

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**ESTUDIO DEL CRECIMIENTO CRISTALINO DE NANOVARILLAS
DE ZnO VERTICALMENTE ALINEADAS**

PRESENTADA POR:

VIRGINIA CAROLINA CASTRO PEÑA

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE

MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICO INDUSTRIAL

CD. UNIVERSITARIA

FEBRERO 2014

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**ESTUDIO DEL CRECIMIENTO CRISTALINO DE NANOVARILLAS
DE ZnO VERTICALMENTE ALINEADAS**

El comité de tesis:

Dr. Eduardo Pérez Tijerina

Asesor

Dr. Eduardo Martínez Guerra

Revisor

Dr. Manuel García Méndez

Revisor

Vo. Bo. Dr. Romeo Selvas Aguilar

Subdirector de estudios de posgrado

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincera gratitud a mi asesor, Dr. Eduardo Pérez Tijerina, por darme la oportunidad de realizar este trabajo de tesis, por su apoyo y soporte durante este proyecto de tesis. También agradezco profundamente al Dr. Eduardo Martínez Guerra, maestro y amigo, por toda su invaluable guía, asesoría y enseñanzas en el transcurso de este trabajo. Igualmente aprecio la ayuda del Dr. Manuel García Méndez por su contribución académica y revisión final de esta tesis.

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos de manera muy especial a mis compañeros de Posgrado en el Laboratorio de Nanociencias y Nanotecnología; MIFI. Gerardo Silva, I.F. Daniela Cuan, Ing. Jorge López, Dr. Francisco Solís, quienes me brindaron su amistad, apoyo técnico y ánimo durante el transcurso de esta tesis. De igual manera les agradezco al Dr. Miguel Gracia y Dr. Jorge Menchaca por su gran amistad y consejo en este trabajo.

Agradezco al CICFIM-UANL, por las facilidades en la utilización de toda la infraestructura experimental, así como el apoyo otorgado por CONACYT Proyecto 118882, para la realización de este trabajo de tesis.

De nuevo, gracias a todos los mencionados anteriormente por hacer todos mis momentos en el laboratorio muy agradables y sin quienes este trabajo no hubiera sido posible.

Sinceramente,

Carolina Castro.

DEDICATORIAS

A Dios, por el aliento de vida a mi ser, por la esperanza y la alegría que cobija en mi corazón para seguir adelante y ser el ejemplo y fuerza de los que creen en mí.

A mi cómplice, amigo, maestro y compañero de vida, Edgar, por todo tu amor y apoyo incondicional, por lo que soy cuando estoy junto a ti, por todo lo que hemos construido, y en especial por los sueños que nos faltan por cumplir y las esperanzas que les daremos a nuestros pequeños cómplices y compañeritos de vida.

A mis dos pequeños retoños de vida, que sin duda alguna son mi razón y fuerza de vivir, Danielita y Lalito, porque han transformado mi vida llenándola de amor, fe, esperanza y fortaleza. Porque siendo tan pequeños son unos grandes maestros que día a día me enseñan esos pequeños detalles de la vida, porque sus sonrisas llenan mi corazón de alegría, y porque cada día al estar presente en cada uno de sus descubrimientos me recuerda lo mucho que me falta por aprender y lo fácil que es vivir y disfrutar la vida.

A mis amigas incondicionales, Olivia y Hna. Trini, por su amistad y ejemplo de vida, por recordarme en cada momento de mi vida que “Todo lo puedo en Aquél que me conforta”, y en especial, por enseñarme a nunca perder la esperanza en la Fé y en el Amor, gracias por sus oraciones.

A mis padres, Román y Virginia; y a mis hermanos, Romina, Diego, Román, Isaac y Galileo quienes siempre han sido y serán mi motivo para seguir adelante, gracias por todo su amor y Fé en mí.

A las alegrías y nuevas esperanzas en la familia, mis sobrinos, Alan, Patricio, Ayari y Alessandro, porque su pequeñez, fragilidad y alegría me recuerda lo mucho que me queda por crecer, lo fuerte que debo ser y sobretodo lo feliz que se puede ser.

A mis muy queridos hermanos, compadres y amigos, Lalo e Ili. Gracias por todo su apoyo, cariño, amor y amistad brindada durante este camino y el que aún nos falta por caminar. Gracias por sus enseñanzas y consejos, gracias por sus tiempos y entrega incondicional para con nosotros y en especial con mis chaparritos. Gracias de todo corazón.

A mis nuevos padres, Coco y Lilia, por todo su amor, amistad. Gracias por sus consejos y ejemplos de vida. Gracias por las sonrisas con las que siempre nos cobijan en sus corazones y su hogar.

A mis amigos y hermanos, Don Manolito, Normita, Adrianita, Rocío, Dany, Gerita, Raúl y Ramoncito; sin duda alguna su amistad y fraternidad fue parte importante durante este camino. Gracias por todos los momentos compartidos, y por todo lo que hemos aprendido y que juntos nos ha hecho crecer, y en especial, por la gran amistad que día a día nos sigue uniendo y fortaleciendo.

Este trabajo es para todos ustedes que alimentan mi alma y corazón.

RESUMEN

En éste trabajo de tesis se crecieron Nanovarillas de ZnO usando un método híbrido de tres pasos secuenciales. En un primer paso se procedió a optimizar la capa semilla de ZnO sobre las cuales se crecieron las Nanovarillas de ZnO. Para obtener esta capa semilla se depositaron películas ultradelgadas de ZnO de 80 nm de espesor por la técnica de ALD. En un segundo paso se les hicieron tratamientos térmicos en una atmósfera de aire a las películas ultradelgadas. Se usaron diferentes temperaturas hasta obtener la que nos diera las condiciones morfológicas y cristalinas más óptimas en la capa semilla de ZnO. El tercer paso fue la síntesis de las Nanovarillas de ZnO usando el Método Solvotérmico. Para poder estudiar las características dimensionales, morfológicas, orientacionales y ópticas de nanovarillas de ZnO se variaron las condiciones de concentración y tiempo, así como del tratamiento térmico en la capa semilla de ZnO durante el proceso de síntesis para el crecimiento de estas Nanovarillas. Se estudiaron sus características morfológicas, estructuras y ópticas de las muestras obtenidas de la capa semilla y las Nanovarillas de ZnO.

Se lograron obtener capas semillas de ZnO tratadas térmicamente a 600°C con un aumento en el volumen cristalino (planaridad superficial) y texturizadas (orientadas en la dirección (002)), las cuales son deseables para la formación de nanovarillas de ZnO. Durante la síntesis de las Nanovarillas de ZnO se observó que el diámetro de la Nanovarilla puede ser controlada por el tratamiento térmico en la capa semilla de ZnO, altas concentraciones y el aumento de tiempo de síntesis (para altas concentraciones). Así mismo, la longitud de las Nanovarillas de ZnO puede ser controlado por el aumento en el tiempo de síntesis y con el tratamiento térmico en la capa semilla (aumenta diámetro, disminuye longitud).

ABSTRACT

In this study, zinc oxide (ZnO) nanorods were synthesized using a simple Solvothermal method on texturized ZnO glass substrates. Several parameters were studied; including the heat-treatment temperature on the ZnO seeded substrates, solution concentration and Solvothermal reaction time. The optimum temperature to produce uniform nanosized ZnO seeds was 600°C. The nanorod dimensions depended on the Solvothermal reaction parameters. Morphology, length, size and diameter of the nanorods were studied using a scanning electron microscope. Crystallographic orientation of the ZnO nanorods and ZnO seed layers was determined by X-ray diffraction analysis. Phase analysis showed that all ZnO nanorods exhibited a strong (002) diffraction peak and they grew along the c-axis.

In this work, it is demonstrated that the heat-treatment temperature of ZnO seed layer plays an important role in the crystallinity and alignment of the ZnO nanorods. Length and diameter depended on reaction parameters.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| INTRODUCCION | 1 |
| ANTECEDENTES | 5 |
| CAPITULO 1. Propiedades Generales del ZnO | 7 |
| 1.1 Bulto de ZnO | 7 |
| 1.1.1 Cristal y Estructura Superficial del ZnO | 7 |
| 1.1.2 Parámetros físicos del ZnO | 10 |
| 1.1.3 Energía de banda prohibida del ZnO | 11 |
| 1.1.4 Propiedades ópticas del ZnO | 13 |
| 1.2 Nanoestructuras de ZnO | 14 |
| 1.2.1 Propiedades físicas de nanoestructuras de ZnO | 14 |
| 1.2.2 Propiedades ópticas de nanoestructuras de ZnO | 15 |
| 1.2.3 Nanovarillas de ZnO | 16 |
| 1.2.3.1 Patrón de crecimiento y alineamiento vertical de un arreglo de nanovarillas de ZnO | 17 |
| 1.3 Hipótesis | 19 |
| 1.3.1 Objetivo General | 20 |
| 1.3.2 Objetivos Específicos | 20 |
| CAPÍTULO 2. Desarrollo experimental y técnicas experimentales | 21 |
| 2.1 Optimización de la capa semilla de ZnO | 22 |
| 2.1.1 Depósito de la capa semilla de ZnO/Vidrio por ALD. | 22 |
| 2.1.1.1 Técnica de ALD | 22 |

| | |
|--|-----------|
| 2.1.1.2 Ciclos de ALD | 23 |
| 2.1.1.3 Metodología para el depósito de la capa semilla de ZnO | 25 |
| 2.1.2 Tratamiento térmico a la capa semilla de ZnO a diferentes temperaturas | 27 |
| 2.2 Síntesis de crecimiento de Nanovarillas de ZnO | 28 |
| 2.2.1 Crecimiento de Nanovarillas de ZnO sobre la capa semilla de ZnO | 28 |
| 2.2.1.1 Método Solvotérmico | 28 |
| 2.2.1.2 Mecanismo de Reacción | 29 |
| 2.2.1.3 Metodología de crecimiento en las Nanovarillas de ZnO | 30 |
| 2.3 Técnicas de caracterización | 31 |
| 2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) | 32 |
| 2.3.2 Difracción de Rayos X (DRX) | 33 |
| 2.3.3 Espectroscopia UV-VIS | 35 |
| CAPÍTULO 3. Análisis y discusión de resultados experimentales | 37 |
| 3.1 Caracterización de la capa semilla de ZnO | 37 |
| 3.1.1 Caracterización morfológica de la capa semilla de ZnO | 37 |
| 3.1.2 Caracterización estructural de la capa semilla de ZnO | 41 |
| 3.1.3 Caracterización óptica de la capa semilla de ZnO | 43 |
| 3.2 Caracterización de las nanovarillas de ZnO | 44 |
| 3.2.1 Nanovarillas de ZnO a diferentes concentraciones de crecimiento | 44 |
| 3.2.1.1 Caracterización morfológica de las nanovarillas de ZnO | 45 |
| 3.2.1.2 Caracterización estructural de las nanovarillas de ZnO | 48 |

| | | |
|---------------------------------|--|-----------|
| 3.2.1.3 | Caracterización óptica de las nanovarillas de ZnO | 50 |
| 3.2.2 | Nanovarillas de ZnO a diferentes tiempos de crecimiento usando dos concentraciones diferentes | 51 |
| 3.2.2.1 | Caracterización morfológica de las nanovarillas de ZnO | 52 |
| 3.2.2.2 | Caracterización estructural de las nanovarillas de ZnO | 58 |
| 3.2.2.3 | Caracterización Óptica de las nanovarillas de ZnO | 59 |
| 3.2.3 | Nanovarillas de ZnO a diferentes tratamientos térmicos en la capa semilla de ZnO | 60 |
| 3.2.3.1 | Caracterización morfológica de las nanovarillas de ZnO | 61 |
| 3.2.3.2 | Caracterización estructural de las nanovarillas de ZnO | 67 |
| 3.2.3.3 | Caracterización óptica de las nanovarillas de ZnO | 68 |
| CAPÍTULO 4. Conclusiones | | 70 |
| TRABAJO A FUTURO | | 73 |
| REFERENCIAS | | 74 |

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Capítulo 1.

Figura 1. Estructuras cristalinas de ZnO: (a) Rocksalt cúbica, (b) Zincblenda cúbica, (c) Wurzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris y negras representan átomos de Zn y O, respectivamente. 8

Figura 2. Estructura Wurtzita del ZnO. Se muestra la coordinación tetraédrica del Zn-O. 8

Figura 3. Cálculo de la estructura de banda del ZnO usando (SIC-PP). 11

Figura 4. Estructura de banda y simetría hexagonal del ZnO. El desdoblamiento entre las tres bandas de valencia (A, B, C) es causado por el campo del cristal y el desdoblamiento espín-órbita. 12

Figura 5. Espectro de fotoluminiscencia del ZnO en bulto. 13

Figura 6. Espectro de fotoluminiscencia de nanocintas de ZnO mostrando un cambio en el azul sobre el pico de emisión. 16

Figura 7. Esquema de un arreglo de nanovarillas de ZnO. 17

Figura 8. (a) Ilustración esquemática de los planos del ZnO. En la parte de arriba se encuentra el plano (001) que es el plano basal, mientras que en los lados son las facetas no polares. (b) Esquema del rol de la Hexamina en el crecimiento de la nanoestructura de ZnO. 19

Capítulo 2.

Figura 9. Pasos secuenciales en la obtención de nanovarillas de ZnO. 21

Figura 10. Equipo de ALD Savannah-100 de Cambridge Nanotech Inc. 23

| | |
|--|----|
| Figura 11. Representación de los cuatro pasos esenciales para el crecimiento de películas delgadas por la técnica de ALD. | 23 |
| Figura 12. Esquema del sistema de ALD. | 25 |
| Figura 13. Instrucciones y gráfica de pulsos del primer paso: Hidroxilar. | 26 |
| Figura 14. Instrucciones y gráfica de pulsos con el precursor DEZ. | 26 |
| Figura 15. Gráfica de pulsos durante el proceso de crecimiento por ALD. | 27 |
| Figura 16. Horno Barnstead Thermolyne usado para los tratamientos térmicos. | 28 |
| Figura 17. Método Solvotérmico. | 31 |
| Figura 18. Esquema del funcionamiento del SEM. | 32 |
| Figura 19. Microscopio Electrónico de Barrido Nova NanoSem. | 33 |
| Figura 20. Reflexiones de rayos X de dos planos de átomos en un sólido. | 34 |
| Figura 21. Difractómetro Panalytical Empyrean. | 35 |
| Figura 22. Espectrofotómetro Beckman Du 640. | 36 |
| | |
| Capítulo 3. | |
| Figura 23. Imágenes SEM de ZnO (80nm) por ALD. | 37 |
| Figura 24. Imágenes SEM de ZnO con Tratamiento térmico de 200°C. | 38 |
| Figura 25. Imágenes SEM de ZnO con Tratamiento térmico de 300°C. | 38 |
| Figura 26. Imágenes SEM de ZnO con Tratamiento térmico de 400°C. | 39 |
| Figura 27. Imágenes SEM de ZnO con Tratamiento térmico de 500°C. | 39 |
| Figura 28. Imágenes SEM de ZnO con tratamiento térmico de 600°C. | 40 |

| | |
|--|----|
| Figura 29. Relación del diámetro de la capa semilla de ZnO en función del tratamiento térmico en aire. | 41 |
| Figura 30. Patrón de difracción de las capas semilla de ZnO a diferentes tratamientos térmicos en aire. | 42 |
| Figura 31. Curva de Transmitancia de las capas semillas de ZnO a diferentes temperaturas. | 43 |
| Figura 32. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.001M. | 45 |
| Figura 33. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.005M. | 45 |
| Figura 34. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.01M. | 46 |
| Figura 35. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.05M. | 46 |
| Figura 36. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.1M. | 47 |
| Figura 37. Relación del diámetro de las nanovarillas de ZnO en función de la concentración. | 48 |
| Figura 38. Patrón de difracción de las nanovarillas de ZnO a diferentes concentraciones. | 49 |
| Figura 39. Curva de Transmitancia de las nanovarillas de ZnO a diferentes concentraciones. | 50 |
| Figura 40. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.01M por 1 hora. | 52 |
| Figura 41. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.05M por 1 hora. | 53 |
| Figura 42. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.01M por 4 horas. | 54 |
| Figura 43. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.05M por 4 horas. | 55 |
| Figura 44. Relación del diámetro de las nanovarillas de ZnO en función del tiempo a una concentración de 0.01M. | 56 |

| | |
|---|----|
| Figura 45. Relación del diámetro de las nanovarillas de ZnO en función del tiempo a una concentración de 0.05M. | 56 |
| Figura 46. Relación de longitudes de las nanovarillas de ZnO en función del tiempo a una concentración de 0.01M. | 57 |
| Figura 47. Relación de longitudes de las nanovarillas de ZnO en función del tiempo a una concentración de 0.05M. | 57 |
| Figura 48. Patrón de difracción de las nanovarillas de ZnO a diferentes tiempos. | 58 |
| Figura 49. Curva de Transmitancia de las nanovarillas de ZnO a diferentes tiempos. | 59 |
| Figura 50. Curva de Transmitancia de las nanovarillas de ZnO a diferentes tiempos. | 60 |
| Figura 51. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.01M y tratamiento térmico de la capa semilla a 300°C. | 61 |
| Figura 52. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.05M y tratamiento térmico de la capa semilla a 300°C. | 62 |
| Figura 53. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.01M y tratamiento térmico de la capa semilla a 500°C. | 63 |
| Figura 54. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.05M y tratamiento térmico de la capa semilla a 500°C. | 63 |
| Figura 55. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.01M y tratamiento térmico de la capa semilla a 600°C. | 64 |
| Figura 56. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.01M y tratamiento térmico de la capa semilla a 600°C. | 65 |
| Figura 57. Relación de los diámetros de las nanovarillas de ZnO en función del tratamiento térmico. | 65 |

Figura 58. Relación de los diámetros y longitudes de las nanovarillas de ZnO en función del tratamiento térmico. 66

Figura 59. Patrón de difracción de las nanovarillas de ZnO a diferentes tratamientos térmicos de la capa semilla de ZnO. 67

Figura 60. Curva de Transmitancia de las nanovarillas de ZnO a diferentes tratamientos térmicos de la capa semilla de ZnO. 68

Figura 61. Curva de Transmitancia de las nanovarillas de ZnO a diferentes tratamientos térmicos de la capa semilla de ZnO. 69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros físicos básicos del ZnO. 10

Tabla 2. Parámetros de red de algunos substratos. 18

INTRODUCCION

Hoy en día, los productos en la industria de los semiconductores se han extendido por todo el mundo y han penetrado profundamente en la vida cotidiana del ser humano. El Silicio (Si) se mantiene dominante en el mercado comercial, que se utiliza para fabricar dispositivos y circuitos integrados para computación, almacenamiento de datos y comunicación. Pero el Si tiene un ancho de banda prohibida indirecta (1.12eV) que no es el adecuado para dispositivos optoelectrónicos como diodos emisores de luz (LED, Light Emitting Diodes) y diodos laser. Conforme fue creciendo el desarrollo de las tecnologías, el requerimiento de la radiación ultravioleta(UV)/azul en las aplicaciones de emisiones de luz se fueron haciendo más fuertes. Por lo que, semiconductores de amplia banda prohibida como el Nitruro de Galio (GaN) y el Óxido de Zinc (ZnO), que son semiconductores de tercera generación, se convierten en el foco de la investigación en el campo de los semiconductores [1].

El interés de la investigación en ZnO, por ser un semiconductor de amplia banda prohibida, ha encerrado altibajos a lo largo de los años. Durante la última década, la investigación relacionada con ZnO aumento rápidamente siendo así el segundo semiconductor más popular después del Si. La popularidad del ZnO se debe en gran medida al mejoramiento en el crecimiento de su alta calidad, su forma simple de cristalinidad en ambas capas epitaxiales y de bulbo. Al reducir su tamaño, las propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas cambian como resultado de efectos de superficie y confinamiento cuántico. [2].

Algunas de estas propiedades (en especial su gran ancho de banda prohibida a temperatura ambiente de 3.37eV) convierten a este óxido metálico en un excelente candidato para aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos, transductores acústicos [3,4], varistores [5,6], sensores de gas [7,8], electrodos transparentes [9-11], ventanas ópticas en paneles solares [12,14], dispositivos emisores de campo [15] y conductores transparentes [16-18].

De estas aplicaciones, es de especial atención su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos con emisión en el rango de longitudes de onda cortas.

El estudio de materiales en una dimensión (1D) se ha convertido en una ventaja competitiva en el campo de la Nanociencias y Nanotecnologías. Nanoestructuras de ZnO en 1D como los nanotubos [19,20], nanovarillas [21], nanocintas [22] y nanocables [23] entre otros, estimulan el interés para la investigación científica debido a su importancia en los estudios de física fundamental y sus aplicaciones en la Nanoelectrónica, Nanomecánica y dispositivos de pantallas planas. Particularmente, la aplicación de dispositivos optoelectrónicos basados en nanoestructuras de ZnO unidimensionales (1D) se han convertido en un área prioritaria de interés científico y tecnológico [24-26].

Durante la última década, capas epitaxiales de ZnO, nanovarillas de ZnO y varias nanoestructuras de ZnO han sido sintetizadas por diversas técnicas. Una ventaja importante de las nanoestructuras de ZnO, por ejemplo los nanocables y nanovarillas, es que pueden ser fácilmente sintetizadas en diversos sustratos y materiales como los polímeros flexibles.

Para las aplicaciones de materiales nanoestructurados, usualmente se requiere que la morfología cristalina, orientación y arquitectura superficial de la nanoestructura pueda ser controlable durante el proceso de preparación. Existen diferentes métodos de síntesis para nanoestructuras de ZnO, tales como Transporte en Fase Vapor (VPT, Vapor Phase Transport) [27-29], Depósito por Láser Pulsado (PLD, Pulsed Laser Deposition) [30], Depósito Químico de Vapor (CVD, Chemical Vapor Deposition) [31,32] y Depósito Electroquímico (Electrochemical Deposition) [33], los cuales se han utilizado ampliamente para preparar nanoestructuras de ZnO. Estas técnicas antes mencionadas son de procesos muy complejos, de equipos sofisticados y de altas temperaturas lo cual hacen muy difícil la fabricación a gran escala de estas nanoestructuras para aplicaciones comerciales. Contrario a éstas técnicas, los métodos químicos acuosos muestran grandes ventajas debido a su fácil operación y muy baja temperatura (95°C) [34,35], lo cual lo hace de muy bajo costo.

Sin embargo, las nanoestructuras de ZnO crecidas por estos métodos químicos muestran una baja reproducibilidad, dificultad para controlar el tamaño y mala orientación. Por lo que aún sigue siendo un reto importante controlar el crecimiento de nanoestructuras ZnO.

En las aplicaciones para nanoestructuras de ZnO, se requiere que no solo su morfología cristalina, orientación y superficie sean controladas durante el proceso de preparación, sino que también se mejore la calidad de sus propiedades ópticas y electrónicas. Desafortunadamente, las nanoestructuras de ZnO crecen relativamente a bajas temperaturas ($<100^{\circ}\text{C}$) mostrando una pobre cristalización y no buenas propiedades ópticas. Una de las diferencias entre nanoestructuras de ZnO y una capa epitaxial es el área superficial, la cual es más grande en la nanoestructura. Un área superficial más grande puede ser una ventaja para algunas aplicaciones, por ejemplo, en los sensores. Sin embargo, puede ser también un problema para otras aplicaciones, por ejemplo, dispositivos optoelectrónicos como diodos emisores de luz y celdas solares, debido a que la razón de recombinación superficial puede llegar a ser dominante, resultando en un corto tiempo de vida de los portadores. Hasta este momento, el conocimiento sobre la recombinación de superficie en nanoestructuras de ZnO es limitado.

Las nanovarillas de ZnO tienen grandes ventajas debido a su baja densidad de defectos. El crecimiento de estructuras libres de defectos es más probable para nanoestructuras como las nanovarillas en comparación con las capas epitaxiales, debido a que la tensión en las nanovarillas puede ser aliviada por la relajación elástica en las superficies laterales que por la relajación plástica.

Este trabajo está enfocado en el estudio del crecimiento cristalino de nanovarillas de ZnO verticalmente alineadas. Teniendo por objetivo estudiar las características dimensionales, morfológicas, orientacionales y ópticas de nanovarillas de ZnO mediante el uso de capas ultradelgadas y texturizadas de ZnO por un método híbrido de crecimiento: Depósito de Capas Atómicas (ALD, Atomic Layer Deposition) con Tratamiento Térmico y un Método Solvotérmico.

Esta tesis está formada por cuatro capítulos. En el capítulo 1, hablaremos sobre las propiedades generales del ZnO en su forma de bulto y de nanoestructura. En el capítulo 2, se describen los detalles del desarrollo experimental y las técnicas de caracterización en la obtención de las nanovarillas de ZnO, dividiendo esta misma sección en dos partes: la primera parte está enfocada a la optimización de la capa semilla de ZnO la cual es necesaria para la orientación y verticalidad de las nanovarillas de ZnO; la segunda parte está enfocada en la síntesis de nanovarillas de ZnO en la cual variamos la concentración y tiempo de cristalización para estudiar su efecto en el diámetro y longitud. En el capítulo 3, se analizan y discuten los resultados obtenidos de la capa semilla de ZnO y nanovarillas de ZnO. Finalmente, en el capítulo 4, la tesis termina con las conclusiones del trabajo desarrollado. Y por último, se propone como perspectiva a trabajo futuro la utilización de las nanovarillas de ZnO en celdas solares electroquímicas.

ANTECEDENTES

El ZnO ha sido ampliamente estudiado por sus propiedades ópticas y eléctricas [36-39]. El ZnO es un importante material electrónico y fotónico debido a su ancho de banda prohibido tipo directo de 3.37eV [40]. Su enlace de energía excitónica de 60meV es mucho más grande que el GaN (25meV) por lo que tiene una fuerte emisión excitónica a temperatura ambiente. En años recientes, materiales de ZnO en la nanoescala de 1D como las nanovarillas y nanoalambres, han tenido gran interés por sus aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y electrónicos [41], como láseres UV a temperatura ambiente [42], celdas solares [43], sensores de gas [44], fotodetectores [45], diodos emisores de luz [46], y dispositivos de superficies de onda acústica [47].

El crecimiento de nanomateriales de ZnO con un arreglo altamente alineado toma un importante rol en el rendimiento de estos dispositivos. Varios métodos han sido usados para fabricar nanoestructuras alineadas de ZnO, incluyendo el Depósito de Vapor Químico de Metales Orgánicos (MOCVD, Metal Organic Chemical Vapor Depositio) [48], Electrodeposición (Electrodeposition) [49], Vapor Líquido Sólido (VLS, Vapor Liquid Solid) [50], Depósito por Laser Pulsado (Pulsed Laser Deposition) [51] y métodos basados en plantillas (Template-Based Method) [52,53]. Recientemente, se ha reportado el crecimiento de nanovarillas y nanoalambres de ZnO usando un método hidrotérmico en soluciones acuosas a bajas temperaturas (menor que 100°C) [54]. El método de soluciones acuosas es un proceso simple, fácil y de bajo costo y es apto para fabricar nanovarillas de ZnO en un área muy grande con buena uniformidad a bajas temperaturas [55-57].

Un problema que es urgente resolver para estos métodos de soluciones acuosas, al igual que los métodos antes mencionados, es la pobre reproducibilidad, mala orientación y dificultad para controlar el tamaño de las nanovarillas de ZnO. Por esta razón, previo al crecimiento de las nanovarillas de ZnO bien alineadas por los métodos antes mencionados, se usa una capa ultradelgada del mismo material el cual llamaremos “capa semilla”, sobre el cual se crecerán las nanovarillas de ZnO verticales y alineadas [58-61].

Hay muchas maneras de depositar la capa semilla de ZnO, ésta puede ser como nanopartículas [62] o capas ultradelgadas obtenidas por la técnica Sol-Gel [63], Erosión Iónica (RF Magnetron Sputtering) [64] y Depósito de Capas Atómicas (ALD, Atomic Layer Deposition) [65].

Se ha encontrado en la literatura que las propiedades de las nanovarillas de ZnO tienen una dependencia sobre las condiciones de pre-tratamiento térmico en la capa semilla [66]. En trabajos anteriores en nuestro laboratorio se ha estudiado el depósito de películas ultradelgadas de ZnO por ALD obteniendo un control en el espesor y uniformidad en la morfología del ZnO. Por consiguiente, nosotros partiremos de una capa semilla ultradelgada de ZnO crecida por la técnica de ALD, posteriormente le haremos diferentes tratamientos térmicos con el fin de encontrar la temperatura que nos dé mejor cristalización, orientación y planaridad en la superficie de la capa semilla sobre la cual creceremos las nanovarillas de ZnO verticalmente alineadas por un método Solvotérmico.

En esta tesis se estudian los efectos del tratamiento térmico sobre la capa semilla de ZnO y los efectos en las nanovarillas de ZnO usando diferentes concentraciones de síntesis y tiempos de cristalización. Al final de este trabajo nosotros hemos observado que la cristalinidad, razón de crecimiento y propiedades ópticas de nanovarillas de ZnO dependen fuertemente del tratamiento térmico en la capa semilla de ZnO. Así mismo, el cambio de concentración y el aumento del tiempo tienen importantes cambios dimensionales en las nanovarillas de ZnO.

El presente trabajo, se desarrolló en el Laboratorio de Nanociencias y Nanotecnología del Centro de Investigación en Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (CICFIM-UANL) bajo la dirección del Profesor Investigador Dr. Eduardo Pérez Tijerina, en colaboración con el Dr. Eduardo Martínez Guerra, Profesor Investigador del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV-Unidad Monterrey).

CAPÍTULO 1. Propiedades Generales del ZnO

El ZnO es un material muy funcional, debido a su gran ancho de banda prohibida y su energía excitónica, lo cual es favorable en sus propiedades ópticas y electrónicas para diversas aplicaciones tecnológicas ya sea en bulto o en alguna de las diversas nanoestructuras en su crecimiento, tales como nanopeines, nanoanillos, nanohélices, nanoresortes, nanocintas, nanocables, nanovarillas, nanoalambres y nanocajas. Estas nanoestructuras de ZnO se forman fácilmente incluso en substratos baratos tales como vidrio y por lo tanto tienen un potencial prometedor en el futuro de la nanotecnología. Por último, las nanoestructuras de ZnO son también atractivas para las aplicaciones biomédicas, ya que es un material bio-seguro y de gran área superficial. Como bien sabemos, todas estas aplicaciones definitivamente son originadas de sus propiedades básicas. Por lo tanto, este capítulo se presenta las propiedades generales del ZnO tanto en bulto como en nanoestructura.

1.1 Bulto de ZnO

El ZnO es un material tecnológicamente clave debido a que es un semiconductor tipo II-VI que tiene un ancho de banda prohibida de 3.37eV que es el adecuado para aplicaciones optoelectrónicas por su longitud de onda corta. La alta energía de excitón (60meV) en el cristal de ZnO puede garantizar una eficiente emisión excitónica y luminiscencia en el UV a temperatura ambiente [67], lo cual ha sido reportado en nanopartículas desordenadas y películas delgadas.

1.1.1 Cristal y Estructura Superficial del ZnO

Las estructuras cristalinas que se presentan en el ZnO son la Wurtzita Hexagonal, la Blenda de Zinc (Zinblend) y la de Sal de Roca (Rocksalt), que se muestran en la Figura 1.

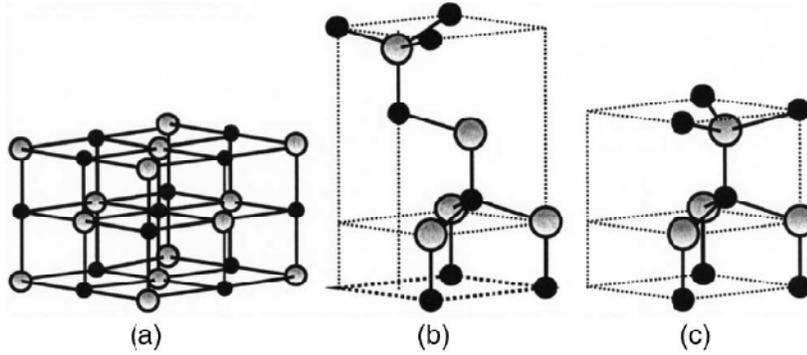


Figura 1. Estructuras cristalinas de ZnO: (a) Rocksalt cúbica, (b) Zincblenda cúbica, (c) Wurtzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris y negras representan átomos de Zinc (Zn) y Oxígeno (O), respectivamente.

En condiciones ambientales normales la fase más estable es la Wurtzita Hexagonal. La estructura Zincblenda puede ser obtenida creciendo el ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica, y la estructura de Rocksalt (NaCl) puede obtenerse a presiones relativamente altas [68].

A temperatura y presión ambiente, el cristal de ZnO tiene la estructura Wurtzita Hexagonal como se muestra en la Figura 2. Esto es una red hexagonal, perteneciente al grupo espacial $P_{63}mc$ con parámetros de red $a=0.3296\text{nm}$ y $c=0.52065\text{nm}$. La estructura del ZnO puede ser simplemente descrita como un número de planos alternados que están compuestos de tetraedros coordinados de iones de O^{2-} y Zn^{2+} , apilados alternativamente a lo largo del eje c .

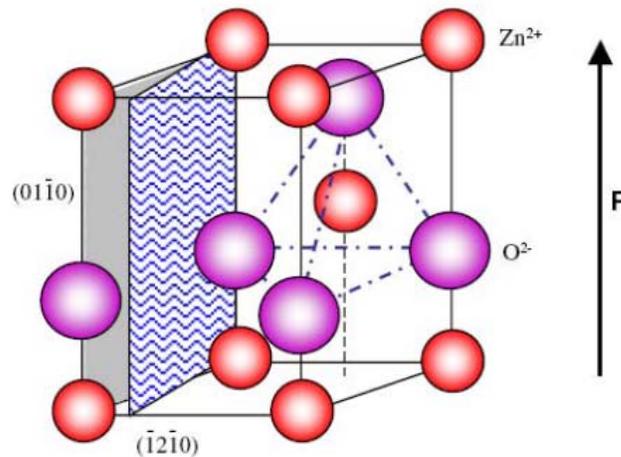


Figura 2. Estructura Wurtzita del ZnO. Se muestra la coordinación tetraédrica del Zn-O.

La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia [69]. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal, como se muestra en la Figura 1. En esta estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados, esto con el fin de compensar dichas repulsiones. Así, cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa, formando de esta manera una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y de planos de átomos de zinc, las cuales se encuentran a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red para dicho material en condiciones normales de presión y temperatura, son $a=3.253\text{Å}$ y $c=5.213\text{Å}$ [70].

La coordinación tetraédrica en el ZnO es una estructura simétrica no central, y por consiguiente da como resultado una piezoelectricidad y piroelectricidad. Otra importante característica del ZnO es la superficie polar que es el plano basal. Los iones cargados opuestamente producen superficies de carga positiva Zn-(0001) y cargas negativas O-(0001), resultando un momento dipolar en a y una polarización espontánea a lo largo del eje c así como una divergencia en la energía superficial.

Para mantener una estructura estable, la superficie polar generalmente tiene facetas o exhibe reconstrucciones superficiales masivas. Las facetas ZnO+/(0001) son excepciones: ellos son atómicamente planos, estables y sin reconstrucción [71,72]. Esfuerzos para entender la estabilidad superior de las superficies polares del ZnO+/(0001) son actualmente objeto de investigación en física de superficies [73-76]. Las otras facetas más importantes observadas en el ZnO son (2110) y (0110), quienes son superficies no polares y de baja energía que las facetas (0001).

1.1.2 Parámetros físicos del ZnO

La Tabla 1 muestra los parámetros físicos más básicos del ZnO [86,87]. Hay que señalar que todavía existe incertidumbre en algunos de estos valores. Por ejemplo, se tienen pocos informes del ZnO tipo p y por lo tanto la movilidad de los huecos y la masa efectiva están todavía en debate. Del mismo modo, los valores de conductividad térmica se muestran difundidos en los valores y esto puede ser el resultado de la influencia de defectos tales como las dislocaciones [77], como en el caso de GaN. Los valores para la movilidad de los portadores aumentarán a medida que se adquiera más control sobre la compensación y los defectos en el material.

Una de las propiedades físicas más importantes del ZnO es la de poseer un ancho de banda directo de 3.37eV, a temperatura ambiente.

Tabla 1. Parámetros físicos básicos del ZnO

| Propiedades | Valores |
|--|---|
| Parámetros reticulares a 300K: | |
| a (nm) | 0.32495 |
| c (nm) | 0.52069 |
| a/c | 1.602 |
| u | 0.345 |
| Densidad (g/cm ³) | 5.606 |
| Fase estable a 300K | Wurtzita |
| Punto de fusión (°C) | 1975 |
| Conductividad térmica | 0.6, 1-1.2 |
| Coefficiente de expansión lineal (/°C) | a: 6.5x10 ⁻⁶ , c: 3.0x10 ⁻⁶ |
| Constante dieléctrica estática | 8.656 |
| Índice de refracción | 2.008, 2.029 |
| Brecha prohibida de energía (eV) | 3.4 (directa) |
| Concentración intrínseca de portadores(/cm ³) | <10 ⁶ |
| Energía de enlace de excitón (60 meV) | 60 |
| Masa efectiva del electrón | 0.24 |
| Movilidad electrónica de Hall para monocristales (tipo n, cm ² /Vs) | 200 |
| Masa efectiva de hueco | 0.59 |
| Movilidad electrónica de Hall para monocristales (tipo p, cm ² /Vs) | 5-50 |

1.1.3 Energía de banda prohibida del ZnO

El ZnO tiene una banda de energía prohibida de 3.37eV y una alta energía de enlace excitónica de 60meV. Debido a estas propiedades, el ZnO es un material prometedor como emisor de luz ultravioleta y como posible dispositivo utilizando efectos excitónicos, inclusive a temperatura ambiente. Es un semiconductor transparente muy atractivo para posibles aplicaciones novedosas en circuitos integrados de electrónica transparente.

La estructura de bandas de un semiconductor dado es fundamental en la determinación de su potencial. En consecuencia, un conocimiento preciso de la estructura de bandas es fundamental si el semiconductor en cuestión se va a incorporar en la familia de materiales considerados para aplicaciones de dispositivos. Varios enfoques teóricos de diversos grados de complejidad se han empleado para el cálculo de la estructura de bandas de ZnO por sus estructuras Wurtzita Hexagonal, Zinblendita y RockSalt. Además, se han publicado una serie de datos experimentales con respecto a la estructura de bandas de los estados electrónicos del ZnO en su estructura Wurtzita Hexagonal [78].

Para los resultados de un cálculo de estructura de bandas se ha utilizado la Aproximación de Densidad Local (LDA, Local Density Approximtion), así como Interacción Libre de Pseudopotenciales Corregidos (SIC-PP, Self-Interaction Corrected PseudoPotentials).

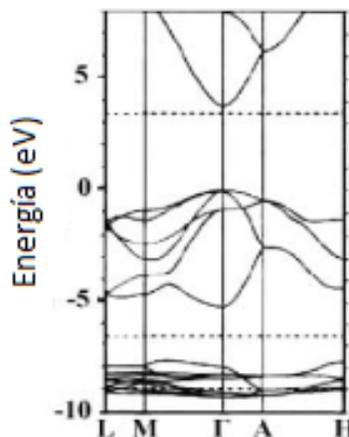


Figura 3. Cálculo de la estructura de bandadel ZnO usando (SIC-PP) [78].

En la Figura 3 se observa la estructura de banda del ZnO calculado por SIC-PP. La estructura de banda se muestra a lo largo de las líneas de alta simetría en la zona de Brillouin Hexagonal. Tanto la banda de valencia máximos y la banda de conducción mínima se produce en el punto Γ en $k=0$ indicando que el ZnO es un semiconductor de una banda prohibida directa. Las 10 bandas inferiores (que ocurren alrededor de -9eV) corresponden a los niveles Zn-3d. Las siguientes 6 bandas de -5eV a 0eV corresponden a los estados enlazados O-2p. Los primeros dos estados de la banda de conducción son muy localizados y Zn corresponden al vacío en el nivel 3s. Las bandas de conducción superior son como electrones libres. Las bandas de O-2s asociados con estados de energía como núcleo, se producen alrededor de -20eV . La brecha de banda determinado a partir de este cálculo es 3.77 eV . Este valor se correlaciona con el valor experimental de 3.4eV , y es mucho más cercano que el valor obtenido a partir de cálculos LDA estándar, que tienden a subestimar la banda prohibida por $\sim 3\text{eV}$.

Experimentalmente, la banda de valencia del ZnO se divide por el campo cristalino y la interacción órbita de giro en tres estados denominados A, B y C bajo la simetría Wurtzita Hexagonal. Esta división se ilustra esquemáticamente en la Figura 4. Se conocen las sub-bandas A y C por poseer simetría Γ_7 , mientras que la banda central B, tiene simetría Γ_9 [79].

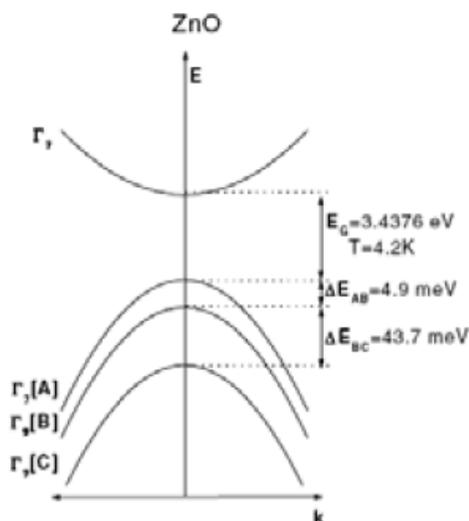


Figura 4. Estructura de banda y simetría hexagonal del ZnO. El desdoblamiento entre las tres bandas de valencia (A, B, C) es causado por el campo del cristal y el desdoblamiento espín-órbita.

1.1.4 Propiedades ópticas del ZnO

Las transiciones ópticas en el ZnO han sido estudiadas por una variedad de técnicas experimentales como la absorción óptica, transmisión, reflexión, fotoreflexión, elipsometría, fotoluminiscencia, catodoluminiscencia, calorimetría, etc. Es bien conocido que a temperatura ambiente el espectro de fotoluminiscencia del ZnO consiste de una banda de emisión en el UV y un ancho de banda de emisión como se muestra en la Figura 5.

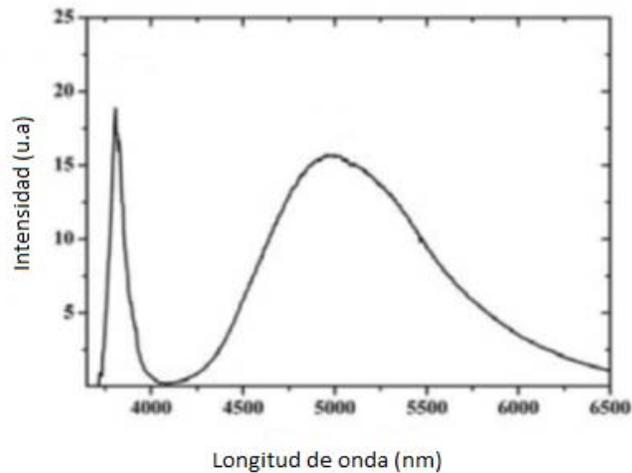


Figura 5. Espectro de fotoluminiscencia del ZnO en bulto [80].

La banda de emisión UV es dominada por la emisión de un excitón libre. El ancho de banda de emisión literalmente está en 420nm y 700nm independientemente de las condiciones de crecimiento y es llamado banda de emisión del nivel profundo (DEL, Deep Level Emission). La banda de emisión en el UV está relacionado con la cercanía del borde de la banda de transición del ZnO, llamándolo, la recombinación de excitones libres. La banda de emisión en el nivel profundo fue previamente atribuida a severos defectos en la estructura del cristal, como las vacancias de oxígeno (V_o) [80-82] y las vacancias de zinc (V_{zn}) [83-85], intersticial O (O_i) [86], intersticial Zn (Zn_i) [87], y las impurezas extrínsecas como el Cobre (Cu) sustitucional [88]. Recientemente, la banda de emisión en el nivel profundo ha sido identificada y al menos dos diferentes orígenes de defectos como el V_o y V_{zn} con diferentes características ópticas se le atribuye a la banda de emisión en el nivel profundo [89-91].

1.2 Nanoestructuras de ZnO

En base a las propiedades físicas del ZnO en bulto y la motivación de dispositivos nanométricos, grandes esfuerzos se han enfocado a la síntesis, caracterización y aplicaciones de dispositivos de nanomateriales de ZnO. Nanoestructuras de ZnO, como nanovarillas, nanotubos, nanoanillos, nanoalambres, etc., han sido crecidas por una gran variedad de métodos. Estas nanoestructuras han sido sometidas para transporte eléctrico, emisores UV, sensores de gas, y materiales ferromagnéticos.

Las nanoestructuras de ZnO se han sintetizado por varios métodos de crecimiento, tales como disolución acuosa [92-94], métodos en fase gaseosa [95,96], método hidrotermal [97,98], depósito por vapor químico [99,100], evaporación térmica [101], erosión iónica [102], haz molecular epitaxial y depósito por láser pulsado [103,104].

1.2.1 Propiedades físicas de nanoestructuras de ZnO

En la tabla 1 vimos enlistadas las propiedades físicas más básicas del ZnO como bulto. Vale la pena señalar que a medida que la dimensión de los materiales semiconductores se reduce a nanómetros o escalas más pequeñas, algunos de sus propiedades físicas se someten a cambios conocidos como “efectos de tamaño cuántico”. Por ejemplo, el confinamiento cuántico incrementa el ancho de energía prohibida del ZnO en 1D, lo cual se ha confirmado por una prueba de fotoluminiscencia [105]. El ancho de banda prohibida de nanopartículas de ZnO también depende del tamaño [106].

Por Difracción de Rayos X (DRX, Difracción Ray X) y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS, X Photoelectron Spectroscopy) se revela el realce de estados de superficie por el tamaño de las nanovarillas de ZnO [107]. La concentración de portadores en sistemas cuánticos 1D puede ser significativamente afectado por los estados de superficie, como se sugiere de los estudios de nanovarillas como en el caso de los sensores químicos [108-110].

El entendimiento de las propiedades físicas básicas de nanoestructuras de ZnO es fundamental para el diseño de dispositivos funcionales a nanoescala. La investigación de las propiedades de nanoestructuras de ZnO es esencial para el desarrollo de su potencial como bloques de construcción para el futuro en dispositivos a nanoescala.

1.2.2 Propiedades ópticas de nanoestructuras de ZnO

Las propiedades ópticas intrínsecas de nanoestructuras de ZnO están siendo investigadas para la implementación de dispositivos fotónicos. El espectro de Fotoluminiscencia de nanoestructuras de ZnO ha sido reportado por algunos grupos de investigación [111-120]. Las emisiones excitónicas han sido observadas del espectro de fotoluminiscencia de las nanovarillas de ZnO [121]. Se muestra que el confinamiento de tamaño cuántico puede realzar significativamente la energía de banda excitónica [122].

El pico de emisión fuerte a 380nm debido a la transición banda a banda y la emisión de banda en el verde-amarillo está relacionado a las vacancias de Oxígeno. Estos resultados son consistentes con los del bulto de ZnO. Más interesante aún, la intensidad de emisión en el verde se incrementa cuando el diámetro de la nanovarilla decrece. Esta observación es atribuida a la gran razón superficie/volumen de las nanovarillas, que favorece un alto nivel de defectos y recombinación superficial [123]. Una de las características de los sistemas a nanoescala, es el confinamiento cuántico que causa un corrimiento hacia el azul del pico de emisión UV en las nanocintas de ZnO [124]. Recientemente la banda de luminiscencia en el rojo fue reportada, atribuyéndosele a una doble ionización de las vacancias de oxígeno [125]. Como se muestra en la Figura 6, el espectro de fotoluminiscencia muestra que la nanovarilla de ZnO es un material prometedor para emisión en el UV, por lo que esta propiedad de láser UV lo hace más interesante y significativo. Debido a su geometría casi cilíndrica y un gran índice de refracción (Aproximadamente 2), las nanovarillas y nanoalambres de ZnO son potenciales candidatos como guía de onda óptica.

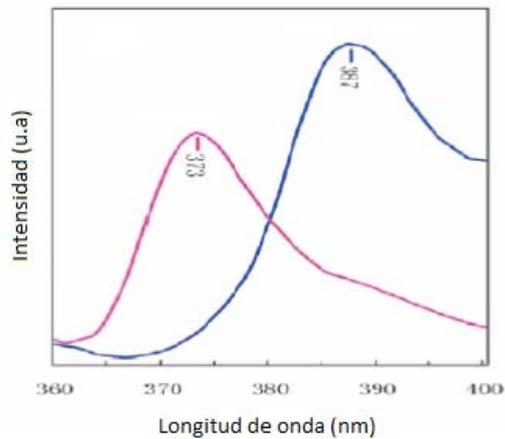


Figura 6. Espectro de fotoluminiscencia de nanocintas de ZnO mostrando un cambio en el azul sobre el pico de emisión [124].

Los nanoalambres bien facetados también forman cavidades de resonancia ópticos que facilitan en gran medida la acción láser altamente direccional a temperatura ambiente en nanoalambres de ZnO bien alineados [126].

Además de láseres y emisión en el UV, esfuerzos sobre la utilización de nanovarillas de ZnO para fotodetección UV y conmutación óptica han sido reportados [127]. Los estados de defectos relacionados a la detección de longitud de onda visible y la fotodetección polarizada de nanovarillas de ZnO también son observadas [128].

1.2.3 Nanovarillas de ZnO

Muchos grupos de investigación han sintetizado el crecimiento de las nanovarillas de ZnO usando diferentes técnicas químicas [129]. La gran área superficial de las nanovarillas lo hace interesante y atractivo para la aplicación de diferentes dispositivos optoelectrónicos y sensores. La habilidad de controlar las nanovarillas de ZnO los hace candidatos para arreglos de microláseres y sensores.

El control de la energía de banda prohibida del material en nanoescala lleva a la posibilidad de hacer arreglos de dispositivos como nanoláseres o elementos de memoria ultra-altamente densa o algún sensor para detectar gases químicos particularmente.

La energía de banda prohibida en dirección vertical sobre un dispositivo planar es la base para la corriente de un diodo emisor de luz, diodo laser y dispositivos tecnológicos altamente rápidos; la aplicación de las nanovarillas puede hacer posible extender las ventajas de heteroestructuras sobre la dirección horizontal con muchos beneficios tecnológicos. Las dimensiones laterales de las nanovarillas de ZnO pueden hacerse más pequeños que usando métodos como fotolitografía, llevando a producir dispositivos rápidos con muy poca potencia de consumo pero de alta densidad.

1.2.3.1 Patrón de crecimiento y alineamiento vertical de un arreglo de nanovarillas de ZnO

Para la aplicación de nanoestructuras de ZnO se necesita tener la habilidad de controlar la orientación, verticalidad y densidad de empaquetamiento. Para controlar la orientación de las nanovarillas y nanoalambres de ZnO, se utilizan técnicas de patrón como la litografía [130].

Estas nanovarillas y nanoalambres verticalmente alineados fueron crecidos a partir de un patrón. Otras técnicas que no son litográficas para crecer nanovarillas y nanoalambres de ZnO verticalmente alineados usan una combinación de arreglo de una monocapa del mismo material para luego crecer estas nanovarillas o nanoalambres de manera que crezcan verticales y alineados. En la Figura 7 se muestra un arreglo de nanovarillas verticalmente alineados.

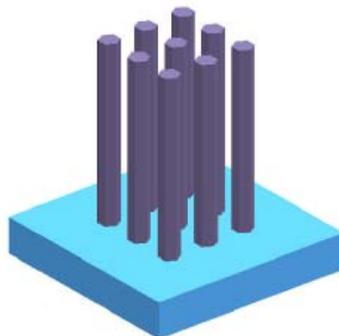


Figura 7. Esquema de un arreglo de nanovarillas de ZnO.

Las nanovarillas y nanoalambres de ZnO verticalmente alineadas son prometedores para aplicaciones como diodos emisores de campo, transistores verticales y láseres UV, estos dispositivos han atraído enormemente la atención en el campo de la investigación a nanoescala [131-133].

Estructuras verticalmente alineadas de ZnO son asistidas por un campo eléctrico [134] en muchos casos, el alineamiento es realizado por una red entre el ZnO y el sustrato. Otros tipos de sustratos han sido usados, incluyendo al zafiro [135], GaN [136], sustrato recubierto de una película de ZnO [137], Carburo de Silicio (SiC) [138] y sustratos de Si [139-142].

Aparentemente la calidad del alineamiento vertical es principalmente determinada por la red de acoplamiento (mismatch) entre el ZnO y el sustrato de soporte. La Tabla 2 nos da la información sobre la estructura del cristal, parámetros de red y el acoplamiento entre el plano ZnO (0001) y el sustrato.

Tabla 2. Parámetros de red de algunos sustratos.

| Material | ZnO | GaN | Zafiro | SiC | Si |
|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------|
| Estructura de Cristal | Wurtzita | Wurtzita | Hexagonal | Wurtzita | Diamante |
| Constante de Red | a=0.325 c=0.521 | a=0.319 c=0.519 | a=0.475 c=1.299 | a=0.309 c=1.512 | a=b=c=0.543 |
| Plano Epitaxial | (0001) | (0001) | (1120) | (0001) | (100) |
| Red de Acoplamiento | 0 | 1.9% | 0.08% | 5.5% | 18.6% |

Explicando un poco del mecanismo del crecimiento y la orientación preferencial recordemos que la estructura Wurtzita hexagonal del ZnO puede ser descrita como un apilamiento de planos alternados y coordinados de los iones de O^{2-} y Zn^{2+} , colocados alternadamente a lo largo del eje c. El ZnO es parcialmente iónico y presenta un momento dipolar neto a lo largo del eje c.

En una estructura típica Wurtzita, el plano polar basal (001) termina parcialmente en una red de puntos de zinc y el plano (001 $\bar{1}$) termina con una red de puntos de oxígeno negativo. La Hexamina usada como reactivo para la formación de las nanovarillas actúa como un agente no polar, lo cual ata preferencialmente a las facetas no polares de las nanovarillas. Solo el plano (002) estaría expuesto para el crecimiento. Es muy evidente de la Figura 8 que con la Hexamina solo el pico (002) sobrevive.

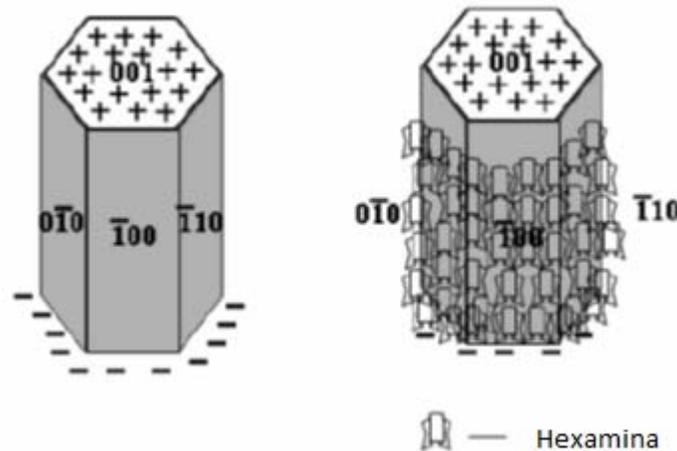


Figura 8. (a) Ilustración esquemática de los planos del ZnO. En la parte de arriba se encuentra el plano (001) que es el plano basal, mientras que en los lados son las facetas no polares. (b) Esquema del rol de la Hexamina en el crecimiento de la nanoestructura de ZnO.

1.3 Hipótesis

Es posible modular las características dimensionales, morfológicas y orientacionales de nanovarillas de ZnO mediante un proceso experimental y secuencial de tres pasos:

- 1) Obtención de la capa semilla de ZnO por ALD.
- 2) Tratamiento térmico a la capa semilla de ZnO.
- 3) Crecimiento de las nanovarillas de ZnO utilizando el Método Solvotérmico mediante la variación de la concentración molar y el tiempo de cristalización.

1.3.1 Objetivo General

En este trabajo de tesis tenemos por objetivo estudiar las características dimensionales, morfológicas, orientacionales y ópticas de nanovarillas de ZnO mediante el uso de capas ultradelgadas y texturizadas de ZnO por un método híbrido de crecimiento secuencial de tres pasos: Depósito por Capas Atómicas, Tratamiento Térmico y Método Solvotérmico.

1.3.2 Objetivos Específicos

- 1) Optimizar las condiciones de crecimiento de la capa semilla de ZnO usando la técnica de ALD.
- 2) Síntesis de crecimiento de las nanovarillas de ZnO por el Método Solvotérmico.

CAPÍTULO 2. Desarrollo experimental y técnicas experimentales

Hay principalmente tres técnicas de crecimiento químico muy comunes a baja temperatura como el Método Hidrotermal, Depósito por Baño Químico y Depósito Electroquímico. En este trabajo se escogió el Método Solvotérmico que es un tipo de Método Hidrotermal para crecer nanovarillas de ZnO. Una de las ventajas de esta técnica es la baja temperatura a la cual se trabaja y que también se pueden usar sustratos baratos como los plásticos y vidrios. Usaremos un sustrato de vidrio en el cual depositaremos una película ultradelgada o capa semilla de ZnO por ALD para después crecer las nanovarillas de ZnO por el método Solvotérmico.

En este capítulo se presentan las condiciones experimentales y las técnicas de caracterización para la obtención de nanovarillas de ZnO, dividida en dos partes experimentales. En la primera parte se obtienen las condiciones de crecimiento de la capa semilla de ZnO usando el método de ALD; posteriormente se somete a diferentes tratamientos térmicos hasta encontrar el óptimo de la capa semilla de ZnO. En la segunda parte se trabaja en la síntesis del crecimiento de nanovarillas de ZnO usando el Método Solvotérmico en el cual variamos la concentración molar y el tiempo de cristalización.

En la Figura 9 se muestra un esquema de los pasos secuenciales a seguir en la obtención del crecimiento de nanovarillas de ZnO:

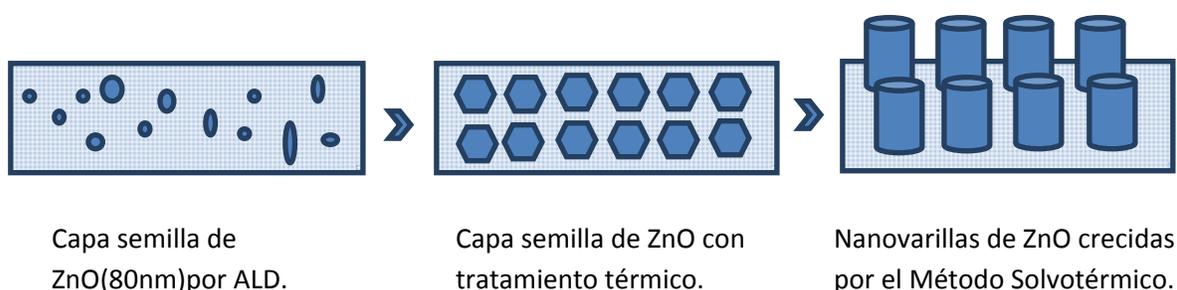


Figura 9. Pasos secuenciales en la obtención de nanovarillas de ZnO.

2.1 Optimización de la capa semilla de ZnO

Para la optimización de la capa semilla de ZnO usamos un sustrato de Vidrio Corning sobre el cual depositamos una película ultradelgada de ZnO de 80nm de espesor por la técnica de ALD. Posteriormente hacemos diferentes tratamientos térmicos por 30 minutos desde 200°C hasta 600°C en una atmósfera de aire. A continuación detallamos la técnica y metodología empleada para la optimización de la capa semilla de ZnO. Se escogió la técnica del ALD porque es una técnica capaz de crecer películas ultradelgadas uniformes y de alta calidad sobre un sustrato de área grande [143-146].

2.1.1 Depósito de la capa semilla de ZnO/Vidrio por ALD

2.1.1.1 Técnica de ALD

La técnica de ALD, permite controlar el crecimiento de películas delgadas a nivel atómico. Este depósito por capas atómicas se basa en la obtención secuencial de estados estables y autocontrolados en la superficie. La técnica utiliza reactivos secuenciados en condiciones termodinámicas en las que ocurre una saturación superficial entre cada reactante y la superficie. Cada una de estas reacciones adiciona una capa sobre la superficie de crecimiento, y al final de cada ciclo configura el arreglo cristalino final, y depende también del sustrato utilizado, la temperatura y el tiempo de exposición de cada uno de los reactantes.

El ALD ha adquirido mayor interés en los últimos años, debido a las exigencias tecnológicas para lograr dispositivos cada vez más pequeños, en el rango de la “nanoescala”. Esta técnica de ALD es ideal debido a su proceso de baja temperatura. Para el depósito de una película ultradelgada de ZnO por ALD se utiliza dos tipos de precursores: el Diethylzinc (DEZ) para la fuente de zinc y el agua desionizada para la fuente de oxígeno.



Figura10. Equipo de ALDSavannah-100 de Cambridge Nanotech Inc.

2.1.1.2 Ciclos de ALD

La reacción realizada en un reactor de ALD (Figura 10), usa como mínimo dos reactivos químicos llamados frecuentemente precursores. El crecimiento de una película por medio de esta técnica se da a través de un procedimiento cíclico de cuatros pasos descritos a continuación:

- (i) liberación de un precursor, con base en zinc (DEZ)
- (ii) evacuación de las especies no adsorbidas
- (iii) liberación del precursor oxidante (H_2O)
- (iv) evacuación de las especies no adsorbidas.

En siguiente Figura 11 se observa un esquema que detalla el proceso cíclico de los cuatro pasos mencionados antes:

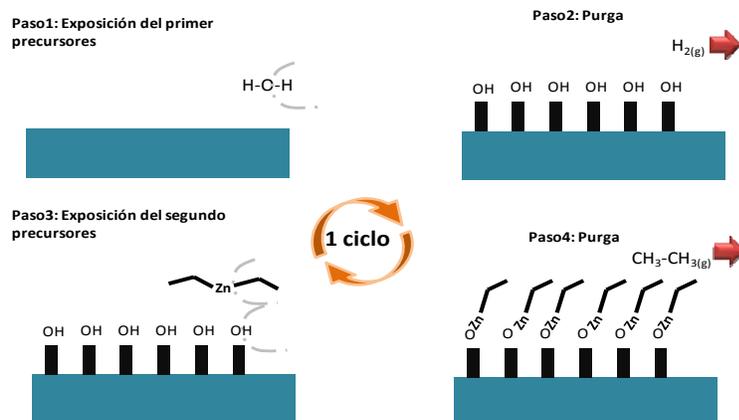
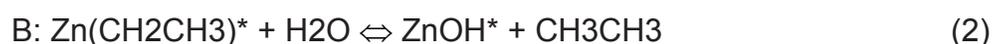


Figura 11. Representación de los cuatro pasos esenciales para el crecimiento de películas delgadas por la técnica de ALD.

Este ciclo permite obtener una monocapa atómica de ZnO, es decir, aproximadamente 1 Å por cada ciclo, al tener control en las condiciones termodinámicas se reproduce la cantidad de ciclos, por ende, el número de capas, y al final se obtiene el espesor deseado.

Las reacciones químicas que ocurren alternadamente en la superficie, por la exposición de los precursores en (i) y (iii), definen un ciclo AB completo en ALD:



Las reacciones representadas por las ecuaciones (1) y (2), que se muestran en la figura, se determinan por la presencia de grupos radicales OH. Estos grupos de hidroxilo distribuidos en toda la superficie del sustrato determinan el crecimiento subsecuente de la película (paso 1 en la figura). Para Hidroxilar la superficie, varios pulsos de agua se liberan hacia la superficie de crecimiento, antes de la secuencia de cuatro pasos descrita previamente. Tras la liberación del precursor DEZ ($\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) ocurre la reacción descrita en (ecuación 1), en donde las moléculas de DEZ reaccionan con los grupos hidroxilo, liberan parte de sus ligandos y ocasionan productos de reacción (paso 2). La reacción debe sostenerse el tiempo necesario para que “humedezcan” toda la superficie y las moléculas sean así quimisorbidas.

Al completarse la quimisorción de las especies en toda la superficie, se limita el crecimiento, en este punto la superficie se satura y la reacción se autorregula. Los productos excedentes de la reacción se evacúan en el paso 2, a través de un gas inerte de arrastre, en este caso nitrógeno. Este tiempo de evacuación debe ser suficiente para remover todos los excedentes de reacción y dejar con ello una monocapa de material depositado. Subsecuentemente, el precursor H_2O se libera para oxidar la superficie (paso 3), y da lugar a la reacción descrita en (ecuación 2). Esto ocasiona nuevos productos que son removidos en el paso 4, con flujo de gas inerte, y se completa con ello el primer ciclo de ALD. El número de ciclos utilizados condiciona el espesor de la película obtenida.

Una película de ZnO de 1 nanómetro de espesor requeriría, aproximadamente, diez ciclos secuenciados.

2.1.1.3 Metodología para el depósito de la capa semilla de ZnO

Para el depósito de películas ultradelgadas de ZnO se utilizaron sustratos de vidrio y los precursores: DEZ y agua desionizada. Cada uno de los sustratos se lavó con jabón, acetona y etanol en un ultrasonido con agitación para eliminar cualquier impureza y grasa. Después de esta limpieza, los sustratos se colocaron en el reactor “Savannah-100” de Cambridge Nanotech Inc.

Los precursores se expusieron a un tiempo de apertura 0.1seg, mientras que el tiempo de evacuación con flujo de nitrógeno fue de 5seg para 800 ciclos, a una temperatura de 177°C en la cámara de reacción.

La Figura 12 muestra un esquema del sistema ALD utilizado, se observa el esquema del reactor con capacidad de temperatura hasta 400°C, y las conexiones de las válvulas rápidas para controlar el pulso de cada uno de los precursores.

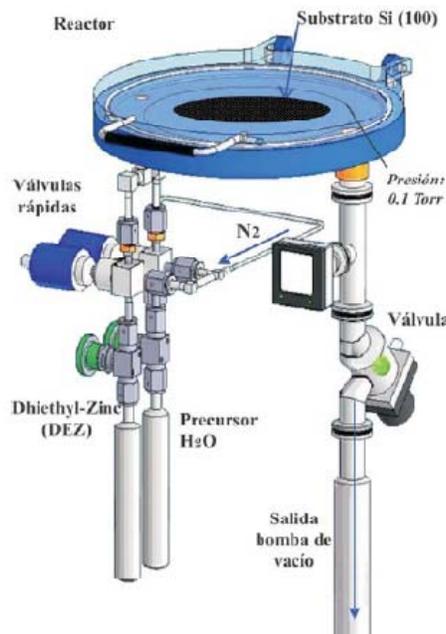


Figura 12. Esquema del sistema de ALD.

Mediante un programa en la computadora se dan las instrucciones del mecanismo de reacción para iniciar el experimento. Como se mencionó anteriormente el primer paso es Hidroxilar la superficie del Vidrio (Figura 13):

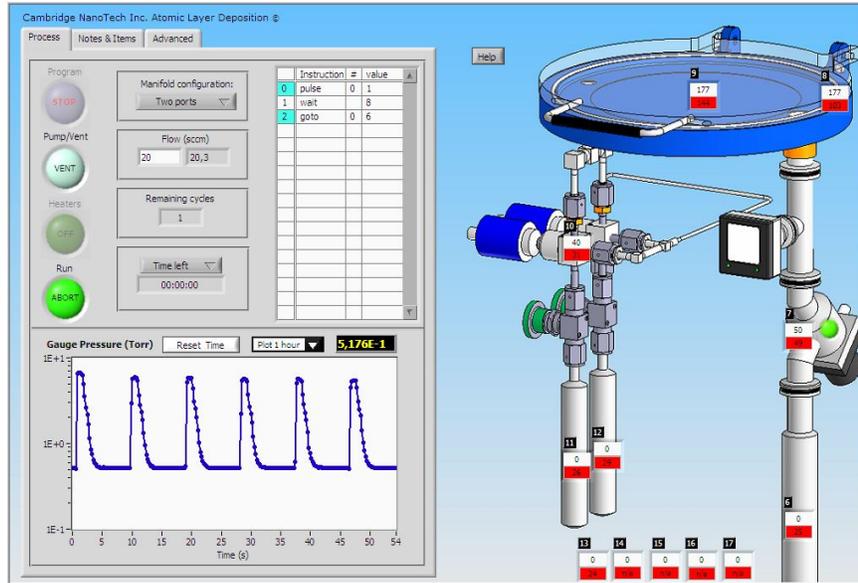


Figura 13. Instrucciones y gráfica de pulsos del primer paso: Hidroxilar.

En el segundo paso se incorpora el precursor DEZ para así completar la formación de la monocapa semilla de ZnO (Figura 14):

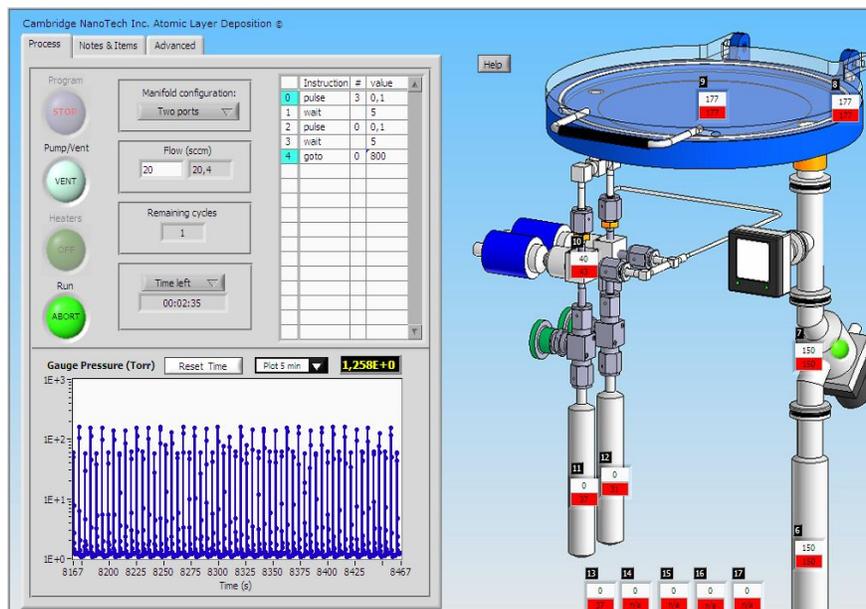


Figura 14. Instrucciones y gráfica de pulsos con el precursor DEZ.

El espectro de pulsos durante el experimento se muestra a continuación (Figura 15). Con este espectro se monitorea el comportamiento de la presión en función del tiempo de reacción que ocurre dentro de la cámara del reactor.

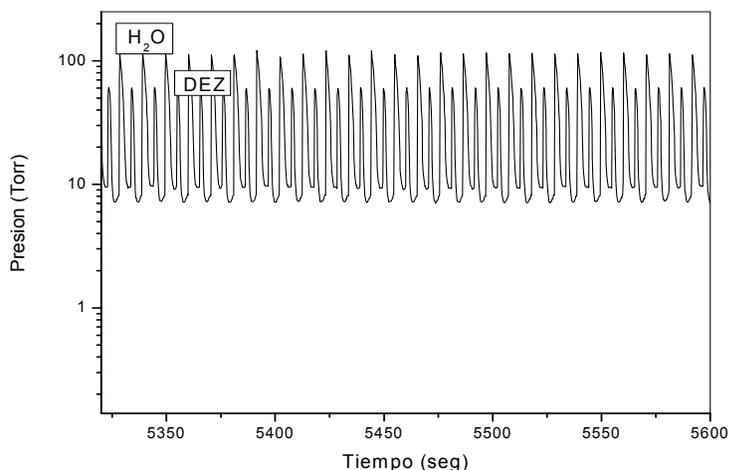


Figura 15. Gráfica de pulsos durante el proceso de crecimiento por ALD.

La exposición de cada uno de los precursores corresponde a un incremento de la presión monitoreada para controlar el crecimiento. Se utilizó un flujo constante de nitrógeno de 20 sccm como gas de arrastre para evacuar los residuos de la reacción y especies no quimisorbidas, mediante una bomba mecánica convencional de aceite con presión mínima de trabajo de 0.1 Torr.

2.1.2 Tratamiento térmico a la capa semilla de ZnO a diferentes temperaturas

Las películas ultradelgadas (capas semillas) de ZnO que se obtuvieron por ALD fueron de 80nm de espesor. Estas películas de capa semilla fueron tratadas térmicamente a 200°C, 300°C, 400°C, 500°C y 600°C por 30 minutos en una atmósfera de aire colocadas en un tubo de cuarzo dentro de un horno Barnstead Thermolyne (Figura 16).



Figura 16. Horno Barnstead Thermolyne usado para los tratamientos térmicos.

2.2 Síntesis de crecimiento de Nanovarillas de ZnO

Para la síntesis de las nanovarillas de ZnO usamos el Método Solvotérmico. Se preparó una solución usando los reactivos de Nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y Hexamethylenetetramine (HMTA; $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) a una razón molar 1:1 en diferentes concentraciones molares: 0.001M, 0.005M, 0.01M, 0.05M y 0.1M. La temperatura de reacción fue de 90°C variando el tiempo de crecimiento de 1 a 7 horas.

2.2.1 Crecimiento de Nanovarillas de ZnO sobre la capa semilla de ZnO

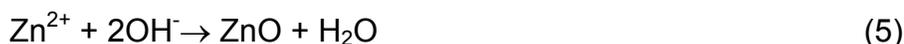
2.2.1.1 Método Solvotérmico

La metodología solvotermal es ampliamente empleada como una ruta de solución para producir nanoalambres semiconductores y nanovarillas. En este proceso, un disolvente se mezcla con precursores de metales y crecimiento de cristales de regulación o plantillas de agentes, tales como aminas. Esta mezcla se coloca en solución autoclave a niveles relativamente altos de temperatura y presión para llevar a cabo el crecimiento de los cristales. La metodología es muy versátil y ha permitido la síntesis de nanocables cristalinos de semiconductores y otros materiales [55].

Esta síntesis Solvotérmica es un método de producción de compuestos químicos. Es muy similar a la vía hidrotermal, la única diferencia es que la solución del precursor no es generalmente acuosa. Por lo tanto la síntesis Solvotérmica permite el control preciso sobre el tamaño, la distribución de la forma y la cristalinidad de las nanopartículas o nanoestructuras. Estas características pueden ser alteradas por el cambio de algunos parámetros experimentales, incluyendo la temperatura de reacción, tiempo de reacción, tipo de disolvente, tipo de tensioactivo, y el tipo de precursor.

2.2.1.2 Mecanismo de Reacción

El mecanismo de reacción para la formación de nanovarillas de ZnO se muestra a continuación [108-113]:



Como ha sido señalado por otros autores, se considera que las siguientes reacciones de las ecuaciones (3) a (5) están involucradas en el crecimiento cristalino de nanovarillas de ZnO [108-113]. De la ecuación (3) el $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ se descompone en formaldehído (CH_2O) y amoníaco (NH_3), éste último se descompone en el agua para producir aniones OH^- (ecuación 4). Por último, los aniones OH^- reaccionan con los cationes de Zn^{2+} para formar $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (ecuación 5). En el proceso de crecimiento de nanovarillas de ZnO, la concentración de aniones OH^- es el factor dominante. Por lo tanto, el $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ que suministra los aniones OH^- juega un papel importante en el crecimiento de las nanovarillas de ZnO. Bajo un cierto pH y temperatura, se cree que el zinc existe principalmente como $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. El ZnO se forma por la deshidratación de estos productos intermedios.

El método en solución utiliza un sistema cerrado que contiene cantidades limitadas de precursores. Junto con el crecimiento heterogéneo de las nanovarillas en la capa de semillas de ZnO, también hay nucleación homogénea de cristales de ZnO en la solución. Esta nucleación homogénea consume los precursores de ZnO rápidamente y provoca la terminación anticipada del crecimiento en el sustrato. Por lo tanto, el agotamiento del precursor es inevitable y la tasa de crecimiento disminuye a medida que el tiempo de reacción aumenta.

2.2.1.3 Metodología de crecimiento en las Nanovarillas de ZnO

De la sección anterior, obtuvimos capas semillas de ZnO tratadas térmicamente. Ahora sobre estas capas semillas vamos a crecer las Nanovarillas de ZnO por el método Solvotérmico.

Primeramente preparamos la solución de ZnO con las siguientes cantidades de reactivos:

- Razón molar: 1:1
- Concentración: 0.01 mol/L
- Hexamina: 0.140 gr para 100 mL
- Nitrato de Zinc: 0.460 gr para 100 mL

Las soluciones de Hexamina y de Nitrato de Zinc se mezclan hasta formar una solución homogénea con las sales precursoras. La solución se pone en agitación ultrasónica por 10 min con un agitador magnético. Una vez que la solución está bien homogénea se vacía dentro de recipientes de cristal para luego introducir los sustratos de vidrio recubiertos con la capa semilla de ZnO. Estos recipientes con los sustratos y solución en su interior se meten en el horno a una temperatura de 90°C (Figura 17).



Figura 17. Método Solvotérmico.

Terminado el tiempo de cristalización se sacaron los recipientes para sustraer los substratos enjuagándolos con agua desionizada y secándolos en aire comprimido.

Se realizaron una serie de experimentos variando las concentraciones molares y los tiempos de síntesis. Las concentraciones molares fueron: 0.001M, 0.005M, 0.01M, 0.05M y 0.1M con tiempos de reacción de 1 a 7 horas. Se crecieron las nanovarillas de ZnO sobre las diferentes capas semillas de ZnO con los diferentes tratamientos térmicos.

2.3 Técnicas de caracterización

Diferentes técnicas de caracterización fueron usadas para estudiar sus propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las muestras obtenidas. Mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) se observó la morfología de la capa semilla de ZnO y de las nanovarillas de ZnO. La estructura y orientación cristalográfica de las muestras fueron obtenidas por Difracción de Rayos X (XRD, X-Ray Diffraction). Sus propiedades ópticas fueron medidas mediante un espectrofotómetro de UV-VIS.

2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El funcionamiento de este microscopio electrónico está dado por un haz de electrones que se acelera mediante un voltaje aplicado en un rango de entre 0 y 30 KV (aunque a veces puede llegar hasta los 60 KV), dependiendo el tipo de instrumento y aplicación. El microscopio nos permite condensar el haz, procedente de la fuente de electrones, en un pequeño punto de la superficie de la muestra. La muestra es barrida por el haz de electrones incidente, de forma que los electrones emitidos por la superficie son recolectados y amplificados por los sistemas de detección del microscopio, en forma de señal de video que se puede visualizar.

Para realizar las observaciones con el microscopio electrónico, la muestra se coloca en un recinto, habilitado en su interior, conectada al potencial de tierra. Tras situar la muestra se hace el vacío para evitar la interacción del aire con el haz de electrones.

Los microscopios están diseñados para poder mover la muestra a lo largo de tres ejes X, Y y Z, convenientemente definidos, así como para rotar alrededor de uno o más ejes. En la Figura 18 se muestra esquemáticamente el funcionamiento del SEM.

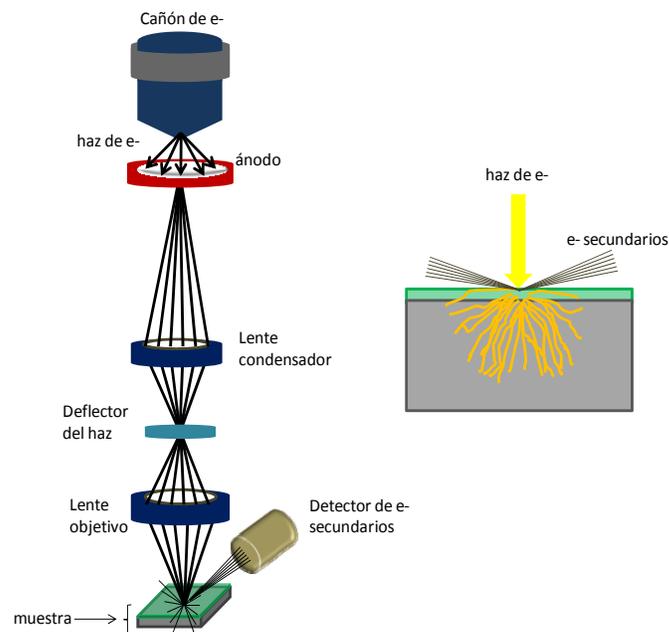


Figura 18. Esquema del funcionamiento del SEM.

Un rayo de electrones es producido arriba del microscopio por calentamiento de un filamento metálico. El rayo del electrón sigue un camino vertical a través de la columna del microscopio. De esta manera atraviesa lentes electromagnéticas quienes enfocan y dirigen el rayo hacia abajo sobre la muestra. Interaccionando con la muestra, otros electrones como los retrodispersados o secundarios son sacados de la muestra. Un detector recolecta los electrones secundarios y retrodispersados, y los convierte a una señal que es enviada a una pantalla similar a la televisión produciendo una imagen.

El SEM proporciona información sobre la morfología de la superficie en la muestra para determinar el tipo de crecimiento cristalino. A través de las imágenes obtenidas por SEM se determinó el diámetro, longitud y densidad de las nanovarillas de ZnO.

Para la caracterización morfológica de la capa semilla y nanovarillas de ZnO se usó un Microscopio Nova NanoSem 200 del Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma de Nuevo León (CIIDIT-UANL) (Figura 19).

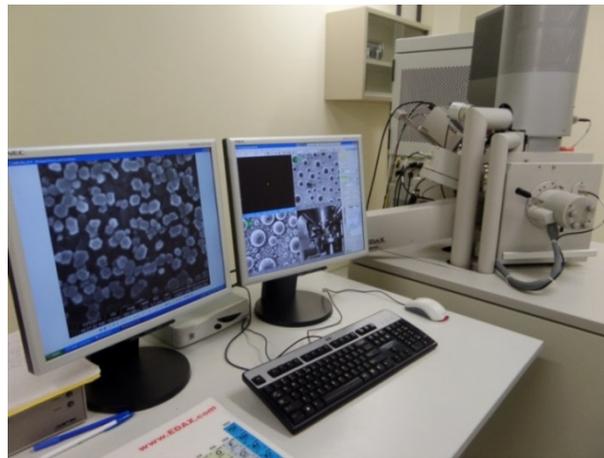


Figura 19. Microscopio Electrónico de Barrido Nova NanoSem.

2.3.2 Difracción de Rayos X (XRD)

La Difracción de rayos X es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de materiales.

Las distancias interatómicas en los sólidos son del orden de los Ámstrongs, que es precisamente el orden de la longitud de onda de los rayos X, lo que permite realizar experiencias de difracción de rayos X sobre muestras cristalinas, ya que esta radiación interactúa con los electrones de los planos cristalinos de un sólido, que se comportan como ranuras de una red de difracción. Los rayos X nos permiten profundizar en la estructura de una material debido a que la difracción dependerá de la separación entre los planos cristalinos.

El haz de rayos X penetrará algunas micras, dependiendo de su energía, en la muestra produciéndose difracción, de forma que la dirección del haz difractado estará determinada por la periodicidad de los planos atómicos en el sólido, pudiendo conocer así los planos cristalinos y por extensión su estructura. Este fenómeno se rige por la ley de Bragg (ecuación 6):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

Donde **d** es la distancia entre los planos cristalinos, θ es el ángulo de incidencia y λ es la longitud de onda. Estos elementos se pueden apreciar en la Figura 20.

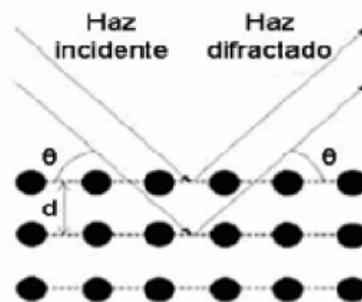


Figura20: Reflexiones de rayos X de dos planos de átomos en un sólido.

La representación de posición angular versus la intensidad de los perfiles de difracción da resultado un difractograma que describe la naturaleza cristalina de la muestra.

El análisis estructural de la capa semilla y nanovarillas de ZnO se realizó en un Difractómetro Panalytical Empyrean del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV-Unidad Monterrey) (Figura 21).



Figura 21. Difractómetro Panalytical Empyrean.

2.3.3 Espectroscopia UV-VIS

La interacción entre un haz de fotones y un material semiconductor puede tener lugar a una absorción total o parcial de la energía del haz por parte del material. En dicho fenómeno un fotón transfiere su energía a un electrón, provocando su excitación desde un determinado nivel de energía a uno de energía superior. La absorción óptica en un semiconductor puede ser debida a varios tipos de transiciones, como por ejemplo transiciones banda a banda, transiciones entre niveles localizados y bandas o la formación de excitones.

De esta manera, el conocimiento del espectro de absorción proporciona una gran cantidad de información sobre las propiedades del semiconductor. La energía a la que ocurre la absorción indica la separación existente entre los dos niveles implicados en la transición. Al incidir un haz de luz monocromática normalmente sobre una muestra semiconductor de caras plano paralelas la transmitancia (T) de ésta, es decir la relación entre la intensidad del haz incidente y la del transmitido, viene dada por la ecuación 7:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-ad}}{(1-Re^{-ad})^2 + 4Re^{-ad} \text{sen}^2(\frac{\delta}{2})} \quad (7)$$

Donde d es el grosor de la muestra. El coeficiente de reflexión R para la interfase semiconductor-aire y δ el desfase, están dados por las siguientes ecuaciones 8y 9:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (8)$$

$$\delta = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad (9)$$

Siendo n la parte real del índice de refracción y κ la parte imaginaria [62]. Así, el espectro de transmitancia en función de la longitud de onda mostrará un patrón de interferencias con máximos en $\delta/2 = m\pi$ y $\delta/2 = (m+1/2)\pi$, siendo m un número natural. El período de dicho patrón disminuye a medida que aumenta d , llegando al límite en el que ya no es observable. En este caso la transmitancia de la muestra es el promedio en fase T .

Para medir la transmitancia de la capa semilla y nanovarillas de ZnO se usó el Espectrofotómetro Beckman Du 640 del Centro de Investigación en Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (CICFIM-UANL) (Figura 22).



Figura 22. Espectrofotómetro Beckman Du 640.

CAPÍTULO 3. Análisis y discusión de resultados experimentales

3.1 Caracterización de la capa semilla de ZnO

En esta sección analizaremos y discutiremos los resultados morfológicos, estructurales y ópticos de la capa semilla de ZnO con sus respectivos tratamientos térmicos. Recordemos que se depositó una película ultradelgada o capa semilla de ZnO de 80nm por ALD. Posteriormente se les hicieron tratamientos térmicos a diferentes temperaturas de 200°C, 300°C, 400°C, 500°C y 600°C por 30 minutos en una atmósfera de aire.

3.1.1 Caracterización morfológica de la capa semilla de ZnO

A continuación, en esta sección se muestran las imágenes SEM de las capas semillas de ZnO con sus diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

En la siguiente figura se muestra la morfología de la capa semilla de ZnO (80nm) obtenida por ALD con las condiciones experimentales antes mencionadas sin ningún tratamiento térmico (Figura 23).

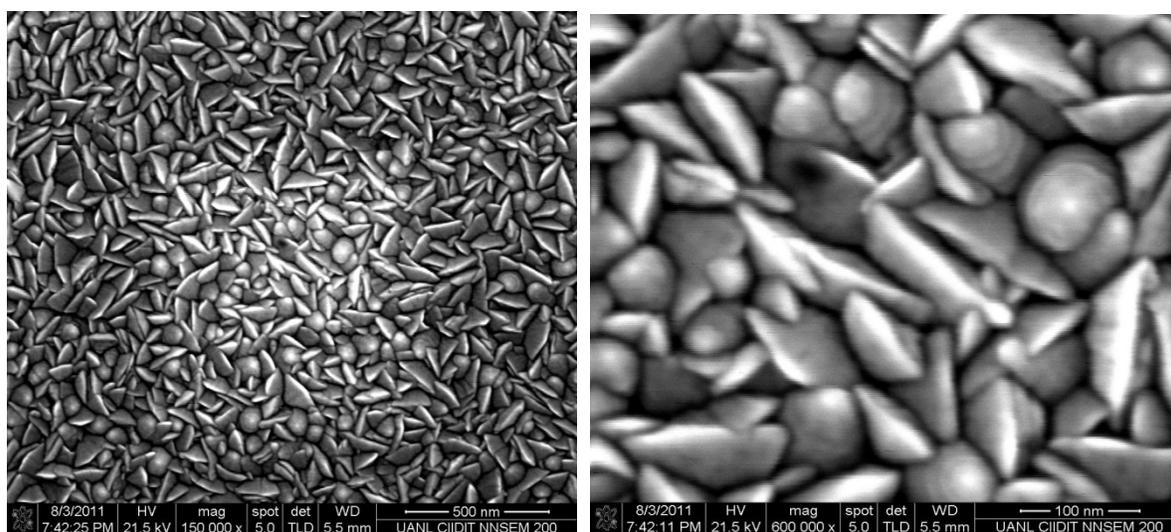


Figura 23. Imágenes SEM de ZnO (80nm) por ALD.

En las siguientes imágenes se observan las morfologías de la capa semilla de ZnO con sus respectivas temperaturas de tratamientos térmicos en una atmósfera de aire.

- Capa semilla de ZnO con tratamiento térmico a 200°C por 30 minutos en una atmósfera de aire (Figura 24):

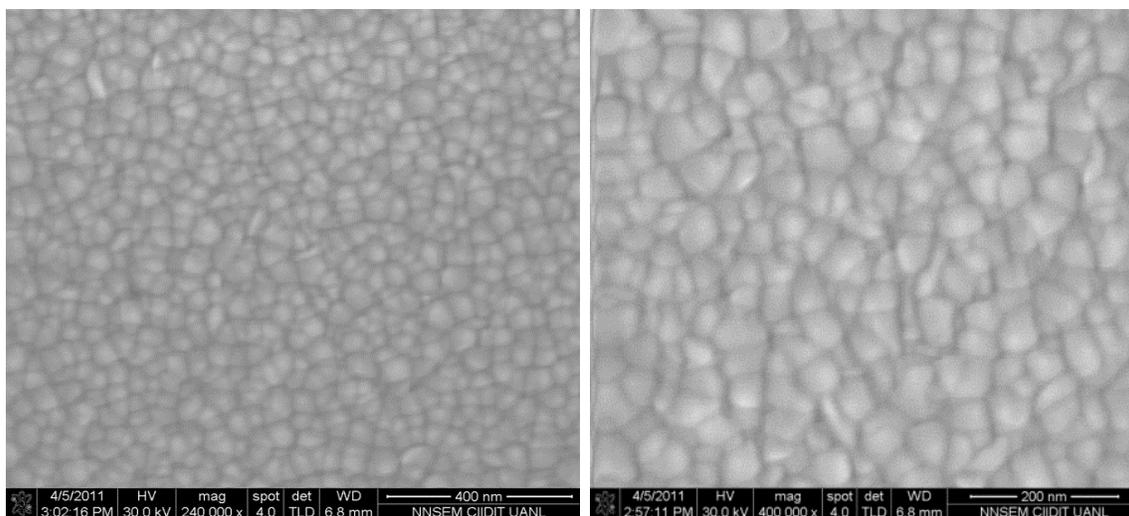


Figura 24. Imágenes SEM de ZnO con Tratamiento térmico de 200°C.

- Capa semilla de ZnO con tratamiento térmico a 300°C por 30 minutos en una atmósfera de aire (Figura 25):

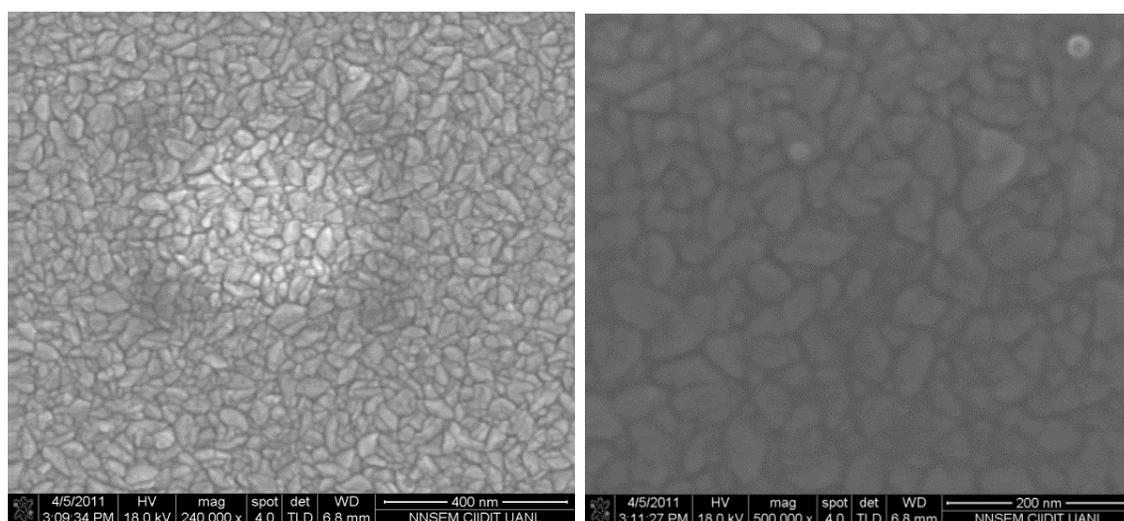


Figura 25. Imágenes SEM de ZnO con Tratamiento térmico de 300°C.

- Capa semilla de ZnO con tratamiento térmico a 400°C por 30 minutos en una atmósfera de aire (Figura 26):

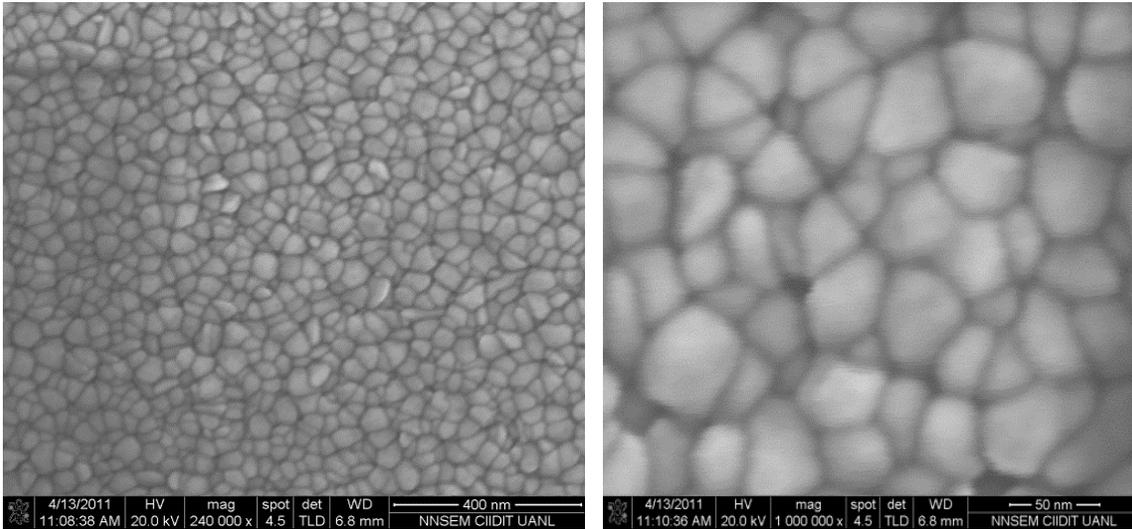


Figura 26. Imágenes SEM de ZnO con Tratamiento térmico de 400°C.

- Capa semilla de ZnO con tratamiento térmico a 500°C por 30 minutos en una atmósfera de aire (Figura 27):

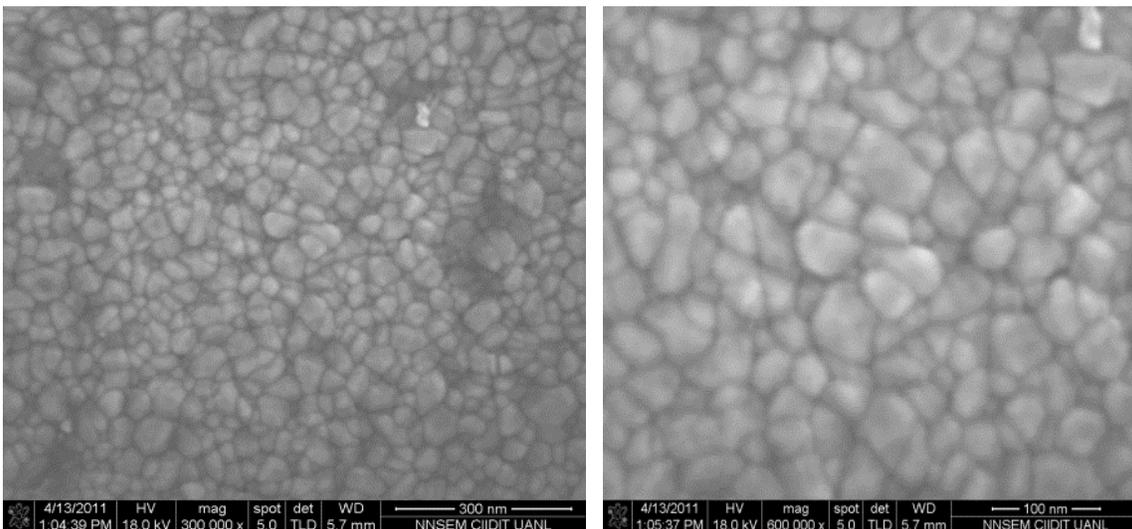


Figura 27. Imágenes SEM de ZnO con Tratamiento térmico de 500°C.

- Capa semilla de ZnO con tratamiento térmico a 600°C por 30 minutos en una atmósfera de aire (Figura 28).

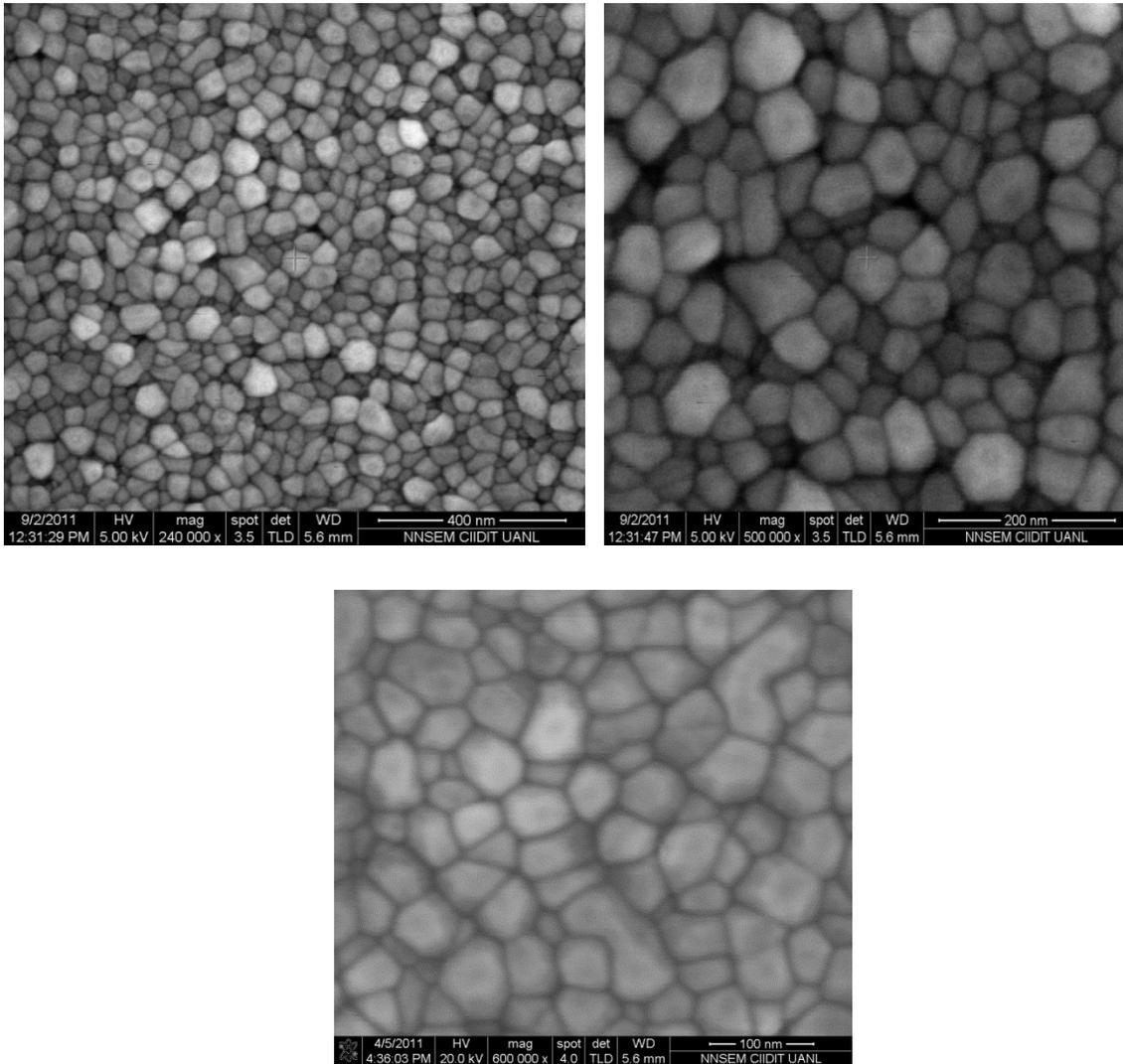


Figura 28. Imágenes SEM de ZnO con tratamiento térmico de 600°C.

De las imágenes anteriores se puede observar la evolución morfológica de la capa semilla de ZnO con el aumento en la temperatura del tratamiento térmico. Se observa que su morfología cambia de granos pequeños a granos más grandes formando mosaicos. Así mismo aumenta el volumen cristalino hasta obtenerse una superficie cuasi planar en la capa semilla de ZnO.

Podemos validar lo anterior de una forma cuantitativa midiendo los diámetros de los granos de la capa semilla de ZnO en sus diferentes tratamientos térmicos (Figura 29).

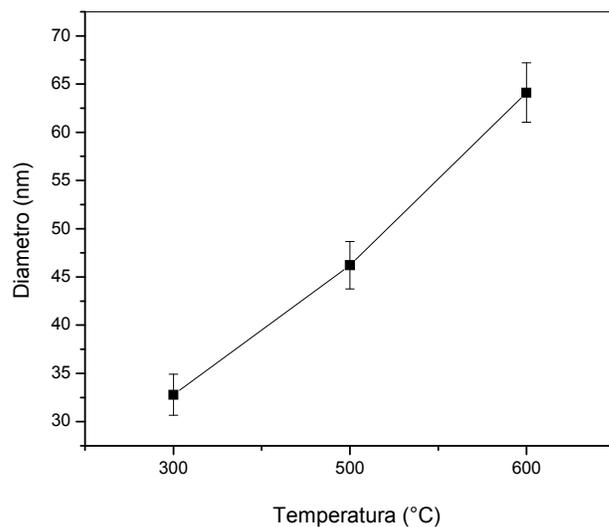


Figura 29. Relación del diámetro de la capa semilla de ZnO en función del tratamiento térmico en aire.

Para una temperatura de tratamiento térmico de 300°C los diámetros de los granos de la capa semilla miden en promedio 32nm. Con el aumento de la temperatura a 600°C el diámetro aumenta en un promedio de 65nm.

3.1.2 Caracterización estructural de la capa semilla de ZnO

A continuación se muestra el patrón de difracción de rayos X de la capa semilla de ZnO sin y con las diferentes temperaturas de tratamiento térmico en una atmósfera de aire (Figura 30).

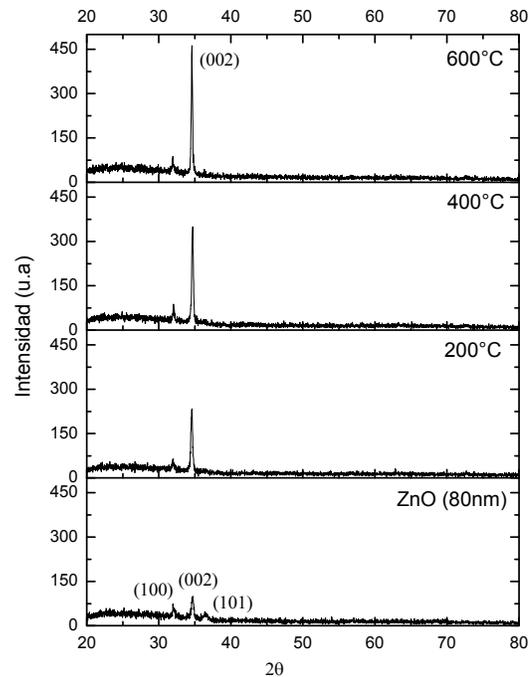


Figura 30. Patrón de difracción de las capas semilla de ZnO a diferentes tratamientos térmicos en aire.

Se observa el patrón de difracción de rayos X de la capa semilla de ZnO sin y con sus respectivos tratamientos térmicos en una atmósfera de aire. En el espectro de difracción se observa el carácter monofásico y texturizado de la capa ultradelgada de ZnO (80nm) obtenida por la técnica de ALD. Los picos de difracción corresponden a una sola fase, con estructura hexagonal tipo Wurtzita (ICSD 31052, PDF 36-1451), descrita por las reflexiones de los planos cristalográficos (100), (110) y (002), siendo este último el de mayor intensidad. El patrón de difracción revela un crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [002]. Con el tratamiento térmico se favorece la cristalización y crecimiento del tamaño de grano de la capa ultradelgada de ZnO. La intensidad en el pico (002) aumenta con el incremento en la temperatura del tratamiento térmico el cual favorece la difusión atómica, los procesos de cristalización, orden cristalográfico y aumento del tamaño de grano lo cual se ha observado por SEM. La formación y facetamiento cristalino hexagonal observado por SEM son indicativos de la orientación preferencial en el plano (002).

3.1.3 Caracterización óptica de la capa semilla de ZnO

En la siguiente figura se muestra el espectro de la curva de transmitancia de la capa semilla de ZnO sin y con las diferentes temperaturas de tratamiento térmico en aire (Figura 31).

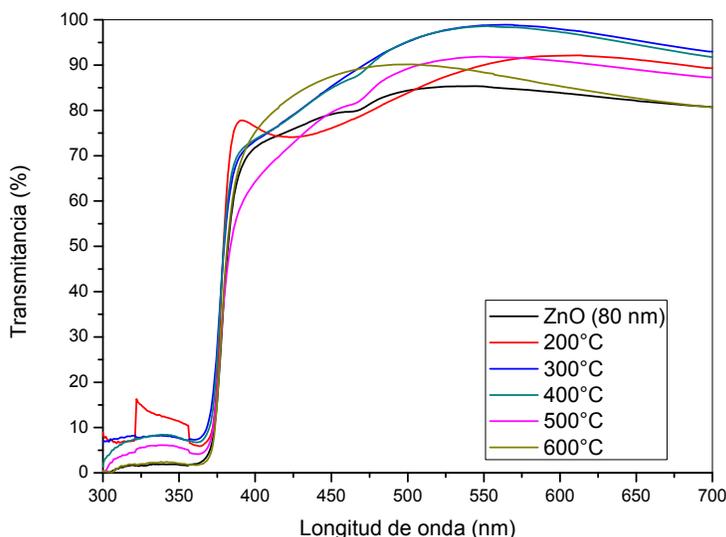


Figura 31. Curva de Transmitancia de las capas semillas de ZnO a diferentes temperaturas.

Se observa que la transmitancia aumenta en la región del visible mientras que disminuye en la región UV con el incremento de la temperatura de tratamiento térmico. El aumento de la transmitancia en la región del visible puede deberse a un efecto de superficie por el incremento de la temperatura en el tratamiento térmico el cual forma una superficie más plana evitando así la dispersión de la luz, a diferencia de la película ultradelgada de ZnO obtenida por ALD que es totalmente rugosa. Igualmente el tratamiento térmico en una atmósfera de aire mejora la transmitancia del ZnO debido a la reacción de éste con el Oxígeno. El cambio en el borde de absorción puede ser atribuido a la calidad de la película ultradelgada de ZnO con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico. Cuando incrementa la temperatura, el número de defectos disminuye mejorando la calidad de la película de ZnO.

Esto significa que la estructura electrónica del ZnO va cambiando con el aumento de la temperatura, haciendo de ella una estructura más perfecta sin defectos. Estos resultados pueden ser validados por lo obtenido anteriormente con las imágenes SEM y el espectro de difracción que nos muestran el cambio de la capa semilla de ZnO con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico hasta obtener una superficie planar y texturizada.

Como resultado de esta primera parte se puede decir que el aumento del tratamiento térmico a 600°C en la capa semilla de ZnO se obtiene una superficie planar, texturizada y transparente con el aumento del volumen cristalino y reacomodo de los átomos para ser más perfectos acomodando así la estructura electrónica con cierta orientación preferencial. Por texturización entenderemos que la capa semilla de ZnO tiene la orientación (001) lo cual significa que la mayoría de los cristales que forman la capa ultradelgada de ZnO están orientados en la dirección perpendicular al plano basal. Estos resultados son importante para modular la orientación y alineación de las nanovarillas de ZnO.

3.2 Caracterización de las nanovarillas de ZnO

En esta sección analizaremos los resultados morfológicos, estructurales y ópticos de las nanovarillas de ZnO crecidas a diferentes concentraciones, diferentes tiempos de reacción y diferentes tratamientos térmicos de la capa semilla de ZnO.

3.2.1 Nanovarillas de ZnO a diferentes concentraciones de crecimiento

En esta sección presentamos los resultados morfológicos, estructurales y ópticos de las nanovarillas de ZnO obtenidas a diferentes concentraciones de síntesis: 0.001M, 0.005M, 0.01M, 0.05M y 0.1M. Hemos dejado fijo la temperatura de tratamiento térmico a 600°C por 30 minutos en la capa semilla de ZnO, la temperatura de trabajo a 90°C y tiempo de reacción de 4 horas.

3.2.1.1 Caracterización morfológica de las nanovarillas de ZnO

- Nanovarillas de ZnO a una concentración de 0.001M (Figura 32).

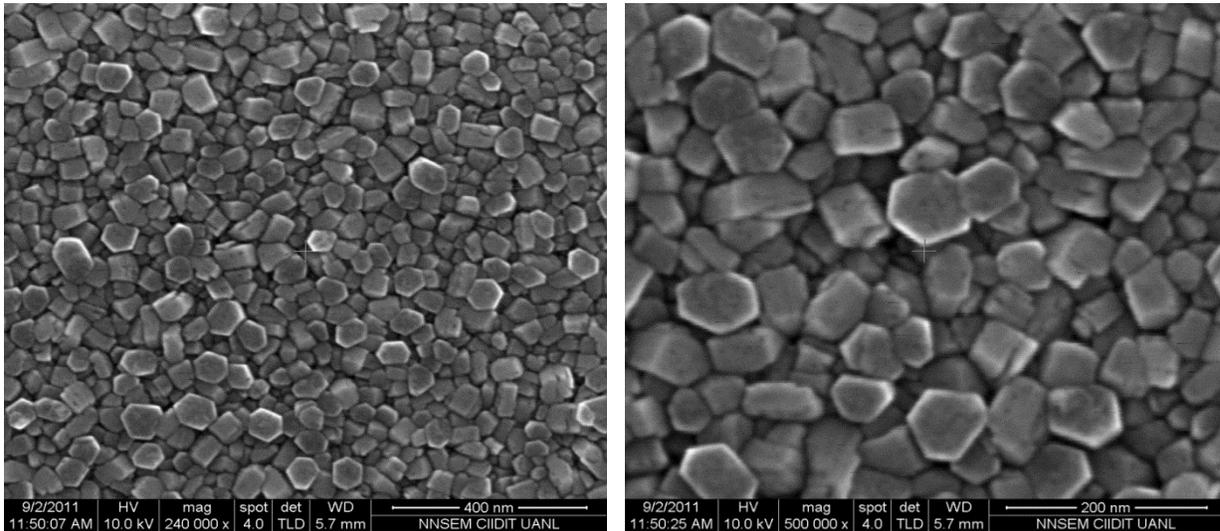


Figura 32. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.001M.

- Nanovarillas de ZnO a una concentración de 0.005M (Figura 33).

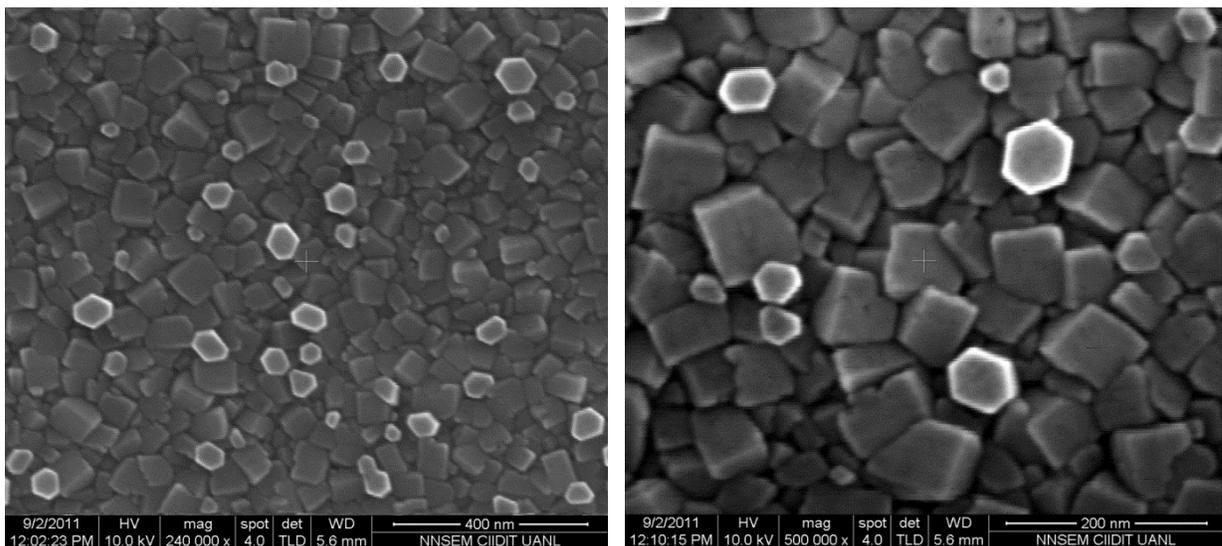


Figura 33. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.005M.

- Nanovarillas de ZnO a una concentración de 0.01M (Figura 34).

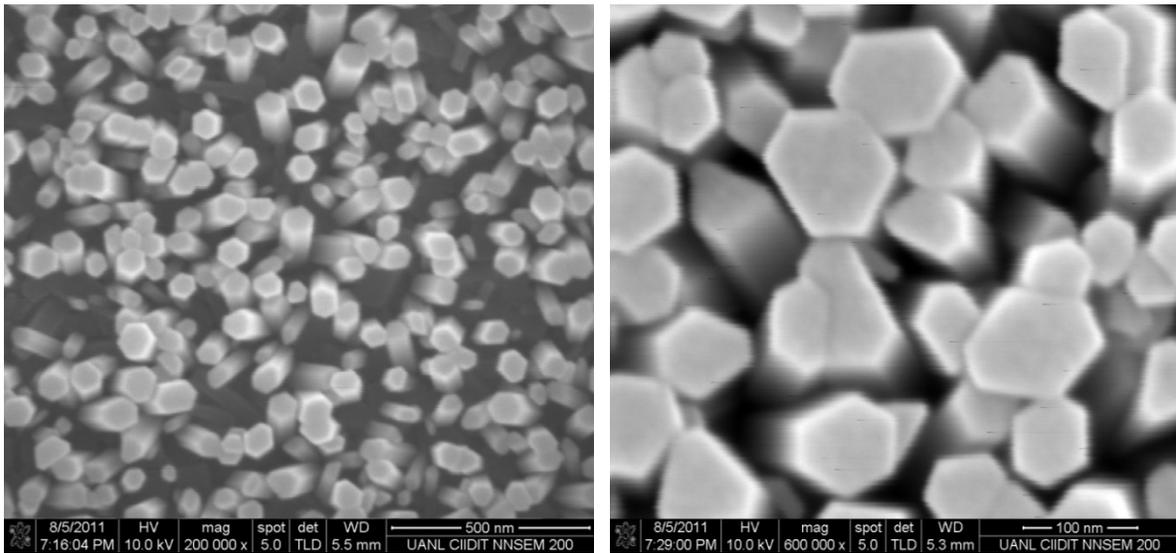


Figura 34. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.01M.

- Nanovarillas de ZnO a una concentración de 0.05M (Figura 35).

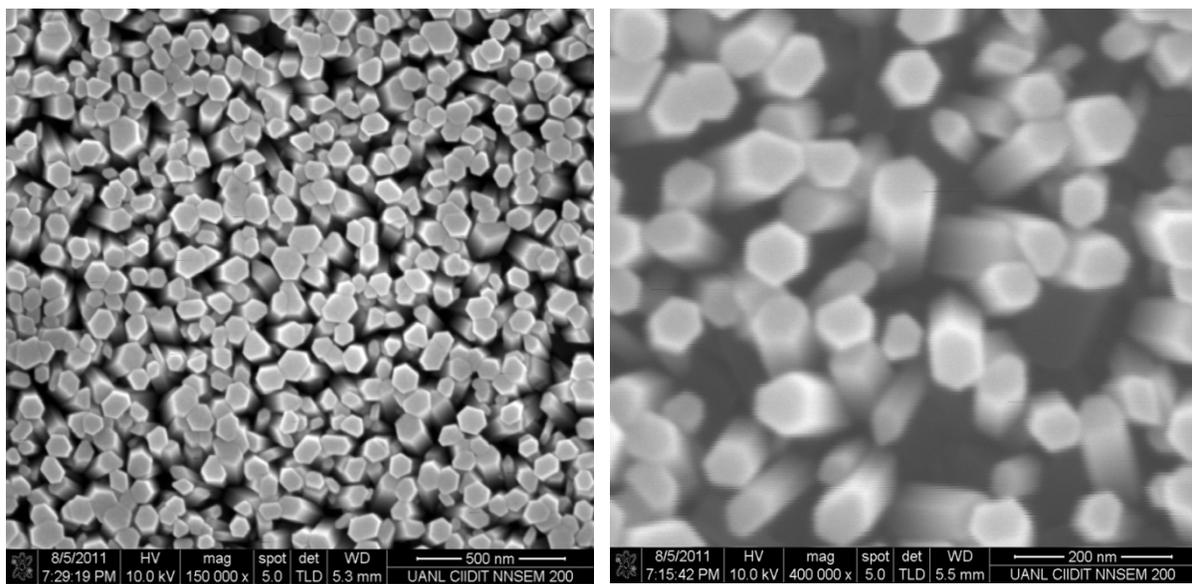


Figura 35. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.05M.

- Nanovarillas de ZnO a una concentración de 0.1M (Figura 36).

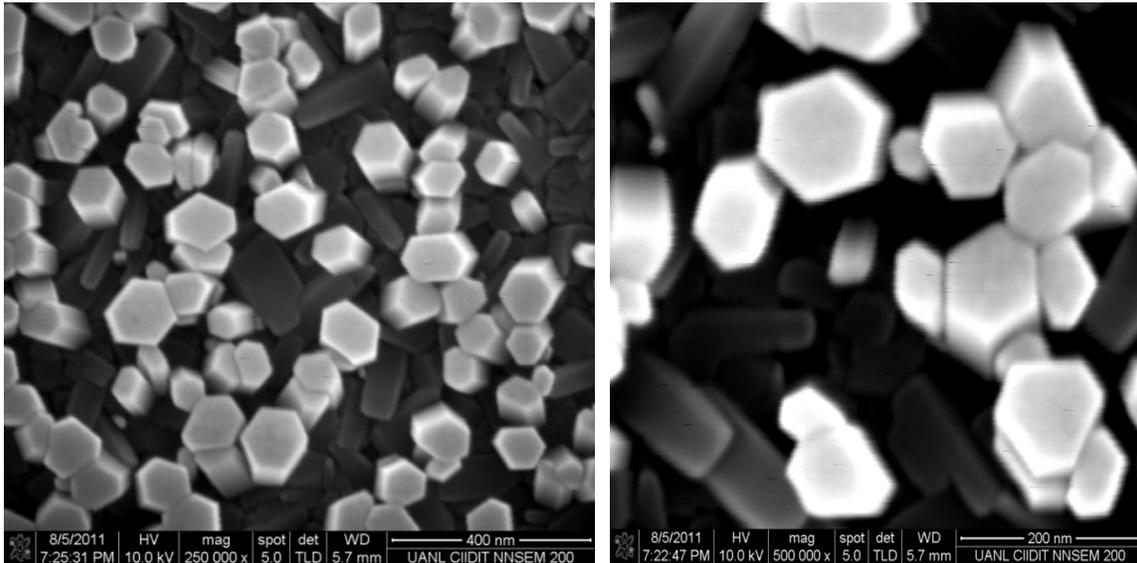


Figura 36. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.1M.

En las imágenes SEM se observa el efecto de la concentración sobre la morfología de los nanovarillas de ZnO.

A bajas concentraciones la densidad de nanovarillas de ZnO es pobre como se puede observar en la figura 30 y 31; esto es porque hay una baja concentración de los iones de Zn^{2+} y OH , dando lugar a una formación de nanovarillas de ZnO como simples cristales con baja densidad y orientación variable. Es decir, a bajas concentraciones el nivel de saturación en la solución es baja, por lo que la nucleación y razón de crecimiento son relativamente bajas, restringiendo el crecimiento de las nanovarillas en los sitios de nucleación. Para altas concentraciones la densidad de nanovarillas de ZnO es alta como se observa en la figura 35 y 36 debido al incremento en la razón de nucleación por aumento de la concentración de iones de Zn^{2+} y OH donde los nanovarillas crecen como policristales.

De la literatura se sabe que la concentración está relacionada con el potencial químico del zinc, por lo tanto al incrementar la concentración aumentamos el potencial químico en la solución, dando como resultado la generación de más sitios de nucleación sobre la superficie del sustrato incrementando así la densidad de las nanovarillas de ZnO. Igualmente se observa que conforme aumenta la concentración de 0.001M hasta 0.1M, incrementa el promedio de los diámetros en las nanovarillas.

En la figura 37 se puede observar de una forma cuantitativa el efecto de la concentración en el diámetro de las nanovarillas de ZnO.

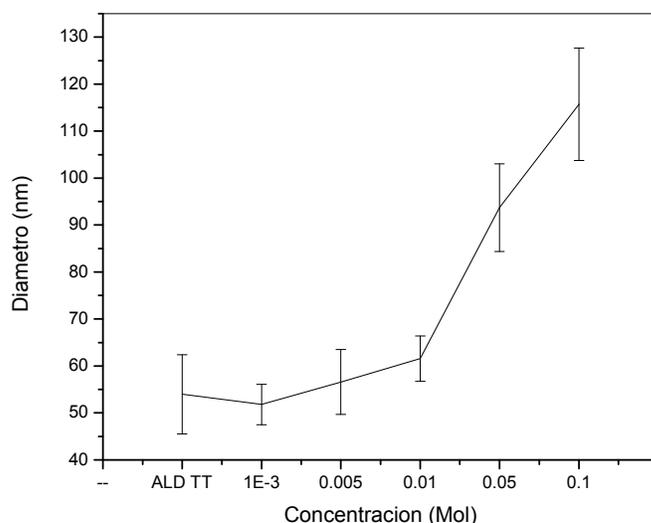


Figura 37. Relación del diámetro de las nanovarillas de ZnO en función de la concentración.

Para bajas concentraciones se tiene un promedio de tamaño de grano de aproximadamente 60nm. A estas concentraciones aún predomina el diámetro obtenido por el tratamiento térmico en la capa semilla.

Para altas concentraciones hay un doble incremento en el diámetro de las nanovarillas comparado con las bajas concentraciones. Durante el proceso de reacción se absorbe energía dificultando el crecimiento de las nanovarillas en la dirección del eje *c* y con el aumento de la cantidad de iones de Zn^{2+} y OH para altas concentraciones se obtienen nanovarillas más gruesas y cortas.

3.2.1.2 Caracterización estructural de las nanovarillas de ZnO

La figura 38 muestra el patrón de difracción de las nanovarillas de ZnO, a las diferentes concentraciones de síntesis: 0.001M, 0.005M, 0.01M, 0.05M y 0.1M. Con un tratamiento térmico en una atmósfera de aire a 600°C por 30 minutos, temperatura de síntesis a 90°C y tiempo de reacción de 4 horas.

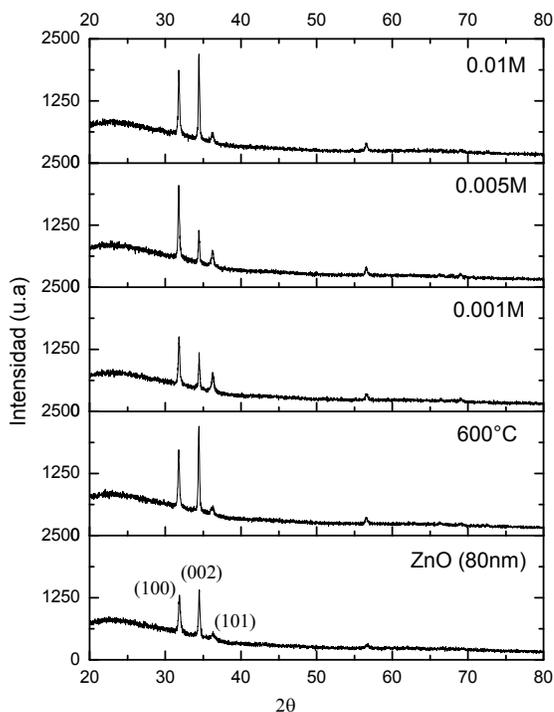


Figura 38. Patrón de difracción de las nanovarillas de ZnO a diferentes concentraciones.

Del espectro de difracción se determinó el carácter policristalino del sistema: semilla de ZnO más nanovarillas de ZnO revelado a través de las reflexiones primarias (100), (002) y (101). Para bajas concentraciones se observa una texturización de las nanovarilla en la dirección (100). Partiendo del espectro de difracción de la capa semilla con tratamiento térmico a 600°C se observa que predominan los picos en las direcciones (100) y (002) sobre el cual se crecen las nanovarillas de ZnO con una pobre concentración de iones de Zn^{2+} y OH, las cuales crecerán preferencialmente sobre los sitios de nucleación en la dirección

(002) así como los que están en las demás direcciones. Como se observó en las imágenes SEM, hay una pobre densidad de nanovarillas inhomogéneas que por medio del espectro de difracción se revela su orden policristalino predominando la orientación en la dirección (100).

Para altas concentraciones se observa una texturización en la orientación preferencial (002), es decir que las nanovarillas de ZnO están orientadas en la dirección perpendicular al plano basal. De las imágenes SEM se observó que la densidad de nanovarillas es homogénea con diámetros más grandes de aproximadamente 120nm en la concentración más alta de 0.1M. Este aumento en el crecimiento de las nanovarillas y su orientación es debido al incremento en la razón de crecimiento al aumentar la concentración de iones de Zn^{2+} y OH.

3.2.1.3 Caracterización óptica de las nanovarillas de ZnO

La Figura 39 se muestra la curva de transmitancia de las nanovarillas de ZnO a las diferentes concentraciones de síntesis: 0.001M, 0.005M, 0.01M, 0.05M y 0.1M. La temperatura de tratamiento térmico fue a 600°C por 30 minutos, temperatura de síntesis a 90°C y tiempo de reacción por 4 horas.

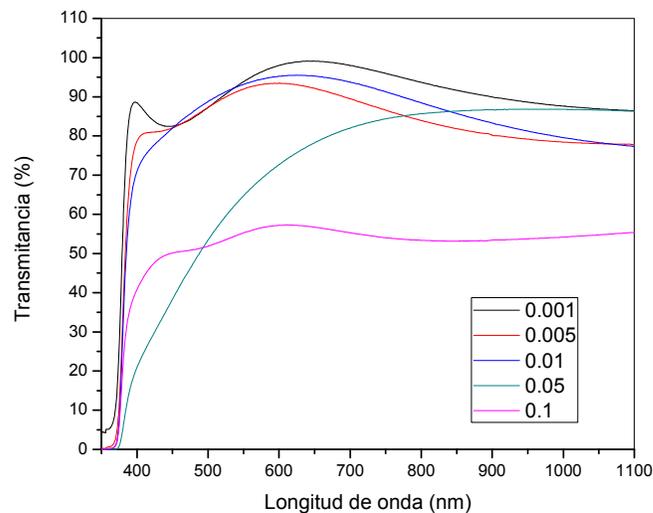


Figura 39. Curva de transmitancia de las nanovarillas de ZnO a diferentes concentraciones.

De la gráfica de transmitancia se observa que para la región del visible hay una disminución de la transmitancia conforme aumenta la concentración en el crecimiento de las nanovarillas de ZnO.

Como se ha mencionado anteriormente esto se puede explicar debido a que es un efecto de superficie. A bajas concentraciones se puede decir que aún predomina la superficie de la capa semilla con el tratamiento térmico de 600°C, el cual es una superficie plana sobre la cual no hay dispersión de la luz, pero para altas concentraciones donde hay una gran densidad de nanovarillas de ZnO, deja de ser una superficie plana sobre la cual puede haber dispersión disminuyendo así la transmitancia.

En la región UV, se observa una disminución del borde de absorción debido al cambio en la estructura electrónica por el aumento de la concentración en la síntesis de las nanovarillas de ZnO.

Se puede concluir que la densidad de las nanovarillas de ZnO se puede controlar aumentando la concentración en la reacción. Para bajas concentraciones no hay cambio aparente en el diámetro como en el caso del tratamiento térmico en altas temperaturas que incrementa al doble el diámetro y además se obtiene una texturización en la orientación preferencial (002). La transmitancia disminuye con el aumento de la concentración debido a que se pasa de una superficie plana a una superficie rugosa por las nanovarillas de ZnO.

3.2.2 Nanovarillas de ZnO a diferentes tiempos de crecimiento usando dos concentraciones

En este experimento usamos las concentraciones de 0.01M y 0.05M en base a los resultados obtenidos en la sección anterior para estudiar su evolución en el tiempo. Así como en el experimento anterior, dejamos fijo la temperatura de tratamiento térmico a 600°C por 30 minutos y la temperatura de crecimiento a 90°C.

3.2.2.1 Caracterización morfológica de las nanovarillas de ZnO

- Nanovarillas de ZnO a una concentración de 0.01M a 1 hora (Figura 40).

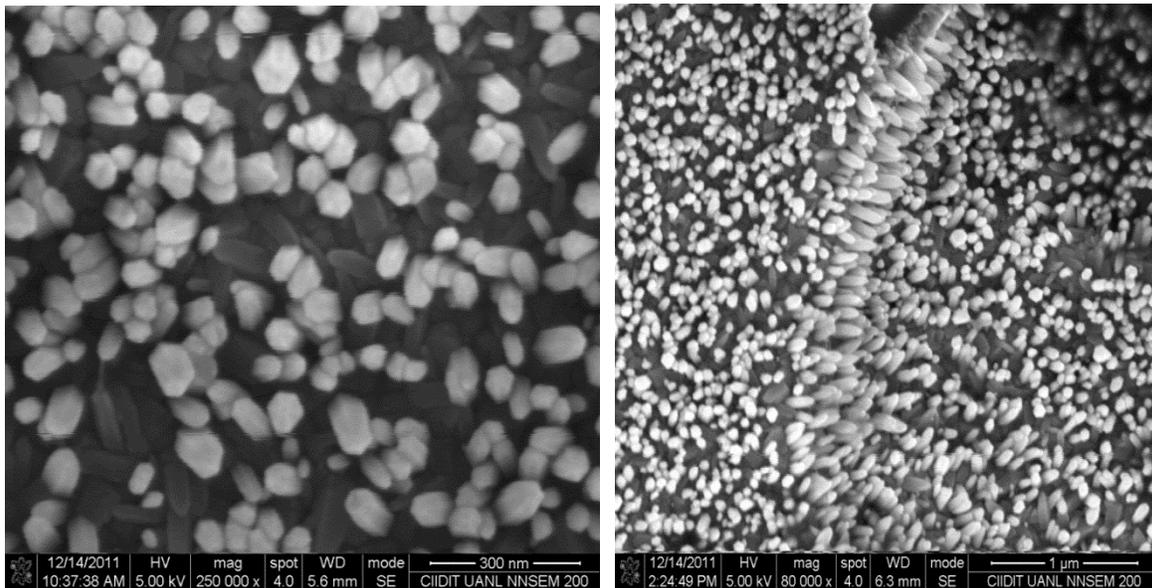
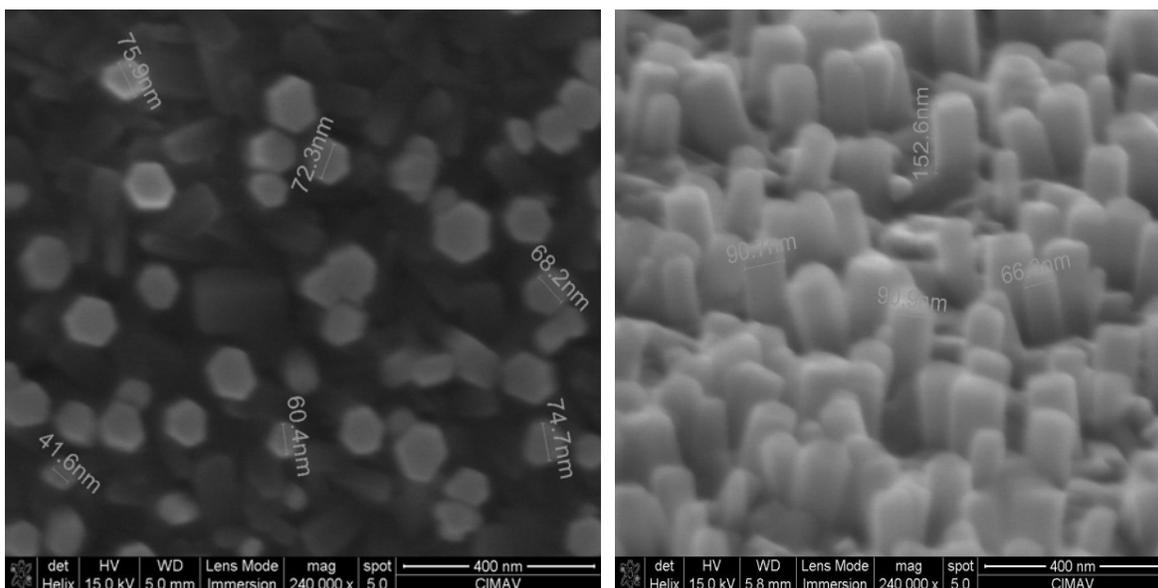


Figura 40. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.01M por 1 hora.

- Nanovarillas de ZnO a una concentración de 0.05M a 1 hora (Figura 41).



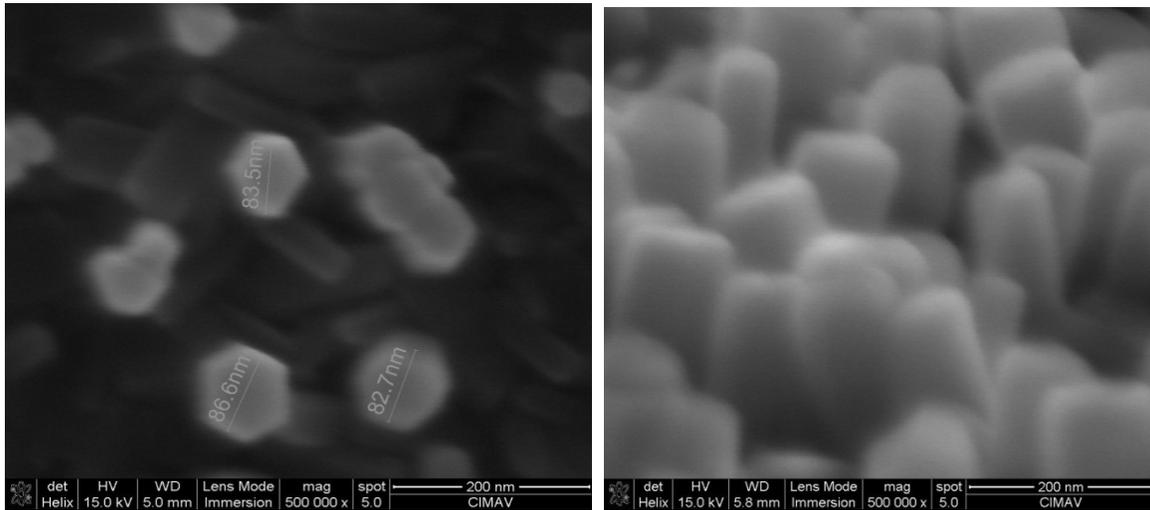
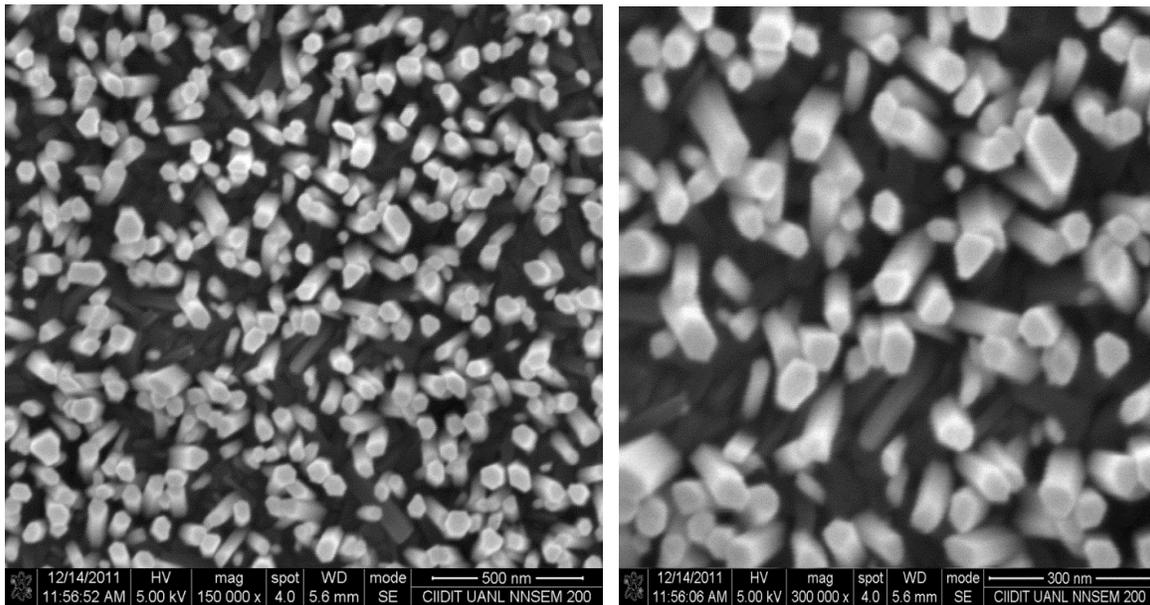


Figura 41. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.05M por 1 hora.

- Nanovarillas de ZnO a una concentración de 0.01M a 4 horas (Figura 42).



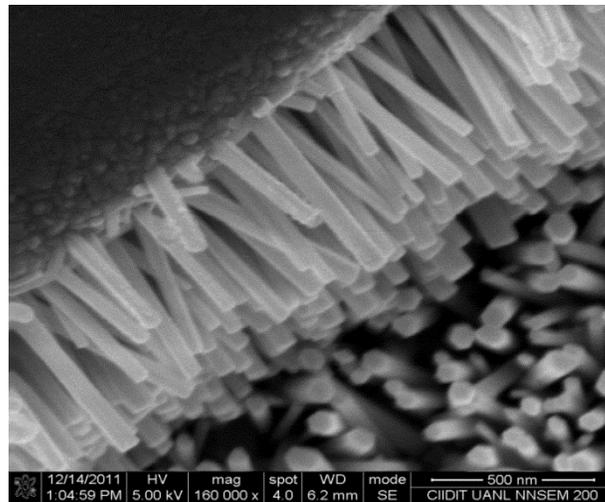
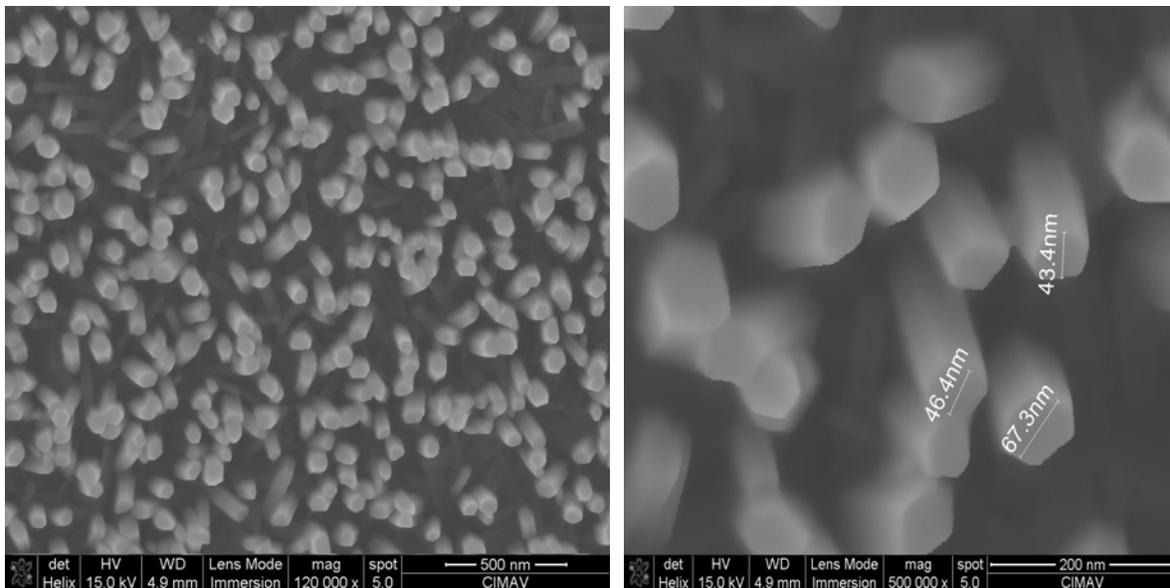


Figura 42. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.01M por 4 horas.

- Nanovarillas de ZnO a una concentración de 0.05M a 4 horas (Figura 43).



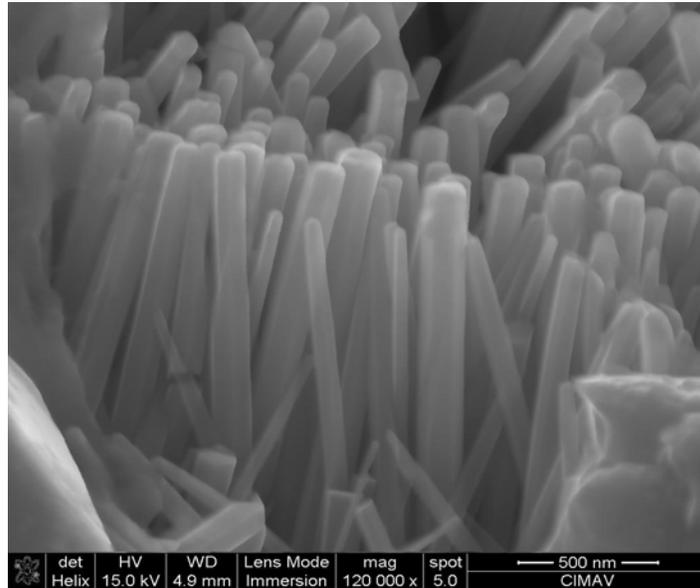


Figura 43. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.05M por 4 horas.

Para ambas concentraciones de 0.01 y 0.05 se observa que para un tiempo de una hora la formación de nanovarillas de ZnO es pobre e inhomogénea. El crecimiento a una hora es insuficiente para completar la descomposición térmica del Nitrato de Zinc y la Hexamina para proveer iones de Zn^{2+} y OH, respectivamente y así con ello completar la formación de cristales de ZnO. Este comportamiento es similar al que se presenta para bajas concentraciones. Pocas nanovarillas de ZnO son formadas por la insuficiencia de material. A pequeñas cantidades de iones de Zn^{2+} y OH disminuye la tasa de nucleación cristalina dando lugar a pequeñas nanovarillas.

Con el aumento del tiempo se obtiene una continua descomposición térmica del Nitrato de Zinc y la Hexamina incrementando el número de iones Zn^{2+} y OH que son atraídos hacia la superficie polar de la capa semilla y así formar el ZnO en la dirección del eje c. La longitud de las nanovarillas de ZnO incrementa conforme aumenta el tiempo de reacción debido a que el potencial cristalino de la superficie wurtzítica expuesta es decir el plano basal favorece el crecimiento ordenado a lo largo de la misma dirección.

Cuantitativamente se puede observar el efecto del diámetro y la longitud de las nanovarillas de ZnO en su evolución temporal (Figuras 44 a 47).

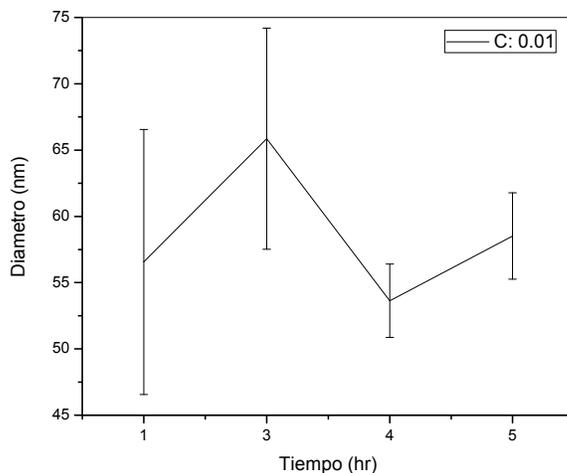


Figura 44. Relación del diámetro de las nanovarillas de ZnO en función del tiempo a una concentración de 0.01M.

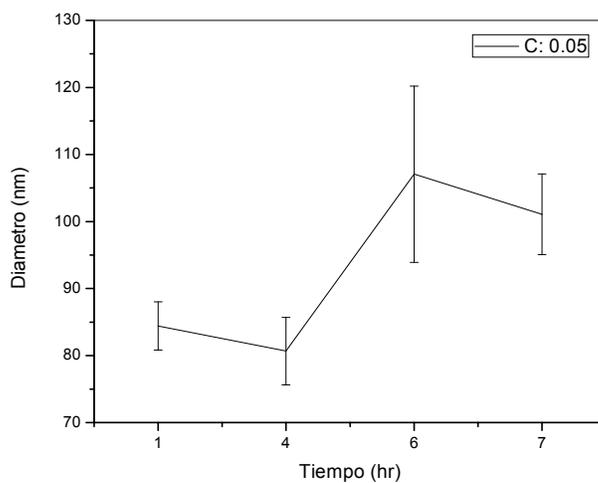


Figura 45. Relación del diámetro de las nanovarillas de ZnO en función del tiempo a una concentración de 0.05M.

En la Figura 44 se observa un diámetro promedio de las nanovarillas de 60nm durante todo el tiempo de reacción a una concentración de 0.01M. En la Figura 45 se observa un incremento en el diámetro de las nanovarillas de ZnO de aproximadamente 100nm conforme aumenta el tiempo de crecimiento a una concentración de 0.05M. Este resultado es consistente con lo obtenido en la sección relacionada a las nanovarillas crecidas a diferentes concentraciones, en la cual se observó que para bajas concentraciones no hay algún efecto en el tamaño del diámetro como en el caso de altas concentraciones. También se puede concluir que para el caso de la concentración de 0.05M hay un aumento abrupto en el tamaño del diámetro a partir de 6 horas.

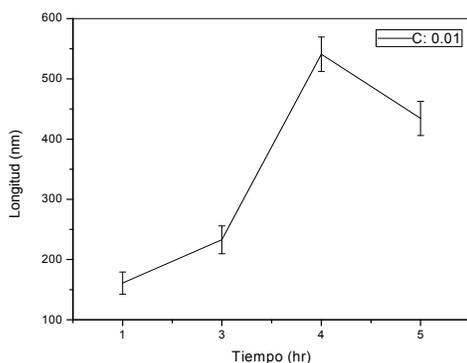


Figura 46. Relación de longitudes de las nanovarillas de ZnO en función del tiempo a una concentración de 0.01M.

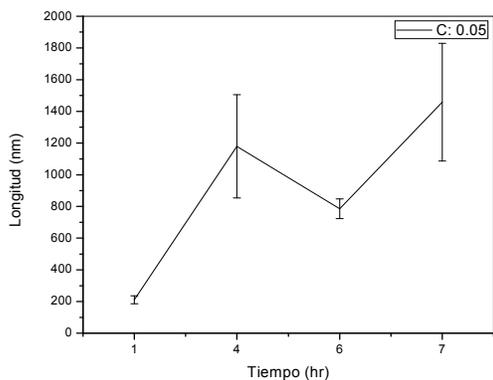


Figura 47. Relación de longitudes de las nanovarillas de ZnO en función del tiempo a una concentración de 0.05M.

Se puede observar en la figura 46 y 47 que el tiempo de reacción tiene un gran efecto en la longitud de las nanovarillas de ZnO crecidas a ambas concentraciones de 0.01M y 0.05M. Con el aumento del tiempo, la concentración de iones de Zn^{2+} y OH se empobrece. Consecuentemente, la reacción de disolución es más rápida y compite con el proceso de cristalización hasta llegar al estado de equilibrio. Una alta disolución ocurre en el plano [0110] (parte lateral de las nanovarillas) debido a su gran superficie de área en comparación con el plano [0001]. Así, las nanovarillas de ZnO son más delgadas y largas por el efecto del aumento del tiempo de reacción.

3.2.2.2 Caracterización estructural de las nanovarillas de ZnO

Recordemos que en este experimento se usaron dos concentraciones de 0.01M y 0.05M para estudiar su evolución en el tiempo. Se fija la temperatura de tratamiento térmico a 600°C por 30 minutos y la temperatura de síntesis a 90°C. En la Figura 48 se presenta el patrón de difracción de la evolución temporal de las nanovarillas de ZnO a una concentración de 0.05M.

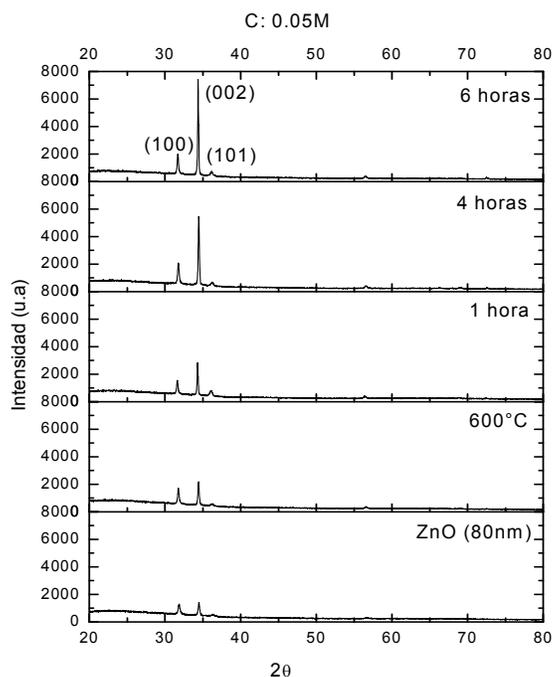


Figura 48. Patrón de difracción de las nanovarillas de ZnO a diferentes tiempos.

Se observa claramente el efecto del tiempo en la cristalización de las nanovarillas de ZnO. Conforme aumenta el tiempo se obtiene una texturización en la orientación preferencial del plano (002). Desde el espectro de difracción de la capa semilla tratada térmicamente a 600°C se observa una orientación preferencial en el plano (002), conforme aumenta el tiempo aumenta la intensidad en este pico de difracción, indicando un aumento del volumen cristalino en esa dirección. De los resultados de SEM se observó un aumento en la longitud de la nanovarilla con el aumento del tiempo, lo cual puede verificarse en el espectro de difracción de la Figura 48. Con poco tiempo aún no hay aumento en el volumen cristalino de la nanovarilla como ocurre conforme aumenta el tiempo de reacción.

3.2.2.3 Caracterización óptica de las nanovarillas de ZnO

En las figuras 49 y 50 se observa la curva de transmitancia de las nanovarillas de ZnO crecidas a las concentraciones de 0.01M y 0.05M para estudiar su evolución en el tiempo. Fijando a temperatura de tratamiento térmico a 600°C por 30 minutos y la temperatura de crecimiento a 90°C.

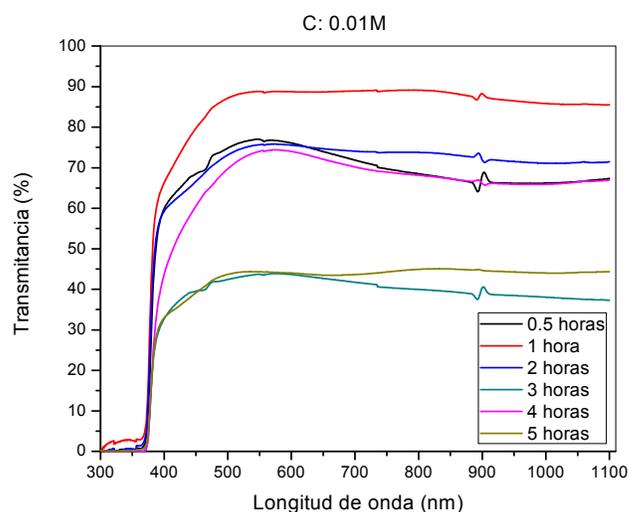


Figura 49. Curva de Transmitancia de las nanovarillas de ZnO a diferentes tiempos.

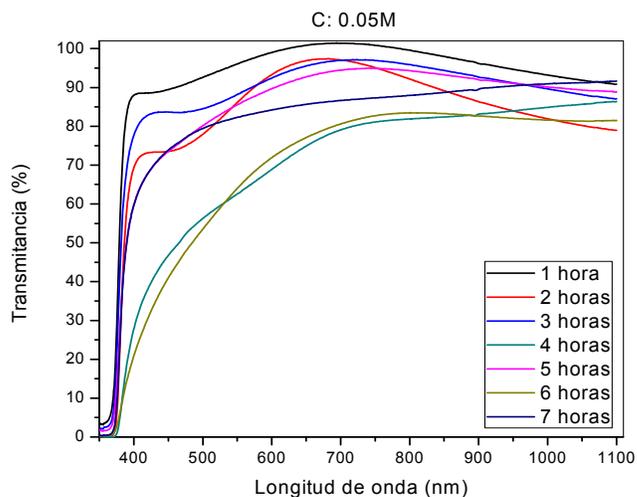


Figura 50. Curva de Transmitancia de las nanovarillas de ZnO a diferentes tiempos.

Para las concentraciones de 0.01M y 0.05M se observan una disminución de la transmitancia en la región del visible conforme aumenta el tiempo de reacción. Esto es porque al aumentar el tiempo va aumentando el volumen cristalino teniendo una superficie más rugosa llena de nanovarillas de ZnO ocasionando dispersión de la luz. En la región del UV se puede observar que hay un ligero cambio en el borde de absorción, esto significa que no hay un cambio significativo en la estructura cristalina por efecto del tiempo de reacción. Se puede concluir que con el tiempo de reacción se puede controlar la longitud de las nanovarillas de ZnO, no teniendo efecto alguno sobre el diámetro y densidad. La dirección preferencial permanece en la dirección del plano (002) y la transmitancia disminuye al aumentar el volumen cristalino de las nanovarillas de ZnO.

3.2.3 Nanovarillas de ZnO a diferentes tratamientos térmicos en la capa semilla de ZnO

En esta sección estudiaremos los efectos de los diferentes tratamientos térmicos en la capa semilla de ZnO sobre el crecimiento de las nanovarillas usando dos diferentes concentraciones. En este experimento usaremos la capa semilla de ZnO con diferentes tratamientos térmicos sobre los cuales creceremos las nanovarillas de ZnO a dos diferentes concentraciones de 0.01M y 0.05M, dejando fijo la temperatura y tiempo de reacción a 90°C y 4 horas.

3.2.3.1 Caracterización morfológica de las nanovarillas de ZnO

- Nanovarillas de ZnO a una concentración de 0.01M y tratamiento térmico de 300°C en la capa semilla de ZnO (Figura 51).

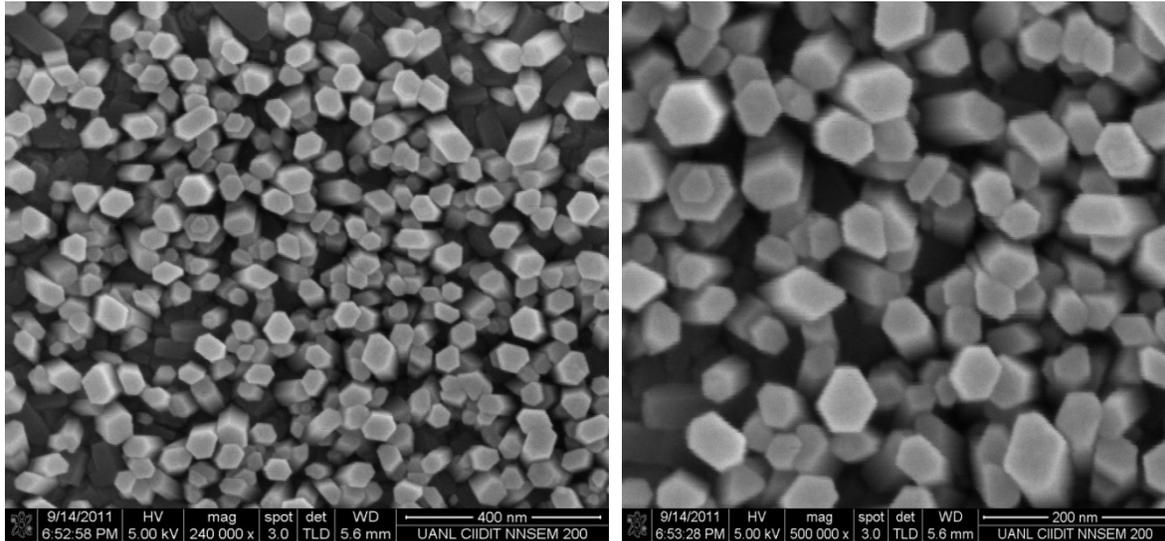
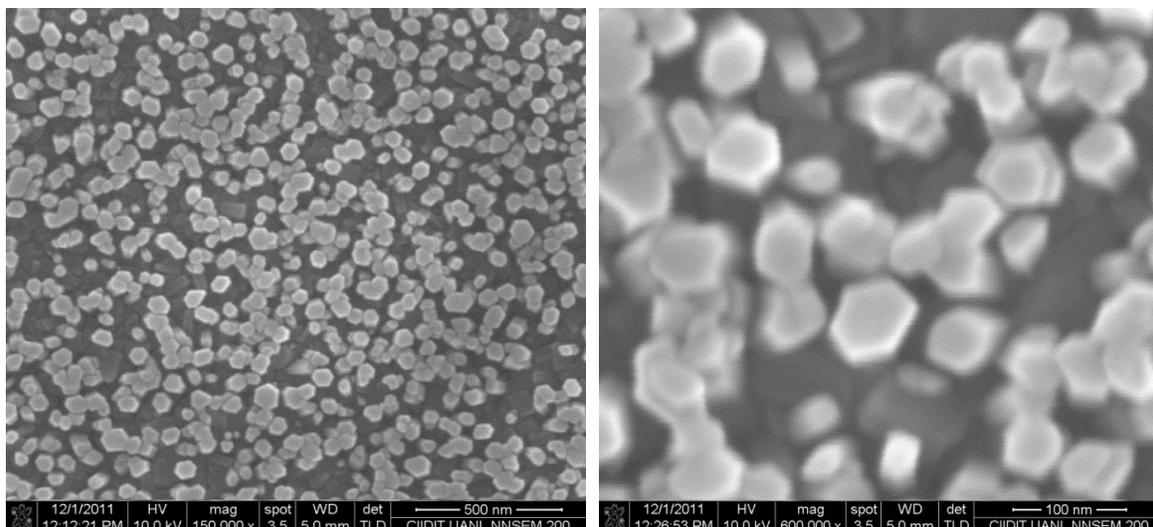


Figura 51. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.01M y tratamiento térmico de la capa semilla a 300°C.

- Nanovarillas de ZnO a una concentración de 0.05M y tratamiento térmico de 300°C en la capa semilla de ZnO (Figura 52).



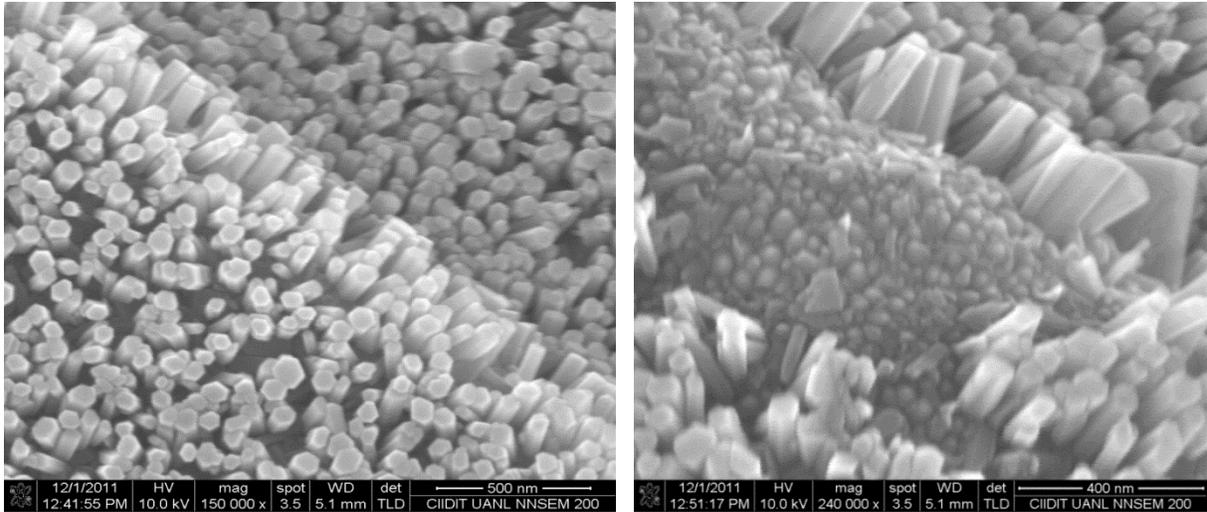
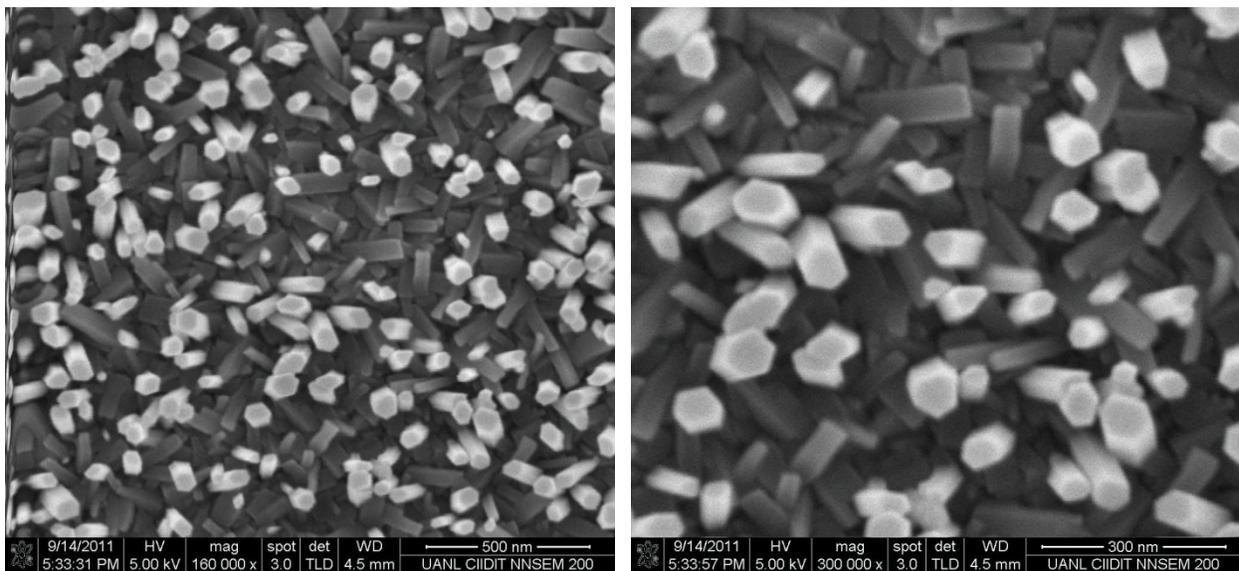


Figura 52. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.05M y tratamiento térmico de la capa semilla a 300°C.

- Nanovarillas de ZnO a una concentración de 0.01M y tratamiento térmico de 500°C en la capa semilla de ZnO (Figura 53).



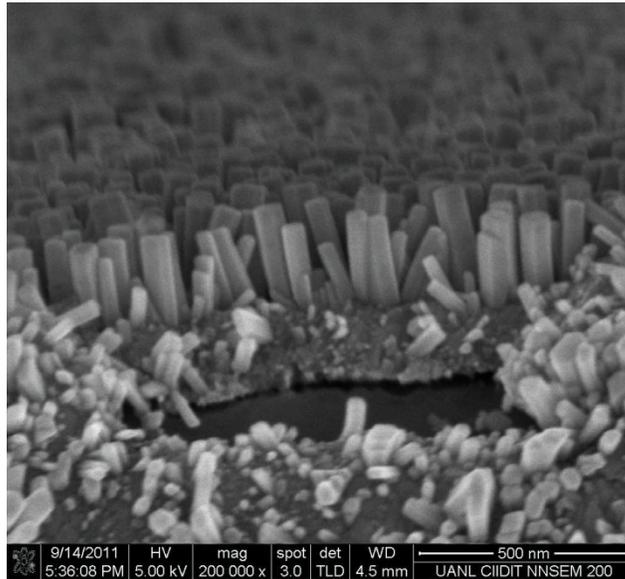


Figura 53. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.01M y tratamiento térmico de la capa semilla a 500°C.

- Nanovarillas de ZnO a una concentración de 0.05M y tratamiento térmico de 500°C en la capa semilla de ZnO (Figura 54).

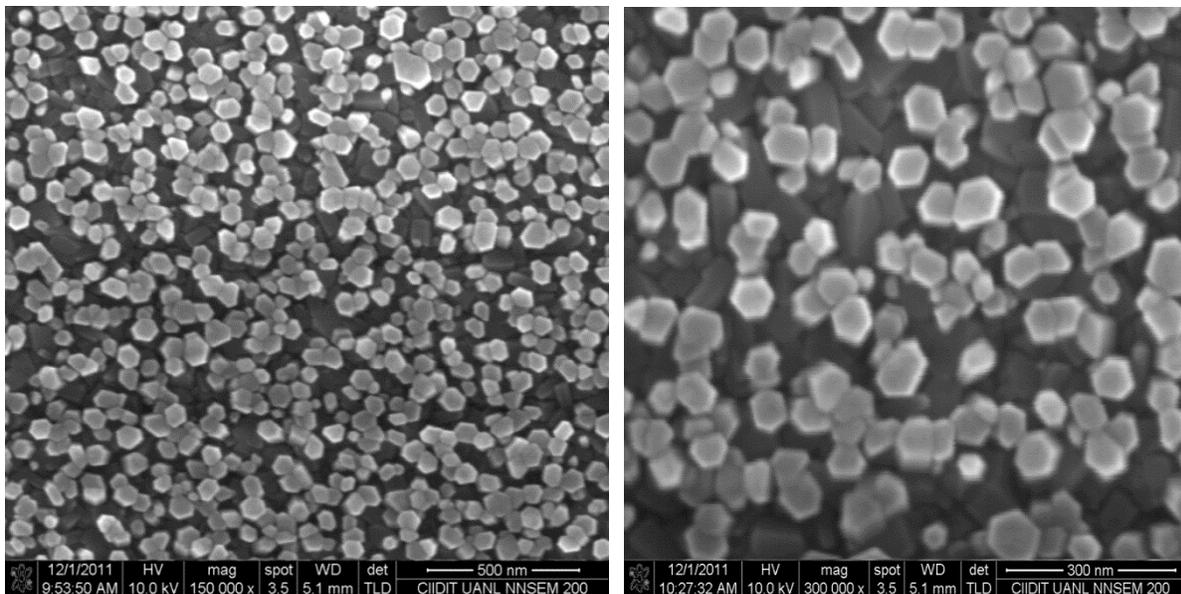


Figura 54. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.05M y tratamiento térmico de la capa semilla a 500°C.

- Nanovarillas de ZnO a una concentración de 0.01M y tratamiento térmico de 600°C en la capa semilla de ZnO (Figura 55).

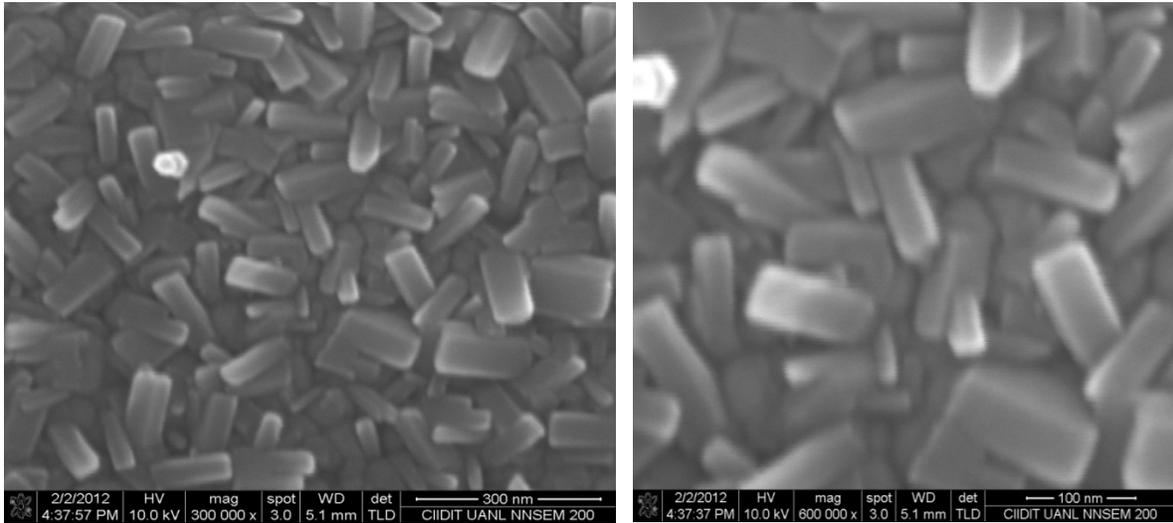
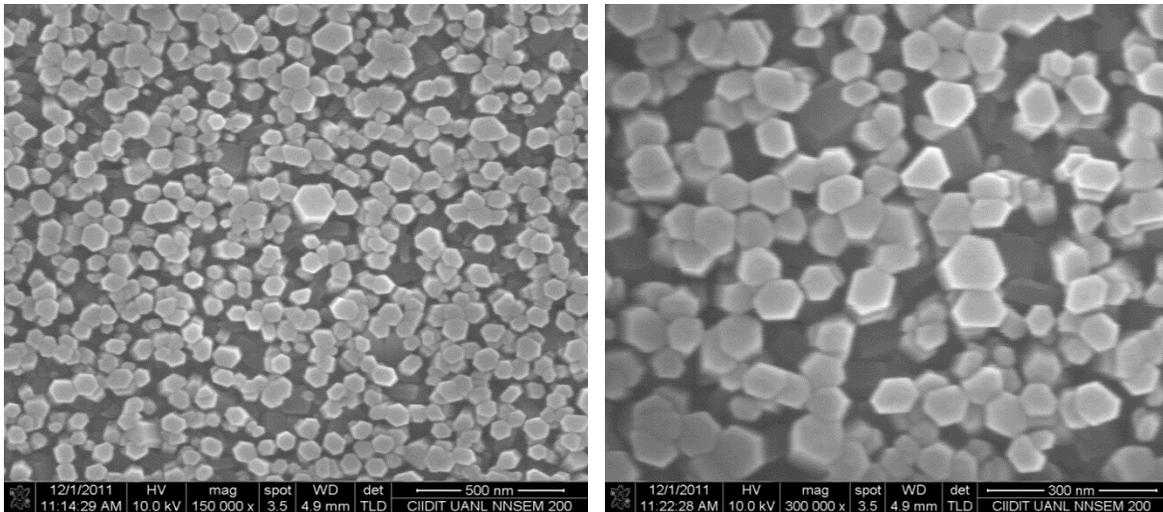


Figura 55. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.01M y tratamiento térmico de la capa semilla a 600°C.

- Nanovarillas de ZnO a una concentración de 0.05M y tratamiento térmico de 600°C en la capa semilla de ZnO (Figura 56).



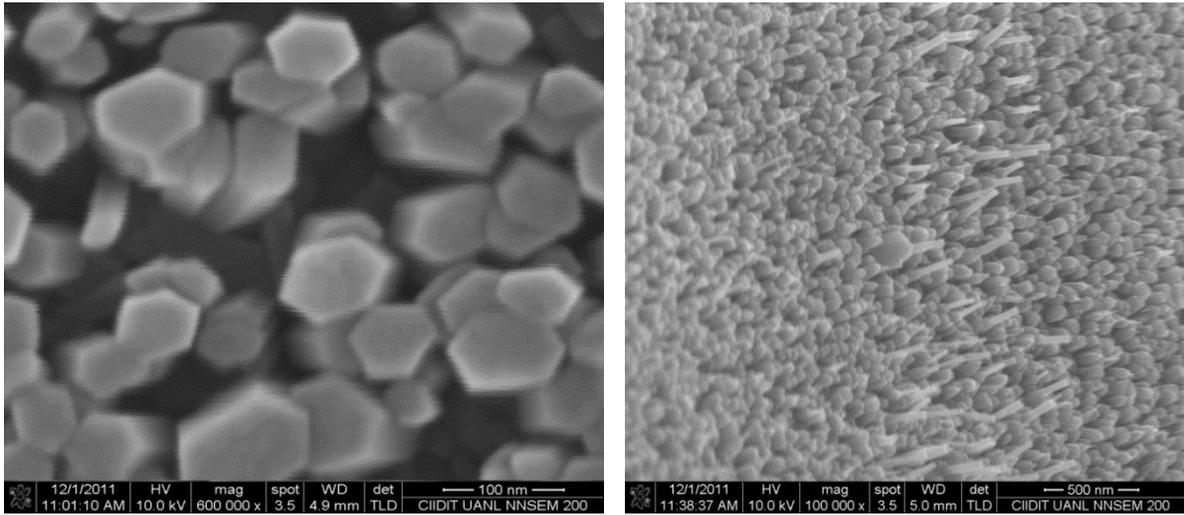


Figura 56. Imágenes SEM de nanovarillas de ZnO a 0.01M y tratamiento térmico de la capa semilla a 600°C.

De las imágenes anteriores se puede observar que se obtuvieron nanovarillas de ZnO verticalmente alineadas. El diámetro de las nanovarillas de ZnO incrementó con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico, lo cual es consistente con lo analizado en los resultados anteriores. En la figura 57 se puede observar cuantitativamente este incremento del diámetro de las nanovarillas conforme al aumento del tratamiento térmico.

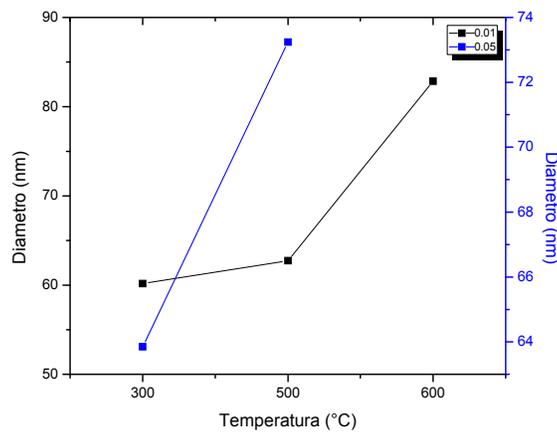


Figura 57. Relación de los diámetros de las nanovarillas de ZnO en función del tratamiento térmico.

Para la concentración de 0.01 se tienen algunas mediciones de la longitud de las nanovarillas de ZnO. Se observa que la longitud disminuye en los 500°C. Anteriormente se había mencionado que con el incremento de la temperatura en el tratamiento térmico aumenta el diámetro de la capa semilla. Pero la tasa de crecimiento cristalino vertical disminuye con el aumento del diámetro produciendo nanovarillas de baja longitud. (Figura 58).

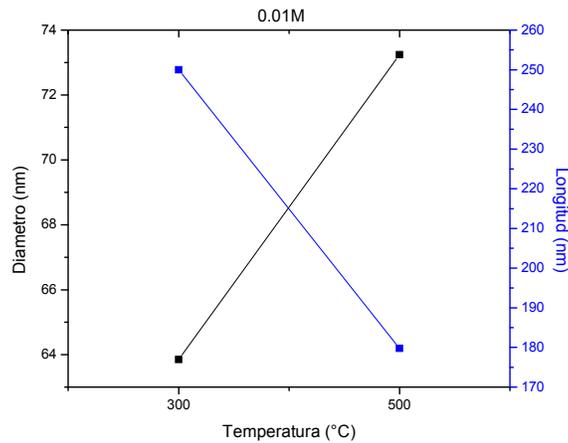


Figura 58. Relación de los diámetros y longitudes de las nanovarillas de ZnO en función del tratamiento térmico.

Se sabe que en la formación de la nanovarilla de ZnO juegan dos variables importantes que son el diámetro y la longitud. Dando lugar a una tasa de crecimiento cristalino en la horizontal y vertical. De la figura 58 se observa una relación de que a menor diámetro hay mayor longitud, y a mayor diámetro hay menor longitud. Esto es porque a menor diámetro la tasa de crecimiento horizontal es mucho más rápido, debido a la poca superficie de área que hay que llenar con los iones de Zn^{2+} y OH dando lugar a una rapidez en el crecimiento vertical, en cambio para los de mayor diámetro donde la superficie de área es mayor hay una disminución en la tasa de crecimiento vertical.

Se puede concluir que los diámetros y longitudes de las nanovarillas de ZnO están controlados por el aumento de la temperatura de tratamiento térmico dando como resultado un aumento del tamaño de cristal y disminución en la tasa de crecimiento cristalino vertical.

3.2.3.2 Caracterización estructural de las nanovarillas de ZnO

Se presenta el patrón de difracción de las nanovarillas de ZnO crecidas sobre las capas semillas de ZnO tratadas con diferentes temperaturas de tratamientos térmicos. Las nanovarillas de ZnO fueron crecidas a dos diferentes concentraciones de 0.01M y 0.05M, dejando fijo la temperatura y tiempo de reacción a 90°C y 4 horas. En la Figura 59 se muestra el patrón de difracción de las nanovarillas de ZnO crecidas en una concentración de 0.05M con los diferentes tratamientos térmicos en la capa semilla.

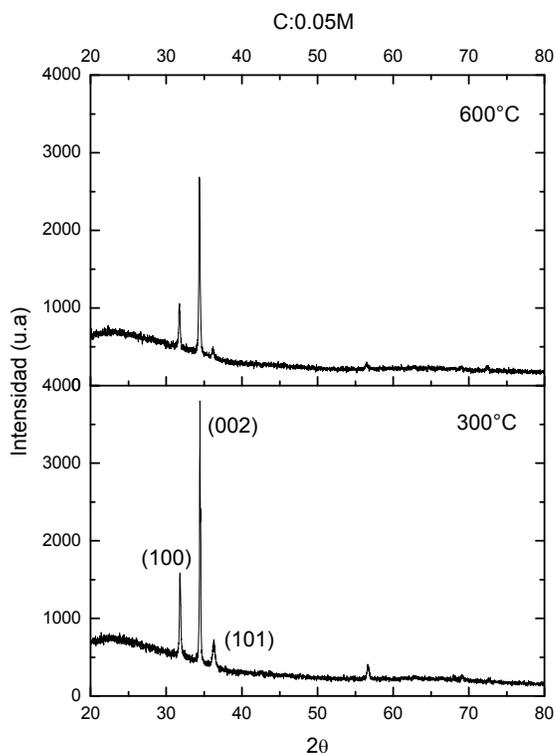


Figura 59. Patrón de difracción de las nanovarillas de ZnO a diferentes tratamientos térmicos de la capa semilla de ZnO.

Se observa que las nanovarillas de ZnO tienen una orientación preferencial en el plano (002) con una estructura hexagonal tipo Wurtzita. El pico de difracción (002) se hace más intenso para las nanovarillas que tienen un tratamiento térmico de 300°C en la capa semilla y menos intenso para las nanovarillas con tratamiento térmico de 600°C en la capa semilla. Podríamos decir que el volumen cristalino tiene una disminución para las altas temperaturas de tratamiento térmico en la capa semilla. Recordemos que anteriormente estudiamos la relación que hay entre el aumento del diámetro y la disminución de la longitud en las nanovarillas para altas temperaturas de tratamiento térmico. Esto significa que al aumentar la temperatura de tratamiento térmico empieza a reducir la longitud llevando consigo a una disminución del volumen cristalino, lo cual visto en un espectro de difracción se refiere a la disminución en la intensidad del pico para altas temperaturas de tratamientos térmicos. Pero también podemos observar que para altas temperaturas como a 600°C sigue predominando dirección preferencial (002) dejando de ser menos policristalino, lo cual concuerda con los resultados obtenidos anteriormente.

3.2.3.3 Caracterización óptica de las nanovarillas de ZnO

Se presentan las curvas de transmitancia de las nanovarillas de ZnO con las diferentes temperaturas de tratamientos térmicos en la capa semilla de ZnO a dos diferentes concentraciones de 0.01M y 0.05M (Figura 60 y 61). Se deja fijo la temperatura y tiempo de reacción a 90°C y 4 horas.

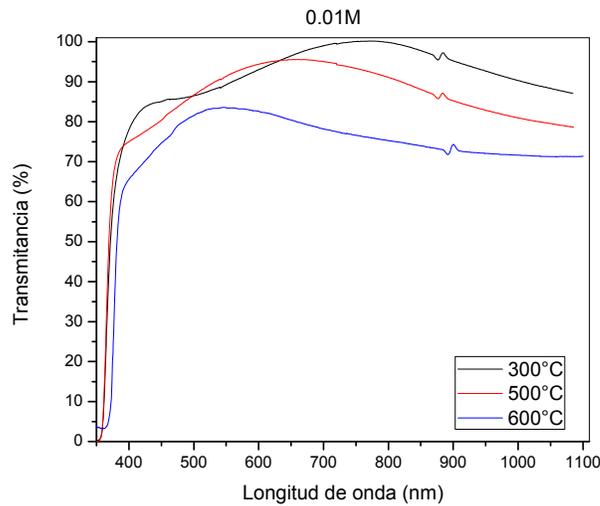


Figura 60. Curva de Transmancia de las nanovarillas de ZnO a diferentes tratamientos térmicos de la capa semilla de ZnO.

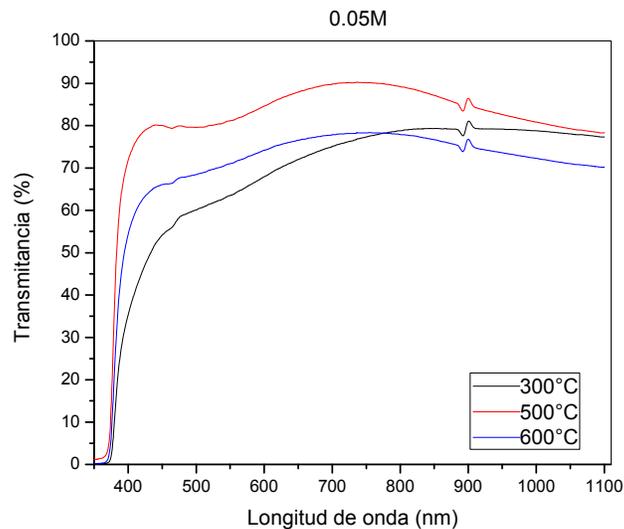


Figura 61. Curva de Transmancia de las nanovarillas de ZnO a diferentes tratamientos térmicos de la capa semilla de ZnO.

Se observa que en ambas figuras 60 y 61 en la región del visible hay una disminución en la transmitancia de las nanovarillas de ZnO con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico. Esto puede ser debido a que en altas temperaturas los diámetros son mucho más grandes lo cual da como resultado nanovarillas más cortas que si no están crecidas a la misma altura pueden haber pérdidas por dispersión de la luz dando como resultado una disminución en la transmitancia. Igualmente se observa que para la región del UV en la concentración de 0.01M hay un ligero cambio en el borde de absorción.

CAPÍTULO 4. Conclusiones

Sobre el efecto del aumento en la temperatura del tratamiento térmico en la capa semilla de ZnO depositada por ALD:

- Aumenta el volumen cristalino (planaridad en la superficie).
- Aumenta el tamaño de grano (diámetro) de 32nm a 65nm.
- Se obtiene cristales texturizados (orientación preferencial en el plano (002)).
- Aumenta la transparencia (efectos de superficie).

Sobre el efecto en el aumento de la concentración sobre las nanovarillas de ZnO:

- Para bajas concentraciones:
 - Baja densidad de Nanovarillas de ZnO.
 - Diámetro en las Nanovarillas de ZnO de aproximadamente 60nm.
 - Mayor Transparencia
- Para altas concentraciones:
 - Alta densidad de las Nanovarillas de ZnO.
 - Aumento en el diámetro de las Nanovarillas de ZnO hasta aproximadamente 120nm.
 - Menor Transparencia
 - A pesar del carácter policristalino que se obtiene, se tiene una orientación preferencial en el plano (002).

Sobre el efecto en el aumento del tiempo en el crecimiento de las nanovarillas de ZnO:

- Para la concentración de 0.01M:
 - Se mantienen el diámetro de las nanovarillas de ZnO en todo el tiempo de reacción en aproximadamente 60nm.

- Aumenta la longitud de las nanovarillas de ZnO.
- Para la concentración de 0.05M:
 - El diámetro aumenta de 80nm a 100nm.
 - Aumenta la longitud de las nanovarillas de ZnO.
 - Orientación preferencial en el plano (002).
 - Disminución en la transparencia (lo que se espera).

Sobre el aumento del tratamiento térmico de la capa semilla en las nanovarillas de ZnO:

- Para la concentración de 0.01M:
 - Aumento en el diámetro de las nanovarillas de ZnO para altas temperaturas.
 - Disminuye la longitud de las nanovarillas de ZnO (disminuye la tasa de crecimiento cristalino vertical debido al aumento del diámetro).
 - No hay cambio en la densidad de las nanovarillas de ZnO.
 - Disminución de la transmitancia
- Para la concentración de 0.05M:
 - Aumento en el diámetro de las nanovarillas de ZnO.
 - Aumento en la transmitancia, pero decae para altas temperaturas.
 - Aumenta la densidad de las nanovarillas de ZnO.
 - Tiene un carácter policristalino, pero predomina la orientación preferencial en (002).

En general:

- Se puede controlar el diámetro:
 - Con el aumento hasta 600°C en el tratamiento térmico de la capa semilla (aumenta diámetro).
 - Con altas concentraciones hasta 0.1M.

- Durante su evolución temporal en altas concentraciones.
- Se puede controlar la longitud:
 - Con el aumento del tiempo de crecimiento para cualquier concentración.
 - Con el aumento del tratamiento térmico en la capa semilla (disminuye longitud por el aumento del diámetro).
- Se puede controlar la densidad:
 - Aumentando las concentraciones hasta 0.05M (aumenta densidad).

TRABAJO A FUTURO

Uno de los temas de estudio en la actualidad es el uso de energías renovables, entre ellas, la energía solar. Usando dispositivos fotovoltaicos como las celdas solares se puede convertir energía solar en energía eléctrica. Dentro del campo de las celdas solares se encuentran las celdas solares tipo Gratzel (DSSC, Dye Sensitive Solar Cells). Actualmente las celdas solares tipo Gratzel tienen varios retos tecnológicos que vencer los cuales afectan a su eficiencia. Entre estos problemas se encuentran la generación de carga y el transporte electrónico en la celda. En base a los resultados obtenidos con nuestras condiciones experimentales se propone como trabajo a futuro usar las Nanovarillas de ZnO en las celdas solares tipo Gratzel de manera que puedan resolverse los problemas antes mencionados:

- La generación de carga en la celda.

El tinte que se usa en las celdas tipo Gratzel sirve para generar portadores de carga las cuales son conducidos a través de la celda. Una de las ventajas de las Nanovarillas de ZnO es su gran área superficial sobre la cual podría distribuirse mayor cantidad de tinte. Al haber más tinte, se absorberán más fotones generando muchos portadores de carga (electrones).

- Las condiciones de transporte electrónico en la celda.

Los electrones generados en la celda son transportados hacia los electrodos. Generalmente se pierden electrones en el camino debido a efectos de recombinación causando corto circuito en la celda. Otra de las ventajas de las Nanovarillas de ZnO es su verticalidad y ligera separación entre ellas, lo cual permite una mejor conducción de los portadores de carga a través de la celda y así mismo hacer llegar una mayor cantidad de electrones a los electrodos.

REFERENCIAS

- [1] M. Fuller, *Science* 70, 196 (1929).
- [2] C. Bunn, *Proc. Phys. Soc* 47, 835 (1 Sept, 1935).
- [3] G.S. Kino, R.S. Wagner, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 1480.
- [4] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 2595.
- [5] Y.W. Heo, D.P. Norton, L.C. Tien, Y. Kwon, B.S. Kang, F. Ren, S.J. Peaton, J.R. LaRoche, *Mater. Sci. Eng. R* 47, 1 (2004).
- [6] M.S. Ramachalam, A. Rohatgi, W.B. Carter, J.P. Shaffer, T.K. Gupta, *J. Electron. Mater.* 24 (1995) 413.
- [7] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, *Thin Solid Films* 102 (1983) 1.
- [8] K.S. Weissenrieder, J. Muller, *Thin Solid Films* 300 (1997) 30.
- [9] J.B. Webb, D.F. Williams, M. Buchanan, *Appl. Phys. Lett.* 39 (1981) 640.
- [10] H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Mori, N. Ogawa, *Thin Solid Films* 246 (1994) 86.
- [11] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Hio, Y. Lu, H. Shen, *J. Cryst. Growth* 225, 110 (2001).
- [12] J.A. Aranovich, D. Golmayo, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 4260.
- [13] L. Stolt, J. Hedström, M. Ruc, J. Kessler, K.O. Velthaus, H.W. Schock, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 597.
- [14] Heo, Y. W., et al., *Appl. Phys. Lett.* (2002) 81 (16), 3046.
- [15] T. Makino et al., *Appl. Phys. Lett.* 77, 1632 (2000).
- [16] J. Webb, D. Williams, and M. Buchanan, *Appl. Phys. Lett.* 39, 640 (1981).
- [17] M. Brett, R. McMohan, J. Affinito, and R. Parsons, *J. Vac. Sci. Technol. A* 1, 352 (1983).
- [18] H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Mori, N. Ogawa, *Thin Solid Films* 46 (1994) 86.
- [19] S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991).
- [20] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. G. Yan, Y.Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. D. Yang, *Science* 292, 1897 (2001).
- [21] J. Y. Li, X. L. Chen, H. Li, M. He, Z. Y. Qiao, *J. Cryst. Growth* 233, 5 (2001).
- [22] Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* 291, 1947 (2001).
- [23] J. J. Wu, S. C. Liu, C. T. Wu, K. H. Chen, L. C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1312 (2002).
- [24] M.J. Zheng, L.D. Zhang, G.H. Li and W. Z. Shen, *Chem. Phys. Lett.* 363(2002)123-128.
- [25] C. H. Liu, J. A. Zapien, Y. Yao, X. M. Meng, C. S. Lee, S. S. Fan, Y. Lifshitz and S. T. Lee, *Adv. Mater.* 15(2003) 838-841.
- [26] P. X. Gao and Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 7534-7537.
- [27] J. S. Lee, K. Park, M. I. Kang, I. W. Park, S. W. Kim, W. K. Chom, H. S. Han and S. Kim, *J. Cryst. Growth* 254 (2003) 423-431.
- [28] Q. X. Zhao, P. Klason and M. Willander, *Appl. Phys. A*, 88 (2007) 27-30.

- [29] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber and P. Yang, *Adv. Mater.* 13(2001) 113-116.
- [30] Y. Sun, G. M. Fuge and M. N. R. Ashfold, *Chem. Phys. Lett.* 396 (2004) 21-26.
- [31] J. Wu and S. C. Liu, *Adv. Mater.* 14 (2002) 215-218.
- [32] W. I. Park, D. H. Kim, S.W. Jung and G. C. Yi, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 4232-4234.
- [33] H. D. Yu, Z. P. Zhang, M. Y. Han, X. T. Hao and F. R. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 2378-2379.
- [34] L. Vayssieres, K. Keis, S. E. Lindquist and A. Hagfeldt *J. Phys. Chem. B* 105(2001) 3350-3352.
- [35] L. Vayssieres, *Adv. Mater.* 15 (2003) 464-466.
- [36] K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, R. Hunger, S. Niki, *Appl. Phys. Lett.* 79, 4139 (2001).
- [37] Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* 72, 3270 (1998).
- [38] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morko, *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005).
- [39] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* 70, 2230 (1997).
- [40] Vayssieres, L.; Keis, K.; Kindquist, S.E.; Hagfeldt, A. Purpose Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 3350-3352.
- [41] Y.W. Heo, D.P. Norton, L.C. Tien, Y. Kwon, B.S. Kang, F. Ren, S.J. Pearton, J.R. LaRoche, *Mater. Sci. Eng. R* 47, 1 (2004).
- [42] M.H. Huang, S. Mao, H.Q. Feick, H.Q. Yan, Y.Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P.D. Yang, *Science* 292, 1897 (2001).
- [43] H. Rensmo, K. Keis, H. Lindstrom, S. Sodergren, A. Solbrand, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist, L.N. Wang, M. Muhammed, *J. Phys. Chem. B* 101, 2598 (1997).
- [44] L. Liao, H.B. Lu, J.C. Li, C. Liu, D.J. Fu, *Appl. Phys. Lett.* 91, 173110 (2007).
- [45] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Hio, Y. Lu, H. Shen, *J. Cryst. Growth* 225, 110 (2001).
- [46] D.K. Hwang, S.H. Kang, J.H. Lim, E.G. Yang, J.Y. Oh, J.H. Yang, S.J. Park. *Appl. Phys. Lett.* 86, 222101 (2005).
- [47] N.W. Emanetoglu, J. Zhu, Y. Chen, J. Zhong, Y.M. Chen, Y.C. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 85, 3702 (2004).
- [48] W.I. Park, G.C. Yi, *Adv. Mater.* 16, 87 (2004).
- [49] J. Nayak, S.N. Sahu, J. Kasuya, S. Nozaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 115303 (2008).
- [50] M. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P.D. Yang, *Adv. Mater.* 13, 113 (2001).
- [51] J.H. Choi, H. Tabata, T. Kawai, *J. Cryst. Growth* 226, 493 (2001).
- [52] T. Martensson, P. Carlberg, M. Borgstrom, L. Montelius, W. Seifert, L. Samuelson, *Nano Lett.* 4, 699 (2004).
- [53] X. Wang, C.J. Summers, Z.L. Wang, *Nano Lett.* 4, 423 (2004).
- [54] L. Vayssieres. *Adv. Mater.* 15, 464 (2003).

- [55] M.H. Sun, Q.F. Zhang, J.L. Wu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 3798 (2007).
- [56] J.B. Cui, C.P. Daghljan, U.J. Gibson, R. Pusche, P. Geithner, L. Ley, *J. Appl. Phys.* 97, 44315 (2005).
- [57] P.X. Gao, J.H. Song, J. Liu, Z.L.Wang, *Adv. Mater.* 19, 67 (2003).
- [58] J.B. Cui, C.P. Daghljan, U.J. Gibson, R. Pusche, P. Geithner, L. Ley, *J. Appl. Phys.* 97, 44315 (2005).
- [59] P.X. Gao, J.H. Song, J. Liu, Z.L.Wang, *Adv. Mater.* 19, 67 (2003).
- [60] J.S. Huang, C.F. Lin, *J. Appl. Phys.* 103, 014304 (2008).
- [61] T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y.J. Zhang, X.D. Wang, *Nanotechnology* 18, 035605 (2007).
- [62] M.H. Sun, Q.F. Zhang, J.L. Wu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 3798 (2007).
- [63] T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y.J. Zhang, X.D. Wang, *Nanotechnology* 18, 035605 (2007).
- [64] J.J. Song, S. Lim, *J. Phys. Chem. C* 111, 596 (2007).
- [65] Uanchang Li, Vageesh Kumar, Yan Li, 3Haitao Zhang, Tobin J. Marks, and Robert P.H. Chang; *Chem. Mater* 17, 1001-1006 (2005).
- [66] J.S. Huang, C.F. Lin, *J. Appl. Phys.* 103, 014304 (2008).
- [67] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H.J. Choi, *Adv. Mater.* 12, 323 (2002).
- [68] Zhong Lin Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R829–R858.
- [69] A. Filipetti, V. Fiorentini, G. Capellini, A. Bosin, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 8026.
- [70] O. Madelung, “*Semiconductors-Basic Data*”, Springer (1996).
- [71] O. Dulub, L. A. Boatner and U. Diebold, *Surf. Sci.* 519 (2002) 201.
- [72] B. Meyer and D. Marx, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 035403.
- [73] P. W. Tasker, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12 (1979) 4977.
- [74] O. Dulub, U. Diebold and G. Kresse. *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 016102.
- [75] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton and N.M. Harrison, *Phys.Rev. Lett.* 86 (2001) 3811.
- [76] V. Staemmler, K. Fink, B. Meyer, D. Marx, M. Kunat, S. G. Girol, U. Burghaus and WollCh, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 106102.
- [77] Y. Li, G.S.Tompa, S. Liang, C. Gorla, C. Lu, J.Doyle, *J VacSciTechol A* 15 (1997) 1663.
- [78] D.W. Palmer, Available from: <http://www.semiconductors.co.uk>, 2002.
- [79] D, Florescu, L, G, Mourok, F, H, Pollack, D, C, Look, G, Cantwell, X, Li, *J Appl. Phys.*, 91(2002)890.
- [80] D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R14316.
- [81] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek, A. V. Rodina, *Phys. Stat. Sol. (b)* 241 (2004)231.
- [82] P. H. Kasai, *Phys. Rev.* 130, 989 (1963).

- [83] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.* 79, 7983 (1996).
- [84] S. Yamauchi, Y. Goto, and T. Hariu, *J. Cryst. Growth* 260, 1 (2004).
- [85] M. Liu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *J. Lumin.* 54, 35 (1992).
- [86] E. G. Bylander, *J. Appl. Phys.* 49, 1188 (1978).
- [87] X. Yang, G. Du, X. Wang, J. Wang, B. Liu, Y. Zhang, D. Liu, D. Liu, H. C. Ong, and S. Yang, *J. Cryst. Growth* 252, 275 (2003).
- [88] J. Zhong, A. H. Kitai, P. Mascher, and W. Puff, *J. Electrochem. Soc.* 140, 3644 (1993).
- [89] K. Johnston, M. O. Henry, D. M. Cabe, T. Agne, and T. Wichert, Proceedings of the Second Workshop on "SOXESS European Network on ZnO, 27-30 October 2004, Caernarfon, Wales, UK.
- [90] R. Dingle, *Phys. Rev. Lett.* 23, 579 (1969).
- [91] Q. X. Zhao, P. Klason, M. Willander, et al., *Appl. Phys. Lett.* 87, 211912 (2005).
- [92] T. Moe Børseth, B. G. Svensson, A. Yu. Kuznetsov, P. Klason, Q. X. Zhao, and M. Willander, *Appl. Phys. Lett.* 89, 262112 (2006).
- [93] P. Klason, T. M. Børseth, Q. X. Zhao, et al., *Solid State Communication* 145, 321 (2008).
- [94] J.W. Nielsen, E.F. Dearborn, *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 1762.
- [95] G.A. Wolf, H.E. Labelle, *J. Am. Cer. Soc.* 48 (1965) 441.
- [96] K.Oka, H.Shibata, S.Kashiwaya, *J. Crystal Growth* 237 (2002) 509.
- [97] Y.S. Park, D.C. Reynolds, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 756.
- [98] J.M. Ntep, S. Said Hassani, A. Lusson, A. Tromson-Carli, D. Ballutaud, G. Didier, R. Triboulet, *J. Crystal Growth* 207 (1999) 30.
- [99] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, N. Sakagami, *J. Crystal Growth* 214/215 (2000) 72.
- [100] E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* 260 (2004).
- [101] J. Wu and S. Liu, *Adv. Mater.* 14, 215 (2002).
- [102] P. Gao et al., *Science* 309, 1700 (2005).
- [103] B. Cao et al., *Nanotechnology* 16, 2567 (2005).
- [104] K. Sundaram and A. Khan, *Thin Solid Films* 295, 87 (1997).
- [105] A. Tsukazaki et al., *Nat. Mater.* 4, 42 (2005).
- [106] T. Nobis, E. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Phys. Rev. Lett.* 93, 103903 (2004).
- [107] X. Wang, Y. Ding, C. J. Summers, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* 108, 8773 (2004).
- [108] L. M. Kukreja, S. Barik, P. Misra, *J. Cryst. Growth* 268, 531 (2004).
- [109] J. W. Chiou, K. P. Krishna Kumar, J. C. Jan, H. M. Tsai, C. W. Bao, W. F. Pong, F. Z. Chien, M.-H. Tsai, I.-H. Hong, R. Klauser, J. F. Lee, J. J. Wu, and S. C. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 85, 3220 (2004).
- [110] Z. Fan, and J. G. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 86, 123510 (2005).

- [111] A. Kolmakov, and M. Moskovits, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34, 151 (2004).
- [112] Y. Zhang, A. Kolmakov, S. Chretien, H. Metiu, M. Moskovits, *Nano Lett.* 4, 403 (2004).
- [113] H. T. Ng, B. Chen, J. Li, J. Han, M. Meyyappan, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2023 (2003).
- [114] D. F. Liu, D. S. Tang, L. J. Ci, X. Q. Yan, Y. X. Liang, Z. P. Zhou, H. J. Yuan, W. Y. Zhou, G. Wang, *Chin. Phys. Lett.* 20, 928 (2003).
- [115] S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H.-J. Lee, H.-W. Shim, E.-K. Suh, C. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.* 363, 134 (2002).
- [116] T. W. Kim, T. Kawazoe, S. Yamazaki, M. Ohtsu, and T. Sekiguchi, *Appl. Phys. Lett.* 84, 3358 (2004).
- [117] S. Chakrabarti, and S. Chaudhuri, *Mater. Chem. Phys.* 87, 196 (2004).
- [118] D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djurišić, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, and S. J. Xu, *Appl. Phys. Lett.* 85, 1601 (2004).
- [119] H. J. Fan, R. Scholz, F. M. Kolb, M. Zacharias, U. Gösele, F. Heyroth, C. Eisenschmidt, T. Hempel, J. Christen, *Appl. Phys. A* 79, 1895 (2004).
- [120] T. Y. Kim, J. Y. Kim, M. S. Kumar, E.-K. Suh, K. S. Nahm, *J. Cryst. Growth* 270, 491 (2004).
- [121] D. Zhao, C. Andreazza, P. Andreazza, J. Ma, Y. Liu, and D. Shen, *Chem. Phys. Lett.* 399, 522 (2004).
- [122] W. Lee, M.-C. Jeong, and J.-M. Myoung, *Nanotechnology* 15, 1441 (2004).
- [123] W. I. Park, Y. H. Jun, S. W. Jung, and G. Yi, *Appl. Phys. Lett.* 82, 964 (2003).
- [124] Y. Gu, I. L. Kuskovsky, M. Yin, S. O'Brien, and G. G. Neumark, *Appl. Phys. Lett.* 85, 3833 (2004).
- [125] I. Shalish, H. Temkin, and V. Narayanamurti, *Phys. Rev. B.* 69, 245401 (2004).
- [126] X. Wang, Y. Ding, C. J. Summers, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* 108, 8773 (2004).
- [127] Z. Fan, P. Chang, E. C. Walter, C. Lin, H. P. Lee, R. M. Penner, J. G. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 85, 6128 (2004).
- [128] J. C. Johnson, H. Yan, P. Yang, R. J. Saykalley, *J. Phys. Chem. B* 107, 8816 (2003).
- [129] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, P. Yang, *Adv. Mater.* 14, 158 (2002).
- [130] Z. Fan, P. Chang, E. C. Walter, C. Lin, H. P. Lee, R. M. Penner, J. G. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 85, 6128 (2004).
- [131] Huang, M. H., et al., *Science* (2001) 292, 1897.
- [132] E. C. Greyson, Y. Babayan, and T. W. Odom, *Adv. Mater.* 16, 1348 (2004).
- [133] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science* 292, 1897 (2001).
- [134] C. Liu, J. A. Zapien, Y. Yao, X. Meng, C. S. Lee, S. Fan, Y. Lifshitz, S. T. Lee, *Adv. Mater.* 15, 838 (2003).
- [135] J. C. Johnson, H. Yan, P. Yang, R. J. Saykalley, *J. Phys. Chem. B* 107, 8816 (2003).
- [136] M. Yan, H. T. Zhang, E. J. Widjaja, and R. P. H. Chang, *J. Appl. Phys.* 94, 5240 (2003).
- [137] X. Wang, C. J. Summers, and Z. L. Wang, *Nano Lett.* 4, 423 (2004).

- [138] W. I. Park, and G.-C. Yi, *Adv. Mater.* 16, 87 (2004).
- [139] S. Y. Li, P. Lin, C. Y. Lee, M. S. Ho, T. Y. Tseng, *J. Nanosci. Nanotech.* 4, 968 (2004).
- [140] H. T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y. P. Chen, M. Meyyappan, *Nano.Lett.* 4, 1247 (2004).
- [141] C. Geng, Y. Jiang, Y. Yao, X. Meng, J. A. Zapien, C. S. Lee, Y. Lifshitz, and S. T. Lee, *Adv. Funct. Mater.* 14, 589 (2004).
- [142] Y. Zhang, H. Jia, R. Wang, C. Chen, X. Luo, D. Yu, and C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 83, 4631 (2003).
- [143] J.J. Wu, and S.-C. Liu, *Adv. Mater.* 14, 215 (2002).
- [144] J. Park, H.-Ho Choi, K. Siebein, and R. K. Singh, *J. Cryst. Growth* 258, 342 (2003).
- [145] B. Sang and M. Konagai, *Proc. of 25th PVSC* (Washington D.C., 1996), p. 1085.
- [146] H. Kim and P. C. McIntyre, *J. Korean Phys. Soc.* 48, 5 (2006).
- [147] W. Lee, Y. Choi, K. Hong, N. H. Kim, Y. Park and J. Park, *J. Korean Phys. Soc.* 46, L756 (2005).
- [148] S. J. Noh, S. K. Lee, E. H. Kim and Y. J. Kong, *Curr. Appl. Phys.* 6, 171 (2006).