



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**“Estudio de las propiedades fotoluminiscentes, eléctricas y de fotorrespuesta
del ZnO monocristalino impurificado con Cu”**

*Tesis presentada para obtener el grado de
Doctora en Dispositivos Semiconductores*

Presenta:

M. C. Q. Janet Ramírez Márquez # 221570364

Dirigida por:

Dr. José Alberto Luna López
Director

Dr. José Álvaro David Hernández De la Luz
Co-Director

Dr. Gabriel Juárez Díaz
Co-Director

*©BUAP, 12 de enero de 2026.
Todos los derechos reservados.*

Beca SECIHTI # 810009



Índice

Resumen	1
Introducción	3
Hipótesis	5
Justificación	5
Objetivo general	5
Objetivos particulares	6
Capítulo I Marco teórico	7
1.1 Estructuras cristalinas del óxido de zinc (ZnO)	8
1.2 Estructura de bandas del ZnO	11
1.3 Propiedades eléctricas del ZnO	12
1.4 Propiedades térmicas del ZnO	13
1.5 Presencia de defectos en ZnO	14
1.6 Métodos de obtención del ZnO	21
1.7 Difusión en estado solido	23
Capítulo II Métodos de caracterización	26
1.8 Métodos de caracterización	27
1.8.1 Difracción de rayos X (DRX)	27
1.8.2 Espectroscopia Raman	29
1.8.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	31
1.8.4 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y Fluorescencia de rayos X (FRX)	33
1.8.5 Fotoluminiscencia (FL)	36
1.8.6 Efecto Hall	37
1.8.7 Fotoconductividad	40
Capítulo III Metodología	43
2.1 Características de los sustratos de ZnO	44
2.2 Identificación de las caras de los sustratos	45
2.3 Limpieza de los sustratos	46
2.4 Equipo usado para la caracterización de las muestras	47



2.5	Cortado de los sustratos.....	48
2.6	Proceso general para la difusión de cobre.....	49
2.7	Depósito de cobre.....	50
2.8	Oxidación superficial del cobre.....	52
2.9	Difusión del cobre a distintas temperaturas.....	54
2.10	Remoción de la capa de cobre.....	56
Capítulo IV Resultados y discusión		58
3.1	Difracción de rayos X.....	59
3.2	Espectroscopia Raman.....	66
3.3	SEM y EDS.....	74
3.4	Fotoluminiscencia.....	81
3.5	Efecto Hall.....	88
3.6	Fluorescencia de rayos X.....	100
3.7	Fotorrespuesta.....	102
Conclusiones		107
Referencias.....		110

Contenido de tablas.

- Tabla 1: Energías de formación de los defectos puntuales en función de la posición del nivel de Fermi (ϵ_f) y de los límites de potencial químico $E_f(\mu\text{ZnZnO} = \mu\text{ZnO})$ y $E_f(\mu\text{ZnZnO} = \mu\text{ZnO} + \Delta E_f\text{ZnO})$ [94] para diferentes estados de carga.....16
- Tabla 2: Medición de resistencia (R) con el método de 4 puntas de Van der Paw sugerido por el NIST para mediciones de efecto Hall, indicando los contactos sobre los cuales se aplica corriente (I) y se mide voltaje (V).38
- Tabla 3: Mediciones que involucran un campo magnético positivo (P) y negativo (N) indicando el orden de los contactos para aplicar la corriente y medir el voltaje, así como, el cálculo para las diferencias de voltaje.....39
- Tabla 4: Temperaturas, tiempos y etiquetas de los sustratos sometidos al proceso de difusión y de los sustratos empelados como testigos.....54
- Tabla 5: Ángulos 2 Theta ($^\circ$) correspondientes a los planos (0002) y (0004) para cada uno de los sustratos sin difusión, comparados con los ángulos reportados en la carta cristalográfica 00-036-145159
- Tabla 6: Análisis del ancho del pico y tamaño del cristal del plano (0002) de la cara de zinc y de la cara de oxígeno de cada sustrato.61
- Tabla 7: Posiciones angulares 2 Theta ($^\circ$), de los picos de difracción de la capa de cobre depositada sobre vidrio.63
- Tabla 8: Posiciones angulares de las fichas cristalográficas 00-045-0937 y 00-005-0667 para las fases cristalinas del óxido cúprico y cuproso respectivamente.....64



- Tabla 9: Ancho de pico calculado para los modos E_2 (low) y E_2 (high) de cada uno de los sustratos por ambas caras. Los valores obtenidos se acercan a los que se reportan en la literatura.68
- Tabla 10: Ancho de pico calculados para los sustratos de ZnO con cobre a diferentes tiempos y temperaturas de difusión, en donde se observan un incremento de los anchos de pico de los modos E_2 (low) y E_2 (high) en comparación con los valores observados en la tabla 9 de los sustratos sin difundir.74
- Tabla 11: Longitudes de onda de los defectos puntuales presentes en los sustratos de ZnO para ambas caras.84
- Tabla 12: Voltajes de Hall, concentración de portadores, movilidades, conductividad y resistividad de los sustratos de ZnO por ambas caras obtenidos de las mediciones de efecto Hall.90
- Tabla 13: Voltajes de Hall, concentración de portadores, movilidades, conductividad y resistividad obtenidos de las mediciones de efecto Hall de los sustratos de ZnO difundidos con cobre.96
- Tabla 14: Valores de intensidad, resistencia, resistividad y conductividad calculados a partir de los valores de Intensidad con luz y sin luz UV y un voltaje 0.1 V de la figura 75.106

Contenido de figuras.

- Figura 1: Estructura cristalina de ZnO Hexagonal-Wurzita con la cara de zinc (0001) y la cara (0001). Imagen obtenida de nucleus.usal.es9
- Figura 2: a), b), c) Estructuras cristalinas; d), e), f) Geometrías de coordinación; g), h), i) Geometrías moleculares.10
- Figura 3: a) Diagrama de bandas del ZnO Wurzita [69, 70]; b) Diagrama de bandas en la primera zona de Brillouin para el ZnO [69].11
- Figura 4: Defectos en cristales: a) Estructura perfecta; b) vacancia; c) intersticio; d) sustitucional de átomo pequeño; e) sustitución de átomo grande; f) dislocación; g) límite de grano; h) macla15
- Figura 5: a) Vacancias de oxígeno (VO_0), b) vacancia de oxígeno (VO_2^+) y c) vacancia de zinc (VZn_2^-) [98].17
- Figura 6: a) Zinc intersticial octaédrico (Zn_i^{2+}), b) Oxígeno intersticial con desdoblamiento (O_i0 split) y c) oxígeno intersticial octaédrico (O_i2^- oct) [98]18
- Figura 7: a) Zinc 2^+ en sitios de oxígeno (ZnO_2^+), b) Oxígeno 2^- en sitios de zinc (OZn_2^-) [98]19
- Figura 8: Defectos intrínsecos estequiométricos: a) Estructura perfecta; b) defecto Schottky; c) defecto Frenkel.20
- Figura 9: Diagrama de bandas que se obtiene cuando el ZnO es impurificado con cobre, mostrando la transición electrónica entre los niveles (Cu^+ , h) pasa al nivel $Cu^{2+} T_2$ [114].21
- Figura 10: Esquema de un sistema de crecimiento hidrotermal, F: hornos (1, 2), T: termopares para control (1, 2) y monitorización (3), P: manómetro, A: autoclave, C: crisol de Pt, S: cristales semilla, N: nutriente, B: deflector. [126]23
- Figura 11: Mecanismos de difusión a través de vacancias (a y b), intersticios (c) y la combinación entre la sustitución de un átomo intersticial por otro de la red y la migración de este último hacia un intersticio cercano [36].25
- Figura 12: Radiaciones del espectro electromagnético con longitud de onda, frecuencia y energía. Imagen obtenida de redestelecom.es27
- Figura 13: Esquema de la ley de Bragg donde rayos X inciden sobre un par de planos cristalinos paralelos y son difractados a un ángulo 2θ [136].28



• Figura 14: a) Esquema de un tubo de rayos X, b) esquema de generación de rayos X característicos [134].	29
• Figura 15: a) Esquema del equipo Raman; b) espectro Raman con los tipos de dispersión [141].	31
• Figura 16: Esquema de un equipo de SEM [142]	33
• Figura 17: a) Esquema del equipo de EDS [145], b) Esquema del equipo de FRX utilizado	35
• Figura 18: a) Esquema de un equipo de fotoluminiscencia [150] b) Tipos de emisión [152]	37
• Figura 19: a) Diagrama de efecto Hall b) Diagrama de 4 puntos con la configuración de Van der Paw	40
• Figura 20: a) Esquema de equipo de fotoconductividad, b) Transiciones electrónicas [154]	41
• Figura 21: Sustratos de óxido de zinc monocristalino tal como se adquirieron.	45
• Figura 22: a) Bosquejo de cortes en un sustrato de ZnO por el MTI corporation b) Identificación de las caras por el corte en dos esquinas.	46
• Figura 23: Materiales y solventes empleados en el proceso de limpieza	47
• Figura 24: Bosquejo del cortado de los sustratos en 4 fracciones de 5x5 mm y con los tiempos y temperaturas de difusión que serán empleados para este trabajo.	48
• Figura 25: Procedimiento de pegado, corte y retirado de los sustratos ya cortados.	49
• Figura 26: Diagrama de los sustratos en cada una de las etapas del proceso de difusión a seguir en este trabajo. E el paso 1 se realiza el depósito de una pequeña capa de cobre la cual, en el paso 2, se oxidará ligeramente para que en el paso 3 se realice el proceso de difusión. En el paso 4 se removerá la capa residual de óxido de cobre.	50
• Figura 27: Bosquejo del funcionamiento del cañón de electrones.	51
• Figura 28: Imágenes del proceso de evaporación que se realizó en el CINVESTAV.	51
• Figura 29: Imágenes de los sustratos después del proceso de evaporación.	52
• Figura 30: Imágenes del horno y de los sustratos después de la oxidación.	53
• Figura 31: Imagen de los sustratos después de la difusión.	55
• Figura 32: Imágenes a 20x de la superficie de las muestras después de la difusión.	56
• Figura 33: Etapas de remoción de la capa de cobre mediante pulido mecánico.	57
• Figura 34: Patrones de difracción de rayos X de los sustratos por ambas caras a) cara de oxígeno y b) cara de zinc, donde se observan los planos (0002) y (0004) que son característicos de la fase hexagonal Wurzita del ZnO.	60
• Figura 35: Ancho de pico del plano (0002) de los sustratos de ZnO por ambas caras. Se observa que la cara de oxígeno presenta una mayor cristalinidad en comparación con la cara de zinc al poseer los picos más estrechos.	61
• Figura 36: Comparación de intensidades de los picos (0002) y (0004) de los sustratos A, B y D por ambas caras. Además, se observa la presencia de la $K\beta$ del plano (0002) que se presenta en muestras con una alta cristalinidad.	62
• Figura 37: Patrones de difracción de la capa de cobre antes y después de la oxidación, en donde se observa que el cobre no se oxidó por completo.	63
• Figura 38: Patrón de difracción de la película de cobre y la película de cobre oxidada en ZnO	65
• Figura 39: Patrón de difracción de las capas remanentes de óxido de cobre después de la difusión, en donde se observa una mezcla de ambas fases cristalinas del óxido de cobre, siendo la fase cúprica la que se presenta en mayor proporción a mayor tiempo y temperatura de difusión.	66
• Figura 40: Espectros Raman de los sustratos de ZnO sin dopar por ambas caras. Se observan los tres modos vibracionales característicos para el ZnO hexagonal-Wurzita.	67
• Figura 41: Comparación de intensidades de ambas caras de los sustratos de ZnO sin dopar.	69



• Figura 42: Espectros Raman de los sustratos con capa de óxido de cobre a diferentes temperaturas y tiempos de difusión.	70
• Figura 43: Región del multifonón de las muestras a diferentes tiempos y temperaturas.	71
• Figura 44: Espectros Raman de los sustratos difundidos sin la capa remanente de cobre. Se observa la presencia de los tres modos vibracionales principales del ZnO E_2 (low), E_2 (high) y $2E_2$ (M) con su réplica A_1 (LO) y el modo vibracional B_g del cobre.	73
• Figura 45: Espectros Raman de los sustratos sin dopar y dopados con cobre, en donde los sustratos dopados presentan una disminución en la intensidad y un ensanchamiento de los modos vibracionales en comparación con los sustratos sin dopar.	74
• Figura 46: Micrografías SEM de los sustratos por ambas caras previo al proceso de difusión a 250 X.	75
• Figura 47: Micrografías SEM de los sustratos por ambas caras previo al proceso de difusión a 5000 X.	76
• Figura 48: a) EDS de las muestras en la primera medición, b) EDS de las muestras en la segunda medición.	77
• Figura 49: Micrografías SEM a 1000X de la capa de óxido de cobre a diferentes tiempos y temperaturas de difusión.	78
• Figura 50: Gráfica de la concentración de cobre en la capa residual mediante EDS.	79
• Figura 51: Micrografías SEM a 5000X de los sustratos difundidos sin la capa de óxido de cobre ...	80
• Figura 52: Cuantificación del Cu por EDS en los sustratos difundidos sin la capa de óxido de cobre	81
• Figura 53: Emisión amarilla de los sustratos al incidirles con el láser UV.	82
• Figura 54: Espectros de fotoluminiscencia de los sustratos de la cara a) oxígeno y b) zinc.	82
• Figura 55: Espectros de fotoluminiscencia de los sustratos comparando ambas caras, en donde las caras de oxígeno presentan las mayores intensidades de sus picos.	83
• Figura 56: Ajuste a bandas de emisión de los sustratos sin difusión.	84
• Figura 57: Mapeo de fotoluminiscencia de los sustratos sin dopar.	85
• Figura 58: Espectros de fotoluminiscencia de la capa de óxido de cobre.	86
• Figura 59: Espectros de FL de las muestras ya difundidas comparados con un sustrato sin difusión, en donde se observa que los sustratos difundidos presentan una menor intensidad del máximo del pico de defectos en comparación con los sustratos sin dopar.	87
• Figura 60: Espectro de fotoluminiscencia de los sustratos dopados con cobre en donde se encuentra el nivel aceptor generado por el cobre.	88
• Figura 61: Curvas IV de los sustratos por ambas caras	89
• Figura 62: Gráficas de las propiedades eléctricas, concentración de portadores, conductividad, resistencia y movilidad.	91
• Figura 63: a) Los sustratos colocados en la pista con 4 puntas de oro, b) trazador de curvas IV.	92
• Figura 64: Curvas IV de los sustratos con capa de óxido de cobre.	93
• Figura 65: Gráfica de resistencias de la capa de óxido de cobre.	94
• Figura 66: Gráficas IV de las muestras difundidas con cobre.	95
• Figura 67: a) Gráficas de concentración de portadores a 900°C, 1000°C, 1100°C, b) Gráficas de concentración de portadores en base a 3, 6 y 15 horas.	97
• Figura 68: Gráficas de concentración de portadores a 6 horas, donde se visualiza el cambio de conductividad.	98
• Figura 69: Gráficas de concentración de portadores, movilidades, conductividad y resistencia para 900°C, 1000°C y 1100°C.	99



- Figura 70: Gráficas de concentración de elementos determinados por FRX de las muestras con capa de óxido de cobre100
- Figura 71: Gráficas de concentración de elementos determinados por FRX de las muestras sin la capa de óxido de cobre.101
- Figura 72: Intensidad de la emisión característica $K\alpha$ de Cu por FRX en las muestras difundidas con cobre.102
- Figura 73: Curvas IV empleadas para verificar los contactos óhmicos de los sustratos difundidos con cobre aplicando luz UV y sin el estímulo.103
- Figura 74: Fotocorriente de los sustratos difundidos con cobre que son incididas con luz visible a 0.1 V.104
- Figura 75: Fotocorriente de los sustratos difundidos con cobre bajo un estímulo temporal de luz UV a 0.1 V.....105

Abreviaturas.

Silicio (Si)	Anti-sitios de oxígeno (O_{zn})
Arseniuro de aluminio (AlAs)	Energía de formación (E_f)
Arseniuro de galio (GaAs)	Potencial químico del zinc (μ_{zn}^{ZnO})
Nitruro de galio (GaN)	Potencial químico del oxígeno (μ_O^{ZnO})
Carburo de silicio (SiC)	Potencial químico de zinc metálico μ_{zn}^0
Sulfuro de zinc (ZnS)	Potencial químico del oxígeno gas μ_O^0
Óxido de zinc (ZnO)	Máximo de la banda de valencia (MBV)
Seleniuro de zinc (ZnSe)	Mínimo de la banda de conducción (MBC)
Cobalto (Co)	Hidrogeno sustitucional (H_O)
Magnesio (Mg)	Hidrogeno intersticial (H_i)
Hierro (Fe)	Aluminio (Al)
Aluminio (Al)	Galio (Ga)
Galio (Ga)	Indio (In)
Cobre (Cu)	Litio (Li)
Vacancias de oxígeno (Vo)	Sodio (Na)
Anti-sitios de zinc (Zn_O)	Potasio (K)
Zinc intersticial (Zn_i)	Fosforo (P)
Vacancias de zinc (V_{zn})	Arsénico (As)
Oxígeno intersticial (O_i)	



Nitrógeno (N)

Hidróxido de potasio (KOH)

Hidróxido de litio (LiOH)

Coeficiente de difusión (D)

Flujo de una partícula (J)

Gradiente de concentración (N)

Energía de activación (E_A)

Constante de Boltzmann (k)

Radiación gamma (γ)

Longitud de onda (λ)

Momento dipolar (μ_i)

La fuerza del campo (ϵ)

Difracción de rayos X (DRX)

Frecuencia vibracional ($\tilde{\nu}_M$)

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

Fluorescencia de rayos X (FRX)

Detector de estado sólido (SSD)

Transistor de efecto de campo (FET)

Cobre (Cu)

Tungsteno (W)

Molibdeno (Mo)

Rodio (Rh)

Cromo (Cr)

Fotoluminiscencia (FL)

National Institute of Standards and Technology (NIST)

Resistencia de hoja (R_s)

Resistividad (ρ)

Concentración de portadores de hoja (n_s o p_s)

Movilidad de huecos (μ_h)

Movilidad de electrones (μ_e)

Óxido cúprico (CuO)

Óxido cuproso (Cu₂O)



Dedicatoria.

Le dedico este trabajo a mis padres y hermanos que estuvieron conmigo apoyándome y cuidándome durante esta etapa de formación académica. Sus cuidados, palabras y amor incondicional fueron mi motivación para seguir adelante y culminar este trabajo.

Agradecimientos.

Agradezco al SECIHTI por la beca otorgada durante los 4 años de doctorado con número de beca 810009.

Al Posgrado en Dispositivos Semiconductores por las facilidades y apoyos otorgados para la realización de este proyecto.

Al doctor José Alberto Luna López y al doctor José Álvaro David Hernández De La Luz por sus valiosas enseñanzas durante mi formación académica y también por dirigir este trabajo aportando muchos conocimientos y una gran disposición a mejorar la escritura y presentación de la tesis y el artículo.

Al doctor Ramón Peña Sierra y a su equipo de trabajo por el apoyo y las facilidades otorgadas durante la estancia de investigación que realicé en el CINVESTAV unidad Zacatenco.

Al doctor Mario Moreno Moreno del INAOE y al doctor Efraín Rubio Rosas del DITCo BUAP por su apoyo en la parte de caracterización de los sustratos con y sin dopar empelados en esta tesis.

A los doctores Karim Monfil Leyva, Román Romano Trujillo, Adan Luna Flores y a la doctora Reina Galeazzi Isasmendi por su valioso trabajo como jurados de esta tesis de doctorado.

Al doctor Javier Martínez Juárez por aceptarme como su estudiante de doctorado y por el apoyo otorgado para la realización del proyecto de doctorado.

Al doctor Gabriel Juárez Díaz y a la doctora Primavera López Salazar por todo el tiempo que me dedicaron para enseñarme, ayudarme, corregir y mejorar en cada uno de los aspectos que intervinieron en la realización de este trabajo. También agradezco por toda la paciencia, amabilidad y disposición que tuvieron para enseñarme a manejar los equipos y también la motivación y apoyo que me daban para participar en diferentes actividades académicas.

A mis padres Mónica y José Luis por siempre apoyarme en cada una de las decisiones que tomo y por ser mi gran motor de vida.

A mis hermanos José Luis e Iván por ser mi refugio y mi inspiración para lograr todos mis sueños y metas.

A mis niñas, Leona, Candy, Cary y Osa por ser mi soporte y mi motor para salir adelante.



A mis amigos de toda la vida y del posgrado, Nere, Carolina, William, Alejandro, Ricardo, Jesús, Arturo, Fernanda, Agustín, Emanuel, Alan, Josué, Maritza, Brenda, Ana, Jorge, Albino, Iris, Zaira, Diana, Axel, Eloy, Frida, Luis, Fernando, Toño, Erika, Elías, Gaby, Jessy, Poncho, Julián, Hugo, Eduardo, Xochitl y Erick por siempre apoyarme y ayudarme en los momentos difíciles de la vida.

A Carlos Antonio por ser un gran soporte emocional y cuidarme siempre.



Resumen

El óxido de zinc (ZnO) es de gran importancia dentro de los materiales semiconductores, ya que tiene un amplio bandgap, alta energía de excitón y buena calidad cristalina por lo que puede tener diferentes aplicaciones como: dispositivos optoelectrónicos, transistores de película delgada, electrónica transparente, sensores, dispositivos piezoeléctricos y fotovoltaicas entre otras. En este trabajo se analizaron las propiedades estructurales, eléctricas, ópticas y fotorrespuesta de sustratos de ZnO monocristalino con orientación (0001) sin dopar y dopadas con cobre mediante el proceso de difusión sólida a temperaturas de 900, 1000 y 1070 °C por tres diferentes tiempos.

En la caracterización de los sustratos sin dopar, por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Raman se corroboró que el material es ZnO tipo Wurtzita con alta calidad cristalina con orientación única, propia de un monocristal, mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), se observaron diferencias entre la cara de oxígeno (000 $\bar{1}$) y la cara de zinc (0001), siendo la cara de oxígeno la más regular y especular, también por fotoluminiscencia se observaron diferencias entre las caras, en donde la de oxígeno presenta mayor intensidad y mejor relación entre banda UV y banda visible en comparación con la de zinc, lo que indica menor presencia de defectos puntuales en la cara de oxígeno. Debido a estos primeros resultados la cara de oxígeno se eligió para realizar la difusión de cobre. Respecto a las propiedades eléctricas obtenidas por efecto Hall en los sustratos, todos fueron tipo n, sin diferencias significativas entre las caras, con una concentración de portadores promedio del orden de 10^{16} cm^{-3} , resistividad promedio de orden 10^{-1} ohm-cm y movilidad promedio de orden $10^{+2} \text{ cm}^2/\text{V-s}$.

Una vez dopados los sustratos con cobre por difusión, se observaron cambios en las propiedades del ZnO, como desplazamientos y ensanchamientos de los modos vibracionales Raman, (E_2 (low), E_2 (M) y E_2 (high)), y aparición de otros modos ($2E_2$ (low), $A_1(\text{LO})$ y $2(\text{LO})$), lo que indica que modificaciones en la estructura cristalina debido a la incorporación de cobre. Por fotoluminiscencia, la banda de emisión visible cambio su longitud de onda debido al dopado con cobre, a 900°C se observó una emisión azul $\sim 430 \text{ nm}$ para todos los



tiempos de difusión, una emisión similar se presentó para 1000 y 1100° C a 3 horas, mientras que para 1000 y 1100°C a 6 y 15 horas se observó una emisión en verde ~520 nm. Estos nuevos niveles energéticos creados por el cobre hacen que los sustratos puedan ser empleadas para dispositivos emisores de luz. En cuanto a las propiedades eléctricas, se observó un aumento en la concentración de portadores conforme se incrementó la temperatura y el tiempo de difusión, alcanzando un orden de 10^{17} cm^{-3} para 900 °C, 10^{18} cm^{-3} para 1000°C y 10^{19} cm^{-3} para 1100 °C, la resistividad tiende a reducirse con el aumento de la temperatura y el tiempo, mientras que la movilidad se va reduciendo conforme se aumenta la temperatura, para un tiempo de 6 horas a 1000°C y 1100°C se dio un cambio de tipo de conductividad a uno tipo p. La fotorrespuesta de los sustratos mostró que son sensibles a la luz UV pero no son sensibles a la luz visible, observando que el material con difusión de cobre a 1100°C incrementa su sensibilidad a la luz visible. El tiempo de respuesta a la luz UV se encontró que fue del orden de cientos de segundos reduciendo un poco este tiempo con la difusión de cobre.

Los resultados sirven como aportación en el estudio de las propiedades intrínsecas de transporte electrónico y respuesta optoelectrónica en dispositivos semiconductores de ZnO monocristalino con efectos mínimos asociados a defectos estructurales y fronteras de grano.



Introducción

En la naturaleza existe una gran variedad de elementos y compuestos químicos, cuyas propiedades físicas, químicas, eléctricas, ópticas, mecánicas, estructurales y medicinales les otorgan las propiedades necesarias para ser empelados en diversas áreas de la ciencia y tecnología, tales como la medicina, telecomunicaciones, industria, robótica, cosmética, alimentos, automotriz, aeroespacial, computación y electrónica; con la finalidad de desarrollar nuevas tecnologías que puedan satisfacer las necesidades básicas y así mejorar la calidad de vida de los consumidores [1]. Ejemplo de ello es en el área de la electrónica, en donde estos son empleados para el desarrollo y fabricación de dispositivos semiconductores, como lo son las celdas solares [2], los dispositivos fotoluminiscentes [3], los transistores de efecto de campo [4], los sensores [5], los diodos láser [6] y los LEDs [7]. Estos dispositivos aprovechan las propiedades intrínsecas (estructura cristalina, fase cristalina, presencia de defectos, band gap, conductividad, tipo de conductividad, resistencia, resistividad, conductividad, etc.) o modificadas (cambio de fase cristalina, incremento o disminución de defectos cristalinos, incremento de portadores de carga, etc.) de dichos elementos o compuestos, los cuales son conocidos en esta área como materiales semiconductores, es decir, materiales cuya conductividad se encuentra entre los metales y los aislantes [8].

Los materiales semiconductores pueden ser clasificados según su naturaleza química como orgánicos e inorgánicos [9]; según su tipo de estructura cristalina (Diamante, Zinc blenda, Wurzita, Fluorita, Rutilo y Corindón) o sistema cristalino, (cubica, tetragonal, ortorrómbica, trigonal, hexagonal, monoclinica y triclinica) [10]; por su tipo de ordenamiento como monocristalino, policristalino y amorfo [11]; por su grado de impurificación como intrínseco, extrínseco tipo p o n y degenerado [12]; por la cantidad de elementos que lo conforma como elementos semiconductores, formados por un solo elemento del grupo IV o los compuestos semiconductores, formados por más de dos elementos diferentes del mismo o diferente grupo como los binarios (III-V, II-VI y IV-IV), ternarios y cuaternarios [13]; por el ancho de banda prohibida como banda estrecha y banda ancha. De esta última clasificación, el primer grupo se refiere a materiales como el silicio (Si), arseniuro de aluminio (AlAs) o arseniuro de galio (GaAs), cuyo ancho de banda prohibida está en el rango de $E_g < 2.2 \text{ eV}$ (300 K) y que pueden



presentar luminiscencia en el infrarrojo cercano y en el verde del espectro visible, siendo esta característica importante para la fabricación de dispositivos empleados en sensores de contaminación del aire, dispositivos láser y diodos emisores de luz [14], [15], [16], [17]. Por otro lado, el segundo grupo se refiere a materiales como nitruro de galio (GaN), carburo de silicio (SiC), sulfuro de zinc (ZnS), óxido de zinc (ZnO) o seleniuro de zinc (ZnSe) que presentan anchos de banda prohibida de $E_g > 2.2\text{eV}$ (300 K) y que les permite presentar luminiscencia en la región del UV-VIS; lo que los hace útiles para la fabricación de LEDs, satélites de comunicación, computadoras de alta velocidad, sistemas inteligentes de control de fuego, fotodetectores [18], [19], [20], [21].

De este segundo grupo, se puede destacar al ZnO, el cual es un compuesto inorgánico cuya facilidad de manejo y sus increíbles propiedades físicas [22], químicas [23], biológicas [24] y biomédicas [25] lo han convertido en el material preferido de muchos investigadores alrededor del mundo, en especial en el área de los semiconductores, en donde se aprovechan sus propiedades ópticas, eléctricas [26] y su alta capacidad para ser empleado como material ferro-magnético o un óxido altamente conductivo cuando es dopado con cobalto (Co), magnesio (Mg), hierro (Fe), aluminio (Al), galio (Ga) y cobre (Cu) [27], [28]; siendo este último uno de los más estudiados debido a que puede provocar cambios significativos en las propiedades del ZnO, como por ejemplo un mejoramiento en la emisión azul [29], [30], un estrechamiento del band gap óptico [31], [32] o una disminución de la resistividad eléctrica de corriente continua [33]. En este proyecto se estudiará la incorporación de átomos de cobre en ZnO monocristalino por difusión sólida con el objetivo de estudiar los posibles cambios en las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas del ZnO.

Para el estudio se utilizarán sustratos de ZnO monocristalino de $10 \times 10 \times 0.5$ mm con orientación (001) y ambas caras pulidas, las cuales serán caracterizadas por fluorescencia de rayos X (FRX), FL, Raman, DRX y efecto Hall. En un segundo paso se realizará el lavado de los sustratos para que la superficie pueda estar ausente de suciedad o agentes extraños que puedan interferir con el depósito de cobre, la oxidación de la capa de cobre y la difusión sólida de cobre en los sustratos; por último, se realizará un pulido de la capa remanente de óxido de cobre para concluir con la caracterización de los sustratos ya difundidos mediante DRX, SEM, EDS, FL, Raman, efecto Hall y fotoconductividad.



Hipótesis

Mediante la impurificación de monocristales de óxido de zinc con átomos de cobre se podrán cambiar las propiedades eléctricas, luminiscentes y fotoconductoras del óxido de zinc, teniendo un cambio en el nivel de conductividad y obtener parámetros específicos del proceso como el coeficiente de difusión del cobre en el óxido de zinc para diferentes temperaturas.

Justificación

Desde el punto de vista de la fabricación de dispositivos semiconductores, se puede mencionar que el ZnO dopado con cobre produce una amplia banda de emisión de luz en el rango visible, lo que vislumbra la posible aplicación de este material junto con el conocimiento del proceso de impurificación en la fabricación de dispositivos emisores de luz blanca. Para establecer una relación de la creación de niveles introducidos por la incorporación de cobre en el ZnO y su capacidad de generación de electrones producidos por la absorción de fotones se propone estudiar el cambio en la fotorrespuesta del material impurificado en el rango de luz UV-visible

Objetivo general

Estudiar los efectos de la incorporación del cobre en el óxido de zinc monocristalino, sobre sus propiedades luminiscentes, eléctricas y fotorrespuesta a partir de un proceso de difusión sólida a diferentes temperaturas y tiempos.



Objetivos particulares

- 1) Analizar el proceso de difusión sólida de átomos de cobre en óxido de zinc.
- 2) Determinar las condiciones iniciales del óxido de zinc previo a la difusión por medio de la caracterización por fotoluminiscencia, imágenes SEM, espectroscopia Raman, difracción de rayos X y efecto Hall.
- 3) Determinar las condiciones de temperatura y tiempo experimentales del proceso de difusión sólida de cobre en óxido de zinc para un estudio sistemático.
- 4) Analizar los efectos estructurales del cobre en la estructura cristalina del óxido de zinc mediante análisis de difracción de rayos-X.
- 5) Establecer una relación de concentración de átomos de cobre respecto a la temperatura de difusión en el óxido de zinc (mediante fluorescencia de rayos X).
- 6) Analizar los cambios inducidos por el cobre difundido en la emisión de fotoluminiscencia del ZnO.
- 7) Definir el nivel de conductividad eléctrica por medición de efecto Hall del material impurificado.
- 8) Investigar el efecto de la incorporación del cobre en la fotorrespuesta del ZnO



Capítulo I

Marco teórico

Dentro de la familia II-VI [34] de compuestos semiconductores binarios podemos encontrar a aquellos materiales que se generan a partir de la unión de un metal de transición del grupo II (Cd, Zn, Hg) con un no metal del grupo VI (O, S, Se y Te) de la tabla periódica [35]. Estos compuestos presentan anchos de banda directa en el rango de 1.5 eV a 3.7 eV [36] lo que los hace ideales para la fabricación de celdas solares [37], fotodetectores [38], LEDs, sensores [39], diodos luminiscentes en el rango del azul y fotoconductores [40]. Dentro de este grupo podemos encontrar al sulfuro de zinc (ZnS), sulfuro de cadmio (CdS), seleniuro de cadmio (CdSe), telurio de cadmio (CdTe) [41], [42], [43] y ZnO por mencionar algunos; siendo este último uno de los más estudiados y utilizados en una gran variedad de investigaciones alrededor del mundo ya que no solo es fácilmente manipulable por su nula toxicidad, su alta biocompatibilidad y biodegradabilidad, sino que también presenta propiedades eléctricas, ópticas y estructurales excepcionales.

1.1 Estructuras cristalinas del óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc se puede cristalizar en tres diferentes fases o estructuras cristalinas: sal de roca, zinc-blenda y Wurzita, siendo esta última la más estable termodinámicamente [44], por lo que es la más empleada en diversas investigaciones. Esta estructura está conformada por dos subredes hexagonales compactas iónicas, una de Zn^{2+} y otra de O^{2-} , que están interpenetradas entre si [45] y que forman una serie de planos atómicos que se van apilando alternadamente a lo largo del eje c siguiendo la secuencia AaBbAaBbAaBb [46] con distancias de separación para el O^{2-} de 0.69 Å y de 1.99 Å para el Zn^{2+} [47]. Debido a la diferencia de electronegatividades entre los planos atómicos y la falta de simetría de un centro de inversión [48], se genera un momento dipolar a lo largo del eje c que es el responsable del carácter iónico del enlace con un valor de ionicidad de $f_i=0.653$ en la escala de Philips [49]. En la *figura 1* se puede observar de manera más clara la polarización de las superficies en las direcciones [0001] atribuida a la cara de Zn y en la dirección [000 $\bar{1}$] [50]. La longitud de enlace que existe entre cada átomo a lo largo del eje c está dada por el valor de $u = 0.375$ [51]. Esta estructura hexagonal, como se representa en la *figura 2a*, pertenece al grupo espacial $P6_3mc$ o C_{6v}^4 y al grupo puntual 6 mm [52], por lo que sus parámetros de red son a

$= 3.250 \text{ \AA}$ y $c = 5.207 \text{ \AA}$ y la relación $\frac{c}{a} = 1.602$ que describen a una celda hexagonal ideal [53].

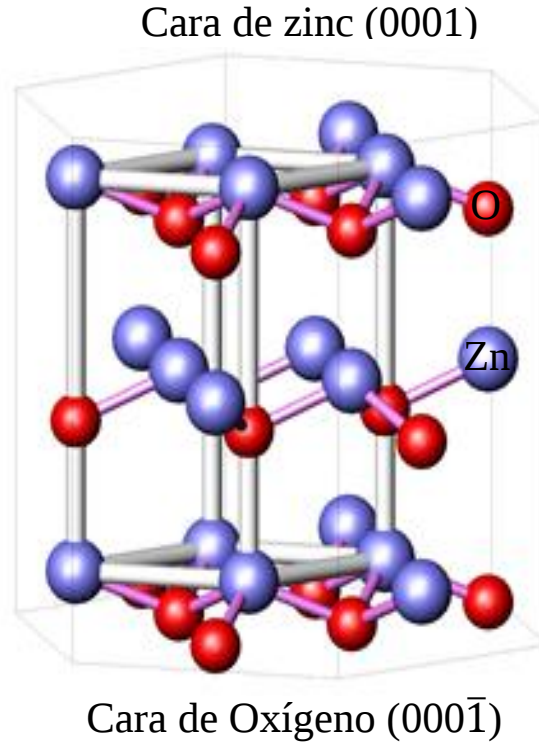


Figura 1: Estructura cristalina de ZnO Hexagonal-Wurzita con la cara de zinc (0001) y la cara (0001̄). Imagen obtenida de nucleus.usal.es

En la *figura 2b* se esquematiza la fase cristalina zinc-blenda, que a diferencia de la estructura Wurzita, esta no es estable termodinámicamente. Por tal motivo, solo se puede estabilizar cuando se crece epitaxialmente sobre un sustrato cúbico [54]. Esta estructura está compuesta por dos subredes interpenetradas del tipo cubica centradas en las caras (fcc), las cuales se encuentran desplazadas de la diagonal del cuerpo por $\frac{1}{4}$ de la longitud de dicha diagonal [55] con una secuencia de apilamiento de AaBbCcAaBbCc...[56]. Esta estructura pertenece al grupo puntual O_h^5 y grupo espacial T_d^2 [57] o $F4\bar{3}m$. Dentro de los parámetros de red que forman la celda cubica se tienen valores de $a=4.570 \text{ \AA}$ [58].

Tanto la fase zinc-blenda como la fase Wurzita presentan una geometría de coordinación tetraédrica (*figura 2d y 2e*) ya que cada átomo de oxígeno está rodeado por 4 átomos de zinc y viceversa, formando un tetraedro (*figuras 2g y 2h*). Estos átomos se posicionan, de acuerdo

con la fase cristalina, en las esquinas de una celda cubica o de una celda hexagonal. Este tipo de coordinación o geometría sp^3 es típica de los enlaces covalentes simples [59], el cual se presenta con mayor carácter en la fase zinc blenda que en la fase Wurzita [60].

Por último, en la *figura 2c* se representa la fase cristalina sal de roca, la cual se obtiene cuando la fase Wurzita es sometida a una elevada presión hidrostática de alrededor de 9 GPa [61] que provoca una reducción en las dimensiones de la red hexagonal y promueve las interacciones Coulumbicas entre los átomos de zinc y oxígeno, lo que se favorece más la naturaleza iónica de esta fase cristalina [55]. A diferencia de las otras dos fases cristalinas, la geometría de coordinación es octaédrica (*figura 2 f*), ya que cada átomo de oxígeno está rodeado por 6 átomos de zinc y viceversa, formando un octaedro como se observa en la *figura 2i*. Estos átomos se colocan alternadamente en las esquinas de una red cúbica cuyos parámetros de red son $a = 4.280 \text{ \AA}$ [62]. Su grupo espacial según la notación de Hermann-Mauguin es $Fm3m$ [63] o O_h^5 .

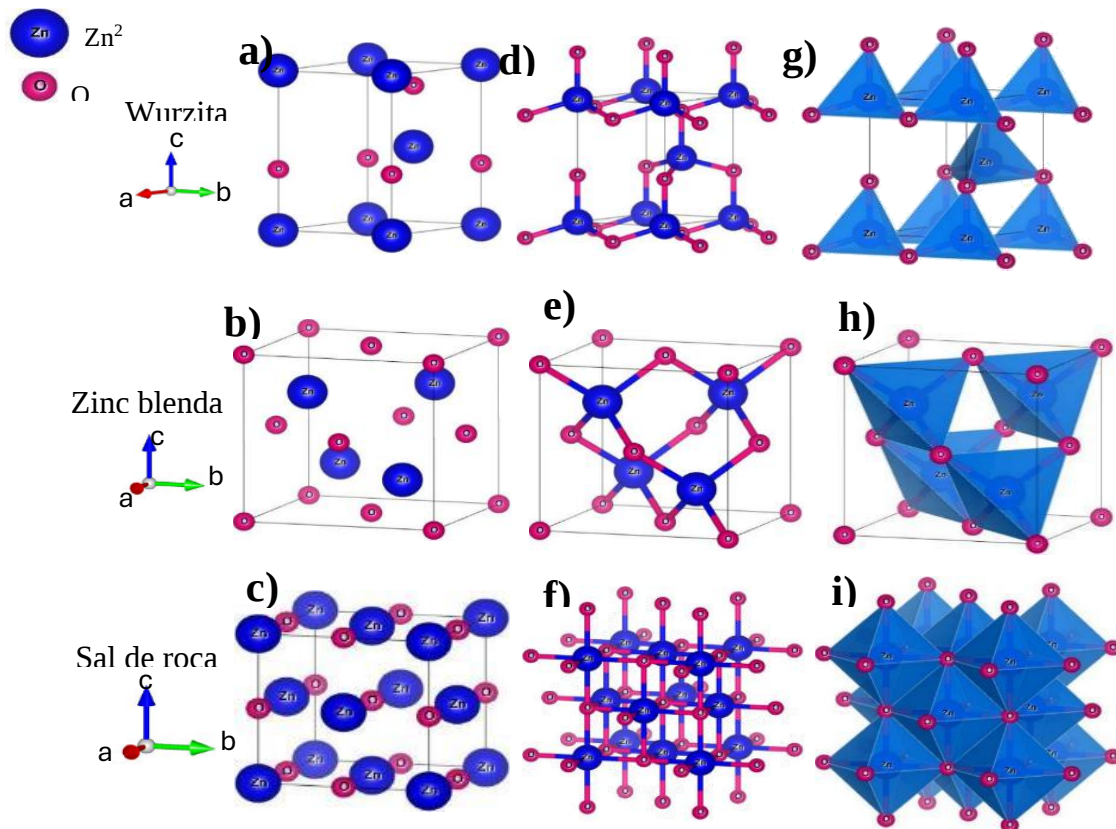


Figura 2: a), b), c) Estructuras cristalinas; d), e), f) Geometrías de coordinación; g), h), i) Geometrías moleculares.

1.2 Estructura de bandas del ZnO

El ZnO tipo Wurzita tiene la particularidad de ser un material iónico y covalente por el tipo de enlace que posee. Su carácter covalente proviene del tipo de coordinación sp^3 , el cual se origina cuando el orbital 4s del Zn interacciona con los orbitales 2p del O y generan 4 orbitales híbridos sp^3 de enlace y antienlace. Por otro lado, el carácter iónico proviene de la interacción de las dos especies cargadas electrostáticamente, el catión Zn^{2+} y el anión O^{2-} . Estas especies aparecen cuando el Zn^0 , al ser un metal de transición, tiene la facilidad de ceder dos electrones de su última capa de valencia y pasar de $Zn^0: (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^2$ a $Zn^{2+}: (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^0$ [64]. Mientras que el O, al ser una especie altamente electronegativa, tiene la capacidad de atraer los dos electrones del Zn y pasa de $O: (1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$ a $O^{2-}: (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6$ [64]. Esto tiene una enorme influencia en su estructura de bandas, además de que permite entender que niveles u orbitales son los que constituyen a la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) en este material.

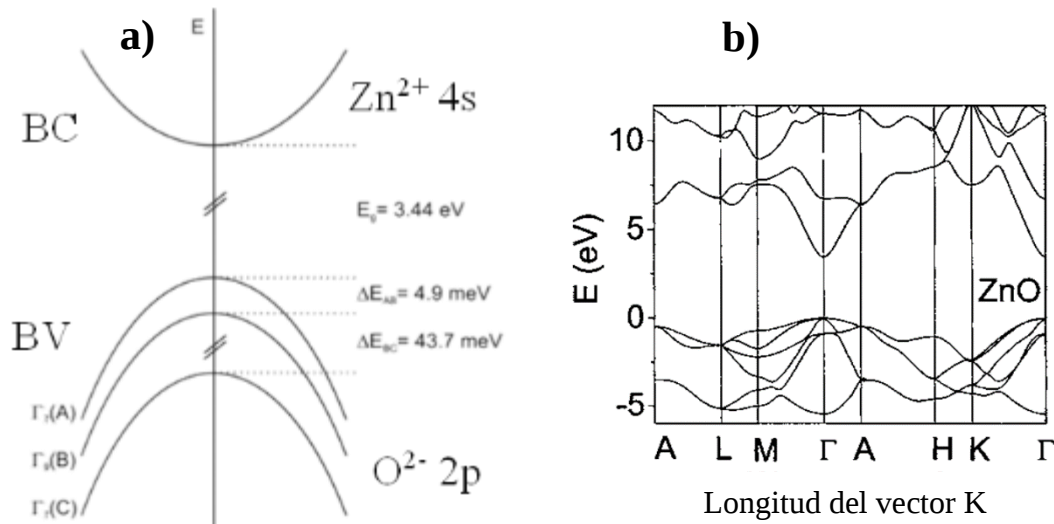


Figura 3: a) Diagrama de bandas del ZnO Wurzita [69, 70]; b) Diagrama de bandas en la primera zona de Brillouin para el ZnO [69].

Se sabe que el mínimo de la BC está formado por el nivel u orbital más bajo desocupado (LUMO), es decir, para el caso del ZnO se trata del nivel 4s del Zn^{2+} o el estado sp^3 híbrido de antienlace. Por otro lado, el máximo de la BV está formada por el nivel u orbital más alto ocupado (HOMO) por lo que, en este caso, se trata del nivel 2p de O^{2-} o el estado sp^3 híbrido de enlace [65]. Esta última se desdobla en tres sub-bandas (se rompe la degeneración de la banda de valencia), una de ellas etiquetada como A (banda de huecos pesados), otra es la banda B (banda de huecos ligeros) y la banda C [66], generada debido a la presencia del campo cristalino hexagonal y el acoplamiento spín-órbita [67], *figura 3a*. Tanto el mínimo de la BC como el máximo de la BV se encuentran en el punto $k = 0$, punto de alta simetría en la primera zona de Brillouin [68], lo que indica que es un semiconductor de banda prohibida directa con un band-gap de 3.4 eV [69] como se observa en la *figura 3b*.

1.3 Propiedades eléctricas del ZnO.

El ZnO hexagonal Wurzita, es un semiconductor de banda ancha directa que posee una gran estabilidad en la región del visible [70] y un alto voltaje de rompimiento, ya que puede sostener campos eléctricos amplios [71]; además de que puede ser operado a altas temperaturas y valores grandes de potencia con una baja generación de ruido, lo que lo hace ideal para la fabricación de diodos láser y/o emisores de luz blanca, verde o azul-ultravioleta [55], [72]. Otra característica importante, es la energía de enlace de excitón de 60 meV [73], que corresponde a las tres series de excitones que se generan cuando se producen las transiciones desde las tres sub-bandas de la banda de valencia (A, B y C) y el borde de la banda de conducción [74]. Estas transiciones permiten mejores mecanismos de emisión excitónica a temperatura ambiente o altas temperaturas, por tal motivo, este material es empleado en láseres de bajo umbral que funcionan a temperaturas elevadas [75].

En cuanto al tipo de conductividad, el ZnO es intrínsecamente tipo n [76] debido a la presencia de defectos puntuales como vacancias de oxígeno (V_o) y zinc intersticial (Zn_i) los cuales se comportan como fuentes donadoras; aunque este fenómeno también se ha atribuido a la presencia de hidrogeno cargado positivamente que funciona como un donante superficial [77]. Ambos casos, promueven que exista un exceso de cargas negativas o electrones libres

en la red cristalina. Dichos portadores presentan valores de movilidad de $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [78] y una concentración de electrones de 10^{17} cm^{-3} . Aunque el ZnO es tipo n, por naturaleza, este puede ser dopado con elementos donadores que incrementan la concentración de electrones a 10^{21} cm^{-3} , y así aumentar su carácter n. Por otro lado, cuando el ZnO es dopado con elementos aceptores se genera un exceso de cargas positivas o huecos en la red cristalina llegando a valores de concentración de 10^{19} cm^{-3} [79] y de movilidad de $5\text{-}30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [80]. En relación a la masa efectiva de los portadores, los electrones tienen un valor de $0.24 m_0$ [81], [82] y de $0.58 m_0$ [64] para los huecos. Tanto el tipo n y tipo p son importantes para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos [83].

El ZnO también es considerado como un material piezoeléctrico porque puede generar un voltaje cuando es deformado al ser sometido a una energía mecánica externa; aunque también puede ocurrir el efecto contrario de deformarse cuando es sometido un campo eléctrico externo. Esto es atribuido a la presencia de un centro de inversión y al carácter iónico de su enlace [65]; ya que cuando se aplica una energía mecánica a lo largo del eje c, las cargas positivas de los cationes (Zn^{2+}) y las cargas negativas de los aniones (O^{2-}) experimentan un desplazamiento de sus centros, lo que genera un momento dipolar. Al superponer varios momentos dipolares a lo largo del cristal se producirá una diferencia de potencial [84]. Esta propiedad lo hace ideal para la fabricación de sensores [85].

1.4 Propiedades térmicas del ZnO.

Dentro de las propiedades térmicas que presenta el ZnO hexagonal Wurzita, podemos destacar la piroelectricidad, el calor específico, el coeficiente de expansión térmica y la termo conductividad. La primera se produce cuando un material genera un momento dipolar sin la ayuda de un campo eléctrico externo. Al estar polarizada la superficie, esta comienza a interactuar con las cargas negativas y positivas que se encuentran en el ambiente, lo que deriva en una disminución lenta del momento dipolar en la superficie, pero rápida en el bulto del material cuando hay un incremento en la temperatura. Esto genera un exceso de cargas en la superficie por un periodo de tiempo, conocido como carga piroeléctrica. Esta propiedad es útil para el desarrollo de fotodetectores en el rango del visible y del infrarrojo [86].

La conductividad térmica de un material sólido está definida como el flujo de calor que propaga en el material debido a la presencia de un gradiente de temperatura [87]. La conductividad térmica para el ZnO se encuentra en el rango de $\kappa=0.6-1.0 \frac{W}{cm \cdot K}$ [55], aunque se han realizado experimentos en donde la conductividad térmica se midió en ambas caras de una muestra de ZnO, obteniendo valores de $\kappa=1.02 \pm 0.07 W cm^{-1} K^{-1}$ para la cara de Zn y de $\kappa=1.10 \pm 0.09 W cm^{-1} K^{-1}$ para la cara de oxígeno [88]. El calor específico es otra propiedad importante que se refiere a la cantidad de energía que se necesita un material para aumentar la temperatura a un cierto valor y que depende de las vibraciones de la red, los portadores libres y los defectos puntuales. En el caso del ZnO el valor de $C_p= 40.3 J mol^{-1} K^{-1}$ [89], [90]. Por último, el coeficiente de expansión térmica se refiere al fenómeno por el cual un material se deforma al ser sometido a un cambio de temperatura, siendo este valor para el ZnO de $\alpha_\alpha=4.31 \times 10^{-6} K^{-1}$ y $\alpha_c=2.49 \times 10^{-6} K^{-1}$ a 300 K [91].

1.5 Presencia de defectos en ZnO.

Cuando se habla de óxido de zinc monocristalino, nos estamos refiriendo a un material cuya composición atómica es periódica, ordenada e invariante a lo largo de toda la red cristalina; sin embargo, existen factores que pueden alterar la periodicidad, distancia de enlace, posicionamiento u ordenamiento de los átomos, provocando defectos dentro de la red cristalina. Dichos defectos se pueden clasificar en puntuales (intrínsecos o extrínsecos); de una dimensión o dislocaciones (luxaciones de tornillo, borde, mixtas, parciales y asas de luxación); de dos dimensiones (límite de grano o fase, fallas de apilamiento, maclas o facetas) y defectos de tres dimensiones (precipitados, micro huecos o inclusiones de burbujas o partículas extrañas) [92], ilustrados en la *figura 4*.

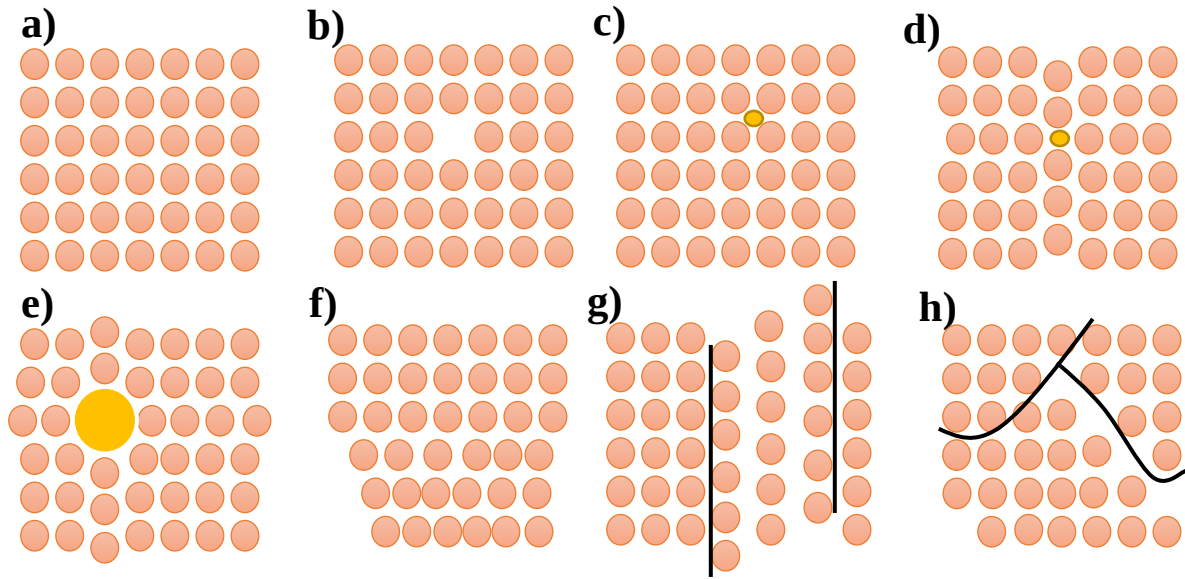


Figura 4: Defectos en cristales: a) Estructura perfecta; b) vacancia; c) intersticio; d) sustitucional de átomo pequeño; e) sustitución de átomo grande; f) dislocación; g) límite de grano; h) macla

Dentro de los defectos puntuales intrínsecos del ZnO, se encuentran los defectos tipo donadores que son aquellos en donde hay una deficiencia de oxígeno o un exceso de zinc como lo son las vacancias de oxígeno (V_o), anti-sitios de zinc (Zn_o), zinc intersticial (Zn_i), por otro lado, los defectos tipo aceptores que son todos aquellos que presentan un exceso de oxígeno o una deficiencia de zinc, tales como las vacancias de zinc (V_{Zn}), oxígeno intersticial (O_i), y anti-sitios de oxígeno (O_{Zn}) [93].

La presencia o ausencia de los defectos en el ZnO estará en función de las energías de formación de dichos defectos, las cuales deben estar dentro de un rango de valores que es determinado a partir de la energía de formación (E_f) del ZnO (ecuación 1) y el potencial químico del zinc (μ_{Zn}^{ZnO}) y oxígeno (μ_O^{ZnO}) dentro del ZnO, los cuales, deben cumplir con las condiciones establecidas en las ecuaciones 2 y 3 para prevenir la formación de Zn metálico u O_2 gas, respectivamente. Donde μ_{Zn}^0 y μ_O^0 es el potencial químico de zinc metálico y oxígeno gas, respectivamente. Por lo tanto, los límites de potencial químico están expresados en las ecuaciones 4 y 5; mientras que las energías de formación de los defectos puntuales para algunos estados de carga cuando el nivel de Fermi (ϵ_f) se posiciona por arriba del máximo de la BV ($\epsilon_f = 0 \text{ eV}$) y por debajo del mínimo de la BC ($\epsilon_f = 3.4 \text{ eV}$) se enlistan en la **Tabla 1**. [94].

$$\Delta E_f^{ZnO} = \mu_{Zn}^{ZnO} - \mu_{Zn}^0 + \mu_O^{ZnO} - \mu_O^0 \quad (1)$$

$$\mu_{Zn}^{ZnO} < \mu_{Zn}^0 \quad (2)$$

$$\mu_O^{ZnO} < \mu_O^0 \quad (3)$$

$$E_f(\mu_{Zn}^{ZnO} = \mu_{Zn}^0) \quad (4)$$

$$E_f(\mu_{Zn}^{ZnO} = \mu_{Zn}^0 + \Delta E_f^{ZnO}) \quad (5)$$

Tabla 1: Energías de formación de los defectos puntuales en función de la posición del nivel de Fermi (ϵ_f) y de los límites de potencial químico $E_f(\mu_{Zn}^{ZnO} = \mu_{Zn}^0)$ y $E_f(\mu_{Zn}^{ZnO} = \mu_{Zn}^0 + \Delta E_f^{ZnO})$ [94] para diferentes estados de carga.

Defecto	Carga	$E_f(\mu_{Zn}^{ZnO} = \mu_{Zn}^0)$ (eV)		$E_f(\mu_{Zn}^{ZnO} = \mu_{Zn}^0 + \Delta E_f^{ZnO})$ (eV)	
		$\epsilon_f = 0$ eV	$\epsilon_f = 3.4$ eV	$\epsilon_f = 0$ eV	$\epsilon_f = 3.4$ eV
Zn_i (octaédrico)	2+	0.87	7.67	4.88	11.68
	1+	1.28	4.68	5.29	8.69
	0	1.73	1.73	5.74	5.74
O_i (octaédrico)	2-	7.76	0.96	3.75	-3.046
	1-	6.81	3.41	2.80	-0.59
	0	6.43	6.43	2.42	2.42
	1+	6.40	9.80	2.39	5.79
Zn_i (tetraédrico)	2+	2.40	9.20	6.41	13.20
	1+	2.61	6.01	6.62	10.02
	0	2.92	2.92	6.93	6.93
O_i (tetraédrico)	1+	6.50	9.90	2.49	5.89
	1-	7.49	4.09	3.48	0.08
	0	6.50	6.50	2.49	2.49
V_{Zn}	2-	6.60	-0.20	2.59	-4.21
	1-	5.82	2.42	1.80	-1.59
	0	5.47	5.47	1.46	1.46
V_O	2+	-0.32	6.47	3.69	10.49
	1+	0.15	3.55	4.16	7.56
	0	0.02	0.02	4.02	4.02
Zn_O	2+	0.55	7.35	8.56	15.63
	0	2.41	2.41	10.43	10.43
O_{Zn}	2-	11.98	5.18	3.97	-2.83
	0	9.74	9.74	1.72	1.72

En la figura 5a y b se ilustran las vacancias de oxígeno (V_O) o de zinc (V_{Zn}) que como su nombre lo indica, se refiere a los espacios vacíos que quedan por la ausencia de un átomo de

oxígeno o de zinc, respectivamente. En el primer caso, las V_O pueden presentar tres estados de carga de 0 (V_O^0), 1+ (V_O^+) o 2+ (V_O^{2+}); cuyas energías de formación están en función de la energía del nivel de Fermi (ϵ_f), por lo tanto, para ZnO tipo p, en donde ϵ_f se localiza más cerca del máximo de la banda de valencia (MBV), el estado V_O^{2+} es el más estable con energías de formación menores. Para el caso contrario, donde el ZnO es tipo n, el ϵ_f se encuentra más cerca del mínimo de la banda de conducción (MBC), por lo que el estado más estable es V_O^0 , aunque en general, las V_O , en ZnO tipo n, presentan energías de formación muy altas de alrededor de 3.5 eV, por lo que es poco probable que se formen [95]. Como las V_O son defectos donadores, entonces presentarán un nivel de transición donador (0/2 +) que está por debajo del ϵ_f (0.80 eV-2.2 eV por arriba del MBV) para el estado V_O^0 , lo que dificulta las transiciones electrónicas hacia el MBC, lo que implica que este defecto no contribuye a la conductividad tipo n [96]. Si el nivel donador se encuentra por arriba del ϵ_f (1 eV- 2.2 eV por debajo del MBC), entonces la V_O está en el estado V_O^{2+} , lo que facilita las transiciones electrónicas con el MBC permitiendo así que estas vacancias funcionen como centros de compensación [97] En cuanto al estado 1+ es inestable termodinámicamente [98]. Por otro lado, las vacancias de zinc presentan estados energéticos de 0, 1-, 2- con dos niveles aceptores, (0/-) y (-/2-), localizados alrededor de 1 eV y aproximadamente a 1.2 eV por arriba del MBV [99], respectivamente. Siendo el estado 2- el más estable en el ZnO tipo n, en donde las V_{Zn} tienen bajas energías de formación y funcionan como centros de compensación (auto difusión del Zn), mientras que en el ZnO tipo p presentan altas energías de formación [100].

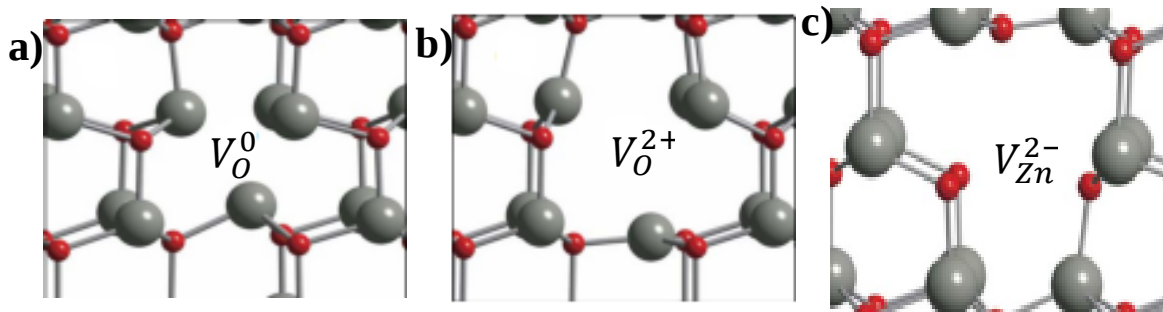


Figura 5: a) Vacancias de oxígeno (V_O^0), b) vacancia de oxígeno (V_O^{2+}) y c) vacancia de zinc (V_{Zn}^{2-}) [98].

Zinc intersticial (Zn_i) u oxígeno intersticial (O_i) se refiere a la presencia de un átomo de zinc u oxígeno en los espacios vacíos que hay entre los átomos de la red cristalina. Dichos espacios pueden ser tetraédricos (localizados a lo largo del eje c) u octaédricos (localizados en el canal

intersticial a lo largo del eje c). El primer caso se caracteriza por presentar radios de 1.499 unidades atómicas (a.u.) (Zn_i) y 1.97 a.u (O_i) con una distancia de enlace de $0.83 d_0$ (distancia de enlace normalizada) entre un átomo oxígeno y zinc. El segundo caso tiene radios de 2.069 a.u (Zn_i) y 1.97 a.u (O_i) con una distancia de enlace de $1.07 d_0$ entre tres átomos oxígenos y tres átomos de zinc. Mientras que el radio de la red Zinc es de 1.987 y de 1.692 para la red de oxígeno [101]. Cuando se presenta un Zn_i u O_i en un sitio tetraédrico estos se relajarán espontáneamente hasta un sitio octaédrico ya que este es más estable por tener energías de formación menores [102]. Entonces, el Zn_i octaédrico con estado de carga $2+$ [103], ilustrado en la figura 6a, presentará niveles donadores de transición ($2+/+$) y ($+/0$), que lo hace una buena fuente compensatoria de huecos en el ZnO tipo p. Por otro lado, el ZnO tipo n se presenta en concentraciones bajas debido a sus altas energías de formación [98].

El O_i presenta dos tipos de relajación; la común que es de un sitio tetraédrico a un sitio octaédrico (más común en ZnO tipo n), representada en la figura 6b, y la relajación que involucra un desdoblamiento-intersticial O_i^0 (split), representado como un enlace O-O (O_2 molecular) con una longitud de enlace de $1.46 \text{ \AA}$ (más común en ZnO tipo p), como se observa en la figura 6c. Estos dos tipos de O_i se encuentran en el estado $2-$ con los niveles aceptores de electrones ($0/-$) a 0.5 eV y ($-2/-$) a 1.4 eV por arriba del máximo de la banda de valencia [104].

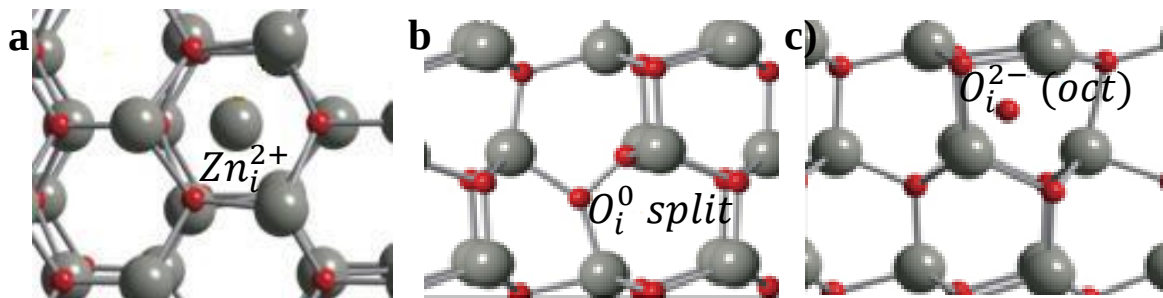


Figura 6: a) Zinc intersticial octaédrico (Zn_i^{2+}), b) Oxígeno intersticial con desdoblamiento (O_i^0 split) y c) oxígeno intersticial octaédrico (O_i^{2-} oct) [98]

Cuando un átomo de zinc se posiciona en el lugar de un átomo de oxígeno se generan los anti-sitios de Zinc (Zn_O), los cuales presentan los estados energéticos $3+$ con los niveles donadores ($4+/3+$) y ($3+/2+$) a 1.45 eV por arriba del máximo de la banda de valencia; el estado $4+$ con el nivel energético ($4+/2+$); y el estado $2+$ con los niveles donadores ($2+/+$) y

(+/-0) localizados por arriba del mínimo de la banda de conducción, siendo este último estado el más estable. Debido a que este defecto presenta cargas positivas las energías de formación son bajas cuando se trata de ZnO tipo p, caso contrario a lo que sucede en el ZnO tipo n, en donde las energías de formación son elevadas, por lo que es poco probable que suceda en condiciones de equilibrio[105] [98]. Por otro lado, si un átomo de oxígeno ocupa el lugar de un átomo de zinc, entonces, se generan los anti-sitios de oxígeno (O_{Zn}) con estados de 2- con niveles aceptores (0/-) a 1.52 eV y (-/-2-) a 1.77 eV por arriba del máximo de la banda de valencia. Este tipo de defecto presenta energías de formación muy elevadas, por lo que su generación se puede dar en condiciones especiales de no equilibrio [98] [106]. *Figura 7 a y b.*

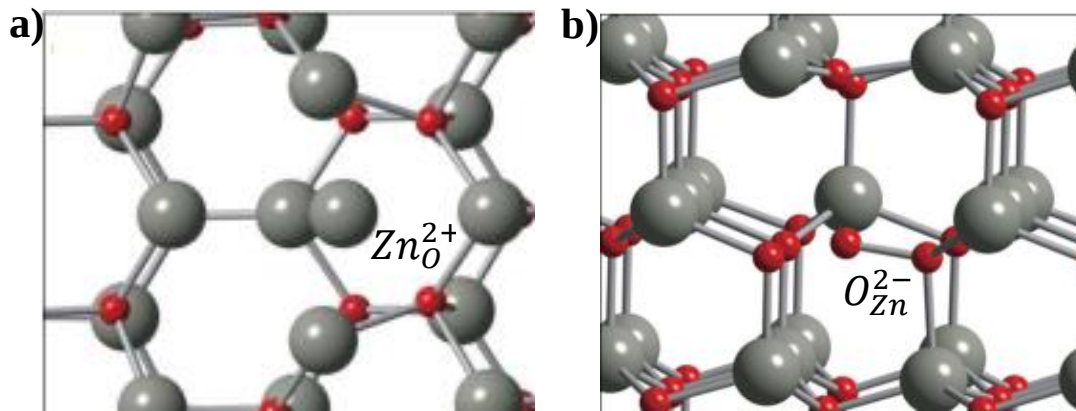


Figura 7: a) Zinc 2+ en sitios de oxígeno (Zn_O^{2+}), b) Oxígeno 2- en sitios de zinc (O_{Zn}^{2-}) [98]

Es importante mencionar que los defectos anteriores también son considerados como defectos no estequiométricos, puesto que la cantidad de átomos de oxígeno y zinc no es el mismo, es decir, uno de los dos se encuentra en mayor proporción que el otro. Cuando la cantidad de átomos de oxígeno y de zinc es la misma, entonces se está hablando de defectos intrínsecos estequiométricos, los cuales se dividen en desorden Schottky y Frenkel, representados en las *figuras 8b) y 8c)* [107]. El primero se genera cuando existen el mismo número de vacancias de cationes y aniones, es decir, se generan vacancias de signos contrarios para poder mantener la electroneutralidad. Este tipo de defecto se presenta solo en materiales iónicos. Por otro lado, el desorden Frenkel se origina cuando existe una vacancia y un sitio intersticial al mismo tiempo del mismo átomo, es decir, un ion deja su lugar en la

red para ocupar un intersticio. Este defecto puede ocurrir en materiales iónicos, metales y covalentes [108].

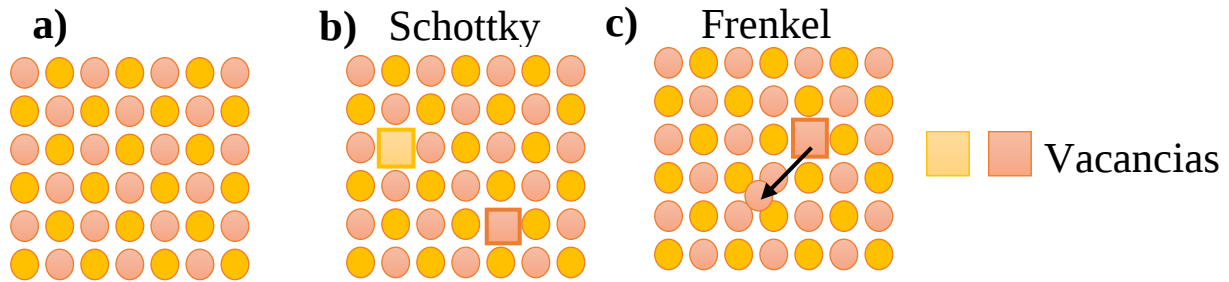


Figura 8: Defectos intrínsecos estequiométricos: a) Estructura perfecta; b) defecto Schottky; c) defecto Frenkel.

Los defectos extrínsecos se refieren a la introducción de átomos externos a la red cristalina de manera intencional o no intencional. Estos átomos pueden causar deformaciones como alargamiento (tensión) o acotamiento (compresión) de los enlaces entre el átomo extraño y sus vecinos más próximos [109]. Estos defectos se dividen en dos tipos:

- **Impurezas:** Son átomos que no pertenecen al arreglo cristalino y que se introdujeron de manera no intencional, por ejemplo, el hidrógeno que se encuentra en el ambiente puede introducirse como hidrógeno sustitucional (H_O) o intersticial (H_i) en el ZnO, que, de acuerdo con el tipo de conductividad de este último, el hidrógeno puede funcionar como un donador (H^+) en ZnO tipo p, o como un aceptor (H^-) en ZnO tipo n [110].
- **Dopaje:** Se introducen átomos de un elemento diferente a los que constituyen la red cristalina de manera intencional, ejemplo de ello, son los elementos del grupo III de la tabla periódica como el Aluminio (Al), Galio (Ga) e Indio (In) que en ZnO tipo n son empleados como fuentes donadoras [111], mientras que los metales de transición del grupo IB pueden crear niveles aceptores [112], por ejemplo el cobre, el cual se puede introducir como Cu^+ o Cu^{2+} y sustituir fácilmente al ion Zn^{2+} debido al parecido en radios iónicos entre las tres especies de 77 pm, 73 pm y 74 pm respectivamente [113]. En cuanto a los niveles de transición, cuando un electrón del O es transferido al Cu^{2+} se genera el nivel aceptor (Cu^+ , h), donde h se refiere a un hueco, o también conocido en semiconductores como (0^-), el cual están a 0.2 eV por debajo del MBC o 0.7 eV por arriba del MBV, para el estado Cu^+ [114]. Se ha observado que el cobre produce

deformaciones en la red cristalina lo que afecta las propiedades eléctricas, estructurales y ópticas del ZnO [115], como lo es la aparición de un pico de emisión de fotoluminiscencia en la región del verde en 2.86 eV que se origina cuando un electrón del nivel (Cu^+, h) pasa al nivel $\text{Cu}^{2+} T_2$ [116], como se observa en la *figura 9*. Por otro lado, en ZnO tipo p, los elementos aceptores del grupo I y V tales como litio (Li), sodio (Na), potasio (K), fósforo (P), arsénico (As) y nitrógeno (N) se posicionarán de acuerdo con el grupo en sitios de zinc (grupo I) o en sitios de oxígeno (grupo V) [117].

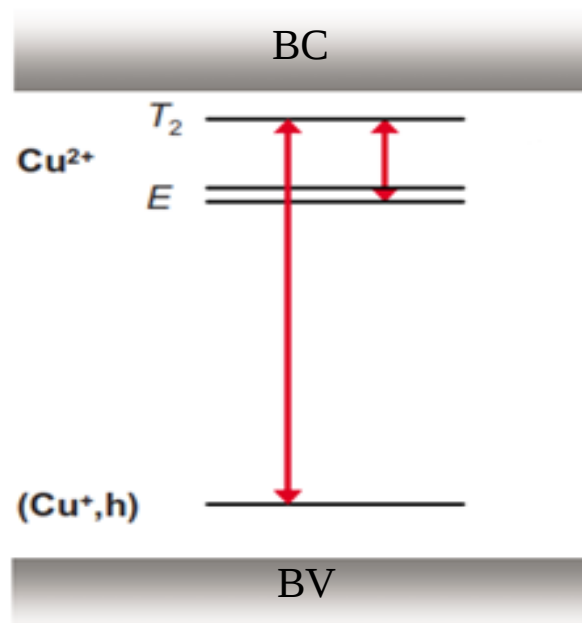


Figura 9: Diagrama de bandas que se obtiene cuando el ZnO es impurificado con cobre, mostrando la transición electrónica entre los niveles (Cu^+, h) pasa al nivel $\text{Cu}^{2+} T_2$ [114].

1.6 Métodos de obtención del ZnO.

Existen una gran variedad de técnicas para la obtención de óxido de zinc en bulto o monocristalino, por ejemplo, el método de transporte de vapor [118], transporte químico de vapor [119], de material fundido [120], hidrotermal [121]. Para obtener películas de ZnO se emplea pulverización catódica con magnetrón, spray pirolisis, sputtering. Las capas epitaxiales o pozos cuánticos se pueden obtener a través de epitaxia de haz molecular, epitaxia en fase de vapor metal orgánica o por depósito por láser pulsado [121].



El método hidrotermal puede generar ZnO monocristalino de buena calidad y transparente, aunque no se pueden obtener cristales de gran tamaño debido a que el ZnO no debe tocar las paredes del recipiente que pueden estar contaminadas con alguna impureza, sin embargo, el disolvente empleado puede contener impurezas como Li o K que afectan las propiedades ópticas [122].

El método hidrotermal se emplea en el área de la geología, cuando se refiere a la formación de las rocas o minerales bajo condiciones extremas de temperatura y presiones empleando el agua como catalizador, se emplea el término “hidrotermal” [123], el cual fue introducido por primera vez por el geólogo Roderick Muchinson y cuya teoría se ha adaptado para la síntesis de compuestos o nanomateriales con diferentes morfologías y tamaños [124]. Este método consiste en suspender varias semillas de ZnO en un alambre de platino dentro de una solución de hidróxido de potasio (KOH) o hidróxido de litio (LiOH) que funcionan como nutrientes para el crecimiento de los cristales de ZnO. A su vez, en este sistema mostrado en la *figura 10* se introduce en una autoclave y se calienta a una temperatura por arriba de los 100 °C y 0.1 GPa de presión [125], para concluir con la cristalización del ZnO. Las ventajas que presenta esta técnica destacan la uniformidad de la nucleación, crecimiento controlado, tamaños controlados, formas definidas de los cristallitos (de acuerdo con la temperatura de crecimiento) que se pueden presentar propiedades similares a las de los materiales monocristalinos y materiales con una mejor pureza en comparación con la pureza de sus precursores [126].

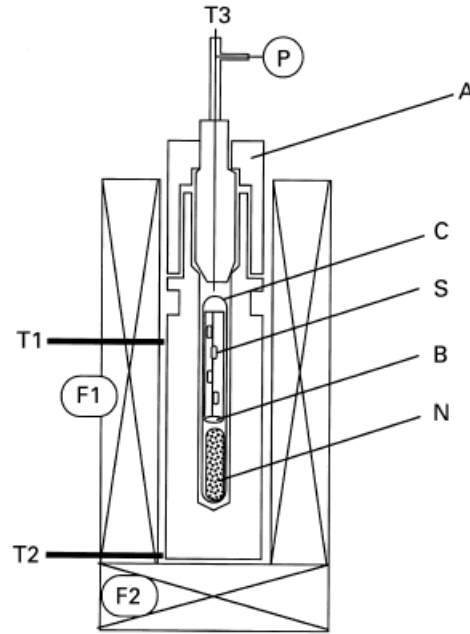


Figura 10: Esquema de un sistema de crecimiento hidrotermal, F: hornos (1, 2), T: termopares para control (1, 2) y monitorización (3), P: manómetro, A: autoclave, C: crisol de Pt, S: cristales semilla, N: nutriente, B: deflector. [126]

1.7 Difusión en estado solido

La difusión es un proceso natural que se basa en el transporte de masa de una zona de mayor concentración a una de menor concentración con la finalidad de que el sistema llegue al equilibrio térmico. La movilidad de estos átomos dentro de un material dado es determinada por el coeficiente de difusión (D), el cual para materiales sólidos es determinado a través de la primera Ley de Fick (*ecuación 6*), que describe como el flujo de una partícula (J) por unidad de área es directamente proporcional al gradiente de concentración (N) de la partícula, en donde el signo negativo indica el movimiento de una zona de mayor concentración a una de menor concentración [127].

$$J = -D \frac{\partial N(x,t)}{\partial x} \quad (6)$$

Si este proceso se origina cuando el material es sometido a una cierta temperatura entonces la *ecuación 6* cambia a la expresión de Arrhenius (*ecuación 7*) que indica que tanto se difunden los átomos en un material en función de la temperatura, cuyos parámetros D_0



(constante que depende de cada material), E_A (energía de activación) y k (constante de Boltzmann) [128].

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (7)$$

Cuando el coeficiente de difusión está en función del tiempo y la concentración, entonces, se emplea segunda Ley de Fick que indica la relación entre el incremento de la concentración con respecto del tiempo que es igual al negativo de la divergencia del flujo de la partícula (*ecuación 8*), que, en una dimensión, este es el gradiente de concentración (*ecuación 9*) [128] [129].

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\nabla J \quad (8)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (9)$$

Si el coeficiente de difusión está en función de la movilidad de los portadores, entonces se emplea la relación de Einstein (*ecuación 10*) en donde K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y q es la carga de la partícula [130].

$$D = \frac{\mu kT}{q} \quad (10)$$

En semiconductores la difusión de los átomos se da a través de tres mecanismos. El primer mecanismo es el conocido como vacancias (*figura 11a*), este mecanismo consiste en que un átomo de la red migra hacia una vacancia o un sitio intersticial cercano dejando una nueva vacancia en su lugar de origen, por otro lado, si el átomo está en un sitio intersticial este empuja a un átomo de la red y toma su lugar mandándolo a un nuevo sitio intersticial como se ilustra en la *figura 11b*. El segundo mecanismo, es el intersticial en donde un átomo intersticial deja su lugar y salta rápidamente hacia otro intersticio, como lo ilustra la *figura 11c*. Por otro lado, el último mecanismo es el conocido como sustitucional-intersticial (*figura 11d*), donde un átomo intersticial empuja a un átomo de la red cristalina reemplazándolo y enviándolo a un sitio intersticial donde empujará a otro átomo de la red y repetirá el proceso anterior [131].

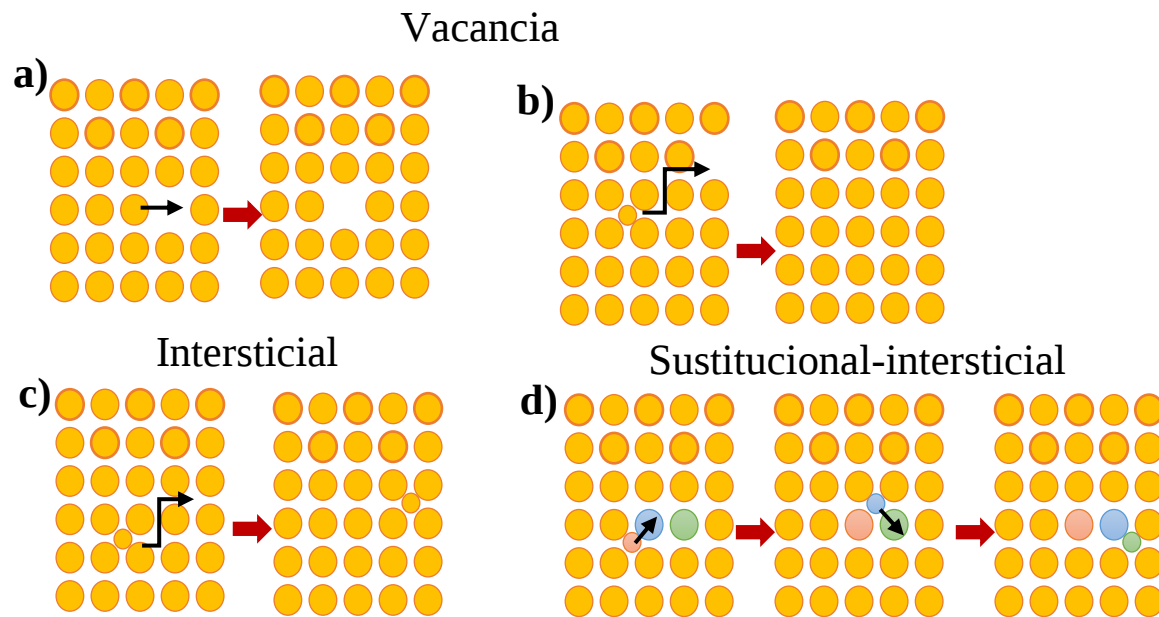


Figura 11: Mecanismos de difusión a través de vacancias (a y b), intersticios (c) y la combinación entre la sustitución de un átomo intersticial por otro de la red y la migración de este último hacia un intersticio cercano [36].



Capítulo II

Métodos de

caracterización

1.8 Métodos de caracterización

Los métodos de caracterización son técnicas instrumentales que nos permiten conocer las diferentes propiedades que constituyen a un material. Estas técnicas pueden ser ópticas, morfológicas, eléctricas o estructurales. Estas técnicas hacen uso de diferentes radiaciones que les permiten estimular al material al punto de crear una respuesta que es analizada. Estas radiaciones son las que se muestran en la *figura 12*.

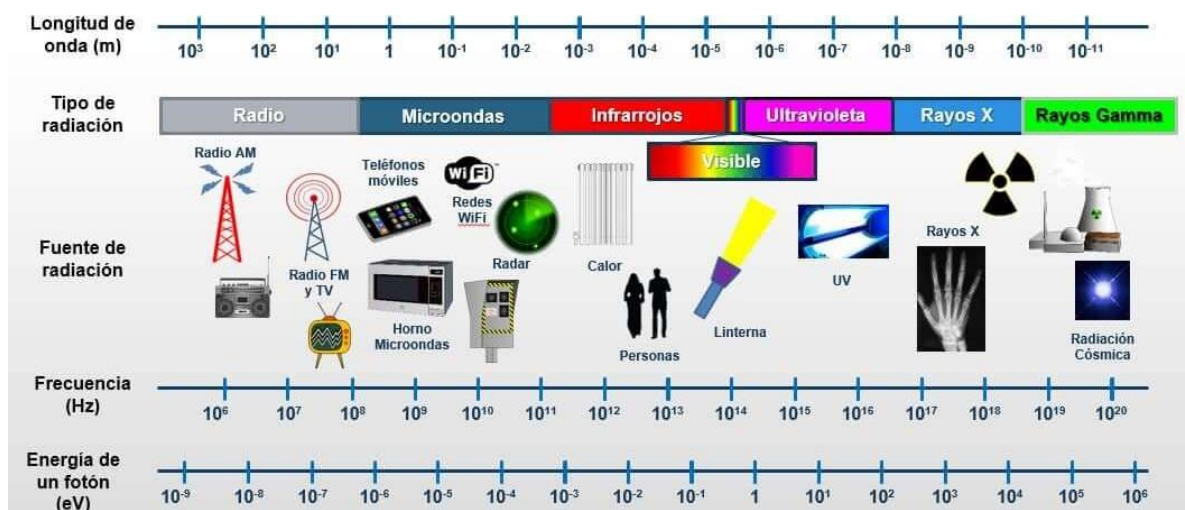


Figura 12: Figura 12. Radiaciones del espectro electromagnético con longitud de onda, frecuencia y energía. Imagen obtenida de redestelecom.es

1.8.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son un tipo de radiación de alta energía (200 eV- 200 keV) que se encuentra entre la radiación gamma (γ) y UV del espectro electromagnético. Esta técnica nos proporciona información sobre la estructura cristalina, las fases cristalinas, la composición química, el tamaño de grano, entre otras [132]. La difracción de rayos X se refiere al fenómeno de interferencia constructiva que ocurre cuando un haz de rayos X monocromático incide en una muestra cristalina con un ángulo de incidencia θ y reflejado a un ángulo de 2θ por los planos atómicos separados una distancia interplanar d (*figura 13*), de acuerdo con la

ley de Bragg (*ecuación 11*), que describe la condición para producir difracción de rayos X por planos adyacentes. Donde n es el orden de reflexión [133].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (11)$$

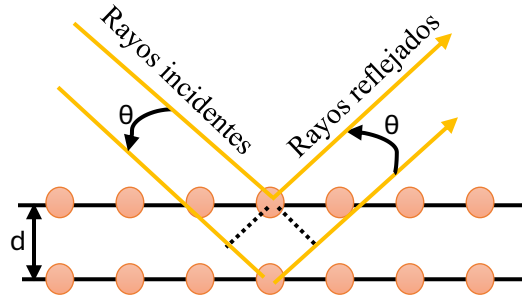


Figura 13: Esquema de la ley de Bragg donde rayos X inciden sobre un par de planos cristalinos paralelos y son difractados a un ángulo 2θ [136]

De esta ecuación se puede obtener la longitud de onda λ (*ecuación 12*) o la distancia interplanar d (*ecuación 13*) si se conocen los otros parámetros, los índices de Miller se pueden determinar si se conocen los parámetros de red de la estructura en cuestión, la longitud de onda y el ángulo de difracción, estos últimos identifican a los planos cristalinos sobre los cuales se produce la difracción y sirven para indexar los picos de un patrón de difracción [134].

$$\lambda = 2 \frac{d}{n} \sin \theta \quad (12)$$

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (13)$$

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right) (h^2 + k^2 + l^2) \quad (14)$$

Donde a es el parámetro de red.

En un difractómetro, los rayos X se producen aplicando un alto voltaje entre un filamento de tungsteno (cátodo) y un blanco metálico (ánodo) dentro de un tubo sellado al alto vacío, lo que provoca que los electrones salgan disparados de cátodo hasta chocar con el ánodo produciendo un haz de rayos X (*figura 14a*), este haz de electrones al chocar con el ánodo son capaces de expulsar electrones de las capas más cercanas al núcleo de su átomo. Si el electrón expulsado proviene de la capa K, entonces, un electrón de una capa superior bajará a ocupar

este hueco liberando un fotón de rayos X; denominado $K\alpha$ si proviene del nivel inmediato superior L o denominado $K\beta$ si proviene del nivel anterior al inmediato superior M (figura 14b). Estos rayos X se filtran para hacerlos monocromáticos y poder producir un patrón de difracción en un material cristalino [135].

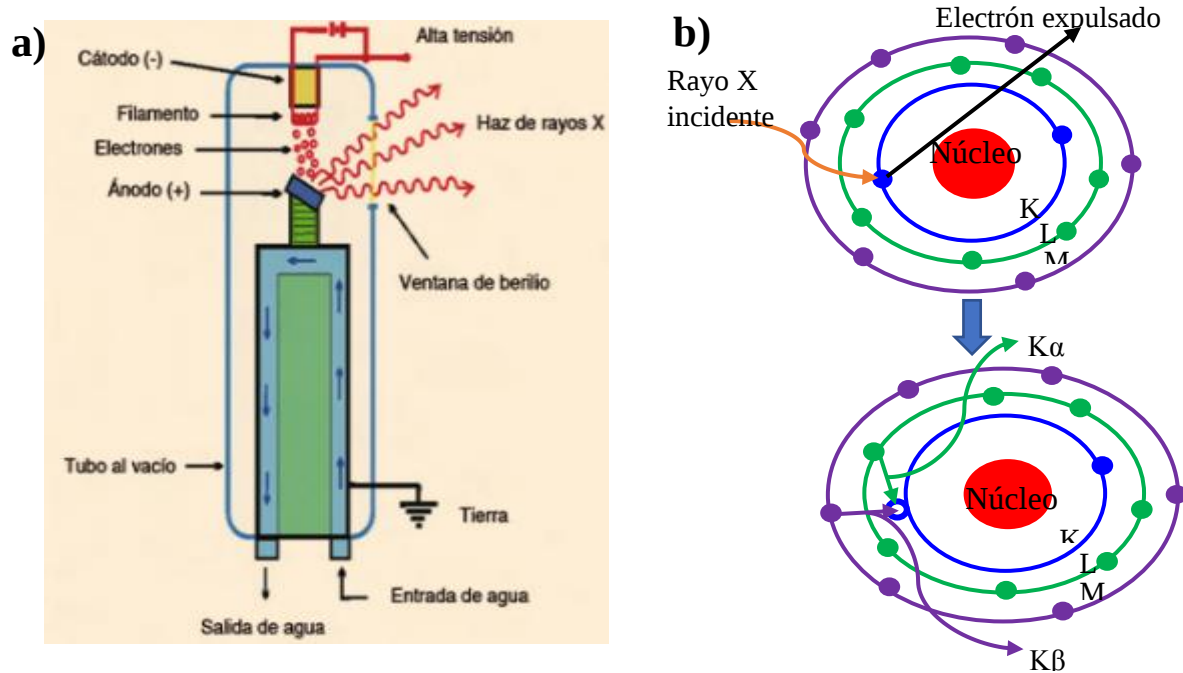


Figura 14: a) Esquema de un tubo de rayos X, b) esquema de generación de rayos X característicos [134].

1.8.2 Espectroscopia Raman

Es una técnica fotónica que analiza cómo la luz láser se dispersa al interactuar con las vibraciones de una molécula o red cristalina [136].

Esta dispersión se origina cuando un haz de luz monocromática interactúa con las moléculas de una muestra generando dos tipos de dispersión, Rayleigh y Raman [137]. Ambas dispersiones son debidas al momento dipolar inducido en la molécula por las fuerzas eléctricas que constituyen a la radiación incidente. Para campos pequeños el momento dipolar (μ_i) es proporcional a la fuerza del campo (ε), mientras que la constante de proporcionalidad indica que tan polarizable es una molécula [138].

$$\mu_i = \alpha \varepsilon \quad (15)$$

En el primer caso el momento dipolar genera una luz que presenta la misma frecuencia que la radiación incidente (dispersión elástica), ya que la energía resultante se posicionó en un nivel prohibido de la molécula, por lo que tendrá que regresar a un nivel energético inferior, emitiendo una energía idéntica a la de la luz incidente. La dispersión Rayleigh se encuentra en la posición 0 cm^{-1} del espectro Raman con una frecuencia igual a la del haz incidente ($\tilde{\nu}_0$).

La dispersión Raman se presenta cuando las moléculas quedan en estados energéticos diferentes al original después de haber interactuado con una radiación externa. Existen dos situaciones que se pueden presentar en este tipo de dispersión con frecuencias de $(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)$ y $(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M)$, donde $(\tilde{\nu}_M)$ es la frecuencia vibracional. Si la luz incidente excita a las moléculas hasta un nivel vibracional o rotacional de mayor energía al incidente entonces se produce una banda o línea Stokes $(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)$, aunque en el espectro Raman estas líneas o bandas aparecen en longitudes de onda menores. Por otro lado, si las moléculas ya se encuentran en un estado excitado y la radiación incidente choca con ellas, esta les aportará un extra de energía vibracional o rotacional de mayor energía a la energía incidente produciendo líneas o bandas anti-Stokes $(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M)$, las cuales, aparecen en longitudes de onda mayores en el espectro Raman [139]. Por estos motivos, esta radiación es inelástica, ya que la radiación incidente y emitida tienen diferentes frecuencias, como se ilustra en la *figura 15a*.

Una gran diferencia entre espectroscopia infrarroja (IR) y Raman es que esta última se mide en la región del UV-VIS, es decir, se puede medir en longitudes de onda que van de 10^{-4} - 10^{-6} cm , por lo que los espectros Raman se obtiene con un láser de longitud de onda continua (que emita en el visible o el infrarrojo cercano), el cual envía un haz de luz hacia la muestra provocando que esta emita una radiación de respuesta la cual es colectada en un monocromador o espectrómetro, donde se descompone la señal en sus diferentes longitudes de onda para después ser procesadas en el detector y traducidas en un espectro de desplazamientos Raman vs Intensidad [140], como se observa en la *figura 15b*.

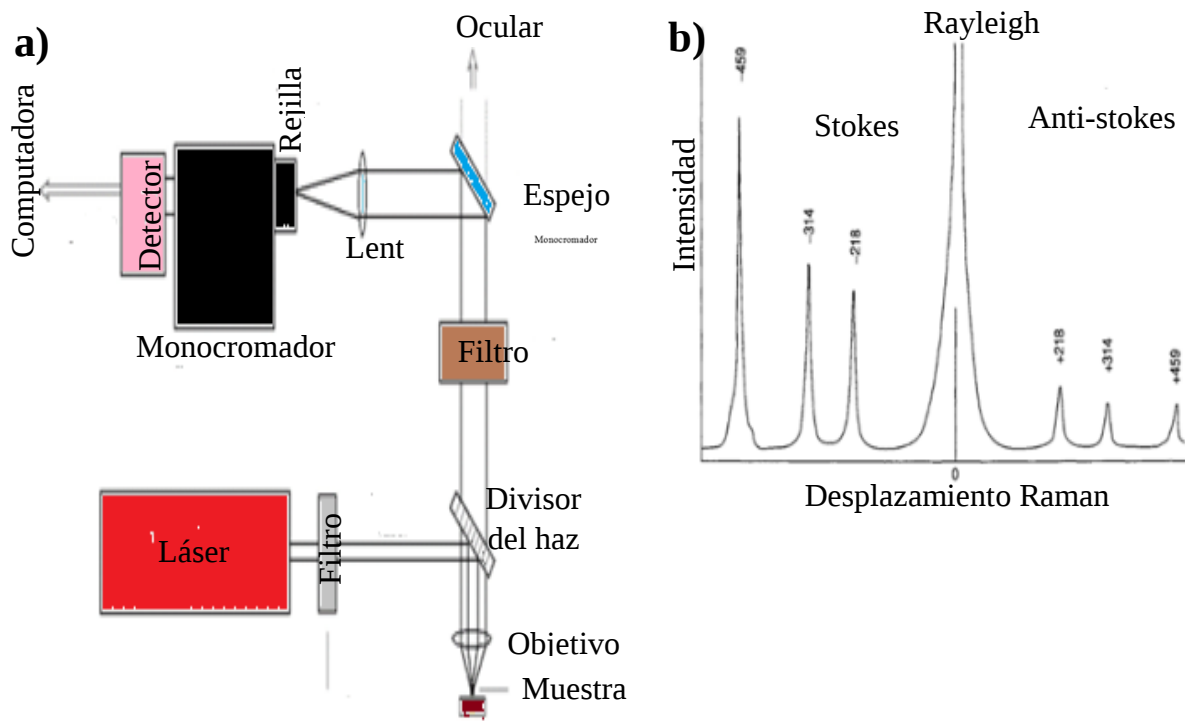


Figura 15: a) Esquema del equipo Raman; b) espectro Raman con los tipos de dispersión [141].

1.8.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

SEM es una técnica de imagen que utiliza un haz de electrones para explorar la superficie de una muestra. Cuando los electrones inciden en ella, producen señales (electrones secundarios, retrodispersados, rayos X, etc.) son detectadas para generar imágenes con resolución de hasta un nanómetro lo que permite observar morfología, topografía, tamaño de grano o partícula, y también puede proporcionar composición química cuando se acopla con la técnica de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) [141].

El equipo está conformado por un cátodo de filamento de tungsteno, que al ser calentado a 2700 °C libera electrones, estos pasan a través de una cámara de alto vacío de 10^{-7} torr, en donde se genera una nube de electrones que es atraída hacia el ánodo a altas velocidades por una diferencia de potencial (voltaje de aceleración). El haz acelerado se dirige hacia una serie de lentes electromagnéticas, los cuales tienen una bobina cuya función es hacer que los electrones sigan una trayectoria helicoidal, esto provoca que el haz disminuya su diámetro e

intensidad hasta aproximarse a ser un haz puntual. Posteriormente se pasa a una lente objetiva que dirige el haz a un área de la superficie y con un sistema de barrido se hace una especie de escaneo o barrido de diferentes áreas de la superficie de la muestra, en donde se producen electrones secundarios que son colectados por el detector que, a su vez, incide los electrones en un centellador que crea fotones, los cuales son dirigidos hacia un fotomultiplicador, en donde, estos se transforman en fotoelectrones, los cuales pasan a una serie de dinodos, en donde se producen más electrones secundarios. Los electrones secundarios son dirigidos hacia un video amplificador y posteriormente hacia el osciloscopio de rayos catódicos, es aquí donde se produce la imagen ampliada de la superficie de la muestra [142]. *Figura 16.*

La intensidad depende de las irregularidades superficiales que presente la muestra. La resolución (R) de la imagen es directamente proporcional a la longitud de onda (λ) del haz de electrones, pero inversamente proporcional al producto del índice de difracción (n), la apertura numérica (α) y a la constante K (0.96) como lo explica la ecuación de Abbe (*ecuación 16*). La resolución también depende del voltaje de aceleración empleado, pues según la ecuación de Broglie, el voltaje de aceleración (que modula el momento del electrón mv) es inversamente proporcional a la longitud de onda de los electrones (λ), es decir, un voltaje mayor implica una longitud de onda menor y por lo tanto una alta resolución. Un último factor que también afecta a la resolución es el diámetro de la punta del haz ya que, si este es pequeño, entonces habrá mayor sensibilidad para analizar la topografía de la muestra, por otro lado, cuando el diámetro del haz es mayor, habrá una mayor corriente del haz [143].

$$R = K \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (16)$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (17)$$

Donde h es la constante de Planck (6.66×10^{-24} Js), m es la masa del electrón (9.11×10^{-31} kg) y v es la velocidad del haz de electrones.

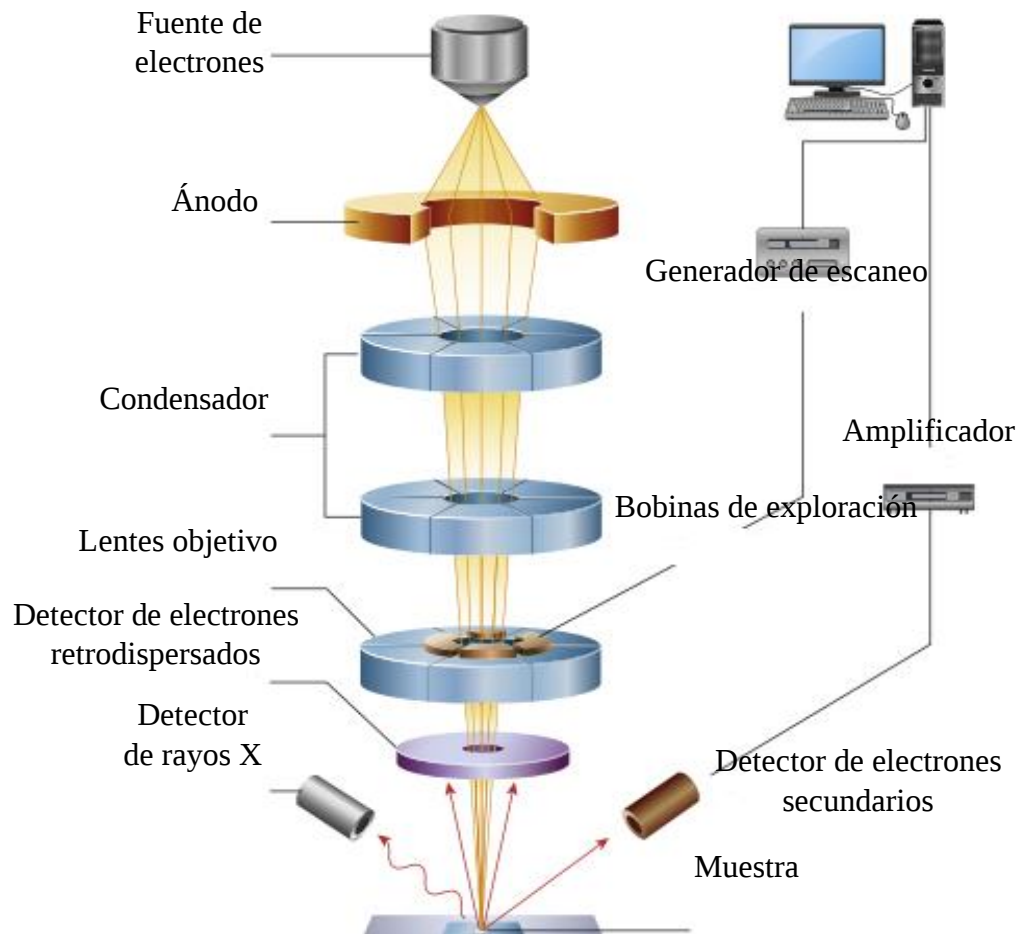


Figura 16: Esquema de un equipo de SEM [142]

1.8.4 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y Fluorescencia de rayos X (FRX)

EDS y FRX ambas son técnicas analíticas que se emplean para identificar los elementos presentes en una muestra. EDS consiste en medir la energía e intensidad de los rayos X que se producen cuando una muestra se expone a un haz de electrones de alta energía, mientras que FRX expone la muestra a fotones de rayos X de alta energía, en ambos casos provoca la expulsión de algún electrón de una capa interna del átomo, dejando un hueco que es llenado con otro electrón de una capa superior que al momento de descender libera energía en forma de rayos X característicos. Estas señales llegan al detector del equipo, a través de un colimador, en donde se registran las energías (estas son específicas para cada elemento) e

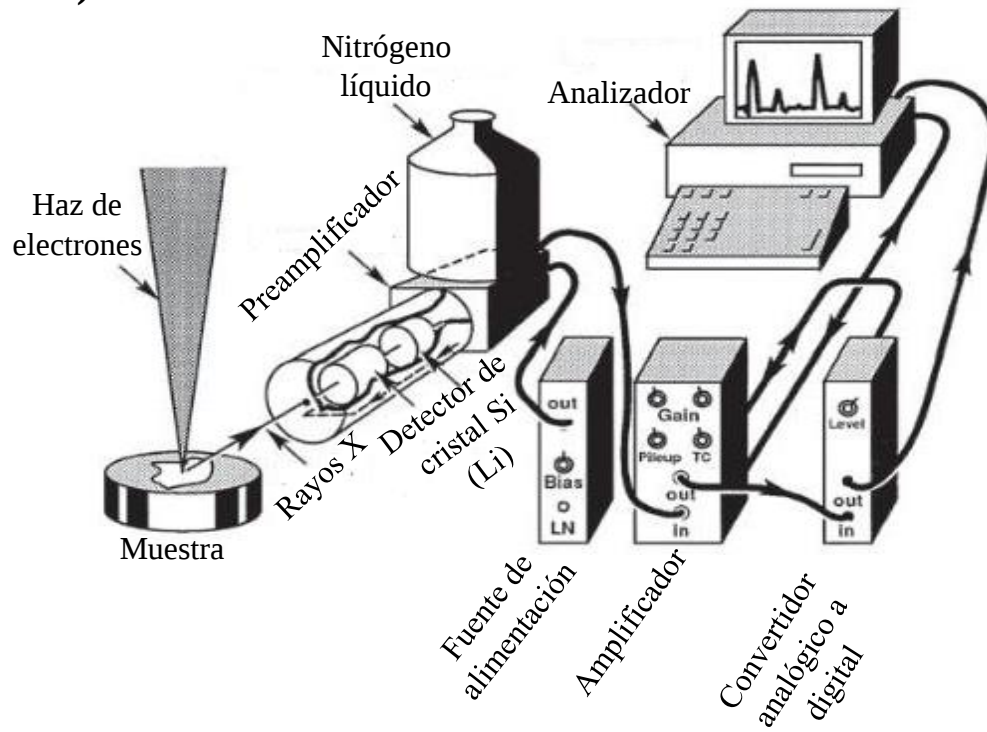


intensidades (estas indican la cantidad en la que se encuentra un elemento en la muestra) de los rayos X [144] [145].

En EDS se emplea un detector de estado sólido (SSD), el cual es una cámara de ionización que contiene un cristal de Si de alta pureza e impurificado con Li. En esta cámara se genera una nube de cargas que se acumula en un transistor de efecto de campo (FET) generando un voltaje de pulso, el cual es analizado por un analizador de altura de pulso multicanal que muestra el número de pulso correspondiente a cada altura de pulso, de esta manera se logra obtener el espectro de energía vs número de fotones (*figura 17a*). Para mantener el equipo enfriado y estabilizado el Li en el Si se utiliza nitrógeno líquido [146].

La técnica de FRX emplea como fuente de excitación un tubo de rayos X de alta potencia, refrigerado con agua y con un blanco de un elemento puro como Cobre (Cu), Tungsteno (W), Molibdeno (Mo), Rodio (Rh) o Cromo (Cr). Dicho tubo dirige un haz de rayos X hacia la muestra y esta emite rayos X característicos que es dirigido hacia el detector a través de un sistema óptico secundario, que consiste en un formador del pico y colimador que evita la detección de radiación dispersa y aporta una relación pico-ruido, como se observa en la *figura 17b*. En cuanto al detector puede emplear un detector dispersivo de longitud de onda, el cual emplea una serie de rejillas y cristales que causan patrones de interferencia lo que da una mejor resolución a las mediciones [147].

a)



b)

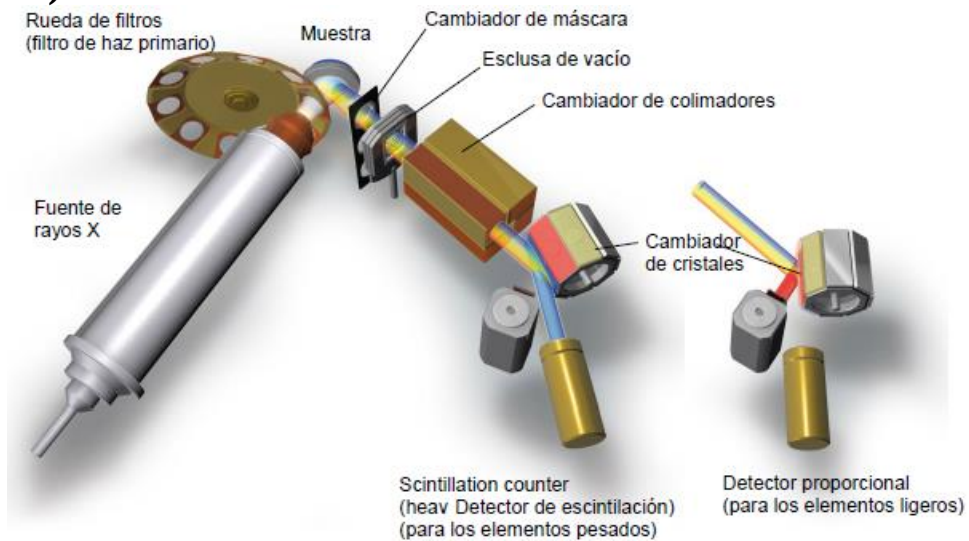


Figura 17: a) Esquema del equipo de EDS [145], b) Esquema del equipo de FRX utilizado



1.8.5 Fotoluminiscencia (FL)

La fotoluminiscencia (FL) es una técnica óptica de caracterización que consiste en excitar un material con luz de alta energía (típicamente un láser) para generar pares electrón–hueco; cuando estos se recombinan, el material emite luz cuya intensidad y posición espectral revelan información sobre su estructura electrónica. El análisis del espectro de emisión permite identificar transiciones cercanas al borde de banda, niveles energéticos asociados a defectos, impurezas, estados superficiales y calidad cristalina. Por su alta sensibilidad a imperfecciones y a la presencia de defectos ópticamente activos, la FL es una herramienta fundamental para estudiar semiconductores, nanomateriales y materiales luminiscentes

Este tipo de medición se origina en términos de no equilibrio, en donde los electrones se encuentran en estados de mayor energía y al momento de relajarse y bajar a niveles de menor energía emiten una radiación que es la que medimos en fotoluminiscencia. Por tal motivo, en este proceso solo intervienen los niveles de mayor energía que están ocupados por electrones y los niveles de menor de energía desocupados con presencia de huecos [148].

La fuente de excitación es un láser, el cual emite un haz de luz que pasa a través de una serie de espejos y lentes hasta llegar a la muestra, la cual emite una señal que atraviesa otro arreglo de lentes y espejos que direccionan la señal hasta el monocromador, en donde esta señal se descompone y se va a un fotomultiplicador que se encarga de amplificar y convertir la señal de corriente a voltaje. Esta respuesta se corta en el chopper y se manda al Lock-in, en dónde se realiza la lectura de la señal [149]. *Figura 18a.*

Para los materiales cristalinos, las bandas de emisión en el espectro de fotoluminiscencia se deben a la simetría traslacional, pero cuando la periodicidad del sistema se rompe, entonces aparecen bandas de emisión debidas a la formación de niveles discretos de energía originados por la presencia de defectos e impurezas, que, de acuerdo con su tipo, pueden actuar como niveles donadores o aceptores y en donde las cargas son atrapadas. Esta recombinación emite una luz cuya energía nos indica si la recombinación se originó entre estados libres y ligados, en los estados que se encuentran dentro del band gap o es una recombinación excitónica [150].

La fotoluminiscencia en materiales iónicos y semiconductores se divide en FL intrínseca y extrínseca. La primera consiste en la transición de un electrón de la banda de conducción a un hueco en la banda de valencia cuando se absorbe un fotón, siendo esta una transición directa, aunque también puede suceder para materiales con transiciones indirectas. Por otro lado, la FL extrínseca se debe a la transición de un electrón atrapado en un nivel donador neutro a un hueco en el MBV, caso contrario a cuando la transición se da entre un electrón en el MBC y un hueco en un nivel aceptor neutro [151]. *Figura 18b*.

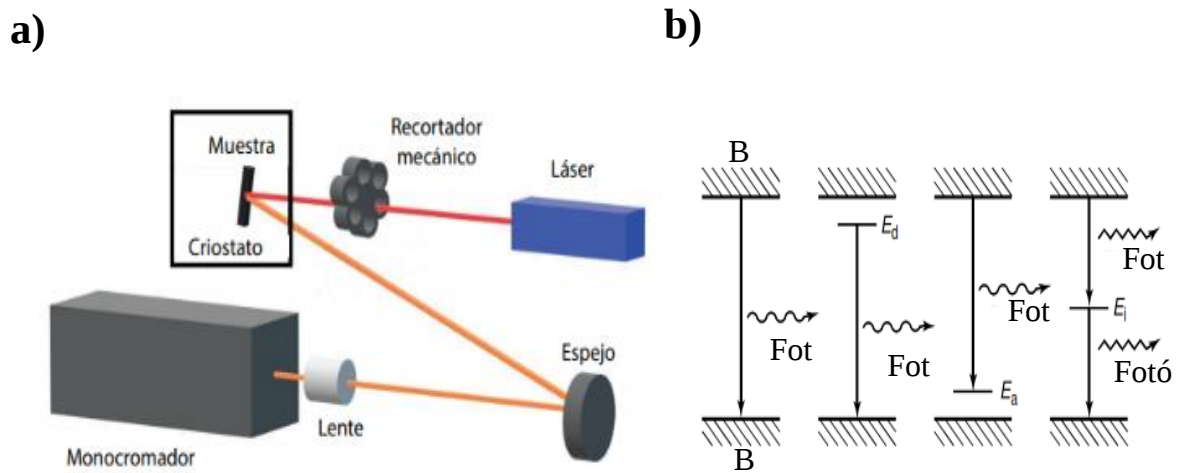


Figura 18:Figura 18. a) Esquema de un equipo de fotoluminiscencia [150] b) Tipos de emisión [152]

1.8.6 Efecto Hall

Efecto Hall es una técnica que se encarga de medir las propiedades eléctricas de un material como la resistencia, conductividad, concentración de portadores, tipo de conductividad del semiconductor y movilidad de portadores [13].

Este fenómeno se origina cuando a una muestra se le suministra un cierto valor de corriente, la cual promueve el movimiento de las cargas a lo largo del material, en la dirección x , debido a la creación de un campo eléctrico. Si la muestra se pone bajo la influencia de un campo magnético a lo largo de la dirección z , este ejercerá una fuerza de Lorentz sobre las cargas en movimiento que provoca la separación de estas, creando así dos caras polarizadas, positiva y negativa, y un campo eléctrico inducido o campo de Hall en la dirección y [152] como se muestra en la *figura 19a*.

La metodología para realizar efecto Hall consiste en colocar contactos pequeños y uniformes en las 4 esquinas de la muestra. Posteriormente se coloca la muestra en la pista o placa de medición y se sigue la metodología de 4 puntos de Van der Paw sugerida por el National Institute of Standards and Technology (NIST) como lo indica la *figura 19b*.

Tabla 2: Medición de resistencia (R) con el método de 4 puntas de Van der Paw sugerido por el NIST para mediciones de efecto Hall, indicando los contactos sobre los cuales se aplica corriente (I) y se mide voltaje (V).

Corriente de entrada (A)	Voltaje de salida de la muestra (V)	Resistencia (Ω)
I_{12}	V_{43}	$R_{12,43}$
I_{21}	V_{34}	$R_{21,34}$
I_{32}	V_{41}	$R_{32,41}$
I_{23}	V_{14}	$R_{23,14}$
I_{43}	V_{12}	$R_{43,12}$
I_{34}	V_{21}	$R_{34,21}$
I_{14}	V_{23}	$R_{14,23}$
I_{41}	V_{32}	$R_{41,32}$

En un primer paso se calcula la corriente optima que no propicie al calentamiento de la muestra. Posteriormente se conectan dos de los contactos a una fuente de corriente y los otros dos a un voltímetro, en los dos primeros se aplica una corriente y en los otros dos se mide un voltaje de salida, repitiendo este proceso cambiando las parejas de contactos como se observa en la tabla 2. Con los valores obtenidos de voltaje se puede calcular la resistencia de hoja (R_s) y la resistividad (ρ).

$$I < (200 R)^{-0.5} \quad (18)$$

$$R_A = (R_{12,43} + R_{21,34} + R_{43,12} + R_{34,21}) / 4 \quad (19)$$

$$R_B = (R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32}) / 4 \quad (20)$$

$$Z_0 = 2 \ln(2) / \pi (R_A + R_B) \quad (21)$$

$$Y_1 = (1 / e^{(\pi Z_0 R_A)}) (1 / e^{(\pi Z_0 R_B)}) \quad (22)$$

$$Z_1 = Z_0 \left(\frac{1 - Y_1 / \pi}{R_A / e^{(\pi Z_0 R_A)} + R_B / e^{(\pi Z_0 R_B)}} \right) \quad (23)$$

$$R_s = \frac{1}{z_1} \quad (24)$$

$$\rho = R_s \rho \quad (25)$$

Cuando se aplica un campo magnético, la corriente se hace fluir a través de un par de contactos y el voltaje de solda se mide en los otros dos pares contactos siguiendo el orden descrito por Van der Paw (tabla 3). Una vez obtenido los valores de voltajes se puede conocer el V_H (si es negativo el material es tipo n, pero si positivo el material es tipo p), la concentración de portadores de hoja (n_s o p_s), la concentración de portadores (n o p) y la movilidad (μ).

$$V = VC + VD + VE + VF \quad (26)$$

$$n_s = \frac{8 \times 10^{-8} (I)(B)}{Q(VC+VD+VE+VF)} \quad (27)$$

$$n = \frac{n_s}{d} \quad (28)$$

$$\mu = \frac{1}{(Qn_s R_s)} \quad (29)$$

Donde:

d = espesor

Q = carga del electrón 1.6×10^{-19}

I = corriente de entrada

Tabla 3: Mediciones que involucran un campo magnético positivo (P) y negativo (N) indicando el orden de los contactos para aplicar la corriente y medir el voltaje, así como, el cálculo para las diferencias de voltaje.

<i>Corriente de entrada (A)</i>	Voltaje con campo positivo P (V)	Voltaje con campo negativo N (V)	Diferencia de los voltajes
I_{13}	V_{24}	V_{24}	$VC = V_{24}(P) - V_{24}(N)$
I_{31}	V_{42}	V_{42}	$VD = V_{42}(P) - V_{42}(N)$
I_{42}	V_{13}	V_{13}	$VE = V_{13}(P) - V_{13}(N)$
I_{24}	V_{31}	V_{31}	$VF = V_{31}(P) - V_{31}(N)$

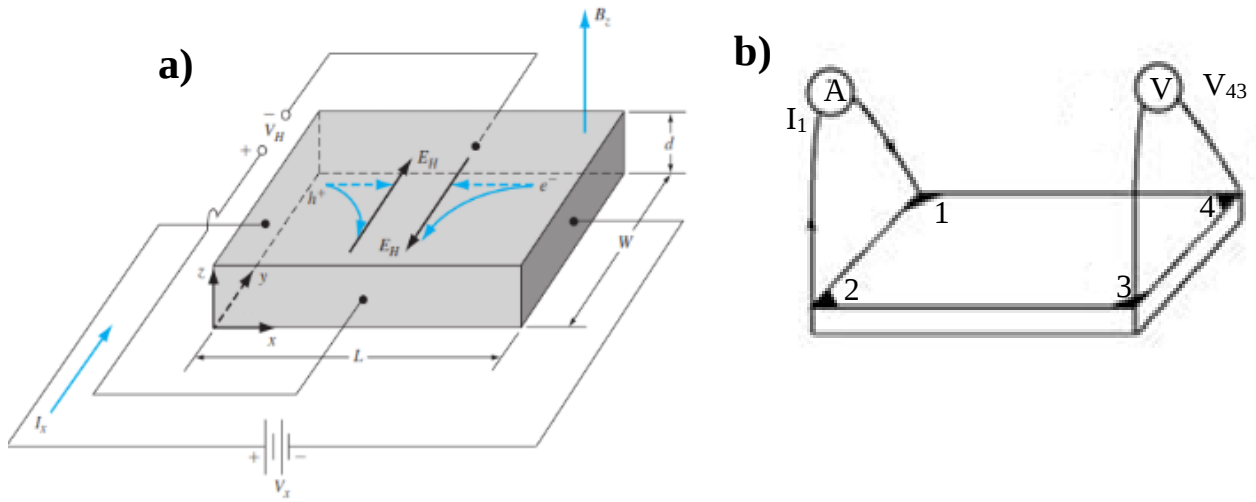


Figura 19: a) Diagrama de efecto Hall b) Diagrama de 4 puntos con la configuración de Van der Paw

1.8.7 Fotoconductividad

La fotoconductividad es la técnica por la cual se crean portadores de carga libre en la banda de conducción de un material cuando este se encuentra bajo la influencia de una fuente de luz UV-VIS. Este fenómeno persiste hasta que los electrones se recombinan con los huecos [153]. La magnitud de la corriente está en función de la intensidad de la luz incidente [154]. Antes de que la luz entre en contacto con el material, la conductividad sin luz (σ_0) está dada por la *ecuación 30*, que está en función de las concentraciones en equilibrio de los huecos (p_0) y electrones (n_0) y las movilidades de huecos (μ_h) y electrones (μ_e). En cuanto la luz entra en contacto con la superficie, la conductividad σ incrementa debido al incremento de las concentraciones de los portadores de carga Δn y Δp (*ecuación 31*), por otro lado, el incremento de la conductividad se expresa en la *ecuación 32* donde el parámetro $b = \frac{\mu_e}{\mu_h}$. Mientras que la variación de la concentración con respecto del tiempo está en función de las relaciones entre la generación de electrones por la absorción de la luz (g) y la recombinación de electrones con respecto del tiempo (τ') como se expresa en la *ecuación 33*. Por último, el número de fotones incidentes $N(\omega)$ está en función de la intensidad ($I(\omega)$), el área A y la energía del fotón $\hbar\omega$ como muestra la *ecuación 34* [155].

$$\sigma_0 = e(n_0\mu_e + p_0\mu_h) \quad (30)$$

$$\sigma = \sigma_0 + e\Delta n(\mu_e + \mu_h) \quad (31)$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{e\Delta n\mu_h(1+b)}{\sigma_0} \quad (32)$$

$$\frac{dn}{dt} = g \frac{n-n_0}{\tau} \quad (33)$$

$$N(\omega) = \frac{I(\omega)A}{\hbar\omega} \quad (34)$$

Esta técnica está conformada por tres pasos. En primer lugar, está la generación de pares electrón-hueco debido a la absorción de fotones. Existen dos tipos de fotoconductividad, intrínseca y extrínseca. La primera se refiere a la foto excitación de banda a banda (BV-BC) la cual debe cumplir con $h\nu \geq E_g$. Por otro lado, la extrínseca se refiere a cuando una impureza participa con sus niveles donadores o aceptores dentro de la bandgap en el proceso de foto excitación, donde se cumple que $h\nu \approx E_c - E_d$ y $h\nu \approx E_a - E_v$ [156].

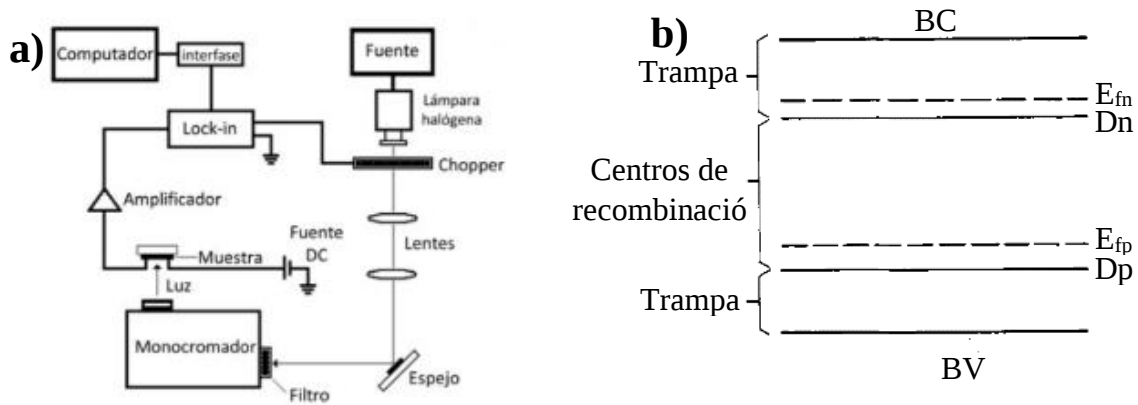


Figura 20: a) Esquema de equipo de fotoconductividad, b) Transiciones electrónicas [154]



En segundo lugar, está el transporte de cargas en donde los portadores de carga se mueven a través de la banda de valencia o conducción o dentro del band gap, en donde, se mueven a través de las trampas o centros de recombinación. En tercer lugar, está la recombinación, proceso que se refiere a la unión de un electrón con un hueco por las fuerzas Coulombicas. Este proceso puede ser de 4 tipos a) recombinación directa entre un electrón del MBC con un hueco del MBV; b) recombinación entre un electrón de un estado de cola de la banda de conducción con una alta densidad y un hueco de la banda de un estado de cola de la banda de valencia con una alta densidad; c) recombinación por trampas o centros de recombinación; y d) recombinación en la superficie [157]. *Figura 20b.*



Capítulo III

Metodología



2.1 Características de los sustratos de ZnO.

Se adquirieron sustratos de óxido de zinc monocristalino de la marca *MTI corporation* cuyas especificaciones se enlistan a continuación

- ❖ Tamaño: 10 x 10 x 0.5 mm
- ❖ Orientación: (0001)
- ❖ Pulido: dos caras pulidas
- ❖ Promedio de rugosidad superficial: < 5^a RMS
- ❖ Pureza: 99.99%
- ❖ Impurezas presentes:
 - Mg:< 0.0005%
 - Al:< 0.030%
 - Ti: 0.010%
 - Cu:< 0.030%
 - Fe:< 0.005%
 - Ca:< 0.005%
 - Ag:< 0.002%
- ❖ Estructura cristalina: hexagonal-Wurzita
- ❖ Método de crecimiento: hidrotermal
- ❖ Dureza: 4 en la escala de moh
- ❖ Densidad: 5.7 g/cm³
- ❖ Punto de fusión 1975 °C
- ❖ Calor específico: 0.125 cal/gm
- ❖ Constante termoeléctrica: 1200 mV/°K a 300 °C
- ❖ Conductividad térmica: 0.006 cal/cm/°K
- ❖ Rango de transmisión: 0.4-0.6 μm
- ❖ Densidad de dislocación: <0.0001> plano <100

Cada uno de los sustratos adquiridos, fueron analizadas en un microscopio de la marca Zeiss, modelo Stemi DV4 (*figura 21*), con el propósito de observar la calidad superficial que éstas presentaban antes de ser sometidas al proceso de difusión.

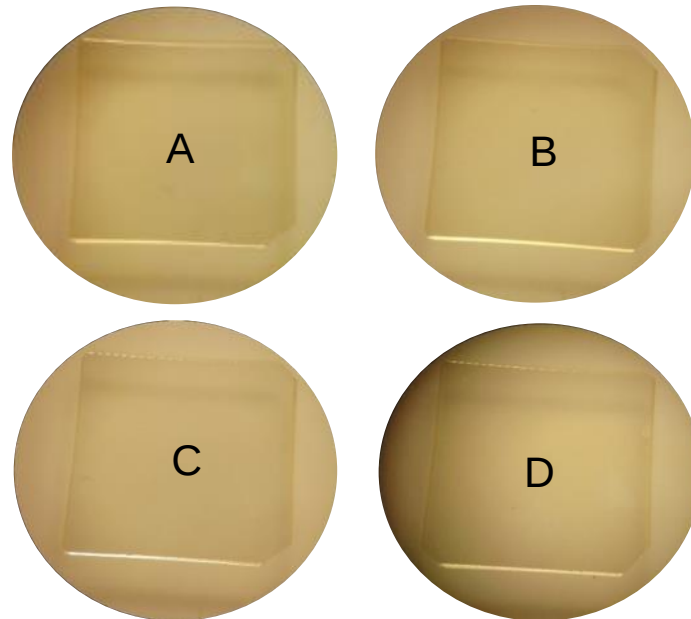


Figura 21: Sustratos de óxido de zinc monocristalino tal como se adquirieron.

Se determinó que los sustratos no presentaban daños superficiales apreciables e importantes que pudieran comprometer la calidad de estas y los procesos a que se someterán.

2.2 Identificación de las caras de los sustratos.

De acuerdo con un bosquejo proporcionado por el fabricante *MTI corporation* en su sitio web oficial, se puede identificar la cara de oxígeno y la cara de zinc. Esto es a través de unos cortes de diferentes tamaños que se encuentran en las esquinas superiores del sustrato. En la *figura 22a* se esquematiza el procedimiento para identificar la cara de zinc de acuerdo con el lado en que estén los cortes, ya que, para esta cara, el corte pequeño debe estar del lado derecho. Por lo tanto y en base a lo anterior, la cara de oxígeno se identifica por presentar el corte pequeño del lado izquierdo.

.

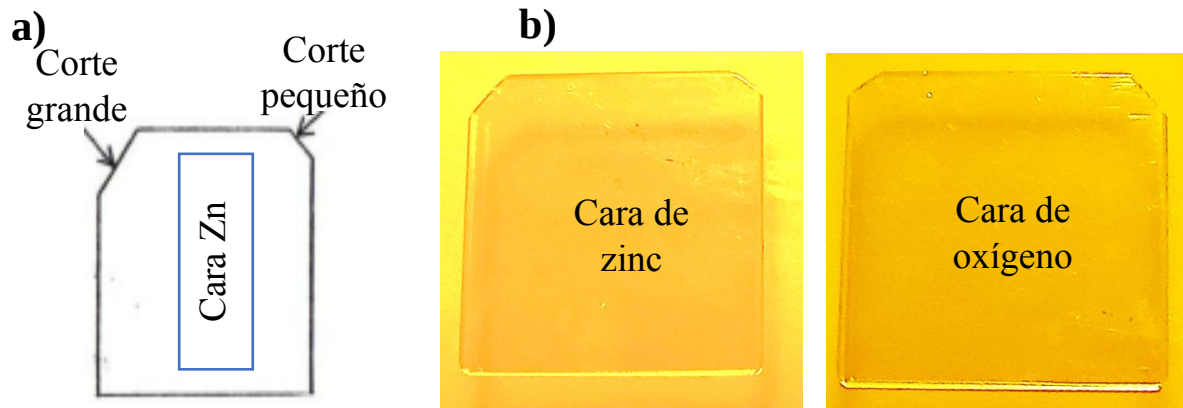


Figura 22: a) Bosquejo de cortes en un sustrato de ZnO por el MTI corporation b) Identificación de las caras por el corte en dos esquinas.

Es importante identificar las caras ya que el ZnO presenta una serie de planos atómicos alternados a lo largo del eje c, lo que genera polaridad de las caras en las direcciones $[0001]$ atribuida a la cara de Zn y $[000\bar{1}]$ atribuida a la cara de O; ya que de acuerdo con la cara las propiedades ópticas y superficiales del material cambian.

2.3 Limpieza de los sustratos.

Los sustratos se sometieron a un proceso de limpieza sencillo y no corrosivo que procura cuidar la superficie de estas. Este proceso consiste en colocar cada sustrato sobre una base teflón dentro de un vaso de precipitado con 10 ml de Xileno, el cual se introduce dentro de un baño ultrasónico y se deja actuar por 20 minutos para después cambiar de lado y repetir el proceso, *figura 23*. Una vez concluido el tiempo, esta metodología se repite dos veces, pero ahora se cambia el Xileno por acetona y luego por metanol.



Figura 23: Materiales y solventes empleados en el proceso de limpieza

2.4 Equipo usado para la caracterización de las muestras.

Los sustratos y muestras procesadas se caracterizaron estructuralmente por medio de difracción de rayos X y espectroscopia Raman, su morfología se analizó por SEM, su composición por EDS y FRX, sus propiedades ópticas por fotoluminiscencia y sus parámetros eléctricos por efecto Hall.

La difracción de rayos X (DRX), la emisión de fotoluminiscencia (FL) y la medición de efecto Hall se realizó en el Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores (CIDS), la DRX se realizó en un difractómetro Bruker modelo D8 Discover con un tubo Cu $K\alpha$ de 40 kV y 40 mA. El equipo de fotoluminiscencia usado está equipado con un láser de He-Cd con una longitud de onda de 325nm y una potencia de 30 mW, la señal se introdujo a un monocromador de la marca Sciencetec 9040 y colectada por un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R636-10. Por lado, para las mediciones de Efecto Hall se empleó un equipo construido por el grupo de trabajo que consiste en una fuente medidor de la marca Keithley modelo 236 con un rango de voltaje de 100 μ V-110V y un rango de corriente de 100 pA- 100 mA.

Las mediciones de espectroscopia Raman, se realizaron en el Instituto de Física (IFUAP) BUAP, con un sistema Lab RAM HR micro-Raman que usa un láser de He-Ne de 632.8 nm, un detector CCD y un microscopio Olympus con amplificaciones de 10, 50 y 100 X.

Las imágenes de SEM y medición elemental EDS se realizaron en el laboratorio de microscopia electrónica del INAOE a través de un microscopio electrónico de barrido de la marca Hitachi modelo SU3500 con 7nm de resolución a 3kV y acoplado a un sistema EDS de la marca Bruker modelo Xflash 6160 con un detector SDD.

Con las primeras caracterizaciones de FL y SEM de los sustratos se eligió la cara de oxígeno para realizar la difusión de cobre ya que mostró una notoria diferencia en la intensidad del espectro de FL respecto a la cara de zinc, así como también se encontró que esta cara presenta una mejor calidad superficial. Debido a la diferencia en su espectro de FL se omitió el estudio en el sustrato C quedando los sustratos A, B y D como los sustratos que se les realizaría la difusión y el análisis.

2.5 Cortado de los sustratos.

Para realizar la difusión del cobre sobre los sustratos de ZnO a diferentes temperaturas y tiempos de difusión en las propiedades del ZnO se realizó el corte de 3 sustratos de características similares en 4 fragmentos de 5 x 5 mm (*figura 24*). Este proceso se llevó a cabo en el centro de investigación de electrónica de estado sólido (SEES) en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) unidad Zacatenco.

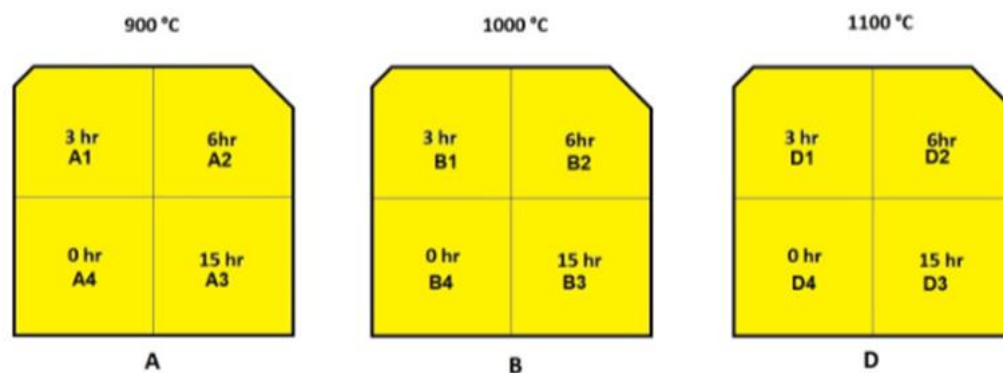


Figura 24: Bosquejo del cortado de los sustratos en 4 fracciones de 5x5 mm y con los tiempos y temperaturas de difusión que serán empleados para este trabajo.

Para este proceso se utilizó una cortadora de precisión IsoMet de baja velocidad de la marca Buehler con un disco de diamante, pegando los sustratos en una placa de aluminio con cera caliente para fijar los sustratos durante el corte, después del corte la placa se calienta en una parrilla para derretir la cera y retirar los sustratos, las cuales se limpian sumergiéndolas en acetona para limpiarlas y eliminar residuos de cera. *Figura 25.*

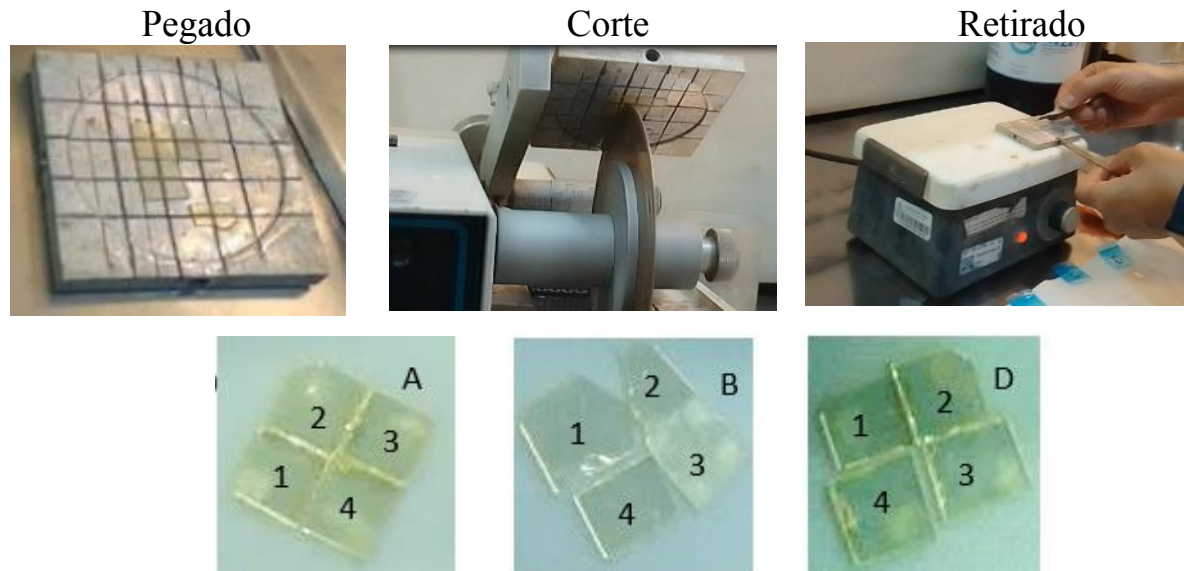


Figura 25: Procedimiento de pegado, corte y retirado de los sustratos ya cortados.

2.6 Proceso general para la difusión de cobre.

Las diferentes etapas del proceso de la difusión de cobre en el ZnO son: depósito del material fuente, oxidación superficial, difusión a diferente temperatura y tiempos, y remoción de la capa remanente del material fuente. Como material fuente se les depositó una capa de cobre por evaporación, posteriormente la capa se oxidó superficialmente con el propósito de formar una capa protectora del material para contenerlo sobre la superficie del sustrato durante el proceso ya que estaría a una temperatura mayor a su punto de fusión durante la difusión.

La oxidación se realizó a una temperatura de 200 °C en ambiente de nitrógeno con oxígeno y un flujo de 1 L/min durante 30 minutos. La difusión de cobre se llevó a cabo a una temperatura de 900, 1000 y 1100 °C, en una atmósfera de nitrógeno (N₂), por periodos de 3, 6 y 15 horas. La remoción de la capa remanente de material fuente se realizó por pulido mecánico. El bosquejo de las etapas del proceso se muestra en la *figura 26.*

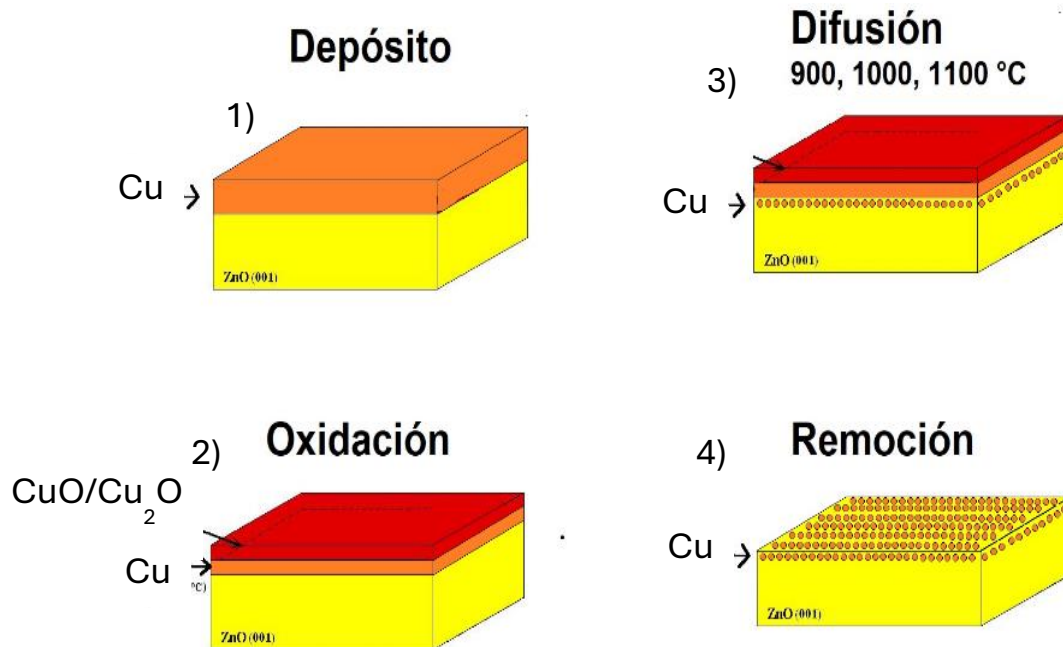


Figura 26: Diagrama de los sustratos en cada una de las etapas del proceso de difusión a seguir en este trabajo. En el paso 1 se realiza el depósito de una pequeña capa de cobre la cual, en el paso 2, se oxidará ligeramente para que en el paso 3 se realice el proceso de difusión. En el paso 4 se removerá la capa residual de óxido de cobre.

En las siguientes secciones se describen cada una de las etapas mencionadas en este proceso general de la difusión.

2.7 Depósito de cobre.

Los fragmentos de los sustratos se sometieron a una limpieza previa similar a la del apartado 2.3. Esto con la finalidad de evitar contaminantes externos que interfieran con los procesos futuros.

Para realizar el depósito de cobre mediante evaporación, se empleó un cañón de electrones UNIVEX 300 de la marca Leybold de la sección de electrónica de estado sólido (SEES) en el CINVESTAV. Dicho equipo está constituido en la parte inferior por un carrusel en donde se coloca un crisol con el material a depositar, en este caso láminas de cobre. En la parte superior se encuentra un soporte en donde se coloca una placa de acero inoxidable con las muestras pegadas con cinta doble cara como se observa en la *figura 27*.

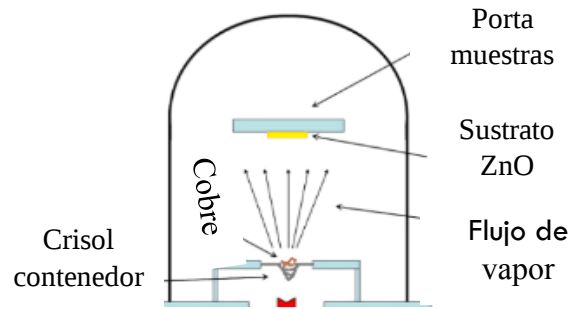


Figura 27: Bosquejo del funcionamiento del cañón de electrones.

Una vez colocados los materiales, se cierra la cámara y se realiza una purga del sistema con un vacío de 4×10^{-5} bar por 30 minutos. Posteriormente se programa el espesor requerido y se activa el sistema de bombeo para obtener un alto vacío de 6.1×10^{-6} bar. Una vez que se alcanza el vacío ideal para el proceso se enciende el cañón de electrones y se incrementa lentamente el voltaje hasta 4.25 kV, que es el valor óptimo para la fusión del cobre y así poder comenzar con el proceso de evaporación. Para este caso, se buscaba crecer una película de cobre de $1 \mu\text{m}$ de espesor, pero lo máximo que el equipo puede depositar en una sola exhibición son 500 nm, por lo tanto, la película se tuvo que crecer en dos partes, por un tiempo de 30 minutos en cada sesión. Todo el procedimiento que se siguió se esquematizó en la *figura 28*.



Figura 28: Imágenes del proceso de evaporación que se realizó en el CINVESTAV.

Después de las evaporaciones, se tomaron fotos de las muestras con ayuda de un microscopio óptico convencional. *Figura 29*

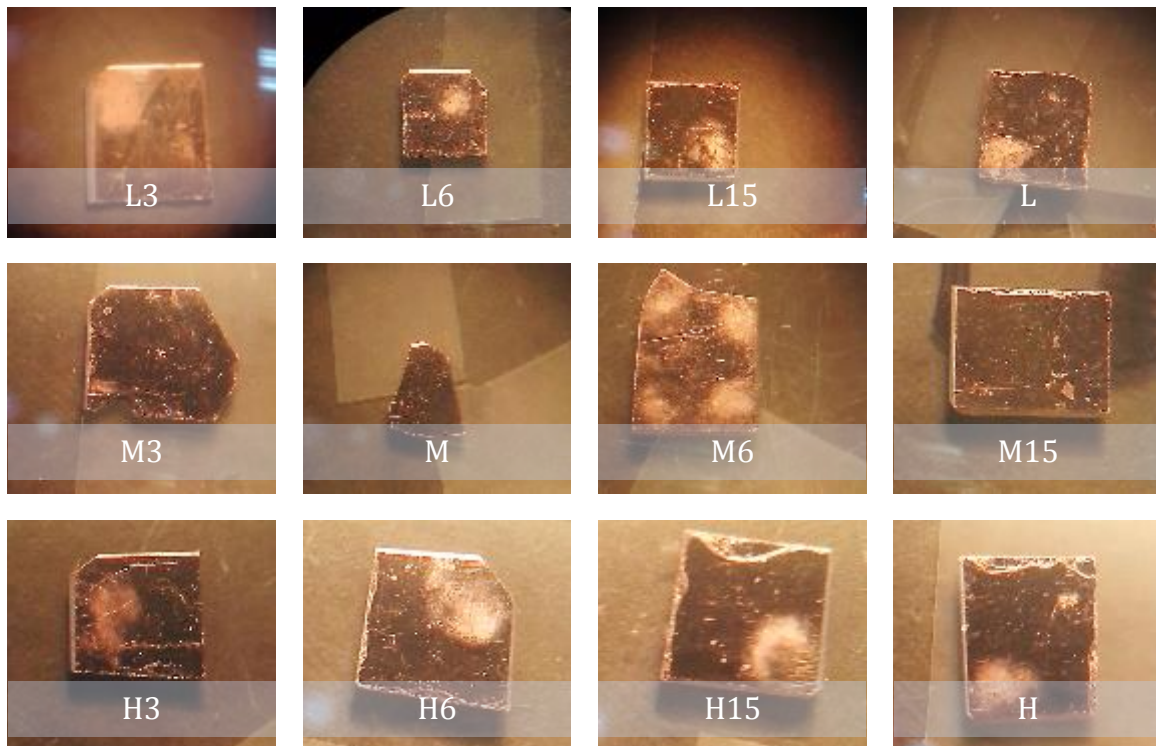


Figura 29: Imágenes de los sustratos después del proceso de evaporación

2.8 Oxidación superficial del cobre.

La oxidación del cobre es un paso importante dentro de la metodología, ya que la creación de una pequeña capa de óxido nos permite cubrir la capa de cobre que se depositó, y así evitar que este se derrame por los lados del sustrato, ya que el punto de fusión del óxido de cobre en sus dos fases cristalinas es de 1326°C para la fase cúprica (CuO) y 1235 °C para la fase cuprosa (Cu_2O), mientras que para el óxido de zinc el punto de fusión esta alrededor de 1975 °C, por lo que esta capa de óxido funcionará como una capa protectora del cobre ante las elevadas temperaturas y tiempos prolongados del siguiente paso de la metodología que es la difusión.

El proceso de oxidación del cobre se realizó en un horno de cuarzo tubular H8 de la marca Lindberg Hevi-Duty del centro de investigación de electrónica de estado sólido en el CINVESTAV. Para llevar a cabo el proceso de oxidación, se estableció un flujo de nitrógeno de alta pureza (con 5 ppm de oxígeno y 5 ppm de hidrógeno) a una tasa de 1 *L/min*, ajustada mediante un rotámetro calibrado. El horno se calentó gradualmente hasta alcanzar una

temperatura de 200 °C. A esta temperatura los sustratos colocados sobre una pala de cuarzo fueron introducidas en el horno y expuestas a la atmósfera oxidante durante 30 minutos. Una vez transcurrido este tiempo las muestras se retiraron del horno. Después del proceso de oxidación se tomaron fotografías de la superficie con ayuda de un microscopio convencional. *Figura 30.*

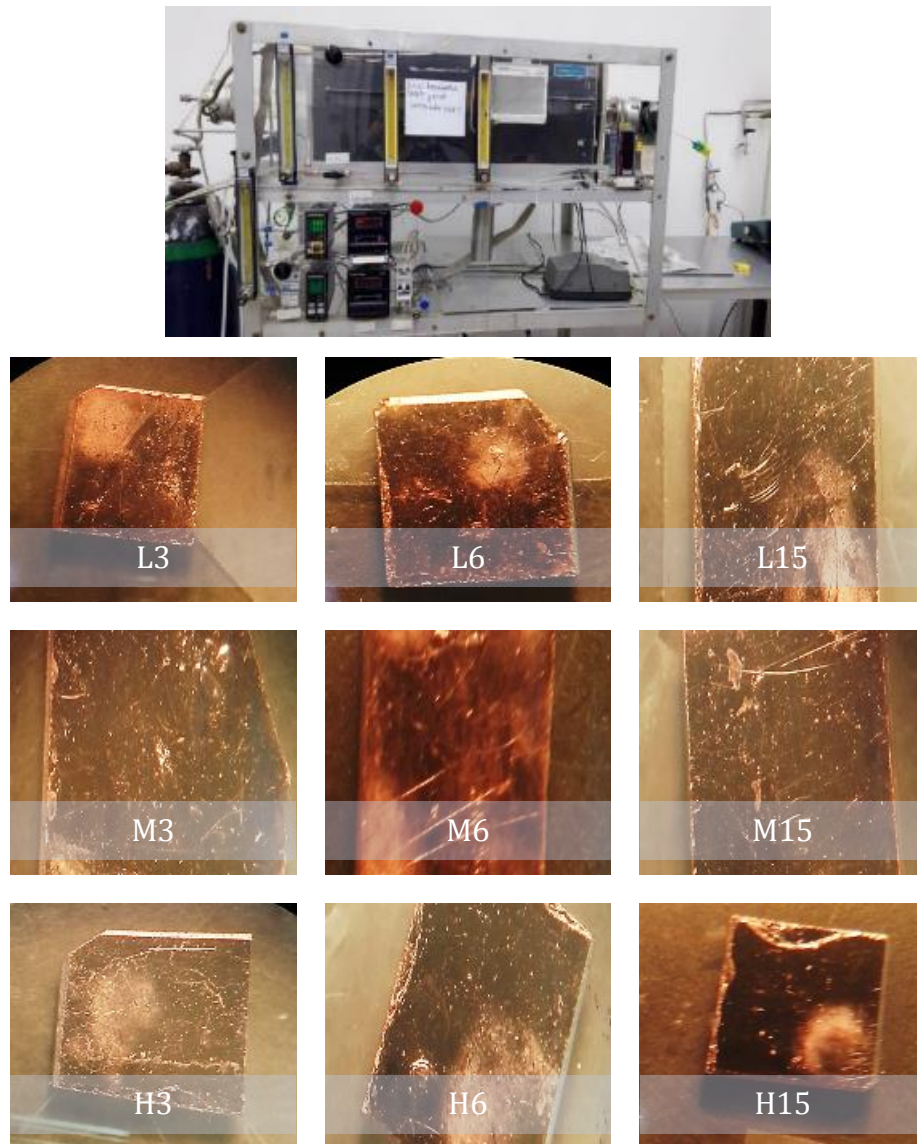


Figura 30: Imágenes del horno y de los sustratos después de la oxidación.

2.9 Difusión del cobre a distintas temperaturas.

El siguiente paso de la metodología consiste en someter a los sustratos con la capa de óxido al proceso de difusión a tres temperaturas 900, 1000 y 1100° C con tiempos diferentes de 3, 6 y 15 hrs. Las temperaturas, los tiempos y las etiquetas de las muestras se presentan en la **Tabla 4**. Dicho proceso se realizó en el mismo horno de la oxidación, adaptando los parámetros de proceso para trabajar en atmósfera de nitrógeno. De cada sustrato cortada se dejó una muestra sin tratar como referencia para comparar los resultados.

Tabla 4: Temperaturas, tiempos y etiquetas de los sustratos sometidos al proceso de difusión y de los sustratos empelados como testigos.

	900 ° C	1000 ° C	1100 ° C
3 hrs	L3	M3	H3
6 hrs	L6	M6	H6
15 hrs	L15	M15	H15
Testigo	L	M	H

Para el sustrato a difundir a 900°C, todos los fragmentos se introdujeron en el horno de difusión de manera simultánea y se retiraron individualmente a los tiempos de difusión establecidos. El proceso de difusión de este sustrato transcurrió sin incidentes. En el caso de del sustrato a difundir a 1000°C, se realizó un procedimiento escalonado. Las muestras M3 y M6 se introdujeron juntas y se retiraron según el tiempo establecido. El fragmento M15, debido a su mayor tiempo de difusión, se introdujo posteriormente y se mantuvo en el horno durante la noche.

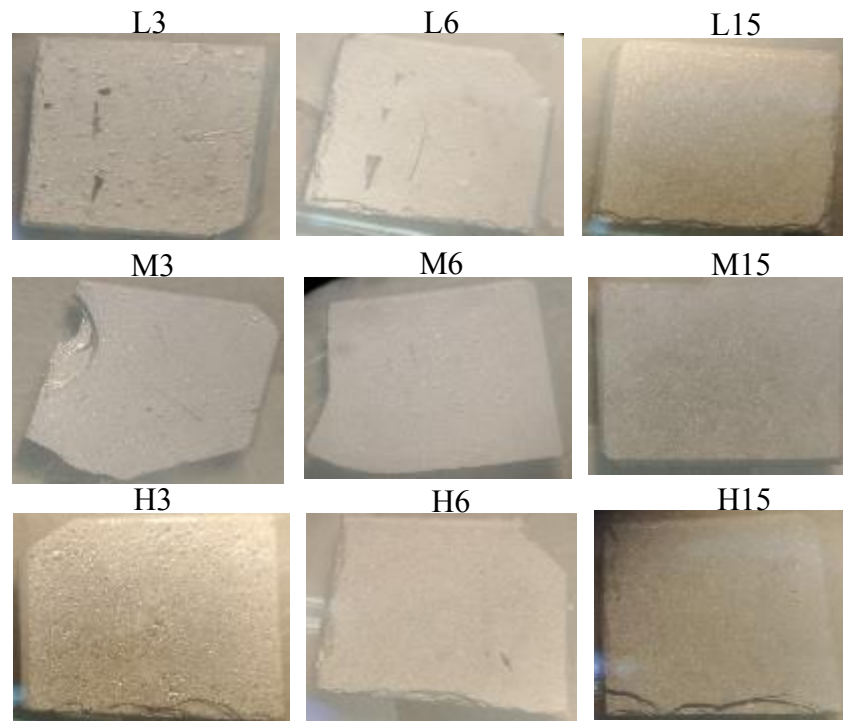


Figura 31: Imagen de los sustratos después de la difusión.

Para el último proceso de difusión, la temperatura se fijó en 1100 °C. Debido a esta elevada temperatura, el tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario del horno fue considerablemente mayor, lo que limitó el número de muestras que podían procesarse simultáneamente. Durante la difusión del sustrato H3, se observó una falla en la pala de cuarzo, atribuida a una contaminación por cobre que provocó su ablandamiento y fractura a esta alta temperatura. Dado que el equipo no había operado previamente en estas condiciones, se decidió reducir la temperatura de proceso a 1070 °C para las difusiones restantes. En la *figura 31* se ilustra el proceso de difusión y fotografías de los sustratos después del proceso. Para examinar con más detalle la superficie de las muestras se utilizó un microscopio óptico, obteniéndose imágenes a 20x para verificar la morfología superficial. *Figura 32.*

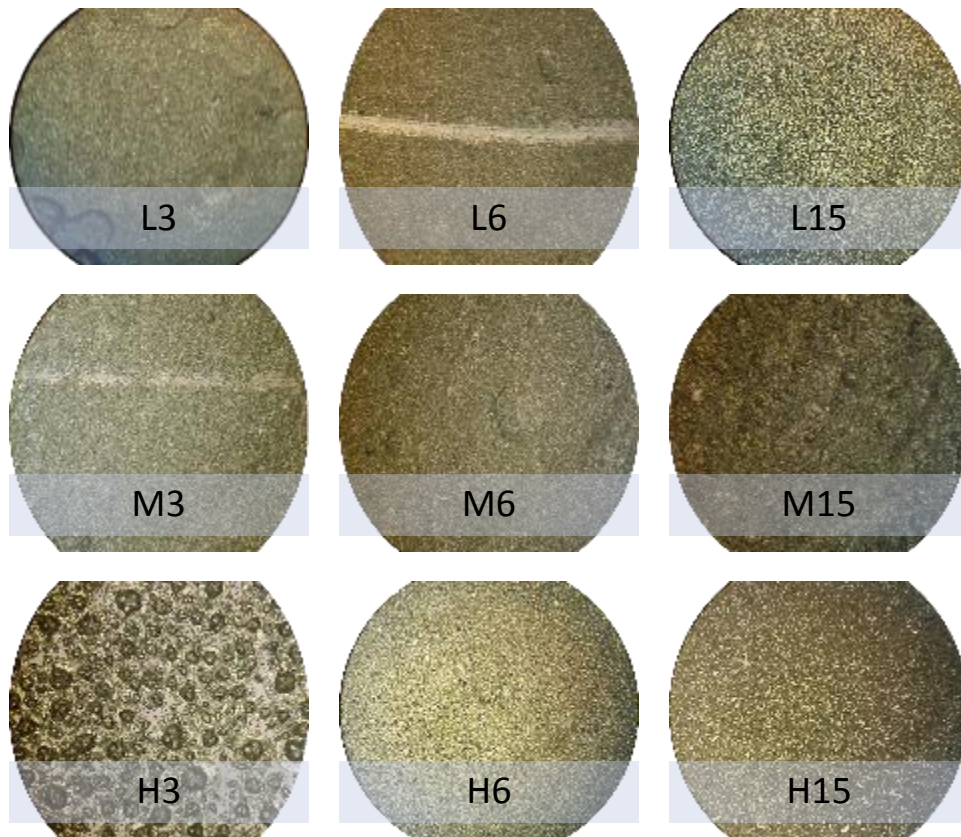


Figura 32: Imágenes a 20x de la superficie de las muestras después de la difusión.

2.10 Remoción de la capa de cobre.

Una vez concluido el proceso de difusión, en la superficie de los sustratos quedo adherida una capa de remanente del material fuente, la cual debía ser retirada para continuar con el proceso de caracterización, sin embargo, antes de proceder con el método de remoción, decidimos analizar esta capa por medio de diversas metodologías de caracterización óptica, estructural, química y morfológica, que, una vez terminado este análisis, se procedió a retirar la capa remanente mediante un pulido mecánico que consistió en frotar suavemente con movimientos circulares sobre una lija de agua microfina de grado 2000 marca Fandeli y alúmina con tamaño de grano de 0.3 micras diluida en agua. Enseguida se limpia el sustrato con agua destilada y ahora se frota el sustrato por 5 minutos sobre un pedazo de tela de

terciopelo impregnada con alúmina y agua. Este proceso se repitió hasta que se retiró toda la capa remanente en la superficie como se observa en la *figura 33*.

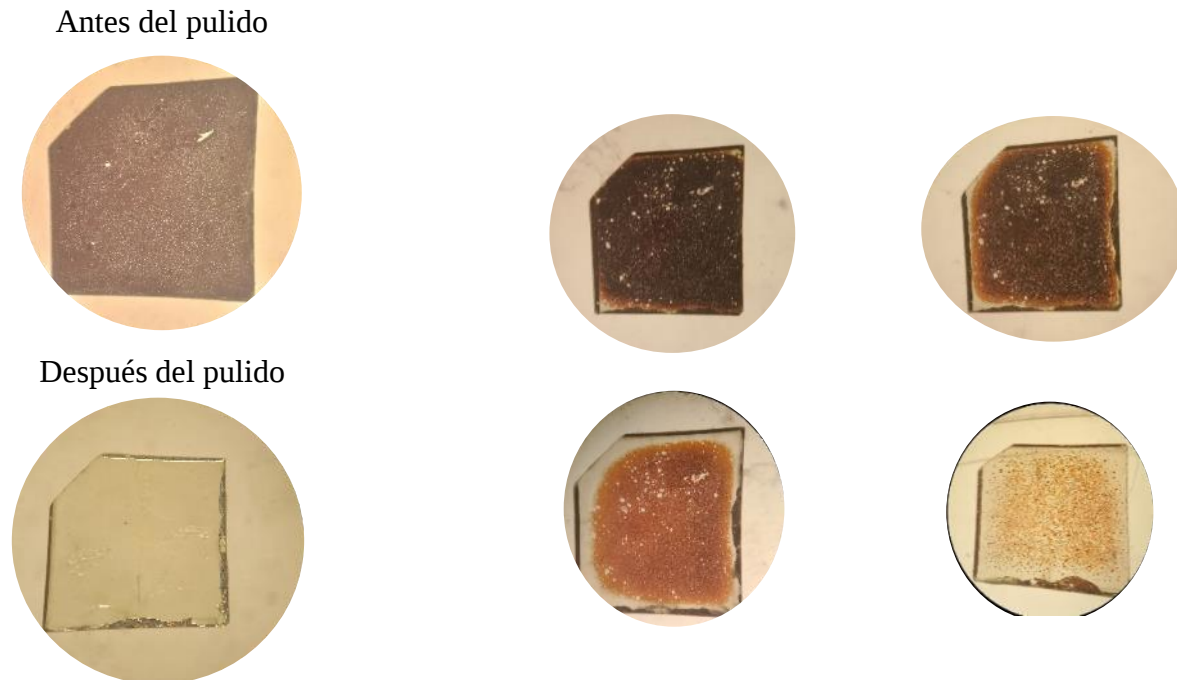


Figura 33: Etapas de remoción de la capa de cobre mediante pulido mecánico.

En el siguiente capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones previas, durante y posterior al proceso de difusión.



Capítulo IV

Resultados y discusión

En este capítulo se estudiarán los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a los sustratos sin procesar, con la capa depositada de cobre, la capa después de la oxidación, después del proceso de difusión y de las muestras difundidas sin el remanente de óxido de cobre.

3.1 Difracción de rayos X.

De acuerdo con la ficha cristalográfica ICDD 00-036-1451 [158], el ZnO hexagonal-wurzita presenta un patrón de difracción con los planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (104), (203), (211) y (212) posicionados en ángulos 2θ de 31.7694° , 34.4211° , 36.2521° , 47.5376° , 56.6016° , 62.8624° , 66.3782° , 67.9610° , 69.0982° , 72.5599° , 81.3677° , 89.6045° , 95.3007° y 102.9424° respectivamente.

En los patrones de difracción de los sustratos A, B y D por ambas caras (*figura 34*), se identificaron en base a la ficha cristalográfica 00-036-1451, los planos cristalográficos (0002) y (0004), los cuales son característicos de la fase hexagonal-wurzita, y que, a su vez, al ser planos paralelos entre sí y con el plano (0001), nos indican que es un material monocristalino con orientación [001].

Tabla 5: Ángulos 2 Theta ($^\circ$) correspondientes a los planos (0002) y (0004) para cada uno de los sustratos sin difusión, comparados con los ángulos reportados en la carta cristalográfica 00-036-1451

Sustrato	Cara de zinc		Cara de oxígeno		Ficha 00-036-1451	
	(0002)	(0004)	(0002)	(0004)	(0002)	(0004)
A	34.62°	72.77°	34.62°	72.75°	34.4211°	72.5599°
B	34.50°	72.65°	34.46°	72.61°		
D	34.66°	72.69°	34.50°	72.61°		

Como se observa en la **Tabla 5**, los sustratos de ZnO presentan un desplazamiento hacia ángulos mayores de hasta $\sim 0.2^\circ$ en comparación con los ángulos reportados en la ficha cristalográfica, lo que puede ser un indicativo de compresión de la red cristalina, sin embargo, ya que los datos de la ficha son de un material en polvo y las muestras son en volumen, este desplazamiento se puede atribuir a la diferencia angular o inclinación entre la superficie de

el sustrato y los planos cristalinos que están produciendo la difracción. De igual manera se logra observar que entre las caras de un mismo sustrato existe diferencia de ángulos, siendo los sustratos B y D, las que presentan esta diferencia en sus posiciones en comparación con su otra cara. En cuanto el sustrato A, las posiciones se mantienen casi igual en ambas caras, lo que indica que la inclinación entre la superficie y los planos es la misma en ambas caras.

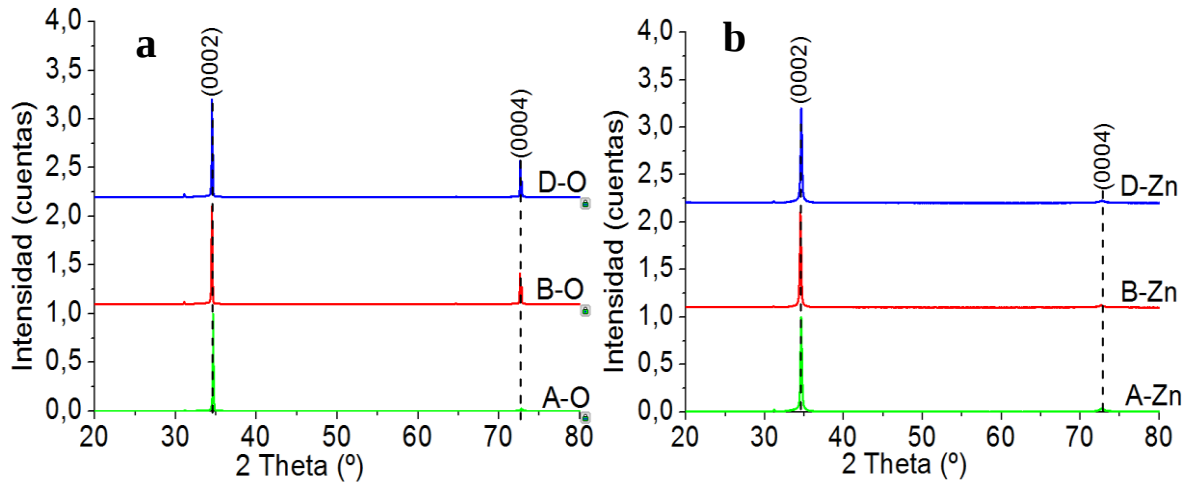


Figura 34: Patrones de difracción de rayos X de los sustratos por ambas caras a) cara de oxígeno y b) cara de zinc, donde se observan los planos (0002) y (0004) que son característicos de la fase hexagonal Wurzita del ZnO.

Al analizar los picos de difracción de las caras de un mismo sustrato se puede observar diferencias en cuanto a la forma y el ancho del pico de los planos cristalográficos. En la *figura 35*, se observa que los anchos de pico del plano (0002) es más amplio en la cara de zinc que en la cara de oxígeno, lo que indica que esta cara presenta tamaños de cristal menores y un mayor desorden en su red cristalina. En cuanto a la cara de oxígeno, al presentar picos más angostos, se considera como la cara con mayor calidad cristalina de las dos con tamaños de cristal grandes y un mayor orden en la red cristalina. El ancho del pico se calculó con la *ecuación 35*, en dónde, el pico a estudiar se divide a la mitad de manera vertical y las posiciones a la izquierda y derecha de esta división son $2\theta_{min}$ y $2\theta_{max}$, respectivamente. Mientras que el tamaño de cristal se calculó con la *ecuación 36* de Debye-Scherrer, donde 0.9 es una constante de Scherrer y β es FWHM en radianes. Los resultados están en la **Tabla 6**.

$$FWHM = 2\theta_{max} - 2\theta_{min} \quad (35)$$

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (36)$$

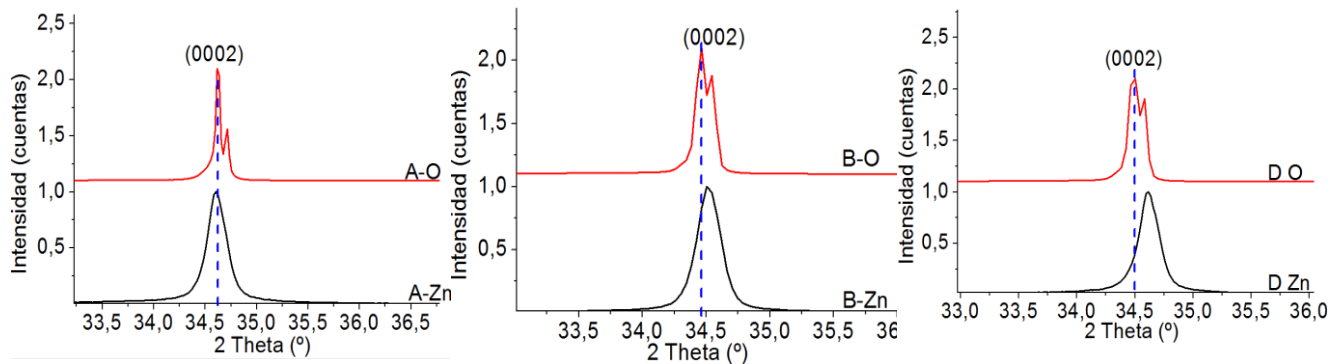


Figura 35: Ancho de pico del plano (0002) de los sustratos de ZnO por ambas caras. Se observa que la cara de oxígeno presenta una mayor cristalinidad en comparación con la cara de zinc al poseer los picos más estrechos.

Tabla 6: Análisis del ancho del pico y tamaño del cristal del plano (0002) de la cara de zinc y de la cara de oxígeno de cada sustrato.

	Distancia interplanar (nm)		Ancho del pico (°)		Tamaño de cristal (nm)	
	Cara de zinc	Cara de oxígeno	Cara de zinc	Cara de oxígeno	Cara de zinc	Cara de oxígeno
A	0.2589	0.2589	0.22109	0.05261	38.8062	183.1921
B	0.2598	0.2600	0.22448	0.10748	37.2682	76.6962
D	0.2586	0.2598	0.2043	0.16905	82.4320	97.4354

Por último, la intensidad de los picos del plano (0002) sin normalizar de ambas caras se puede observar en la *figura 36*, en donde es notorio que la cara de oxígeno para los tres sustratos presenta una mayor intensidad, debido a un mayor número de planos cristalográficos con la misma orientación lo que produce picos de difracción más intensos. Por tal motivo, se corrobora que esta cara es la que presenta una mayor cristalinidad en comparación con la cara de zinc.

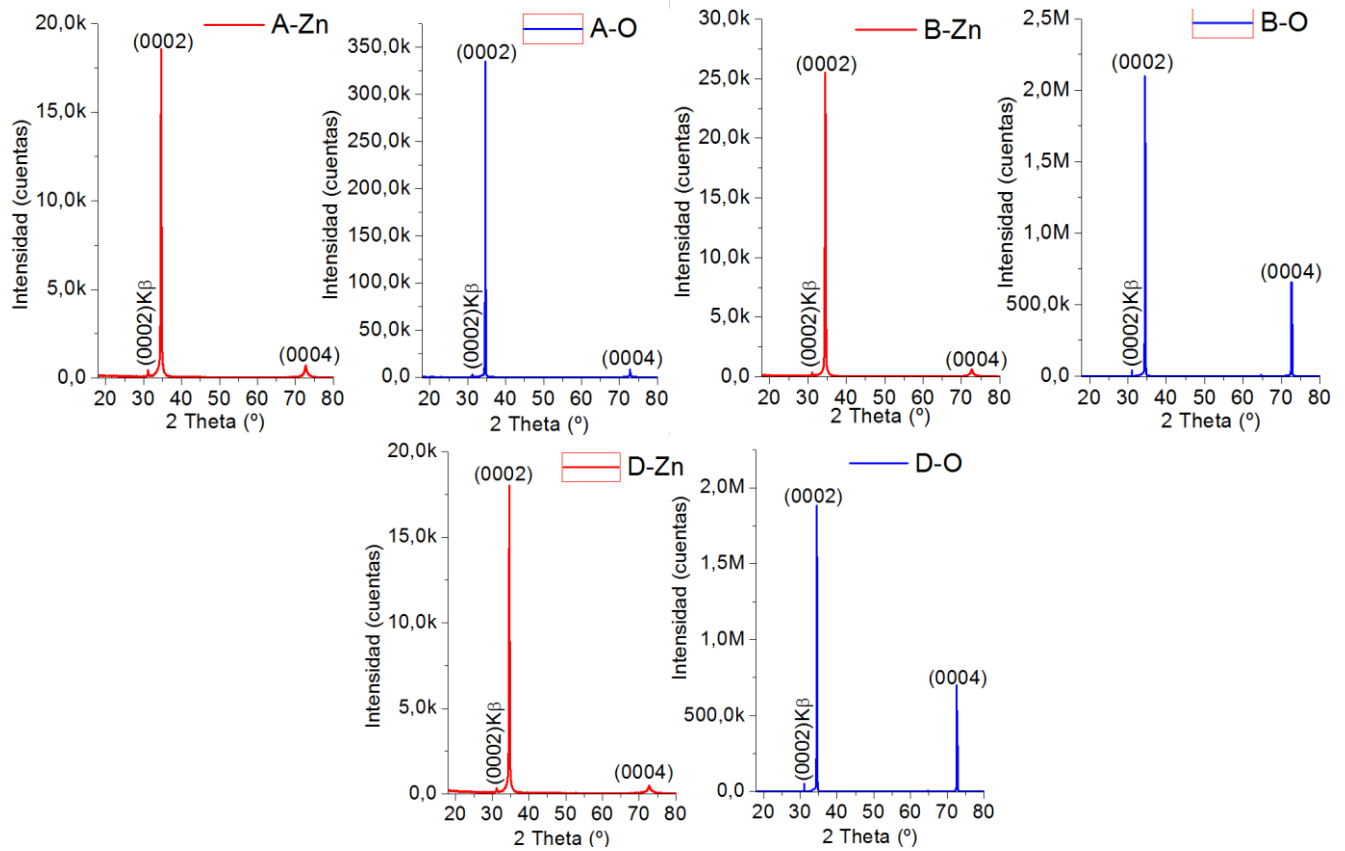


Figura 36: Comparación de intensidades de los picos (0002) y (0004) de los sustratos A, B y D por ambas caras. Además, se observa la presencia de la $K\beta$ del plano (0002) que se presenta en muestras con una alta cristalinidad.

Una vez que los sustratos fueron cortados se les depositó cobre para el proceso de difusión, se analizaron por difracción de rayos X con la capa de cobre depositada, posteriormente de ser oxidadas y posteriores a ser difundidas sobre el ZnO con la finalidad de identificar las fases cristalinas del cobre y del óxido de cobre que se iban formando en cada etapa del proceso.

En la *figura 37* se muestran los patrones de difracción de haz rasante con incidencia de 1° obtenidos del depósito de cobre y posterior a la etapa de oxidación superficial, donde el primer patrón concuerda con la ficha cristalográfica ICDD 00-004-0836 [159] del cobre cristalino cubico centrado en las caras (CCC) que pertenece al grupo espacial Fm-3m (225) con parámetros de red de $a=b=c=3.615 \text{ \AA}$ y planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222), sus posiciones angulares se enlistan en la **Tabla 7**.

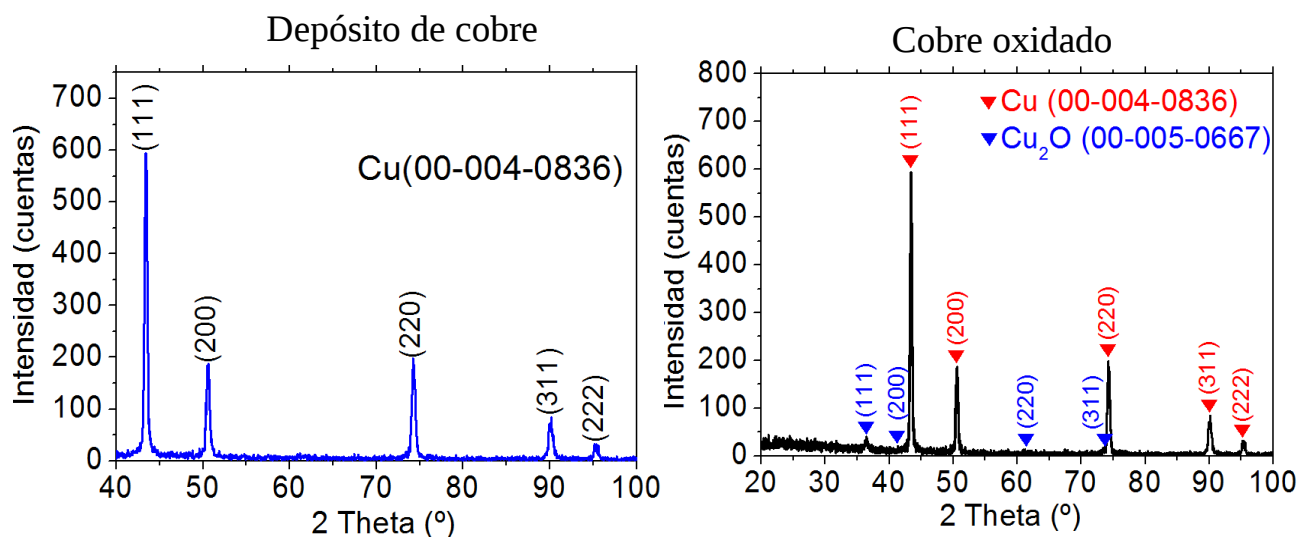


Figura 37: Patrones de difracción de la capa de cobre antes y después de la oxidación, en donde se observa que el cobre no se oxidó por completo.

Tabla 7: Posiciones angulares 2 Theta (°), de los picos de difracción de la capa de cobre depositada sobre vidrio.

<i>Picos del patrón, 2 Theta (°)</i>	<i>Ficha cristalográfica 00-004-0836 2 Theta (°)</i>	<i>Planos</i>
43.298°	43.2966°	(111)
50.434°	50.4330°	(200)
74.133°	74.1303°	(220)
89.934°	89.9307°	(311)
95.143°	95.1394°	(222)

Posterior a la oxidación el óxido de cobre se puede presentar en dos compuestos estables de acuerdo con el estado de oxidación que presente. El primero, con un estado de oxidación de 2+, es conocido como óxido cúprico (CuO) cuyo sistema cristalino es monoclinico con parámetros de red $a = 4.685 \text{ \AA}$, $b = 3.426 \text{ \AA}$ y $c = 5.1303 \text{ \AA}$ y grupo espacial C2/c (15) con dos moléculas por celda primitiva, y una geometría de coordinación tetraédrica y geometría molecular cuadrada plana [160]. Por otro lado, el compuesto de óxido cuproso (Cu₂O) con estado de oxidación 1+, presenta un sistema cristalino cubico perteneciente al grupo espacial Pn-3m (224) con parámetros de red $a = b = c = 4.27000 \text{ \AA}$ [161]. El patrón de difracción de la capa de cobre después de la oxidación muestra la aparición de dos picos poco intensos que



concuerdan con el óxido cuproso (Cu_2O), por lo que el óxido formado es superficial y el cobre tiene un número de oxidación de 1+. Los picos característicos de cada óxido de cobre se muestran en la **Tabla 8** obtenidos de las fichas cristalográficas 00-045-0937 (CuO) [162] y 00-005-0667 (Cu_2O) [163] del ICDD.

Tabla 8: Posiciones angulares de las fichas cristalográficas 00-045-0937 y 00-005-0667 para las fases cristalinas del óxido cúprico y cuproso respectivamente.

<i>CuO</i>		<i>Cu₂O</i>	
Planos	Ficha 00-045-0937	Planos	Ficha 00-005-0667
(-110)	32.4961	(110)	29.5542
(002)	35.4947	(111)	36.4183
(111)	38.7304	(200)	42.2971
(200)	38.9572	(211)	52.4539
(-112)	46.2476	(220)	61.3435
(-202)	48.7252	(310)	69.5693
(020)	53.4514	(311)	73.5263
(202)	58.3350	(222)	77.3233
(-311)	66.2480	(400)	92.3803
(-220)	68.0891	(331)	103.7009
(311)	72.4270		
(-222)	75.2247		

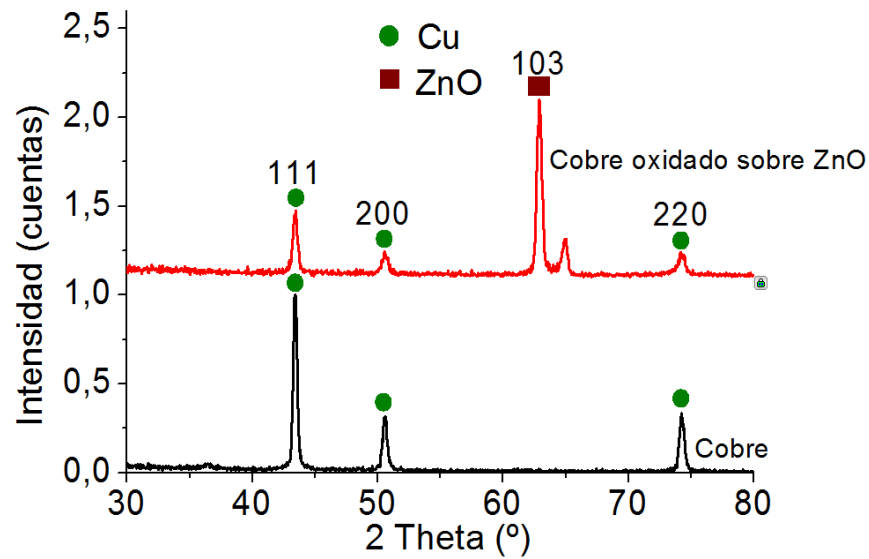


Figura 38: Patrón de difracción de la película de cobre y la película de cobre oxidada en ZnO

Al analizar el patrón de difracción de la capa de cobre sometida al proceso de oxidación sobre el substrato de ZnO (figura 38) con incidencia rasante a 1° se observó que los picos corresponden al cobre metálico y no al óxido de cobre en alguna de sus fases, por lo que la oxidación se dio de manera muy superficial bajo las condiciones de reacción propuestas. En el difractograma se observa un pico en 62.85° que corresponde al plano (103) del ZnO, este se atribuye a que para la geometría de incidencia rasante coincide con las condiciones para la difracción de este plano interno del substrato de ZnO.

Posterior al proceso de difusión se obtuvieron los patrones de difracción de las muestras con la capa remanente de cobre y óxido de cobre sobre ZnO, en la figura 39 se muestran los patrones normalizados, donde se observa la desaparición de los picos asociados al cobre y la formación de picos asociados a ambas fases cristalinas estables de óxido de cobre dentro de esta capa, siendo la fase de óxido cuproso (Cu_2O) incrementada conforme se aumenta el tiempo y la temperatura de difusión, mientras que la formación de la fase cúprica (CuO) se forma desde los primeros tiempos de difusión, sin embargo sus picos se van disminuyendo conforme el tiempo aumenta.

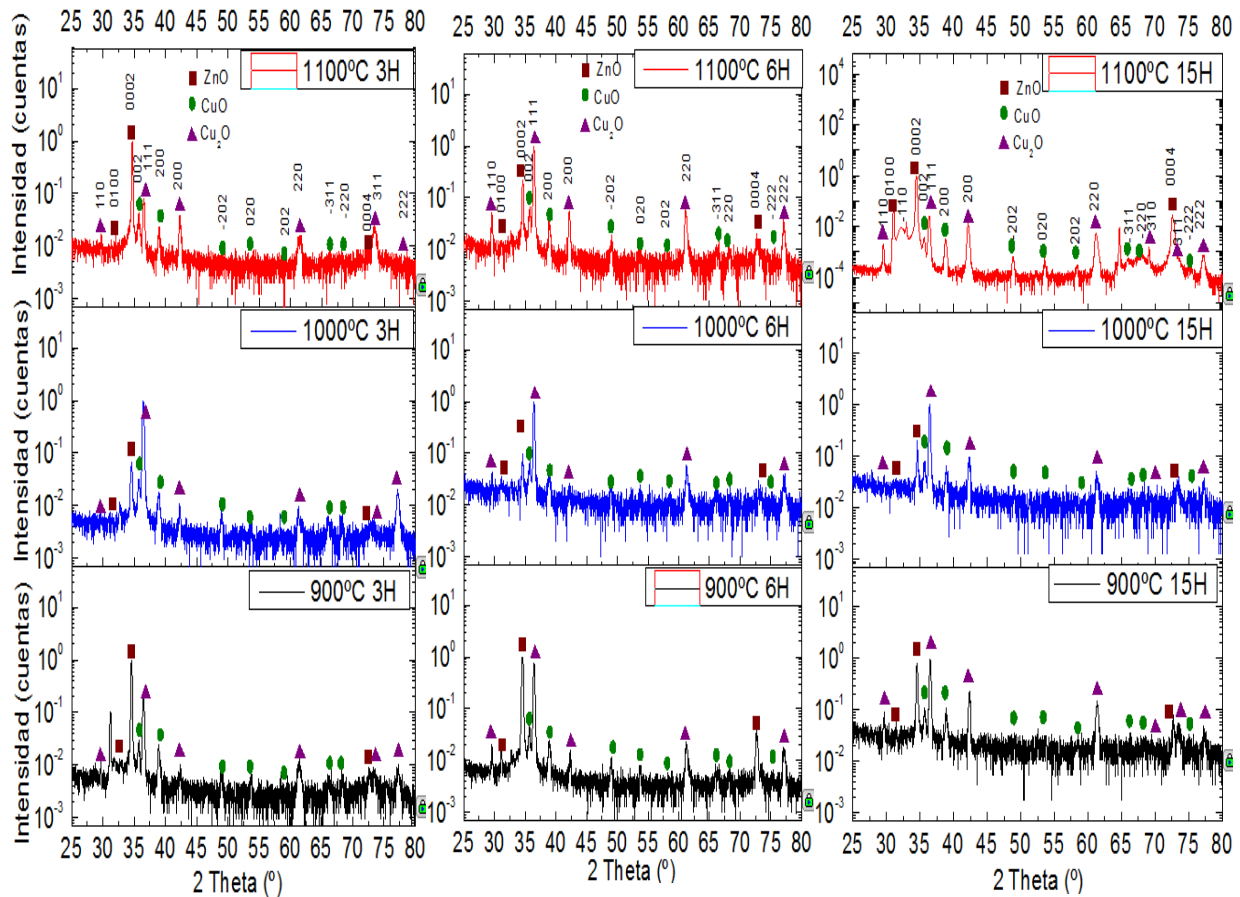


Figura 39: Patrón de difracción de las capas remanentes de óxido de cobre después de la difusión, en donde se observa una mezcla de ambas fases cristalinas del óxido de cobre, siendo la fase cúprica la que se presenta en mayor proporción a mayor tiempo y temperatura de difusión.

En cuanto al proceso de difusión de cobre en ZnO, es más factible que se difunda la especie Cu^{2+} del CuO, ya que esta presenta un radio iónico y características físicas, químicas y estructurales muy similares al ion Zn^{2+} [164], sin embargo, el ion Cu^{1+} presente en el óxido cuproso (Cu_2O) también puede introducirse para crear huecos al sustituir al Zn, esto podría ser posible ya que conforme se aumenta el tiempo de difusión la intensidad de los picos del Cu_2O también se incrementa [165]. Estas incorporaciones de diferentes iones de Cu brindarían diferentes efectos a las propiedades del ZnO [165].

3.2 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica que analiza la luz dispersada inelásticamente cuando un láser interactúa con un material. Esta dispersión produce cambios muy pequeños en la

energía de la luz, asociados a las vibraciones moleculares o fonones del material. El espectro resultante permite identificar composición química, fases cristalinas, tensiones, desorden estructural y otros rasgos específicos sin destruir la muestra. El óxido de zinc presenta en el punto C de la zona de Brillouin un fonón óptico, $\Gamma_{\text{optico}} = A_1 + 2B_1 + 2E_2 + E_1$, que contiene a los modos polares A_1 y E_1 , los cuales se desdoblan en fonones óptico transversal (TO) y óptico longitudinal (LO) debido al carácter iónico del enlace [166]. Este fonón contiene tres tipos de modos: no activos, anómalos y activos en Raman. El primer caso se refiere a aquellos modos invisibles en el espectro como A_1 (LO) en 575 cm^{-1} y E_1 (LO) en 584 cm^{-1} que aparecen solo cuando el material es dopado o presenta defectos como Vo , Zn_i o migración de átomos [167]. El segundo contiene al modo silencioso B_1 en 275 cm^{-1} y al modo de segundo orden o multifonónico $2E_2$ (M) o $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$ en 335 cm^{-1} y una banda en 631 cm^{-1} [168]. El tercer grupo se refiere a aquellos modos que se observan en el espectro, tales como, E_2 (low) en 100 cm^{-1} que es atribuido a la vibración no polar de la subred pesada de Zn y a la cristalinidad del material; E_2 (high) posicionado en 437 cm^{-1} que es atribuido a las vibraciones de la subred de oxígeno, a la fase wurzita y a la cristalinidad del material; E_1 (TO) en 410 cm^{-1} y A_1 (TO) en 337 cm^{-1} , siendo este último modo atribuido al carácter policristalino del material [169].

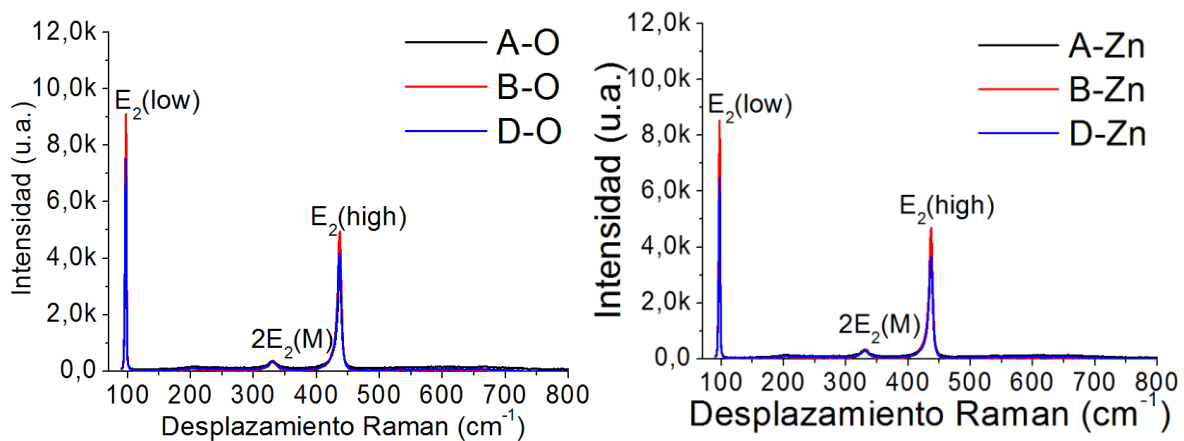


Figura 40: Espectros Raman de los sustratos de ZnO sin dopar por ambas caras. Se observan los tres modos vibracionales característicos para el ZnO hexagonal-Wurzita.

Tabla 9: Ancho de pico calculado para los modos E_2 (low) y E_2 (high) de cada uno de los sustratos por ambas caras. Los valores obtenidos se acercan a los que se reportan en la literatura.

Ancho de pico (cm^{-1})

	Cara de zinc		Cara de oxígeno	
	E_2 (low)	E_2 (high)	E_2 (low)	E_2 (high)
A	2.81057	7.1876	2.8693	7.076
B	2.8434	7.0642	2.7598	7.0947
D	2.8787	7.2810	2.8599	7.3030

En la *figura 40* se observan los espectros Raman de las muestras de ZnO sin dopar de ambas caras, en donde, solo se observan los modos vibracionales de E_2 (low) en 96.65 cm^{-1} , $E_2^{high} - E_2^{low}$ en 330.69 cm^{-1} y E_2 (high) en 435.58 cm^{-1} y cuyos desplazamientos Raman se aproximan muchos a los valores reportados en la literatura. El grado de cristalinidad de los sustratos se puede determinar a través del ancho del pico y la intensidad de los modos E_2 (low) y E_2 (high). De acuerdo con la literatura, el ancho de estos picos debe estar alrededor de 2.3 cm^{-1} [170] y $5-7 \text{ cm}^{-1}$ [171] respectivamente. Para el caso de los sustratos de ZnO medidas en este trabajo, ambos modos presentan una ligera diferencia del valor reportado del ancho de pico (**Tabla 9**), pero aun así entran en el rango establecido por lo que se pueden considerar como muestras cristalinas. En cuanto a las intensidades de estos picos, en la *figura 41* se observa que ambas caras tienen picos intensos, aunque este factor se ve en mayor proporción en la cara de zinc.

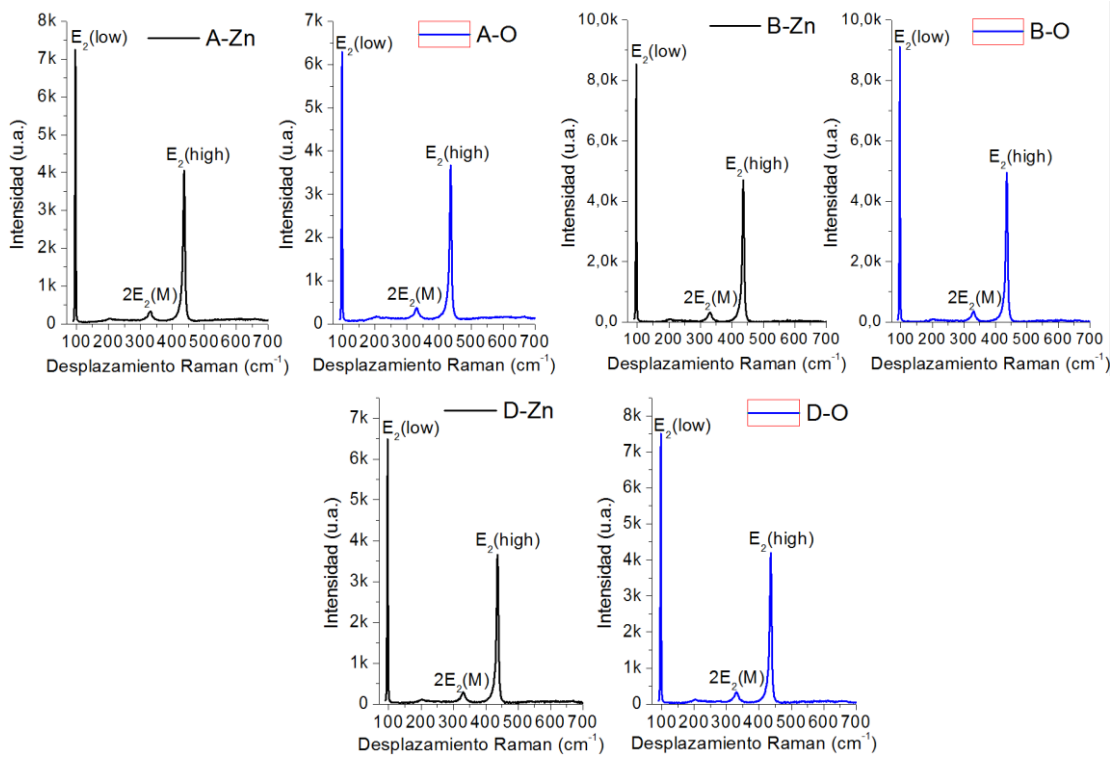


Figura 41: Comparación de intensidades de ambas caras de los sustratos de ZnO sin dopar.

Como ya se había mencionado anteriormente, la espectroscopia Raman es una técnica que nos permite identificar fases cristalinas, por tal motivo nos puede ayudar a diferenciar entre las fases cristalinas del óxido de cobre ya que ambas presentan diferentes modos vibracionales de sus átomos, por ejemplo, el CuO presenta los modos activos Raman $\Gamma_{RA} = 4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$, de los cuales, tres son modos acústicos $A_u + 2B_u$, seis modos activos infrarrojos $3A_u + 3B_g$ y tres modos activos Raman $A_g + 2B_g$, los cuales aparecen en 282 cm^{-1} (A_g), 332 cm^{-1} (B_{1g}) y 618 cm^{-1} (B_{2g}) relacionados con las vibraciones de los átomos de oxígeno y la cristalinidad de la fase [172]. Mientras que en 1130 cm^{-1} aparece la señal $2B_g$ o de multifonón que está relacionada con los acoplamientos inarmónicos que provocan vibraciones de estiramiento en el plano x^2-y^2 , provocada por la variación de la densidad electrónica en este plano [173]. Por otro lado, la fase Cu_2O , presenta dos sobretonos de segundo orden $2\Gamma_{12}^-$ en 218 cm^{-1} y $2\Gamma_{15}^{(1)}$ en 308 cm^{-1} ; un sobretono de cuarto orden $4\Gamma_{12}^-$ en 436 cm^{-1} ; un modo inactivo Raman Γ_{12}^- en 109 cm^{-1} ; un modo permitido Raman Γ_{25}^+ en 515 cm^{-1} ; dos modos permitidos

rojo $\Gamma_{15}^{(2)}$ (TO) en 635 cm^{-1} y $\Gamma_{15}^{(2)}$ (LO) en 665 cm^{-1} ; un modo infrarrojo para cristales perfectos de Cu_2O $\Gamma_{15}^{(1)}$ (LO) en 154 cm^{-1} ; y un modo de segundo orden $[\Gamma_{15}^{(1)}(\text{LO}) + \Gamma_{15}^{(2)}]$ en 820 cm^{-1} [161].

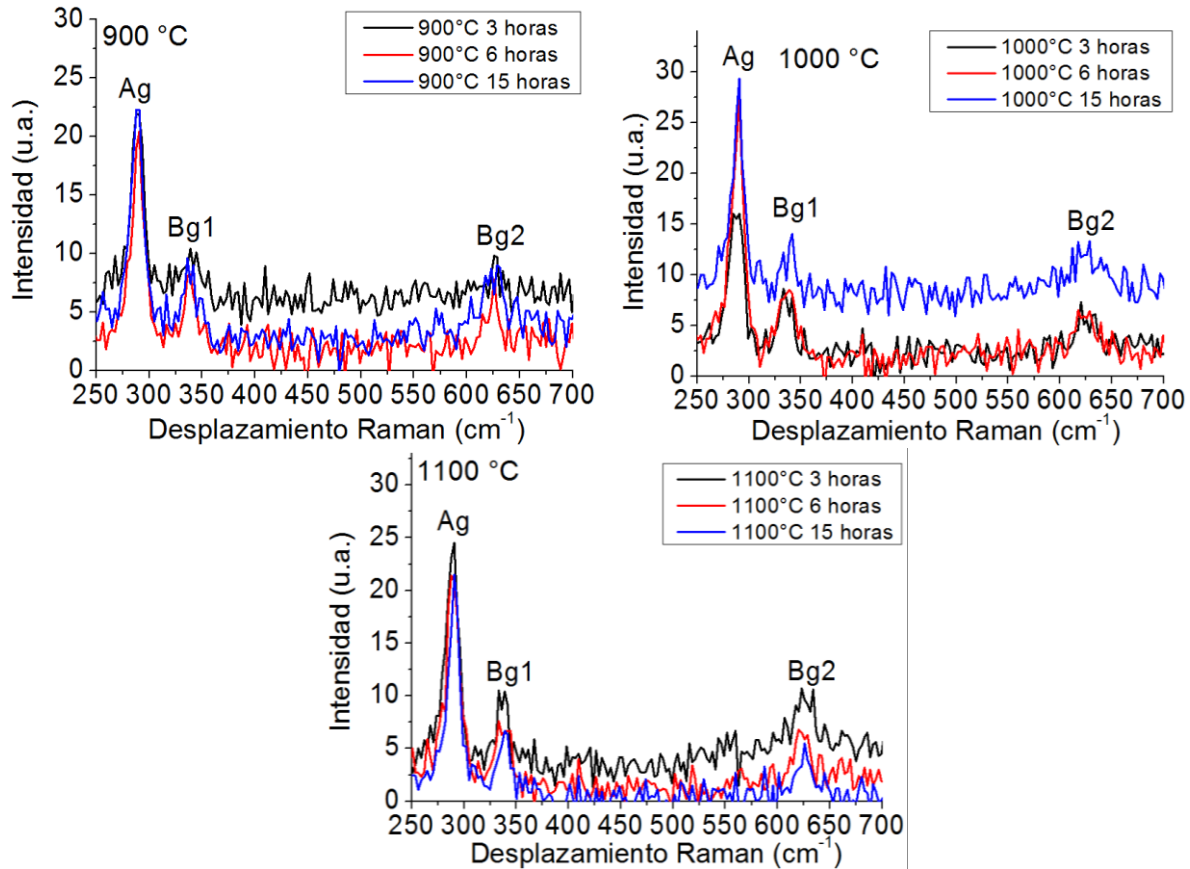


Figura 42: Espectros Raman de los sustratos con capa de óxido de cobre a diferentes temperaturas y tiempos de difusión.

En la *figura 42* se muestran los espectros Raman de la capa de óxido de cobre en donde se destacan dos zonas importantes. La primera zona que va desde $250\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$, en donde aparecen los modos característicos del CuO , A_g alrededor de 289.80 cm^{-1} , B_{g1} alrededor de 336.80 cm^{-1} , mientras que alrededor de 626.30 cm^{-1} aparece una señal que puede ser atribuida al modo B_{g2} del CuO o al modo $\Gamma_{15}^{(2)}$ (TO) del Cu_2O .

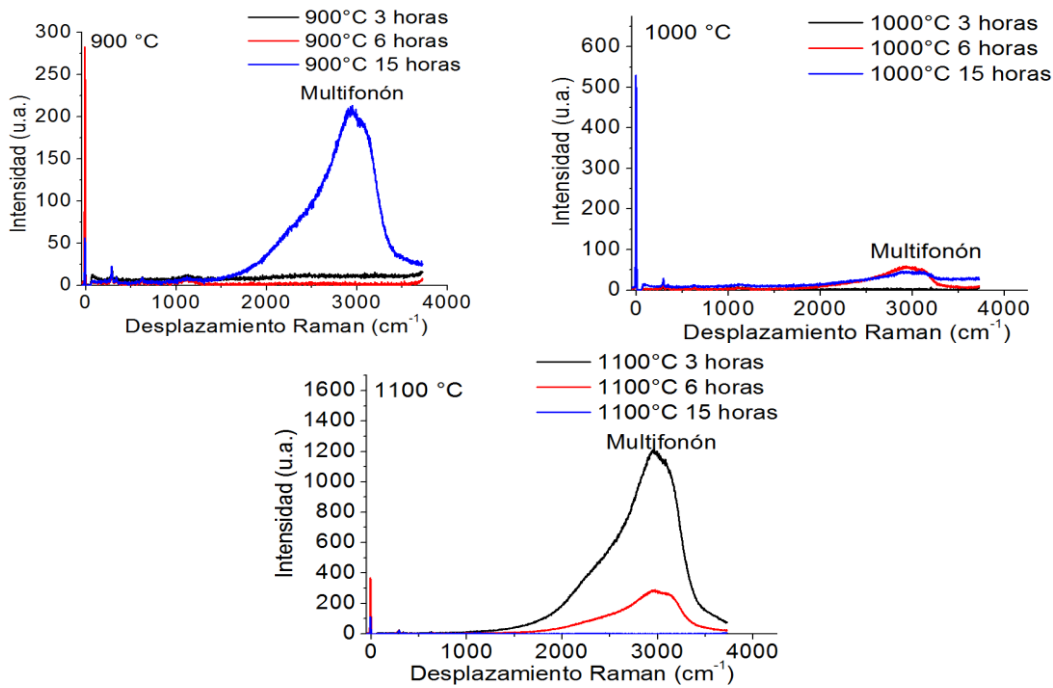


Figura 43: Región del multifonón de las muestras a diferentes tiempos y temperaturas.

En estudios que se han realizado al CuO a altas temperaturas se ha encontrado que la intensidad de los picos se relaciona con el tamaño del grano, ya que entre más pequeño el grano mayor cantidad de defectos cristalinos estarán presentes por la relación superficie-volumen y por lo tanto más intensos y estrechos son los picos y menos cristalina es la muestra [173]. En la *figura 42* se puede observar que los modos vibracionales son más intensos o notorios cuando se comienza a incrementar el tiempo de difusión, en especial en la temperatura de 1000°C a 6 y 15 horas, siendo estos parámetros los ideales para promover el desorden cristalino y generar defectos, por otro lado, 1100° C y 900°C la cristalinidad se favorece más, ya que a 1100°C pareciera que se llega a un nuevo orden cristalino que reduce la cantidad de defectos cristalinos, mientras que a 900°C, se presentan las intensidades más bajas de las tres temperaturas, aunque conforme se incrementa el tiempo de difusión en las intensidades incrementan un poco, pero no lo suficiente como para promover el desorden cristalino del óxido de cobre.



La segunda área del espectro es la que comprende al multifonón producido por un acoplamiento inarmónico entre los fonones, ilustrado en la *figura 43*. La señal aparece en 2000 cm^{-1} y presenta un comportamiento similar a la región anterior, ya que en la temperatura de 1100°C el multifonón va disminuyendo conforme avanza el tiempo, así lo hacen los picos Ag , Bg_1 y Bg_2 , mientras que en 900°C conforme aumenta el tiempo de difusión, la intensidad del multifonón lo hace también, al igual que estos picos. Por último, el caso de 1000°C , se observa como al incrementar los tiempos de difusión, este modo va disminuyendo, comportándose de manera inversa a como lo hacen los modos de la primera región del espectro. Otro factor importante, es que en este caso las temperaturas de 900°C y 1100°C son las ideales para su aparición mientras que 1000°C no lo favorece. Por lo que se puede decir que el multifonón es otra medida de la cristalinidad, ya que si este incrementa o disminuye de igual manera que los otros picos entonces hay un cierto grado de cristalinidad, pero si este se comporta de manera inversa a los otros picos, entonces hay un cierto grado de desorden en la red del óxido de cobre.

Una vez terminado el análisis de la capa de óxido de cobre, esta fue retirada con un proceso de pulido mecánico, dejando la superficie del sustrato listo para ser analizada. Cuando el ZnO es dopado con cobre existen cambios importantes en los modos vibracionales E_2 (low), E_2 (high) y 2E_2 (M), este último presenta una réplica fonónica $2(\text{LO})$ en $1108\text{-}1153\text{ cm}^{-1}$. Por último, se encuentran los modos $2\text{E}_2(\text{low})$ y el modo Bg (atribuido a la fase CuO) en las posiciones $195\text{-}203\text{ cm}^{-1}$ [174] y alrededor de 634 cm^{-1} [166] respectivamente.

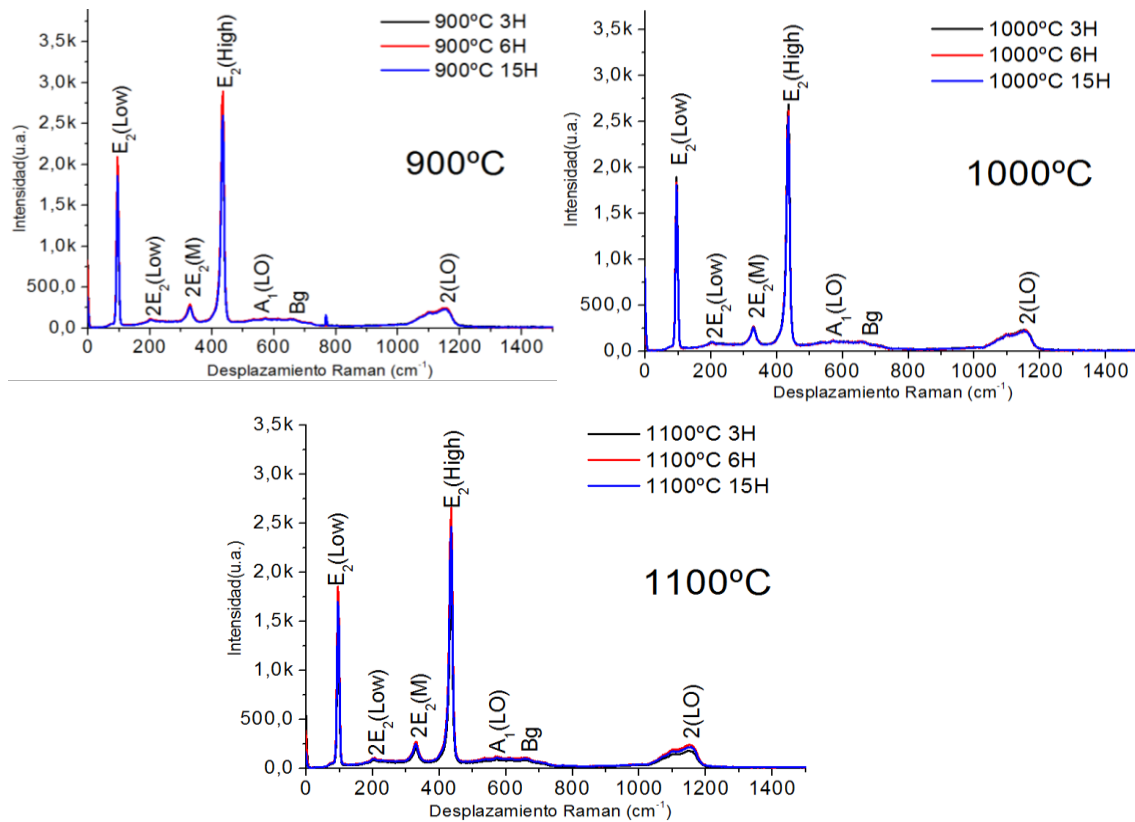


Figura 44: Espectros Raman de los sustratos difundidos sin la capa remanente de cobre. Se observa la presencia de los tres modos vibracionales principales del ZnO E_2 (low), E_2 (high) y $2E_2$ (M) con su réplica A_1 (LO) y el modo vibracional B_g del cobre.

En la *figura 44* se observan los espectros Raman de los sustratos difundidos con cobre y se encontraron los modos vibracionales E_2 (low), $2E_2$ (low), $2E_2$ (M), E_2 (high), A_1 (LO), B_g , 2 (LO) en las posiciones de 95.39 cm^{-1} , 205.50 cm^{-1} , 328.37 cm^{-1} , 435.46 cm^{-1} , 574.28 cm^{-1} , 661.92 cm^{-1} y 1153.47 cm^{-1} , respectivamente. Al comparar un espectro de ZnO sin dopar contra uno de ZnO dopado con cobre (*figura 45*), se puede observar como en el primer caso los picos son más angostos e intensos en comparación con las muestras dopadas, e incluso, entre ellas también hay diferencias significativas, ya que a 900°C la intensidad de los picos es mayor en comparación a 1000°C y esta, a su vez, presenta picos más intensos que las muestras sometidas a 1100°C , esto debido a que mayor temperatura, más átomos de cobre se difunden en el material y más defectos cristalinos provoca.

En cuanto a los tiempos de difusión, se observa que a 3 horas la muestra con la mayor cristalinidad fue la de 1000°C , pero conforme se fue incrementando el tiempo las intensidades se fueron emparejando, presentando una diferencia mínima entre ellas.

Tabla 10: Ancho de pico calculados para los sustratos de ZnO con cobre a diferentes tiempos y temperaturas de difusión, en donde se observan un incremento de los anchos de pico de los modos E_2 (low) y E_2 (high) en comparación con los valores observados en la tabla 9 de los sustratos sin difundir.

	E_2 (low) ancho de pico (cm^{-1})			E_2 (high) ancho de pico (cm^{-1})		
	3 horas	6 horas	15 horas	3 horas	6 horas	15 horas
900°C	7.87	7.94	7.90	11.69	11.07	11.68
1000°C	7.91	8.07	7.98	11.54	11.48	11.52
1100°C	8.05	8.13	8.10	11.48	11.60	11.47

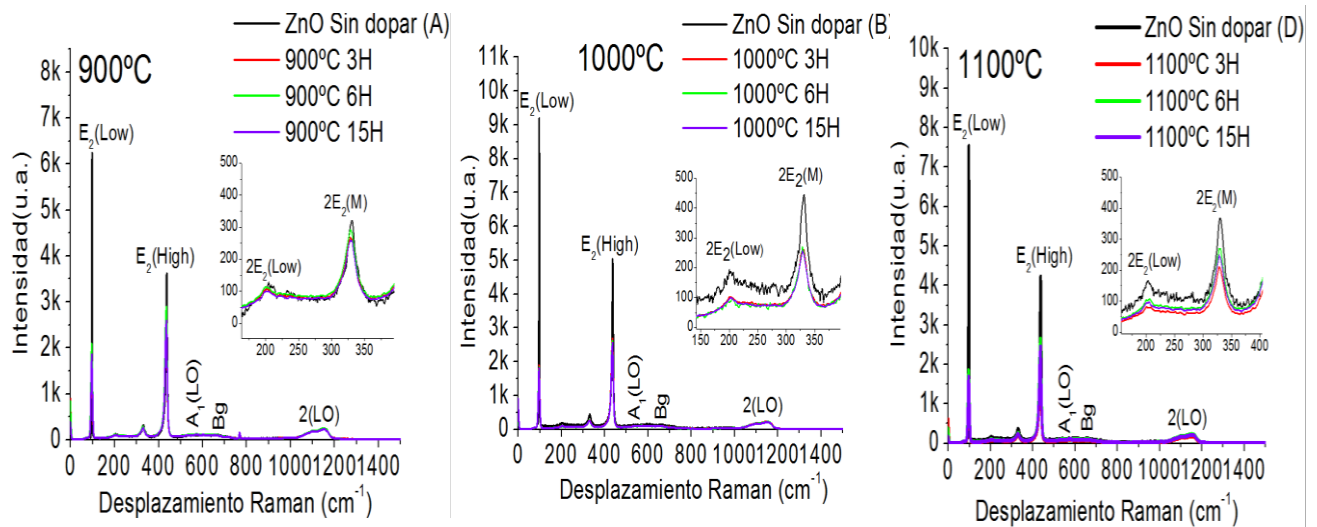


Figura 45: Espectros Raman de los sustratos sin dopar y dopados con cobre, en donde los sustratos dopados presentan una disminución en la intensidad y un ensanchamiento de los modos vibracionales en comparación con los sustratos sin dopar.

Por último, en la **Tabla 10** se enlistan los anchos de pico para los modos E_2 (low) y E_2 (high) que muestran un notorio incremento en comparación con los valores reportados en la literatura y con los calculados para los sustratos de ZnO sin dopar. En esta tabla también se observa como al ir aumentando el tiempo de difusión y la temperatura, el valor de los anchos del pico se incrementa también, lo que sugiere una disminución de la cristalinidad del ZnO debido a la incorporación de cobre dentro de la red cristalina.

3.3 SEM y EDS.

En las caracterizaciones previas que se realizaron a los sustratos, se buscó una que nos

podiera mostrar la calidad superficial de las muestras, por lo que se optó por emplear SEM. Antes de realizar la medición, los sustratos se sometieron a un lavado exhaustivo con disolventes, como se mencionó en el capítulo anterior, con la finalidad de que la superficie estuviera libre de cualquier impureza que pudiera afectar la medición, ya que esta es una técnica meramente superficial. En dicho análisis se lograron obtener micrografías de la superficie de ambas caras a diferentes ampliaciones, observándose que la cara de zinc presentaba una gran cantidad de imperfecciones e impurezas, además de que la superficie presentaba una textura porosa. Por otro lado, la cara de oxígeno también presentaba impurezas en la superficie, pero la calidad superficial era mejor, pues presentaba una superficie homogénea y especular. Debido a que ambas caras presentaban impurezas, se decidió volver a lavar los sustratos, aumentando los tiempos de lavado en cada disolvente, con la finalidad de que estos pudieran eliminar la mayor cantidad de estas impurezas, lo que una nueva medición de SEM, nos permitió verificar, comprobar y validar, ya que las nuevas micrografías mostraban una disminución e incluso desaparición de dichas impurezas, pero, esto no ayudó en la mejora de la calidad superficial de la cara de zinc, ya que siguió presentando una superficie porosa (*figura 46 y 47*).

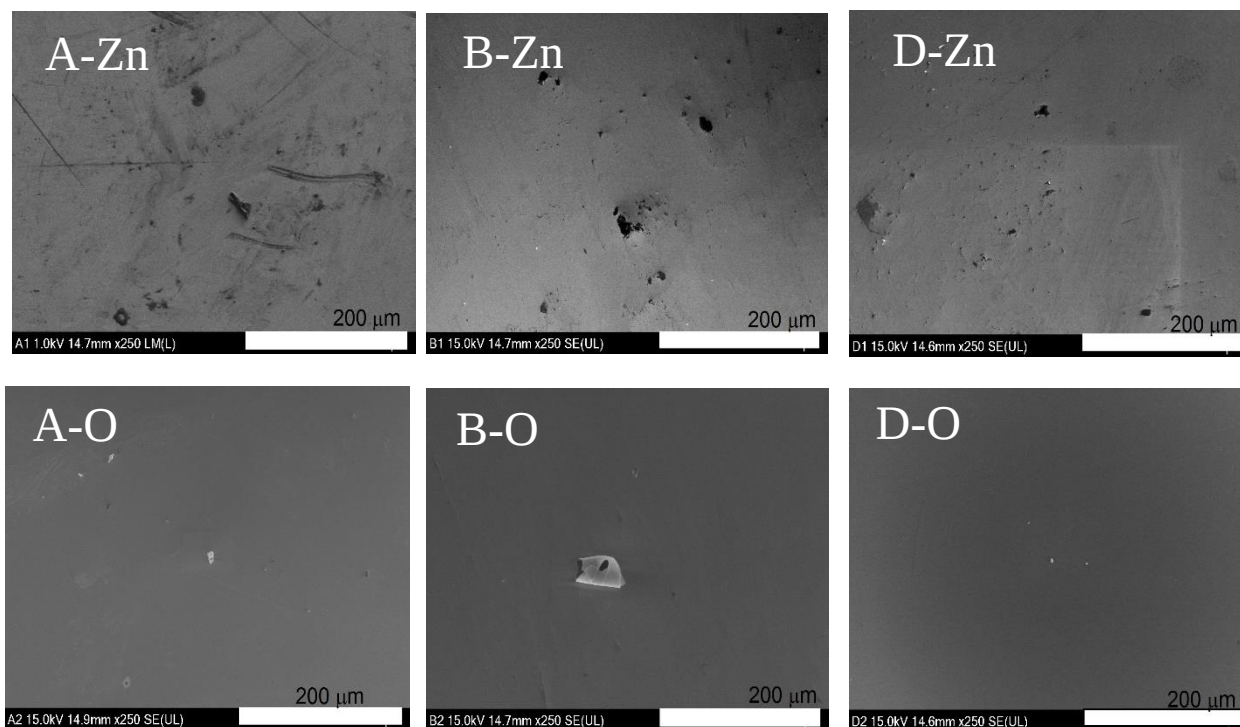


Figura 46: Micrografías SEM de los sustratos por ambas caras previo al proceso de difusión a 250 X.

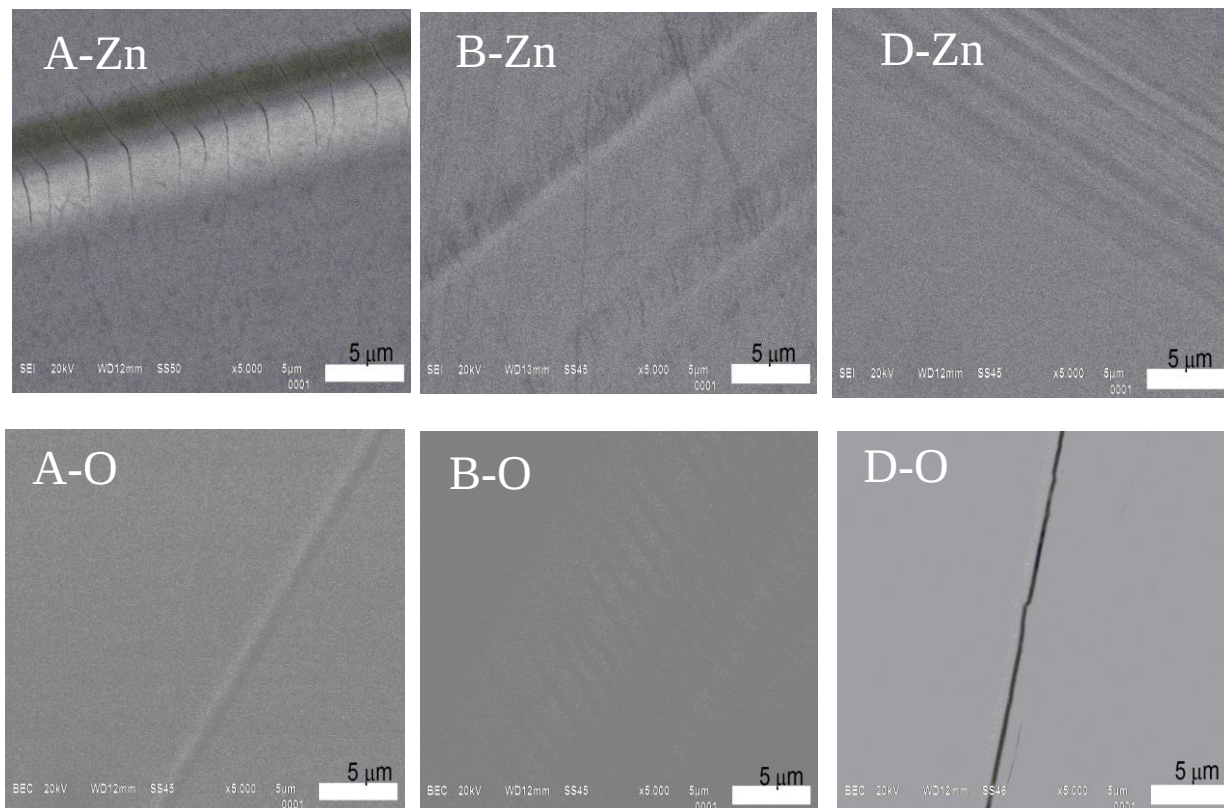


Figura 47: Micrografías SEM de los sustratos por ambas caras previo al proceso de difusión a 5000 X.

En la *figura 48a*, se muestran los resultados obtenidos de las mediciones de EDS que se les realizaron a las partículas encontradas en la superficie de los sustratos, encontrando que estaban constituidas por una gran cantidad de elementos químicos como sodio, potasio, aluminio, calcio, azufre, etc.; cuya procedencia se puede deber a algunos contaminantes que se encuentran en los disolventes o materiales empleados durante el crecimiento hidrotérmico. Para la segunda medición que se realizó a los sustratos, se logró observar que algunos elementos disminuyeron su concentración e incluso, algunos otros desaparecieron en su totalidad, indicando que los lavados exhaustivos con tiempos más prolongados en cada uno de los disolventes sirvieron para eliminar las impurezas que se encontraban más superficiales, como lo muestra la *figura 48b*.

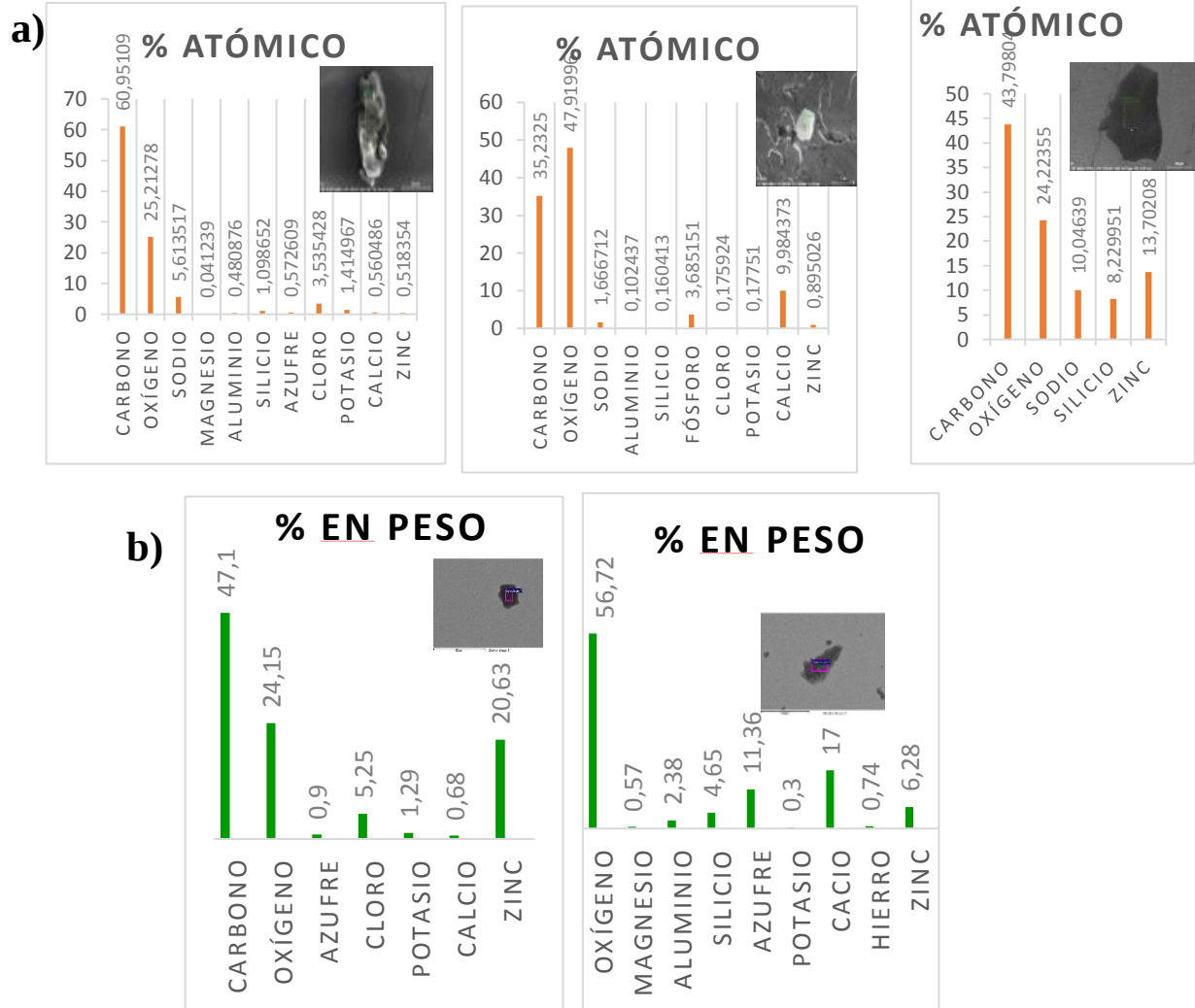


Figura 48: a) EDS de las muestras en la primera medición, b) EDS de las muestras en la segunda medición.

Al analizar la capa de óxido de cobre a 1000 X (figura 49) se pudo observar una superficie porosa con algunas elevaciones o montañas que, con el incremento del tiempo de difusión, estas se fueron abriendo hasta formar pequeños orificios o cráteres en la superficie de la capa. Por otro lado, todas las muestras presentaban una textura superficial de hojuelas que con el incremento de la temperatura y el tiempo de difusión esta apariencia fue cambiando a una textura más porosa.

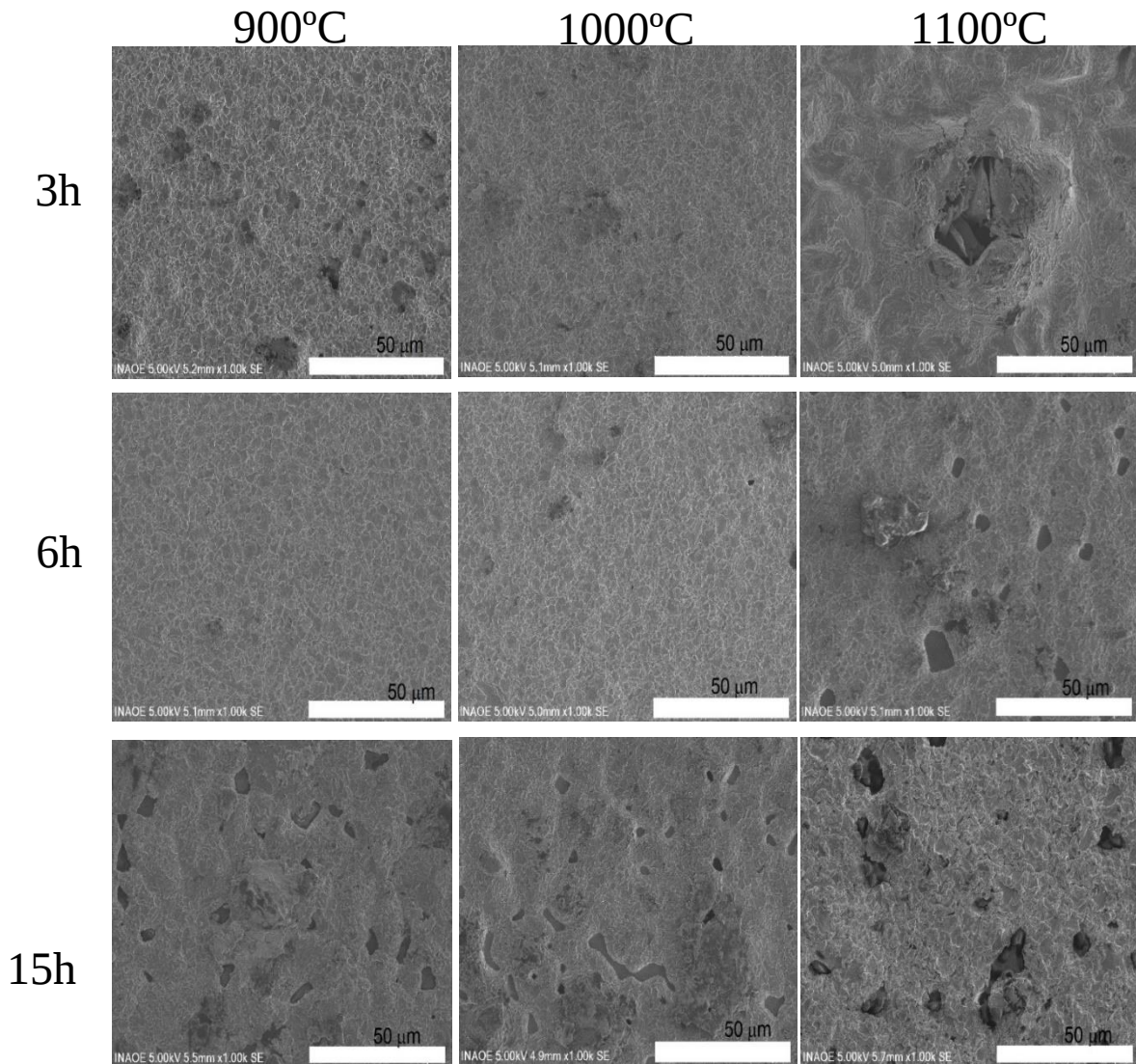


Figura 49:Micrografías SEM a 1000X de la capa de óxido de cobre a diferentes tiempos y temperaturas de difusión.

Las muestras se analizaron por EDS para estimar la concentración de cobre que se encontraba en la capa residual (*figura 50*). Al observar el caso de 900°C, podemos destacar que esta temperatura no suministra la energía necesaria como para facilitar que una cantidad considerable de átomos cobre se difunda en tiempos de 3 y 6 horas, por tal motivo se requiere de más tiempo de difusión para hacer que una cierta cantidad de átomos de cobre se mueva hacia el volumen del ZnO. Se puede considerar que bajo estas circunstancias la difusión es más superficial. En el caso de 1000°C, sucede un fenómeno muy particular ya que a 3 horas, la concentración de cobre es ligeramente menor en comparación con su homónimo de 900°C,

lo que nos podría decir que a 1000°C suministra la energía necesaria para que los átomos de cobre se puedan difundir con mayor facilidad en un tiempo menor, pero cuando se llega a las 6 horas se observa que la concentración en lugar de disminuir se incrementa lo cual indica que hay un estancamiento en la difusión del cobre y esto se puede deber a que esta temperatura favorece más a una difusión superficial pero no suministra la energía necesaria como para debilitar los enlaces del ZnO que se encuentran a mayores profundidades, por lo que se requiere de mayores tiempos de difusión, como es el caso de 15 horas, o temperaturas mayores como se observa a 1100°C, en donde a mayor tiempo de difusión una menor concentración de cobre queda en la capa residual y una gran cantidad de átomos de cobre se difunden a mayores profundidades.

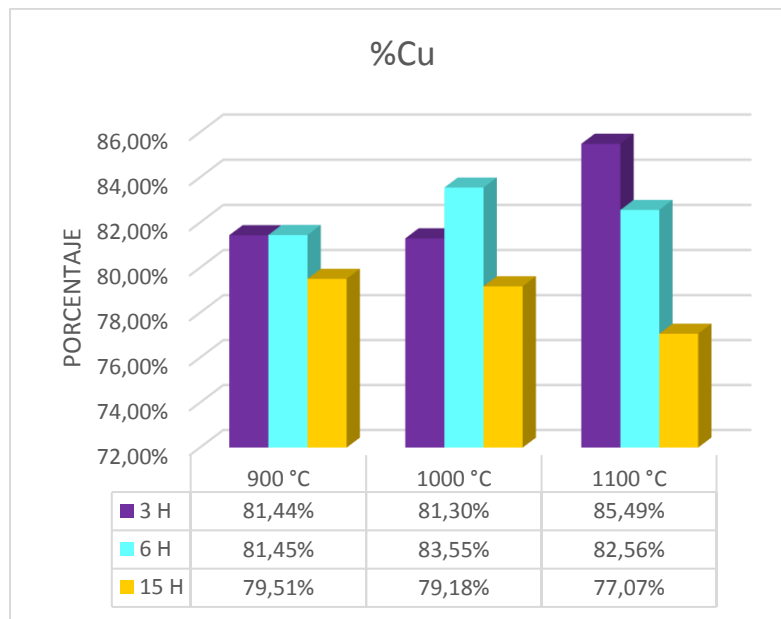


Figura 50: Gráfica de la concentración de cobre en la capa residual mediante EDS.

En las *figuras 51* se ilustran las micrografías SEM de los sustratos de ZnO sin la capa de óxido de cobre, a diferentes tiempos y temperaturas de difusión. En estas imágenes se puede detectar los cambios superficiales que sufrieron los sustratos por la difusión de los átomos de cobre, ya que las superficies se volvieron más porosas los cuales se presentaban en mayor en los sustratos de 15 horas que en las muestras de 3 y 6 horas. Este fenómeno se atribuye a la temperatura de difusión, la cual, si es menor a la reportada comúnmente para dicho proceso, entonces, se debe de aumentar los tiempos de difusión para promover que los átomos de cobre muevan hacia el sustrato de ZnO, lo que implica una alteración de la calidad superficial.

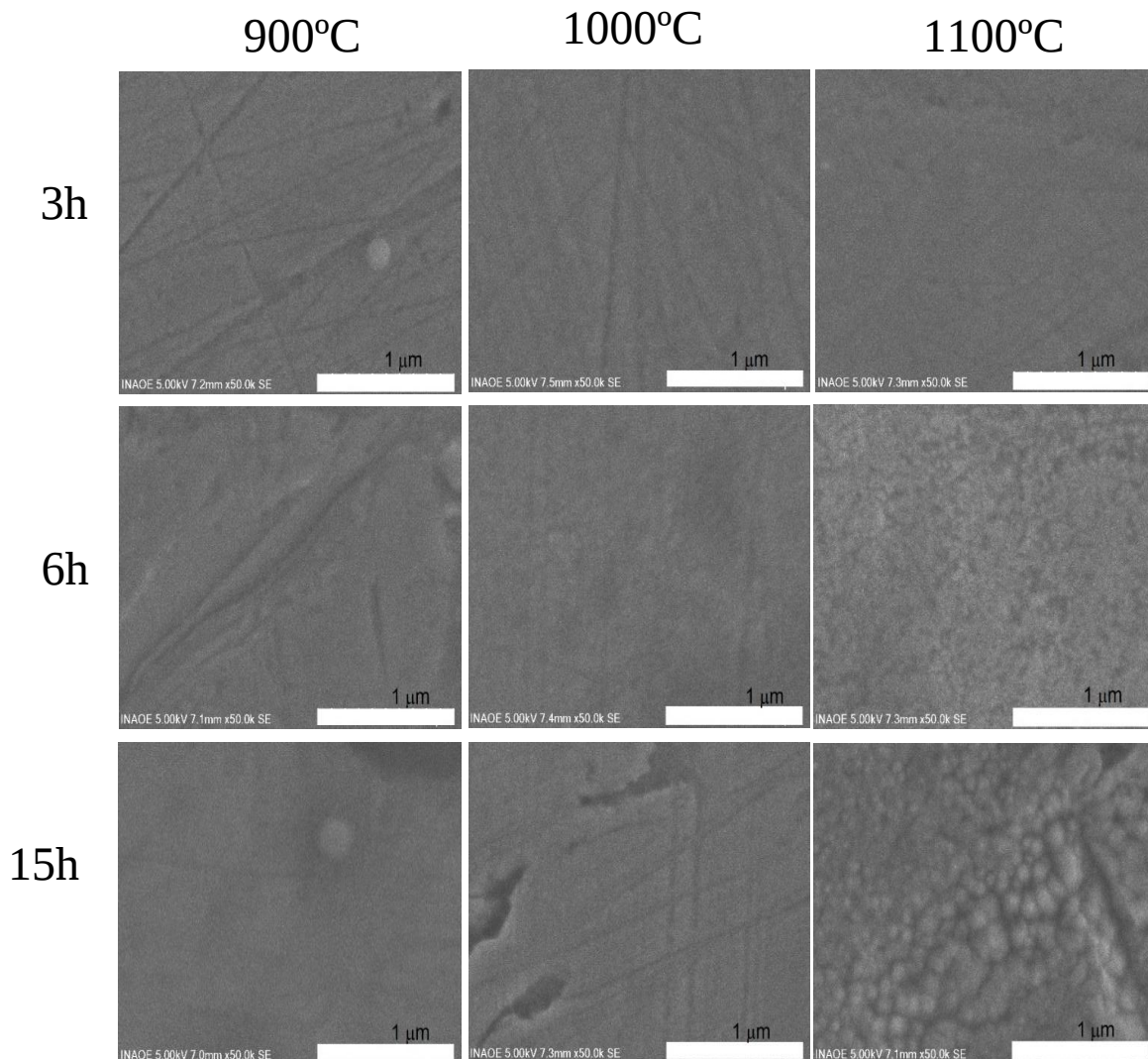


Figura 51: Micrografías SEM a 5000X de los sustratos difundidos sin la capa de óxido de cobre

Cuando se analizaron los sustratos por EDS sin la capa de óxido de cobre (*figura 52*), se observó que conforme se iba incrementando la temperatura y el tiempo de difusión la concentración de cobre difundido se iba incrementando también, por lo que se logró corroborar que el cobre se difundió cada vez más conforme se aumentó la temperatura y el tiempo de difusión.

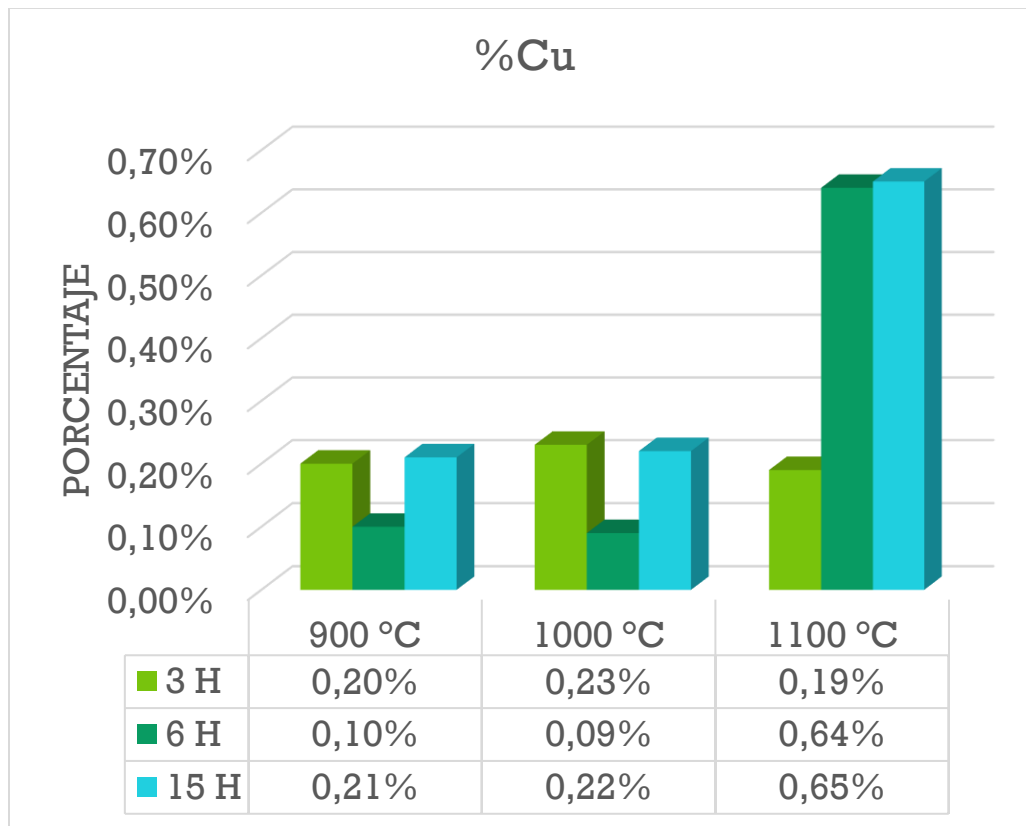


Figura 52: Cuantificación del Cu por EDS en los sustratos difundidos sin la capa de óxido de cobre

3.4 Fotoluminiscencia.

El espectro de fotoluminiscencia del ZnO monocristalino presenta tres bandas de emisión características posicionadas en la región del UV-VIS del espectro electromagnético. La primera, se encuentra 360-390 nm en la región del UV y es atribuida a las transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda de conducción (band gap). La segunda banda se posiciona en la región del violeta-azul en 400-440 nm atribuida a la emisión originada por la recombinación electrón hueco y a la presencia de defectos donadores como, Zn_i (450 nm) y V_O (494 nm-510 nm), el cual puede emitir en azul o en verde, lo que la puede posicionar también en la región del visible, dentro de. Por último, la banda de defectos, que es la más amplia de las tres, se encuentra posicionada en 500-750 nm dentro del visible, con emisiones en el verde originadas por la presencia de V_O y V_{Zn} (525-560 nm), y emisiones en el amarillo que son atribuidas a la presencia de trazas de Li provenientes del disolvente empleado en el método de crecimiento, mientras que la emisión en naranja es atribuida a los defectos O_i (570-590 nm) y Zn_O (630 nm) [175], [176].

En el análisis de los sustratos sin dopar, se observó que cuando el láser Entra en contacto con la superficie de los sustratos, estas emitían una especie de brillo de color amarillo como se observa en la *figura 53*. Esta emisión era más intensa en los sustratos B y D que en el sustrato A.

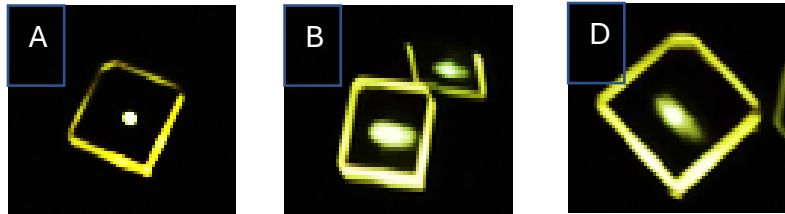


Figura 53: Emisión amarilla de los sustratos al incidirles con el láser UV.

Al analizar los espectros de fotoluminiscencia se observa que todos los sustratos presentan las dos bandas características del ZnO, el pico de transiciones banda a banda (B-B) y la de defectos. En la *figura 54a* es notorio que el sustrato A presenta las intensidades más bajas de los tres sustratos. Por otro lado, en la *figura 54b*, se observa el mismo caso para el sustrato A. Al comparar ambas caras se observa que las caras de oxígeno son las más intensas en comparación con las caras de zinc, por lo que podemos inferir que la cara de oxígeno es la cara con una mejor calidad superficial, ya que fotoluminiscencia es una técnica óptica que es muy sensible a las irregularidades de la superficie de una muestra. De acuerdo a lo que se ha observado en SEM, si la superficie es muy porosa, la intensidad de la emisión se verá comprometida y esto se verá reflejado en el espectro con una disminución en la altura de los picos.

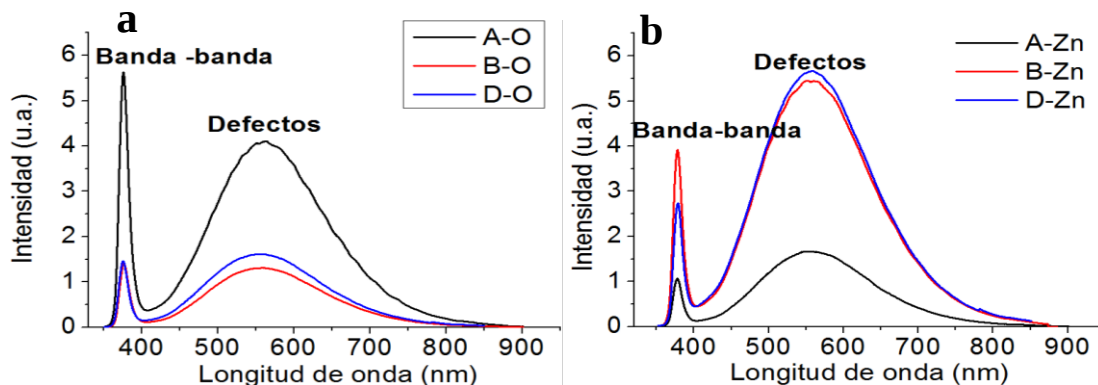


Figura 54: Espectros de fotoluminiscencia de los sustratos de la cara a) oxígeno y b) zinc.

Al observar la *figura 55*, se observa que las caras de oxígeno son las más intensas que las caras de zinc, destacando que A-O presenta la mayor intensidad en el pico de B-B, mientras que D-O la presenta en el pico de defectos, dejando a B-O en un punto intermedio en donde ambos picos se encuentran un poco alejados en intensidades. Por otro lado, las caras de zinc siguen un mismo patrón, en donde el pico más intenso es el de defectos. Este fenómeno se puede explicar a partir de los defectos puntuales presentes en la red cristalina, ya que si se observa una mayor intensidad de la banda de defectos en comparación con la banda de transiciones de B-B, quiere decir que hay una gran cantidad de defectos puntuales que generan niveles de transición dentro del band gap que compiten con las transiciones de banda a banda, provocando que la intensidad de su pico disminuya; caso contrario a si el pico de B-B es mayor y el pico de defectos es menor en intensidad, entonces no hay una gran cantidad de defectos puntuales.

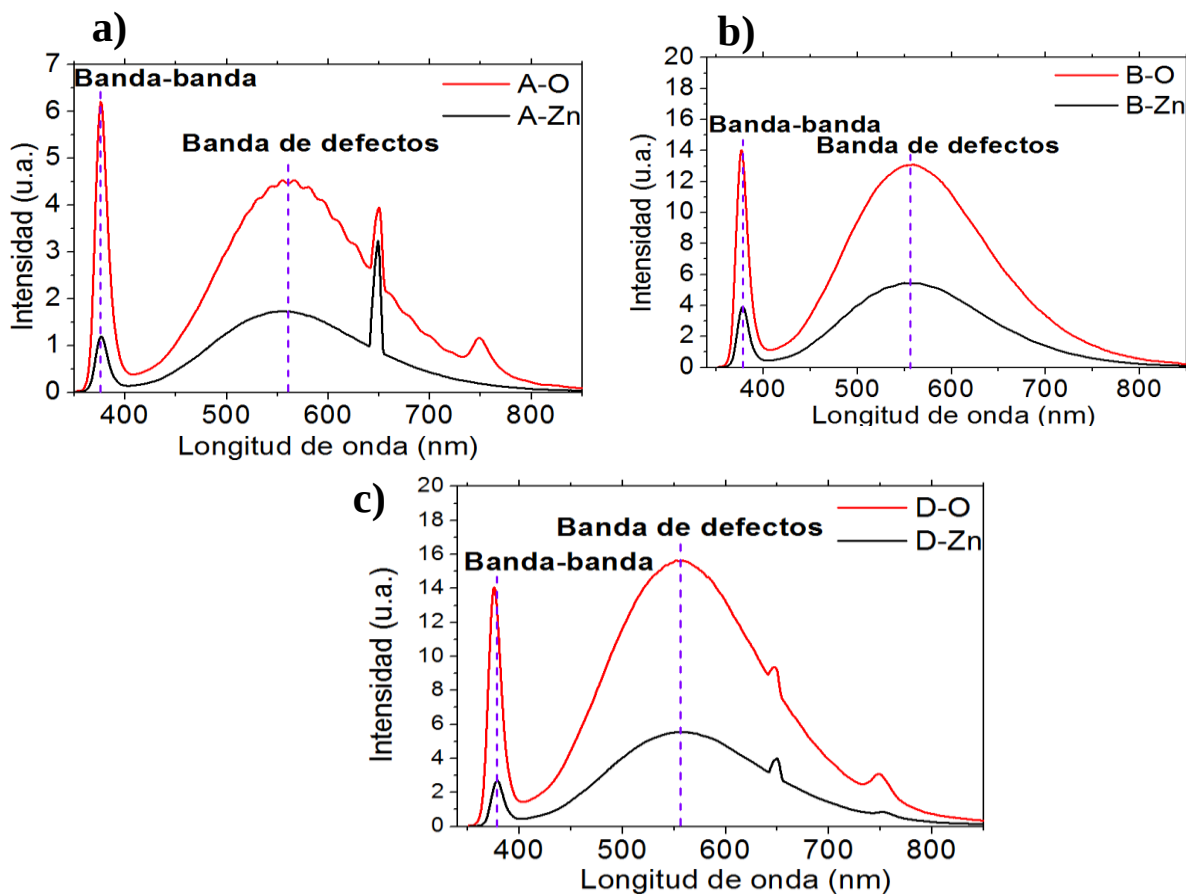


Figura 55: Espectros de fotoluminiscencia de los sustratos comparando ambas caras, en donde las caras de oxígeno presentan las mayores intensidades de sus picos.

Para saber qué tipo de defectos son los que contribuyen más en las emisiones del visible, se hace la de convolución de los picos de cada uno de los sustratos como se observa en la *figura 56*. En estos espectros se observa que los defectos que más predominan son V_O , V_{Zn} , O_i y Zn_O , siendo las vacancias de oxígeno las predominantes en la cara de zinc y las vacancias de zinc en la cara de oxígeno, ya que estos defectos son más predominantes cuando hay un ambiente rico en zinc o en oxígeno, respetivamente.

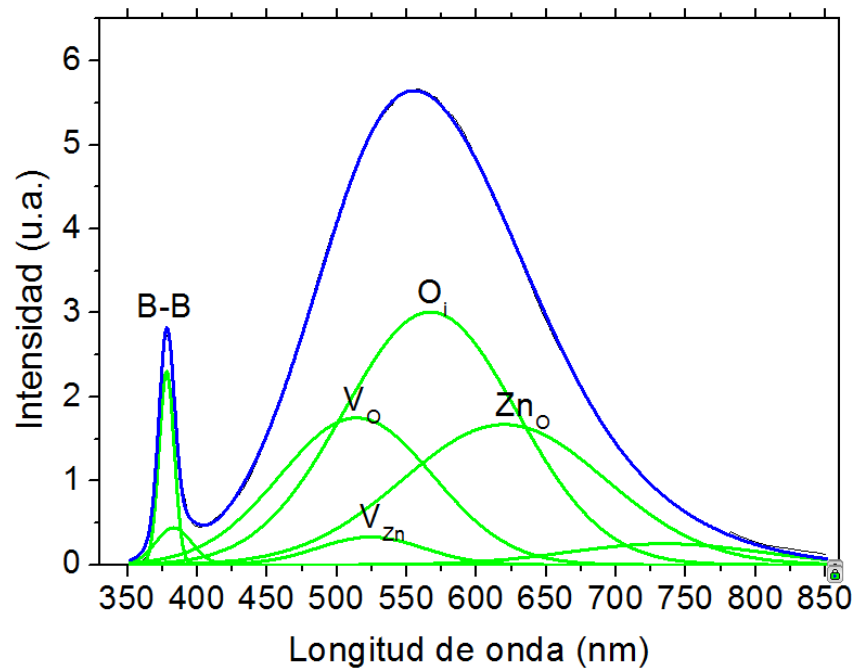


Figura 56: Ajuste a bandas de emisión de los sustratos sin difusión.

Tabla 11: Longitudes de onda de los defectos puntuales presentes en los sustratos de ZnO para ambas caras.

	Longitud de onda (nm) cara de zinc				Longitud de onda (nm) cara de oxígeno			
	V_O	V_{Zn}	O_i	Zn_O	V_O	V_{Zn}	O_i	Zn_O
A	505.13	522.06	562.87	629.82	510.54	526.55	562.41	624.21
B	513.71	526.38	560.93	623.32	512.36	524.93	565.45	620.97
D	507.29	522.74	567.20	626.93	508.92	524.93	562.41	622.59

Los desplazamientos de cada uno de estos defectos se enlistan en la **Tabla 11**. Dichos valores concuerdan con los reportados en la literatura.

Otra técnica que se implementó fue el mapeo de fotoluminiscencia a 380 nm, en donde se lograba observar la una imagen de las superficies en base a las intensidades que presentaban las caras, fue así que se pudo corroborar que la cara de zinc presenta menor intensidad que la cara de oxígeno, en ambos lados hay zonas con diferente intensidad más luminiscentes que otras, lo que indica que la superficie del material no es perfectamente homogénea respecto a alguna o algunas de las características que afectan la intensidad de fotoluminiscencia como es: rugosidad, composición, calidad estructural, y presencia de defectos entre otras.

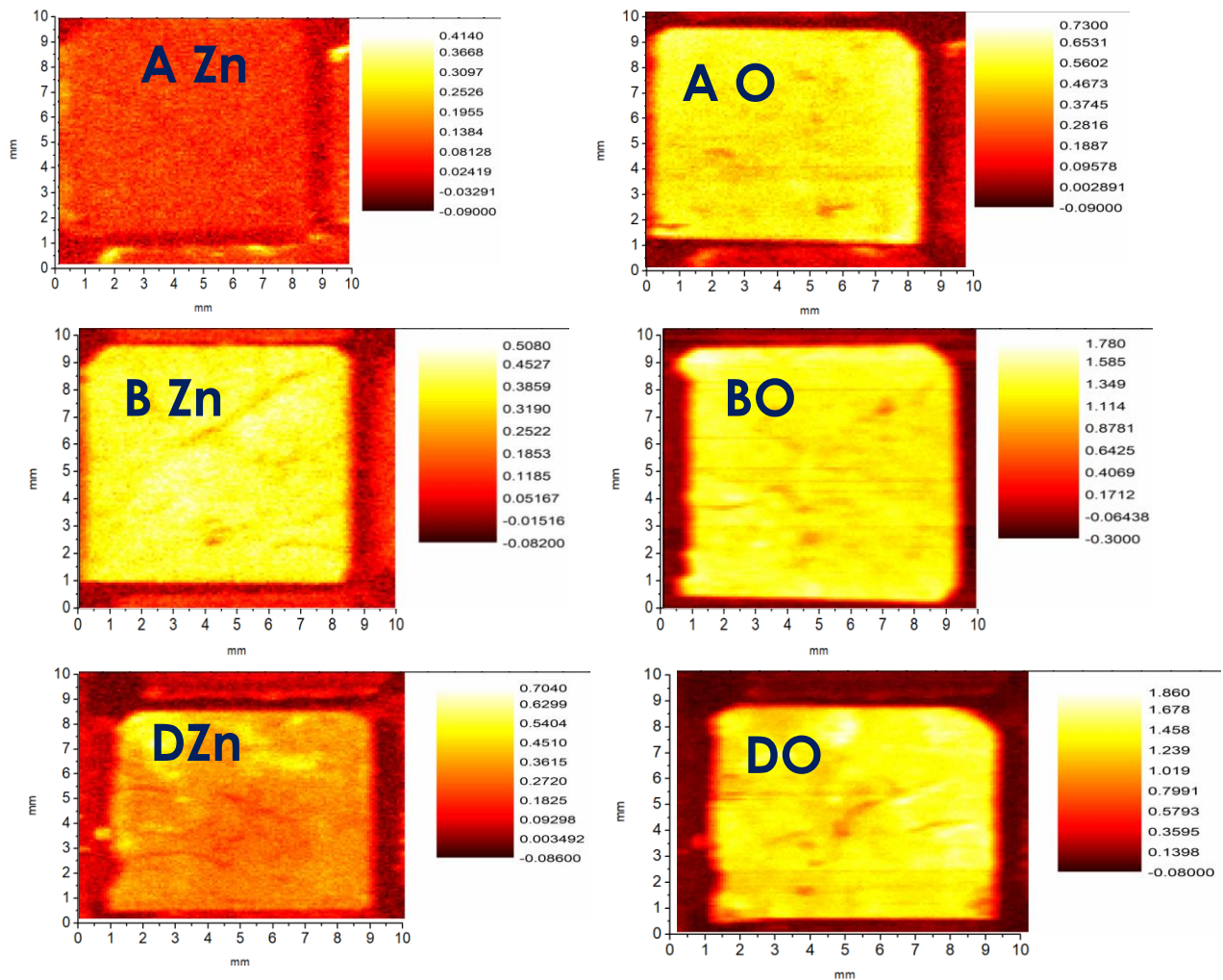


Figura 57: Mapeo de fotoluminiscencia de los sustratos sin dopar.

El CuO es un semiconductor tipo p (por la presencia de vacancias de cobre) que presenta tres niveles de emisión en fotoluminiscencia. Los dos primeros en la región del verde en las posiciones de 505 nm, atribuida a los procesos de recombinación, y en 605 nm, atribuida a la ionización de las vacancias de oxígeno. Por otro lado, la emisión en el amarillo en 680 nm atribuida a los iones metálicos intersticiales [173]. Mientras que, para el Cu₂O, que también es un semiconductor tipo p con un band gap de 2.1 e V, presenta tres bandas importantes alrededor de 600 nm, 700 nm y 920 nm, correspondiente a excitón, vacancias de oxígeno y vacancias de cobre, respectivamente [177].

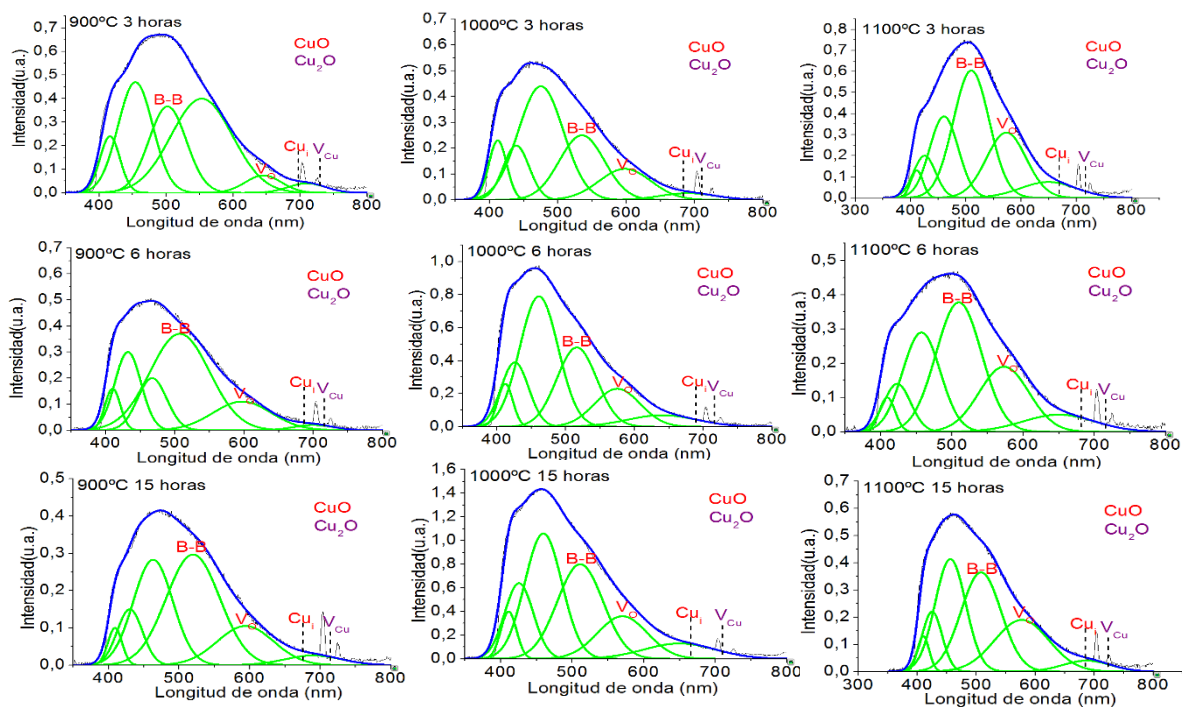


Figura 58: Espectros de fotoluminiscencia de la capa de óxido de cobre.

Los espectros de fotoluminiscencia de la capa de óxido de cobre, solo mostraba una banda muy amplia en la región del visible, por lo que se realizó la de convolución de cada una de las muestras sometidas a los procesos de difusión como se observa en la *figura 58*. Dicho procedimiento dio como resultado 6 bandas, de las cuales, solo cuatro pudieron ser identificadas y asignadas a bandas de CuO y Cu₂O, lo que indica que tenemos ambas fases cristalinas en la capa residual. De igual manera podemos observar que cada espectro

presentaba intensidades diferentes de sus picos, las muestras de 1000°C a 6 y 15 horas las que presentan las más altas intensidades de todas las muestras y esto se puede atribuir a que es una temperatura intermedia, lo suficiente para producir la difusión y sin provocar defectos en la superficie de la capa.

Cuando el ZnO es dopado con cobre se produce una reducción del band gap del ZnO debido a un alineamiento de las bandas de 3d del cobre y 2p del oxígeno [165]. En cuanto a las emisiones del espectro de fotoluminiscencia se produce un corrimiento hacia el azul o el verde [178].

En la *figura 59* se observan los espectros de los sustratos ya difundidos comparados con un espectro de un sustrato sin dopaje, mostrando una notable diferencia en las intensidades, ya que el sustrato sin dopar presenta una mayor intensidad de sus picos en comparación con los sustratos difundidos, ya que estas muestran picos menos intensos, más amplios y con un corrimiento hacia el verde o azul del espectro visible como se observa en la *figura 60*. Esto nos indica que la incorporación del cobre, si afecta a las propiedades ópticas del ZnO, ya que disminuye la banda de defectos y agrega nuevos niveles energéticos en el band gap del ZnO que producen nuevas emisiones en el verde o azul.

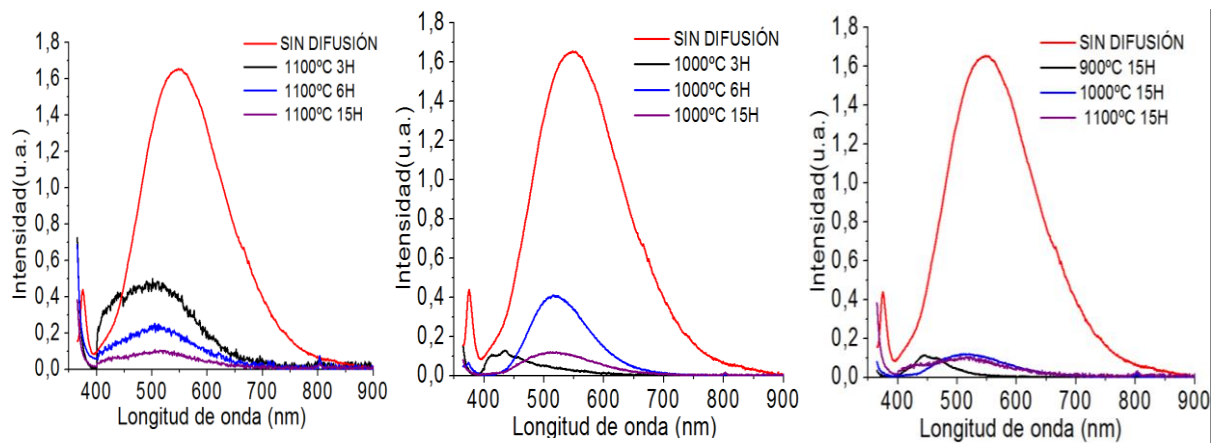


Figura 59: Espectros de FL de las muestras ya difundidas comparados con un sustrato sin difusión, en donde se observa que los sustratos difundidos presentan una menor intensidad del máximo del pico de defectos en comparación con los sustratos sin dopar.

En las deconvoluciones se puede observar que las vacancias de zinc, el oxígeno intersticial y zinc en sitios de oxígeno son las contribuciones mayoritarias en los sustratos, lo que indica que el cobre no solo crea nuevos niveles aceptores, sino que también propicia a que existiera

migraciones de átomos como el zinc y el oxígeno hacia sitios intersticiales de la red cristalina o incluso, ocupando los lugares vacíos que dejaron estos átomos. Esto lo podemos atribuir a las diferentes temperaturas de difusión que se emplearon, las cuales suministrarán una cierta cantidad de energía al sistema, la cual si es muy débil como para propiciar al rompimiento de enlaces, entonces los átomos solo podrán migrar de manera intersticial, mientras que si se suministra bastante energía al sistema, los enlaces se podrán romper y los átomos abandonarán sus posiciones originales colocándose tanto en los intersticios como en las posiciones de otros átomos, por lo que la sustitución de átomos de zinc por átomos de cobre o de átomos de oxígeno por átomos de zinc es muy posible.

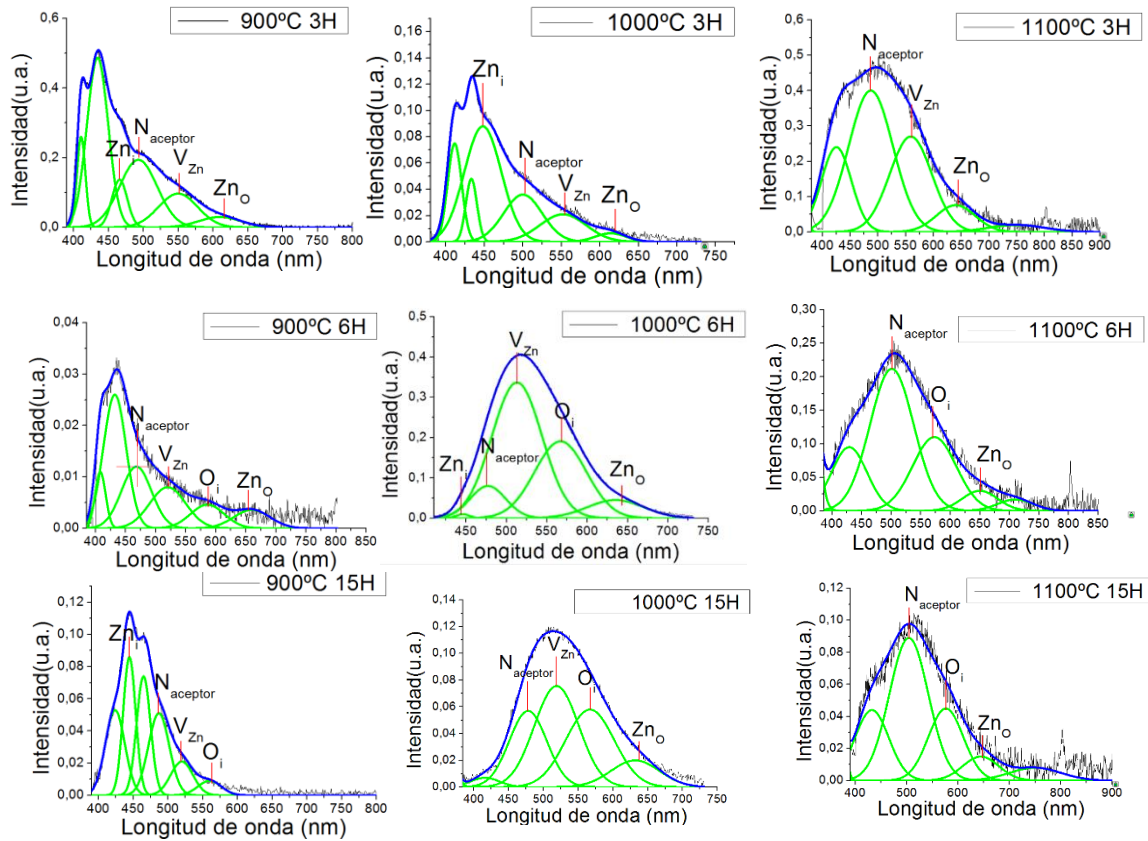


Figura 60: Espectro de fotoluminiscencia de los sustratos dopados con cobre en donde se encuentra el nivel aceptor generado por el cobre.

3.5 Efecto Hall.

Algunos trabajos que han realizado mediciones de efecto Hall en ZnO dopado con cobre muestran que las funciones de trabajo del ZnO es de 5.4 eV y del cobre es de 4.5 eV. Las

movilidades del ZnO monocristalino es de $134.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pero cuando es dopado con cobre esta reduce a $44.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aproximadamente, por lo que la conductividad disminuye e incrementa la resistencia, debido a la sustitución de los átomos de Zn por átomos de cobre que funcionan como impurezas aceptoras, pero si la incorporación del cobre es intersticialmente entonces la resistencia disminuye [165], [179]

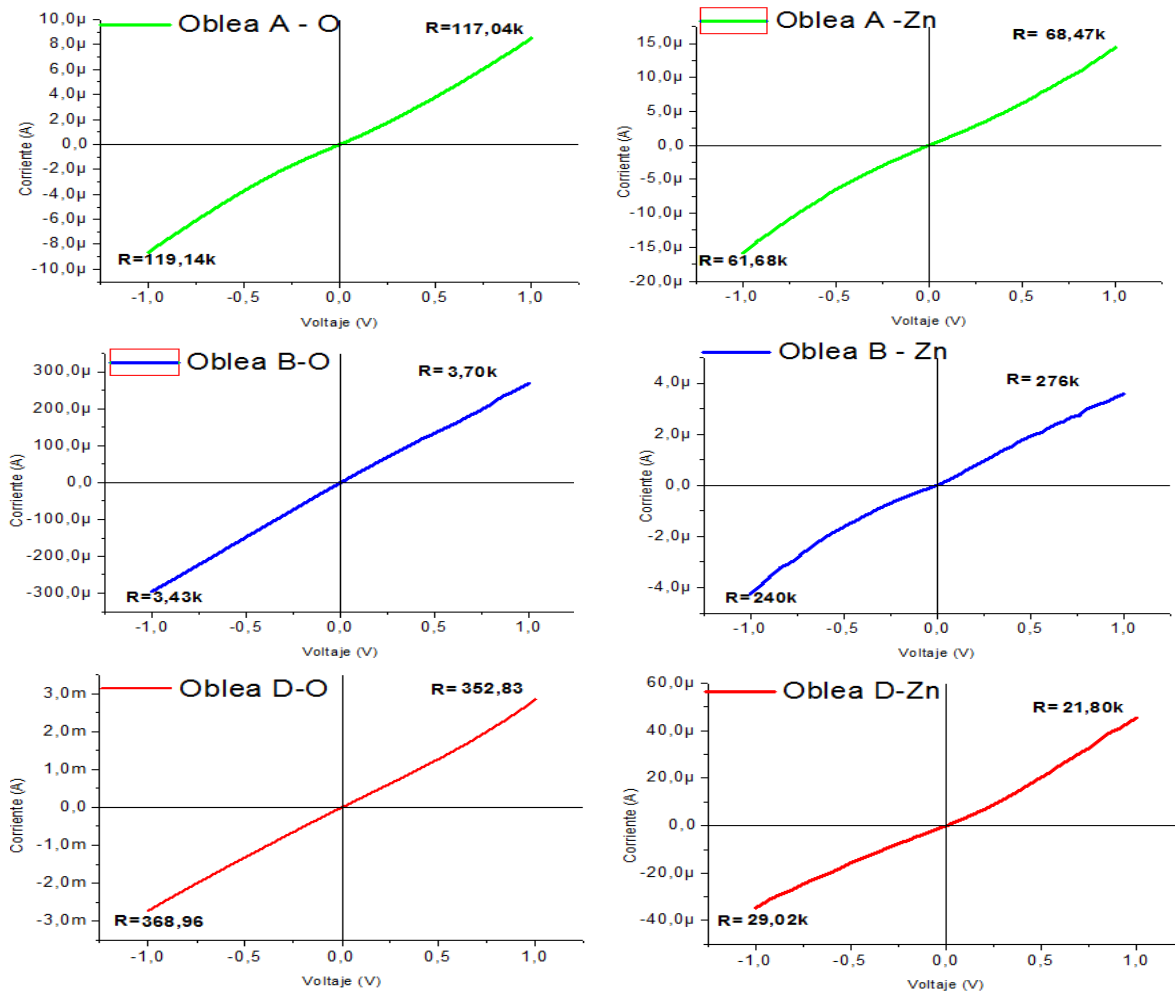


Figura 61: Curvas IV de los sustratos por ambas caras

En la *figura 61* se graficaron las curvas IV de los sustratos sin dopar por ambas caras, comprobando que los contactos de plata colocados en las esquinas de los sustratos eran adecuados para la siguiente medición, ya que estos eran óhmicos y presentaban resistencias bajas, por lo que las mediciones de Efecto Hall se pudieron realizar a 2×10^{-3} y cuyos resultados se enlistan en la **tabla 12**.

Tabla 12: Voltajes de Hall, concentración de portadores, movilidades, conductividad y resistividad de los sustratos de ZnO por ambas caras obtenidos de las mediciones de efecto Hall.

Efecto Hall de los sustratos sin dopar realizadas con 2×10^{-3} A de corriente

Cara	V Hall (V)	n (cm^{-3})	μ ($\frac{cm^2}{V \cdot s}$)	$\sigma = (\Omega^{-1} cm)$	ρ ($\Omega \cdot cm$)
A-Zn	-3.22E-01	2.30E+14	1.28E+02	4.70E-03	2.13E+02
A-O	-1.20E-02	6.17E+15	4.89E+00	4.83E-03	2.07E+02
B-Zn	-1.12E-03	6.61E+16	1.57E+02	1.66E+00	6.01E-01
B-O	-1.12E-03	6.61E+16	1.59E+02	1.68E+00	5.95E-01
D-Zn	-1.22E-03	6.07E+16	1.10E+02	1.07E+00	9.34E-01
D-O	-7.50E-04	9.87E+16	6.66E+01	1.05E+00	9.51E-01

Como se puede observar en la *figura 62*, todos los sustratos son tipo n, pero presentan diferentes propiedades entre ellas, por ejemplo, el sustrato A por ambas caras presenta las menores concentraciones de portadores de todos los sustratos, pero una mayor resistencia, ya que no hay suficientes cargas como para hacer fluir una gran cantidad de corriente, por lo que la conductividad es muy baja al igual que las movilidades de portadores. Por otro lado, el sustrato B por ambas caras, presenta las más altas conductividades y movilidades de todos los sustratos, con valores de resistencia bajos y concentraciones de portadores altos; mientras que el sustrato D presenta bajos valores de resistencia, pero altos valores de conductividad, movilidades, siendo el punto intermedio entre el sustrato A y B.

Las caras oxígeno de los tres sustratos, presentan mayores concentraciones de portadores que las caras de zinc. Este fenómeno se puede atribuir a la presencia de los defectos puntuales como las vacancias de zinc, que son predominantes en ZnO tipo n en zonas ricas en oxígeno, y que sirven como centros aceptores profundos que atrapan a los electrones en exceso, por lo tanto, una mayor concentración de estos defectos provoca una disminución en la conductividad y la contracción de portadores libres, pero incrementa la resistencia de la

muestra. Esto se puede corroborar en fotoluminiscencia, en donde, si la banda de defectos es menos intensa, entonces hay una menor cantidad de defectos cristalinos o centros de compensación que atrapan a los portadores libres.

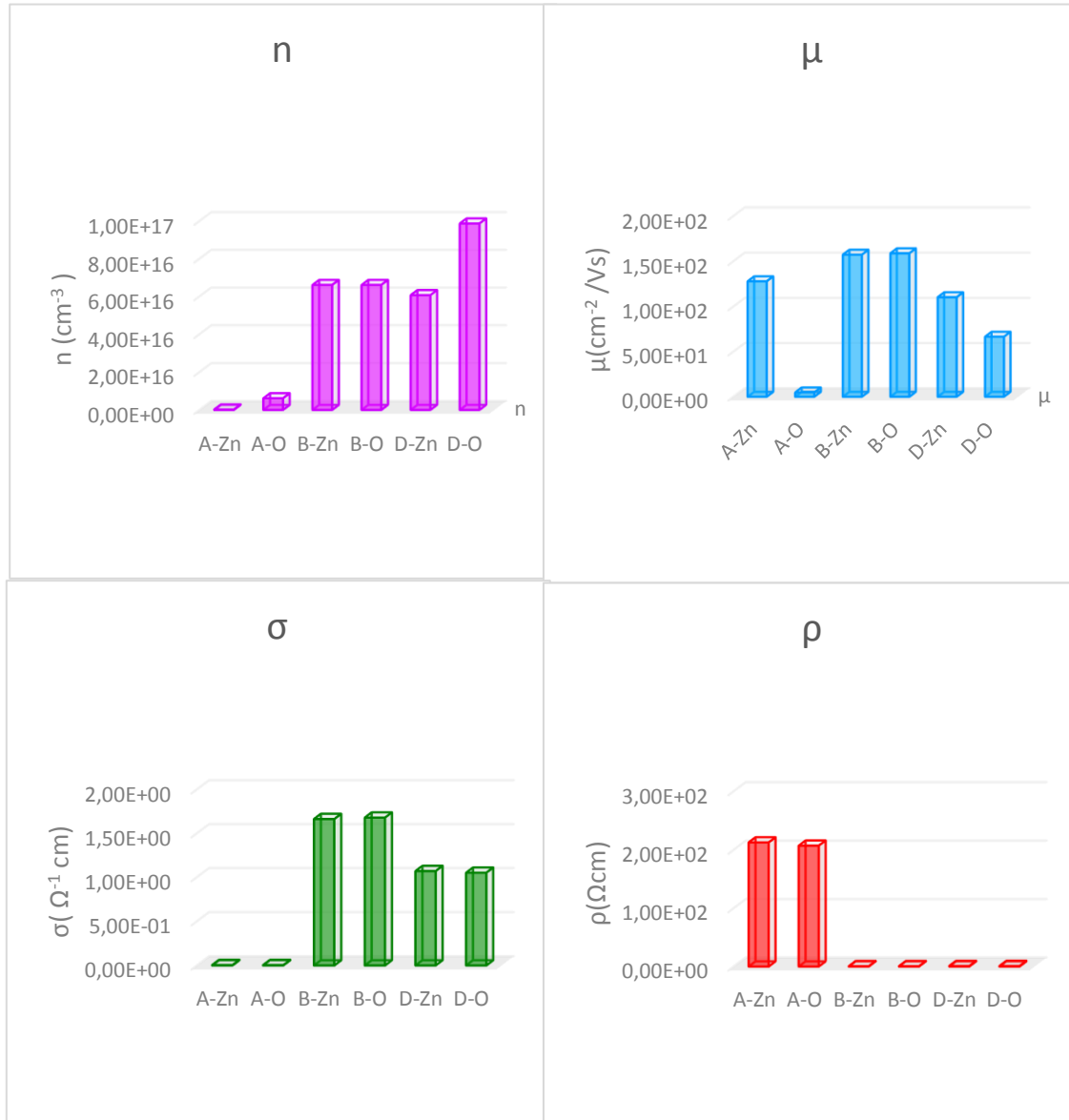


Figura 62: Gráficas de las propiedades eléctricas, concentración de portadore, conductividad, resistencia y movilidad.

Otra medición que se realizó fue el trazado de curvas IV de las muestras con capa de óxido de cobre. Dicho proceso se realizó una pista con puntas de oro colocadas en las 4 esquinas del sustrato, como indica el método de Vander Pauw (*figura 63 a*).

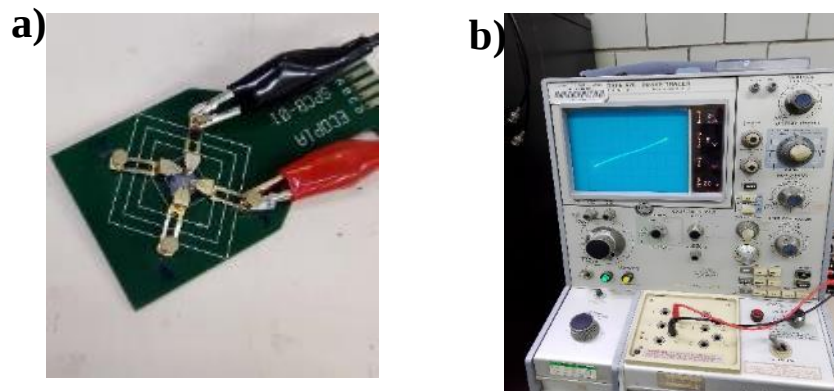


Figura 63: a) Los sustratos colocados en la pista con 4 puntas de oro, b) trazador de curvas IV.

La medición se realiza en un trazador de curvas Type S76 de la marca Tektronix (*figura 63 b*), en donde solo se va modificando el voltaje o la corriente de acuerdo a como se va observando la curva; la cual, debe ser un diagonal lo más lineal posible. Todas las mediciones se realizaron con 20 V y solo se fueron cambiando las corrientes de acuerdo a la linealidad de la curva, es decir, se buscaba la corriente a la cual la curva presentara una diagonal lo más derecha posible.

En las curvas IV podemos notar varios fenómenos, primero, que algunas de las gráficas presentan una recta en la diagonal muy parecida a la curva característica de las resistencias. De igual manera, en esta misma cara, se observa otro tipo de recta casi lineal con un poco de histéresis como se observa en la *figura 64*.

Estos resultados se corroboran con el cálculo de las resistencias en donde algunos sustratos ya difundidos llegan a ser más resistivos que sus propios sustratos (**Tabla 12**) por lo que la medición de efecto Hall no sería tan adecuado en estos casos por que se necesitaría una gran cantidad de corriente. Por el contrario, algunas otras eran menos resistivas después de ser difundidas que cuando no presentaban tratamiento alguno, por lo que estas si eran candidatas a ser medidas por efecto Hall.

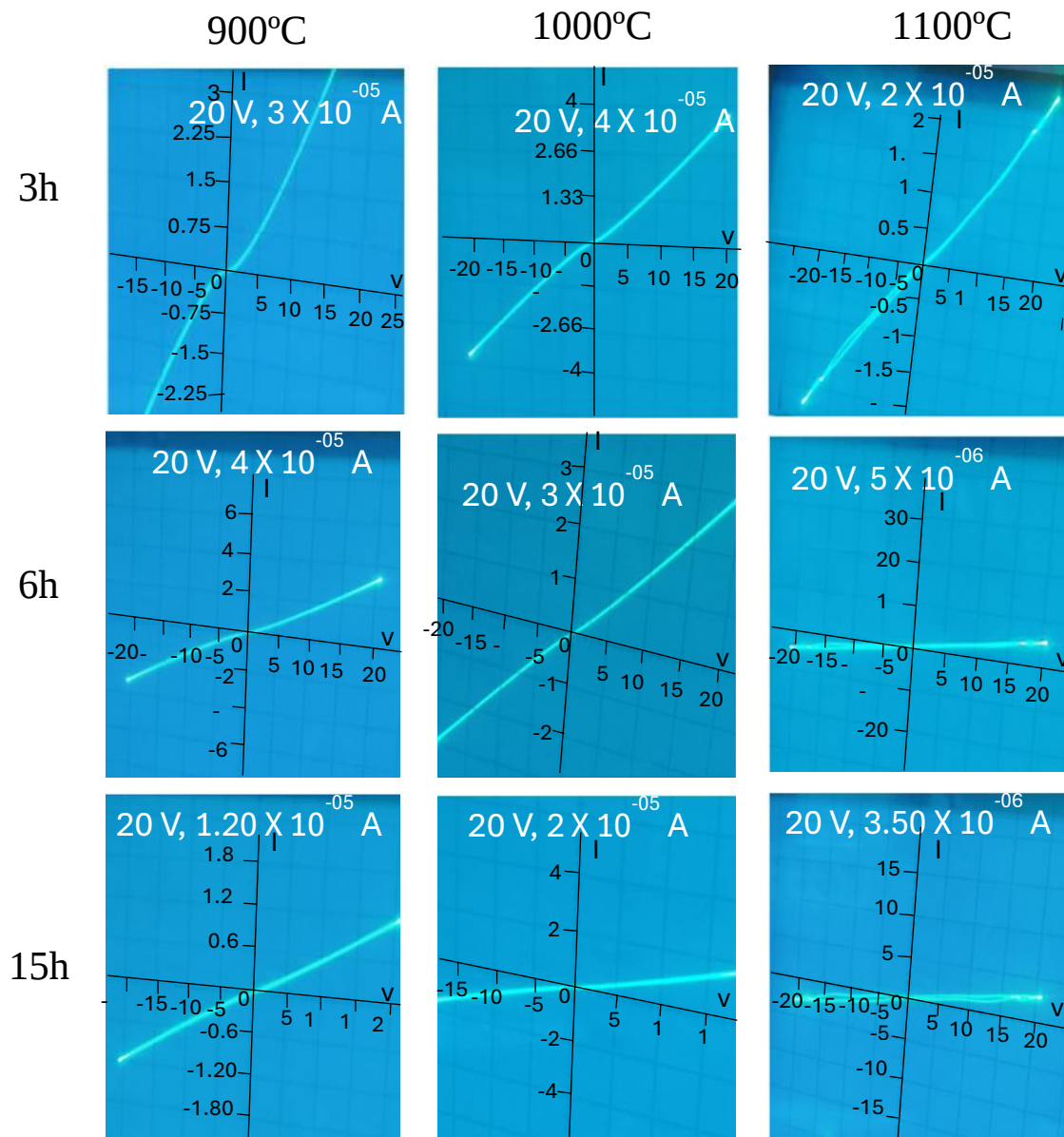


Figura 64: Curvas IV de los sustratos con capa de óxido de cobre.

En el caso particular de 900 °C, es notorio que la resistencia va disminuyendo conforme se aumenta el tiempo de difusión. Por otro lado, cuando se llega a las 15 horas de difusión, la resistencia se incrementa en un orden en comparación con sus antecesores tiempos, respectivamente.

Para el caso de 1100 °C se tiene la situación contraria a 900 °C, ya que conforme se

incrementa el tiempo de difusión, la resistencia aumenta. Para la difusión realizada a 1000 °C se destaca que es la menos resistiva de todas. En este caso se logra observar que la resistencia disminuye conforme aumenta el tiempo de difusión, siendo este el único caso que sigue una tendencia lineal ascendente en los tres tiempos de difusión (*figura 65*).

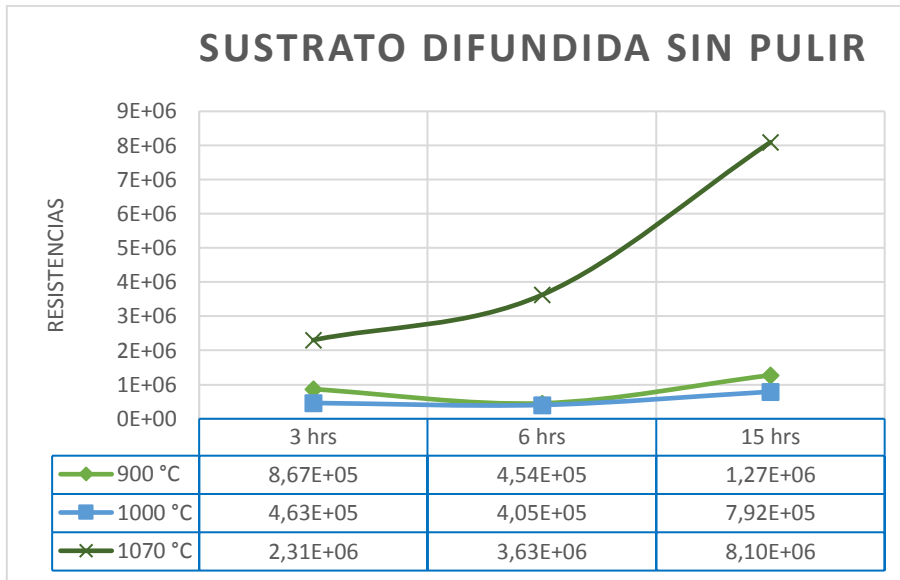


Figura 65: Gráfica de resistencias de la capa de óxido de cobre.

Al igual que en el proceso anterior, a los sustratos dopados y sin capa de óxido de cobre se les midieron sus curvas IV para verificar que los contactos colocados en las esquinas fueran óhmicos y con resistencias bajas como se observa en la *figura 66*. Se puede observar que, aunque todas siguen una cierta linealidad ascendente, en algunos casos, como las muestras de 900°C a 3, 6, y 15 horas, presenta una pendiente con un grado de mínimo de histéresis, mientras que las muestras de 1000°C a 3, 6 y 15 horas presentan el grado más notorio de histéresis. Por otro lado, las muestras de 1100°C a 3, 6 y 15 horas son las más lineales.

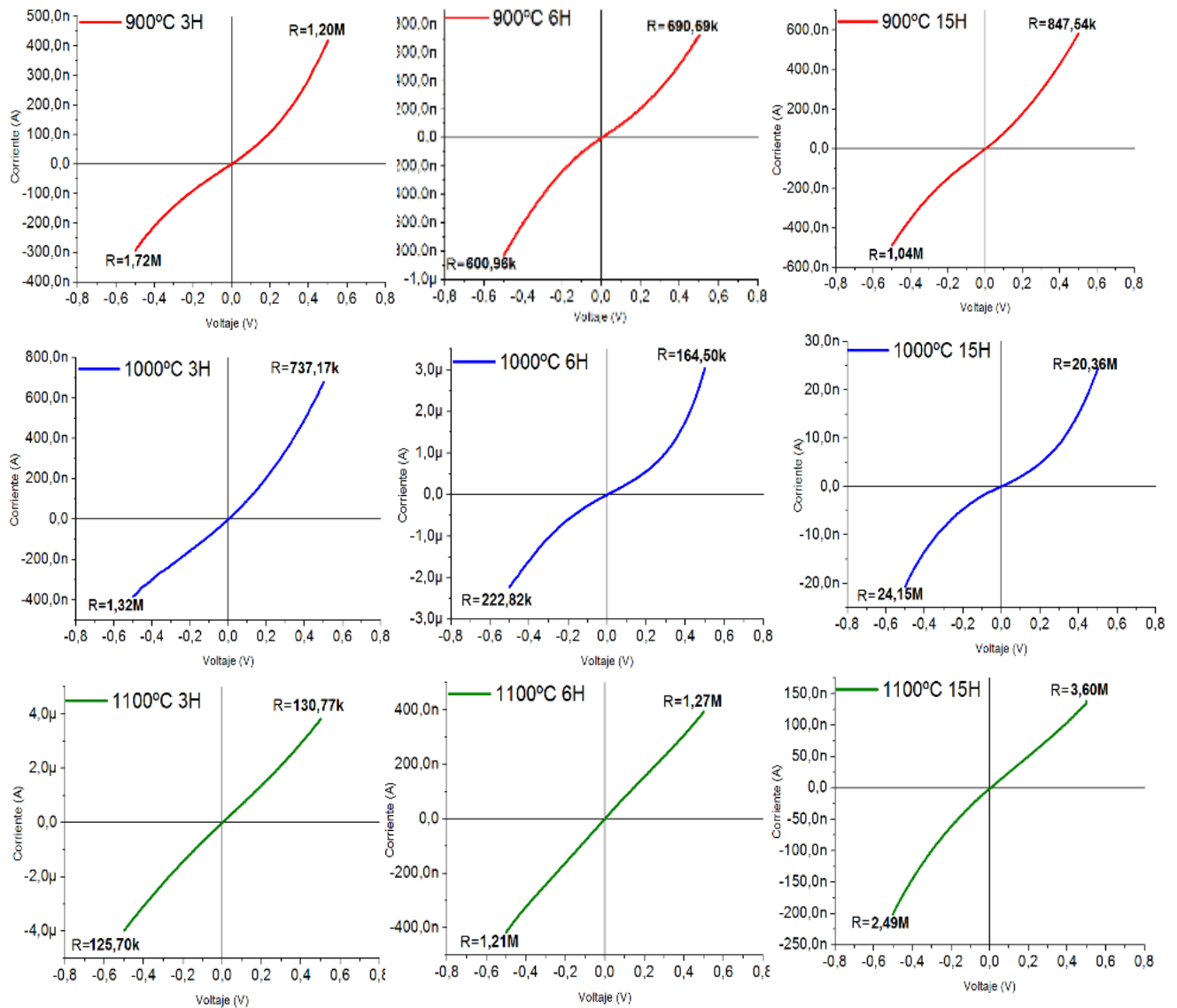


Figura 66: Gráficas IV de las muestras difundidas con cobre.

Se puede observar en la **Tabla 13** que las concentraciones de portadores en comparación con las concentraciones de los sustratos sin dopar se incrementaron hasta 4 órdenes de magnitud, lo que nos confirma que el dopaje se realizó de manera eficiente. Por otro lado, se observa que las movilidades disminuyen al igual que las conductividades, lo que provoca un incremento de las resistencias, esto es un indicativo de que la difusión se realizó de manera sustitucional, ya que cuando el cobre le arrebatara su lugar al zinc, este genera más niveles

aceptores dentro del band gap que atrapan a los portadores libres y generan el fenómeno de auto compensación.

Tabla 13: Voltajes de Hall, concentración de portadores, movilidades, conductividad y resistividad obtenidos de las mediciones de efecto Hall de los sustratos de ZnO difundidos con cobre.

Efecto Hall de los sustratos dopados con cobre, realizadas con 20 μA de corriente				
Muestras	$n (cm^{-3})$	$\mu (\frac{cm^2}{Vs})$	$\sigma=(\Omega^{-1}cm)$	$\rho (Ohm*cm)$
900°C 3 horas	-1.04E+17	2.41E-01	4.01E-03	2.49E+02
900°C 6 horas	-5.36E+17	8.30E-02	7.13E-03	1.40E+02
900°C 15 horas	-1.00E+18	5.31E-02	8.50E-03	1.18E+02
1000°C 3 horas	-7.40E+18	2.20E-01	2.61E-01	3.84E+00
1000°C 6 horas	4.48E+17	4.36E+00	3.13E-01	3.20E+00
1000°C 15 horas	-6.73E+18	3.04E-01	3.28E-01	3.05E+00
1100°C 3 horas	-7.40E+19	6.90E-03	8.17E-02	1.22E+01
1100°C 6 horas	1.19E+18	2.52E+00	4.81E-01	2.08E+00
1100°C 15 horas	-2.23E+17	4.92E+00	1.76E-01	5.70E+00

En cuanto a las temperaturas se puede observar que la concentración de portadores presenta un crecimiento lineal ascendente con forme se incrementa el tiempo de difusión a 900°C, caso contrario a 1100°C en donde se tiene un crecimiento lineal descendente, es decir, que conforme se iba incrementando el tiempo de difusión la concentración de portadores iba disminuyendo ya que a muy altas temperaturas y tiempos de difusión el sistema llegaba a su límite de aceptación de átomos de cobre dentro de la red del ZnO, por lo que aunque se aumentará más estos parámetros de tiempo y temperatura, el sistema ya no iba a permitir que siguiera la difusión de cobre. En el caso de 1000°C se observa que empieza a seguir el patrón de 1100°C, en una escala menor, pero manteniéndose en el mismo orden de magnitud, con excepción de 6 horas, ya que aquí hay un cambio de tipo de conductividad. Esto lo podemos visualizar en la *figura 67 a*.

En las *gráficas 67 a y b* se ilustran las concentraciones de portadores omitiendo el signo negativo, el cual solo es un indicativo del tipo de conductividad. Esto se hizo con la finalidad de visualizar mejor los cambios en la concentración.

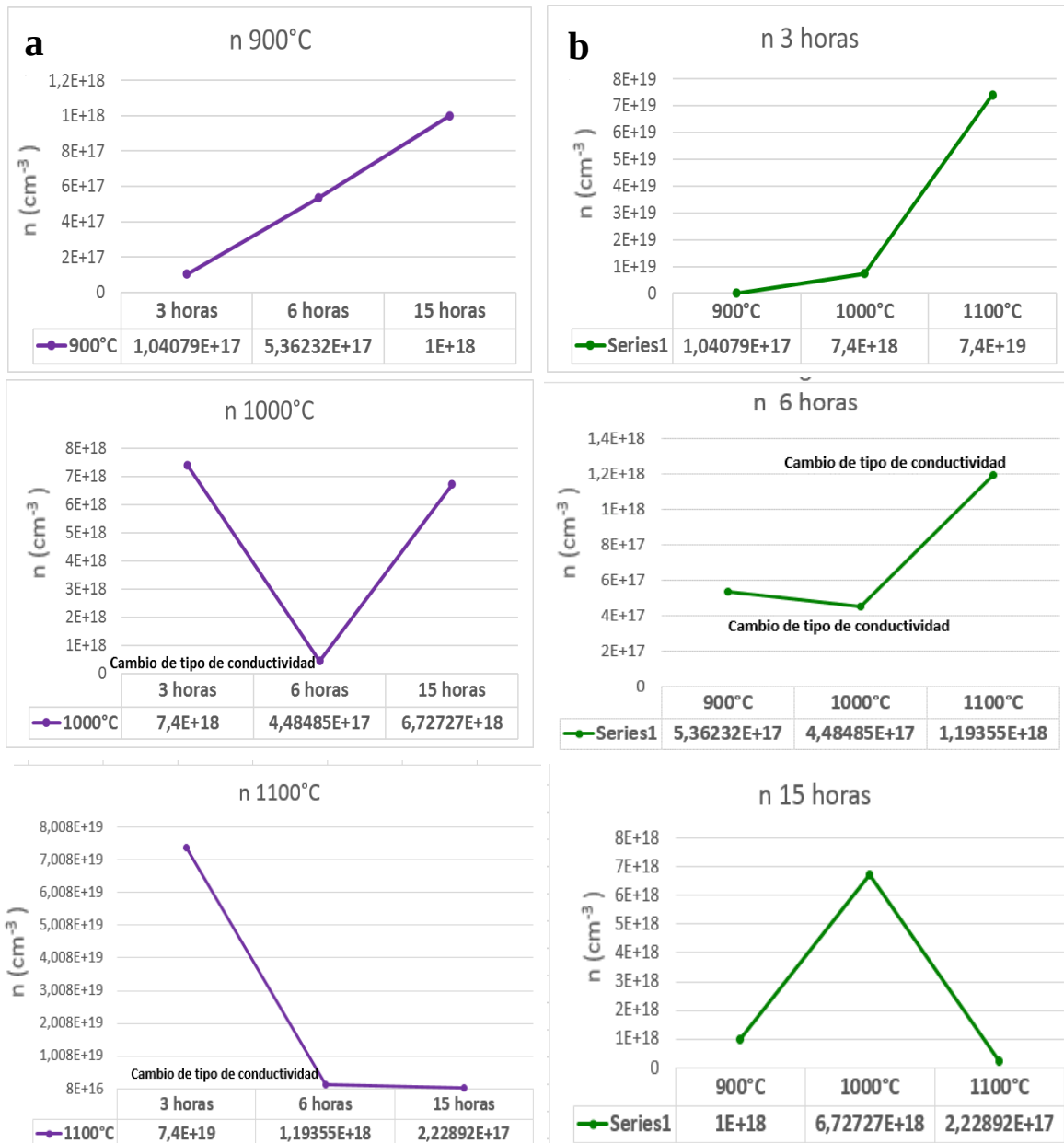


Figura 67: a) Gráficas de concentración de portadores a 900°C, 1000°C, 1100°C, b) Gráficas de concentración de portadores en base a 3, 6 y 15 horas.

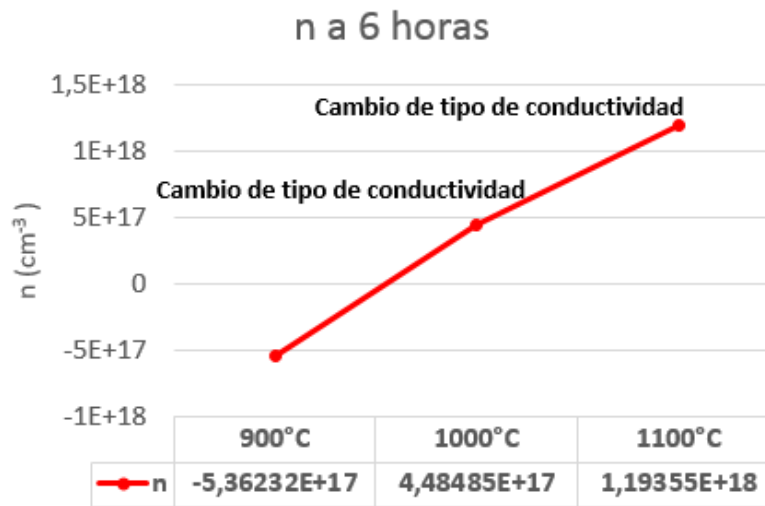


Figura 68: Gráficas de concentración de portadores a 6 horas, donde se visualiza el cambio de conductividad

Otro fenómeno que surgió de este trabajo es que hay un cambio de conductividad de tipo n a tipo p, en las muestras que se realizaron a 6 horas a 1000°C y 1100°C, lo que nos puede indicar que este tiempo de difusión es el ideal para hacer el cambio de conductividad y mantenerlo, ya que cuando se incrementa la temperatura se favorece el regreso de conductividad de tipo n.

En cuanto a los tiempos de difusión se observa que en todas siguen una tendencia de incremento lineal ascendente con forme se incrementa el tiempo de difusión, con excepción de 1100°C, en donde, en su último punto desciende debido a que el sistema se satura y ya no permite más el paso de átomos de cobre a la red cristalina de óxido de zinc.

Para las muestras de 900°C al ir incrementando la concentración con el incremento de los tiempos de difusión, las movilidades disminuyen, la conductividad y resistencia se mantienen en un mismo orden de magnitud, siendo el primero el orden más bajo de todas las muestras y el segundo el orden más alto de todas las muestras.

En 1000°C se observa que todos sus parámetros, concentración de portadores, movilidad, conductividad, y resistencia se mantienen en los mismos ordenes de magnitud, a excepción de 6 horas, en donde hay un cambio de conductividad, esto debido a que esta temperatura es ideal para un dopaje homogéneo.

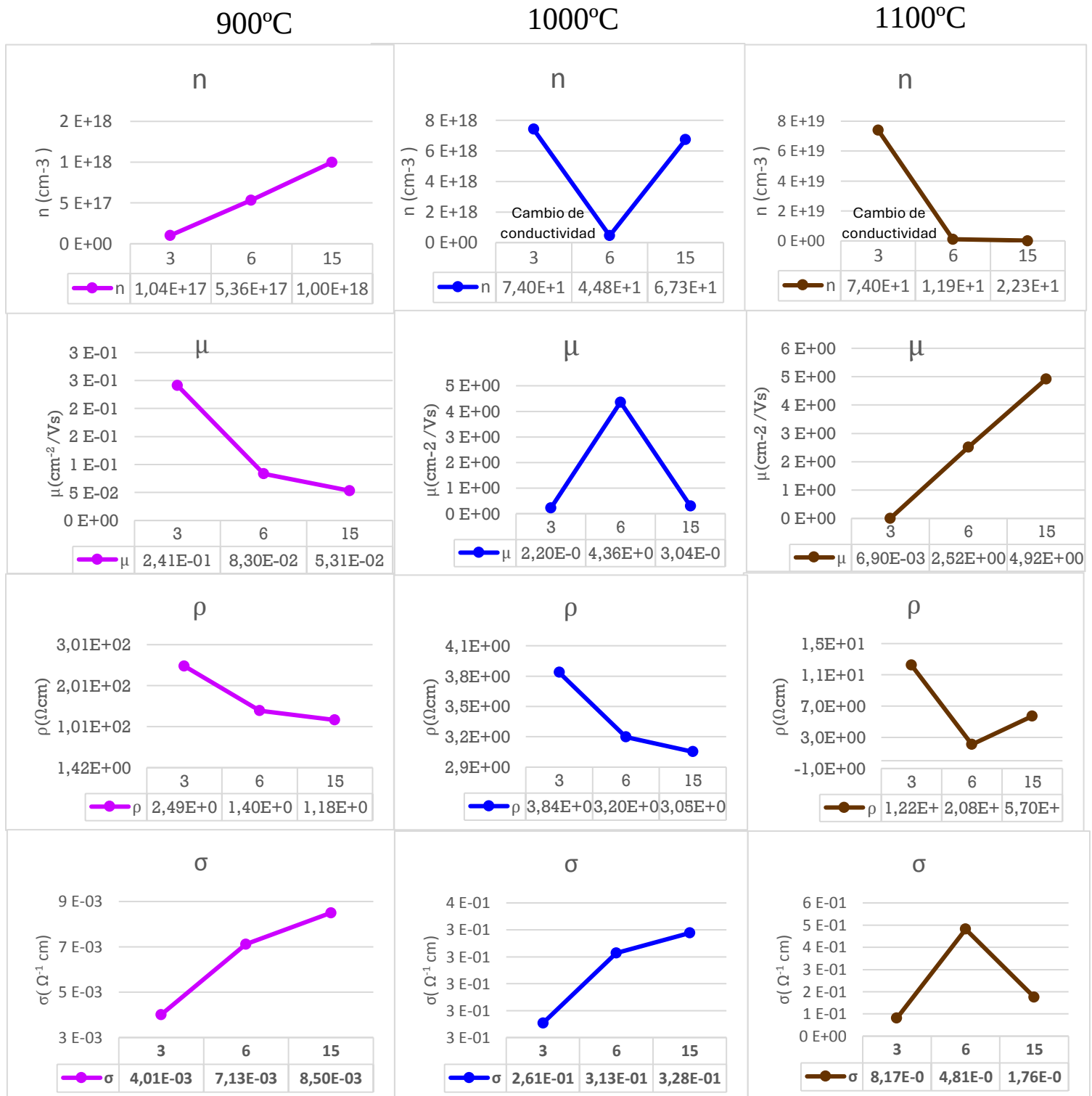


Figura 69: Gráficas de concentración de portadores, movilidades, conductividad y resistencia para 900°C, 1000°C y 1100°C.

A 1100°C se observa que conforme se disminuye la concentración al ir incrementando los tiempos de difusión, la movilidad incrementa, la conductividad disminuye y la resistencia incrementa, esto se puede atribuir a que en esta temperatura se favorece a la formación de defectos puntuales que crean niveles aceptores que capturan a los portadores libres, por lo que la conductividad disminuye, mientras incrementa la resistencia.

3.6 Fluorescencia de rayos X.

Mediante fluorescencia de rayos X se analizó la capa de óxido de cobre con el propósito de encontrar que impurezas pueden estar presentes en las muestras. Los resultados obtenidos nos mostraron que en algunos casos existía la presencia de otros elementos como calcio (Ca), fósforo (P), hierro (Fe) y plomo (Pb). Los dos primeros se pueden considerar como contaminantes provenientes del plástico Mylar que se utilizó para el montaje de la muestra dentro del equipo, por lo que no son anexados en la *gráfica 70*. En el caso de los dos últimos, estos se atribuyen a contaminantes que se estaban presentes en el sustrato ya que es la única que presenta estos elementos y están consideradas en las especificaciones del fabricante en concentraciones muy pequeñas, tanto que el equipo no los puede cuantificar.

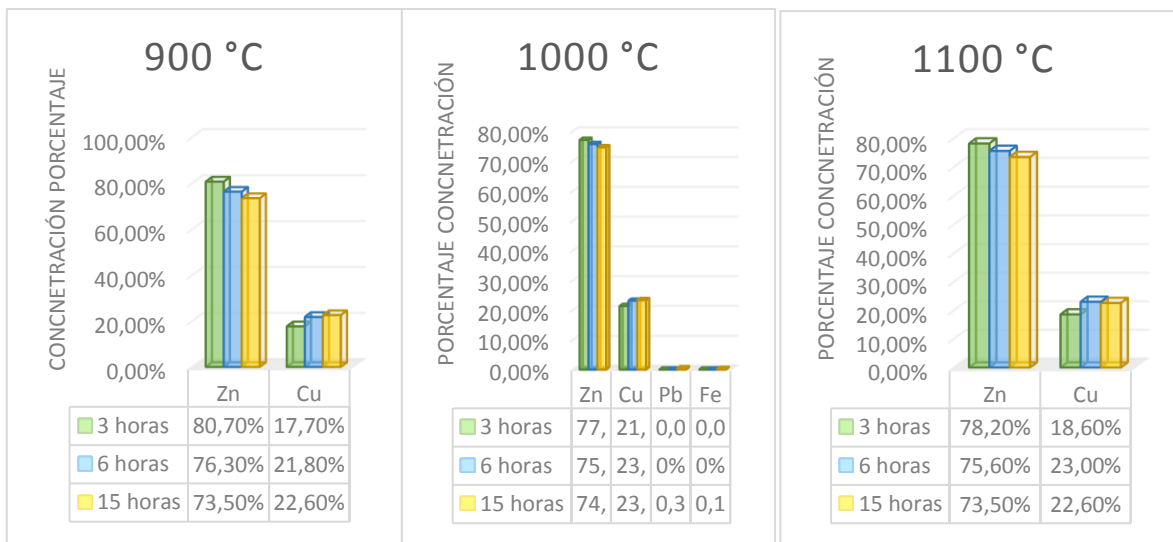


Figura 70: Gráficas de concentración de elementos determinados por FRX de las muestras con capa de óxido de cobre

Una vez retirada la capa de óxido de cobre, los sustratos se analizaron y se observó y se observó la presencia de plata (Ag) y aluminio (Al) cuyo origen se atribuye a que en una caracterización anterior se empleó tintura de plata y las cuales no se lograron quitar del todo durante el lavado del sustrato (*figura 71*); mientras que el aluminio se atribuye al método de pulido empleado para retirar la capa de óxido de cobre residual, en donde se utilizó alúmina para retirar dicha capa de óxido de cobre.

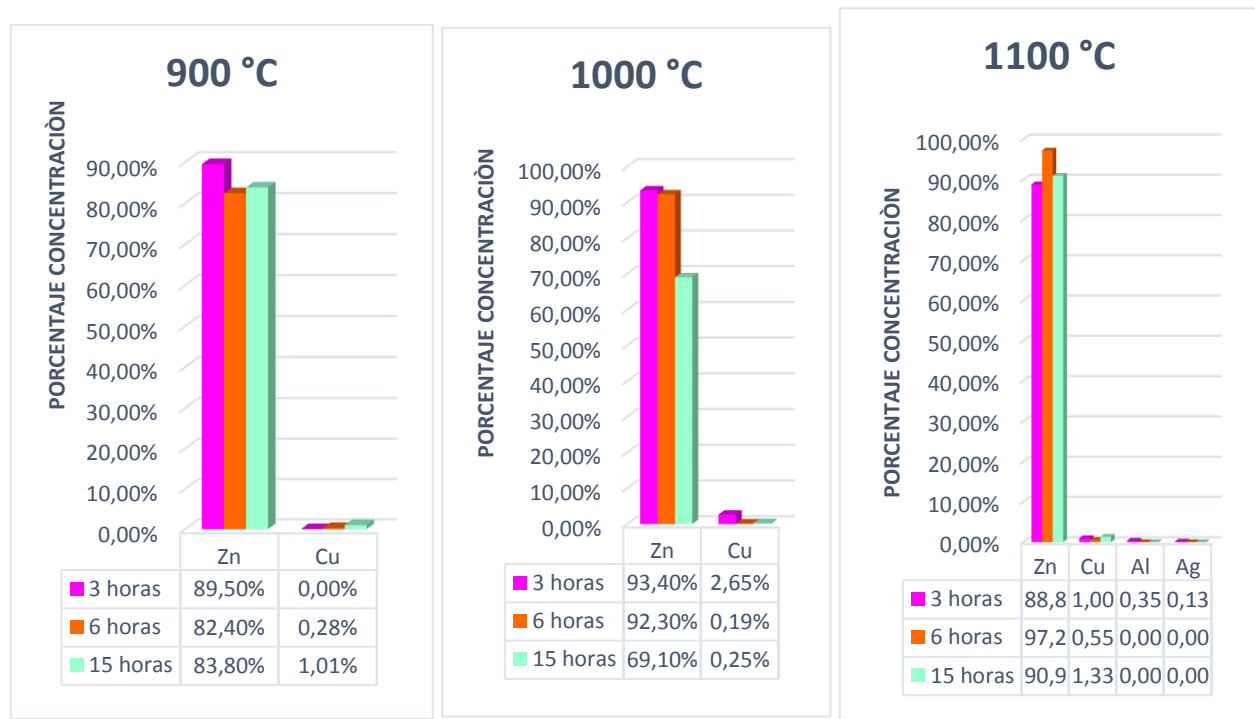


Figura 71: Gráficas de concentración de elementos determinados por FRX de las muestras sin la capa de óxido de cobre.

Los valores del porcentaje de cobre estaban alrededor del 1% e incluso en algunos casos se eran tan bajos que el equipo no los podía cuantificar por lo que ponía 0% de concentración. Por estas razones, se decidió analizar las intensidades de las emisiones $K\alpha$, ya que a mayor intensidad del pico mayor concentración. En base a ello, se observa que a 1100°C se consideran las mayores concentraciones de cobre en comparación con aquellas obtenidas a 900°C, de igual manera se encuentra que a mayores tiempos de difusión, mayor concentración de cobre. (*Figura 72*)

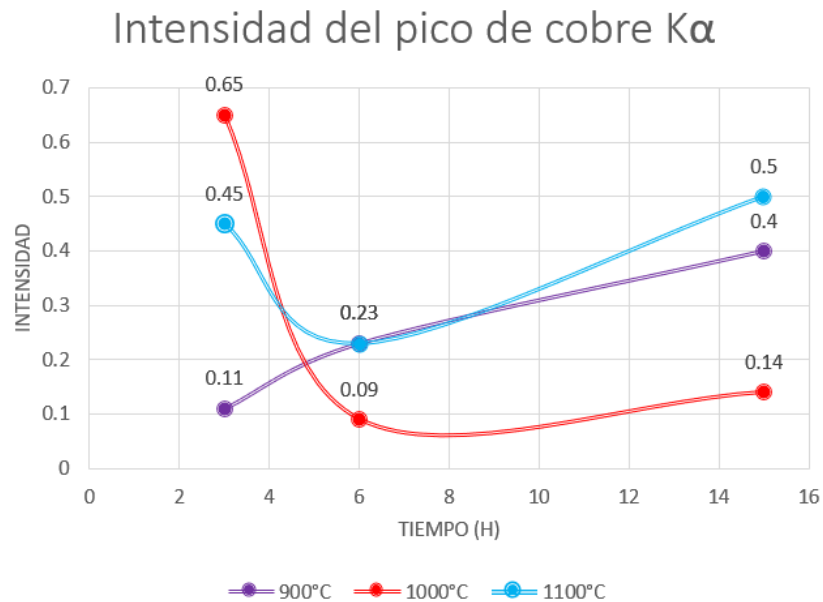


Figura 72: Intensidad de la emisión característica $K\alpha$ de Cu por FRX en las muestras difundidas con cobre.

3.7 Fotorrespuesta.

La fotorrespuesta de las muestras con difusión se midió empleando los contactos de plata colocados para las mediciones de efecto Hall. Previo a la medición se obtuvieron las curvas I-V sin y con incidencia de luz UV de longitud de onda de 365 nm (~ 3.4 eV), esto con el propósito de observar la linealidad de los contactos. En la *figura 73* se muestran las curvas I-V sin y con incidencia de luz UV, donde se observa que la iluminación incrementa el nivel de corriente para todas las muestras, lo que demuestra que el material es sensible a la luz UV para esta longitud de onda, en las figuras también se muestra el valor de resistencia en los extremos de las curvas, que disminuye cuando se le incide la luz, la variación en los valores se puede atribuir a la diferencia en las dimensiones de las muestras y de los contactos.

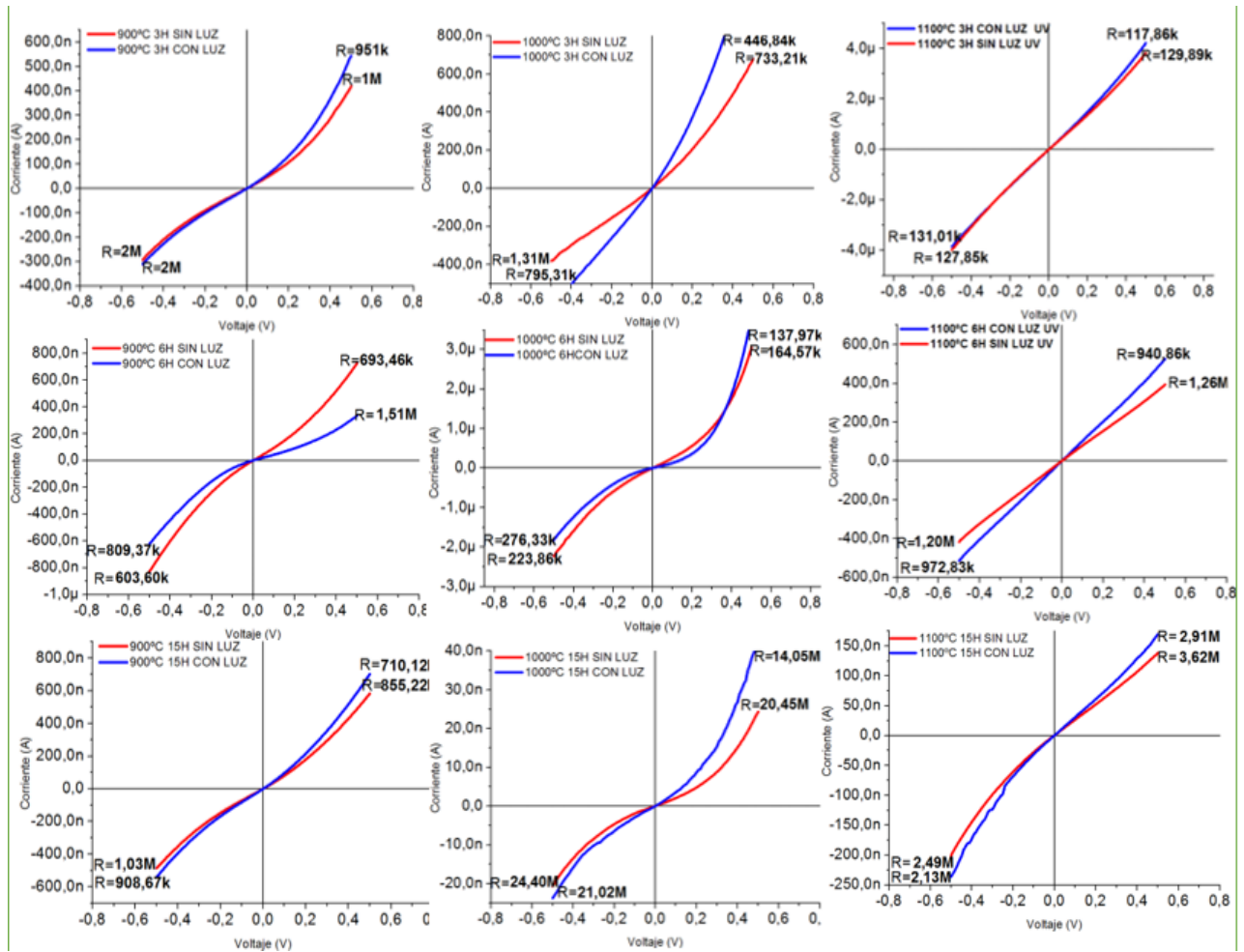


Figura 73: Curvas IV empleadas para verificar los contactos óhmicos de los sustratos difundidos con cobre aplicando luz UV y sin el estímulo.

En la *figura 74* se muestran las gráficas de fotorrespuesta de las muestras con difusión de cobre a diferentes temperaturas y tiempos, esa medición se realizó incidiendo luz visible en un rango de 380 a 900 nm, aquí se observa que la respuesta es débil para las muestras con difusión a 900 y 1000 °C, siendo más definida para las muestras con difusión a 1100 °C, lo que indica que la incorporación de cobre a la más alta temperatura aumenta la sensibilidad del material a la luz visible, teniendo un máximo cerca de 550 nm, que corresponde al color verde, mismo color de la fotoluminiscencia que emiten estas muestras, lo que indica que los niveles energéticos introducidos favorecen la sensibilidad del material.

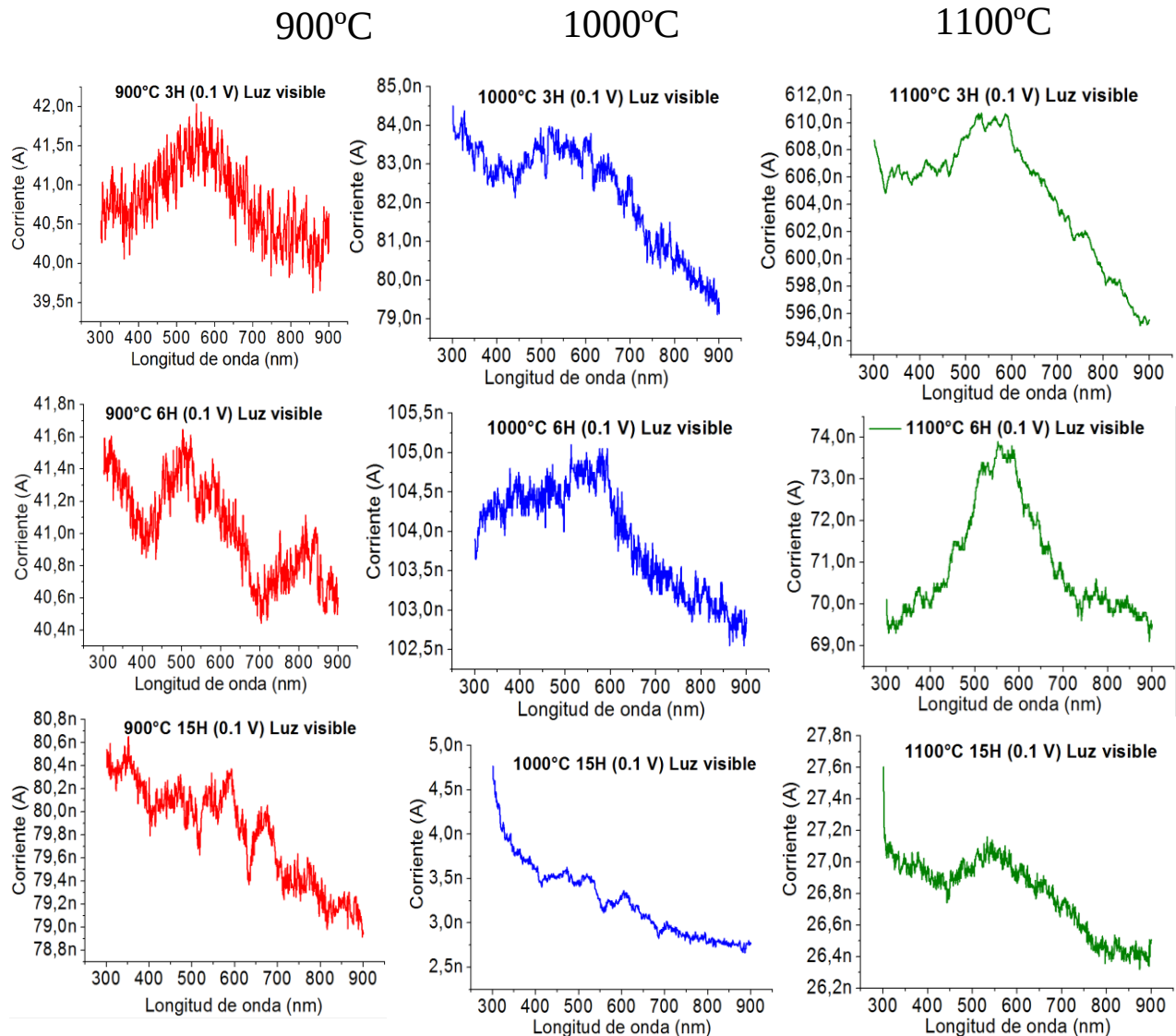


Figura 74: Fotocorriente de los sustratos difundidos con cobre que son incididas con luz visible a 0.1 V.

En la *figura 75* se muestra la respuesta temporal a la luz UV de 365 nm, iniciando sin la aplicación de la luz, posteriormente con incidencia y al último retirando la iluminación. En estas gráficas se observa que la respuesta del material es relativamente lenta, ya que le toma más de 100 segundos alcanzar un nivel estable de corriente y que al retirar la estimulación la corriente disminuye a un valor contante alrededor de los 300 segundos.

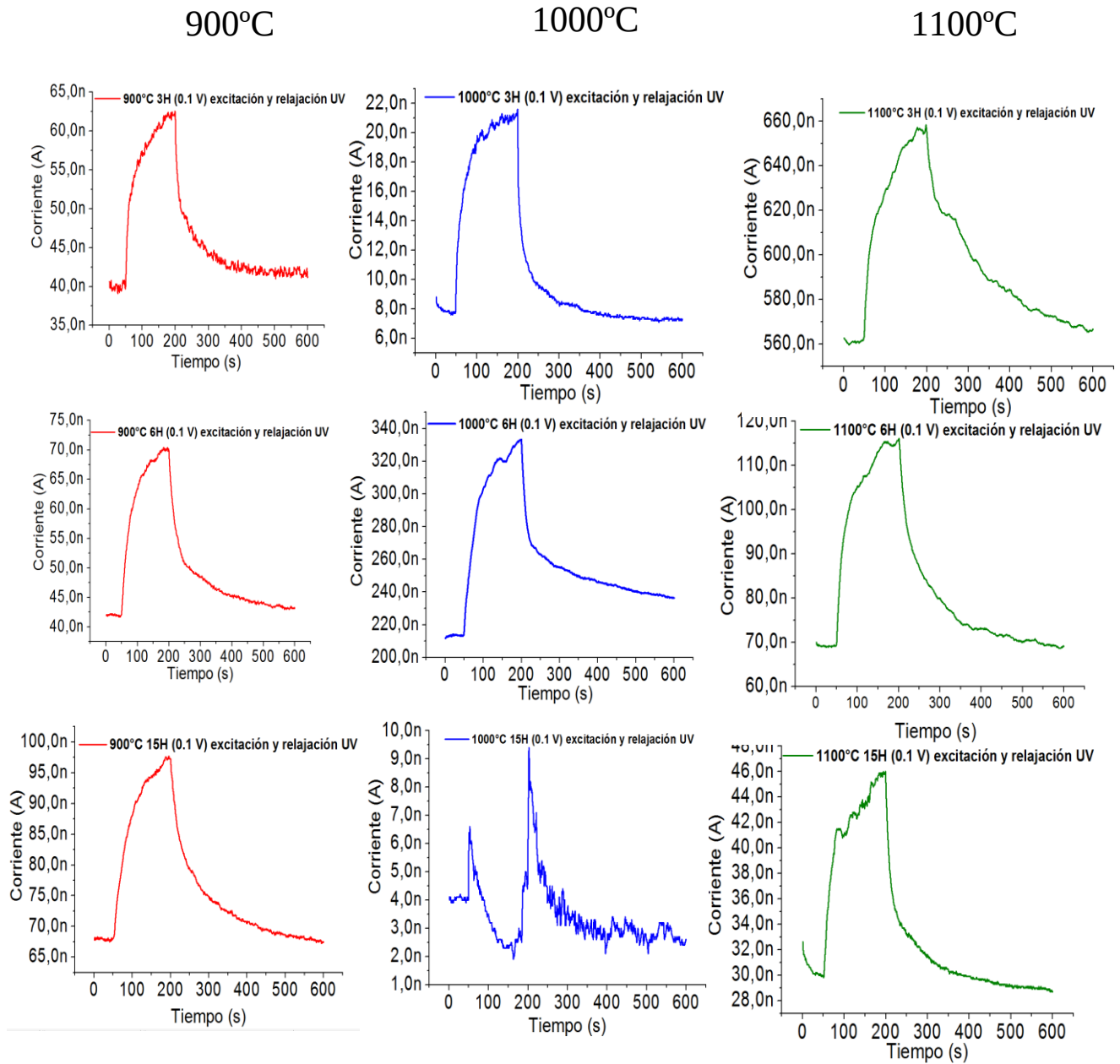


Figura 75: Fotocorriente de los sustratos difundidos con cobre bajo un estímulo temporal de luz UV a 0.1 V.

Estos resultados nos están indicando que el cobre afecta en la capacidad de creación de fotoelectrones en el ZnO cuando es irradiado con luz ultravioleta ya que los tiempos de estabilización y relajación de fotocorriente son mayores para muestras con difusión a 1100 °C. Esto puede deberse a que los electrones que transitan entre la banda prohibida pueden ser atrapados por los niveles energéticos creados por la incorporación del cobre en la red



cristalina del ZnO, lo que provoca tiempos mayores para la creación y desaparición de pares electron-hueco.

En la **Tabla 14** se listan los valores de corriente, resistencia, resistividad y conductividad que se calcularon a partir de los gráficos de fotocorriente de la *figura 75* y de las dimensiones de las muestras y de los contactos utilizados en cada medición

Tabla 14: Valores de intensidad, resistencia, resistividad y conductividad calculados a partir de los valores de Intensidad con luz y sin luz UV y un voltaje 0.1 V de la figura 75.

	$I (A)$	$R (\Omega)$	$\rho (\Omega \cdot cm)$	$\sigma (\Omega^{-1} \cdot cm)$
900° C 3 horas	2.31E-08	9.37E+05	1.70E+04	1.27E-05
900° C 6 horas	2.85E-08	9.66E+05	1.49E+04	1.85E-05
900° C 15 horas	2.99E-08	4.51E+05	6.94E+03	1.94E-05
1000° C 3 horas	1.38E-08	8.19E+06	1.37E+05	8.28E-06
1000° C 6 horas	1.199E-07	1.69E+05	1.51E+03	1.34E-04
1000° C 15 horas	5.4E-09	1.44E+07	1.29E+05	5.99E-06
1100° C 3 horas	9.75E-08	2.64E+04	2.42E+02	1.06E-04
1100° C 6 horas	4.69E-08	5.84E+05	7.06E+03	3.88E-05
1100° C 15 horas	1.60E-08	1.16E+06	3.00E+04	6.19E-06

Al comparar los valores de resistencia y resistividad obtenidos por efecto Hall de la **Tabla 13** se observa que los valores obtenidos con las mediciones de fotorrespuesta son mayores, atribuidos a los diferentes niveles de corriente y voltaje utilizados, así como la precisión empleada en la medición de las dimensiones de las muestras y los contactos, sin embargo, se puede corroborar la disminución de la resistividad con el aumento de la temperatura de difusión



Conclusiones



De las caracterizaciones iniciales de los sustratos sin procesar se encontró por difracción de rayos X, que los sustratos tienen una orientación [0001] presentando una mejor calidad cristalina en la cara de oxígeno debido a que tienen picos más estrechos, de la misma forma por SEM la mejor morfología la presenta la cara de oxígeno, por lo que se eligió esta cara para realizar la difusión y sus caracterizaciones consecuentes. Esto fue en acuerdo con la intensidad de FL la cual es más intensa en la cara de oxígeno.

Respecto al estudio de la fotoluminiscencia, se encontró que los sustratos presentan diferencias en las intensidades de los picos de emisión banda a banda y debido a defectos, esto nos permite diferenciar entre las dos caras del ZnO. Siendo la cara de zinc es la que presenta una mayor cantidad de defectos superficiales.

En lo referente al análisis Raman, se encontraron vibraciones características de un sustrato de ZnO hexagonal Wurzita con alta cristalinidad, en virtud de que los anchos de picos que presenta son muy similares al reportado en la literatura. Una vez que fueron dopadas dichos sustratos, estos anchos de pico se incrementaron, lo que es efecto de la incorporación del cobre dentro de la red cristalina.

De las imágenes SEM de la capa de óxido de cobre se encontró una superficie irregular, la cual presentó más irregularidades conforme se aumentó el tiempo y la temperatura de difusión. También en este análisis, se encontró que las superficies de los sustratos después de remover la capa residual de óxido de cobre observando cambios desde menores tiempos de difusión pasando de ser una superficie lisa y homogénea a ser una superficie irregular, lo cual es aún más notorio a las 15 horas de difusión, por lo que se concluye que para mayores tiempos y temperaturas de difusión la calidad superficial disminuye considerablemente.

Se encontró que la oxidación de la capa de cobre formo óxido cuproso (Cu_2O) y que esta continuo durante la etapa de difusión también formando óxido cúprico (CuO) esto puede ser indicio de una interdifusión del sustrato a la capa durante la difusión. Las altas temperaturas durante la difusión incrementaron la presencia de óxido cuproso (Cu_2O), y que parcialmente se convirtiera en óxido cúprico (CuO).

Del análisis de FL de los sustratos dopados se observa que la incorporación de cobre crea nuevos niveles energéticos que producen emisiones centradas en azul cuando la temperatura



de difusión es de 900°C mientras que para la difusión a 1000°C hay un corrimiento hacia el verde y para 1100 °C emite solo en verde.

Del análisis EDS de los sustratos se encontraron impurezas de contaminación superficial las cuales se lograron eliminar incrementando el tiempo de lavado. También, del EDS de la capa de óxido de cobre, podemos destacar que a mayor temperatura (1100 °C) y tiempo de difusión (15h) la concentración de cobre disminuye en comparación con las otras dos temperaturas (900°C y 1000°C) y tiempos (3 h y 6 h). Esto puede ser un indicador de la migración de los átomos de cobre de una zona de mayor a menor concentración, además de que existe la posibilidad de la incorporación del cobre en sitios de zinc.

Las propiedades eléctricas son diferentes de acuerdo con la cara del sustrato, atribuido a la presencia de defectos puntuales también indicado por la emisión de FL. En los sustratos difundidos se logró observar que la concentración de portadores incrementa con la temperatura y los tiempos de difusión, Sin embargo, hubo una disminución para el tiempo de 15 horas a 1100°C.

En relación a las demás propiedades eléctricas se observa que a 900°C se presentan los mayores valores de resistencia y los menores valores de conductividad eléctrica de todas las muestras, mientras que a 1000°C estos parámetros se mantienen casi constantes sin importar el incremento de los tiempos de difusión. Por otro lado, a 1100°C la movilidad se incrementa, la conductividad disminuye y la resistencia también se incrementa, por lo que se puede inferir que a 1000°C es la temperatura donde las muestras presentan una difusión más homogénea. También en este proceso se observó que los cambios de tipo de conductividad se favorecen más en tiempos intermedios de 6 horas, donde no se promueve la formación de defectos puntuales que favorecen al tipo n en los sustratos.

Respecto a la respuesta a la luz esta incremento la fotocorriente cuando se incidió luz UV en todas las muestras difundidas, y fueron sensible a la luz visible las muestras con difusión a 1100 °C.

Se pudo observar que la fotorrespuesta a la luz UV es relativamente lenta pero no desaparece inmediatamente después de dejar de incidir sobre el material.



Referencias



- [1] N. Montes, “La industria química: importancia y retos”, *Lámpsakos*, vol. 14, pp. 72–85, 2015.
- [2] S. R. Wenham y M. A. Green, “Silicon solar cells”, *Progress in photovoltaics: Research and applications*, vol. 4, pp. 3–33, 1996.
- [3] V. Torres, R. J. Martín, S. Manotas, F. Agulló, y J. M. Martínez, “Desarrollo de filtros interferenciales para emisores fotoluminiscentes basados en silicio poroso”, *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, vol. 43, pp. 506–509, 2004.
- [4] M. Mas-Torrent y C. Rovira, “Transistores de efecto de campo basados en moléculas orgánicas (OFETs)”, *Real Sociedad Española de Química*, vol. 105, pp. 18–24, dic. 2009.
- [5] M. V. Nikolic, V. Milovanovic, Z. Z. Vasiljevic, y Z. Stamenkovic, “Semiconductor gas sensors: materials, technology, design, and application”, *Sensors*, vol. 20, núm. 22, pp. 1–31, nov. 2020.
- [6] N. Larrea-Oyarbide, L. Berini-Aytés, y C. Gay-Escoda, “Aplicaciones del láser de diodo en Odontología”, *Revista del ilustre consejo general de colegios de odontólogos y estomatólogos de España*, vol. 9, pp. 529–534, 2004.
- [7] V. H. Fillipo, H. B. Cano, y J. A. Chaves, “Aplicaciones de iluminación con LEDs”, *Scientia et Technica Año XVI*, vol. 45, pp. 13–18, ago. 2010.
- [8] D. A. Neamen, *Semiconductor physics and devices: basic principles*, 4a ed. New York: McGraw-Hill, 2012.
- [9] S. Morab, M. M. Sundaram, y A. Pivrikas, “Review on Charge Carrier Transport in Inorganic and Organic Semiconductors”, *Coatings*, vol. 13, pp. 1–23, sep. 2023, doi: 10.3390/coatings13091657.
- [10] D. R. Askeland y W. J. Wright, *Ciencia e ingeniería de materiales*, 7a ed. Cengage Learning, 2016.
- [11] M. Razeghi, *Fundamentals of solid state engineering*, 4a ed. Illinois: Springer, 2019.
- [12] R. L. Boylestad y L. Nashelsky, *Electrónica: teoría de circuitos y dispositivos electrónicos*, 10a ed. Pearson, 2009.
- [13] B. G. Streetman y S. K. Banerjee, *Solid state electronic devices*, 6a ed. New Jersey: PHI Learning, 2006.
- [14] S. Massidda, A. Continenza, A. J. Freeman, T. M. De Pascale, F. Meloni, y M. Serra, “Structural and electronic properties of narrow-band-gap semiconductors: InP, InAs, and InSb”, *Phys Rev B*, vol. 41, pp. 12079–12085, jun. 1990.
- [15] S. C. Jain, J. M. McGregor, y D. J. Roulston, “Band-gap narrowing in novel III-V semiconductors”, *J Appl Phys*, vol. 68, pp. 3747–3749, ene. 1990.



- [16] G. Nimtz, “Recombination in narrow-gap semiconductors”, Amsterdam, 1980.
- [17] T. C. Harman y I. Melngailis, “Narrow gap semiconductors”, en *Applied Solid State Science*, vol. 4, Nueva York: Academic Press, 1974, pp. 1–94.
- [18] F. Roccaforte *et al.*, “Challenges for energy efficient wide band gap semiconductor power devices”, *Physica Status Solidi (A)*, vol. 211, pp. 2063–2071, may 2014.
- [19] M. N. Yoder, “Wide Bandgap Semiconductor Materials and Devices”, *Transactions on electron devices*, vol. 43, pp. 1633–1636, oct. 1996.
- [20] E. Monroy, F. Omnès, y F. Calle, “Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors”, *Semicond Sci Technol*, vol. 18, pp. 33–51, mar. 2003.
- [21] H. Jin, L. Qin, L. Zhang, X. Zeng, y R. Yang, “Review of wide band-gap semiconductors technology”, *Matec web of conferences*, vol. 40, pp. 1–5, 2016.
- [22] L. F. Verdeja, M. P. García, y M. A. Huerta, “Variación de las propiedades físicas del óxido de cinc con la temperatura”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 32, pp. 267–271, 1993.
- [23] J. Strunk, K. Kähler, X. Xia, y M. Muhler, “The surface chemistry of ZnO nanoparticles applied as heterogeneous catalysts in methanol synthesis”, *Surf Sci*, vol. 603, pp. 1776–1783, ene. 2009.
- [24] Z. Zhang y H. Xiong, “Photoluminescent ZnO nanoparticles and their biological applications”, *Materials*, vol. 8, pp. 3101–3127, may 2015.
- [25] L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, M. Povey, y D. York, “Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids)”, *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 9, pp. 479–489, 2007.
- [26] A. B. Djurišić y Y. H. Leung, “Optical properties of ZnO nanostructures”, *Small*, vol. 2, núm. 8–9, pp. 944–961, 2006.
- [27] A. Nuruddin y J. R. Abelson, “Improved transparent conductive oxide /p+/i junction in amorphous silicon solar cells by tailored hydrogen flux during growth”, *Thin Solid Films*, vol. 394, pp. 49–63, may 2001.
- [28] C. Klingshirn, “ZnO: From basics towards applications”, *Physica Status Solidi (B)*, vol. 244, pp. 3027–3073, jul. 2007.
- [29] B. Allabergenov, S. Chung, S. M. Jeong, S. Kim, y B. Choi, “Enhanced blue photoluminescence realized by copper diffusion doping of ZnO thin films”, *Opt Mater Express*, vol. 3, pp. 1733–1741, sep. 2013.
- [30] X. Peng, J. Xu, H. Zang, B. Wang, y Z. Wang, “Structural and PL properties of Cu-doped ZnO films”, *J Lumin*, vol. 128, pp. 297–300, sep. 2008.



- [31] L. Dejam *et al.*, “ZnO, Cu-doped ZnO, Al-doped ZnO and Cu-Al doped ZnO thin films: Advanced micro-morphology, crystalline structures and optical properties”, *Results Phys*, vol. 44, pp. 105–209, ene. 2023.
- [32] M. Ferhat, A. Zaoui, y R. Ahuja, “Magnetism and band gap narrowing in Cu-doped ZnO”, *Appl Phys Lett*, vol. 94, pp. 1425021–1425023, abr. 2009.
- [33] S. Singhal, J. Kaur, T. Namgyal, y R. Sharma, “Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties”, *Physica B*, vol. 407, pp. 1223–1226, jun. 2012.
- [34] R. Janisch, P. Gopal, y N. A. Spaldin, “Transition metal-doped TiO₂ and ZnO - Present status of the field”, *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 17, pp. 657–689, jun. 2005.
- [35] I. Martin y Pech-Canul M. R., *Semiconductors synthesis, properties and applications*, 1a ed. Springer, 2019.
- [36] C. Xie, Y. Wang, Z. X. Zhang, D. Wang, y L. B. Luo, “Graphene/Semiconductor hybrid heterostructures for optoelectronic device applications”, *Nano Today*, vol. 19, pp. 41–83, abr. 2018.
- [37] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, y A. P. Alivisatos, “Hybrid nanorod-polymer solar cells”, *Science (1979)*, vol. 295, pp. 2425–2427, mar. 2002.
- [38] C. Xie *et al.*, “P-CdTe nanoribbon/n-silicon nanowires array heterojunctions: photovoltaic devices and zero-power photodetectors”, *CrystEngComm*, vol. 14, pp. 7222–7228, 2012.
- [39] K. Ramasamy, M. A. Malik, M. Helliwell, J. Raftery, y P. O’Brien, “Thio- and dithio-biuret precursors for zinc sulfide, cadmium sulfide, and zinc cadmium sulfide thin films”, *Chemistry of Materials*, vol. 23, pp. 1471–1481, 2011.
- [40] Y. F. Nicolau, M. Dupuy, y M. Brunel, “ZnS, CdS, and Zn_{1-x}Cd_xS thin Films deposited by the successive ionic layer adsorption and reaction process”, *Journal of Electrochemical Society*, vol. 137, pp. 2915–2924, sep. 1990.
- [41] Y. F. Nicolau y J. C. Menard, “Procedure for solution growth of ZnS, CdS and Zn_{1-x}Cd_xS thin films by successive ionic-layer adsorptions and reactions”, *J Appl Electrochem*, vol. 20, pp. 1063–1066, 1990.
- [42] L. Zhao, L. Hu, y X. Fang, “Growth and device application of CdSe nanostructures”, *Adv Funct Mater*, vol. 22, pp. 1551–1566, 2012.
- [43] A. Bosio, N. Romeo, S. Mazzamuto, y V. Canevari, “Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 52, pp. 247–279, 2006.



- [44] J. Chang y E. R. Waclawik, “Colloidal semiconductor nanocrystals: Controlled synthesis and surface chemistry in organic media”, *RSC Adv*, vol. 4, pp. 23505–23527, 2014.
- [45] H. Morkoç y Ü. Özgür, *Zinc Oxide fundamentals, materials and device technology*. Wiley-VCH, 2009.
- [46] S. H. Lim y D. Shindo, “Defects and interfaces in an epitaxial ZnO/LiTaO₃ heterostructure”, *J Appl Phys*, vol. 88, pp. 5107–5112, 2000.
- [47] O. Dulub, U. Diebold, y G. Kresse, “Novel stabilization mechanism on polar surfaces: ZnO(0001)-Zn”, *Phys Rev Lett*, vol. 90, pp. 1–4, ene. 2003.
- [48] M. W. Allen, P. Miller, R. J. Reeves, y S. M. Durbin, “Influence of spontaneous polarization on the electrical and optical properties of bulk, single crystal ZnO”, *Appl Phys Lett*, vol. 90, núm. 6, pp. 1–4, feb. 2007.
- [49] G. Xiao-Ju, X. Bo, L. Zhong-Yuan, Y. Dong-Li, H. Ju-Long, y G. Li-Cong, “Theoretical hardness of Wurtzite-structured semiconductors”, *Chinese Physical Society*, vol. 25, pp. 2158–2161, 2008.
- [50] Z. Yufei, G. Zhiyou, G. Xiaoqi, C. Dongxing, D. Yunxiao, y Z. Hongtao, “First-principles of wurtzite ZnO (0001) and (000-1) surface structures”, *Journal of Semiconductors*, vol. 31, pp. 1–6, ago. 2010.
- [51] P. Lawaetz, “Stability of the Wurtzite structure”, *Phys Rev B*, vol. 5, pp. 4039–4045, may 1972.
- [52] P. Uikey y K. Vishwakarma, “Review of Zinc Oxide (ZnO) nanoparticles applications and properties”, *International Journal of Emerging Technology in Computer Science & Electronics (IJETCSE)*, vol. 21, pp. 239–242, abr. 2016.
- [53] E. H. Kisi y M. M. Elcombe, “u Parameters for the Wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction”, *Acta crystallographica section C*, vol. 45, pp. 1867–1870, 1989.
- [54] Y. Azzaz, S. Kacimi, A. Zaoui, y B. Bouhafs, “Electronic properties and stability of ZnO from computational study”, *Physica B*, vol. 403, pp. 3154–3158, 2008.
- [55] Ü. Özgür *et al.*, “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *J Appl Phys*, vol. 98, pp. 1–103, ago. 2005.
- [56] A. B. Aebbersold *et al.*, “Zinc blende–wurtzite polytypism in nanocrystalline ZnO films”, *Acta Mater*, vol. 130, pp. 240–248, mar. 2017.
- [57] R. H. Parxler, “Symmetry properties of the energy bands of the Zinc blende structure”, *Physical review*, vol. 100, pp. 573–579, oct. 1955.



- [58] C. Yeh, S. Wei, y A. Zunger, “Relationships between the band gaps of the zinc-blende and wurtzite modifications of semiconductors”, *Phys Rev B*, vol. 50, pp. 2715–2718, jul. 1994.
- [59] N. Izyumskaya, V. Avrutin, Ü. Özgür, Y. I. Alivov, y H. Morkoç, “Preparation and properties of ZnO and devices”, *Physica Status Solidi (B)*, vol. 244, pp. 1439–1450, abr. 2007.
- [60] A. Ashrafi y C. Jagadish, “Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases”, *J Appl Phys*, vol. 102, núm. 7, pp. 1–12, 2007.
- [61] S. Desgreniers, “High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters”, *Phys Rev B*, vol. 58, pp. 102–105, dic. 1998.
- [62] L. Gerward y J. S. Olsen, “The high-pressure phase of zincite”, *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 2, pp. 233–235, 1995.
- [63] A. N. Baranov *et al.*, “Nanocrystallinity as a route to metastable phases: Rock salt ZnO”, *Chemistry of Materials*, vol. 25, pp. 1775–1782, abr. 2013.
- [64] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, y J. Geurts, *Zinc Oxide from fundamental properties towards novel application*. Springer, 2010.
- [65] C. F. Klingshirn, “ZnO: Material, physics and applications”, *ChemPhysChem*, vol. 8, pp. 782–803, 2007.
- [66] B. Lo *et al.*, “Optical spectroscopy of a-plane-oriented ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy”, *Applied Physics A*, vol. 115, pp. 257–261, jul. 2014.
- [67] W. J. Fan, J. B. Xia, P. A. Agus, S. T. Tan, S. F. Yu, y X. W. Sun, “Band parameters and electronic structures of wurtzite ZnO and ZnO/MgZnO quantum wells”, *J Appl Phys*, vol. 99, pp. 1–4, jun. 2006.
- [68] V. A. Coleman y C. Jagadish, “Basic properties and applications of ZnO”, en *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier, 2006, 1, pp. 1–20.
- [69] Y. F. Li *et al.*, “Biaxial stress-dependent optical band gap, crystalline, and electronic structure in wurtzite ZnO: Experimental and ab initio study”, *J Appl Phys*, vol. 104, pp. 1–10, oct. 2008.
- [70] M. Marie, S. Mandal, y O. Manasreh, “An electrochemical glucose sensor based on zinc oxide nanorods”, *Sensors*, vol. 15, pp. 18714–18723, jul. 2015.
- [71] M. L. M. Napi, S. M. Sultan, R. Ismail, K. W. How, y M. K. Ahmad, “Electrochemical-based biosensors on different zinc oxide nanostructures: A review”, *Materials*, vol. 12, pp. 1–34, sep. 2019.



- [72] M. Shur, “Wide band gap semiconductor technology: State-of-the-art”, *Solid State Electron*, vol. 155, pp. 65–75, mar. 2019.
- [73] Z. K. Tang *et al.*, “Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films”, *Appl Phys Lett*, vol. 72, pp. 3270–3272, jun. 1998.
- [74] A. Mang, K. Reimann, y S. Riibenacke, “Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure”, *Solid State Commun*, vol. 94, pp. 251–254, 1995.
- [75] D. M. Bagnall *et al.*, “Optically pumped lasing of ZnO at room temperature”, *Appl Phys Lett*, vol. 70, pp. 2230–2232, feb. 1997.
- [76] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, y S. Takata, “Group III impurity doped Zinc Oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering”, *Jpn J Appl Phys*, vol. 24, pp. 781–784, sep. 1985.
- [77] D. Seghier y H. P. Gislason, “Shallow and deep donors in n-type ZnO characterized by admittance spectroscopy”, *J Mater Sci*, vol. 19, pp. 687–691, sep. 2008.
- [78] C. Klingshirn *et al.*, “65 years of ZnO research - old and very recent results”, *Physica Status Solidi (B)*, vol. 247, pp. 1424–1447, abr. 2010.
- [79] D. C. Look, B. Claflin, Y. I. Alivov, y S. J. Park, “The future of ZnO light emitters”, *Physica Status Solidi C*, vol. 201, pp. 2203–2212, jul. 2004.
- [80] Y. R. Ryu, T. S. Lee, y H. W. White, “Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition”, *Appl Phys Lett*, vol. 83, pp. 87–89, jul. 2003.
- [81] S. L. Shi y S. J. Xu, “Determination of effective mass of heavy hole from phonon-assisted excitonic luminescence spectra in ZnO”, *J Appl Phys*, vol. 109, pp. 1–4, mar. 2011.
- [82] B. Segall, “Intrinsic absorption ‘edge’ in II-VI semiconducting compounds with the Wurtzite structure”, *Physical Review*, vol. 163, pp. 769–778, nov. 1967.
- [83] J. M. Bian, X. M. Li, C. Y. Zhang, W. D. Yu, y X. D. Gao, “P-type ZnO films by monodoping of nitrogen and ZnO-based p-n homojunctions”, *Appl Phys Lett*, vol. 85, pp. 4070–4072, nov. 2004.
- [84] R. K. Pandey, J. Dutta, S. Brahma, B. Rao, y C. P. Liu, “Review on ZnO-based piezotronics and piezoelectric nanogenerators: aspects of piezopotential and screening effect”, *Journal of Phys Materials*, vol. 4, pp. 1–22, ago. 2021.
- [85] S. Alcántara, S. Soto, A. Ortega, R. L. Cabañas, S. J. Pérez, y G. Flores, “Películas de ZnO piezoeléctricas depositadas por Spray Pirolisis US”, *Superficies y Vacío*, vol. 21, pp. 1–4, dic. 2008.



- [86] Z. Xu, Y. Zhang, y Z. Wang, “ZnO-based photodetector: From photon detector to pyro-phototronic effect enhanced detector”, *J Phys D Appl Phys*, vol. 52, pp. 1–67, mar. 2019.
- [87] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8a ed. John Wiley and Sons, 2005.
- [88] D. I. Florescu, L. G. Mourokh, F. H. Pollak, D. C. Look, G. Cantwell, y X. Li, “High spatial resolution thermal conductivity of bulk ZnO (0001)”, *J Appl Phys*, vol. 91, pp. 890–892, ene. 2002.
- [89] K. Klaa, S. Labidi, M. Bououdina, y A. Amara, “Temperature and pressure dependence on structural, electronic and thermal properties of ZnO wurtzite phase—first principle investigation”, *Phase Transitions*, vol. 93, pp. 654–665, may 2020.
- [90] L. Mariani, L. Martín, G. Secreto, y M. A. González, “Calor específico en un sólido cristalino”, Buenos aires, 2001.
- [91] S. Adachi, *Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [92] P. Rudolph, “Fundamentals and engineering of defects”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 62, pp. 89–110, jun. 2016.
- [93] F. Oba, M. Choi, A. Togo, y I. Tanaka, “Point defects in ZnO: An approach from first principles”, *Sci Technol Adv Mater*, vol. 12, núm. 3, pp. 1–15, may 2011.
- [94] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, y C. G. Van De Walle, “First-principles study of native point defects in ZnO”, *Phys Rev B*, vol. 61, pp. 19–27, 2000.
- [95] A. Janotti y C. G. Van De Walle, “Oxygen vacancies in ZnO”, *Appl Phys Lett*, vol. 87, núm. 12, pp. 1–3, sep. 2005, doi: 10.1063/1.2053360.
- [96] T. R. Paudel y W. R. L. Lambrecht, “First-principles calculation of the O vacancy in ZnO: A self-consistent gap-corrected approach”, *Phys Rev B*, vol. 77, pp. 1–9, may 2008.
- [97] R. Vidya *et al.*, “Energetics of intrinsic defects and their complexes in ZnO investigated by density functional calculations”, *Phys Rev B*, vol. 83, pp. 1–12, ene. 2011.
- [98] A. Janotti y C. G. Van De Walle, “Native point defects in ZnO”, *Phys Rev B*, vol. 76, pp. 1–12, oct. 2007.
- [99] M. G. Wardle, J. P. Goss, y P. R. Briddon, “Theory of Fe, Co, Ni, Cu, and their complexes with hydrogen in ZnO”, *Phys Rev B*, vol. 72, pp. 1–13, oct. 2005.
- [100] A. Janotti y C. G. Van De Walle, “New insights into the role of native point defects in ZnO”, *J Cryst Growth*, vol. 287, pp. 58–65, ene. 2006.



- [101] Y. Sun y H. Wang, “The electronic properties of native interstitials in ZnO”, *Physica B*, vol. 325, pp. 157–163, 2003.
- [102] P. A. Rodnyi y I. V. Khodyuk, “Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review)”, *Opt Spectrosc*, vol. 111, pp. 776–785, 2011.
- [103] G. Y. Huang, C. Y. Wang, y J. T. Wang, “First-principles study of diffusion of zinc vacancies and interstitials in ZnO”, *Solid State Commun*, vol. 149, pp. 199–204, 2009.
- [104] A. M. Gsiea, J. P. Goss, P. R. Briddon, K. M. Etmimi, R. M. Al-habashi, y K. A. Marghani, “Native Point Defects in ZnO”, *International Scholarly and Scientific Research and Innovation*, vol. 8, pp. 127–132, 2014.
- [105] F. Oba, S. R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi, y I. Tanaka, “Energetics of native defects in ZnO”, *J Appl Phys*, vol. 90, pp. 824–828, 2001.
- [106] D. Q. Fang, A. L. Rosa, R. Q. Zhang, y T. Frauenheim, “Theoretical exploration of the structural, electronic, and magnetic properties of ZnO nanotubes with vacancies, antisites, and nitrogen substitutional defects”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 5760–5766, 2010.
- [107] W. D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales 1*. España: Reverté, 1995.
- [108] J. Linares, *Física del estado sólido*. Universidad de Sevilla.
- [109] V. Gurylev, *Nanostructured photocatalyst via defect engineering: basic knowledge and recent advances*. Springer, 2021.
- [110] C. G. Van De Walle, “Hydrogen as a cause of doping in Zinc Oxide”, *Phys Rev Lett*, vol. 85, pp. 1012–1015, 2000.
- [111] Y. S. Choi, J. W. Kang, D. Hwang, y S. J. Park, “Recent advances in ZnO-based light-emitting diodes”, *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 57, pp. 26–41, 2010.
- [112] J. B. Kim *et al.*, “Cu-doped ZnO-based p-n hetero-junction light emitting diode”, *Semicond Sci Technol*, vol. 23, pp. 1–7, ago. 2008.
- [113] C. L. Hsu, Y. D. Gao, Y. S. Chen, y T. J. Hsueh, “Vertical p-type Cu-doped ZnO/n-type ZnO homojunction nanowire-based ultraviolet photodetector by the furnace system with hotwire assistance”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, pp. 4277–4285, mar. 2014.
- [114] M. D. McCluskey y S. J. Jokela, “Defects in ZnO”, *J Appl Phys*, vol. 106, pp. 1–14, oct. 2009.
- [115] M. B. Rahmani *et al.*, “Transition from n- to p-type of spray pyrolysis deposited Cu doped ZnO thin films for NO₂ sensing”, *Sens Lett*, vol. 7, pp. 621–628, 2009.



- [116] A. A. Sokol, S. A. French, S. T. Bromley, C. R. A. Catlow, H. J. J. Van Dam, y P. Sherwood, “Point defects in ZnO”, *Faraday Discuss*, vol. 134, pp. 267–282, ago. 2007.
- [117] C. H. Park, S. B. Zhang, y S. H. Wei, “Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective”, *Phys Rev B*, vol. 66, pp. 1–3, ago. 2002.
- [118] R. Tena-Zaera, M. C. Martínez-Tomás, S. Hassani, R. Triboulet, y V. Muñoz-Sanjosé, “Study of the ZnO crystal growth by vapour transport methods”, *J Cryst Growth*, vol. 270, pp. 711–721, 2004.
- [119] N. Ohashi *et al.*, “Band-edge emission of undoped and doped ZnO single crystals at room temperature”, *J Appl Phys*, vol. 91, núm. 6, pp. 3658–3663, mar. 2002.
- [120] J. Nause y B. Nemeth, “Pressurized melt growth of ZnO boules”, *Semicond Sci Technol*, vol. 20, pp. 545–548, mar. 2005.
- [121] R. Triboulet y J. Perrière, “Epitaxial growth of ZnO films”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 47, pp. 65–138, 2003.
- [122] N. Sakagami, M. Yamashita, T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, y T. Shishido, “Variation of electrical properties on growth sectors of ZnO single crystals”, *J Cryst Growth*, vol. 229, pp. 98–103, 2001.
- [123] S. i So -Miya y R. Roy, “Hydrothermal synthesis of fine oxide powders”, *Bulletin of Materials Science*, vol. 23, pp. 453–460, 2000.
- [124] C. J. Bahena, N. Torres, D. I. García, y A. R. Vilchis, “Síntesis hidrotermal de nanomateriales”, en *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente*, Barcelona: OmniaScience., 2022, 9, pp. 239–280.
- [125] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, y N. Sakagami, “Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization”, *J Cryst Growth*, vol. 214, pp. 72–76, 2000.
- [126] W. L. Suchanek y R. E. Riman, “Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders”, *Advances in Science and Technology*, vol. 45, pp. 184–193, oct. 2006.
- [127] J. E. Baur, “Diffusion Coefficients”, en *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, 2007, 19, pp. 829–848.
- [128] R. C. Jaeger, *Introduction to microelectronic fabrication*, 2a ed. New Jersey: Prentice Hall, 2002.
- [129] S. Ding y W. T. Petuskey, “Solutions to Fick’s second law of diffusion with a sinusoidal excitation”, *Solid State Ion*, vol. 109, pp. 101–110, 1998.



- [130] A. S. Grove y J. Wiley, *Physics and technology of semiconductor devices*. California: John Wiley & Sons, 1967.
- [131] D. Shaw, “Diffusion in semiconductors”, en *Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Boston: Springer, 2017, 6, pp. 134–147.
- [132] M. E. C. Aparicio y Carbajal. G. G., “Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias”, *Mundo nano*, vol. 3, pp. 62–72, 2010.
- [133] A. A. Bunaciu, E. G. Udriștioiu, y H. Y. Aboul-Enein, “X-Ray diffraction: instrumentation and applications”, *Crit Rev Anal Chem*, vol. 45, pp. 289–299, 2015.
- [134] F. Torres, J. L. López, A. S. Rodríguez, G. Hernández, y L. L. Flores, “Emission and defects of nanostructures thin films of ZnO and ZnO-Cu obtained at low temperature”, *Revista Materia*, vol. 26, pp. 1–16, 2021.
- [135] C. Suryanarayana y M. G. Norton, *X-Ray Diffraction*, 1a ed. Boston, MA: Springer, 1998.
- [136] A. L. Lyon *et al.*, “Raman Spectroscopy”, *American Chemical Society*, vol. 70, pp. 341–361, jun. 1998.
- [137] A. Kudelski, “Analytical applications of Raman spectroscopy”, *Talanta*, vol. 76, pp. 1–8, 2008.
- [138] D. L. Gerrard, P. R. Graves, D. Loudon, y G. Turrel, *Practical Raman Spectroscopy*. Berlin: Springer, 1989.
- [139] G. Keresztury, “Introduction to the theory and practice of vibrational spectroscopy”, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, pp. 71–87, 2006.
- [140] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, y C. W. Brown, *Introductory Raman spectroscopy*, 2a ed. Academic Press, 2003.
- [141] B. J. Inkson, “Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization”, en *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier Inc., 2016, 2, pp. 17–43.
- [142] J. Renau-Piqueras y M. Faura, “Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido”, *Reunión Científica en Biología Celular y Molecular*, vol. 2, pp. 73–92, 1994.
- [143] G. Mancera y M. E. Amaya, “Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X”, nov. 2006.
- [144] P. D. Ngo, “Energy Dispersive Spectroscopy”, en *Failure Analysis of Integrated Circuits*, Kluwer Academic, 1999, 12, pp. 205–215.
- [145] A. D. Karathanasis, “Elemental analysis by X-Ray Fluorescence Spectroscopy”, en *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Method*, vol. 5, Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, 1996, 7, pp. 161–223.



- [146] T. Oikawa y D. Shindo, “Energy Dispersive X-ray Spectroscopy”, en *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*, Springer, 2002, 4, pp. 82–102. doi: <https://doi.org/10.1007/978-4-431-66988-3>.
- [147] M. Haschke, *Laboratory micro-X-Ray Fluorescence spectroscopy instrumentation and applications*, vol. 55. New York: Springer, 2013. doi: 10.1007/978-3-319-04864-2.
- [148] H. B. Bebb y E. W. Williams, “Photoluminescence I: Theory”, en *Semiconductors and Semimetals*, vol. 8, Elsevier, 1972, 4, pp. 181–320.
- [149] A. C. Hernando, “Fabricación y caracterización óptica de materiales semiconductores para aplicaciones en optoelectrónica”, *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias*, vol. 27, pp. 357–368, sep. 2003.
- [150] T. H. Gfroerer, “Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces”, en *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, 2006, pp. 9209–9231.
- [151] T. Aoki, “Photoluminescence spectroscopy”, en *Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 1–12.
- [152] J. P. McKelvey, *Solid state and semiconductor physics*. Florida: Robert E. Krieger, 1966.
- [153] T. S. Moss, “Photoconductivity”, *Reports on Progress in Physics*, vol. 28, pp. 15–59, jul. 1965, [En línea]. Disponible en: <http://iopscience.iop.org/0034-4885/28/1/302>
- [154] W. D. Callister y G. David Rethwisch, *Materials science and engineering*, 9a ed. Rosewood: John Wiley & Sons, 2014.
- [155] M. A. Omar, *Elementary solid state physics*. 1975.
- [156] S. O. Kasap, “Photoconductivity: fundamental concepts”, en *Photoconductivity and Photoconductive Materials: Fundamentals, Techniques and Applications: Volume 1 and 2*, 1a ed., vol. 1, Saskatchewan: John Wiley & Sons Ltd., 2022, 1, pp. 1–88. doi: 10.1002/9781119579182.ch1.
- [157] R. S. Crandall, “Semiconductors and semimetals”, en *Semiconductors and semimetals*, vol. 21, New Jersey: Academic Press, 1984, 8, pp. 245–295.
- [158] formerly J. International Centre for Diffraction Data (ICDD, “Joint committee on powder diffraction standards, diffraction data file, No. 36-1451”, Newtown Square.
- [159] formerly J. international Centre for Diffraction Data (ICDD, “Joint committee on powder diffraction standards, diffraction data file, No.04-0836”, Newtown Square,.
- [160] D. P. Volanti *et al.*, “Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave”, *J Alloys Compd*, vol. 459, núm. 1–2, pp. 537–542, jul. 2008.



- [161] H. Solache, G. Juárez, J. Martínez, y R. Peña, “Estudio de la cristalización de Cu₂O y su caracterización por difracción de rayos X, espectroscópica Raman y fotoluminiscencia”, vol. 55, núm. 5, pp. 393–398, oct. 2009.
- [162] formerly J. International Centre for Diffraction Data (ICDD, “Joint committee on powder diffraction standards, diffraction data file, No. 45-0937”, *International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.*, Newtown Square, 2016.
- [163] formerly J. International Centre for Diffraction Data (ICDD, “Joint committee on powder diffraction standards, diffraction data file, No 5-0667”, Newtown Square.
- [164] S. J. Chagas y H. Ramos, “Morphological, structural, electrical and optical properties of copper-doped zinc oxide films deposited by spray pyrolysis”, *Materials Science Forum*, vol. 930, pp. 79–84, 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.930.79.
- [165] A. S. Yusof, Z. Hassan, y N. Zainal, “Fabrication and characterization of copper doped zinc oxide by using Co-sputtering technique”, *Mater Res Bull*, vol. 97, pp. 314–318, ene. 2018.
- [166] K. Joshi, M. Rawat, S. K. Gautam, R. G. Singh, R. C. Ramola, y F. Singh, “Band gap widening and narrowing in Cu-doped ZnO thin films”, *J Alloys Compd*, vol. 680, pp. 252–258, sep. 2016.
- [167] T. S. Jeong, M. S. Han, C. J. Youn, y Y. S. Park, “Raman scattering and photoluminescence of As ion-implanted ZnO single crystal”, *J Appl Phys*, vol. 96, núm. 1, pp. 175–179, jul. 2004.
- [168] S. Horzum *et al.*, “Monitoring the characteristic properties of Ga-doped ZnO by Raman spectroscopy and atomic scale calculations”, *J Mol Struct*, vol. 1180, pp. 505–511, mar. 2019.
- [169] G. Y. Chai *et al.*, “Fabrication and characterization of an individual ZnO microwire-based UV photodetector”, *Solid State Sci*, vol. 13, núm. 5, pp. 1205–1210, may 2011.
- [170] O. Lupan *et al.*, “Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium”, *Appl Surf Sci*, vol. 256, núm. 6, pp. 1895–1907, ene. 2010.
- [171] J. Serrano, F. J. Manjón, A. H. Romero, F. Widulle, R. Lauck, y M. Cardona, “Dispersive phonon linewidths: the E2 phonons of ZnO”, *Phys Rev Lett*, vol. 90, núm. 5, pp. 1–4, feb. 2003.
- [172] M. A. Dar, Q. Ahsanulhaq, Y. S. Kim, J. M. Sohn, W. B. Kim, y H. S. Shin, “Versatile synthesis of rectangular shaped nanobat-like CuO nanostructures by hydrothermal method; structural properties and growth mechanism”, *Appl Surf Sci*, vol. 255, núm. 12, pp. 6279–6284, abr. 2009.



- [173] T. Tran y V. T. Nguyen, “Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review”, *Int Sch Res Notices*, vol. 2014, pp. 1–14, dic. 2014.
- [174] K. V. Chandekar *et al.*, “Visible light sensitive Cu doped ZnO: facile synthesis, characterization and high photocatalytic response”, *Mater Charact*, vol. 165, pp. 1–11, jul. 2020.
- [175] A. Sahai y N. Goswami, “Probing the dominance of interstitial oxygen defects in ZnO nanoparticles through structural and optical characterizations”, *Ceram Int*, vol. 40, núm. 9 PART B, pp. 14569–14578, 2014.
- [176] J. Lv, C. Li, y Z. Chai, “Defect luminescence and its mediated physical properties in ZnO”, *J Lumin*, vol. 208, pp. 225–237, 2019.
- [177] J. Li *et al.*, “Probing defects in nitrogen-doped Cu₂O”, *Sci Rep*, vol. 4, nov. 2014.
- [178] B. Allabergenov, S. Chung, S. M. Jeong, S. Kim, y B. Choi, “Enhanced blue photoluminescence realized by copper diffusion doping of ZnO thin films”, *Opt Mater Express*, vol. 3, núm. 10, p. 1733, oct. 2013.
- [179] G. Juárez, J. Martínez, M. L. García, R. Peña, J. A. García, y M. Pacio, “Hall effect and conductivity in zinc oxide (ZnO) doped by thermal diffusion of indium and copper”, en *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 2010, pp. 957–959.