



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**



**FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA  
INGENIERÍA MECATRÓNICA**

*Crecimiento de nanoalambres de ZnO  
dopados con Ga, Al e In por el método hidrotermal  
y su evaluación de defectos*

## **TESIS PROFESIONAL**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**LICENCIADO EN INGENIERÍA MECATRÓNICA**

PRESENTA:

**Aarón Armando Ramírez Daza de la Torre**

DIRECTOR DE TESIS:

**Dr. Umapada Pal**

**PUEBLA, PUE.**

**Mayo, 2018**

## INDICE GENERAL

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	4
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	5
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	6
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	7
Objetivos .....	9
A.    Objetivo general.....	9
B.    Objetivos específicos.....	9
Justificación .....	9
<b>CAPITULO 1</b> .....	10
<b>ANTECEDENTES Y GENERALIDADES</b> .....	10
Nanotecnología y nanomateriales .....	10
Semiconductores.....	10
Óxidos metálicos .....	11
Óxido de zinc .....	12
Dopaje de ZnO.....	13
Método hidrotermal para la síntesis de nanoestructuras de ZnO.....	13
Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	14
Espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDS) .....	15
Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) .....	16
Espectroscopía micro-Raman.....	18
Espectroscopía de difracción de rayos-X (DRX).....	22
<b>CAPITULO 2</b> .....	30
<b>METODOLOGÍA</b> .....	30
<b>CAPITULO 3</b> .....	33
<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	33
Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	33
Análisis por espectroscopia de dispersión de energía (EDS).....	35
Análisis por espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) .....	37
Análisis por microscopía Raman .....	40
Análisis de las nanoestructuras por espectroscopía de difracción de rayos-X (DRX) .....	43

CONCLUSIONES .....	50
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>51</b>

## **AGRADECIMIENTOS**

*A Dios quien me ha dado la fortaleza suficiente para sobrellevar muchas de las peores situaciones que podría pasar un individuo y por poner en mi camino a tan buenas personas como lo son mi familia y mis amigos.*

*A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) y a la Facultad de Ciencias de la Electrónica (FCE) por permitirme realizar mis estudios de licenciatura, al Instituto de Física (IFUAP) por haberme brindado los apoyos y facilidades de utilizar su infraestructura e instalaciones para la realización de este trabajo.*

*Al apoyo brindado por la VIEP y DITCo-BUAP por medio de los proyecto DITCo-2016-13 y VIEP/EXC-2017, el cual fue de gran ayuda para la realización del presente trabajo.*

*Agradezco al Dr. Umapada Pal, quien asesoró el presente trabajo, compartiendo sus conocimientos y brindando facilidades en su laboratorio de Nanoestructuras, enriqueciendo asimismo mis habilidades en el crecimiento y caracterización de nanomateriales.*

*Agradezco al Dr. Rutilo Silva y a la M.C. Laura Serrano, por sus apoyos en la adquisición de imágenes SEM en el laboratorio de análisis de superficies (IFUAP), y en el Laboratorio Central del IFUAP, respectivamente.*

*Agradezco a todos mis profesores de licenciatura por haberme brindado su conocimiento, tiempo y paciencia para contribuir a mi formación académica.*

*Agradezco a mis sinodales: Dr. José Antonio Dávila Pintle, Dr. Yolanda Elinor Bravo García y al Dr. Víctor Rodolfo González Díaz por su apoyo en la revisión de mi tesis y sugerencias para mejorar la misma.*

*Agradezco profundamente a mis padres: Martha† y Francisco† quienes con su interminable amor me apoyaron toda su vida; a mis abuelos: Laurencia†, Arturo† y Raúl† por todo el cariño, apoyo y grandes consejos que recibí de ellos; y a mis hermanos: Karla, Alejandra y Luis por ser tan buenos compañeros y estar a mi lado en los mejores y peores momentos de la vida.*

*Agradezco a todos mis tíos: Güera, Cecilia, Carolina, Claudia, Ma. De Lourdes, Isabel, Olga, Eva, Ma. Blanca†, Lupita†, Christina, Arturo, Pepe, Rodolfo, Álvaro, Trini, José Luis por sus consejos y apoyo incondicional.*

*Agradezco a mis primos Gini, Carolina, Mónica, Arturo, Pepe, Alex, Juan, Rodolfo, César, Ricky, David, José Luis por ser tan buenos compañeros y amigos de toda la vida.*

*Agradezco a mi novia, Pamela por su gran amor, compañía y apoyo incondicional.*

*Agradezco a mis amigos: Ara, Luisa, Héctor, Ian, Oswaldo, Miguel y Diego quienes han estado presentes en diversas etapas de mi vida y de mi formación académica.*

*Agradezco a mis compañeros y amigos del Laboratorio de Nanoestructuras del IFUAP: Alberto, Luis y Sudip, por haberme ayudado en todo lo concerniente al trabajo en el laboratorio.*

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Estructura de bandas de energía, a) conductor, b) semiconductor, c) aislante [5].....	11
<b>Figura 2</b> Estructura wurtzita del ZnO [7].....	12
<b>Figura 3</b> Señales producidas por el haz de electrones al incidir en la muestra.....	15
<b>Figura 4</b> Proceso de ionización. Un electrón de la capa electrónica interna K es expulsado del átomo por un electrón primario de alta energía. Cuando este hueco es llenado por un electrón proveniente de la capa L, un rayo-X característico $K\alpha$ es emitido.....	16
<b>Figura 5</b> Representación esquemática de la difracción de haces de rayos X por un cristal.....	28
<b>Figura 6</b> Imágenes típicas de SEM: a) ZnO sin dopar (partículas con diámetro promedio de 148.2 nm, y longitud promedio de 378 nm), b) ZnO dopado con indio (partículas con diámetro promedio de 81.8 nm y longitud promedio de 143 nm), c) ZnO dopado con aluminio (partículas con diámetro promedio de 83.2 nm y longitud promedio de 280.4 nm) y d) ZnO dopado con galio (partículas con diámetro promedio de 97.5 nm y longitud promedio de 291.2 nm).....	34
<b>Figura 7</b> Espectros típicos de EDS para las muestras: ZnO, ZnO:Ga, ZnO:In y ZnO:Al.....	36
<b>Figura 8</b> Espectros de reflectancia difusa de las muestras dopadas y sin dopar.....	38
<b>Figura 9A</b> Gráficas de la función Kubelka-Munk utilizadas para la estimación de la banda prohibida de las nanoestructuras.....	39
<b>Figura 9B</b> Estimación de las bandas de energía prohibida de las nanoestructuras dopadas y sin dopar. ....	40
<b>Figura 10</b> Espectros Raman de las nanoestructuras dopadas y sin dopar, con asignación de modos principales.....	42
<b>Figura 11</b> Difractogramas de las muestras de ZnO dopadas y sin dopar.....	45
<b>Figura 12</b> Desfasamiento del pico de mayor intensidad en el difractograma DRX con parámetros hkl (101) entre las muestras.....	46

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b> Precursores y solventes utilizados para el crecimiento de nanoestructuras de ZnO dopadas y sin dopar.....	31
<b>Tabla 2</b> Composición elemental de las nanoestructuras, estimación por EDS.....	35
<b>Tabla 3</b> Razón atómica Zn/O, morfología y energía prohibida de las nanoestructuras.....	37
<b>Tabla 4</b> Asignación de modos vibracionales a las bandas de los espectros Raman.....	43
<b>Tabla 5</b> Posición y asignación de las bandas de difracción en el espectro de DRX de la muestra ZnO. .....	46
<b>Tabla 6</b> Posición y asignación de las bandas de difracción en el espectro de DRX de la muestra ZnO:Ga. ....	47
<b>Tabla 7</b> Posición y asignación de las bandas de difracción en el espectro de DRX de la muestra ZnO:In.....	47
<b>Tabla 8</b> Posición y asignación de las bandas de difracción en el espectro de DRX de la muestra ZnO:Al.....	48
<b>Tabla 9</b> Efecto del dopaje en el tamaño promedio de los granos, ancho de banda (FWHM) y la probabilidad de fallas de apilamiento en las nanoestructuras 1D de ZnO.....	49

# INTRODUCCIÓN

La síntesis de nanoestructuras pone a prueba el conocimiento humano de una manera interdisciplinaria para la continuación de su estudio y utilización. La nanotecnología es el estudio, diseño, síntesis, manipulación y aplicación de materiales y aparatos para la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a escala nanométrica ( $\sim 10^{-9}\text{m}$ ). Todo esto tiene un impacto potencial en la fabricación de nuevos materiales a nivel molecular.

Los nanomateriales son materiales sintetizados y modificados con la finalidad de mejorar su desempeño en procesos tecnológicos a escala molecular con estructuras en las que se presentan cambios físicos o químicos respecto al material en escala macroscópica.

Dentro de estos materiales se encuentran los óxidos metálicos, los cuales, son compuestos formados a través de la reacción de metales con el oxígeno. En particular, el óxido de zinc (ZnO) es un material único que presenta múltiples propiedades: semiconductoras, piezoeléctricas y piroeléctricas; el ZnO es probablemente la familia más rica de nanoestructuras 1D y propiedades de todos los materiales [1].

El ZnO es un miembro típico de la familia de estructuras wurtzita (forma cristalina hexagonal en la que los átomos están coordinados de manera tetraédrica) con las siguientes propiedades: es un material relativamente suave de aproximadamente 4.5 en la escala de Mohs (la dureza de un material se mide en la escala de Mohs, siendo 1 el material más suave y 10 el material más duro). Sus constantes elásticas son más pequeñas que las de los semiconductores III-V como el GaN. El ZnO entre los semiconductores unidos tetraédricamente, tiene el mayor tensor piezoeléctrico (ocurre en determinados cristales que al ser sometidos a tensiones mecánicas, se adquiere una polarización eléctrica y aparece una diferencia de potencial en su superficie), esto hace que tecnológicamente sea un material importante. Posee un ancho de banda (*band gap*) de 3.37 eV aproximadamente a temperatura ambiente, por lo tanto, el ZnO es transparente e incoloro. La energía de enlace excitónico del ZnO ( $\sim 60$  meV) es mayor que la de otros materiales comúnmente usados para dispositivos emisores de luz azul-verde como el nitruro de galio GaN ( $\sim 25$  meV) y por lo tanto, los dispositivos fabricados con ZnO trabajan en campos eléctricos amplios, de bajo ruido electrónico y operan a temperatura ambiente. La mayoría de las estructuras y películas delgadas del ZnO son semiconductores tipo-n, hasta en ausencia de dopaje intencional. El dopaje controlable tipo-n es fácilmente alcanzado mediante la sustitución de Zn con elementos del grupo III como Al, Ga, In o sustituyendo al oxígeno por elementos del

grupo VII como cloro o yodo. Un dopaje confiable tipo-p permanece difícil. La movilidad de electrones de ZnO varía fuertemente con la temperatura y tiene un máximo de  $\sim 2000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  a  $\sim 80 \text{ K}$  [2].

El óxido de zinc es un compuesto semiconductor de la familia II-VI, algunas de sus aplicaciones son: sensores de gas, transductores piezoeléctricos, y celdas solares. También tiene aplicaciones en óptica, por ejemplo en fotodetectores, diodos emisores de luz de onda corta y láser ultravioleta, esto se debe a su ancho de banda de 3.37 eV y alta energía de sus excitones (60 meV) a temperatura ambiente.

La fabricación de dispositivos eficientes basados en nanoestructuras semiconductoras requiere de un amplio conocimiento de su comportamiento óptico, el cual, depende de la forma, tamaño y dopantes contenidos. Se ha reportado recientemente que el proceso de dopaje puede influenciar en las propiedades luminiscentes del ZnO como lo son sus emisiones visibles y ultravioleta [3].

Los dopajes en nanoestructuras de ZnO principalmente llevado a cabo con métodos físicos y síntesis químicas a baja temperatura son escasos [4]. La necesidad de controlar la conducción en los semiconductores en unos márgenes concretos de temperatura hace que sea necesario su dopaje. Esto se consigue por medio de la agregación de materiales que generan semiconductores de tipo-p o semiconductores de tipo-n [5]. El proceso de dopaje consiste en añadir materiales que donen electrones de conducción a los cristales semiconductores en el caso del dopaje tipo-n; o que desequilibren el número de electrones en el sentido de quitar uno del cristal en el caso del dopaje tipo-p [5].

## Objetivos

### A. Objetivo general

Sintetizar nanoalambres de óxido de zinc (ZnO) dopados con indio (In), aluminio (Al) y galio (Ga) mediante el método hidrotermal y evaluar sus propiedades estructurales y ópticas.

### B. Objetivos específicos

- a. Sintetizar nanoalambres de ZnO mediante el método hidrotermal.
- b. Sintetizar nanoalambres de ZnO dopados con In, Al y Ga.
- c. Caracterizar los nanoalambres fabricados utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de dispersión de energía (EDS), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), espectroscopía micro-Raman, y espectroscopía de difracción de rayos-X (DRX) para estudiar los efectos de los dopantes en su calidad cristalina y óptica.

## Justificación

El estudio de las propiedades físicas de materiales a escala nanométrica ha sido de gran interés debido a que el comportamiento de los materiales cambia respecto al material en bulto, por lo que la comprensión de estas propiedades es una herramienta muy útil para la aplicación de nanoestructuras en diversas áreas por ejemplo en optoelectrónica. Debido a la combinación de las propiedades ópticas, piezoeléctricas y eléctricas de las nanoestructuras de ZnO dopadas, se vuelven de alto interés sus aplicaciones multifuncionales como sensores de gas, osciladores ultrasónicos, o electrodos transparentes (ventanas ópticas) en celdas solares. Ya que las características físicas y químicas de los dopantes afectan a la morfología, cristalinidad, propiedades eléctricas y ópticas de las nanoestructuras semiconductoras, en este trabajo se estudian los efectos de la incorporación de tres dopantes (In, Al y Ga) en la morfología, estructura y calidad cristalina de nanoestructuras unidimensionales de ZnO fabricadas mediante el método hidrotermal.

# CAPITULO 1

## ANTECEDENTES Y GENERALIDADES

En este capítulo se presenta el marco de referencia de las principales características del óxido de zinc (ZnO), además de describir el proceso de dopaje, el método de síntesis y las técnicas de caracterización.

### Nanotecnología y nanomateriales

La nanotecnología es el estudio, diseño, síntesis, manipulación y aplicación de materiales y aparatos para la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala ( $\sim 10^{-9}$  m). Todo esto tiene un potencial impacto en la fabricación de nuevos materiales a nivel molecular. Los nanomateriales son materiales sintetizados y modificados a escala nanométrica con la finalidad de mejorar el desempeño en procesos tecnológicos a escala molecular con materiales en los que se presentan cambios físicos o químicos respecto al material en bulto (*bulk material*). Una clasificación de las nanoestructuras es: 0D (nanométrico en todas las dimensiones, como nanopartículas, puntos cuánticos), 1D (nanométricos en 2 de sus dimensiones y tamaño apreciable solo en una dimensión, como nanoalambres, nanorodillos, etc.), 2D (nanométrico solo en una dimensión y tamaño apreciable en las otras dos dimensiones, como nanocinturones, nanoarcos, películas delgadas, etc.) y 3D (tamaño apreciable en las 3 dimensiones, como nanocompositos, donde estas estructuras utilizan nanoestructuras como bloques de construcción).

En este trabajo, se pretende fabricar nanoestructuras unidimensionales (1D) de óxido de zinc (ZnO) no dopado y dopado con indio (In), aluminio (Al) y galio (Ga) por el método hidrotermal para estudiar sus efectos en la morfología, estructura cristalina y propiedades ópticas.

### Semiconductores

Son materiales que presentan un comportamiento intermedio entre los materiales aislantes y los conductores. La conductividad eléctrica de estos materiales es una función creciente con la temperatura y es posible variar su conductividad añadiéndoles una cantidad controlada de dopante/impureza. La estructura de bandas de energía en materiales de tipo: conductor, semiconductor y aislante es mostrada a continuación (figura 1).

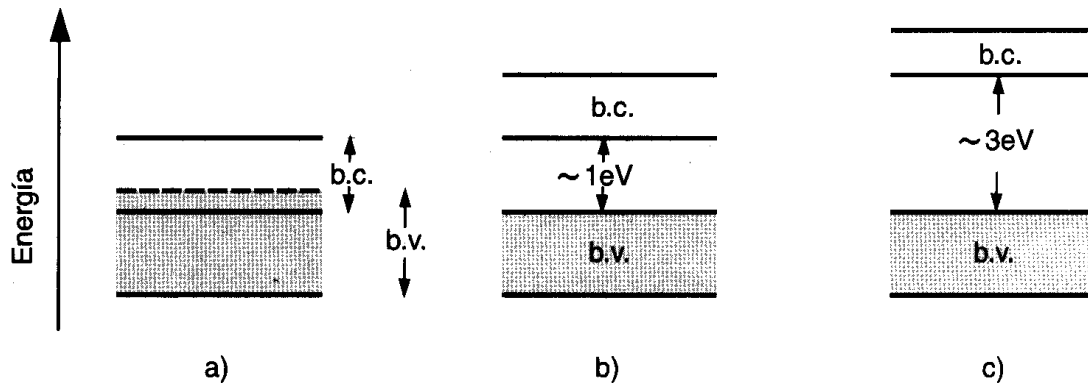


Fig. 1 Estructura de bandas de energía: a) conductor, b) semiconductor, c) aislante [5].

Donde b.c. es la banda de conducción y b.v. es la banda de valencia, éstas son traslapadas en el caso de los conductores y en el caso de los semiconductores y aislantes, b.c. y b.v. son separadas por bandas prohibidas de energía que, en el caso de los semiconductores estas bandas son menores a 4 eV [6].

## Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos son compuestos iónicos que están formados por iones metálicos positivos ( $M^{2+}$ ) y por iones de oxígeno negativos ( $O^-$ ). Las interacciones electrostáticas entre los cationes metálicos y los aniones de oxígeno son firmes enlaces iónicos debido a que los orbitales atómicos *s* o *p* de los óxidos metálicos están completamente llenos, y así, la mayoría de los óxidos metálicos tienen buena estabilidad térmica y química, brindando gran variedad de propiedades únicas que hacen de gran utilidad a los óxidos metálicos en dispositivos electrónicos. Estas propiedades incluyen: banda prohibida ancha, buenas características ópticas y eléctricas. Por lo que los óxidos metálicos son considerados como un grupo de materiales funcionales muy importante en la obtención de nanomateriales, haciéndolos parte fundamental en diversas áreas como la química, la física y la ciencia de materiales. Los elementos metálicos conforman una gran diversidad de compuestos óxidos al emplearse diferentes técnicas para su síntesis como: vapor-sólido, vapor-líquido-sólido, hidrotermal, mecano-químico, sol-gel. Los materiales resultantes pueden exhibir un comportamiento conductor, semiconductor o aislante debido a sus diferentes propiedades eléctricas. En aplicaciones tecnológicas, los óxidos metálicos tienen aplicaciones en optoelectrónica, por ejemplo en fotodetectores, diodos emisores de luz de onda corta y láser ultravioleta, sensor de gas, transductores piezoeléctricos, y celdas solares [7].

## Óxido de zinc

En particular, el óxido de zinc (ZnO) es un material único que presenta múltiples propiedades: semiconductoras, piezoeléctricas y piroeléctricas. El ZnO es probablemente la familia más rica en nanoestructuras 1D y propiedades ópticas de los materiales semiconductores [1]. Es un semiconductor intrínsecamente de tipo-n debido a que cuenta con vacancias de átomos de oxígeno e intersticios de átomos de zinc y pertenece a la familia de semiconductores II-VI, con energía de banda prohibida de 3.37 eV, masa molar de 81.408 g/mol, punto de fusión de 1975°C, punto de ebullición de 2360°C y una densidad de 5.61 g/cm<sup>3</sup>. Entre sus componentes (zinc y oxígeno) existe una diferencia de electronegatividades que produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia; esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea de tipo wurtzita en condiciones ambientales normales (figura 2), la cual, tiene una celda unitaria hexagonal en la que cada átomo de Zn se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa, formando una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y de planos de átomos de zinc, los cuales se encuentran a lo largo del eje c con un desplazamiento entre ellos de 0.38c. Los parámetros de red para dicho material son, en condiciones normales de presión y temperatura,  $a=b=3.253 \text{ \AA}$  y  $c=5.213 \text{ \AA}$  [7].

Aunque la celda unitaria entera sea neutral, la distribución de cationes y aniones puede tomar configuraciones específicas determinadas por la cristalografía, de manera que algunas superficies sean terminadas por completo con cationes o aniones, resultando en superficies cargadas positiva o negativamente, llamadas superficies polares [7].

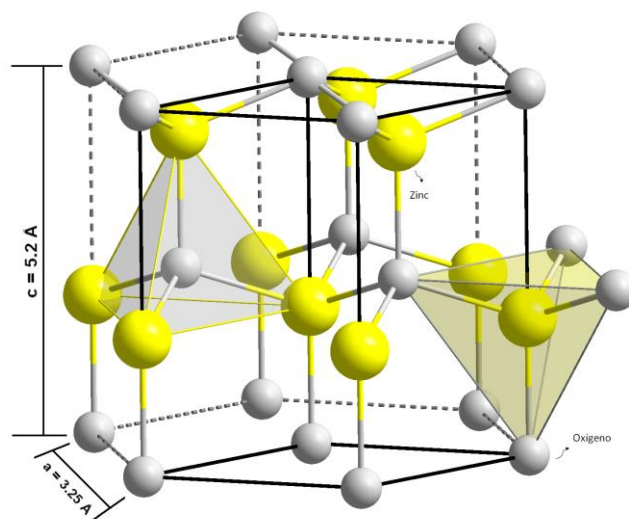


Fig. 2 Estructura wurtzita del ZnO tomada de [7].

## Dopaje de ZnO

La fabricación de dispositivos eficientes basados en nanoestructuras semiconductoras requiere de un amplio conocimiento de su comportamiento óptico, el cual, depende de la forma, tamaño y dopantes contenidos. La conductividad eléctrica de los materiales semiconductores es una función creciente con la temperatura y es posible variar su conductividad añadiéndoles una cantidad controlada de dopantes [6]. Se ha reportado recientemente que el proceso de dopaje puede influenciar en las propiedades luminiscentes del ZnO como lo son sus emisiones visibles y ultravioleta. El dopaje de nanoestructuras de ZnO principalmente llevado a cabo con métodos físicos y síntesis químicas a baja temperatura son raros [4]. La necesidad de controlar la conducción en los semiconductores en márgenes concretos de temperatura hace que sea necesario su dopaje. Esto se consigue por medio de la agregación de materiales que generan semiconductores tipo-p o tipo-n. El dopaje controlable de tipo-n en el ZnO es fácilmente alcanzado mediante la sustitución de Zn con elementos del grupo III como In, Al y Ga. El dopaje consiste en añadir materiales que donen electrones de conducción a los cristales semiconductores, en el caso del dopaje de tipo-n o que desequilibren el número de electrones en el sentido de quitar uno del cristal en el caso del dopaje tipo-p [5]. Ya que el Zn es un elemento del grupo II, al ZnO se le incorpora frecuentemente elementos del grupo III como In, Al y Ga para inducir conductividad tipo-n extrínsecamente. Cuando la incorporación de los dopantes que sustituyen al Zn aumenta, también aumenta la concentración de portadores mayoritarios (electrones) en el ZnO; por la diferencia del tamaño de los átomos (o radio iónico), el proceso de dopaje puede afectar (empeorar) la calidad cristalina del huésped (ZnO), afectando con esto su aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Por lo tanto, es muy importante un estudio de las estructuras y naturaleza de defectos ocasionados por el proceso de dopaje en las nanoestructuras semiconductoras para evaluar su comportamiento en aplicaciones optoelectrónicas.

## Método hidrotermal para la síntesis de nanoestructuras de ZnO

La síntesis de nanoestructuras mediante el método hidrotermal engloba técnicas en las que es calentado un líquido en un recipiente cerrado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica. El líquido habitual en este método es el agua, de donde proviene su nombre "síntesis hidrotermal". De esta manera han sido preparados nuevos materiales, por ejemplo, un número grande de minerales han sido formados utilizando este método, es decir,

el uso de presión superior a la atmosférica y temperatura por encima del punto de ebullición del solvente utilizado. El método hidrotermal se basa en mejorar la solubilidad del precursor en el solvente bajo algunas condiciones que produzcan estructuras de morfología controlada, otra ventaja de este método es que el producto final se forma fácilmente a bajas temperaturas y se han sintetizado nanopartículas de óxidos metálicos altamente cristalinas.

## **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica empleada para el estudio de la morfología de los materiales. En esta técnica un haz de electrones se hace incidir sobre la muestra de interés, Este haz es enfocado mediante una serie de lentes electromagnéticas colocadas en la columna del microscopio electrónico, justo debajo del dispositivo emisor de electrones. Una vez enfocado el haz de electrones, éste es dirigido para realizar un barrido sobre la superficie que se desea analizar.

En la figura 3, se muestra un diagrama esquemático de las señales resultantes que se obtienen de la interacción del haz de electrones con la muestra sólida. Uno de los resultados de la incidencia del haz es la dispersión elástica e inelástica de los electrones por la muestra. En un evento elástico, los electrones son dispersados debido a una colisión con un núcleo de un átomo contenido en la muestra; estos electrones generalmente poseen alta energía, comparable con la de los electrones incidentes. Cuando los electrones son dispersados elásticamente a ángulos pequeños en relación al haz incidente, éstos son referidos como electrones retrodispersados. Por otro lado, la dispersión inelástica se debe a la interacción de los electrones del haz con los electrones contenidos en el material de análisis; estos electrones son conocidos como electrones secundarios, y son de baja energía (< 50 eV).

Para generar una imagen SEM, los electrones emitidos (secundarios o retrodispersados) son detectados por cada posición del área analizada mediante un detector de electrones. La cantidad de electrones detectados es desplegada como brillo sobre un tubo de rayos catódicos (CRT). Para formar la imagen, el haz electrónico es sincronizado con el CRT para obtener finalmente una imagen que representa la morfología de la superficie de la muestra analizada.

Seleccionando el tipo de electrones es posible extraer diferente información de la muestra. Una imagen SEM de electrones secundarios brinda información únicamente de la morfología de la muestra, mientras que una imagen SEM generada por electrones retrodispersados contiene información cualitativa de la distribución

elemental en la muestra, puesto que se traduce en un mayor brillo en una imagen SEM.

Para realizar análisis cuantitativo de la composición elemental, un detector de rayos-X es acoplado al equipo SEM. Con esta sonda se realizan los análisis de la distribución de la energía de los rayos-X detectados. Esta técnica se conoce como espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X [9].

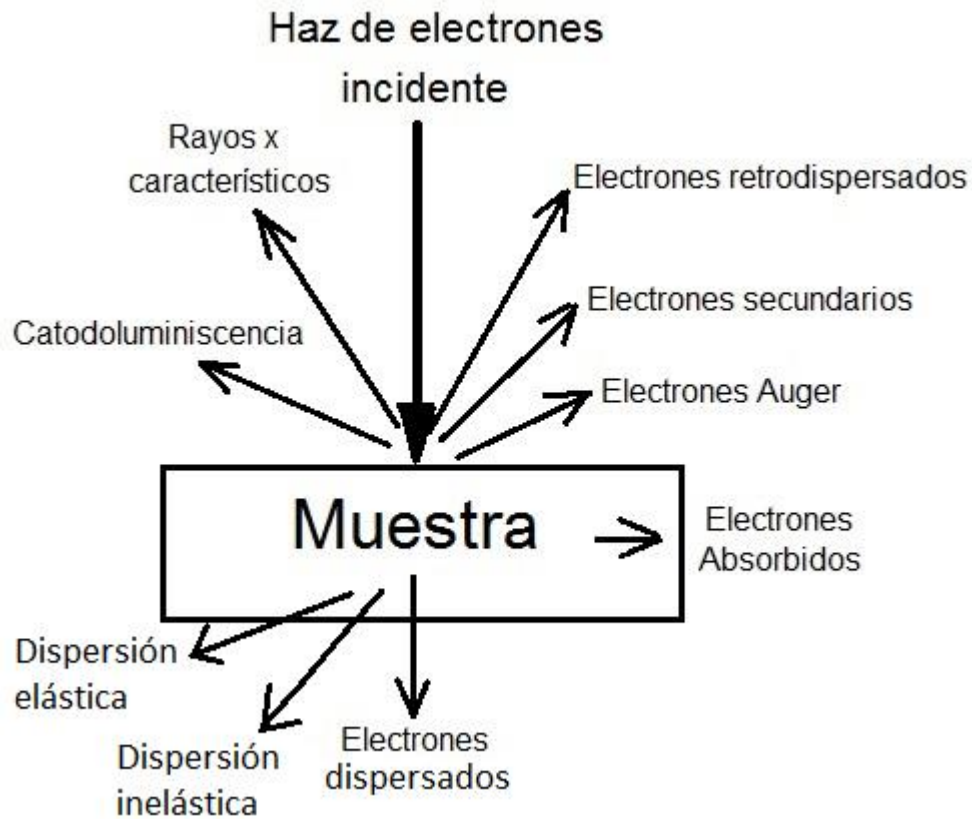


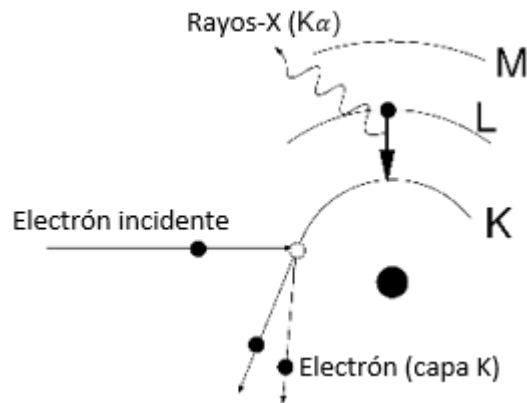
Fig. 3 Señales producidas por el haz de electrones al incidir en la muestra [8].

## Espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDS)

La espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDS “*Energy dispersive spectroscopy*”, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica utilizada en conjunto con la microscopía electrónica de barrido (SEM). La EDS se utiliza para determinar la composición elemental (microanálisis) de una muestra. Esta técnica es útil para caracterizar materiales ya que puede realizar microanálisis cualitativos y semi-cuantitativos de una muestra a partir de un

aumento relativamente bajo (aprox. 25X) hasta llegar a un aumento importante (aprox. 20000X).

Esta técnica está basada en la incidencia de electrones, los cuales al interactuar con la muestra excitan a sus átomos provocando la emisión de rayos-X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra.



**Fig. 4** Proceso de ionización. Un electrón de la capa electrónica interna K es expulsado del átomo por un electrón primario de alta energía. Cuando este hueco es llenado por un electrón proveniente de la capa L, un rayo-X característico  $K\alpha$  es emitido.

Cuando a la muestra se le hace incidir el haz de electrones, los electrones de las capas internas de los átomos constituyentes de la muestra son expulsados. Los huecos electrónicos resultantes son entonces ocupados por electrones de energía mayor (figura 4). Debido a esta transición, un fotón de alta energía es emitido (rayo-X) con una energía equivalente a la diferencia de la energía de las capas. La energía de este rayo-X es característica de cada elemento del cual proviene. La técnica EDS emplea un detector para analizar las energías de los rayos-X emitidos por la muestra de manera simultánea, esto permite realizar mapeos composicionales con facilidad.

La cantidad de rayos-X con una energía característica puede ser desplegada como brillo en una imagen, a este modo se le conoce como mapeo elemental, y es útil para determinar la distribución espacial de la composición química de la muestra [10].

## **Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)**

La banda de energía prohibida ( $E_g$ ) es una característica importante de los semiconductores, la cual, determina sus aplicaciones. La banda de energía prohibida de muestras en polvo, puede obtenerse utilizando espectroscopía de reflectancia

difusa. La teoría que hizo posible el uso de esta espectroscopía fue propuesta por Kubelka y Munk [11], quienes, mediante un modelo describieron el comportamiento de la luz dentro de una muestra dispersora de luz, lo cual está basado en las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned} -di &= -(S + K)idx + Sjdx \\ dj &= -(S + K)jdx + Sidx \quad \dots (1) \end{aligned}$$

Donde  $i$  y  $j$  son las intensidades de la luz viajando de dentro de la muestra hacia sus superficies iluminada y no iluminada, respectivamente;  $dx$  es el segmento diferencial a lo largo de la dirección de la luz.  $S$  y  $K$  son los coeficientes Kubelka-Munk de dispersión y absorción, respectivamente. Las últimas cantidades representan porciones de luz dispersadas y absorbidas, respectivamente, por unidad vertical de longitud. Este modelo se mantiene cuando el tamaño de la partícula es comparable o más pequeño que la longitud de onda de la luz incidente, y la reflexión difusa ya no permite separar las contribuciones de la reflexión, refracción y difracción (es decir, se produce la dispersión).

En el caso límite de una muestra infinitamente gruesa, el grosor ya no tiene influencia en el valor de reflectancia ( $R$ ). En este caso la ecuación de Kubelka-Munk a cualquier longitud de onda se vuelve:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \dots (2)$$

Donde  $F(R_\infty)$  es la llamada remisión o función Kubelka-Munk,  $R_\infty = R_{muestra}/R_{standard}$  [12]

En la estructura de banda parabólica, el intervalo de banda  $E_g$  y el coeficiente de absorción  $\alpha$  de un semiconductor de banda de energía prohibida directa, están relacionados por la siguiente ecuación [13]:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \dots (3)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal del material,  $h\nu$  es la energía del fonón y  $C_1$  es una constante de proporcionalidad. Cuando el material dispersa de una manera perfectamente difusa, el coeficiente de absorción Kubelka-Munk  $K$  se vuelve igual a  $2\alpha$  ( $K=2\alpha$ ). En este caso, considerando el coeficiente de dispersión Kubelka-Munk  $S$  como constante con respecto a la longitud de onda y usando la función de remisión se obtiene la expresión:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \dots (4)$$

Por lo tanto, obteniendo  $F(R)$  de la ecuación (2) y graficando  $[F(R_{\infty})hv]^2$  contra  $hv$ , la banda de energía prohibida  $E_g$  puede ser extraída sencillamente [9].

## Espectroscopía micro-Raman

En 1928 el físico hindú Chandrasekhara Venkata Raman descubrió que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas difiere del haz incidente, además de que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión de la luz. La espectroscopía Raman se basa en la dispersión inelástica de la luz por la materia y es capaz de sondear la estructura de gases, líquidos y sólidos, así como materiales amorfos y cristalinos. Esta espectroscopía puede ser utilizada para analizar pequeñas cantidades de material.

El efecto Raman resulta del fenómeno de dispersión inelástico de la luz que permite el estudio de vibraciones de red. Debido a esto, los resultados obtenidos mediante esta técnica son complementarios de aquellos derivados de la espectroscopía de infrarrojo.

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente láser (monocromática y de alta intensidad) de radiación visible o infrarroja. Durante la irradiación se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, por lo general a  $90^\circ$  o a  $180^\circ$ . El efecto Raman es el resultado de la dispersión de fotones asociados al haz incidente por los fonones (vibraciones colectivas de la red cristalina) existentes en la muestra, debidos principalmente a su temperatura (modos vibracionales). En este proceso de dispersión es posible que exista un intercambio de energía entre los fotones incidentes y los fonones de la muestra, dando como resultado colisiones inelásticas. El resultado de una colisión inelástica es el cambio en la energía del fotón dispersado y por lo tanto de la frecuencia de la radiación electromagnética asociada a éste. Si el fotón incidente al experimentar una colisión inelástica posee una menor energía se dice que se trata de dispersión Raman Stokes, en cambio si su energía es mayor, se trata de dispersión Raman anti-Stokes.

Esta técnica de caracterización proporciona información acerca de los diferentes modos vibracionales de la muestra. Al obtener un espectro Raman, se compara con el espectro de un material conocido, pudiéndose determinar de qué compuesto se trata, e inclusive la fase cristalina del compuesto. Cada pico en el espectro corresponde a uno o más modos de vibración del sólido.

Los modos vibracionales son altamente sensibles a los defectos cristalinos, tensión, y concentración de elementos dopantes, de tal manera que las

características de los picos Raman (frecuencia y anchura media) pueden ser usados para la obtención de información relacionada con las propiedades estructurales de los materiales [14].

La espectroscopía micro-Raman es utilizada para observar la calidad cristalina, composición e impurificación. Desde el primer reporte de Raman en 1928, la espectroscopía Raman se ha vuelto muy popular en la ciencia de los materiales y especialmente en la física de semiconductores. Básicamente, la dispersión Raman prueba la dispersión inelástica de un haz de luz monocromática por la vibración atómica en un medio (líquido, sólido o gaseoso).

La espectroscopía micro Raman en física de semiconductores permanece en las imágenes Raman, se mostrará cómo el mapeo Raman es utilizado para verificar la calidad cristalina, la composición, la impurificación, y la uniformidad en el crecimiento de semiconductores. Además es una herramienta de caracterización muy atractiva debido a que está libre de contacto con la muestra y esto es de naturaleza no destructiva.

Desde el primer reporte hecho por Raman en 1928, la espectroscopía Raman se ha vuelto popular en ciencia de materiales y, especialmente, en física de semiconductores y microelectrónica. Básicamente, la dispersión Raman prueba la dispersión inelástica de una luz monocromática (fotones entrantes) por las vibraciones atómicas en un medio (sólido, líquido o gaseoso). En sólidos cristalinos, las vibraciones atómicas son cuantizadas (fonones) y estos son muy sensitivos a perturbaciones internas y externas, como el dopaje y la tensión. La frecuencia de la luz dispersada (fotones salientes) es una prueba local de la perturbación experimentada (o no) por el medio.

Hoy en día, el gran número de resultados recolectados en semiconductores, combinado con una buena comprensión teórica de mecanismos de dispersión, permite predecir el efecto de una perturbación externa en las propiedades electrónicas y vibracionales del medio investigado. La espectroscopía Raman puede entonces ser utilizada para identificar la constitución, la uniformidad composicional, cristalinidad, nivel de dopaje, y para probar localmente la temperatura y la tensión.

La dispersión Raman de primer orden no es otra cosa más que un evento de dos fotones que involucra simultáneamente la aniquilación de un fotón incidente y la creación de un fotón dispersado. Considerando, por ejemplo, un haz de luz monocromática, de frecuencia  $\nu_i$  que alcanza un cristal. La mayoría de los fotones incidentes serán reflejados, transmitidos o absorbidos siguiendo las leyes estándar de reflexión y transmisión. Una parte será dispersada elásticamente (Rayleigh). Los

restantes fotones serán dispersados inelásticamente por la emisión (o absorción) de un fonón teniendo una frecuencia  $\nu_p$ . La emisión de un fonón corresponde al proceso Stokes. La absorción corresponde al proceso anti-Stokes. En ambos casos, esta dispersión inelástica debe satisfacer la conservación de la energía y momentum. Esto significa que los fotones dispersados tienen una frecuencia  $\nu_s = \nu_i \pm \nu_p$ . La conservación del vector de onda significa que el espectro de primer orden despliega solamente un grupo de picos discretos, correspondientes al valor de energía del fonón en el centro de la zona de Brillouin. Comúnmente, el ancho de línea es muy agudo y cualquier (débil) perturbación inducida por un cambio estructural, por fluctuaciones de la composición o el nivel de dopaje puede ser fácilmente detectado [15].

### El efecto Raman

Cuando una radiación electromagnética de energía  $h\nu$  incide sobre una molécula, esta energía puede ser transmitida, absorbida o dispersada. En la dispersión Raleigh las moléculas dispersan la luz sin cambios en la frecuencia de los fotones. En 1928 Raman descubrió otro tipo de dispersión, conocida desde entonces como efecto Raman, donde la radiación dispersada difiere ligeramente en frecuencia de la radiación incidente. En un espectrómetro Raman la muestra es irradiada con luz monocromática muy intensa (se utilizan fuentes de radiación Laser) usualmente en la zona visible del espectro. Esta radiación tiene una frecuencia muy superior a las frecuencias vibracionales pero inferior a las frecuencias de las transiciones electrónicas de las moléculas de la muestra. La radiación dispersada por la muestra es analizada en el espectrómetro. La dispersión normal o de Rayleigh puede considerarse como una colisión elástica entre el fotón incidente y la molécula. En este caso los niveles vibracionales y rotacionales permanecen sin cambios y la energía del fotón dispersado coincide con la del fotón incidente. Esta radiación es por mucho el componente más intenso del haz dispersado. Por otra parte, la dispersión Raman puede considerarse como un choque inelástico entre el fotón incidente y la molécula, como resultado del cual se alteran los niveles vibracionales y/o rotacionales de la misma. La modificación en la energía de la molécula  $\Delta E_m$  se refleja en las diferentes frecuencias del fotón incidente  $\nu_i$  y el dispersado  $\nu_d$ :

$$\Delta E_m = h\nu_i - h\nu_d$$

Si la molécula gana energía,  $\Delta E_m$  es positiva y  $\nu_d$  es menor que  $\nu_i$  dando lugar a las llamadas líneas de Stokes en el espectro Raman. Si la molécula pierde energía  $\Delta E_m$

es negativa y  $\nu_d$  es mayor que  $\nu_i$  dando lugar a las líneas anti-Stokes en el espectro Raman.

En las dispersiones de Rayleigh y Raman la frecuencia del fotón incidente es mucho mayor que la frecuencia de vibración  $\nu_m$  de las moléculas o sus enlaces. Cuando el fotón incidente interactúa con la molécula en su estado vibracional base ( $\nu = 0$ ), la molécula absorbe la energía del fotón y se eleva momentáneamente a cierto nivel de alta energía no corresponde a un estado estacionario. Por lo tanto, inmediatamente la molécula pierde energía y regresa con elevada probabilidad al estado vibracional base emitiendo un fotón. Este fotón dispersado cuya energía y frecuencia coinciden con el fotón incidente corresponde a la dispersión normal o de Rayleigh. No obstante una pequeña fracción de las moléculas llevadas al estado no-estacionario de alta energía regresan al estado vibracionalmente excitado ( $\nu = 1$ ). En este caso el fotón dispersado tiene menor energía que el fotón incidente:

$$h\nu_i - h\nu_d = \Delta E_m = h\nu_m$$

De forma que:  $\nu_d = \nu_i - \nu_m$  cuando  $\Delta\nu = +1$

Este fotón dispersado da lugar a una línea de Stokes en el espectro Raman. Existe también la posibilidad de que el fotón incidente choque con una molécula vibracionalmente excitada ( $\nu = 1$ ) y regrese al estado vibracional base ( $\nu = 0$ ), emitiendo un fotón de mayor energía que el incidente. Este fotón dispersado da lugar a una línea anti-Stokes en el espectro Raman. Como la probabilidad de encontrar a las moléculas en estados vibracionalmente excitados es baja a temperatura ambiente, la intensidad de las líneas anti-Stokes es mucho menor que las líneas Stokes.

### **Polarizabilidad, Modelo clásico del efecto Raman.**

Aunque los espectros Raman involucran transiciones vibracionales, esto se debe a que las intensidades de las bandas espectrales dependen de la efectividad con la que se transfiere la energía del fotón a las moléculas. En un espectro de Raman las intensidades de las bandas dependen de la variación de la polarizabilidad eléctrica como se verá a continuación.

Si una molécula se sitúa en el campo eléctrico de una radiación electromagnética, entonces los electrones y núcleos positivos que la componen experimentarán fuerzas de sentidos opuestos. Como resultado los electrones se desplazarán respecto a los núcleos y la molécula polarizada adquiere un momento dipolar inducido generado por el campo externo. El momento dipolar inducido  $\mu$  es proporcional al campo eléctrico aplicado  $E$  según:

$$\mu = \alpha E,$$

Donde  $\alpha$  es la polarizabilidad.

La polarizabilidad puede considerarse como la deformabilidad de la nube electrónica ante el campo eléctrico y es proporcional al volumen de dicha nube electrónica. Para que una vibración molecular sea activa en Raman debe estar acompañada de un cambio en la polarizabilidad de la molécula.

## **Instrumentación**

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos laser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre  $90^\circ$ , con ayuda de un espectrómetro apropiado. Para evitar la fluorescencia, las longitudes de onda de la excitación se eliminan de una banda de absorción del analito. Las intensidades de las líneas Raman son, cuando mucho, un 0.001% de la intensidad de la fuente.

Los instrumentos para la espectroscopía Raman moderna constan de una fuente laser, un sistema para iluminar la muestra y un espectrómetro apropiado. Sin embargo, las características de funcionamiento de estos componentes son más rigurosas que para los espectrómetros moleculares debido a la inherente debilidad de la señal de difusión de Raman comparada con la señal producida por la difusión de Rayleigh.

Las fuentes utilizadas en la espectrometría Raman moderna son casi siempre rayos laser porque su alta intensidad es necesaria para producir difusión Raman lo suficientemente intensa como para poderse medir una relación señal-ruido razonable [16], [17].

## **Espectroscopía de difracción de rayos-X (DRX)**

Los rayos-X se descubrieron en 1896 por el físico alemán Röntgen. Esta radiación es invisible, es mucho más penetrante que la luz visible y puede atravesar el cuerpo humano, la madera, piezas delgadas de metal, etc.

En 1912 se descubrió la difracción de rayos-X en cristales, lo que proporcionó un nuevo método para investigar la materia. Los rayos-X poseen una longitud de

onda mucho más corta que la de la luz visible. La unidad de medida de longitud de onda de los rayos-X es el angstrom (Å) igual a  $10^{-10}$  m. Los rayos-X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango de 0.5-2.5 Å, mientras que la longitud de onda de la luz visible es aproximadamente de 6000 Å.

Los rayos-X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. La radiación se obtiene de un dispositivo conocido como tubo de rayos-X que contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos, el alto voltaje entre los electrodos dirige a los electrones hacia el ánodo o blanco, y al golpear sobre él producen rayos-X.

El espectro continuo resulta de la desaceleración de los electrones que golpean el blanco, algunos electrones se paran con un solo impacto y pierden toda su energía produciendo fotones de máxima energía (rayos-X de mínima longitud de onda); otros experimentan sucesivos impactos y pierden fracciones de su  $E_c$  de forma sucesiva hasta perderla toda.

El espectro característico. Cuando el voltaje de un tubo de rayos-X supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo. Debido a que los picos son estrechos se denominan líneas características, las cuales se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc. en orden de  $\lambda$  creciente y todas juntas forman el espectro característico del blanco. Normalmente las líneas K son útiles en difracción, las de  $\lambda$  más larga son absorbidas con demasiada facilidad. Hay varias líneas en el conjunto K, pero sólo las tres más intensas se observan en el trabajo de difracción habitual, las cuales son:  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  y  $K\beta_1$ .

Mientras que el espectro continuo tiene su origen en la desaceleración de los electrones que inciden sobre el blanco de un tubo de rayos-X, el origen del espectro característico está en los átomos mismos del blanco. Para comprender este fenómeno es suficiente considerar un átomo como un núcleo central rodeado por electrones formando capas donde los términos K, L, M... corresponden al número cuántico principal  $n = 1, 2, 3...$  Si uno de los electrones que bombardean el blanco posee suficiente energía cinética puede arrancar un electrón de la capa K dejando al átomo en un estado excitado de alta energía. Uno de los electrones en niveles superiores cae inmediatamente en la vacante generada emitiendo energía en el proceso; la energía emitida tiene una  $\lambda$  definida que es radiación K. La vacante en la capa K puede ocuparse por un electrón de cualquiera de las capas externas dando así lugar a las líneas de la serie K; por ejemplo las líneas  $K\alpha$  y  $K\beta$  surgen cuando la vacante en la capa K se llena con electrones de las capas L o M respectivamente. Es más probable que una vacante se llene con electrones provenientes de la capa L que de la M por lo que la línea  $K\alpha$  es más intensa que la  $K\beta$ . La existencia de un voltaje

de excitación crítico está relacionada con las capas de energía definida en los átomos del blanco. La radiación K no se produce si el voltaje del tubo no proporciona a los electrones bombardeantes suficiente energía para arrancar un electrón de la capa K del átomo del blanco.

## Estado cristalino

Los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio. La porción más simple de la estructura que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal se define como celda unidad. Estas estructuras simples se apilan para formar la estructura y llenar completamente el espacio.

Un nivel creciente de simetría origina relaciones entre los diferentes parámetros de celda y da lugar a los 7 sistemas cristalinos. En el sistema triclinico no hay ninguna restricción para los parámetros de celda. En el sistema monoclinico no hay condiciones respecto a las longitudes de los lados pero dos de los ángulos son de  $90^\circ$ . Por convenio el ángulo distinto de  $90^\circ$  es el formado por los lados a y c. En el sistema ortorrómbico los lados de celda son perpendiculares entre sí y por tanto el número de parámetros independientes es de 3. En el sistema tetragonal, además de ángulos de  $90^\circ$  se cumple que dos de los lados son iguales. En el sistema trigonal todos los lados son iguales y todos los ángulos son iguales entre sí pero distintos de  $90^\circ$ . En el sistema hexagonal  $a=b \neq c$ , 2 ángulos de  $90^\circ$  y uno de  $120^\circ$ , por tanto dos parámetros independientes. Por último, el sistema de mayor simetría, con un sólo parámetro independiente (el valor de la arista) es el sistema cúbico.

Un haz de rayos-X perfectamente monocromáticos y paralelos de longitud de onda  $\lambda$  inciden sobre el cristal a un ángulo  $\theta$  llamado ángulo de Bragg, donde  $\theta$  se mide entre el haz incidente y los planos del cristal considerados.

La difracción es un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Ya que los átomos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos, estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados. El proceso de difracción de rayos-X obedece dos condiciones:

a) El haz incidente, la normal al plano de difracción y el haz difractado son siempre coplanarios.

b) El ángulo entre el haz difractado y el transmitido es siempre  $2\theta$ . Este se denomina ángulo de difracción y es éste el que habitualmente se mide experimentalmente.

La muestra normalmente es pulverizada y presionada sobre un portamuestra de vidrio. El objetivo siempre es obtener una muestra con cristales orientados en todas las direcciones de forma aleatoria. Si la orientación no es aleatoria se produce el fenómeno conocido como orientación preferida: este fenómeno altera considerablemente las intensidades medidas y consiste en adoptar una orientación preferente.

Un difractograma de rayos-X recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción ( $2\theta$ ) obteniéndose una serie de picos. Los datos más importantes son los siguientes:

a) Posición de los picos expresada en valores de  $\theta$ ,  $2\theta$ ,  $d$  o  $q = 1/d^2$ .

b) Intensidad de pico. Las intensidades se pueden tomar como alturas de los picos o para trabajos de más precisión, las áreas. Al pico más intenso se le asigna un valor de 100 y el resto se re-escala respecto a éste.

Las direcciones a las que un haz de  $\lambda$  dada es difractado dependen del sistema cristalino y de los parámetros de red del cristal, es decir, las direcciones de difracción están determinadas únicamente por la forma y tamaño de la celda unidad.

### **Identificación de fases:**

Una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico. El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de esa fase. Para tal identificación se utiliza la "*Powder diffraction file (PDF)*", esta base de datos contiene datos e información cristalográfica y bibliográfica de gran cantidad de fases cristalinas de materiales inorgánicos, minerales, productos farmacéuticos etc.

A partir del difractograma de una muestra la búsqueda se realiza mediante ordenador y consiste en identificar los patrones que mejor se ajustan a los picos del difractograma imponiendo restricciones en la composición química de la fase (si se conocen) o mediante los picos de mayor intensidad en el difractograma.

## Pureza de muestras:

En una mezcla de compuestos cada fase cristalina presente contribuye al patrón de difracción de rayos-X global. Esto se utiliza para identificar la pureza del producto. La difracción de rayos-X también puede utilizarse para identificar impurezas, bien sean reactivos que no han reaccionado completamente o subproductos de reacción. Sin embargo, esto tiene una limitación: la impureza debe ser cristalina, además la capacidad para detectar una impureza depende de la capacidad de ésta para dispersar la radiación.

La espectroscopía de difracción de rayos-X es una técnica ampliamente utilizada para obtener información sobre la estructura cristalina de un material. Está basada en el análisis de la interferencia constructiva de rayos-X cuando son dispersados por un cristal debido al ordenamiento periódico de los átomos. Cuando un haz de rayos-X incide sobre un material cristalino, el cristal se comporta como una rejilla tridimensional, de manera que las ondas de rayos-X ven a los átomos del cristal como ranuras de difracción. Esto se debe principalmente a que las longitudes de onda de los rayos-X están dentro del rango de las distancias interatómicas de un cristal y por lo tanto estas ondas pueden experimentar fenómenos de difracción al incidir sobre él. Con esta técnica se obtiene información del ordenamiento atómico, como los parámetros de red y grupo cristalino de los materiales analizados.

El fenómeno físico de la difracción de ondas electromagnéticas que interactúan con la materia es en el cual está basada esta técnica. La difracción en materiales cristalinos surge cuando la longitud de onda del haz incidente es comparable con el espaciamiento interatómico; este fenómeno es debido a la diferencia de fase entre las ondas resultando en interferencia destructiva (si las ondas están fuera de fase) o constructiva (si las ondas están en fase) [18].

El proceso de difracción de haces de rayos-X por un cristal y la sección de un cristal, donde sus átomos están arreglados en un conjunto de planos paralelos A, B, C,... espaciados por una distancia " $d$ " son mostrados en la figura 5. Considérese que los haces incidentes en el cristal son paralelos entre sí y poseen una longitud de onda  $\lambda$ . El ángulo de incidencia  $\theta$  es el ángulo medido entre el haz incidente y el plano del cristal considerado.

En la figura 5, los haces 1 y 1a inciden en los átomos K y P en el primer plano de átomos "A" y son dispersados en todas direcciones. Únicamente en las direcciones 1' y 1a' estos haces son dispersados completamente en fase y por lo tanto son capaces de reforzarse uno a otro, esto se debe a que la diferencia en la distancia de la trayectoria entre los frentes de onda XX' y YY' satisface la siguiente ecuación:

$$QK - PR = PK\cos\theta - PK\cos\theta = 0 \dots (1)$$

Similarmente sucede con los haces dispersados por el resto de los átomos localizados en el primer plano y con dirección paralela a 1'. Lo mismo ocurre para el resto de los planos mostrados. Por ejemplo, los haces 1 y 2 son dispersados por los átomos K y L, respectivamente, y la diferencia de trayectoria para dichos haces es:

$$ML+LN=d'\text{sen}\theta + d'\text{sen}\theta \dots (2)$$

La ecuación anterior es la diferencia de trayectoria para los haces dispersados por S y P en la dirección mostrada, dado que en esta dirección no hay diferencia de trayectoria entre los haces dispersados por S y L o P y K. obsérvese que los haces dispersados 1' y 2' estarán completamente en fase si la diferencia en sus trayectorias es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda  $\lambda$ . Esta condición se establece como la ley de Bragg [18]:

$$2d_H \sin \theta = n\lambda \dots(3)$$

La ecuación (3) fue formulada por W. L. Bragg y es conocida como la ley de Bragg, la cual, establece la condición que debe cumplirse para obtener difracción en los planos cristalinos. Donde  $n$  es el orden de reflexión y es un número entero, por lo que " $n$ " es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de trayectoria entre los haces dispersados por planos adyacentes,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X,  $2\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el haz dispersado y  $d_H$  la distancia entre los planos cristalinos de una misma familia H (h, k, l) donde h, k y l son los índices de Miller que describen al plano cristalino.

Los principios básicos de la técnica de DRX se fundamentan en la ley de Bragg, la cual expresa la condición para que exista la interferencia constructiva de los rayos-X dispersados por ciertos planos cristalinos paralelos. Los átomos del cristal son los responsables de la dispersión de los haces en todas las direcciones, las condiciones necesarias para que se dé el fenómeno de difracción las establece la ley de Bragg.

Para una dirección dada del haz incidente con respecto al cristal, se producirá un haz difractado consecuencia de la interferencia constructiva de las ondas dispersadas por las familias de planos para los cuales la ley de Bragg es válida. De esta manera se forma el patrón de difracción, En la teoría de difracción de cristales, los planos cristalinos son tratados en el espacio real mientras que los puntos o picos de difracción son tratados en el espacio recíproco. En ambos espacios el vector de difracción  $S = S_o - S_d$  se convierte en el parámetro fundamental. Habrá difracción cuando el extremo del vector de difracción caiga en un punto de la red recíproca, es decir, cuando los vectores unitarios en la dirección del haz incidente  $S_o$  y el haz

difractado  $S_d$  formen un ángulo apropiado con respecto al cristal de tal manera que la ley de Bragg se cumpla.

Al combinar la expresión que determina el espaciamiento interplanario mediante los índices de Miller (ecuación 4) y la ley de Bragg (ecuación 3) es posible determinar los ángulos de difracción ( $\theta$ ) específicos para cada plano cristalino. Para el caso particular del ZnO el cual es un material con estructura hexagonal, la relación entre los índices de Miller y  $\theta$  está determinada por la ecuación (5) misma que es usada para calcular los parámetros de red de la celda unitaria si se conocen el grupo espacial, los índices hkl y la longitud de onda del haz incidente [10].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \dots (4)$$

$$\text{sen}^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \dots (5)$$

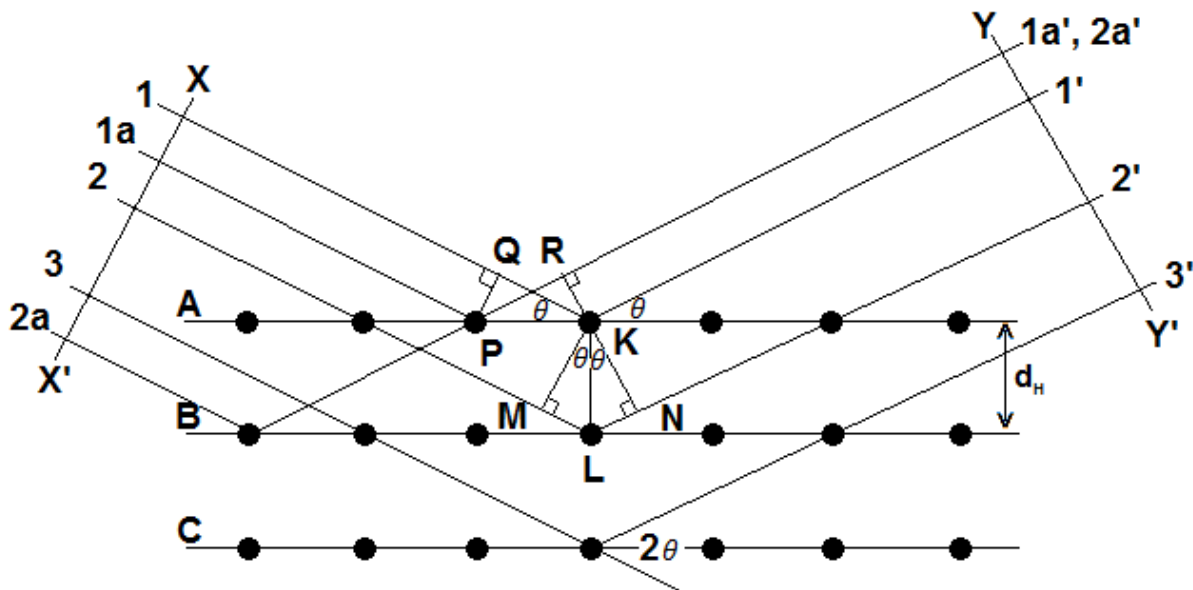


Fig. 5 Representación esquemática de la difracción de haces de rayos X por un cristal.

En el método de difracción de polvos se analiza el material cristalino en polvo colocándolo bajo un haz monocromático de rayos-X. Los cristales se encuentran orientados aleatoriamente respecto al haz incidente, dando como resultado que cada conjunto de planos cristalinos sea capaz de producir difracción. Este método es utilizado para determinar los parámetros de red con alta precisión y para la identificación de fases cristalinas.

El espectro de radiación de rayos-X obtenido mediante este método, posee una zona continua superpuesta a picos muy estrechos característicos del metal del ánodo. Estos picos se seleccionan como fuente monocromática de rayos-X en equipos DRX. La intensidad de esta radiación depende del voltaje aplicado para la aceleración del haz de electrones.

El difractómetro más habitual es el de polvo, en el cual, la muestra a analizar es un cristal pulverizado que posee diminutos cristales ordenados aleatoriamente. El espectro de difracción de muestras en polvo puede contener todos los posibles picos de difracción del material dentro del rango de barrido seleccionado. En estos difractómetros el ángulo entre el eje del detector de los haces dispersados y el haz incidente es igual a dos veces el ángulo de incidencia del haz sobre la superficie de la muestra  $\theta$ . Para ello, la muestra y el detector (haz difractado) se mueven sincronizados con el fin de mantener la condición  $\theta - 2\theta$  durante todo el rango de barrido.

## CAPITULO 2

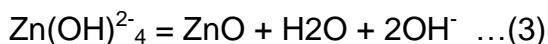
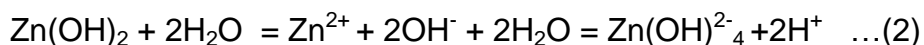
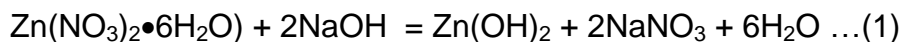
### METODOLOGÍA

#### Crecimiento de Nanoestructuras 1D de ZnO por el método hidrotermal

En este trabajo, se utilizó el método hidrotermal para sintetizar las nanoestructuras de ZnO dopados y no dopados. El crecimiento del material en este método está determinado por la interacción de las moléculas de agua y los precursores metálicos. El tipo de solvente, la temperatura, concentración de los precursores y la solubilidad de los precursores en el solvente determina la razón de crecimiento de las nanoestructuras. Se ha sintetizado una serie de muestras de ZnO sin dopar y dopado con indio, aluminio y galio a través del método hidrotermal.

Para el caso de la síntesis de ZnO sin dopar, se ha preparado una solución alcalina disolviendo 40 mg de CTAB (cetyltrimethylammonium bromide por sus siglas en inglés) como surfactante en 60 ml de agua desionizada dentro de un vaso de precipitado. Se incorporó 3.6 g de nitrato de zinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a la solución previa bajo agitación magnética. Luego, se añadió hidróxido de sodio (NaOH) a la solución para obtener un PH final de 8. La solución final fue calentada a 85°C durante 12 h (dentro de una mufla) en un vaso de Teflón dentro de una autoclave de acero inoxidable. Después de este tiempo de reacción, la mezcla fue enfriada hasta llegar a la temperatura del ambiente. Se observó la formación de un material blanco adherido a la pared del vaso de precipitado, el cual fue extraído por decantación, fue lavado varias veces con agua desionizada y secado en mufla a 80°C durante 12 h.

Las reacciones que ocurren durante el proceso hidrotermal son [19]:



La CTAB trabaja como surfactante, que controla la morfología de las nanoestructuras [19].

**Dopaje de nanoalambres de ZnO con In, Al y Ga:** Para la obtención de las muestras de ZnO dopadas con indio, se realiza el mismo procedimiento descrito anteriormente para las muestras sin dopar, solo que para esta muestra, se añadió a la solución final (antes de ajustar el pH final) una solución de cloruro de indio (III) ( $\text{InCl}_3$ ), manteniendo la concentración del In a 8% molar con respecto al nitrato de zinc (equivalente a 0.18 g del  $\text{InCl}_3$ ). La mezcla fue tratada hidrotérmicamente con los mismos parámetros utilizados en la síntesis de nanoalambres de ZnO sin dopar. Análogamente se procedió a sintetizar nanoalambres de ZnO dopados con aluminio utilizando el nitrato de aluminio no hidratado con una concentración nominal del 8%, equivalente a 0.36 g y para la síntesis de nanoalambres de ZnO dopados con galio se utilizó el nitrato de galio con una concentración nominal del 8%, equivalente a 0.25 g (tabla 1). Todas las muestras fueron secadas en aire a una temperatura de 80°C por 12 h previamente a sus caracterizaciones.

**Tabla 1.** Precursores y solventes utilizados para el crecimiento de nanoestructuras de ZnO dopadas y sin dopar.

Muestra	H <sub>2</sub> O (ml)	CTAB (mg)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (g)	InCl <sub>3</sub> (g)	Al(NO <sub>3</sub> ) (g)	Ga(NO <sub>3</sub> ) (g)	Precursor de dopaje [M]/ Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [M] X100% (%)
ZnO	60	40	3.6	0.0	0.0	0.0	0%
ZnO:In	60	40	3.6	0.18	0.0	0.0	8.0 %
ZnO:Al	60	40	3.6	0.0	0.36	0.0	8.0 %
ZnO:Ga	60	40	3.6	0.0	0.0	0.25	8.0 %

Para estudiar la morfología y composición de las nanoestructuras fabricadas, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Jeol JSM-7800F acoplado con una sistema de análisis elemental Oxford, operando entre 5 -10 keV de voltaje de aceleración. Para el análisis, las muestras en forma de polvo fueron adheridas sobre una cinta de carbón colocada en los porta-muestras de latón.

Las propiedades ópticas de las nanoestructuras fueron analizadas por la espectroscopía de reflectancia difusa (DRS, *diffuse reflectance spectroscopy*) en un espectrómetro Carry UV-VIS-NIR 5000 con accesorios de reflectancia difusa.

La calidad cristalina de las nanoestructuras fabricadas ha sido analizada por la espectroscopía de dispersión Raman y difracción de rayos-X (DRX) a temperatura del ambiente. Para el análisis Raman, se utilizó un espectrómetro Raman LabRAM HR OLYMPUS BX41 del Laboratorio Central del IFUAP. Se utilizó un láser He-Ne de 633.8 nm de longitud de onda y un detector de tipo CCD (*charge coupled detector*) enfriado termoeléctricamente para adquirir los espectros.

Para el análisis DRX, se utilizó un difractómetro de polvo Bruker D8 Discover (Fig. 11), operando a 25 kV de voltaje de aceleración y 200 mA de corriente del filamento en el rango de ángulo de Bragg  $2\theta = 20^\circ$  a  $2\theta = 80^\circ$ .

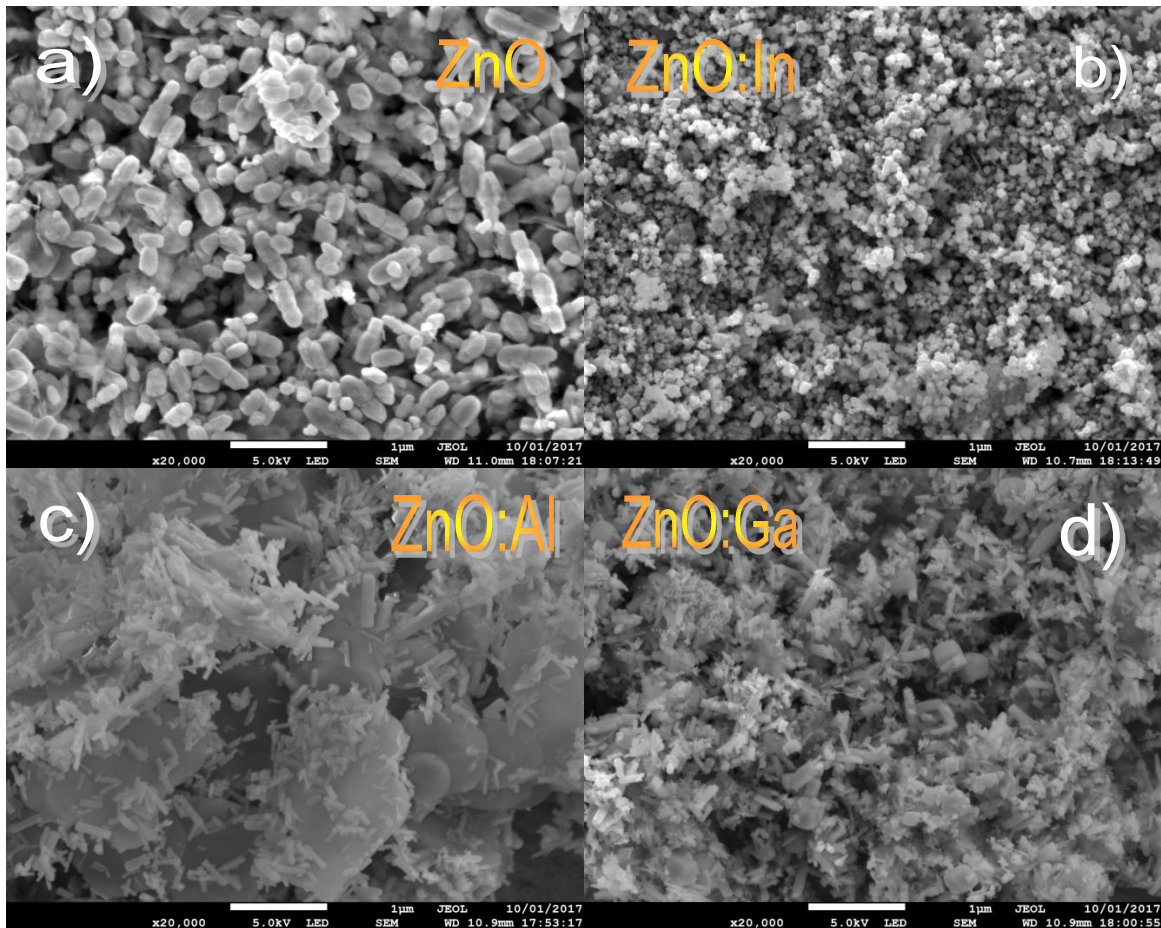
## CAPITULO 3

### ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo, se presentan los resultados de diversas caracterizaciones que se realizaron a las muestras preparadas y sus discusiones. Las muestras preparadas fueron caracterizadas mediante las técnicas de: microscopía electrónica de barrido (SEM) para conocer su morfología, espectroscopia de dispersión de energía (EDS) para conocer su composición elemental, espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) para conocer sus ancho de banda prohibida, espectroscopia micro-Raman para conocer la calidad cristalina, composición y dopaje, y espectroscopia de difracción de rayos-X (DRX) para obtener información de la estructura cristalina (determinación de la fase de las nanoestructuras) de los materiales sintetizados.

#### Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la figura 6, se presentan las imágenes SEM de las muestras, en las cuales, se observa que las muestras de ZnO dopadas y sin dopar están compuestas de estructuras nanométricas con morfología tipo nanoalambres. Las nanoestructuras en la muestra sin dopar tienen un diámetro promedio de 148.2 nm y una longitud promedio de 378 nm (figura 6a), las nanoestructuras de la muestra ZnO:In son partículas alargadas de forma ovalada, con un diámetro promedio de 81.8 nm y una longitud promedio de 143 nm (figura 6b). En la muestra ZnO:Al, se puede observar la presencia de estructuras con forma de obleas en las que sobresalen nanoalambres con un diámetro promedio de 83.2 nm y una longitud promedio de 280.4 nm (figura 6c). Finalmente, en la imagen de la muestra ZnO:Ga, se observan aglomeraciones de nanoalambres con un diámetro promedio de 97.5 nm y una longitud promedio de 291.2 nm (figura 6d).



**Fig. 6** Imágenes típicas de SEM: a) ZnO sin dopar (partículas con diámetro promedio de 148.2 nm, y longitud promedio de 378 nm), b) ZnO dopado con indio (partículas con diámetro promedio de 81.8 nm y longitud promedio de 143 nm), c) ZnO dopado con aluminio (partículas con diámetro promedio de 83.2 nm y longitud promedio de 280.4 nm) y d) ZnO dopado con galio (partículas con diámetro promedio de 97.5 nm y longitud promedio de 291.2 nm).

Los resultados del análisis SEM de las nanoestructuras de ZnO (dopadas y sin dopar) muestran que el proceso hidrotérmico es efectivo para crecer nanoestructuras de ZnO dopadas y sin dopar. La utilización de CTAB como surfactante iónico induce un crecimiento unidireccional de las nanoestructuras de ZnO. La naturaleza de los dopantes metálicos también tiene un efecto en la morfología y tamaño de las nanoestructuras de ZnO.

## Análisis por espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

En la figura 7, se presentan los espectros típicos de EDS para las muestras. Como puede observarse, las bandas de emisión de la muestra sin dopar corresponden solo al Zn y O. En las muestras dopadas, aparte de las bandas correspondientes al Zn y O (la señal de C que aparece en baja energía es proveniente de la cinta de carbón), aparecen las bandas correspondientes a sus dopantes (In, Al y Ga para las muestras dopadas con In, Al, y Ga, respectivamente). La ausencia de alguna otra banda en los espectros indica que las muestras no contienen otros elementos como impurezas. Los valores de energía de emisiones característicos reportados para el Zn son:  $k_{\alpha}= 8.630$  keV,  $l_{\alpha}= 1.012$  keV; para el Ga:  $k_{\alpha}= 9.874$  keV,  $l_{\alpha}= 1.188$  keV; para el In:  $l_{\alpha}= 3.286$  keV,  $m= 0.368$  keV; para el Al:  $k_{\alpha}= 1.486$  keV; y para el O:  $k_{\alpha}= 0.525$  keV.

En la Tabla 2, se presenta la composición elemental de las muestras dopadas y sin dopar. Se puede observar en la tabla que, aun cuando el porcentaje nominal de dopante en las nanoestructuras es del 8% molar, el porcentaje del dopante incorporado es entre 2.74 y 3.69 % atómico. Todas las muestras tienen un alto porcentaje de oxígeno en comparación con el zinc. La disminución de la razón Zn/O en las muestras dopadas (tabla 3) indica que la incorporación de dopantes en las muestras fue por sustitución de los átomos de zinc en la red cristalina del ZnO.

**Tabla 2.** Composición elemental de las nanoestructuras, estimación por EDS.

Muestra	Zn (% at.)	O (% at.)	Dopante (% at.)
ZnO	43.55	56.45	0.00
ZnO:Ga	38.79	58.01	3.20
ZnO:In	38.59	58.67	2.74
ZnO:Al	32.95	63.36	3.69

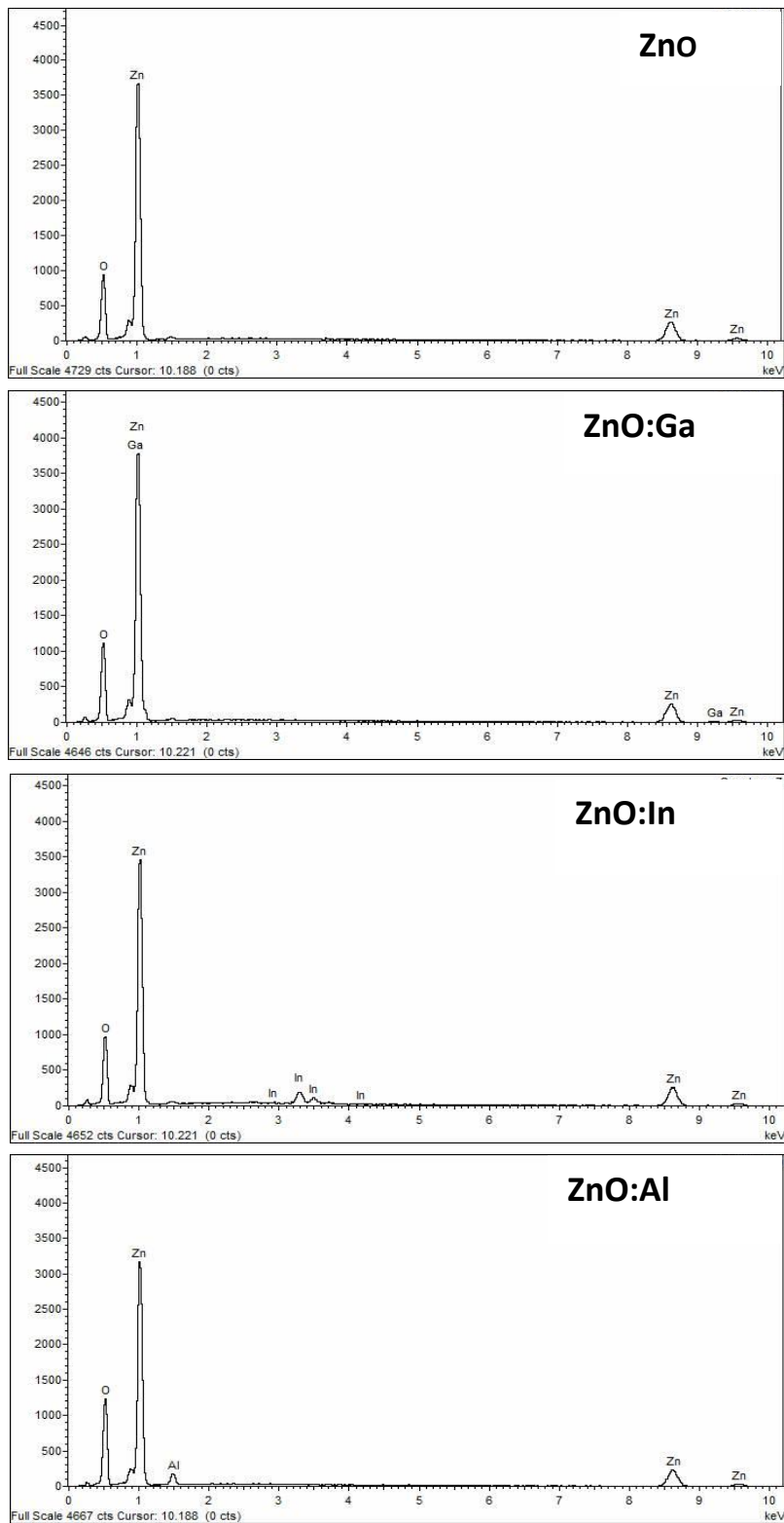


Fig. 7 Espectros típicos de EDS para las muestras: ZnO, ZnO:Ga, ZnO:In y ZnO:Al.

## Análisis por espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

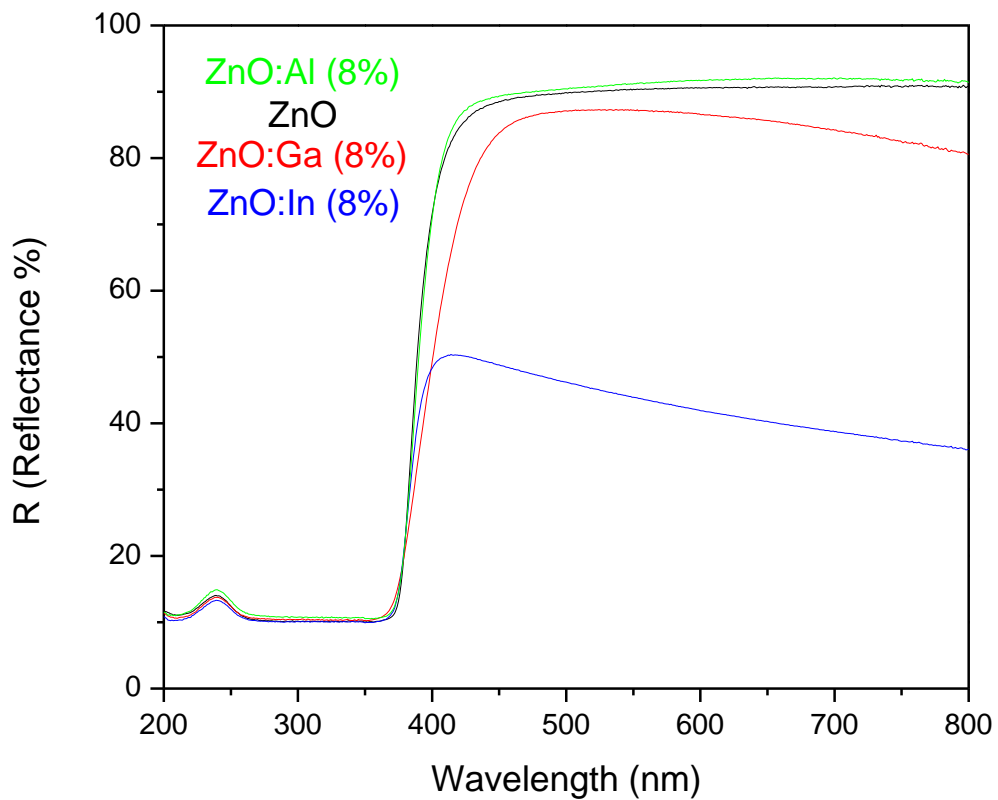
En la figura 8, se presentan los espectros de todas las muestras adquiridas a temperatura ambiente. Como puede observarse en la figura, la reflectancia de las nanoestructuras en el rango espectral visible aumenta ligeramente por la incorporación de Al, pero se reduce considerablemente con la incorporación de metales como In y Ga. La reflectancia de todas las muestras decrece drásticamente (absorción fuerte) alrededor de 430 nm, indicando una fuerte absorción alrededor de esta longitud de onda. El borde de absorción no es el mismo para todas las muestras. La reflectancia de la muestra de ZnO sin dopar comienza a decrecer fuertemente alrededor de 431 nm, en la muestra de ZnO:In decae alrededor de 407 nm, en la muestra de ZnO:Al la reflectancia decae alrededor de 427 nm, y alrededor de 451 nm para la muestra de ZnO:Ga. Este cambio del borde de absorción indica un cambio en la banda de energía de las nanoestructuras por diferentes dopajes.

Para determinar los valores del ancho de banda prohibida  $E_g$  (el cual indica la diferencia de energía entre el valor máximo de la banda de valencia y el valor mínimo de la banda de conducción) de las nanoestructuras dopadas y sin dopar, se procedió a analizar los espectros de DRS con el tratamiento Kubelka-Munk. Para esto, se procedió a graficar la función de Kubelka-Munk  $[F(R)hv]^2$  en función de la energía ( $hv$ ) de la radiación incidente (Figura 9A). Se procedió a trazar una recta tangente al punto de inflexión de las gráficas de las funciones  $[F(R)hv]^2$ , donde  $R$  es la reflectancia y  $hv$  la energía, la ecuación de esta recta tangente es igualada a cero y este valor es la aproximación al ancho de banda del material. Las gráficas correspondientes son mostradas en la figura 9B, las cuales indican que el valor del ancho de banda prohibida para el ZnO sin dopar es de 3.26 eV, para el ZnO dopado con indio es de 3.27 eV, para el caso del ZnO dopado con aluminio es de 3.26 eV y para el ZnO dopado con galio es de 3.25 eV (Tabla 3).

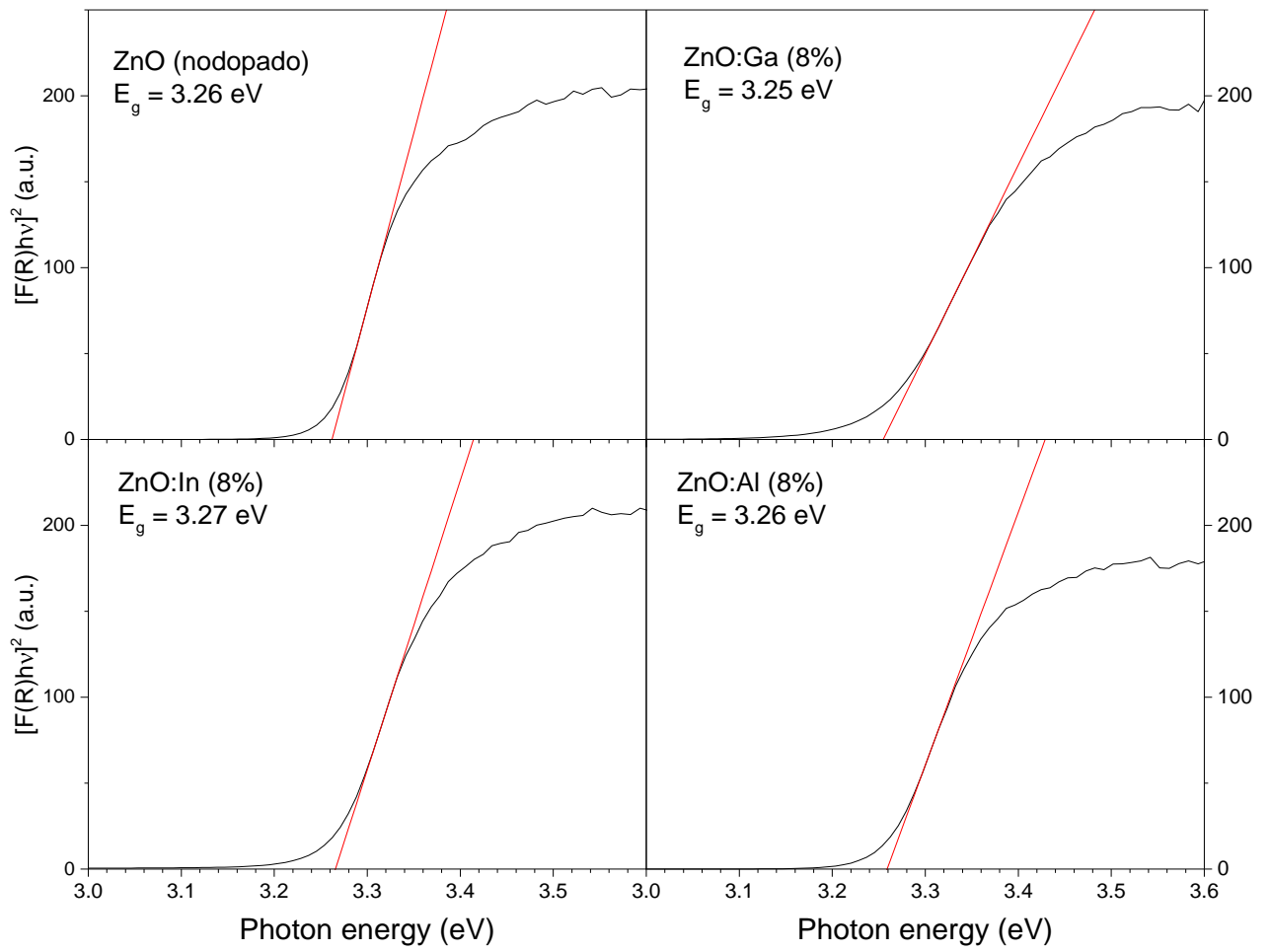
**Tabla 3.** Razón atómica Zn/O, morfología y energía prohibida de las nanoestructuras.

Muestra	Zn/O razón atómico	Morfología	% at. del dopante	Ancho de banda prohibida (eV)
ZnO	0.77	Nanoalambres	0.00	3.26
ZnO:Ga	0.67	Nanoalambres	3.20 (Ga)	3.25
ZnO:In	0.66	Nanoalambres	2.74 (In)	3.27
ZnO:Al	0.52	Nanoalambres crecidos sobre hojuelas	3.69 (Al)	3.26

Los resultados obtenidos indican que la incorporación de In, Al, y Ga en la red cristalina del ZnO aunque si afecta significativamente a su absorbancia óptica en el rango visible (en general, la absorbancia aumenta por dopaje), no afecta significativamente a la posición de banda de conducción y la banda de valencia o su ancho de banda prohibida.



**Fig. 8** Espectros de reflectancia difusa de las muestras dopadas y sin dopar.



**Fig. 9A** Gráficas de la función Kubelka-Munk utilizadas para la estimación de la banda prohibida de las nanoestructuras.

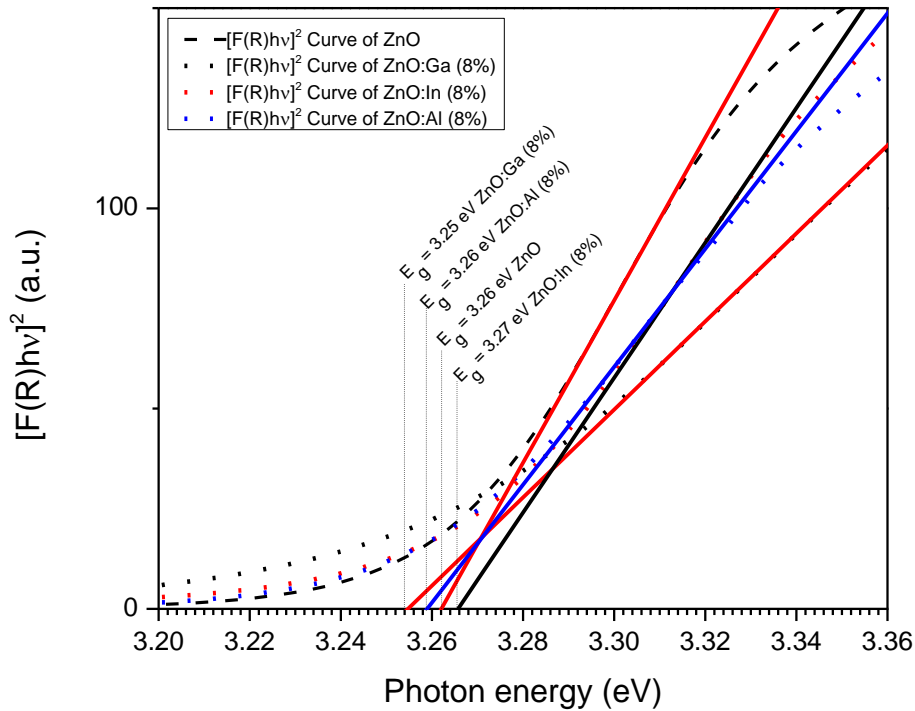


Fig. 9B Estimación de las bandas de energía prohibida de las nanoestructuras dopadas y sin dopar.

## Análisis por microscopía Raman

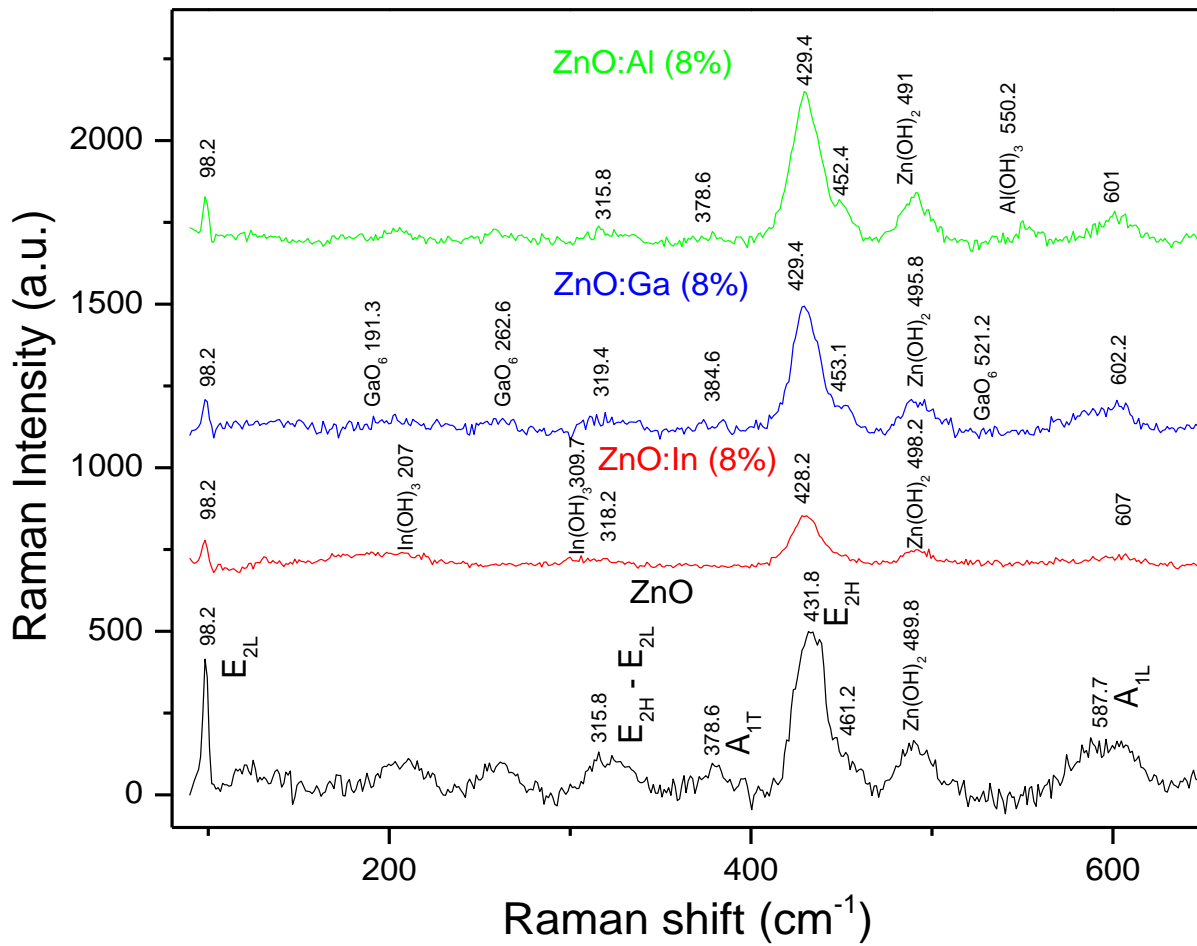
Es bien conocido que el ZnO en fase wurtzita tiene 8 grupos de modos característicos de fonones ópticos a la zona central de Brillouin (Punto- $\Gamma$ ), como:

$$\Gamma = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2,$$

donde  $A_1$  y  $E_1$  son las dos ramas polares, que se dividen en óptica longitudinal (LO) y componentes ópticos transversales (TO) con diferentes frecuencias debido a campos eléctricos macroscópicos asociados con los fonones LO. Los modos  $E_2$  son no polares con el modo de baja frecuencia ( $E_{2L}$ ) asociado a la subred de Zn pesado y el modo de alta frecuencia ( $E_{2H}$ ) que implica solamente átomos de oxígeno [20]. Mientras que los modos  $A_1$ ,  $E_1$  y  $E_2$  son activos en espectros Raman e infrarrojos, los modos  $B_1$  son generalmente inactivos en los espectros Raman y son los llamados modos silenciosos.

El espectro Raman de la muestra ZnO sin dopar (Fig. 10) a temperatura ambiente reveló cinco bandas claras situadas alrededor de 98.2, 315.8, 378.6, 431.8 y 587.7  $\text{cm}^{-1}$ , y dos bandas débiles situadas alrededor de 461.2 y 489.8  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas que aparecen alrededor de 98.2, 315.8, 378.6, 431.8 y 587.7  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a los modos  $E_{2L}$ ,  $E_{2H} - E_{2L}$ ,  $A_{1T}$ ,  $E_{2H}$ , y  $A_{1L}$  de ZnO hexagonal, respectivamente [21].

En la muestra de ZnO:Ga, el espectro Raman reveló cinco bandas claras situadas alrededor de 98.2, 319.4, 384.6, 429.4 y 602.2  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a los modos vibracionales  $E_{2L}$ ,  $E_{2H} - E_{2L}$ ,  $A_{1T}$ ,  $E_{2H}$ , y  $A_{1L}$  de ZnO hexagonal, respectivamente; dos bandas débiles situadas alrededor de 453.1 y 495.8  $\text{cm}^{-1}$  y tres bandas más, ubicadas alrededor de 191.3, 262.6 y 521.2  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales están asignadas al compuesto  $\text{GaO}_6$ . En el caso de la muestra de ZnO:In el espectro Raman reveló cuatro bandas claras situadas alrededor de 98.2, 318.2, 428.2 y 607  $\text{cm}^{-1}$  que están asignadas a los modos vibracionales del ZnO  $E_{2L}$ ,  $E_{2H} - E_{2L}$ ,  $E_{2H}$  y  $E_{1L}$ , respectivamente y dos bandas débiles que se encuentran alrededor de 207 y 309.7  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales, están asociadas con el hidróxido de indio ( $\text{In}(\text{OH})_3$ ). En la muestra de ZnO:Al, el espectro Raman reveló la presencia de cinco bandas claras situadas alrededor de 98.2, 315.8, 378.6, 429.4 y 601  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a los modos vibracionales del ZnO:  $E_{2L}$ ,  $E_{2H} - E_{2L}$ ,  $A_{1T}$ ,  $E_{2H}$  y  $E_{1L}$ , respectivamente además de una banda débil ubicada alrededor de 452.4  $\text{cm}^{-1}$ , y otra banda débil localizada en 550.2  $\text{cm}^{-1}$  pertenecientes al hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Además de las bandas mencionadas, se encuentra una banda presente en las cuatro muestras, la cual, pertenece al hidróxido de zinc ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) y es localizada entre 489.8 y 498.2  $\text{cm}^{-1}$ .



**Fig. 10** Espectros Raman de las nanoestructuras dopadas y sin dopar, con asignación de modos principales.

**Tabla 4.** Asignación de modos vibracionales a las bandas de los espectros Raman.

ZnO		ZnO:In		ZnO:Ga		ZnO:Al		Referencias y asignación
Posición (cm <sup>-1</sup> )	Ancho de banda (cm <sup>-1</sup> )	Posición (cm <sup>-1</sup> )	Ancho de banda (cm <sup>-1</sup> )	Posición (cm <sup>-1</sup> )	Ancho de banda (cm <sup>-1</sup> )	Posición (cm <sup>-1</sup> )	Ancho de banda (cm <sup>-1</sup> )	
98.2	3.2	98.2	3.5	98.2	3.8	98.2	2.8	[22], E <sub>2L</sub> , ZnO
				191.3				[23], GaO <sub>6</sub>
				207				[23], modo flexión O-Ga-O del GaO <sub>6</sub>
				262.6				[23], modo flexión O-Ga-O del GaO <sub>6</sub>
		309.7						[24], v <sub>1</sub> , estiramiento simétrico, ZnO
315.8	42.3	318.2	36.2	319.4	34.57	315.8	33	[25], E <sub>2H</sub> – E <sub>2L</sub> , multifonónico, ZnO
378.6	13.8			384.6		378.6		[25], A <sub>1T</sub> , ZnO
431.8	23.6	428.2	19.7	429.4	18	429.4	19.8	[25],[22],[26], E <sub>2H</sub> , ZnO
461.2	24.2			453.1	7.7	452.4	13.6	[27], E <sub>2</sub> , ZnO
489.8	33	498.2	17.9	495.8	22.8	491	20.7	[28], Zn(OH) <sub>2</sub>
						550.2	12.1	[29], Al(OH) <sub>3</sub>
587.7	57.7	607	31	602.2	52.9	601	27.2	[25],[26], E <sub>1L</sub> , ZnO

## Análisis de las nanoestructuras por espectroscopía de difracción de rayos-X (DRX)

La figura 11 presenta los patrones de difracción de rayos-X de las nanoestructuras sintetizadas. La aparición de picos de difracción intensos y bien definidos en los patrones de difracción de todas las muestras indica que las nanoestructuras sintetizadas son de alta cristalinidad. Excepto algunos picos de baja intensidad en las muestras dopadas, todos los picos corresponden a los planos cristalinos de ZnO en fase wurtzita (JCPDS card # 003-0888) (ver la figura 11). La Tabla 5, presenta las posiciones de los picos de difracción para las nanoestructuras

de ZnO no dopadas. Como se puede ver, para las nanoestructuras de ZnO:Ga (Tabla 6), aparecen algunos picos débiles que corresponden al  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  en fase cúbica. En el caso del ZnO:In (Tabla 7) aparecen picos que demuestran que el indio está incorporado en una segunda fase que es el hidróxido de indio ( $\text{In}(\text{OH})_3$ ) en fase cúbica; en el caso del ZnO:Al (Tabla 8) no hay picos observables que demuestren que el aluminio esté incorporado en otra fase.

La incorporación de indio en la red de ZnO produce una disminución en la intensidad, lo cual, indica una disminución en la calidad cristalina de las nanoestructuras.

En la figura 12 se presenta un acercamiento a los picos de difracción (101), los cuales, son los más intensos, ubicados alrededor de  $36.3^\circ$ . El desfaseamiento mostrado entre los centros de los picos indica que, en los casos de ZnO:Al y de ZnO:In la distancia interplanaria (mostrada en la Tabla 9) es mayor por el recorrimiento de la posición hacia menores ángulos de Bragg. Las distancias interplanarias correspondientes a las bandas de difracción fueron estimadas utilizando la relación de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta}$$

donde  $d$  es el espacio interplanario,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X ( $1.5406 \text{ \AA}$ ) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

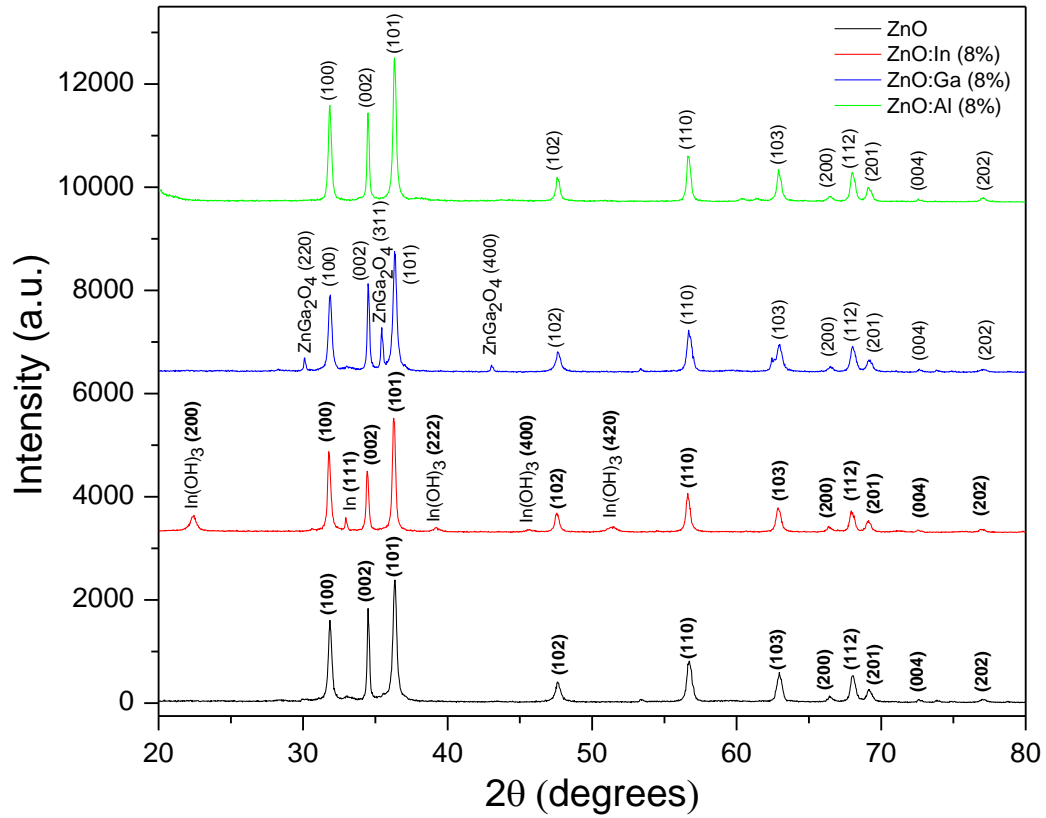


Fig. 11 Difractogramas de las muestras de ZnO dopadas y sin dopar.

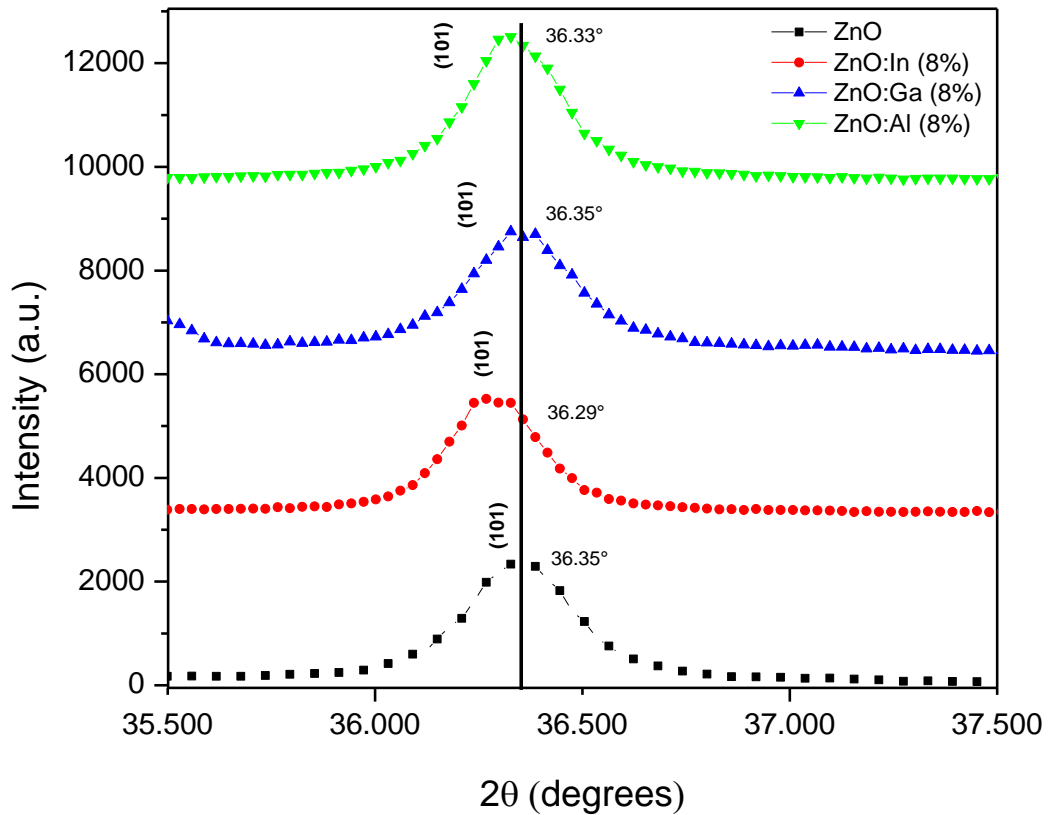


Fig. 12 Desfasamiento del pico de mayor intensidad en el difractograma DRX con parámetros hkl (101) entre las muestras.

Tabla 5. Posición y asignación de las bandas de difracción en el espectro de DRX de la muestra ZnO.

$2\theta$ (°) obtenido	$2\theta$ (°) estándar	Asignación	referencia	Índice de Miller (hkl)
31.86	31.772	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	100
34.50	34.420	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	002
36.36	36.256	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	101
47.62	47.541	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	102
56.74	56.602	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	110
62.95	62.858	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	103
66.41	66.384	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	200
68.07	67.953	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	112
69.19	69.094	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	201
72.62	72.563	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	004
77.03	76.967	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	202

**Tabla 6.** Posición y asignación de las bandas de difracción en el espectro de DRX de la muestra ZnO:Ga.

<b>2θ (°) obtenido</b>	<b>2θ (°) estándar</b>	<b>Asignación</b>	<b>referencia</b>	<b>Índice de Miller (hkl)</b>
30.12	30.273	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , cúbico	Pdf # 00-003-1155	220
31.89	31.772	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	100
34.49	34.42	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	002
35.44	35.598	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , cúbico	Pdf # 00-003-1155	311
36.33	36.256	ZnO hexagonal	Pdf # 00-003-0888	101
43.04	43.473	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , cúbico	Pdf # 00-003-1155	400
47.66	47.541	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	102
56.68	56.602	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	110
62.92	62.858	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	103
66.50	66.384	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	200
68.04	67.953	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	112
69.16	69.094	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	201
72.65	72.563	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	004
77.15	76.967	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	202

**Tabla 7.** Posición y asignación de las bandas de difracción en el espectro de DRX de la muestra ZnO:In.

<b>2θ (°) obtenido</b>	<b>2θ (°) estándar</b>	<b>Asignación</b>	<b>referencia</b>	<b>Índice de Miller (hkl)</b>
22.46	22.279	In(OH) <sub>3</sub> , cúbico	Pdf # 76-1464	200
31.77	31.772	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	100
32.96	32.902	In, tetragonal	Pdf # 00-001-1042	111
34.43	34.420	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	002
36.30	36.256	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	101
39.23	39.099	In(OH) <sub>3</sub> , cúbico	Pdf # 76-1464	222
45.50	45.46	In(OH) <sub>3</sub> , cúbico	Pdf # 76-1464	400
47.57	47.541	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	102
51.26	51.189	In(OH) <sub>3</sub> , cúbico	Pdf # 76-1464	420
56.62	56.602	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	110
62.86	62.858	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	103
66.38	66.384	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	200
67.95	67.953	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	112
69.13	69.094	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	201
72.53	72.563	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	004
76.91	76.967	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	202

**Tabla 8.** Posición y asignación de las bandas de difracción en el espectro de DRX de la muestra ZnO:Al.

2θ (°) obtenido	2θ (°) estándar	Asignación	referencia	Índice de Miller (hkl)
31.86	31.772	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	100
34.49	34.42	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	002
36.33	36.256	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	101
47.60	47.541	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	102
56.62	56.602	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	110
62.89	62.858	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	103
66.38	66.384	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	200
68.04	67.953	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	112
69.10	69.094	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	201
72.59	72.563	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	004
76.91	76.967	ZnO, wurtzita	Pdf # 00-003-0888	202

La probabilidad de la formación de defectos de apilamiento es la fracción de capas que sufre una secuencia de defectos en un cristal dado y por lo tanto un defecto es esperado cada  $1/\alpha$  capas. La ocurrencia de defectos de apilamiento da lugar a cambios en las posiciones de picos de diferentes reflexiones respecto a las posiciones ideales libres de defectos, Warren y Warekoiis dieron una relación entre  $\alpha$  y el cambio de pico  $\Delta(2\theta^\circ)$ :

$$\alpha = \frac{2\pi^2}{45\sqrt{3}\tan\theta_{hkl}} \Delta(2\theta^\circ)$$

En el presente caso, la probabilidad de fallas de apilamiento ( $\alpha$ ) en las nanoestructuras fue calculada considerando la posición y ensanchamiento de la banda de difracción de mayor intensidad (101) de las muestras. El número de capas después del cual ocurre un defecto está dado por  $1/\alpha$ , en este caso se observan valores pequeños de  $\alpha$ , lo que significa que la relación  $1/\alpha$  es grande, con lo cual la probabilidad de que existan defectos de capa es baja. Para los casos de ZnO y de ZnO:Ga, la probabilidad de defectos es nula, mientras que en el caso de ZnO:In la probabilidad de que exista un defecto de apilamiento es de uno por cada  $0.92 \mu\text{m}$  de material y la probabilidad de que haya un defecto en el caso del ZnO:Al es de uno por cada  $2.27 \mu\text{m}$  de material. Dando esto como resultado que al incorporar galio en la red cristalina del ZnO se hace nula la probabilidad de fallas de apilamiento, lo que significa que no se afecta la calidad cristalina del ZnO. Mientras que al dopar con aluminio e indio se encuentran fallas de apilamiento en la red cristalina (Tabla 9).

**Tabla 9.** Efecto del dopaje en el tamaño promedio de los granos, ancho de banda (FWHM) y la probabilidad de fallas de apilamiento en las nanoestructuras 1D de ZnO.

Muestra	Posición del pico (101) ( $2\theta^\circ$ )	FWHM (anchura a media altura) ( $^\circ$ )	Desplazamiento del pico (101) ( $^\circ$ )	Espacio interplanario, d ( $\text{Å}$ )	Tamaño promedio de granos, P (nm)	Probabilidad de fallas de apilamiento ( $\alpha$ ) (a.u.)	( $1/\alpha$ ) (a.u.)
ZnO	36.353	0.206	0.0	2.47	44.2	0	$\infty$
ZnO:In	36.291	0.250	-0.06	2.47	36.4	$269.44 \times 10^{-6}$	3711
ZnO:Ga	36.353	0.281	0.0	2.47	32.4	0	$\infty$
ZnO:Al	36.327	0.256	-0.02	2.47	35.5	$108.75 \times 10^{-6}$	9195

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación sobre la síntesis y caracterización de nanoalambres de ZnO y ZnO dopados con Ga, Al e In, se ha llegado a las siguientes conclusiones.

Para el caso de la síntesis de nanoalambres de óxido de zinc:

- Mediante el método hidrotermal es posible sintetizar nanoalambres de ZnO a temperaturas relativamente bajas.

Para el caso de la síntesis de nanoalambres de óxido de zinc dopados con In:

- La síntesis hidrotermal de ZnO dopado con indio a baja temperatura produce algunas fases no deseadas, como el hidróxido de indio.
- El dopaje con indio produce un claro deterioro en la red cristalina del ZnO.
- La morfología de tipo nanoalambre se ve ligeramente afectada al utilizar indio como dopante ya que de esta manera se provoca una reducción de la longitud de las nanopartículas.

Para el caso de la síntesis de nanoalambres de óxido de zinc dopados con Al:

- Al sintetizar nanoalambres de ZnO dopado con aluminio se producen fases no deseadas como el hidróxido de aluminio.
- El dopaje con aluminio no afecta a la estructura cristalina del ZnO sino que mejora la cristalinidad de las nanopartículas.
- La incorporación de aluminio en ZnO induce la formación de obleas grandes además de nanoalambres delgados de menor longitud.

Para el caso de la síntesis de nanoalambres de óxido de zinc dopados con Ga:

- El dopaje con galio no afecta notablemente a la red cristalina del ZnO.
- La síntesis hidrotermal de ZnO dopado con galio induce la formación de nanoalambres de ZnO más delgados (~50 nm menos de diámetro) y menores longitudes (~100 nm menos de longitud) con respecto a los nanoalambres sin dopar.
- Considerando la evolución de la morfología y las estructuras cristalinas de las nanoestructuras de ZnO fabricadas, se puede concluir que el galio es un dopante extrínseco ideal para fabricar nanoestructuras unidimensionales de ZnO con buena calidad cristalina, alta conductividad y transparencia óptica en el rango visible.

## REFERENCIAS

- [1] Z. L. Wang, "Nanostructures of Zinc Oxide," *J. Mater. Today*, pp. 26-33, 2004.
- [2] D. Pratap. Singh, "Synthesis and Growth of ZnO Nanowires," *J. Sci. Adv. Mater.*, vol. 2, pp. 245–272, 2010.
- [3] R. Sánchez Zeferino, M. Barboza Flores, U. Pal, "Photoluminescence and Raman Scattering in Ag-doped ZnO Nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, pp. 014308-1 – 014308-6, 2011.
- [4] A. Escobedo Morales, M. Herrera Zaldivar, U. Pal, "Indium Doping in Nanostructured ZnO through Low-Temperature hydrothermal process," *Opticals Materials*, vol. 29, pp. 100-104, 2006.
- [5] J. M. Albella, J. M. Martínez-Duart, *Fundamentos de electrónica física y microelectrónica*. Addison-Wesley Iberoamericana, 1996.
- [6] AULA TALLER VIRTUAL, "IMPURIFICACIÓN DE SEMICONDUCTORES," 2009. [online]. Available: <http://vicentesanchez.blogia.com/2009/121802-impurificacion-de-semiconductores.php>
- [7] J. A. Pérez Taborda, J. L. Gallego, R. Wilson Steven, H. Riascos Landázuri, "Películas Nanoestructuradas de Óxido de Zinc," *Scientia et Technica Año XIV*, vol. 39, pp. 416-421, 2008.
- [8] Yacobi, B. G.; Holt, D. B.; Kazmerski, L. L. *Microanálisis de Sólidos*, Plenum Press, New York, 1994.
- [9] A. Escobedo. "Síntesis y Caracterización de ZnO Nanoestructurado Dopado con In Ga y Sb para Aplicaciones Optoelectrónicas". Ph.D. disertación, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Pue, México, 2008.
- [10] D. León, "Estudio del efecto de dopamiento con metales de los grupos II, III y IV en la morfología y propiedades ópticas de nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  crecidas por el método VS," M.C. Tesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México, 2014.
- [11] P. Kubelka, F. Z. Munk, "An Article on Optics of Paint Layers," *Tech. Phys.*, vol. 12, pp. 593-601, 1931.
- [12] J. Torrent, V. Barrón, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2002.
- [13] R. A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
- [14] D. J. Gardiner, *Practical Raman spectroscopy*, Springer-Verlag, 1989.
- [15] A. Zoubir. *Raman Imaging Techniques and Applications*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.
- [16] D. A. Skoog, F. Holler, S. Crouch, *Principios de Análisis Instrumental*, CENGAGE Learning, 2008.
- [17] J. Ferrano, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, 2002.
- [18] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1956.
- [19] T. Wirunmongkol, N. O-Charoen, S. Pavasupree, "Simple Hydrothermal Preparation of Zinc Oxide Powders Using Thai Autoclave Unit," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 801–807, 2013.

- [20] C. X. Xu, X. W. Sun, X. H. Zhang, L. Ke, S. J. Chu, "Photoluminescent Properties of Copper-Doped Zinc Oxide Nanowires," *Nanotechnology*, vol. 15, pp. 856-861, 2004.
- [21] R. Sánchez Zeferino, M. Barboza Flores, U. Pal, "Photoluminescence and Raman Scattering in Ag-Doped ZnO Nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, pp. 014308-1 – 014308-6, 2011.
- [22] Q. Zhao, X. Y. Xu, X. F. Song, X. Z. Zhang, D. P. Yu, "Enhanced Field Emission from ZnO Nanorods via Thermal Annealing in Oxygen," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, pp. 033102-1 – 033102-3, 2006.
- [23] Yanyan Zhao, Jing Yang and Ray L. Frost, "Raman Spectroscopy of the Transition of  $\alpha$ -Gallium Oxyhydroxide to  $\beta$ -Gallium Oxide Nanorods," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 39, pp. 1327–1331, Febrero 2008.
- [24] J. Yang, W. N. Martens, R. L. Frost, "Thermogravimetric Analysis and Hot-Stage Raman Spectroscopy of Cubic Indium Hydroxide," *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 100, pp. 109-16, 2009.
- [25] C. Xu, M. Kim, J. Chun, and D. Kim, "Growth of Ga-doped ZnO Nanowires by Two-Step Vapor Phase Method," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, pp. 133107-1 – 133107-3, 2005.
- [26] X. Wang, Q. Li, Z. Liu, J. Zhang, Z. Liu, R. Wang, "Low-Temperature Growth and Properties of ZnO Nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, pp. 4941-4943, 2004.
- [27] H. Zhu, J. Iqbal, H. Xu, D. Yu, "Raman and Photoluminescence Properties of highly Cu Doped ZnO Nanowires Fabricated by Vapor-Liquid-Solid Process," *J. Chem. Phys.*, vol. 129, pp. 124713-1 – 124713-5, 2008.
- [28] J. T. Kloprogge, L. Hickey, R. L. Frost, "FT-Raman and FT-IR Spectroscopic Study of Synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 35, pp. 967–974, 2004.
- [29] K. A. Rodgers, "Routine Identification of Aluminium Hydroxide Polymorphs with the Laser Raman Microprobe," *Clay Minerals*, vol. 28, pp. 85-99, 1993.