Zn⁺ está definitivamente presente en la estructura, en una cantidad baja que sugiere dimensiones nanométricas y además se encuentra inmerso en un espacio reducido entre las capas de silicio.

El desplazamiento a mayor tiempo del pico de Zn⁺ indica una difusión del Zn a una zona más interna de la muestra. Las áreas corresponden a lo esperado en relación al tiempo de

depósito de Zn, pues a mayor tiempo, mayor área y por consecuencia mayor material presente durante el estudio.

2.2.6 MEDICIONES ÓPTICAS

2.2.6.1 TRANSMITANCIA ULTRA VIOLETA-VISIBLE

La interacción entre fotones y electrones dentro de un semiconductor con un borde de absorción directo, está relacionado con el coeficiente de absorción de dicho material y se describe en la Ecuación 1.7 del Capítulo 1. Por lo que es necesario hacer estudios de transmitancia óptica a las muestras depositadas sobre sustratos de vidrio.

En la **Figura 2-42** podemos ver los espectros de transmitancia de todas las muestras. Tienen un alto porcentaje de transmitancia mayor al 90% en la región de luz visible y se mantiene en una transmitancia por arriba del 80%.

En la **Figura 2-43**, podemos ver un acercamiento de los espectros anteriores donde se aprecia el incremento de la transmitancia en aquellas muestras donde se aplicó menor tiempo de depósito de Zn, salvo algunas excepciones que podrían estar indicando una irregularidad en la distribución del material. También es visible la disminución de la transmitancia como influencia de la PPO donde la muestra que con depósitos a mayor presión parcial de oxígeno, presenta menos transmitancia.

En el mismo estudio de transmitancia pero en función de la energía podemos ver el borde de absorción en valores alrededor de 3.5 eV según la **Figura 2-44** mostrada a continuación, lo que nos permite conocer de manera aproximada el ancho de banda del material depositado.

Figura 2-42 Espectro de transmitancia UV-Visible de todas las muestras con la estructura completa $\text{SiO}_2/\text{ZnO}/\text{SiO}_2/\text{Vidrio}$ y tres diferentes tiempos de depósito de zinc depositadas sobre vidrio.

Figura 2-43 Valores máximos de los espectros de transmitancia UV-Visible donde se aprecia la influencia del tiempo de depósito de ZnO y la presión parcial de oxígeno.

Figura 2-44 Espectros de transmitancia UV-Visible de todas las muestras en función de la energía.

Los resultados obtenidos del cálculo de energía de banda prohibida se muestran en la **Tabla 2-2**. Podemos ver que los valores son mayores al de ZnO volumétrico (3.34-3.40 eV) de acuerdo con lo que se describe en la literatura.

Sabemos que si el material semiconductor tiene un tamaño finito, acercándose a la escala de longitud natural de su par electrón-hueco ($\leq$ radio de excitón de Bohr), se observará la cuantización de los estados de energía y también el aumento de la energía de banda prohibida.

En la **Figura 2-45 a)** podemos ver la relación de las energías de banda prohibida respecto a la concentración de oxígeno y el tiempo de depósito del zinc. Tenemos una clara tendencia de incremento del E_g , en aproximadamente 0.35 eV con respecto al E_g ZnO volumétrico, conforme disminuye el tiempo de depósito de Zn. Es decir, en los procesos con menor tiempo de depósito de Zn se tendrá menos ZnO formado y se reduce el tamaño de las NPs.

En la **Figura 2-45 b)**, se presenta un gráfico construido a partir del modelo de *Brus*, donde se determina el tamaño de las NPs a partir de las energías de banda prohibida.

De esta manera podemos determinar un tamaño de NP de 1.34 nm correspondiente al mayor valor de energía de banda prohibida obtenido y 3.05 nm para el valor menor. En la

Figura 2-45 c), se representa la disminución del tamaño de partícula con el menor tiempo de depósito como es de esperarse. Los triángulos verdes, que corresponden a las muestras con menor tiempo, presentan tamaños menores a los otros dos tiempos y los cuadros negros representan las muestras con mayor tiempo de depósito y por consiguiente mayor tamaño de partículas. Los círculos rojos que representa los tiempos de 2 min de depósito se mantienen intermedios con un par de valores por debajo de los tamaños para 1 min de depósito.

Figura 2-45 a) Relación de PPO y tiempo de depósito de Zn contra el incremento de energía de brecha prohibida, b) gráfica de Tamaño de NPs contra energía de banda directa a partir del modelo de Brus [5], c) gráfica de Tamaño de NPs con respecto al tiempo de depósito de Zn a partir del modelo de Brus [5].

En la Tabla 2-2 podemos ver los valores de energía de banda prohibida y el tamaño estimado de las NPs de acuerdo al modelo de Brus para todas las muestras que se depositaron sobre sustratos de vidrio.

Tabla 2-2 Valores de energía de banda prohibida de las muestras depositadas sobre vidrio.

MUESTRA VIDRIO_PPO (%)_ZnO (min)	RADIO ESTIMADO		MUESTRA VIDRIO_PPO (%)_ZnO (min)	RADIO ESTIMADO	
	Eg (eV)	DE NPs (nm)		Eg (eV)	DE NPS (nm)
VPPO25_3'	3.51	2.90	VPPO66_2'	3.62	1.30
VPPO33_3'	3.51	2.90	VPPO75_2'	3.61	1.40
VPPO50_3'	3.50	3.20	VPPO25_1'	3.56	3.20
VPPO66_3'	3.57	2.10	VPPO33_1'	3.60	1.80
VPPO75_3'	3.57	2.10	VPPO50_1'	3.63	1.70
VPPO25_2'	3.50	2.20	VPPO66_1'	3.77	1.80
VPPO33_2'	3.63	1.90	VPPO75_1'	3.75	1.90
VPPO50_2'	3.64	1.80			

Haciendo un resumen de los resultados obtenidos diremos que las muestras depositadas sobre sustratos de vidrio presentaron transmitancia mayor al 80%. En el gráfico de transmitancia contra energía se distingue el borde de absorción en 3.5 eV.

Se observa un incremento de la energía de banda prohibida calculada a partir de los espectros de transmitancia. Los valores van desde 3.5 eV hasta 3.77 eV, debido al confinamiento cuántico.

Hay una relación de la PPO utilizada durante los depósitos y el incremento de energía de banda prohibida, donde a mayor PPO usada, mayor la energía de banda prohibida. También el tiempo de depósito de Zn influye de manera inversa en el incremento de esta energía de banda prohibida.

Utilizando el modelo de masas efectivas de *Bruss*, se determinó el tamaño aproximado de las NPs entre 1.34-3.05 nm

2.2.6.2 REFLECTIVIDAD

Una característica importante de las capas crecidas por nuestro método es su baja reflectividad. En la siguiente **Figura 2-46** podemos apreciar los espectros de reflectividad

especular a 15° de las capas depositadas sobre silicio a diferentes tiempos de depósito de Zn (1, 2 y 3 min) de todas las muestras.

Se puede ver una baja reflectividad en un rango de los 400 a los 1000 nm de longitud de onda de luz incidente a menos del 50% para la mayoría de las muestras en especial aquellas que tienen poco tiempo de depósito y se representan con líneas punteadas en el gráfico.

También algunas de las muestras con PPO25 y PPO50 presentan reflectancia por debajo del 40% aunque no guardan una relación directa.

En la parte del espectro que corresponde a la luz ultravioleta de los 300-350 nm se tiene un decremento de la reflectancia por lo que se puede pensar que las muestras están absorbiendo estas longitudes de onda por parte de las NPs de ZnO.

Figura 2-46 Espectros de reflectancia las muestras depositadas sobre sustrato de silicio.

La **Figura 2-47 a)** muestra los espectros de reflectancia para las 5 muestras con diferente PPO de depósito sobre sustratos de silicio pero a un minuto de depósito de Zn.

No se distingue una relación directa cuantitativa de reflectancia con respecto a la PPO, sin embargo se aprecia que con PPO25 se tiene menor reflectancia y para el valor de PPO75 se tiene una mayor reflectancia.

Se aprecia que para las energías que corresponden a luz visible hay poca reflectancia, lo que nos indica la absorción de estas energías por parte las muestras.

Pero también podemos ver una meseta de absorción entre los valores de 3.4-4 eV que representa la absorción por parte de las NPs de ZnO.

Para energías mayores, el valor de reflectancia vuelve a incrementarse pasando los 4 eV de energía y teniendo solo un valle no muy profundo nuevamente a partir de 5 eV.

En la **Figura 2-47 b)** tenemos los espectros de reflectancia de las muestras con depósito de Zn de 2 min, para todas las PPO.

Podemos observar nuevamente una baja reflectividad en el rango de las energías de la luz visible entre 1.25 a los 3 eV para todas las PPO. La reflectancia se encuentra por debajo del 50% con las mismas características que las observadas en la **Figura 2-47 a)**, hay un valle de observación en las energías que corresponden al ancho de banda prohibida del ZnO entre 3.4 y 4 eV, para después incrementar nuevamente la reflectancia y presentar otro valle en valores por encima de los 5 eV.

Para el caso de las muestras con 3 min de depósito de Zn tenemos los espectros de reflectancia mostrados en la **Figura 2-47 c)**. Vemos que del lado del IR y la luz visible, la reflectancia es menor a 60%. Para energías en el rango UV, hay un comportamiento parecido a las muestras analizadas en la **Figura 2-47 b)**, es decir, presenta un pico de absorción más acentuado que en los espectros anteriores hasta valores que superan los 4 eV. Después de estos valores tenemos nuevamente una disminución significativa de la reflectancia a valores por debajo del 60% en el caso de las muestras SPPO33_3' y SPPO66_3' incluso debajo del 50% en el caso de la muestra SPPO25_3'.

Este decremento de la reflectancia para el UV, está relacionado a la mayor cantidad de NPs de ZnO que absorben estas longitudes de onda.

Figura 2-47 a) Gráfico de reflectancia de las muestras con 1 minuto de depósito de Zn, b) gráfico de reflectancia de las muestras con 2 min de depósito de Zn, respecto a la energía de luz reflejada, c) espectro de reflectancia de muestras con 3 min de depósito de Zn.

En síntesis vemos que las muestras presentan baja reflectividad entre 25-60% para longitudes de 500-1100 nm y un rango de longitudes de onda entre 300-350 nm (luz UV) de disminución de reflectancia entre un 35-75%.

2.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

2.3.1 ESPECTROSCOPIA CON INFRA ROJO MEDIO

En la **Figura 2-48** se presenta la respuesta al IR-medio de la primera capa de SiO_2 de tres diferentes PPO: 25, 50 y 75 % O_2 ; en las que es posible notar los picos característicos de un espectro de transmitancia IR para las películas con depósito de SiO_2 . Los espectros muestran dos picos de absorción principales situados alrededor de 1080 y 800 cm^{-1} , los cuales corresponden al modo de vibración de la partícula de SiO_2 tipo estiramiento asimétrico y

doblamiento asimétrico, respectivamente. Dichos picos se encuentran localizados alrededor de $1080, 802 \text{ cm}^{-1}$ [1] y un pico adicional que también corresponde al SiO_2 en 515 cm^{-1} [3]. El pico entre $816\text{-}821$ corresponde al modo de vibración de estiramiento simétrico y el pico en 1107 cm^{-1} corresponde al tipo de vibración estiramiento asimétrico. Estas picos pueden ser caracterizadas como modos de vibración ópticos transversales (TO) [1].

Se distinguen contribuciones adicionales debidas a la atmósfera del ambiente (Si , CO_2 y H_2O [1]) y contribuciones en $610, 740$ y 890 cm^{-1} , que corresponde a silicio del sustrato [2].

No se distinguen cambios en la posición de los picos característicos de transmitancia entre muestras con diferentes presiones parciales de O_2 . Podemos decir, basándonos en otros estudios [3], que las películas son estequiométricas para cualquier valor de presión de O_2 .

Figura 2-48 a) Espectro de transmitancia en el rango de infra-rojo medio para tres diferentes muestras depositadas sobre sustratos de silicio con PPO 25, 50 y 75% de la primera capa de SiO_2 , donde se aprecian los picos característicos en 816, 1104 y uno adicional en 515 cm^{-1} .

Para el espectro de absorción de IR cercano se encontraron los picos característicos para el compuesto de SiO_2 en $1104, 816$ y 515 cm^{-1} en las mismas posiciones para las muestras analizadas.

2.3.1 ESPECTROSCOPIA DE FOTO-ELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X

Para confirmar la presencia de ZnO en las estructuras obtenidas, hicimos uso de la técnica de XPS para la determinación de los picos característicos de la partícula de interés de acuerdo con la literatura consultada [4].

Los espectros para las muestras SPPO25_1', SPPO25_2' y SPPO25_3' se presentan en la **Figura 2-49 a)**. Podemos distinguir que los picos determinantes de ZnO $2p^{3/2}$ y ZnO $2p^{2/2}$ se localizaron en 1022 y 1045 eV, respectivamente coincidiendo en los registrados de la literatura [4].

El nivel $2p^{3/2}$ para Zn muestra características similares en las 3 muestras al situarse en una misma energía. En todos los casos, la energía de enlace del Zn $2p^{3/2}$, se mantiene a 1022.1 ± 0.12 eV, lo cual es mayor que el valor de Zn en volumen de ZnO [4]. Se corrobora la presencia de ZnO en todos los casos, la energía de enlace del Zn $2p^{3/2}$, se mantiene a 1022 eV y para el Zn $2p^{1/2}$ en 1045 eV.

Se sabe que la estructura electrónica es una propiedad para los compuestos con una composición química dada. Podría haber un cambio de las energías a niveles más altos cuando el tamaño del grano disminuye a nano escala [4].

Se tiene poca intensidad de energía de enlace de los espectros para la muestra con depósito de 1 min de Zn. En las otras muestras con mayor tiempo de depósitos de Zn, la intensidad de enlace incrementa. Con lo anterior se comprueba la relación directa entre la intensidad de estos espectros con la cantidad de depósito de Zn, como lo menciona *Mosquera* [4], a excepción de la muestra SPPO25_1'.

Para el caso de las energías de enlace de electrones en niveles internos de O 1s, se presentan en la **Figura 2-49 b)** los espectros obtenidos para las mismas muestras anteriores y que confirman la presencia del enlace ZnO en la energía de enlace de ~530.

Figura 2-49 Espectros de foto-electrones emitidos por rayos X para las tres muestras con presión parcial de oxígeno de 25% a 1, 2 y 3 min de depósito de Zn, a) del orbital 2p del zinc y b) del orbital 1s del oxígeno. Se observa la relación directa entre la intensidad de estos espectros con la cantidad de depósito de Zn.

En la **Figura 2-50 a)** se presentan los espectros para las muestras con PPO 33% a 1 y 2 min de depósito de Zn. Se aprecia nuevamente el ajuste en los dos picos característicos en 1022.40 y 1045.40 eV.

La intensidad se mantiene en orden con menor intensidad para la muestra con menos tiempo de Zn (SPPO33_1') si restamos la línea de base de la muestra en mención.

El pico de O 1s, se presenta en la siguiente **Figura 2-50 b)** el espectro de las muestras con PPO33. Podemos ver que uno de los picos se encuentra en 532.7 y el otro en 533 eV.

Figura 2-50 Espectros de foto-electrones emitidos por rayos X para las tres muestras con presión parcial de oxígeno de 33% a 1 y 2 min de depósito de zinc, a) del orbital 2p del zinc, ajuste en los dos picos característicos en 1022.40 y 1045.40 eV, b) del orbital 1s del oxígeno.

El espectro de XPS de las muestras PPO50_1' y PPO50_3' se presenta en la **Figura 2-51** a). El espectro de la muestra con 1 min, se nota considerablemente atenuado aunque al parecer el pico de 1022 comenzaba a hacerse visible, no fue considerado como señal válida de energía de enlace. Por otro lado el espectro de la muestra con 3 min de depósito de Zn, se distingue perfectamente al igual que los picos anteriores y tiene una energía de enlace de 1022.50 y 1045.50 eV para $Zn\ 2p^{3/2}$ y $Zn\ 2p^{1/2}$, respectivamente.

En la **Figura 2-51 b)**, podemos ver los valores del pico principal reportado para el O 1s. Los valores encontrados del pico principal para estas muestras son 533.2 y 533.

Figura 2-51 Espectros de foto-electrones emitidos por rayos X para las tres muestras con presión parcial de oxígeno de 50% a 1 y 3 min de depósito de Zn, a) del orbital 2p del zinc, espectro de la muestra con 3 min de depósito de Zn, se distingue perfectamente al igual que los picos anteriores y para la muestra SPPO50_1' no se considera por la muy baja intensidad, b) del orbital 1s del oxígeno en el mismo punto de energía de enlace para ambas muestras analizadas.

En la **Figura 2-52 a)** se presenta el espectro de la muestra PPO75_2'. Es una señal con línea de base ruidosa sin embargo se definen perfectamente los picos de las energías de enlace característicos en 1022.20 eV para $Zn\ 2p^{3/2}$ y 1045.30 eV para $Zn\ 2p^{1/2}$ como se ha señalado en la literatura.

Por otro lado, el espectro para O 1s, en la **Figura 2-52 b)** de la misma muestra que presenta un pico central en 532.8 eV de energía, el cual corresponde al valor del enlace del oxígeno en el compuesto ZnO.

Figura 2-52 Espectros de foto-electrones emitidos por rayos X para las tres muestras con presión parcial de oxígeno de 75% a 2 min de depósito de Zn, a) del orbital 2p del zinc, se definen perfectamente los picos de las energías de enlace característicos, b) del orbital 1s del oxígeno, pico central en 532.8 eV de energía, el cual corresponde al valor del enlace del oxígeno en el compuesto ZnO.

A continuación se muestra la **Tabla 2-3** que incluye medidas para los picos de Zn 2p de todas las muestras. Se comprueba que todas presentan la energía de enlace reportado para el compuesto de ZnO, excepto la muestra SPPO50_1', tal vez debido a la ausencia de material en la zona de análisis.

Tabla 2-3 Valores de los picos de Zn para el orbital 2p de cada una de las muestras analizadas.

MUESTRA	EE(eV) Zn 2p ^{3/2}	EE(eV) Zn 2p ^{1/2}
SPPO25_1'	1022.10	1045.24
SPPO25_2'	1022.12	1045.23
SPPO25_3'	1022.24	1045.33
SPPO33_1'	1022.40	1045.40
SPPO33_2'	1022.40	1045.40
SPPO50_1'	-----	-----
SPPO50_3'	1022.50	1045.50
SPPO75_2'	1022.20	1045.30

En la **Tabla 2-4** se muestran los valores de los picos de O 1s para todas las muestras.

Tabla 2-4 Pico principal de oxígeno para el orbital 1s.

MUESTRA	EE(eV) O 1s Central
SPPO25_1'	532.5
SPPO25_2'	532.6
SPPO25_3'	532.6
SPPO33_1'	532.7
SPPO33_2'	533.0
SPPO50_1'	533.2
SPPO50_3'	533.0
SPPO75_2'	532.8

Cabe señalar que el corrimiento a mayores energías de enlace en estos últimos espectros de hasta 3 eV puede ser explicado por la disminución del tamaño de la capa o en nuestro caso la obtención de NPs del ZnO según lo reportado por *Mosquera* [4].

Se observa la presencia de ZnO en todos los casos, la energía de enlace del Zn $2p^{3/2}$, se mantiene a 1022 eV y para el Zn $2p^{1/2}$ en 1045 eV.

Se confirma la presencia del compuesto ZnO por la energía de enlace de electrones internos de O 1s en 530 eV.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kučírková, A., & Navrátil, K. (1994). Interpretation of infrared transmittance spectra of SiO₂ thin films. *Applied spectroscopy*, 48(1), 113-120.
- [2] Pluchery, O., & Costantini, J. M. (2012). Infrared spectroscopy characterization of 3C–SiC epitaxial layers on silicon. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(49), 495101
- [3] Teodorescu, V. S., & Blanchin, M. G. (2009). Fast and simple specimen preparation for TEM studies of oxide films deposited on silicon wafers. *Microscopy and Microanalysis*, 15(01), 15-19.
- [4] Mosquera, A. A., Horwat, D., Rashkovskiy, A., Kovalev, A., Miska, P., Wainstein, D., ... & Endrino, J. L. (2013). Exciton and core-level electron confinement effects in transparent ZnO thin films. *Scientific reports*, 3, 1714.
- [5] Louis Brus, J. *Phys. Chem.* 1986, 90, 2555-2560.

CAPÍTULO 3 CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS

Una de las mediciones realizadas a materiales utilizados en el área de la foto-electrónica, son mediciones de I-V. Por medio de estas mediciones fue posible determinar el tipo de unión que presentan las muestras y su comportamiento rectificante. Así como su comportamiento eléctrico al incidir una fuente de luz de diferentes longitudes de onda en la superficie de las muestras.

3.1 CURVAS CORRIENTE VOLTAJE

Se aplicó un barrido de voltaje a través a las estructuras obtenidas, por medio de los contactos superiores de Au y el contacto posterior de Al. Las mediciones fueron realizadas en condición de oscuridad e iluminación incidente a las muestras.

Es posible darnos una idea de los mecanismos de conducción presentes en las estructuras obtenidas por medio del diagrama de bandas que se muestra a continuación en la **Figura 3-1**.

Figura 3-1 Diagrama de bandas correspondiente a las estructuras completas obtenidas.

En la Figura 3-2 a) podemos ver la curva característica de I-V para la muestra SPPO25_1' medida en un rango de -3 a 3 V, aplicados por medio de los contactos. Podemos ver el comportamiento rectificante para la estructura formada por las NPs, la parte dieléctrica correspondiente a la matriz de SiO₂ y el sustrato de silicio tipo p. Esta curva está formada por dos partes principales: la corriente en polarización inversa y la corriente en polarización directa de la unión entre los contactos de Au, la parte activa que corresponde a las NPs y la unión con el sustrato de silicio y el contacto trasero formado por el electrodo de Al.

Esta curva presentó corrientes que llegan hasta 0.50 mA como máximo en polarización directa y en oscuridad. Para la parte de polarización, inversa observamos una corriente de fuga que llega hasta el valor de -0.025 mA antes del voltaje de ruptura en inversa de 2 V.

Al incidir luz sobre la superficie de la muestra, detectamos el comportamiento señalado en por la curva color rojo dentro del gráfico. Se aprecia un claro movimiento de esta línea hacia corrientes levemente mayores y un corrimiento en valores menores de voltaje. Con lo que determinamos que la estructura presenta una respuesta a la estimulación con luz.

La Figura 3-2 b), corresponde a la muestra SPPO25_2' y podemos ver la respuesta eléctrica en polarización directa y en oscuridad. Tenemos un incremento exponencial a partir de un voltaje de ~1.5V, para llegar hasta valores de ~0.55 mA a 3 V. Esta corriente muestra una baja conducción, parecida a la obtenida en la muestra anterior, sin embargo el comportamiento rectificante es evidente.

Se obtienen valores de corriente en inversa que llegan hasta ~0.02 mA y el acercamiento de cero voltaje tampoco nos da información útiles comportamiento entre la condición de oscuridad y la de iluminación; tal como veremos que ocurre en el resto de las muestras, posiblemente debido a las muy bajas corrientes que se están manejando y a la falta de sensibilidad del equipo para registrar corrientes demasiado pequeñas.

Una característica sobresaliente de esta muestra es que en polarización inversa no se percibe un voltaje de ruptura al menos hasta los -3 Volts.

En esta muestra encontramos también un incremento en los valores de la corriente tanto en polarización directa como en inversa evidenciado la respuesta de la hetero estructura a la estimulación con luz.

En la Figura 3-2 c) tenemos la curva característica I-V de la muestra SPPO25_3'. En polarización inversa tenemos una corriente de fuga en ~-12 mA, antes de la ruptura en -1.5 V con una corriente máxima en inversa medida de -1.5 mA.

En polarización directa y aún en régimen de oscuridad, tenemos un incremento exponencial a partir de un voltaje de 0.5 V, para llegar hasta valores de 2.5 mA a 3 V. Para el caso de iluminación, tenemos corrientes de hasta 3.11 mA y -1.4 mA en polarización directa e inversa, respectivamente. El voltaje de umbral se mantiene constante en ambas curvas.

Se observa un cambio en el ascenso de la corriente en la curva con iluminación lo que nuevamente indica una reacción a la presencia de fotones por parte de la estructura medida.

Figura 3-2 a) Característica I-V de muestra SPPO25_1' en condición de oscuridad e iluminación, b) característica I-V de muestra con SPPO25_2' en condición de oscuridad e iluminación, c) curva I-V medida para la muestra SPPO25_3'.

En la **Figura 3-3** a) se presenta la curva característica de I-V para la muestra SPPO33_1'. Se aprecian valores de corriente que llegan hasta 0.75 mA como máximo en polarización directa. En polarización inversa se tiene una corriente de -0.25 mA. Presenta un incremento de corriente al incidir luz en la superficie de la muestra. En el inciso b) se presenta la curva característica de I-V para la muestra SPPO33_2'. Podemos ver que la corriente en

polarización directa incrementa a partir de un voltaje de ~ 0.5 V e incrementa hasta ~ 1 mA para el régimen en oscuridad.

Para la polarización inversa, la corriente se mantiene en valores pequeños y solo incrementa hasta un voltaje de ~ 2.5 V para incrementar hasta valores de corriente de ~ 0.15 mA.

Figura 3-3 a) Curva característica I-V de la muestra SPPO33_1', b) curva característica I-V de la muestra SPPO33_2'.

En la Figura 3-4 a) se presenta la curva característica de la muestra SPPO50_1' y se observa un comportamiento rectificante con incremento de hasta ~ 1 mA. En polarización inversa una corriente de fuga menor a -0.5 mA. En condición de iluminación presenta un incremento de corriente hasta 1.5 mA en directa y -0.5 mA. Figura 3-4 b), se presenta la respuesta rectificante de la muestra SPPO50_2'. La corriente incrementa hasta ~ 1.2 mA y hasta ~ 2.4 mA para el caso en iluminación. En inversa tenemos poca corriente para ambos casos de iluminación. En la Figura 3-4 c) se presenta la respuesta rectificante de la muestra SPPO50_3' con corrientes de hasta ~ 10 mA tanto en el régimen de iluminación como en el régimen de oscuridad. En polarización inversa la corriente llega hasta -1 mA.

Figura 3-4 Curva característica I-V de la muestra SPPO50_1', régimen en oscuro e iluminación, b) curva característica I-V de la muestra SPPO50_2', régimen en oscuro e iluminación, c) curva característica I-V de la muestra SPPO50_3', régimen en oscuro e iluminación.

En la **Figura 3-5 a)** tenemos la respuesta I-V de la muestra SPPO66_1'. Se tiene un valor de hasta 5 mA como máximo en iluminación mientras que para oscuridad apenas se alcanza un valor de 1.5 mA, ambos en polarización directa. Presenta un voltaje de umbral de ~ 0.5 V, este valor es aproximadamente 3 veces mayor que en régimen de oscuridad.

Para polarización inversa también se tiene un incremento en la corriente al iluminar la muestra y este valor llega hasta valores por encima de -1.5 mA, lo cual no es deseado sin embargo representa un claro cambio entre iluminación y oscuridad.

La **Figura 3-5 b)** representa la curva característica de la muestra SPPO66_2' y podemos notar que contrario a la muestra pasada de la misma serie de PPO66, en este caso la corriente es muy parecida en ambos regímenes de iluminación y oscuridad. No hay una variación clara al iluminar la superficie de la muestra al aplicar el barrido de voltaje. El valor máximo de corriente alcanzado en este caso es de 10 mA en polarización directa y de -2.5 mA para el caso de polarización inversa.

A continuación mostramos la respuesta I-V en la **Figura 3-5 c)** de la última muestra de la serie PPO66, con 3 min de depósito de Zn. Se puede apreciar que en este caso solo hay un muy pequeño incremento de la corriente de decimas de mA y solamente en la polarización directa por que en el caso contrario no hay diferencia medida. El valor máximo de corriente llega hasta ~2.25 mA.

Figura 3-5 a) Curva característica I-V de la muestra SPPO66_1', régimen en oscuro e iluminación, b) curva característica I-V de la muestra SPPO66_2', régimen en oscuro e iluminación, c) curva característica I-V de la muestra SPPO66_3', régimen en oscuro e iluminación.

Para la muestra de SPPO75_2', la curva I-V se presenta en la **Figura 3-6 a)**. No se aprecia una diferencia en los valores de corriente entre la iluminación de la muestra. La corriente de polarización directa máxima es de ~3 mA y de ~-1 mA en inversa.

Para la SPPO75_3' tenemos la curva mostrada en la **Figura 3-6 b)**. En polarización directa un leve incremento en la pendiente de subida de corriente para la característica bajo iluminación, la corriente no incrementa sustancialmente en comparación con la curva en

obscuridad. Este valor lleva hasta los 4.5 mA. En inversa tenemos un fenómeno parecido al tener una pendiente más pronunciada de subida en el régimen de iluminación en comparación con la obscuridad pero al final de la curva tenemos el mismo valor de corriente máxima de ~1.5 mA.

Figura 3-6 a) Curva característica I-V de la muestra SPPO75_2', régimen en oscuro e iluminación, b) curva característica I-V de la muestra SPPO75_3', régimen en oscuro e iluminación.

De acuerdo a lo que se buscaba, las muestras obtenidas presentaron comportamiento rectificante al aplicar un voltaje, de manera transversal de la muestra, a través de los contactos superficiales de oro y el contacto posterior de aluminio, evidenciando la formación de una hetero unión tipo diodo ($n-p$). La corriente se incrementó al incidir luz en la superficie de las muestras con lo que se evidencia la respuesta en corriente a la excitación de las estructuras con una fuente lumínica.

3.2 RESPUESTA ESPECTRAL

Se realizó la medición de respuesta espectral para las muestras SPPO25_1', SPPO25_2', SPPO25_3', SPPO33_2', SPPO50_1', SPPO50_2', SPPO50_3', SPPO66_1', SPPO66_2', SPPO66_3', SPPO75_2' y SPPO75_3', de las cuales se obtuvieron las curvas características mostradas en la Figura 3-7. Las curvas se encuentran normalizadas para poder comparar la respuesta de cada muestra de manera cualitativa al estímulo del barrido de longitudes de onda.

Podemos observar que las estructuras presentan respuesta eléctrica al estímulo de la luz de longitudes de onda que se encuentran entre el infra rojo cercano hasta longitudes de onda de 400nm.

Cada muestra presenta alguna variación, principalmente un corrimiento a valores de menor longitud de onda para el caso de las muestras con poco tiempo de depósito de zinc. Se ve un incremento del ancho de la curva para muestras con mayor depósito de Zn. Lo que nos lleva a pensar que hay una relación directa con el tamaño de NPs ZnO, debido al tiempo de depósito de Zn, y un corrimiento en el espectro hacia valores de energía mayores y un ensanchamiento en el rango de respuesta conforme incrementa el tamaño de las NPs.

A continuación se presenta el gráfico de las muestras con 1 min de depósito de Zn. En la **Figura 3-8** podemos ver diferentes respuestas al barrido de longitudes de onda. La muestra con PPO25 tiene un espectro de respuesta angosto, es decir, que abarca un rango determinado de longitudes de onda que van desde 400-750 nm. Si consideramos que la respuesta a la luz está influenciada por el tamaño de las NPS, podemos decir que hay un corrimiento de la respuesta espectral hacia valores de menor longitud de onda y un ancho menor, en comparación con las respuestas correspondientes a una mayor cantidad de ZnO.

Figura 3-7 Respuesta espectral normalizada de todas las muestras obtenidas sobre sustrato de silicio a) SPPO25_1', b) SPPO25_2', c) SPPO25_3', d) SPPO33_2', e) SPPO50_1', f) SPPO50_2', g) SPPO50_3', h) SPPO66_1', i) SPPO66_2', j) SPPO66_3', k) SPPO75_2' y l) SPPO75_3'.

Sin embargo la muestra con PPO50 tiene un corrimiento a longitudes de onda mayores, con un rango mayor que va de 400-1000 nm y con un máximo de intensidad en alrededor de 700 nm. Y la tercer muestra: SPPO66_1', se encuentra en el extremo opuesto de la respuesta esperada, ya que tiene un pico en 1050 nm muy agudo. Esta respuesta parece pertenecer puramente al comportamiento del silicio, el cual se encuentra en el infrarrojo.

Figura 3-8 Respuesta espectral de las muestras SPPO25, 50, 66 % y 1 minuto de depósito de Zn.

En el siguiente gráfico mostrado en la **Figura 3-9**, tenemos las muestras con 2 min de depósito de Zn. Se observa para la muestra con PPO25, una respuesta de ancho de banda de 400-900 nm con un pico en 700 nm, representa un leve corrimiento a longitudes de onda cortas revelando un mayor confinamiento de NPS, que puede ser debida a la rugosidad obtenida para esta PPO en la primera capa de SiO_2 .

Para el caso de las muestras SPPO33_2' y SPPO50_2', van por los mismos valores en su respuesta, desde 450-1000nm y un máximo de intensidad en alrededor de 700nm. Esto nos indica un incremento en el tamaño de las NPS por el corrimiento hacia el IR.

Figura 3-9 Respuesta espectral de las muestras SPPO25, 33, 50, 66, 75% y con 2 min de depósito de Zn.

En la **Figura 3-10** se presentan los gráficos correspondientes a las muestras SPPO25_3', SPPO50_3', SPPO66_3' y SPPO75_3'. Los espectros tienen un claro corrimiento hacia longitud de onda del IR. Estos espectros van desde 450 nm hasta por encima de 1050 nm. También tienen un pico máximo alrededor de 700 nm.

Este comportamiento puede ser explicado por el mayor tamaño de NPS que tienen estas dos últimas muestras con mayor tiempo de depósito de Zn, provocando una disminución de los efectos cuánticos que provocan el corrimiento del espectro hacia valores de energía mayores en la captación de fotones.

Figura 3-10 Respuesta espectral de las muestras SPPO25, 50, 66, 75% y con 3 min de depósito de Zn.

Con esta última técnica de caracterización fue posible comprobar la respuesta eléctrica de las estructuras tipo hetero unión *n-p* a la estimulación de un barrido de fuente luminosa a diferentes longitudes de onda confirmando su aplicación en diferentes dispositivos fotovoltaicos principalmente en sensores de luz que respondan a una determinada longitud de onda dentro del rango establecido en los resultados para nuestras estructuras y sus diferentes condiciones de depósito.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron estructuras nanométricas de ZnO inmersas en una matriz dieléctrica de SiO₂, por el procedimiento de Sputtering reactivo. Los resultados de la caracterización de dichas estructuras se discute a continuación.

De acuerdo con los resultados de rugosidad RMS obtenidos por la técnica de microscopía de fuerza atómica, la variación de la presión parcial de oxígeno utilizada durante el depósito por el método de Sputtering, propiciaron una superficie rugosa de la primera capa de SiO₂. Esta capa de silicio, con valores de rugosidad que se encuentran en la escala de los nanómetros, permitió alojar NP de Zn que fueron parcialmente oxidadas por auto ensamble en las cuencas propias de la rugosidad y posteriormente oxidadas totalmente en el proceso de depósito de la segunda capa de SiO₂.

La mejor imagen de AFM obtenida fue la que corresponde a la muestra SPPO25, debido a que tiene la mejor morfología, es decir, se ven mejor definidas las cavidades propias de la rugosidad por lo que se esperaría que alojaran de mejor manera las partículas de Zn, pero tiene un valor rugosidad RMS de 35.1 nm, lo que indica cavidades de tamaño en el orden de los 35 nm y por ende tamaño de partículas de Zn de este mismo orden (35 nm). Sin embargo en otras pruebas físicas se evidenció que no es una regla de selección el tamaño de rugosidad RMS para obtener partículas de Zn del mismo tamaño promedio de cavidades de rugosidad. Es decir, el tamaño RMS de la primera capa de SiO₂ no es determinante para seleccionar el tamaño de partículas de Zn.

Por medio del estudio de espectroscopía de IR en el rango medio, se identificaron los picos característicos del compuesto, dióxido de silicio en 1104, 816 y 515 cm⁻¹, con lo que se confirmó la formación de dióxido de silicio estequiométrico de la primera capa depositada.

En las imágenes obtenidas por SEM se confirmó la presencia de cúmulos de partículas con una variedad de tamaños pero en el orden de los nanómetros. Se confirmó la presencia de átomos de oxígeno y zinc distribuidas uniformemente en toda la muestra por medio de mapeo de elementos por EDS.

El perfil de elementos obtenido por SIMS para el Zn, nos indica que a pesar de que se encuentra en una muy baja cantidad: 10-100 cps, este material está presente en las muestras, confirmando lo observado por EDS. También se puede apreciar que el Zn está

incrustado en la zona intermedia de las capas de SiO_2 , por su pico máximo de señal de Zn al coincidir con un decremento en un tiempo intermedio de la señal de Si. También se aprecia una relación directa del tiempo de depósito con el incremento de la cantidad encontrada de Zn.

Las muestras obtenidas presentaron los planos cristalinos (103), (104), (110), (211) y (220) con la técnica de difracción de rayos X, que confirman hasta este momento la presencia de ZnO hexagonal y cúbica para el caso del plano (220). Algunos de estos planos se confirman con la técnica SAED.

Con imágenes TEM se determinó el tamaño de las partículas en el rango de 5-10 nm. Y por SAED se observaron los planos (002), (004), (006), (100), (101), (102), **(103)**, **(104)**, **(110)** (114), (201), (202) (203) (210) **(211)**, (212), (300) de la estructura hexagonal del ZnO.

Con los planos identificados por TEM y DRX confirmamos la presencia de ZnO en su forma cristalina hexagonal y cúbica. Hay que tener en cuenta que, aún en dimensiones nanométricas, se pueden presentar algunas de las propiedades cristalinas del material, lo que se conoce como nano-cristales.

La rugosidad de la primera capa de SiO_2 y el tiempo de depósito promueven la formación de nano estructuras confinadas. Dichas nano partículas presentaron energías de banda prohibida con valores entre 3.5-3.7 eV. Hay una relación de la PPO utilizada durante los depósitos y el incremento de energía de banda prohibida, donde a mayor PPO mayor es el valor de energía de la brecha prohibida. Este comportamiento sugiere que aunque se tengan valores pequeños de rugosidad RMS en la primer capa de SiO_2 , la superficie no aloja partículas del tamaño de esta rugosidad, por tener los poros demasiado cerrados provocando que se tenga un mejor confinamiento en aquellas con mayor tamaño de cuencas, excepto para la PPO25 que tiene un tamaño mucho mayor de cavidades permitiendo el alojamiento de mayor cantidad de Zn.

Las estructuras tienen una alta transmitancia mayor al 80% y baja reflectividad lo que sugiere que están absorbiendo parte del espectro principalmente en la región visible y una pequeña parte del UV.

Gracias a los resultados obtenidos por XPS, observamos que la energía de enlace del Zn $2p$, se mantienen a 1022 eV y 1045 eV. Y el pico de O $1s$ 532. eV. Con lo que se corrobora la presencia del compuesto ZnO completamente oxidado.

Las estructuras obtenidas presentan comportamiento rectificante propio de una unión de semiconductores tipo $p-n$. Este comportamiento se observó únicamente al aplicar un barrido de voltaje a través de las estructuras de manera transversal entre algún contacto circular de Au en la parte superficial de las muestras y el contacto posterior de Al de las muestras. Es decir, que al aplicar una diferencia de potencial de manera longitudinal a través de las capas depositadas, no se obtuvo respuesta eléctrica. Las curvas eléctricas características resultantes, incrementaron sus valores de corriente al aplicar iluminación directa a las muestras, lo que nos evidenció la respuesta eléctrica al estímulo de la luz.

Las muestras presentan respuesta eléctrica al estímulo de una gama amplia de longitudes de onda en el rango de la luz visible, la cual se modifica en relación a la cantidad de Zn depositado. Este cambio de propiedades en el comportamiento de conducción eléctrica al incidir cierto grupo de longitudes de onda, es en sí la respuesta propia de una posible aplicación en el área de la foto-electrónica como sensor de luz de determinada longitud de onda.

Como resultado del trabajo presentado en esta tesis, se realizó una publicación con arbitraje internacional en la revista: Journal of Electronic Materials con el título: "Synthesis and characterization of self-assembled ZnO nanoparticles embedded within a SiO₂ matrix deposited on (111) p-type silicon by reactive RF sputtering using metallic zinc target as precursor" APÉNDICE C.

TRABAJO A FUTURO

- Análisis del mecanismo de crecimiento del ZnO. Proponer un modelo de la cinética de crecimiento. Como análisis más profundo de los resultados de este trabajo, se podría proponer un modelo de crecimiento de las capas depositadas en nuestras heteroestructuras.
- Otras características de la estructura completa: espesores por FIB-HTEM con contacto de Au. Para tener una muestra con un material conductor para evitar problemas propios de la técnica, específicamente lo que se conoce como “carga de la muestra”, es decir la acumulación de electrones en la zona analizada debido a que es una muestra con un material altamente aislante (SiO_2), lo que no permite observar con mayor claridad las muestras analizadas.
- Describir los mecanismos eléctricos de conducción. Lo cual estuvo fuera de los objetivos de este trabajo pero serán complementarios al mismo.

APÉNDICE A

Carta cristalográfica de difracción de rayos X, para el Óxido de Zinc en su fase hexagonal.

NO: 01-080-0075 ZnO HEXAGONAL

2theta	d	I	(hkl)	2theta	d	I	(hkl)
31.73	2.818	56.7	(1,0,0)	95.15	1.044	7.8	(2,1,1)
34.40	2.605	43.9	(0,0,2)	98.51	1.017	4.4	(1,1,4)
36.21	2.479	100.0	(1,0,1)	102.77	0.986	3.2	(2,1,2)
47.49	1.913	23.3	(1,0,2)	104.03	0.977	5.8	(1,0,5)
56.52	1.627	33.3	(1,1,0)	107.30	0.956	0.9	(2,0,4)
62.80	1.478	28.5	(1,0,3)	110.18	0.939	3.5	(3,0,0)
66.28	1.409	4.5	(2,0,0)	116.08	0.908	8.5	(2,1,3)
67.87	1.380	25.1	(1,1,2)	121.33	0.884	4.8	(3,0,2)
68.99	1.360	11.8	(2,0,1)	125.03	0.868	0.6	(0,0,6)
72.52	1.302	2.0	(0,0,4)	133.70	0.838	4.1	(2,0,5)
76.86	1.239	4.0	(2,0,2)	136.34	0.830	0.8	(1,0,6)
81.32	1.182	2.0	(1,0,4)	138.22	0.825	1.3	(2,1,4)
89.50	1.094	7.7	(2,0,3)	142.50	0.813	2.8	(2,2,0)
92.64	1.065	2.7	(2,1,0)				

APÉNDICE B

Carta cristalográfica de difracción de rayos X, para el Óxido de Zinc en su fase cúbica.

NO: 03-065-0523 ZnO CÚBICO

CSD: N 59817(NIST)

2theta	d	I	(hkl)
36.41	2.465	79.8	(1,1,1)
42.30	2.135	100.0	(2,0,0)
61.36	1.510	47.1	(2,2,0)
73.50	1.287	19.6	(3,1,1)
77.35	1.233	11.7	(2,2,2)
92.37	1.067	4.3	(4,0,0)
103.69	0.980	5.7	(3,3,1)
107.56	0.955	10.8	(4,2,0)
124.20	0.872	8.2	(4,2,2)
139.23	0.822	4.4	(5,1,1)

APÉNDICE C

Presentación de resultados de esta tesis en revista con arbitraje internacional.

Synthesis and Characterization of Self-Assembled ZnO Nanoparticles Embedded Within a SiO₂ Matrix Deposited on (111) p-Type Silicon By Reactive RF Sputtering Using Metallic Zinc Target As Precursor

M. F. Avila-Meza, O. Zelaya-Angel, S. Gallardo, J. L. Fernández-Muñoz, D. R. Alfaro-Flores, et al.

Journal of Electronic Materials

ISSN 0361-5235

Journal of Elec Materi
DOI 10.1007/s11664-018-6586-x

Springer