



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA “ING. LUIS RIVERA TERRAZAS”

“OBTENCIÓN DE MICRO- Y NANOESTRUCTURAS DE ZnO POR EL MÉTODO DE OXIDACIÓN TÉRMICA: PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y OPTOELECTRÓNICAS”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)**

**PRESENTA:
ING. CARLOS GERZON ARANA TORO**

**ASESORES:
DR. ALEJANDRO ESCOBEDO MORALES
DR. ANTONIO MÉNDEZ BLAS**



MAYO DE 2015

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

Con profunda gratitud le agradezco al Dr. Alejandro Escobedo Morales, por el apoyo y el esfuerzo brindado para la elaboración de este trabajo. De igual manera le agradezco al Dr. Antonio Méndez Blas, gracias por su apoyo y por su aceptación como co-asesor en el desarrollo de la presente. Al comité de evaluación: Dra. Estela Calixto Rodríguez, Dra. Ana Lilia González Ronquillo, y Dr. Enrique Quiroga González, les agradezco el tiempo dedicado para señalar las correcciones pertinentes en esta tesis. Así mismo agradezco al Dr. Juan Francisco Rivas Silva porque en todo momento me ha brindado su apoyo.

Este trabajo lo dedico a mi madre María Edith, por ser mi orgullo y mi compañía. A mi hermana Patricia y mis sobrinas, Fernanda y María José, por ser parte de mi vida.

También dedico este trabajo a mi tía, Dra. María del Rayo Sankey García, por su ejemplo a seguir, sus comentarios y el apoyo brindado, al igual que a mi tío, Dr. Adrián Jimate Welsh, por todo gracias.

Me faltaría espacio para mencionar a todos aquellos amigos y compañeros que me inyectaron ánimos para poder culminar esta etapa. Gracias a Luz María Valerdi, a la Dra. Mirna López, Dr. Manuel Rendón, Mtro. Neftalí Pérez, Dr. Ernesto Chigo, Mtro. Gustavo Rubín, Dra. Catalina Pérez, Dr. Heriberto Cocoltzi, Dra. Eva Águila y a todos aquellos que me han acompañado a transitar por este camino.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (VIEP-BUAP) y a la Secretaría de Educación Pública por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo de tesis mediante los proyectos CB-2011-01-168027, ESMAING15-1, y vía los programas de fortalecimiento a Cuerpos Académicos, respectivamente.

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	IX
INTRODUCCIÓN	11
CAPÍTULO I	
ANTECEDENTES	14
1.1. Materiales semiconductores: generalidades	14
1.2. El óxido de zinc	18
1.3. Obtención de micro- y nanoestructuras de ZnO	22
1.3.1. Métodos de crecimiento de alta temperatura	24
1.4. Aplicaciones del ZnO	26
CAPÍTULO II	
METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	28
2.1. Metodología de crecimiento	28
2.2. Técnicas de caracterización	30
2.2.1. Difracción de los rayos-x.....	30
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido	32
2.2.3. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-x	34
2.2.4. Espectroscopia Raman.....	35
2.2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa.....	36
2.2.6. Fotoluminiscencia.....	37

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
3.1. Microestructura.....	41
3.2. Morfología y composición elemental	45
3.3. Propiedades vibracionales	50
3.4. Propiedades ópticas y optoelectrónicas	53
3.5. Mecanismos de reacción y crecimiento	59
 CONCLUSIONES	 65
 PERSPECTIVAS Y TRABAJO A FUTURO	 66
 REFERENCIAS	 67

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. Comparación de la conductividad eléctrica de diferentes materiales típicos [9].	16
Figura 1.2. Esquema de la estructura de bandas características de a) metales, b) semiconductores, y c) aislantes, a temperaturas próximas al cero absoluto [9].	17
Figura 1.3. Estructuras del ZnO, a) sal de roca, b) zinc blenda y c) wurtzita. Las esferas en gris y negro representan átomos de zinc y oxígeno, respectivamente [13].	18
Figura 1.4. Esquema de la estructura electrónica de bandas del ZnO en fase wurtzita [23].	20
Figura 1.5. Esquema del horno para crecer nanoestructuras por el proceso sólido-vapor [55].	24
Figura 1.6. Micrografías SEM de los sustratos de Si colocados junto a las láminas de Zn oxidadas a (a) 300, (b) 400, (c) 500, (d) 600, (e) 800, y (f) 1000 °C [6].	25
Figura 1.7. Colección de nanoestructuras de ZnO sintetizadas bajo condiciones controladas por evaporación térmica de polvos sólidos [12].	26
Figura 2.1. Fotografías del horno tubular estabilizado a una temperatura de. 900 °C.	29
Figura 2.2. Apariencia de la muestra transcurridos (a) 0, (b) 3, (c) 6, (d) 12 y (e) 24 min de oxidación térmica.	30
Figura 2.3. Apariencia del material obtenido (S5) resultado del proceso de oxidación térmica.	30
Figura 2.4. Rayos difractados por una serie de planos cristalográficos. λ : longitud de onda del haz de rayos-x incidente; d : distancia interplanar; θ : ángulo entre el haz incidente y los planos cristalográficos.	32
Figura 2.5. Esquema de las señales producidas a partir de la interacción muestra y el haz de electrones primario [72].	34
Figura 2.6. Esquema del proceso de generación de rayos-x característicos.	34
Figura 2.7. Nomenclatura de líneas características observadas en espectroscopia de energía dispersiva de rayos-x.	35

Figura 2.8. Diagrama de niveles de energía mostrando los estados implicados en la señal de Raman.	36
Figura 2.9. Mecanismos de excitación-emisión.	38
Figura 2.10. Procesos de (a) absorción, (b) emisión espontánea y (c) emisión estimulada en un material semiconductor.	39
Figura 3.1. Difractogramas de las muestras obtenidas de la oxidación térmica de polvos de Zn empleando diferentes tiempos de reacción: 0 (S1), 3 (S2), 6 (S3), 12 (S4) y 24 min (S5). <i>Inserto:</i> Detalle de los difractogramas mostrando el doblete en las reflexiones de bajo ángulo de difracción.	41
Figura 3.2. Micrografías SEM de las muestras obtenidas de la oxidación térmica de Zn empleando diferentes tiempos de reacción. (a) 0, (b) 3, (c) 6, (d) 12 y (e) 24 min.	47
Figura 3.3. Diagrama esquemático de la disposición espacial de las fases presentes en la muestra S1.	49
Figura 3.4. Composición elemental, Zn:O % at., de las estructuras alargadas formadas a partir de las partículas cuasi-esféricas observadas en la muestra S2. Las composiciones EDS fueron estimadas considerando los rayos-x característicos Zn- K_{α} y O- K_{α} .	49
Figura 3.5. Mapeo elemental de las estructuras alargadas (a) formadas a partir de las partículas cuasi-esféricas (b). Las composiciones EDS fueron estimadas considerando los rayos-x característicos Zn- K_{α} y O- K_{α} .	49
Figura 3.6. Espectros Raman de las muestras obtenidas de la oxidación térmica de polvos de Zn empleando diferentes tiempos de reacción: 0 (S1), 3 (S2), 6 (S3), 12 (S4) y 24 min (S5). Los picos Raman de mayor intensidad observados en la muestra S5 (24 min) se indican con flechas.	50
Figura 3.7. Esquema del movimiento relativo de los átomos de Zn y O en los modos normales de vibración E_2 de la estructura w-ZnO (desplazamientos perpendiculares al eje-c).	51
Figura 3.8. Evolución de los modos fonónicos E_2 -low y E_2 -high de la estructura w-ZnO en función del tiempo de oxidación térmica para las diferentes muestras obtenidas: 0 (S1), 3 (S2), 6 (S3), 12 (S4) y 24 min (S5).	52

Figura 3.9. Espectro Raman de la muestra S4 (escala semi-logarítmica).	53
Figura 3.10. Espectros de reflectancia difusa de las muestras obtenidas de la oxidación térmica de polvos de Zn empleando diferentes tiempos de reacción: 0 (S1), 3 (S2), 6 (S3), 12 (S4) y 24 min (S5).	54
Figura 3.11. Espectro de reflectancia difusa de la muestra S5 transformado mediante el formalismo Kubelka-Munk.	56
Figura 3.12. Espectros de fotoluminiscencia de las muestras obtenidas de la oxidación térmica de polvos de Zn empleando diferentes tiempos de reacción: 0 (S1), 3 (S2), 6 (S3), 12 (S4) y 24 min (S5).	57
Figura 3.13. Espectros de fotoluminiscencia y de excitación de la muestra S5. El espectro de reflectancia difusa correspondiente se muestra con fines comparativos.	59
Figura 3.14. Imagen de un tetrápodo de ZnO de simetría tetraédrica, mostrando la dirección de crecimiento a lo largo del eje-c de las extremidades individuales [107].	61
Figura 3.15. Vista esquemática de la propuesta [112] con núcleo hexagonal de cuatro cristalitos de ZnO, (a) vista en perspectiva y (b) vista lateral hacia uno de los bordes.	62
Figura 3.16. Comparación de un diagrama de un cristal-gemelo de TiO ₂ en fase rutilo formado por la formación de un plano-gemelo {101} (a) y tetrápodos de ZnO observados en la muestra S5 (b y c). Con círculos se indican posibles cristales-gemelos.	63
Figura 3.17. Esquema del mecanismo de crecimiento propuesto para la formación de nano- y microestructuras de ZnO empleando el método de oxidación térmica.	64

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1. Valores de energía de brecha prohibida (E_g) a una temperatura de 300 K para algunos semiconductores típicos [10].	17
Tabla 1.2. Coordenadas de los átomos de Zn y O en la estructura wurtzita del ZnO.	19
Tabla 1.3. Propiedades físicas de la estructura wurtzita del ZnO (1 atm; 300K) [20].	19
Tabla 1.4. Ionicidad determinada por Phillips (f_i), Pauling (f_i^P) y Harrison (f_i^H).	20
Tabla 1.5. Frecuencias de los modos fonónicos del ZnO con estructura wurtzita [13].	22
Tabla 2.1. Identificación de las muestras obtenidas en función del tiempo de oxidación térmica.	29
Tabla 2.2. Métodos de difracción de rayos-x por cristales.	31
Tabla 3.1. Composición de fases para las muestras S1-S5.	42
Tabla 3.2. Ángulo de difracción (2θ), ancho medio ($FWHM$), y distancia interplanar (d) de los picos de las reflexiones observadas en los patrones de difracción de rayos-x de las muestras obtenidas por el método de oxidación térmica. La distancia interplanar de los planos cristalográficos reportados para las estructuras h -Zn (JCPDS No. 004-0831) y w -ZnO (JCPDS No. 036-1451) se muestran para con fines de comparación.	44
Tabla 3.3. Composición elemental de las muestras analizadas.	48
Tabla 3.4. Energía de brecha prohibida (E_g), longitud de onda de las emisiones UV (FX) y visible (Def.) y la razón entre sus respectivas intensidades (I_{FX}/I_{Def}) para las distintas muestras obtenidas por oxidación térmica.	59

RESUMEN

Debido a sus propiedades físicas y químicas, la investigación relacionada al óxido de zinc (ZnO) se ha incrementado notablemente durante los últimos años. Su energía de banda prohibida directa de 3.37 eV (300 K), alta energía de enlace de excitón (60 meV), además de su estabilidad química y térmica en ambientes agresivos, hacen del ZnO un material potencial en electrónica, optoelectrónica, catálisis y farmacia. Sin embargo, la integración del ZnO en tecnologías novedosas depende de la factibilidad de obtenerlo en un tamaño y forma adecuados. Por lo tanto, el desarrollo de métodos es un campo de intensa actividad en ciencia de materiales. En este trabajo se reporta la obtención de micro- y nanoestructuras de ZnO mediante la oxidación térmica de polvos de Zn a 900 °C bajo atmosfera no protectora (aire). La evolución de la morfología y las propiedades optoelectrónicas de las estructuras de ZnO obtenidas fueron estudiadas mediante difracción de rayos-x (XRD, por sus siglas en inglés), microscopia electrónica de barrido/espectroscopia de energía dispersiva de rayos-x (SEM/EDS, por sus siglas en inglés), espectroscopia micro-Raman (μ -RS, por sus siglas en inglés), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés), y fotoluminiscencia/espectroscopia de excitación (PL/PLE, por sus siglas en inglés). Los resultados de XRD y μ -RS indican que la oxidación térmica del precursor metálico se completa después de ~ 12 min. El polvo blanco obtenido está compuesto de estructuras multipodo, constituidas por cristales alongados de ZnO en fase wurtzita. El ancho de estos cristales es de alrededor de un micrómetro y de unas cuantas micras en largo. El análisis por SEM/EDS sugiere que las estructuras multipodo son resultado de la formación de varias semillas de ZnO embebidas en un Zn fundido durante las primeras etapas del proceso de crecimiento. Mientras que la energía de brecha prohibida no cambia apreciablemente (~ 3.2 eV), las propiedades luminiscentes tienen una fuerte dependencia con el tiempo transcurrido desde que el proceso de oxidación comienza. Sus espectros de fotoluminiscencia están caracterizados por una débil emisión excitónica (~ 380 nm) y una emisión amarilla (~ 600 nm).

ABSTRACT

Because its physical and chemical properties, the research concerning zinc oxide (ZnO) compound has increased noticeably during the last few years. Its wide direct band gap of 3.37 eV (300 K), large exciton binding energy (60 meV), besides its thermal and chemical stability under harsh environments, make ZnO a potential material in electronics, optoelectronics, catalysis, and pharmacy. However, the integration of ZnO in novel technologies depends in the feasibility of obtaining it in a suitable size and shape. Therefore, development of growing methods is a field of intense activity in material science. Here, we report on the fabrication of ZnO micro- and nanostructures by thermal oxidation of Zn powders at 900 °C under non-protective atmosphere (air). The growth-stage dependence of morphology and optoelectronic properties of the obtained ZnO structures were studied by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS), micro Raman spectroscopy (μ -RS), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and photoluminescence/photoluminescence–excitation spectroscopy (PL/PLE). The XRD and μ -RS results indicate that the thermal oxidation of Zn precursor completes after ~12 min. The obtained white powder is composed by multipod structures constituted by elongated wurtzite ZnO crystals. The width of these crystals is around one micron and a few microns in length. The SEM/EDS analysis suggests that the multipod structures are result of formation of several ZnO seeds embedded in a molted Zn droplet at the very early stages of the growth process. While the DRS-energy gap of the ZnO structures does not change appreciably (~3.2 eV), their luminescence properties have strong dependence on the elapsed time once thermal oxidation begins. Their PL spectra are characterized by a weak UV-excitonic emission (~380 nm) and a broad yellow band (~600 nm).

INTRODUCCIÓN

Los materiales semiconductores son materiales que poseen conductividad eléctrica intermedia a la observada en metales y aislantes. Además, su conductividad eléctrica muestra una fuerte dependencia con la temperatura y a la inclusión de minúsculas cantidades de impurezas. Estas características permiten utilizarlos en la fabricación de una amplia diversidad de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, por ejemplo, el diodo Schottky está basado en la unión de un metal y un semiconductor. Este elemento permite el transporte de corriente eléctrica en un sentido pero no en el sentido contrario, propiedad que se utiliza para rectificar la corriente alterna, detectar señales de radio, amplificar señales de corriente eléctrica, y en la electrónica digital actúa como interruptor, entre otras aplicaciones.

El trabajo aquí reportado se centra en uno de estos materiales versátiles: el óxido de zinc (ZnO), semiconductor perteneciente a la familia IIB-IVA, que en años recientes ha generado un gran interés debido a sus propiedades físicas y químicas [1]. Este semiconductor posee una brecha prohibida de transición directa de 3.37 eV a 300 K, una alta energía de enlace de excitón (60 meV) [2] y un alto punto de fusión (1975°C), además de ser un compuesto resistente a ambientes químicos agresivos. Por estos motivos es considerado como uno de los compuestos semiconductores más prometedores en el campo de la electrónica y optoelectrónica, pues su energía de brecha prohibida lo convierte en un excelente candidato para la fabricación de dispositivos emisores de luz, tanto en la región ultravioleta (UV) como en el espectro visible. Específicamente, el valor de su brecha prohibida y energía de enlace de excitón lo posicionan como un buen candidato para emplearse en la fabricación de láseres de luz UV, fuentes de luz blanca y detectores que operan en el rango de longitudes de onda de 320 a 400 nm. Aún más, las últimas investigaciones lo presentan como un aspirante fuerte para ser usado en dispositivos acústicos de transparencia electrónica y sensores de gas [3,4].

Debido a que las aplicaciones tecnológicas del ZnO están íntimamente ligadas con el control de su microestructura es que es necesario estudiar cómo éstas dependen del proceso empleado para su obtención. Este trabajo se centra en el estudio de la evolución de

la morfología, propiedades estructurales y optoelectrónicas de micro- y nanoestructuras de ZnO obtenidas mediante la oxidación térmica de polvo de zinc metálico.

En relación a la obtención de ZnO empleando Zn metálico como material fuente, algunos estudios se han realizado previamente, como el desarrollado por Gui *et al.* [5], cuyo trabajo se centra en la obtención de nanopartículas de ZnO por el método de evaporación térmica. Si bien su trabajo se enfoca en explicar el proceso de oxidación, no se hace referencia a las propiedades ópticas del material obtenido. Recientemente, Yuan *et al.* [6] estudiaron el cambio estructural de ZnO en relación a la temperatura de oxidación de Zn y propusieron que la formación del óxido metálico se produce a través de tres mecanismos diferentes de crecimiento dependiendo de la temperatura de oxidación. Es de notar que, ambos trabajos se enfocan solamente en una de las dos variables relacionadas de manera directa con la técnica de oxidación térmica: temperatura y tiempo. Sin embargo, no se analiza la transformación microestructural del polvo de Zn hasta obtener ZnO cristalino y, por otro lado, no se menciona cómo se modifican las propiedades ópticas y optoelectrónicas del material obtenido durante el proceso de transformación.

Por lo anterior, el principal objetivo de la investigación que aquí se reporta, es el de realizar un estudio detallado de la transformación que ocurre al someter polvo de zinc metálico a un rápido proceso de oxidación durante un tiempo específico, así como de las características del material resultante: óxido de zinc. Se espera que este estudio permita elucidar el mecanismo de formación de las estructuras obtenidas, que a su vez proporcione información relativa a la posibilidad de controlar su tamaño y/o morfología resultante. Por otra parte, el estudio aquí presentado de la evolución de las propiedades ópticas y optoelectrónicas del ZnO formado, tiene por intención el de aportar datos relativos a la posibilidad de controlar dichas propiedades empleando el método de oxidación térmica.

El presente documento está organizado de la siguiente manera: el primer capítulo trata sobre las características generales del ZnO, su estructura cristalina y sus potenciales aplicaciones tecnológicas; en el segundo capítulo se discute la metodología empleada y se describen los principios de las técnicas utilizadas para la caracterización de las estructuras

de ZnO obtenidas; el tercer capítulo contiene los resultados obtenidos y el análisis pertinente; y finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan las características de los materiales semiconductores, para luego describir las principales particularidades de la estructura cristalina del óxido de zinc (ZnO) y de sus propiedades físicas de interés. Posteriormente, se hace un recuento de algunas de las metodologías comúnmente empleadas para la obtención de micro- y nanoestructuras de ZnO. Para contextualizar la investigación, se hace referencia a trabajos previos que se han realizado empleando técnicas de alta temperatura para la obtención de ZnO. Finalmente, para poner en relieve la importancia de este semiconductor, se mencionan algunas de sus potenciales aplicaciones tecnológicas.

1.1. Materiales semiconductores: generalidades

Una de las clasificaciones más generales de los materiales los concentra en cinco clases: metales, cerámicos, polímeros, composites y semiconductores [7]. Esta categorización se basa en el tipo de átomos involucrados, la naturaleza de la unión interatómica, la conductividad eléctrica y la estructura interna de los mismos [8], por lo cual cada uno de estos grupos posee propiedades distintivas. En seguida se da una breve descripción de cada una de estas clases.

- Los metales se caracterizan por ser sólidos a temperatura ambiente (~ 300 K), excepto el mercurio. Este tipo de materiales consta de átomos que se mantienen unidos por electrones deslocalizados que son los responsables de algunas de sus propiedades características como son, entre otras, la buena conductividad térmica y eléctrica. Es de notar que gran parte de los elementos de la tabla periódica son metales.
- Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión covalente de unidades moleculares más simples llamadas monómeros, en general suelen ser malos conductores eléctricos, por lo que se emplean frecuentemente como aislantes. La mayoría de los polímeros son compuestos orgánicos basados en carbono, hidrógeno y otros elementos no metálicos tales como el azufre y el cloro.

- Un material cerámico es un sólido inorgánico no metálico, consistente de un arreglo de átomos interconectados. Los cerámicos están usualmente asociados a enlaces mixtos –combinaciones de enlaces covalentes, iónicos e inclusive metálicos–. En general, son duros, pero frágiles, pobres conductores eléctricos y térmicos, tienen alta resistencia a esfuerzos de compresión, pero no de tensión [9].
- Un compuesto es el resultado de la combinación de dos o más clases de materiales que difieren en forma y composición química, y que son esencialmente insolubles entre sí. Este tipo de materiales conservan, al menos parcialmente, las propiedades de sus sistemas constituyentes y se diseñan para que presenten la combinación de propiedades más favorable. La principal característica de estos materiales reside en que un componente conforma la matriz que soporta al resto de los constituyentes, de manera que los materiales se comporten como un único material [7].
- Los semiconductores son la única clase de material clasificados en base a una propiedad física: la conductividad eléctrica. Aquellos materiales cuya conductividad eléctrica es intermedia entre los metales y los materiales aislantes son considerados semiconductores. Muchos de los semiconductores en principio pueden ser considerados cerámicos, más si su aplicación está en función de sus propiedades eléctricas u optoelectrónicas, son semiconductores todos aquellos materiales cuya energía de brecha prohibida es menor a ~ 4.0 eV [8].

Como se mencionó anteriormente, la conductividad eléctrica es la propiedad que permite considerar a un material como semiconductor. Si se considera a la conductividad eléctrica como la medida de la capacidad de un material para que la corriente eléctrica circule libremente a través él, entonces, ésta depende de la estructura atómica del material. En la Figura 1.1 se presenta una comparación de los valores de conductividad eléctrica de algunos materiales. En los materiales empleados como conductores eléctricos (metales) se precisa de una alta conductividad eléctrica para transportar la corriente eléctrica, sin que para ello se disipe una cantidad importante de energía; en los materiales aislantes (cerámicos o polímeros) se necesita una conductividad eléctrica baja, de modo tal que impida la ruptura dieléctrica del material o la generación de arcos eléctricos entre conductores; y en los materiales semiconductores se requiere aprovechar las propiedades

eléctricas para la fabricación de dispositivos electrónicos u optoelectrónicos (celdas solares, transistores, circuitos lógicos, diodos, entre otros).

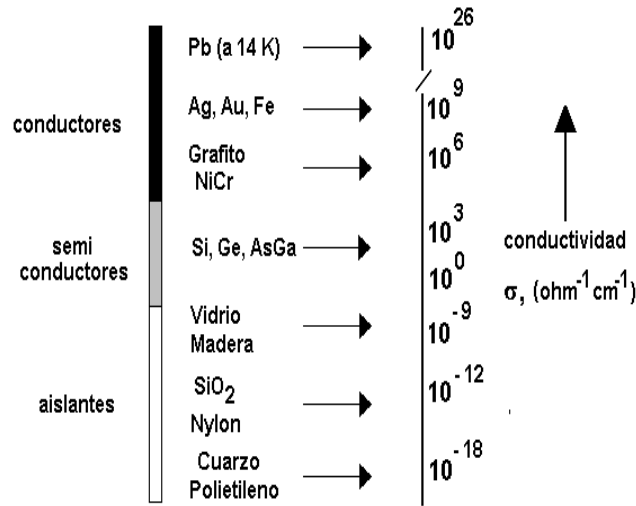


Figura 1.1. Comparación de la conductividad eléctrica de diferentes materiales típicos [10].

Desde el punto de vista de la física cuántica, la conductividad eléctrica de un material puede explicarse en función de las características de su estructura electrónica. En general, las estructuras electrónicas de los materiales cristalinos están conformadas por rangos de energía asociados a estados permitidos, a los que se les conoce como bandas de estados electrónicos, las cuales pueden estar separadas por rangos de energía correspondientes a estados no permitidos. Como se observa en la Figura 1.2, en el caso de los metales, la banda de estados electrónicos ocupada por los electrones de valencia de mayor energía (banda de valencia, BV) está traslapada con la banda siguiente de mayor energía (banda de conducción, BC). Por tanto, un electrón que es acelerado por un campo eléctrico, por pequeño que éste sea, es capaz de adquirir energía cinética adicional y ocupar el siguiente estado permitido desocupado. Ésta es la razón de la buena conductividad eléctrica observada en los metales. Por el contrario, los materiales semiconductores se caracterizan por la existencia de un rango de energías de estados no permitidos (brecha prohibida) entre la BV y la BC. A la energía mínima necesaria para que un electrón de la BV se promueva a la BC se le conoce como energía de brecha prohibida (E_g). Mientras que en los materiales semiconductores el valor de la E_g es menor a ~ 4.0 eV, para los materiales aislantes el valor de la E_g es superior a éste valor. En la Tabla 1.1 se muestran los valores de E_g para algunos materiales semiconductores típicos.

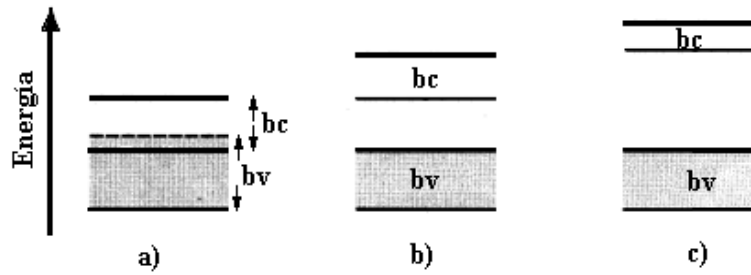


Figura 1.2. Esquema de la estructura de bandas características de a) metales, b) semiconductores, y c) aislantes, a temperaturas próximas al cero absoluto [10].

Tabla 1.1. Valores de energía de brecha prohibida (E_g) a una temperatura de 300 K para algunos semiconductores típicos [11].

Semiconductor	E_g (eV)
Si	1.14
Ge	0.67
InP	1.35
GaP	2.26
GaAs	1.43
CdS	2.42
CdTe	1.45
ZnO	3.37
ZnS	3.60

Ahora bien, en los semiconductores cada átomo aporta un determinado número de electrones de valencia para formar enlaces interatómicos. A temperaturas próximas al cero absoluto (0 K), todos los electrones de valencia participan en la formación de enlaces, de tal forma que la BV se encuentra completamente llena, mientras que la BC se encuentra completamente vacía, en estas condiciones no puede establecerse una corriente eléctrica. Sin embargo, si la energía de enlace de los electrones es relativamente baja, de forma que a temperaturas ordinarias (300 K) una fracción de electrones puede romper su enlace y promoverse a la BC, puede participar en los procesos de conducción eléctrica cuando se aplica un campo eléctrico. Por este motivo los materiales semiconductores se comportan como aislantes a temperaturas bajas, mientras que conforme aumenta su temperatura su conductividad eléctrica se incrementa. Esta tendencia se observa hasta cierto límite de temperatura, donde la dispersión de electrones por fonones es substancial, ello en detrimento de la conductividad eléctrica.

1.2. El óxido de zinc

Las investigaciones relacionadas con el ZnO se pueden encontrar desde la década de 1930 [11]. El interés sostenido en este compuesto se debe principalmente a sus propiedades físicas y químicas, y a que puede obtenerse en una amplia variedad de morfologías, al demostrar que probablemente tiene la familia más rica de estructuras entre todos los materiales semiconductores conocidos [13]. Este semiconductor pertenece a la familia IIB-VIA y cristaliza en tres fases alotrópicas: sal de roca, blenda de zinc y wurtzita (ver Figura 1.3).

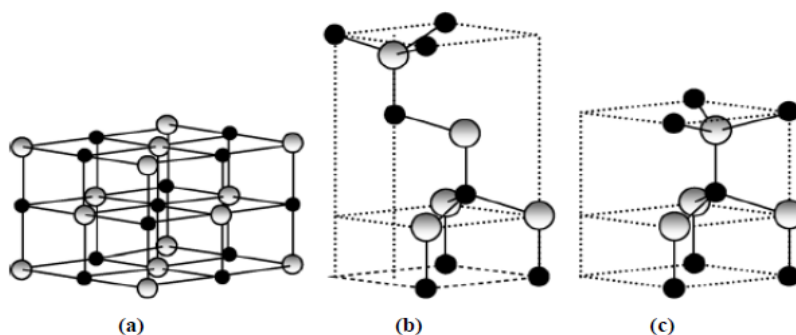


Figura 1.3. Estructuras del ZnO:(a) sal de roca, (b) zinc blenda y (c) wurtzita. Las esferas en gris y negro representan átomos de zinc y oxígeno, respectivamente [14].

Mientras que el ZnO con estructura tipo sal de roca puede obtenerse aplicando presiones superiores a 10 GPa, la estructura blenda de zinc puede sintetizarse mediante crecimiento epitaxial al emplear sustratos de estructura cúbica y se consigue únicamente a bajas temperaturas [15,16]. La fase estable del ZnO en condiciones normales de presión y temperatura (1 atm; 300 K) es la estructura hexagonal tipo wurtzita. Esta estructura muestra una secuencia de apilamiento ABABAB...a lo largo del eje- c [17,18], en la que cada anión está coordinado por cuatro cationes localizados en las esquinas de un tetraedro regular y viceversa [19], concibiéndose como una estructura de planos de átomos de oxígeno y de zinc alternándose con un desplazamiento de $0.38c$ -en una estructura ideal-. Otra manera de entender la estructura cristalina del ZnO tipo wurtzita es considerando que los aniones (O^{2-}) conforman un empaquetado hexagonal compacto, mientras que los cationes (Zn^{2+}) ocupan la mitad de las posiciones de los intersticios tetraédricos. En la Tabla 1.2 se presentan las

coordenadas para los átomos de zinc y oxígeno en la estructura de ZnO en fase wurtzita [20].

Tabla 1.2. Coordenadas de los átomos de Zn y O en la estructura wurtzita del ZnO.

Átomo	Coordenadas		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Zn	1/3	2/3	0
O	1/3	2/3	0.3821

En cuanto al parámetro de red de la estructura wurtzita del ZnO se han realizado varias determinaciones con valores que van desde 3.2475 hasta 3.2501 Å para el parámetro *a*, y desde 5.2042 hasta 5.2075 Å para el parámetro *c*. Debido a estas diferencias se han publicado variaciones en la razón *c/a* que abarcan desde 1.593 a 1.603. En la notación de Schoenflies, el ZnO se identifica con el grupo espacial C_{6v}^4 y en la nomenclatura de Hermann-Mauguin con la notación $P6_3mc$.

La Tabla 1.3 enlista algunas de las propiedades físicas del ZnO que resultan de la conformación de la estructura descrita anteriormente.

Tabla 1.3. Propiedades físicas de la estructura wurtzita del ZnO (1 atm; 300 K) [21].

Propiedad	Valor
a_0	3.2495 Å
c_0	5.2069 Å
a_0/c_0	1.602
Fase estable	wurtzita
Densidad	5.606 gcm ⁻³
Punto de fusión	2248 K
Constante dieléctrica	2.008-2.029
Energía de brecha prohibida	3.37 eV
Concentración de portadores	< 106 cm ⁻³
Energía de enlace de excitón	60 meV
Masa efectiva del electrón	0.24 m_0

Además de estas características estructurales, si se considera la diferencia de electronegatividad existente entre el zinc (1.6) y el oxígeno (3.5) se observa en su enlace un grado de ionicidad importante [14,22]. Por esta razón Klingshirn [12] lo propone como un material de referencia en la física del estado sólido. Con fines de comparación en la Tabla

1.4 se presentan los valores de ionicidad para diferentes compuestos semiconductores, incluido el ZnO.

Tabla 1.4. Ionicidad determinada por Phillips (f_i), Pauling (f_i^P) y Harrison (f_i^H) [23].

Compuesto	f_i	f_i^P	f_i^H
MgO	0.841	0.88	-
MgS	0.786	-	-
MgSe	0.790	-	-
MgTe	0.554	-	-
ZnO	0.616	0.80	0.69
ZnS	0.623	0.59	0.69
ZnSe	0.630	0.57	0.70
ZnTe	0.609	0.53	0.68
CdS	0.685	0.59	0.74
CdSe	0.699	0.58	0.74
CdTe	0.717	0.52	0.76
HgS	0.790	-	-
HgSe	0.680	-	-
HgTe	0.650	-	0.78

En lo que respecta a la estructura electrónica de bandas del ZnO, la parte inferior de la BC se forma esencialmente a partir de niveles 4s del zinc y la parte superior de la BV a partir de niveles 2p del oxígeno. Por otra parte, el máximo de la BV y el mínimo de la BC coinciden en el mismo vector de onda ($k=0$), de tal modo que el ZnO resulta en un semiconductor de banda directa. Ahora bien, la BV del ZnO se divide en tres sub-bandas conocidas como A, B y C, como se muestra en la Figura 1.4, en donde A y C tienen una simetría Γ_7 , en tanto que la sub-banda B muestra una simetría Γ_9 [24].

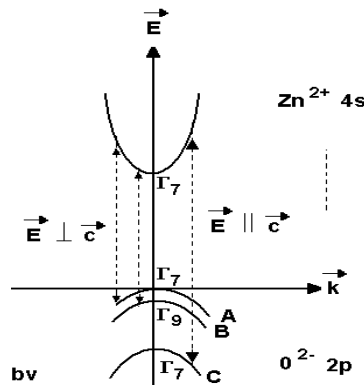


Figura 1.4. Esquema de la estructura electrónica de bandas del ZnO en fase wurtzita [24].

Por otro lado, estudios relacionados con la densidad de estados electrónicos revela dos bandas primarias entre 0 y -10 eV (determinados desde el máximo de la BV). La banda superior primaria se deriva de orbitales $2p$ del O y $4s$ del Zn, mientras que la banda inferior se forma a partir de electrones $3d$ del Zn entre -7 y -8 eV [25].

En cuanto a las propiedades fotoluminiscentes, como regla general, diversas formas del ZnO tales como polvo, monocristales y películas delgadas exhiben dos bandas de emisión. La primera de ellas corresponde a una banda de longitud de onda corta localizada en la región ultravioleta (UV), cercana al borde de absorción óptico. A esta banda se le ha asociado una naturaleza excitónica. La segunda, es una banda ancha de longitud de onda larga compuesta por la superposición de varias sub-bandas, ubicada en la región visible del espectro electromagnético. La posición del máximo de intensidad de esta banda puede variar desde el azul hasta el naranja dependiendo del método de preparación que determina la sub-banda predominante. La banda ancha visible ha sido asociada con la presencia de defectos puntuales en la red del ZnO [26,27].

Wang *et al.* [28] han reportado tres bandas de emisión para estructuras de ZnO obtenidas por medio del proceso sólido-vapor, una fuerte emisión UV alrededor de los 386 nm, una débil banda azul de longitud de onda de 440 a 480 nm y una banda verde casi imperceptible localizada en los 510 a 580 nm. A partir de estos resultados estos autores han sugerido que mientras la señal UV puede tener por origen la emisión cerca del borde de la brecha prohibida, la emisión verde es ocasionada por transiciones electrónicas involucrando estados de vacancias de oxígeno (V_O). Sin embargo, otros estudios sugieren que los centros responsables de la luminiscencia verde son impurezas de iones Zn^{2+} [29,30], vacancias de zinc (V_{Zn}) [31,32], V_O [33], zinc intersticial (Zn_i) [34], anti-sitios de oxígeno (O_{Zn}) [13], o inclusive transiciones electrónicas entre estados Zn_i y V_{Zn} . Por lo que aún el origen, no sólo de la emisión verde en el ZnO, en cambio de todas las sub-bandas que componen la emisión visible es aún controversial.

En lo que respecta a las propiedades vibracionales de la estructura wurtzita del ZnO, dado que la celda primitiva está constituida por dos unidades formularias (4 átomos) se tienen 12 modos fonónicos, estos son: un longitudinal acústico (LA), dos transversales acústicos (TA), tres longitudinales ópticos (LO) y seis transversales ópticos (TO) [14]. La

fórmula irreducible para los modos ópticos localizados en el centro de la primera zona de Brillouin (punto Γ donde $k = 0$) corresponde a:

$$\Gamma = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2 \quad (1.1)$$

En esta fórmula, los modos vibracionales A_1 y E_1 corresponden a modos polares y son activos tanto en espectroscopia Raman, como en infrarrojo. En los modos A_1 y E_1 , los átomos se mueven de manera paralela y perpendicular al eje- c de la celda unitaria, respectivamente. Los modos fonónicos con simetría E_2 son activos únicamente en espectroscopia Raman y corresponden a modos no polares asociados a la vibración de las subredes de iones Zn (E_2 -low) y oxígeno (E_2 -high). Finalmente, los modos B_1 (B_1 -low y B_2 -high) son inactivos tanto en espectroscopia Raman como en infrarrojo, por lo que se le conoce como modos silenciosos [14,35]. En la Tabla 1.5 se presentan las frecuencias y asignaciones de los modos normales de vibración reportados para el ZnO en fase wurtzita.

Tabla 1.5. Frecuencias de los modos fonónicos del ZnO con estructura wurtzita [14].

Simetría	Espectroscopia Raman (cm^{-1})	Espectroscopia Infrarrojo (cm^{-1})	Cálculos Teóricos (cm^{-1})	Ref.
A_1 -TO	380, 369, 380	380	382, 386	[36-38,39-43]
E_1 -TO	407, 409, 410, 413	408, 409, 412	316, 407	[36-38,39,40,42,43]
A_1 -LO	574, 576, 579	570, 574, 577	548	[37,39-43]
E_1 -LO	583, 587, 588, 591	588, 591, 592	628	[36,37,39,40,42,43]
E_2 -low	98, 99, 101, 102	---	98, 126	[36-38,39-41,43]
E_2 -high	437, 438, 444	---	335, 433	[36,37,39-41]
B_1 -low	---	---	240	[14]
B_2 -high	---	---	540	[14]

1.3. Obtención de micro- y nanoestructuras de ZnO

En el ámbito de estudio de los semiconductores se han propuesto y desarrollado una amplia variedad de técnicas para sintetizar diferentes tamaños y formas de micro- y nanoestructuras de ZnO. En la mayoría de los casos en forma de polvo, monocristales o película delgada. Aunque en los últimos años, las nanoestructuras unidimensionales (1D)

de los semiconductores tales como nanohilos y nanobarras han llamado la atención de los investigadores en este campo.

Para Sunandan *et al.* [44], los métodos para sintetizar micro- y nanoestructuras de ZnO se pueden clasificar en dos grupos: fase en solución y fase en gas. El primer grupo requiere soluciones acuosas por ello se conocen como técnicas hidrotermal, entre ellas se tiene la ruta sol-gel [45], las de crecimiento asistidas por plantillas [46], la técnica de pirolisis [47,48] y la electroforesis [49]. El segundo bloque requiere un ambiente controlado, con temperaturas entre 500 y 1500°C, algunos de los métodos pertenecientes a la fase en gas son: el transporte en fase vapor [50-53], la deposición física de vapor [54], la deposición química de vapor [55], la deposición de vapor químico metal-orgánico [56], la deposición asistida por microondas [49], la oxidación térmica y la condensación [57]. A continuación y de manera sucinta, se mencionan las características más relevantes de algunos de estos métodos.

En general, los métodos que demandan una menor temperatura y presión son los económicamente más atractivos, debido a que no se requiere un equipamiento de costo elevado para su implementación, entre ellos se encuentra el sol-gel, hidrotermal y la técnica de depósito por baño químico, esta última permite la síntesis de ZnO utilizando bajas temperaturas, además de que permite regular el proceso de nucleación y crecimiento del semiconductor por medio de la variación de la concentración del precursor [58]. Por medio de la técnica hidrotermal se han sintetizado nanoestructuras tales como nanorodillos y nanoflores, entre otras, en donde el pH de la solución precursora y la temperatura de reacción juegan un rol determinante [59,60]. De manera análoga, en el método solvotermal, la presión de vapor saturado juega un papel importante en el control de la morfología, una menor presión de vapor saturado tiende a formar cristales de ZnO relativamente grandes y viceversa [61].

Reza *et al.* [62] sintetizaron películas delgadas de ZnO a partir de la oxidación térmica del Zn metálico mediante la técnica de deposición física en fase vapor. Estas nanoestructuras mostraron una fuerte emisión UV y una relativamente débil emisión verde, confirmando que, independientemente de la forma obtenida, el ZnO exhibe dos bandas luminiscentes.

1.3.1. Métodos de crecimiento de alta temperatura

En comparación a otros métodos, la técnica de oxidación térmica empleada para la obtención de micro- y nanoestructuras de ZnO resulta ser relativamente rápida, no requiere de un gasto considerable en infraestructura y logra resultados equiparables a los ya mencionados. Asimismo, según se verá más adelante, ha demostrado ser una técnica confiable.

Wang *et al.* [19] han desarrollado métodos de evaporación que se sirven de un horno horizontal (como el que ilustra la Figura 1.5) con control de temperatura, presión, atmósfera, sustrato, etcétera. Sin embargo, este método requiere del uso de un sistema de control para el suministro de gas, juntas en los extremos del tubo, y el ensamble de una bomba mecánica y turbo molecular para generar un vacío de hasta 2×10^{-3} Torr, entre otros aditamentos; lo que si bien conduce a un alto nivel de control en el proceso, resulta en un elevado costo del producto final.

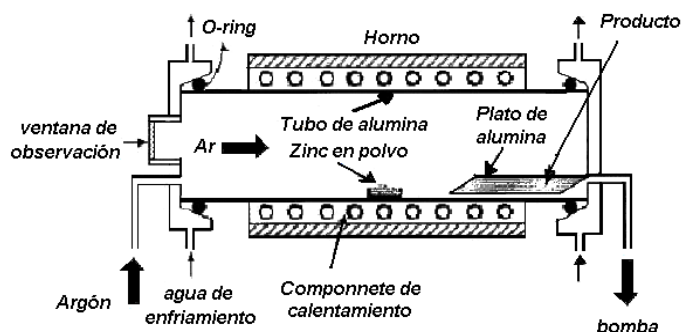


Figura 1.5. Esquema del horno para crecer nanoestructuras por el proceso sólido-vapor [62].

Un reporte detallado sobre las morfologías de micro- y nanoestructuras de ZnO obtenidas a partir de la oxidación de Zn a diferentes temperaturas (ver Figura 1.6) fue presentado recientemente por Yuan *et al.* [6]. En este estudio los autores hacen notar que la comprensión de los mecanismos de crecimiento de ZnO a partir de la oxidación térmica del Zn tiene implicaciones prácticas para el control de la morfología y relación del aspecto de las nanoestructuras de ZnO. Además se discuten los posibles procesos de formación a diferentes temperaturas de oxidación térmica. Al respecto se sugiere que por debajo del punto de fusión del Zn (415°C) se tiene una transformación sólido-sólido, la transformación líquido-sólido ocurre a temperaturas que están entre el punto de fusión y el

de ebullición (907°C), y finalmente, una transformación vapor-líquido sucede cuando se tienen temperaturas por arriba del punto de ebullición del Zn. Los autores concluyen que por debajo del punto de fusión del Zn se obtienen nanocables, mientras que por encima de este punto se obtiene una estructura en forma de tetrápodo, no obstante este estudio solamente se enfoca a determinar las características de la transformación estructural sin relacionarla con los efectos en las propiedades ópticas que se van sucediendo en el material obtenido.

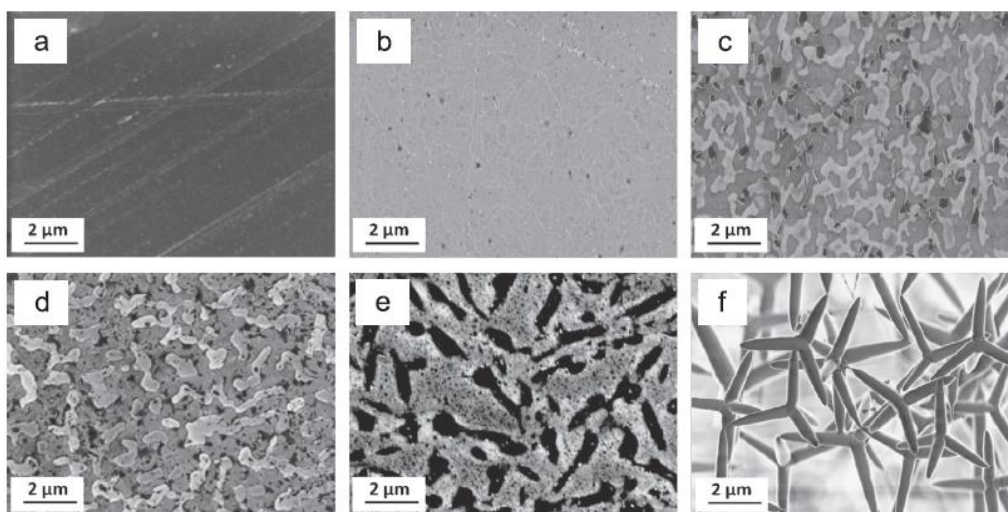


Figura 1.6. Micrografías SEM de los sustratos de Si colocados junto a láminas de Zn oxidadas a (a) 300, (b) 400, (c) 500, (d) 600, (e) 800, y (f) 1000 °C [6].

A partir de propósitos de investigación diferentes, Gui *et al.* [5] desarrollaron un método de dos pasos para obtener micro- y nanopartículas de ZnO; primero estabilizaron por evaporación térmica las nanopartículas de Zn, posteriormente, mediante inducción híbrida, calentaron a 850°C el material durante 8 horas para obtener nano- y micropartículas de ZnO.

Finalmente, para cerrar esta revisión sobre las técnicas de obtención de micro- y nanoestructuras de ZnO, es de resaltar que estructuras tipo nanocintas cuasi-unidimensionales han sido sintetizadas para los óxidos semiconductores de Zn, Sn, In, Cd y Ga a partir de la evaporación de polvos metálicos a altas temperaturas (ver Figura 1.7) [13].

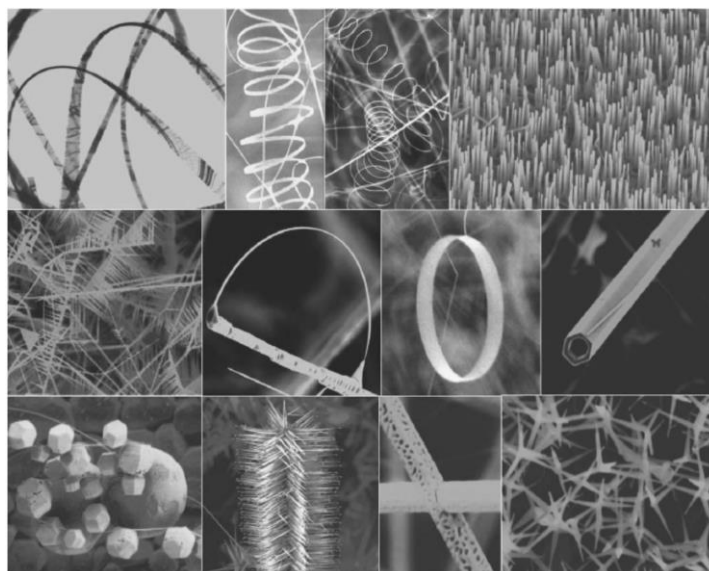


Figura 1.7. Colección de nanoestructuras de ZnO sintetizados bajo condiciones controladas por evaporación térmica [13].

1.4. Aplicaciones del ZnO

Como en anteriores apartados se ha mencionado, el ZnO ha despertado un gran interés debido a algunas de sus características relevantes, tales como resistencia eléctrica en un rango de 10^{-3} a $10^{-5} \Omega\text{cm}$, transparencia óptica en la región visible, alta estabilidad electroquímica, energía de brecha prohibida de 3.37 eV a temperatura ambiente, energía enlace de excitón de 60 meV [11], abundancia en la naturaleza y su prácticamente nula toxicidad [63,64].

Debido a que el ZnO es un semiconductor de banda ancha directa resulta ser un material promisorio para la fabricación de dispositivos fotónicos, ópticos y electrónicos. Asimismo, es un compuesto apropiado para ser empleado en láseres de luz ultravioleta, detectores que operan en el rango de longitudes de onda de 320 a 400 nm y para aplicaciones optoelectrónicas en el rango de longitudes de onda corta. Por otra parte, su transparencia a la luz visible, alta conductividad eléctrica obtenida mediante procesos de dopamiento, en combinación con sus propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas son de interés en la fabricación de actuadores, sensores piezoeléctricos y nanogeneradores. Aún más, la variedad morfológica en la que puede producirse el ZnO permite el uso de este material en una amplia diversidad de aplicaciones [14]. Así, por ejemplo, nanoestructuras 1D de ZnO, como nanotubos, nanohilos, nanocintas, por mencionar algunas, han atraído en

años recientes el interés de los investigadores, pues se ha demostrado que la fabricación de transistores de efecto de campo basados en esta clase de nanoestructuras resultan ser sensores ultrasensibles para detectar una gran cantidad de gases y especies biomédicas.

La capacidad de aplicabilidad del ZnO queda constatada en los trabajos de Norton *et al.* [65], quienes muestran que el ZnO tipo-*p* puede ser utilizado en la fabricación de varistores, diodos emisores de luz [66] y electrodos transparentes [67], además de que tiene aplicaciones como sensor de gas [68], en celdas solares [69] y en el almacenamiento de hidrógeno [70]. Por su parte, Lukas *et al.* [71] han demostrado que dependiendo del elemento con el que se impurifique el ZnO se pueden modificar sus propiedades optoelectrónicas, de tal manera que sea factible su uso como conductores eléctricos de alta transparencia óptica en el espectro visible. Así, dopantes del grupo IIIA (B, Al, In, Ga) y grupo IVA (Pb, Sn) se han empleado para aumentar su conductividad.

En lo relacionado a otras aplicaciones distintas a las electrónicas y optoelectrónicas, junto con el ácido esteárico, el ZnO se utiliza en la vulcanización del caucho en la fabricación de neumáticos, suelas de zapatos, e incluso discos de hockey. Éste además se utiliza en la producción de hormigón, al contribuir en su transformación en concreto y al mejoramiento de su resistencia al agua. El ZnO presenta propiedades antibacterianas y desodorizantes, por esta razón, se emplea en aplicaciones médicas como ingrediente activo de cremas para tratar afecciones como la dermatitis y otras irritaciones de la piel, e inclusive en el tratamiento de la caspa. Finalmente, debido a sus propiedades ópticas, este compuesto también se utiliza en protectores solares [72].

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se describe el método empleado para la obtención de las micro- y nanoestructuras de ZnO estudiadas, mencionando los protocolos de preparación del contenedor para el material fuente y del horno tubular empleado para llevar a cabo la oxidación térmica. Por otra parte, se presentan los principios de las técnicas utilizadas en la caracterización de los materiales obtenidos.

2.1. Metodología de crecimiento

El proceso de oxidación térmica en un horno tubular es un procedimiento que, si bien es en términos generales simple, requiere de un alto grado de limpieza tanto en el material utilizado, como en el tubo de trabajo empleado para tal fin. Por esta razón, antes de realizar cada uno de los crecimientos se aplicó al crisol de alúmina utilizado como receptáculo del material fuente el protocolo de limpieza RCA-1 seguido del protocolo RCA-2 desarrollados por los laboratorios Werner Kern & RCA [73].

El protocolo de limpieza RCA-1 consistió en poner en contacto el crisol de alúmina con una solución consistente de una mezcla de cinco partes de agua ultra pura ($>18\text{ M}\Omega\text{ cm}$) y una parte de hidróxido de amonio (sol. 28.0-30.0%) a una temperatura de 70°C . En seguida se añadió una parte de peróxido de hidrógeno (sol. 30%), y transcurrido un lapso de tiempo se decantó la solución, para luego lavar el crisol en repetidas ocasiones con agua ultra pura. Para el protocolo RCA-2, el crisol se lavó empleando una solución consistente de una mezcla de seis partes de agua ultra pura y una parte de cloruro de hidrógeno (sol. 36.5-38.0%), nuevamente a 70°C , transcurrido un lapso de tiempo se añadió una parte de peróxido de hidrógeno (sol. 30%). Finalmente, el crisol fue lavado en repetidas ocasiones con agua ultra pura y secado a 70°C .

En cada experimento el tubo de trabajo (material: cuarzo; longitud: 120 cm; diámetro externo: 5 cm) fue lavado con detergente comercial y enjuagado con abundante agua potable con la finalidad de eliminar posibles residuos sólidos. En seguida el tubo de trabajo fue lavado empleando una solución de ácido clorhídrico a fin de disolver restos de óxidos que pudieran estar adheridos, en seguida este fue enjuagado con abundante agua potable. Posteriormente, éste fue nuevamente lavado con detergente comercial y enjuagado

con agua ultra pura. Finalmente, el tubo de trabajo fue sometido a un pretratamiento térmico durante un lapso de 2 h a una temperatura de 1000 °C con la intención de eliminar cualquier contaminante remanente.

Todos los experimentos de oxidación térmica se realizaron empleando un horno tubular Thermo Scientific Lindberg Blue M acoplado a un controlador de temperatura integral-diferencial-proporcional (PID, por sus siglas en inglés). Brevemente, una vez introducido el tubo de trabajo en el horno tubular la temperatura de éste se elevó hasta 900 °C a una tasa de calentamiento de 5 °C/min, manteniéndose siempre abiertos ambos extremos del tubo de trabajo. Alcanzada esta temperatura se esperó un lapso de 10 min para garantizar la estabilidad del horno (Figura 2.1). Enseguida se introdujo rápidamente el crisol de alúmina conteniendo 1.5 g de polvo de zinc metálico (Meyer, ensayo >99%), posicionándolo al centro del horno con la ayuda de una barra de cuarzo. Una vez colocado el crisol éste permaneció al centro del horno por un tiempo determinado (3, 6, 12 y 24 min) antes de ser extraído (Figura 2.2), para luego dejarse enfriar a temperatura ambiente (Figura 2.3). La nomenclatura empleada en lo subsecuente para la identificación de las muestras en función del tiempo de exposición a alta temperatura se presenta en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Identificación de las muestras obtenidas en función del tiempo de oxidación térmica.

Muestra	S1	S2	S3	S4	S5
Tiempo (min)	0	3	6	12	24

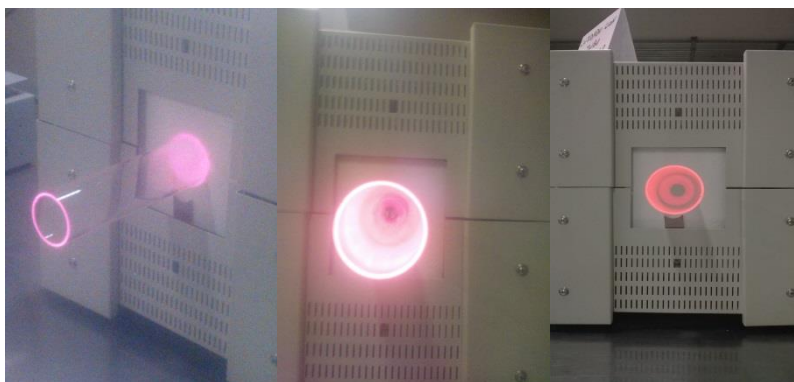


Figura 2.1. Fotografías del horno tubular estabilizado a una temperatura de 900°C.

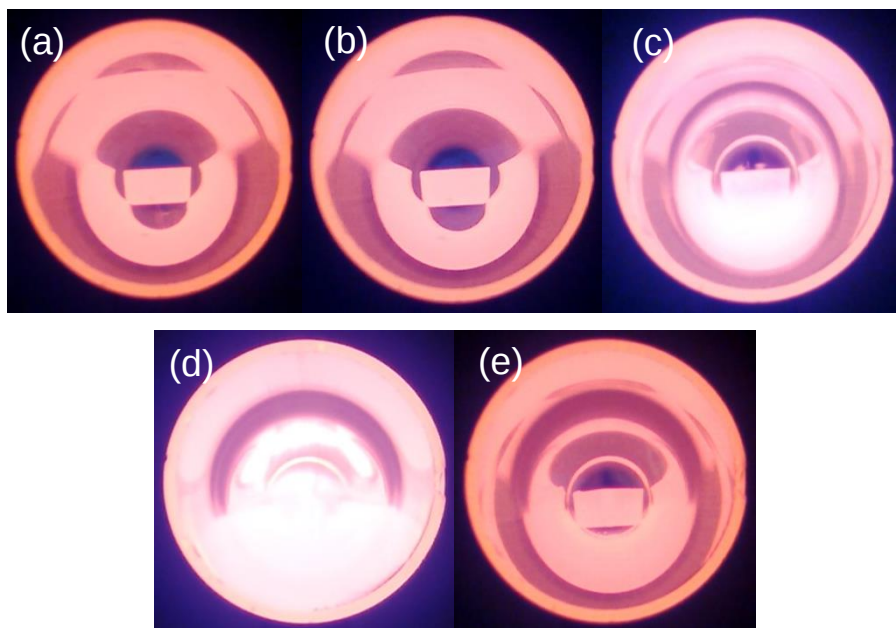


Figura 2.2. Apariencia de la muestra transcurridos (a) 0, (b) 3, (c) 6, (d) 12, y (e) 24 min de oxidación térmica.



Figura 2.3. Apariencia del material obtenido (S5) resultado del proceso de oxidación térmica.

2.2. Técnicas de caracterización

Esta sección se centra en la descripción de cada una de las técnicas empleadas en la caracterización de las propiedades ópticas y estructurales de los materiales obtenidos; se abordarán los principios de las técnicas de difracción de rayos-x, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersiva de rayos-x, espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectancia difusa y fotoluminiscencia.

2.2.1. Difracción de los rayos-x

En 1895 el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen (1845–1923) detectó un nuevo tipo de radiación de alta energía; al desconocer su naturaleza recibió el nombre de rayos-x. Fue

hasta 1912 que el físico alemán Max Von Laue (1879–1960) [74,75] descubrió la índole de este tipo de radiación y formuló la teoría de la difracción de los rayos-x en cristales, demostrando que este tipo de radiación electromagnética es en extremo penetrante con una longitud de onda muy corta y, por ende, con frecuencia elevada, Los rayos-x presentan una longitud de onda que se encuentra entre los 10 y 0.01 nm, la unidad de medida para los rayos-x es el angstrom ($\text{\AA}$, $1 \times 10^{-10}\text{m}$). Von Laue desarrolló así un nuevo método para investigar la estructura interna de la materia.

La difracción es un fenómeno de dispersión donde los átomos esparcen la radiación incidente en todas direcciones. En algunas de estas direcciones, los rayos dispersados estarán completamente en fase y, por tanto, se refuerzan mutuamente para formar una interferencia constructiva causando rayos difractados.

En un cristal, los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero, n , de longitudes de onda, λ . Esta relación se conoce como la Ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra el fenómeno de difracción en cristales. La ley de Bragg se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta); n=1, 2, 3\dots \quad (2.1)$$

Donde, n es el orden de difracción y debe ser un número entero consistente con $\sin(\theta) \leq 1$, d es la distancia interplanar del plano cristalográfico que difracta el haz de rayos-x, θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano de difracción, y λ es la longitud de onda del haz incidente. Está relación impone condiciones tanto en λ como en θ , resultando en tres métodos diferentes de difracción de cristales (ver Tabla 2.2) [76]:

Tabla 2.2. Métodos de difracción de rayos-x por cristales.

Método	λ	θ
Laue	variable	fijo
Cristal giratorio	fijo	variable parcialmente
Polvos	fijo	variable

En el método de polvos, el cristal se pulveriza y cada partícula de ese polvo se orienta al azar con respecto al haz de rayos-x incidente. Algunas de las partículas se orientarán de tal manera que los planos de Miller (hkl) –del cristal en cuestión– podrán reflejar el haz incidente en fase y al reforzarse mutuamente formarán una interferencia constructiva. El resultado de este método de difracción es que cada conjunto de planos cristalográficos será capaz de generar una reflexión a un cierto valor de 2θ con una intensidad característica. La Figura 2.4 ilustra esta condición.

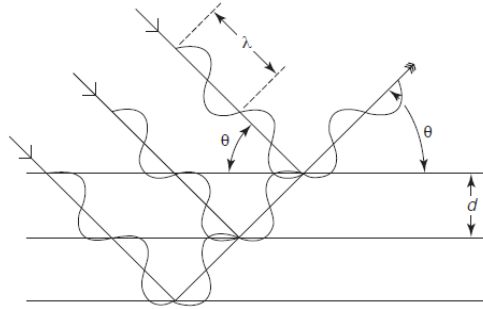


Figura 2.4. Rayos difractados por una serie de planos cristalográficos. λ : longitud de onda del haz de rayos-x incidente; d : distancia interplanar; θ : ángulo entre el haz incidente y los planos cristalográficos [77].

La serie de valores de 2θ en los que un cristal produce una interferencia constructiva depende del conjunto de índices de Miller (hkl) que satisfaga la Ley de Bragg, de los parámetros de red y de la longitud de onda del haz de rayos-x incidente [78]. Para satisfacer esta relación se considera la distancia interplanar del sistema cristalino del que se trate. Para una red hexagonal se tiene entonces:

$$\frac{1}{d} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2)$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.3)$$

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido

El desarrollo de la microscopía óptica fue evolucionando de manera importante desde su aparición a principios del siglo XVII, sin embargo, su límite de resolución, de aproximadamente un micrómetro, ya no fue posible de incrementarse debido al factor limitante de la longitud de onda de la luz visible (450nm). Fue hasta el año de 1931 que los

físicos Max Knoll y Ernst Ruska, dieron a conocer en Alemania el microscopio electrónico –en 1938 Manfred Von Ardenne construye el primer microscopio electrónico de barrido comercial, mismo que fue distribuido hasta 1965 por Cambrige Instruments [79]–.

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica que consta de un haz de electrones que permite examinar y analizar la microestructura, morfología y composición química de una muestra [80,81]. El uso de electrones tiene dos ventajas principales sobre los microscopios ópticos: una capacidad de aumento superior –debido a que las longitudes de onda de los electrones son mucho más pequeñas que las longitudes de onda de los fotones en la región visible– y una mayor profundidad de campo [82].

Al darse la interacción del haz de electrones con la muestra varios de los siguientes fenómenos pueden ocurrir: los electrones incidentes pueden ser absorbidos, emitidos, reflejados y/o transmitidos. Este tipo de interacciones pueden ser divididas en: interacciones elásticas, que son aquellas que afectan las trayectorias de los electrones en el haz sin que se altere significativamente su energía, e interacciones inelásticas, que resultan de transferir al sólido una parte o toda la energía de los electrones incidentes. Las diferentes señales que se producen revelan información acerca de la morfología, la composición química y la estructura cristalina. De todas las señales posibles aquellas que provienen de los electrones secundarios y de los electrones retrodispersados son las responsables de formar la imagen topográfica de la muestra [83]. Los electrones secundarios y retrodispersados se producen constantemente al darse la interacción de la materia con el haz de electrones y revelan la estructura de la superficie con una resolución de ~ 10 nm o aún mayor.

En la Figura 2.5 se muestran la serie de señales producidas debido a la interacción de un haz de electrones con la muestra analizada.

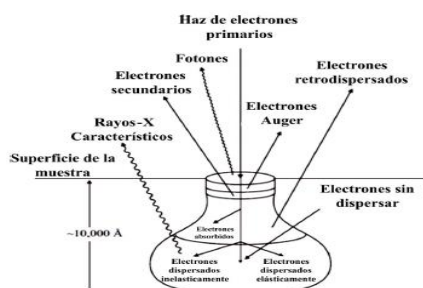


Figura 2.5. Esquema de las señales producidas a partir de la interacción muestra y el haz de electrones primario [82].

2.2.3. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-x

Generalmente un microscopio electrónico cuenta con un detector de rayos-x generados por la muestra, además el sistema es capaz determinar su energía, a esta técnica se le conoce como espectroscopia de energía dispersiva de rayos-x (EDS, por sus siglas en inglés). Debido a que la energía de un fotón de rayo-x es característica del elemento del cual proviene, es posible identificar y cuantificar la composición elemental de la muestra irradiada.

Cuando un material es irradiado con un haz de electrones, algunos de los electrones que se localizan en la capa electrónica más cercana al núcleo son expulsados del átomo al interactuar con el haz de electrones primario, generando huecos electrónicos, mismos que son ocupados por los electrones ubicados en capas de mayor energía. Esta última transición genera un fotón de energía alta, específicamente en la región de los rayos-x [84], la Figura 2.6 esquematiza este proceso.

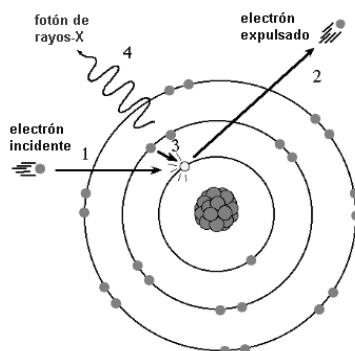


Figura 2.6. Esquema del proceso de generación de rayos-x característicos [77].

Por ejemplo, cuando se genera el hueco al expulsar un electrón de la capa K, el átomo se encuentra en un estado altamente inestable: con un hueco electrónico en su capa más próxima al núcleo y electrones de las capas superiores capaces de poder ocuparlo. En el proceso de transición, el átomo libera energía mediante la emisión de fotones de rayos-x, que son los fotones cuya frecuencia (energía) es registrada. La línea con la frecuencia más baja corresponderá a la transición de energía más baja, desde un estado caracterizado con el número cuántico principal $n=2$ al $n=1$, i.e., un electrón de la segunda capa (L) ocupa un hueco generado en la primera capa electrónica (K). Esta línea corresponde a la radiación característica K_{α} . La siguiente línea para llenar el hueco corresponderá a la de un electrón

que se encuentra en la siguiente capa más exterior, $n=3$, identificada con la letra M. A esta línea se le nombra radiación característica K_{β} . (ver Figura 2.7)

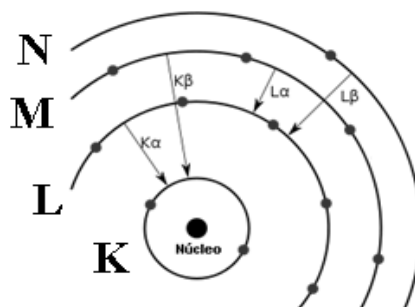


Figura 2.7. Nomenclatura de líneas características observadas en espectroscopia de energía dispersiva de rayos-x [77].

2.2.4. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural. Ésta se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. El análisis se realiza directamente sobre la muestra a evaluar sin necesidad de realizar en ella ningún tipo de preparación especial.

Mediante el empleo de esta técnica se estudian los modos rotacionales y vibracionales del material, analizando los fotones dispersados por el mismo. La dispersión de fotones por el material puede ser de dos clases: Rayleigh (dispersión elástica) y Raman (dispersión inelástica). El primer caso ocurre cuando la energía del fotón incidente es la misma que la energía del fotón dispersado por la muestra [85]. El segundo caso resulta cuando la energía del fotón dispersado es distinta a la del fotón incidente, ésta a su vez puede ser de dos tipos: Stokes y anti-Stokes. En la dispersión de Stokes la energía liberada por el fotón resultante es menor que la energía del fotón incidente, de modo opuesto en la dispersión anti-Stokes la energía del fotón resultante es mayor que la del fotón incidente [86]. La diferencia en energía entre el fotón incidente y el fotón dispersado en el efecto Raman está relacionada con la energía de fonones asociados a los distintos modos vibracionales de la muestra analizada, y por lo tanto con las transiciones entre estados de energía vibracionales y rotacionales que caracterizan a la sustancia analizada.

Una forma conveniente de visualizar estos niveles de energía y las diversas transiciones entre ellos es a través del diagrama de Jablonski. Diagramas como este son ampliamente utilizados en la espectroscopia molecular (ver Figura 2.8).

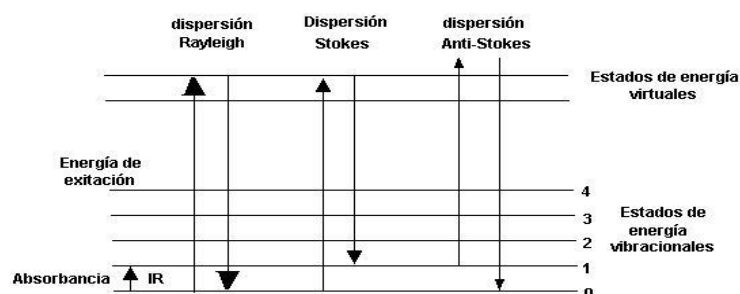


Figura 2.8. Diagrama de niveles de energía mostrando los estados implicados en la señal de Raman.

Para la medición de una pequeña cantidad de muestra, o cuando se requiere una resolución espacial (además de la espectral), se han desarrollado combinaciones de un microscopio óptico y un espectrómetro Raman, lo que se conoce como espectroscopia micro-Raman [87]. En este tipo de técnica el área de la superficie de análisis es generalmente entre 500 y 1.0 μm^2 [88].

2.2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa

Las mediciones de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) dependen de parámetros tales como el espesor de la muestra, el índice de reflexión y la rugosidad de la superficie, entre otras. Si se aplica formalismo de Kubelka-Munk [89], esta técnica sirve para determinar el valor de la energía de brecha prohibida (E_g) de muestras altamente dispersivas, por ejemplo, de polvos.

En varios estudios el valor de la E_g de una muestra opaca es determinado a partir de mediciones de DRS, al trazar una línea a lo largo del borde de absorción, así la E_g se considera como la intersección de esta última con el eje de la longitud de onda. En la práctica esto se realiza presentando el espectro de reflectancia difusa como absorbancia [90], que es definida por la siguiente ecuación:

$$A = -\text{Log} (R) \quad (2.4)$$

Donde A es la absorbancia y R es la reflectancia. Sin embargo, este método sufre del inconveniente de requerir bordes de absorción pronunciados para la determinación de la E_g .

Otro método más conveniente es la aplicación del formalismo Kubelka-Munk al espectro de reflectancia difusa. La función de Kubelka-Munk, $F(R_\infty)$, para muestras infinitamente gruesas se utiliza con la finalidad de convertir las mediciones de reflectancia, $R_{muestra}$, en su equivalente de absorción óptica utilizando la reflectancia de un material de referencia, R_{ref} [91]. De modo tal que,

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2.5)$$

donde,

$$R_\infty = \frac{R_{muestra}}{R_{ref}} \quad (2.6)$$

Ahora bien, la función $F(R_\infty)$ es directamente proporcional al coeficiente de absorción óptica lineal, α , cuando el material dispersa uniformemente la radiación incidente o cuando este es iluminado a un ángulo de 60° . Puesto que para un semiconductor de banda directa la relación entre la E_g y α está dada por la siguiente ecuación:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.7)$$

donde C_1 es una constante de proporcionalidad y $h\nu$ es la energía del fotón incidente, substituyendo α por la función Kubelka-Munk se obtiene:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad (2.8)$$

Por lo tanto, al graficar $[F(R_\infty)h\nu]^2$ versus $h\nu$, se puede determinar el valor de la E_g de un semiconductor de banda directa en forma de polvo [92].

2.2.6. Fotoluminiscencia

La luminiscencia es la emisión espontanea de un material por encima de la emisión de radiación térmica cuando este es estimulado por una fuente de energía externa. La fotoluminiscencia se produce cuando un sistema es excitado a un nivel de energía más alto

por la absorción de un fotón, y relajándose a continuación espontáneamente a un nivel de energía inferior emitiendo un fotón en el proceso. Debido al principio de conservación de energía, el fotón emitido no puede tener más energía que la del fotón absorbido a menos que dos de estos se combinen [23]. Varios ejemplos de transiciones que conducen a la fotoluminiscencia se representan esquemáticamente en la Figura 2.9.

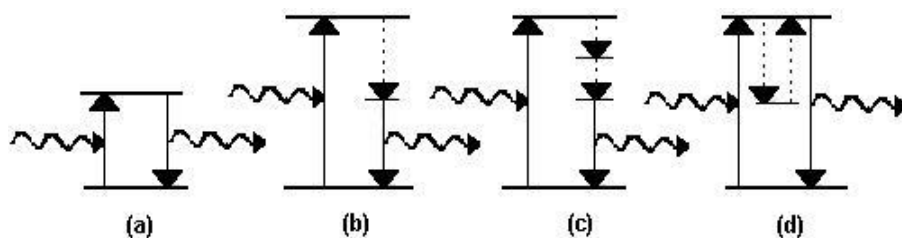


Figura 2.9. Mecanismos de excitación-emisión.

En esta figura las transiciones permitidas a estados de menor energía que resultan en la emisión de fotones se indican con flechas sólidas y las transiciones radiativas a niveles intermedios no permitidos se muestran por líneas punteadas (Figura 2.9b y c). En las transiciones no radiativas un electrón puede ser atrapado en un estado intermedio (generalmente un estado asociado a una impureza) por un cierto tiempo, lo que da como resultado un retraso en la señal luminiscente. Por este motivo, esta técnica brinda información de la estructura electrónica del material irradiado haciendo posible detectar defectos en la red cristalina. En cuanto a las propiedades luminiscentes del ZnO, se ha encontrado que la presencia de defectos puntuales, sean intrínsecos o extrínsecos, conduce a la emisión en el rango visible, de tal manera que la formación de estos defectos puede ser analizada por medio de técnicas de luminiscencia.

Si las transiciones de radiación ocurren entre dos estados con la misma multiplicidad (singulete-singulete; triplete-triplete) al proceso de luminiscencia se le denomina fluorescencia. De manera contraria, si las transiciones se llevan a cabo de entre estados de diferente multiplicidad (triplete-singulete), a la emisión resultante se le denomina fosforescencia. La fluorescencia, por lo general, tiene tiempos de vida de 0.1 a 10 ns, de manera que el fotón de luminiscencia se emite inmediatamente después de la excitación. En contraste, en la fosforescencia, debido a que las transiciones prohibidas

presentan tiempos de vida de 1 ms a 10s, ocurre una demora entre la excitación y la emisión [93].

En los semiconductores, y algunas sustancias moleculares, la interacción entre un fotón y un electrón conduce a tres diferentes procesos: absorción, emisión espontánea y emisión estimulada (ver Figura 2.10).

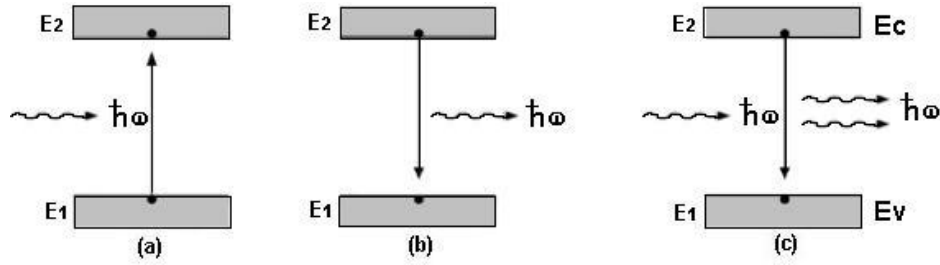


Figura 2.10. Procesos de (a) absorción, (b) emisión espontánea y (c) emisión estimulada en un material semiconductor.

Si la energía del fotón incidente es mayor a la energía de la brecha prohibida (E_g) del semiconductor, este es absorbido (Figura 2.10a) y su energía es transferida a un electrón de la banda de valencia excitándolo hacia la banda de conducción, generando así un par electrón-hueco. Por el contrario, si la energía del fotón es menor que la E_g del semiconductor, el fotón no es absorbido, de este modo el material es transparente para longitudes de onda más grandes que:

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad (2.9)$$

Luego entonces, si el material se encuentra inicialmente en un nivel de energía superior o excitado después de un tiempo corto, y sin ningún estímulo externo, ocurre una transición espontánea de la banda de conducción a la banda de valencia con la respectiva emisión de un fotón (Figura 2.10b). La energía de dicho fotón ($h\nu$) corresponderá a la diferencia en energía entre los dos estados involucrados en la transición.

El proceso inverso a la absorción se da cuando un fotón con energía $h\nu$ interactúa con un electrón mientras está en su estado excitado estimulándolo a hacer una transición a la banda de valencia emitiendo un fotón de energía $h\nu$, emitiéndose entonces dos fotones de

la misma energía. A este proceso se le conoce como emisión estimulada, caracterizada por ser monocromática y coherente.

Otros tipos de transiciones pueden tener lugar en la absorción y emisión de fotones en un semiconductor, tales son las transiciones fonónicas y las excitónicas. En las fonónicas, los fotones pueden liberar su energía directamente por vibraciones de la red, es decir mediante la creación de fonones. En las transiciones excitónicas la absorción de un fotón resulta en la formación de par electrón-hueco que luego se enlazan por atracción coulombiana. Esta entidad similar a un átomo de hidrógeno es llamada excitón.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta la caracterización de las micro- y nanoestructuras de óxido de zinc obtenidas, empleando difracción de rayos-x, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersiva de rayos-x, espectroscopia micro-Raman, espectroscopia de reflectancia difusa y fotoluminiscencia/espectroscopia de excitación utilizadas para estudiar su microestructura y propiedades ópticas.

3.1. Microestructura

El proceso de obtención de estructuras de ZnO a partir de la oxidación de polvos de Zn fue estudiado mediante la técnica de difracción de rayos-x (XRD, por sus siglas en inglés). Para lo anterior se empleó un difractómetro Bruker modelo D8 Discover equipado con una fuente de rayos-x con radiación característica Cu-K α . En la Figura 3.1 se muestran los difractogramas obtenidos de las diferentes muestras obtenidas.

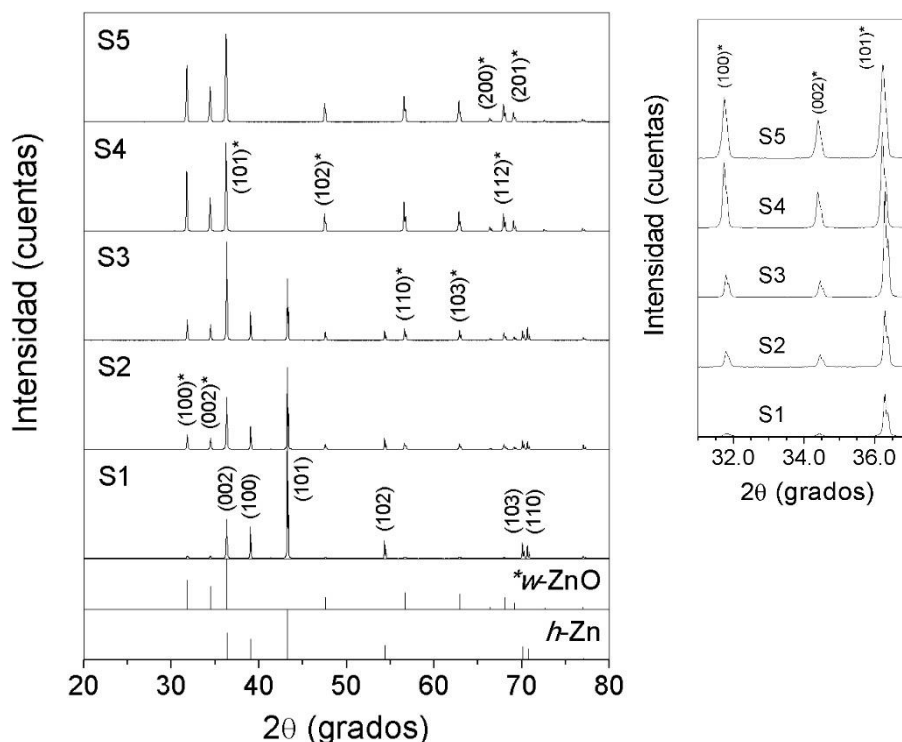


Figura 3.1. Difractogramas de las muestras obtenidas de la oxidación térmica de polvos de Zn empleando diferentes tiempos de reacción: 0 (S1), 3 (S2), 6 (S3), 12 (S4) y 24 min (S5). *Inserto:* Detalle de los difractogramas mostrando el doblete en las reflexiones de bajo ángulo de difracción.

Las reflexiones observadas en el difractograma correspondiente al polvo precursor (S1) corresponden al Zn metálico de fase hexagonal (*h*-Zn) [94]. La intensidad de los picos de difracción, así como el ancho medio de los mismos ($\sim 0.09^\circ$), indican que se trata de zinc metálico de alta calidad cristalina. No obstante, es importante notar la presencia de picos de difracción asociados a la presencia de ZnO; por ejemplo, aquellos con ángulo de difracción 31.85° y 34.46° , correspondientes a las reflexiones de los planos (100) y (002) del ZnO en fase wurtzita (*w*-ZnO) [95]. Por tanto, se infiere que el polvo de zinc empleado como precursor está parcialmente oxidado, probablemente por su exposición a un medio ambiente oxidante (aire).

Una comparación cualitativa de la evolución de la intensidad de los picos de difracción asociados a *h*-Zn y *w*-ZnO revela que, una vez que el polvo de Zn es expuesto a alta temperatura en atmosfera de aire, efectivamente éste es oxidado progresivamente. Lográndose la oxidación total del precursor en tiempos de alrededor de 12 min. En cambio para tiempos menores de oxidación térmica, se tiene una mezcla de ambas fases.

Utilizando el método Rietveld implementado en el software TOFA [96] se determinó la composición de fases para cada una de las muestras obtenidas. Los resultados se enlistan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición de fases para las muestras S1-S5.

Muestra	Tiempo de oxidación (min)	<i>h</i> -Zn (wt.%)	<i>w</i> -ZnO (wt.%)
S1	0	84.8	15.2
S2	3	51.6	48.4
S3	6	47.1	52.9
S4	12	0.0	100.0
S5	24	0.0	100.0

La información obtenida por XRD demuestra que el proceso empleado es efectivo para la obtención de ZnO mediante la oxidación térmica de Zn en tiempos relativamente cortos en comparación con otras técnicas convencionales, tales como la ruta hidrotermal o solvothermal, las cuales con frecuencia involucran tiempos superiores a los 60 min (o inclusive de varias horas), así como la generación de productos secundarios [97].

Otros aspectos de la microestructura, como la calidad cristalina, tamaño de cristalito, estrés residual u orientación preferencial, pueden elucidarse mediante un estudio del perfil, intensidad y posición de los picos de difracción. En la Tabla 3.2 se presenta el ángulo de difracción (2θ), ancho medio a la mitad de la intensidad máxima (*FWHM*), distancia interplanar (d) e índices de Miller (hkl) para las reflexiones observadas en los difractogramas correspondientes a las muestras obtenidas a diferentes tiempos de oxidación. Una comparación del ángulo de difracción y el ancho integrado de las reflexiones observadas no sugiere una relación directa de estos con el tiempo de oxidación.

Si bien, de la observación de ángulos de difracción similares, se puede concluir que las distancias interplanares para los diferentes planos cristalográficos no muestra una fuerte dependencia con el tiempo de oxidación, es interesante notar la resolución del doblete $\text{Cu-K}_{\alpha 1}/\text{Cu-K}_{\alpha 2}$ en los difractogramas correspondientes a las muestras con menor tiempo de reacción, inclusive para el material inicial. La resolución de dicho doblete –incluso a bajos ángulos 2θ – es indicativo de una alta calidad cristalina. Sin embargo, para el caso de la muestra S5 (24 min) dicho doblete no es observado. Por tanto, se infiere que una vez completada la oxidación del Zn, la energía térmica suministrada al material conduce a un incremento en su temperatura, favoreciendo la formación de defectos puntuales, y toda vez que éste es extraído abruptamente del horno tubular, estrés residual es inducido en la estructura cristalina dado el choque térmico aplicado.

Por otro lado, el perfil de los picos de difracción contiene información relacionada al tamaño de cristalito, que puede estimarse empleando la ecuación de Scherrer [98]. No obstante, para el presente caso, el ensanchamiento instrumental en el rango 2θ analizado (20° - 80°) es comparable al ancho medio de las reflexiones. Por lo anterior, para el presente caso, no es posible aplicar la ecuación de Scherrer, más es posible concluir que el tamaño de cristalito (dominio de difracción) promedio es mayor a los 200 nm para todas las muestras [78].

Tabla 3.2. Ángulo de difracción (2θ), ancho medio ($FWHM$), y distancia interplanar (d) de los picos de las reflexiones observadas en los patrones de difracción de rayos-x de las muestras obtenidas por el método de oxidación térmica. La distancia interplanar de los planos cristalográficos reportados para las estructuras h -Zn (JCPDS No. 004-0831) y w -ZnO (JCPDS No. 036-1451) se muestran para con fines de comparación.

S1	S2	S3	S4	S5	h -Zn	w -ZnO
2θ ; $FWHM$; d ($^\circ$; $^\circ$; Å)					(hkl) ; d (Å)	
31.85; 0.23; 2.810*	31.79; 0.10; 2.812	31.79; 0.08; 2.813	31.74; 0.09; 2.817	31.75; 0.16; 2.818*	---	(100); 2.814
34.46; 0.20; 2.602*	34.45; 0.10; 2.601	34.45; 0.08; 2.601	34.39; 0.09; 2.605	34.41; 0.16; 2.606*	---	(002); 2.603
36.29; 0.08; 2.473	36.29; 0.07; 2.474	36.29; 0.07; 2.474	36.22; 0.09; 2.478	36.24; 0.17; 2.479*	(002); 2.473	(101); 2.476
39.00; 0.07; 2.308	38.99; 0.09; 2.308	39.03; 0.05; 2.306	---	---	(100); 2.308	---
43.21; 0.09; 2.092	43.24; 0.06; 2.091	43.25; 0.07; 2.090	---	---	(101); 2.091	---
47.60; 0.28; 1.911*	47.56; 0.08; 1.910	47.57; 0.09; 1.910	47.50; 0.09; 1.912	47.51; 0.13; 1.912	---	(102); 1.911
54.33; 0.07; 1.687	54.33; 0.08; 1.687	54.35; 0.08; 1.687	---	---	(102); 1.687	---
56.69; 0.37; 1.624*	56.61; 0.09; 1.624	56.62; 0.10; 1.624	56.56; 0.10; 1.626	56.56; 0.14; 1.626	---	(110); 1.625
62.91; 0.36; 1.477*	62.88; 0.12; 1.477	62.88; 0.10; 1.477	62.83; 0.11; 1.478	62.83; 0.14; 1.478	---	(103); 1.477
66.55; 0.61; 1.405*	66.40; 0.12; 1.407	66.40; 0.10; 1.407	66.34; 0.12; 1.408	66.33; 0.15; 1.408	---	(200); 1.407
68.05; 0.47; 1.378*	67.97; 0.12; 1.378	67.98; 0.11; 1.378	67.91; 0.11; 1.379	67.91; 0.14; 1.379	---	(112); 1.378
69.23; 0.56; 1.357*	69.11; 0.13; 1.358	69.12; 0.14; 1.358	69.05; 0.11; 1.359	69.04; 0.14; 1.359	---	(201); 1.358
70.06; 0.09; 1.342	70.06; 0.09; 1.342	70.08; 0.09; 1.342	---	---	(103); 1.342	---
70.65; 0.08; 1.332	70.66; 0.07; 1.332	70.66; 0.07; 1.332	---	---	(110); 1.332	---
---	---	72.60; 0.13; 1.301	72.53; 0.10; 1.302	72.53; 0.13; 1.302	---	(004); 1.302
77.01; 0.12; 1.237	77.03; 0.09; 1.237	77.03; 0.14; 1.237	76.92; 0.12; 1.239	76.92; 0.15; 1.238	---	(202); 1.238

La distancia interplanar, d , fue calculada usando la Ley de Bragg y la longitud de onda de la radiación Cu-K $_{\alpha 1}$ (1.540562 Å), excepto aquellas marcadas con un *, para las cuales se usó la longitud de onda de la radiación Cu-K $_{\alpha,ave}$ (1.541838 Å). En negritas se indica la reflexión de mayor intensidad para cada muestra.

3.2. Morfología y composición elemental

La morfología y la composición elemental de las muestras obtenidas fue estudiada mediante microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos-x (SEM/EDS, por sus siglas en inglés), empleando para tal efecto un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo TESCAN MIRA3-LM equipado con un detector de rayos-x Bruker QUANTAX XFlash 6|30. Mientras que en la Figura 3.2 se presentan las micrografías SEM adquiridas de las diferentes muestras, en la Tabla 3.3 se indican las composiciones elementales respectivas.

El análisis de SEM permite apreciar la evolución de la morfología del material obtenido conforme transcurre el tiempo de oxidación térmica. En las micrografías correspondientes al material inicial (S1), se observa que éste está constituido por los agregados de partículas cuasi-esféricas con un diámetro que va desde los 0.8 hasta los 23 μ m. Se propone que estas partículas están formadas por Zn metálico oxidado en su superficie como resultado de su exposición a un medio ambiente, como sugieren los resultados de difracción de rayos-x. El análisis elemental de esta muestra confirma la presencia de oxígeno (ver Tabla 3.3). Un cálculo geométrico permite estimar el grosor de la capa oxidada en relación al tamaño de partícula –considerándose ésta esférica–. Como $V = (4/3)\pi r^3$ y el volumen de la esfera de Zn se encuentra oxidado en su superficie, entonces $dV/dr = 4\pi r^2$, por lo que el volumen de la esfera se incrementa a medida que el Zn se expone al medio ambiente.

Una vez transcurridos los primeros minutos (3 min; S2) de exposición a alta temperatura (900 °C) y a un ambiente oxidante (aire), la morfología característica del material inicial no muestra un cambio substancial, no obstante que se estima un contenido del 48.4 wt.% de ZnO para esta etapa, sugiriendo que durante este tiempo el grosor de la capa de ZnO en las partículas de Zn micrométricas se incrementa. Si bien la morfología característica no cambia sustancialmente, como se indicó anteriormente, es de notar la presencia de diminutas estructuras alongadas de dimensiones nanométricas –presumiblemente cristales de ZnO–. Conforme continúa transcurriendo el tiempo de reacción (6 min; S3), la formación de estructuras alongadas es más evidente. Las micrografías muestran que estas estructuras comienzan su formación en las partículas cuasi-esféricas ricas en zinc. Posteriormente, y transcurridos 12 min de continua oxidación

(S4), se observa la formación de tetrápodos conformados por agujas unidas en su base. Si bien es posible observar otra clase de multipodos y aglomerados aislados formando frecuentemente estructuras huecas, los tetrápodos constituyen la morfología predominante; para esta etapa la totalidad del Zn se ha oxidado, aunque como lo indica el análisis elemental se trata de ZnO no estequiométrico rico en Zn. Finalmente, después de transcurrido el tiempo máximo de oxidación (24 min; S5) no se observa un cambio sustancial en la morfología prevaleciente de tetrápodos, más la relación Zn:O se aproxima a la composición estequiométrica. Esto se atribuye a la difusión de oxígeno hacía el interior de las estructuras de ZnO, promovida por la alta energía térmica.

En relación a las dimensiones de los tetrápodos obtenidos como resultado de la oxidación térmica de polvo de Zn, la longitud de las agujas constituyentes está en el rango de 5.3 a 28 μm y un ancho (a la mitad de su longitud) de 0.10 a 2 μm . Por tanto, el procedimiento empleado conduce a la obtención de una mezcla de nano- y microestructuras de ZnO. Al respecto, se propone que, mediante la ruta de oxidación térmica empleada las dimensiones finales de las estructuras obtenidas son dependientes del tamaño de grano de Zn a partir del cual éstas se generan, así un tamaño de grano micrométrico conducirá a la formación de microestructuras de ZnO, en cambio un grano de orden nanométrico generará estructuras de dimensiones similares. Por lo tanto, si un control del tamaño resultante es exigido, se propone como requisito la reducción de la distribución de tamaño de grano del material fuente (Zn) hasta el valor deseado. Lo anterior está basado en la observación de la formación temprana de nanoestructuras alongadas de ZnO. Con la finalidad de demostrar que las estructuras cuasi-esféricas son las precursoras de las estructuras alongadas, en las Figuras 3.4 y 3.5 se muestra un análisis elemental puntual y un mapeo elemental correspondiente a la muestra S2, en la que se compara la composición elemental de ambas estructuras. Como se observa la estructura redondeada muestra un mayor contenido de zinc en comparación a la estructura alongada, sugiriendo que las estructuras alongadas corresponden a cristales de ZnO.

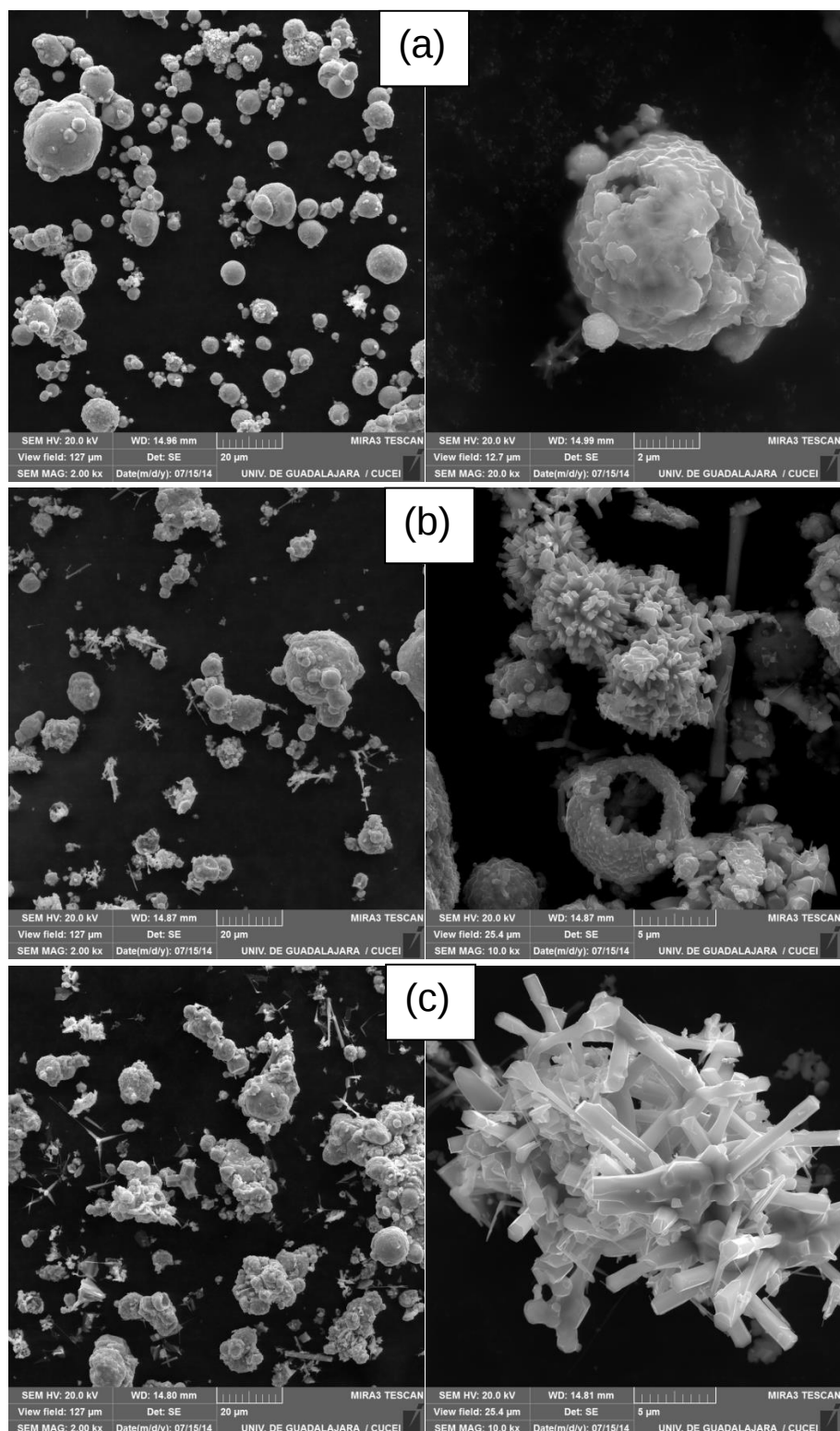


Figura 3.2. Micrografías SEM de las muestras obtenidas de la oxidación térmica de Zn empleando diferentes tiempos de reacción. (a) 0, (b) 3, (c) 6, (d) 12 y (e) 24 min.

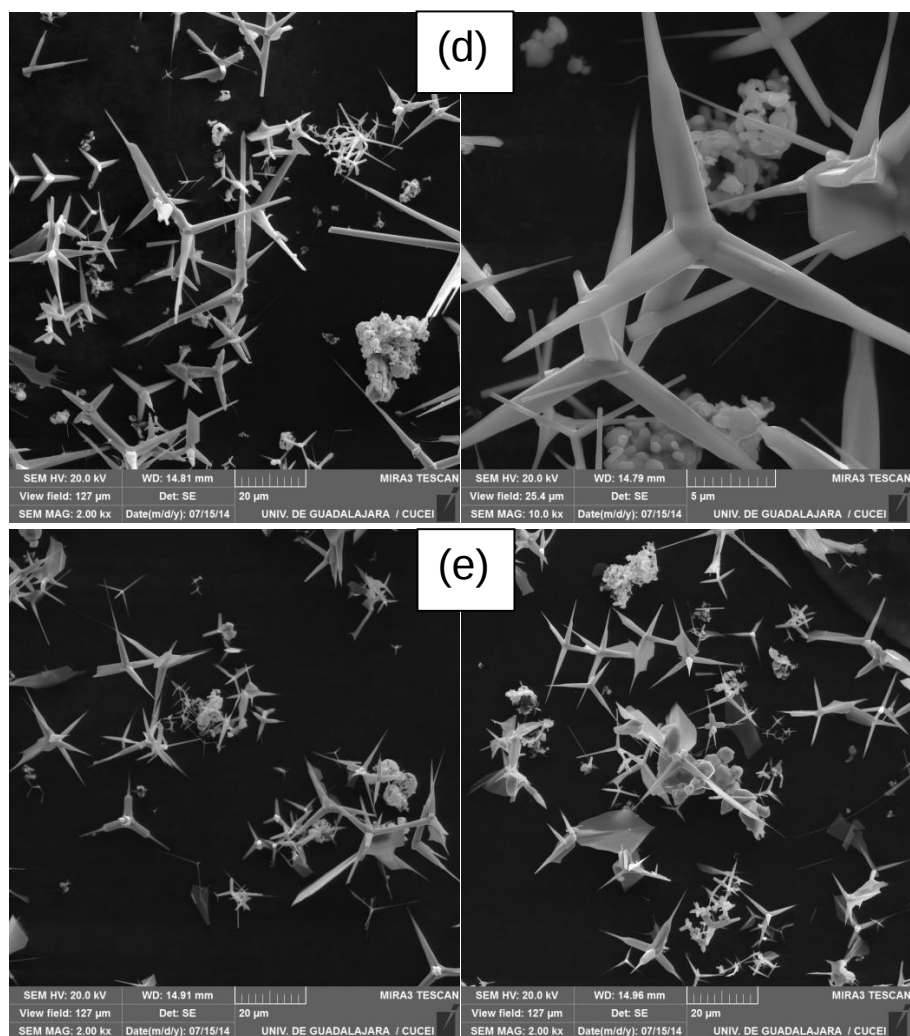


Figura 3.2 (continuación). Micrografías SEM de las muestras obtenidas de la oxidación térmica de Zn empleando diferentes tiempos de reacción. (a) 0, (b) 3, (c) 6, (d) 12 y (e) 24 min.

Tabla 3.3. Composición elemental de las muestras analizadas.

Muestra	EDS promedio, Zn:O (% at.)
S1	81.40:18.60
S2	65.20:34.80
S3	66.25:33.75
S4	60.42:39.58
S5	58.65:41.35

% at.: porcentaje atómico.

$$dV/dr = 4\pi r^2$$

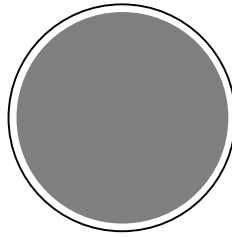


Figura 3.3. Diagrama esquemático de la disposición espacial de las fases presentes en la muestra S1.

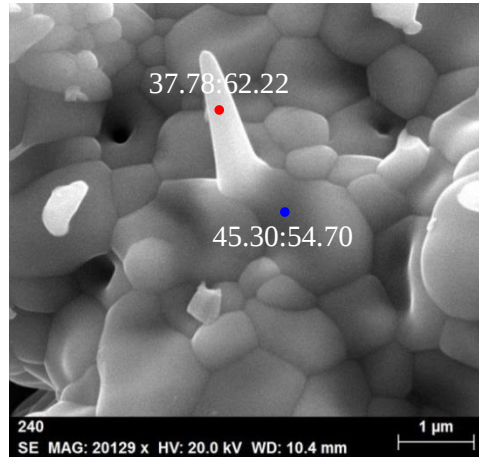


Figura 3.4. Composición elemental, Zn:O (en porcentaje), de las estructuras alargadas formadas a partir de las partículas cuasi-esféricas observadas en la muestra S2. Las composiciones EDS fueron estimadas considerando los rayos-x característicos Zn- K_{α} y O- K_{α} .

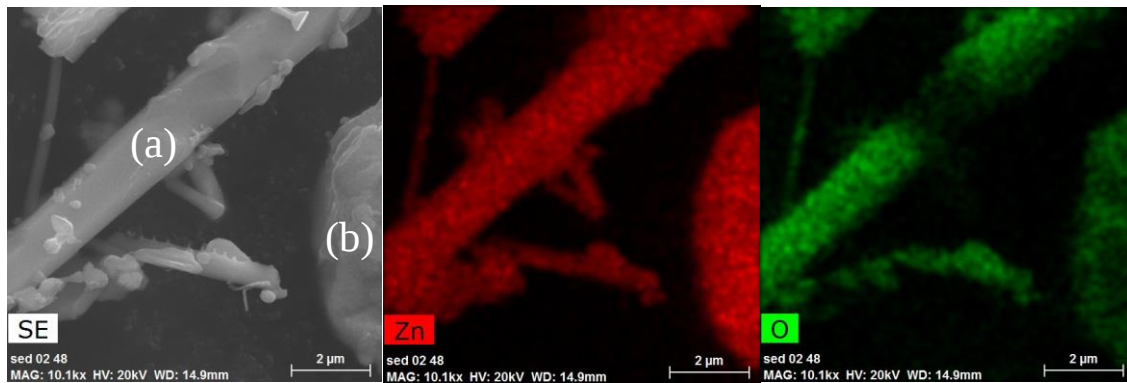


Figura 3.5. Mapeo elemental de las estructuras alargadas (a) formadas a partir de las partículas cuasi-esféricas (b). Las composiciones EDS fueron estimadas considerando los rayos-x característicos Zn- K_{α} y O- K_{α} .

3.3. Propiedades vibracionales

Las propiedades vibracionales de los materiales obtenidos fueron estudiadas por espectroscopia micro-Raman (μ RS, por sus siglas en inglés). Para ello se empleó un sistema micro-Raman LabRAM HR-Olympus en configuración retrodispersa, usando como fuente de excitación un láser He-Ne ($\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$). La frecuencia de vibración del modo transversal óptico (TO) de *c*-Si cristalino (520 cm^{-1}) fue empleada para la calibración del sistema.

En la Figura 3.6 se presentan los espectros Raman adquiridos de las muestras Zn-ZnO obtenidas a diferentes tiempos de oxidación térmica.

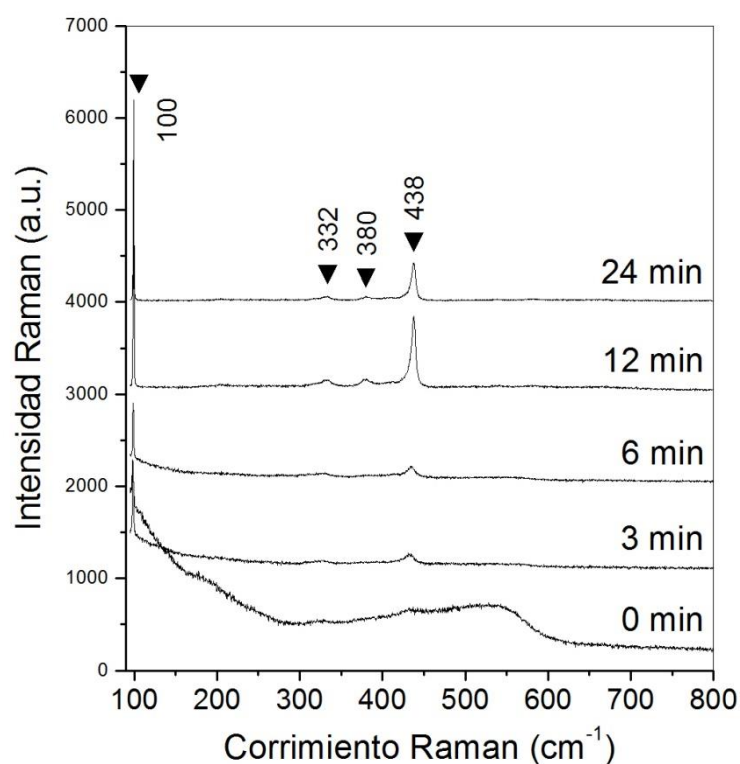


Figura 3.6. Espectros Raman de las muestras obtenidas de la oxidación térmica de polvos de Zn empleando diferentes tiempos de reacción: 0 (S1), 3 (S2), 6 (S3), 12 (S4) y 24 min (S5). Los picos Raman de mayor intensidad observados en la muestra S5 (24 min) se indican con flechas.

Los movimientos de los átomos que constituyen un material se pueden describir en términos de la superposición de diferentes oscilaciones armónicas alrededor de un punto de equilibrio. A cada una de estas oscilaciones se le conoce como modos normales de

vibración, los cuales poseen una frecuencia y un movimiento relativo de los átomos característicos. Los modos normales de vibración son altamente sensibles al entorno químico, *i.e.*, el tipo de enlace, la presencia de defectos puntuales y el grado de cristalinidad.

En la Figura 3.6 se puede observar que los espectros Raman evolucionan paulatinamente hasta un conjunto de picos bien definidos asociados al ZnO en fase wurtzita, indicando la formación de ZnO y subsecuente cristalización conforme transcurre el tiempo de oxidación térmica del material fuente. Entre estos, los de mayor intensidad son los correspondientes a los modos E_2 -low y E_2 -high, relacionados a su vez con la vibración de las sub-redes de zinc y oxígeno, respectivamente (ver Figura 3.7) [99]. Es de notar que el espectro Raman de la muestra S1 (material fuente) está compuesto fundamentalmente por bandas anchas vinculadas a entornos no ordenados a largo alcance o a una alta densidad de defectos estructurales. No obstante, un pico bien definido se observa alrededor de los 98 cm^{-1} , frecuencia próxima a la del modo E_2 -low de la estructura w-ZnO ($\sim 100\text{ cm}^{-1}$); no es posible detectar el modo E_2 -high. Este resultado sugiere la existencia de una estructura Zn-O semejante a la wurtzita, aunque rica en Zn. Basándose en el análisis por XRD, se propone que el origen de este pico Raman es la capa de óxido de zinc no-estequiométrico que cubre a las partículas metálicas.

Conforme el tiempo de oxidación térmica transcurre, el pico Raman asociado a la sub-red del oxígeno (E_2 -high) en el w-ZnO incrementa su intensidad. En la Figura 3.8 se presenta una comparación de los modos no-polares E_2 para las diferentes muestras obtenidas.

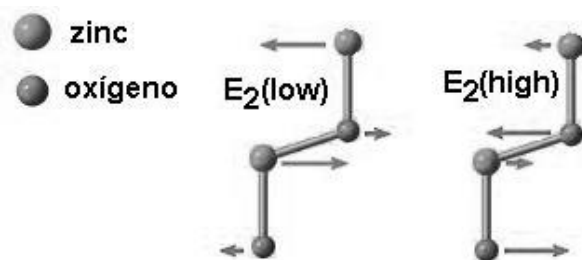


Figura 3.7. Esquema del movimiento relativo de los átomos de Zn y O en los modos normales de vibración E_2 de la estructura w- ZnO (desplazamientos perpendiculares al eje-c) [100].

En los espectros Raman se aprecia que a medida que transcurre el tiempo de oxidación térmica, la intensidad de los picos correspondientes a los modos E_2 -low y E_2 -high aumenta monótonamente, así también la frecuencia de los mismos se aproxima a la reportada para el w-ZnO. Esta tendencia se atribuye al crecimiento paulatino de estructuras de ZnO y la subsecuente cristalización a medida que el oxígeno se difunde hacia el interior de las mismas. Esto último es válido hasta un lapso de oxidación de 12 min (S0-S4). Ahora, si el tiempo de oxidación es prolongado, la intensidad de ambos picos Raman disminuye, sugiriendo una pérdida de la calidad cristalina (S5; 24 min), en acuerdo con los resultados obtenidos por XRD. Este comportamiento es atribuido a la muestra S5 fue expuesta por un tiempo más prolongado a la alta temperatura, adquiriendo así mayor energía térmica, lo que a su vez favorece la formación de defectos puntuales una vez que es extraída súbitamente.

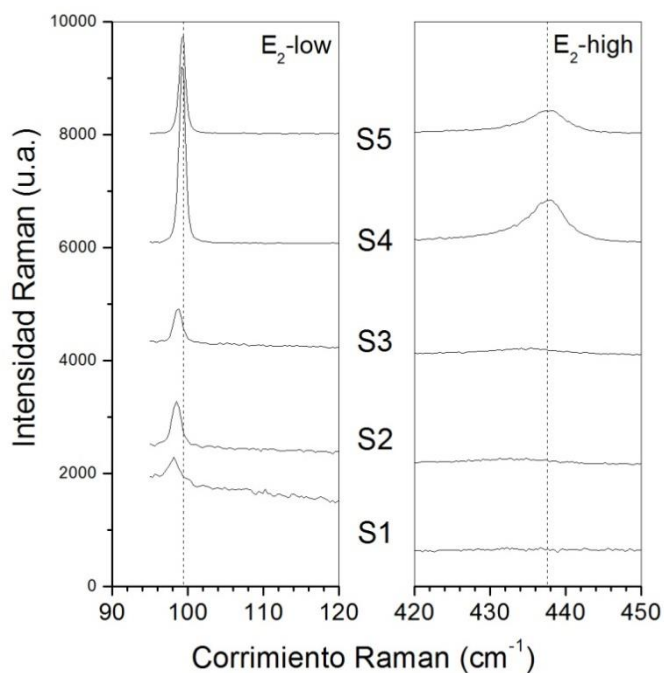


Figura 3.8. Evolución de los modos fonónicos E_2 -low y E_2 -high de la estructura w-ZnO en función del tiempo de oxidación térmica para las diferentes muestras obtenidas: 0 (S1), 3 (S2), 6 (S3), 12 (S4) y 24 min (S5).

Por otro lado, una comparación cualitativa de los anchos medios de los picos Raman asignados a los modos E_2 , revela que inclusive para la muestra S4, la mayoría de los defectos cristalinos presentes en la red de ZnO están relacionados con la sub-red del

oxígeno, probablemente vacancias de oxígeno (V_O). Esto soportaría la desviación de una composición estequiométrica de las muestras con un 100 wt.% de ZnO (S4 y S5).

En la Figura 3.9 se presenta el espectro Raman correspondiente a la muestra considerada de mayor calidad cristalina: S4 (12 min). En este espectro, los picos correspondientes a los modos fonónicos de primer orden, E_2 -low (100 cm^{-1}), A_1 -TO (380 cm^{-1}), E_1 -TO (410 cm^{-1}), E_2 -high (438 cm^{-1}) y el quasi-fonón TO ($\sim 581\text{ cm}^{-1}$) son observables. Además los sobretonos y mulfonones $2(E_2\text{-low})$ ($\sim 202\text{ cm}^{-1}$), $E_2\text{-high} - E_2\text{-low}$ (332 cm^{-1}), $E_2\text{-high} + E_2\text{-low}$ ($\sim 538\text{ cm}^{-1}$) y $2(E_2\text{-high} - E_2\text{-low})$ ($\sim 664\text{ cm}^{-1}$) son discernibles, indicando la alta calidad cristalina del material. Ningún modo anómalo (fuera del punto Γ de la primera zona de Brillouin) que pueda sugerir la formación de una alta densidad de defectos extrínsecos es observado [101].

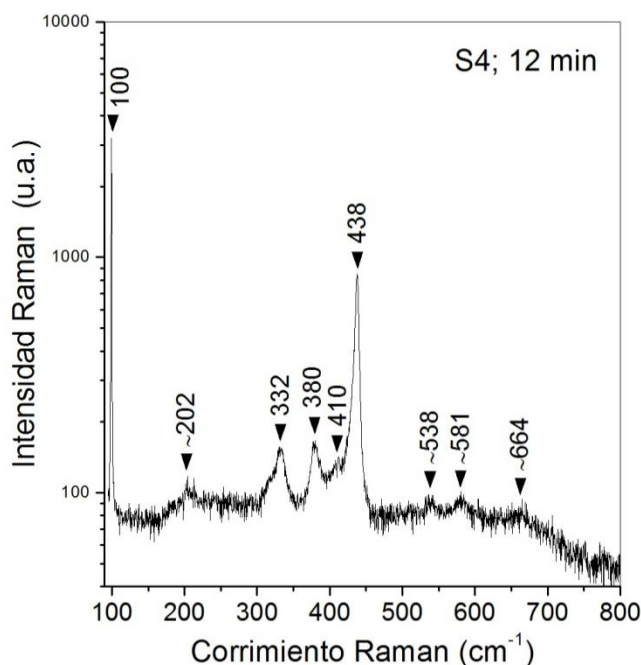


Figura 3.9. Espectro Raman de la muestra S4 (escala semi-logarítmica).

3.4. Propiedades ópticas y optoelectrónicas

Las propiedades ópticas de los materiales obtenidos fueron analizadas por medio de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés), empleando para ello un espectrofotómetro Varian Cary 5000 UV-Vis equipado con un accesorio DRA-CA-30I.

Por otra parte, las propiedades optoelectrónicas de las muestras Zn-ZnO fueron estudiadas mediante fotoluminiscencia/espectroscopia de excitación (PL/PLE, por sus siglas en inglés) usando un espectrofluorómetro HORIBA NanoLog®. Todos los espectros de PL fueron adquiridos empleando una longitud de onda de excitación de 325 nm proveniente de una lámpara de Xe de 450 W.

La espectroscopia de reflectancia difusa es una técnica que no sólo permite la determinación del porcentaje de reflectancia (%R) para muestras en forma de polvo, en cambio, espectros de absorción análogos a los adquiridos mediante espectroscopia de absorción óptica UV-vis, así como la estimación de la energía de brecha prohibida (E_g) pueden obtenerse mediante esta técnica. En la Figura 3.10 se presentan los espectros de reflectancia difusa (mostrados como espectros de absorbancia) para las diferentes muestras obtenidas.

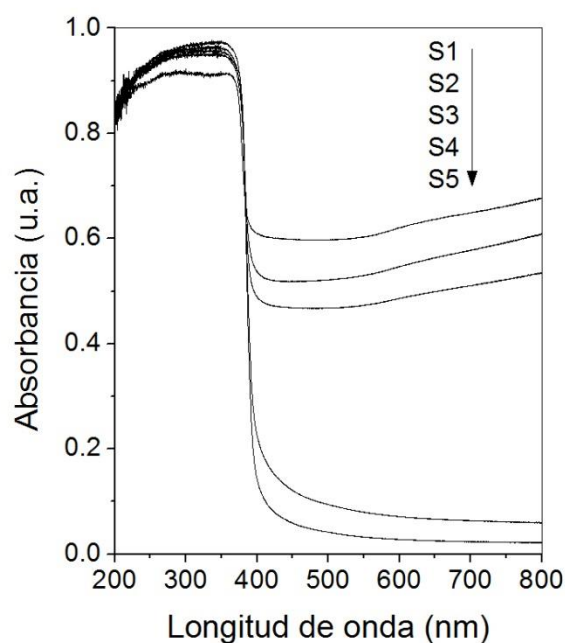


Figura 3.10. Espectros de reflectancia difusa de las muestras obtenidas de la oxidación térmica de polvos de Zn empleando diferentes tiempos de reacción: 0 (S1), 3 (S2), 6 (S3), 12 (S4) y 24 min (S5).

Para todos los casos, el espectro muestra un pronunciado borde de absorción alrededor de 390 nm (3.18 eV), el cual está asociado a la excitación de electrones de la banda de conducción a banda de valencia del ZnO. Una vez más, la presencia de un borde

de absorción en el UV para la muestra S1 confirma la presencia de una capa de ZnO que recubre a las partículas metálicas. En cuanto a la región visible, la absorción óptica disminuye progresivamente conforme el tiempo de oxidación térmica se incrementa. Este comportamiento se atribuye a la paulatina disminución del wt.% de la fase metálica de color gris oscuro. Más es de notar que la cola del borde de absorción UV es más pronunciada para la muestra S4 (12 min) en comparación con la muestra S5 (24 min). Esta característica comúnmente se le ha asociado con el grado de cristalinidad, a colas de banda más pronunciadas corresponden menores grados de cristalinidad, lo que en cuyo caso estaría en contradicción con los resultados de XRD aquí mostrados. Sin embargo se ha demostrado que el perfil de la cola de banda, caracterizado por el parámetro de cola de banda, E_0 , está asociado no necesariamente al grado de cristalinidad, en cambio ésta muestra una relación más directa con la densidad de portadores de carga [102, 103]. Para el caso de materiales intrínsecos la densidad de portadores de carga está determinada fundamentalmente por el número de defectos puntuales. Para el caso del ZnO rico en Zn, los defectos predominantes son la vacancia de oxígeno (V_O ; donador profundo) y el zinc intersticial (Zn_i ; donador superficial) [104]. Por lo anterior, se propone que la diferencia observada en el perfil de la cola de banda para las muestras S4 y S5 se debe a una mayor presencia de V_O en la primera, en concordancia con la composición elemental determinada por EDS.

En la Figura 3.11 se muestra el espectro de reflectancia difusa de la muestra S5 (24 min) transformado mediante el formalismo Kubelka-Munk descrito en la sección 2.2.5 [92], empleado para la estimación de su energía de brecha prohibida (E_g). De este análisis se estima un valor de E_g de 3.22 eV (385 nm); para el resto de las muestras se determina un valor similar de E_g .

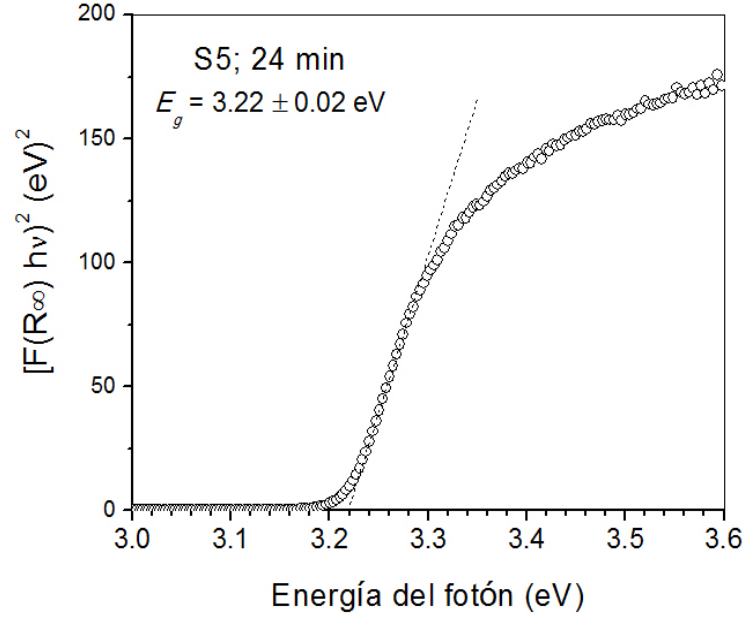


Figura 3.11. Espectro de reflectancia difusa de la muestra S5 transformado mediante el formalismo Kubelka-Munk.

Cabe señalar que el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos basados en materiales semiconductores que emitan luz en toda la región del visible depende de que éstos posean una energía de brecha prohibida mayor a 3.10 eV (400 nm). Para el caso de las nano- y microestructuras de ZnO obtenidas, este requisito se satisface.

Los estudios de emisión estimulada, por ejemplo, aquellos empleando la técnica de fotoluminiscencia permiten no solo indagar en la estructura electrónica de los materiales, en cambio para el caso de los materiales semiconductores brinda información valiosa referente a la posibilidad de emplearlos en la fabricación de dispositivos emisores de luz (LEDs, por sus siglas en inglés).

En la Figura 3.12 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de todas las muestras. De ésta se aprecia que todos los espectros de PL, incluyendo aquella muestra que no se sometió a oxidación térmica (S1), presentan 2 bandas de emisión. Mientras que la primera banda de emisión ubicada en la región ultravioleta (~380 nm) es atribuida a la recombinación de excitones libres (FX), la segunda banda abarca gran parte del espectro visible (425 – 600 nm) con un máximo alrededor de los 500 nm es asociada a la presencia de los defectos puntuales [2]. Para las muestras sometidas a oxidación térmica, ambas

bandas de emisión muestran una tendencia hacia mayores longitudes de onda conforme el tiempo de oxidación térmica incrementa.

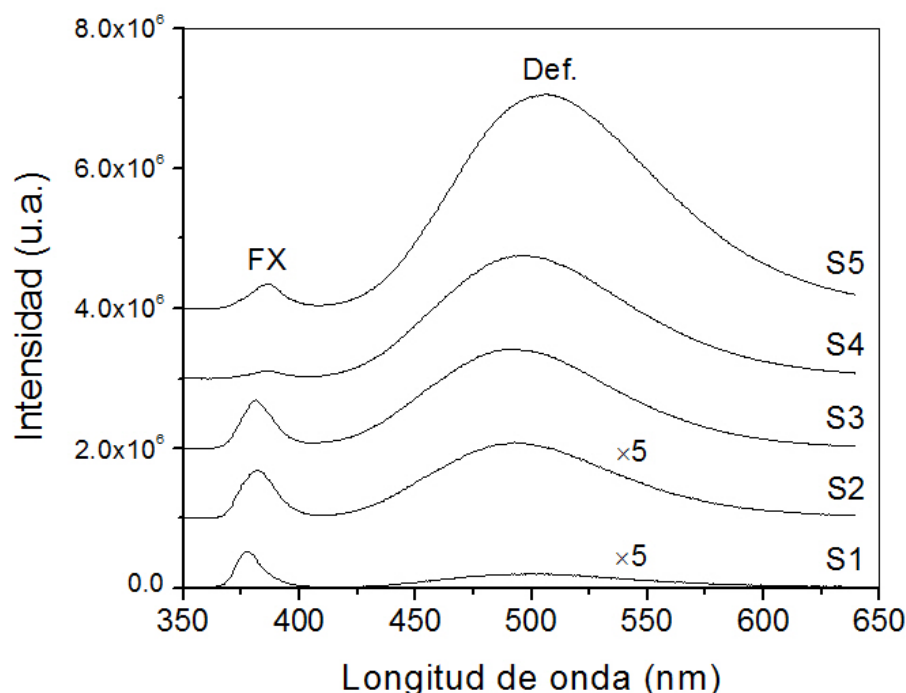


Figura 3.12. Espectros de fotoluminiscencia de las muestras obtenidas de la oxidación térmica de polvos de Zn empleando diferentes tiempos de reacción: 0 (S1), 3 (S2), 6 (S3), 12 (S4) y 24 min (S5).

Con frecuencia la intensidad de la emisión atribuida a la recombinación de excitones libres es considerada una medida del grado de cristalinidad de los materiales semiconductores. Sin embargo, el espectro de PL correspondiente a la muestra S4 es el que posee la banda UV de menor intensidad de entre todas las muestras, considerando además que, para esta muestra la oxidación de Zn metálico se ha completado, a diferencia de las muestras S0-S3. Por otro lado, la intensidad de la banda visible atribuida a la presencia de defectos puntuales incrementa progresivamente en función del tiempo de oxidación térmica. En base a los resultados obtenidos por XRD y espectroscopia micro-Raman, se propone que efectivamente la emisión excitónica está relacionada a la calidad cristalina, más ésta es influenciada en mayor grado por la presencia de defectos puntuales que por la persistencia de estrés residual en la red cristalina.

En lo que respecta a la emisión visible del ZnO, cuatro bandas han sido reportadas: azul (450-480 nm), verde (490-520 nm), amarillo-naranja (550-620 nm) y roja (650-750 nm). El origen de la emisión verde se atribuye ampliamente a una deficiencia en oxígeno (V_O) [91, 103, 104]. Por otra parte, puesto que las emisiones amarilla y naranja frecuentemente son observadas simultáneamente se ha propuesto que tienen un defecto en común. Aunque su origen permanece incierto, se cree que la formación de vacancia de zinc (V_{Zn}) y oxígeno intersticial (O_i) está involucrado en la observación de estas emisiones [102]. El origen de las emisiones azul y roja son aún más controversiales, sin embargo, se piensa éstas están asociadas a la formación de estados electrónicos permitidos poco profundos relacionados con V_O y Zn_i , respectivamente [105, 106]. La observación de la emisión verde, soporta la formación de V_O , como defecto puntual predominante, más el corrimiento hacia mayores longitudes de onda, así como el aumento en la intensidad de la emisión visible, sugiere la formación de defectos radiativos diferentes al V_O en un número considerable.

En la Figura 3.13 se presentan los espectros de excitación de las bandas UV y visible de la muestra S5, además se incluye el espectro de reflectancia difusa con fines comparativos. Como se observa la intensidad de la emisión UV incrementa exponencialmente conforme la energía del fotón incidente se aproxima a la energía de la brecha prohibida (3.22 eV; 385 nm), esto se atribuye a una mayor densidad de estados permitidos cerca del borde de la banda de conducción. Por otra parte, la emisión visible muestra un máximo (378 nm; 3.28 eV) cuando se emplea una longitud de onda de excitación ligeramente menor al borde de absorción óptico (385 nm; 3.22 eV), respectivamente, indicando una alta densidad de estados electrónicos por encima del borde de la banda de conducción. Esta observación indica que la emisión verde observada en esta muestra se debe a la transición de electrones desde estados permitidos próximos al borde de la banda de conducción a un estado profundo localizado dentro de la brecha prohibida, aproximadamente a 0.8 eV por encima de la banda de valencia.

En la Tabla 3.4 que indica la relación de los valores del tiempo de exposición de oxidación térmica para cada muestra, el valor de la brecha prohibida y la relación de los valores de la banda de absorción verde y UV junto con el radio de adsorción-emisión para cada una de ellas.

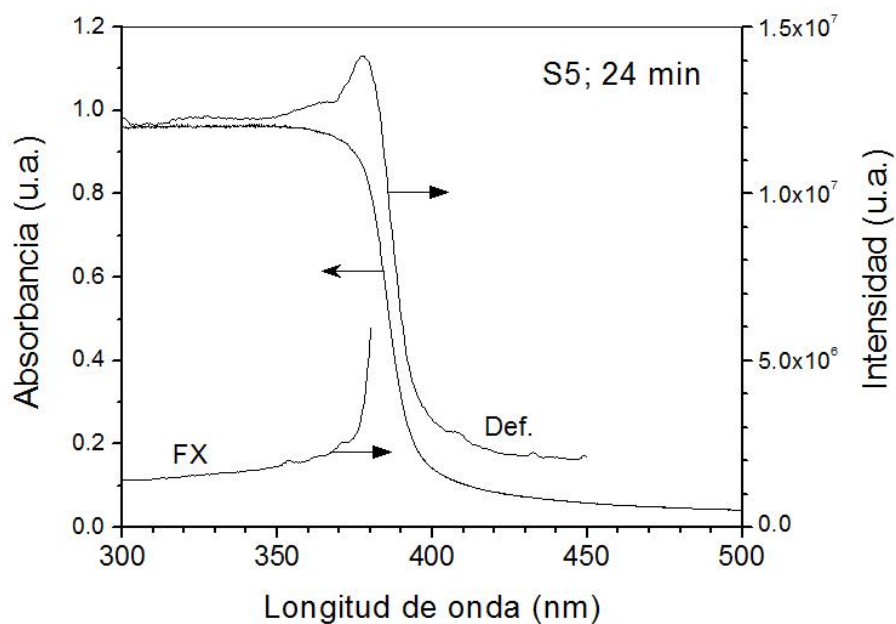


Figura 3.13. Espectros de fotoluminiscencia y de excitación de la muestra S5. El espectro de reflectancia difusa correspondiente se muestra con fines comparativos.

Tabla 3.4. Energía de brecha prohibida (E_g), longitud de onda de las emisiones UV (FX) y visible (Def.) y la razón entre sus respectivas intensidades (I_{FX}/I_{Def}) para las distintas muestras obtenidas por oxidación térmica.

Muestra	E_g (eV)	FX (nm; eV)	Def (nm; eV)	I_{FX}/I_{Def}
S1	3.23 ± 0.05	378; 3.28	500; 2.48	2.49
S2	3.22 ± 0.04	382; 3.25	494; 2.51	0.64
S3	3.22 ± 0.04	381; 3.25	493; 2.51	0.49
S4	3.21 ± 0.03	387; 3.20	496; 2.50	0.06
S5	3.22 ± 0.02	386; 3.21	507; 2.45	0.11

3.5. Mecanismos de reacción y crecimiento

En esta sección se proponen los mecanismos de reacción y de crecimiento involucrados en la formación de las nano- y microestructuras de ZnO obtenidas por el método de oxidación térmica a partir de la información obtenida de las diferentes técnicas de caracterización empleadas.

Del estudio de las diferentes muestras por XRD se determina que de la oxidación térmica de polvo de Zn metálico se obtienen estructuras de ZnO de fase wurtzita. Para todos los casos la temperatura de reacción empleada fue de 900 °C, *i.e.*, 480 °C por encima de su punto de fusión y 7 °C por abajo del punto de ebullición del zinc metálico. A esta temperatura, el oxígeno contenido en la atmosfera circundante (aire) reacciona rápidamente con el metal expuesto mediante la siguiente reacción química:



Esta reacción continúa hasta que todo el Zn metálico es oxidado. El análisis elemental demuestra que si bien la formación del óxido metálico ocurre con relativa facilidad bajo estas condiciones, el grado de oxidación está en función del tiempo de reacción. Observándose que la composición elemental de los materiales tiende a la estequiometría Zn:O 1:1 conforme se incrementa el tiempo de reacción. Esta característica es atribuida a la difusión paulatina del oxígeno circundante, desde la fase líquida de Zn, para luego incorporarse en la superficie de los núcleos/cristalitos de ZnO_x ya formados, resultando en un proceso de crecimiento. Además, dada la alta temperatura se propone que una fracción de los átomos de oxígeno se difunden hacia el volumen de los cristales de ZnO_x incrementando progresivamente el contenido de oxígeno en el material.

El estudio de las muestras obtenidas por SEM, muestra que inicialmente el polvo de Zn está constituido por un conjunto de partículas con morfología cuasi-esférica, con diámetros en el orden desde unas decenas de nanómetros hasta varias micras. Conforme transcurre el proceso de oxidación, estructuras alongadas comienzan a formarse desde las partículas metálicas hasta que finalmente, estructuras en forma de tetrápodos constituyen la morfología característica. Wang *et al.* [109] han observado que en general las puntas de las extremidades de las estructuras tipo tetrápodo de ZnO forman un tetraedro regular, sugiriendo la existencia de un eje de simetría de orden 3 (▲) (ver Figura 3.14).

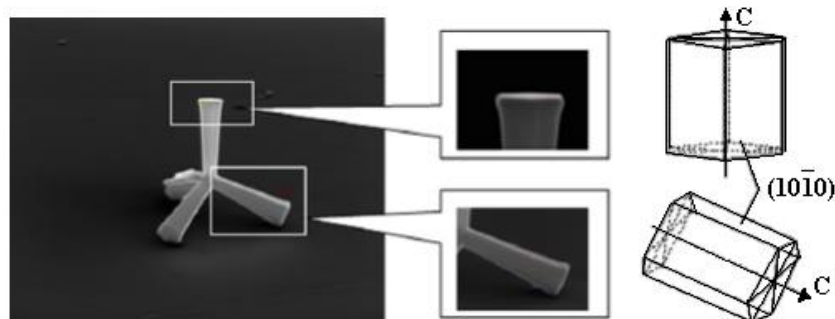


Figura 3.14. Imagen de un tetrápodo de ZnO de simetría tetraédrica, mostrando la dirección de crecimiento a lo largo del eje-c de las extremidades individuales [109].

Las estructuras tipo multipodo de ZnO han sido observadas anteriormente [6, 110-113]. Al respecto, diversos grupos de investigación han estudiado el efecto de la temperatura como el factor determinante en el crecimiento de los multipodos de ZnO obtenidos por oxidación térmica o evaporación térmica, mostrando que variando temperatura de proceso es posible obtener trípodos o tetrápodos. Algunos de estos autores han propuesto que los tetrápodos de ZnO son un ensamble consistente en un núcleo de fase cúbica (blenda de zinc) a partir del cual irradian cuatro extremidades [110], frecuentemente de sección transversal hexagonal, sugiriendo una estructura tipo wurtzita. Más allá de la posibilidad geométrica de inscribir un tetraedro regular en un cubo, cuya orientación relativa hace coincidir el ejes de rotación de orden 3 (Δ) de ambos poliedros, no hay otra razón para suponer la existencia de un núcleo de ZnO en fase blenda de zinc, fase estable únicamente cuando es depositada epitaxialmente sobre sustratos de estructura cristalina cúbica.

Otro mecanismo de crecimiento propuesto involucra la formación temprana de un núcleo constituido por cuatro granos nanométricos de ZnO de estructura wurtzita, mismos que están relacionados con las cuatro extremidades observadas [114]. En este mecanismo pequeños cúmulos de unos cuantos átomos Zn –lo que implica Zn en fase vapor– se generan en durante la primera etapa de crecimiento. Estas agrupaciones de Zn se oxidan inmediatamente dando como resultado unidades de ZnO. La estabilidad de estas unidades ha sido explorada teóricamente por Matxain *et al.* [115] y Behrmann [116]. Paulatinamente dichas unidades se agregan para formar hexágonos Zn_3O_3 y rombos Zn_2O_2 , con la normal de los hexágonos apuntando hacia múltiples direcciones en el espacio. Los cúmulos Zn_xO_y ,

ahora de orden nanométrico, continúan su crecimiento por la condensación de átomos de Zn y O adicionales, hasta que se hacen inestables y colapsan en una nueva estructura, proceso gobernado por la energía libre del sistema [117]. Esta transición se lleva a cabo a altas temperaturas donde los coeficientes térmicos de expansión para los ejes-*c* y *a* de la estructura wurtzita del ZnO son significativamente diferentes [118]. El colapso de la estructura da origen a la formación de un tetraedro que consta de cuatro granos equivalentes de forma bipiramidal triangular, en donde cada grano se encuentra localizado en un vértice del tetraedro, y los límites de grano van lo largo de la bisectriz de los bordes y de las superficies (ver Figura 3.15).

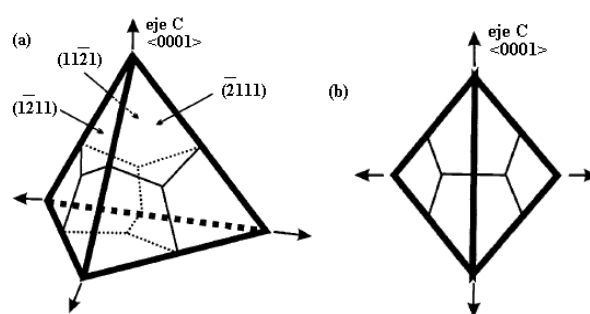


Figura 3.15. Vista esquemática de la propuesta [112] con núcleo hexagonal de cuatro cristalitos de ZnO, (a) vista en perspectiva y (b) vista lateral hacia uno de los bordes [119].

Finalmente, otra posibilidad del origen de los tetrápodos de ZnO sea la formación de núcleos conformados por cristales-gemelos múltiples. La formación de cristales-gemelos es un fenómeno ampliamente estudiado en minerales inorgánicos. Los cristales-gemelos se forman debido a una “falla” en la secuencia de apilamiento de planos cristalográficos, resultado de transiciones de fase. En general, en un cristal-gemelo sus dos partes están relacionadas por una rotación (usualmente, pero no necesariamente, de 180°) alrededor de una dirección particular, conocida como eje-gemelo. En la Figura 3.16 se muestra el esquema de un cristal-gemelo de TiO₂ en fase rutilo, así como micrografías SEM de estructuras de ZnO observadas en la muestra S5.

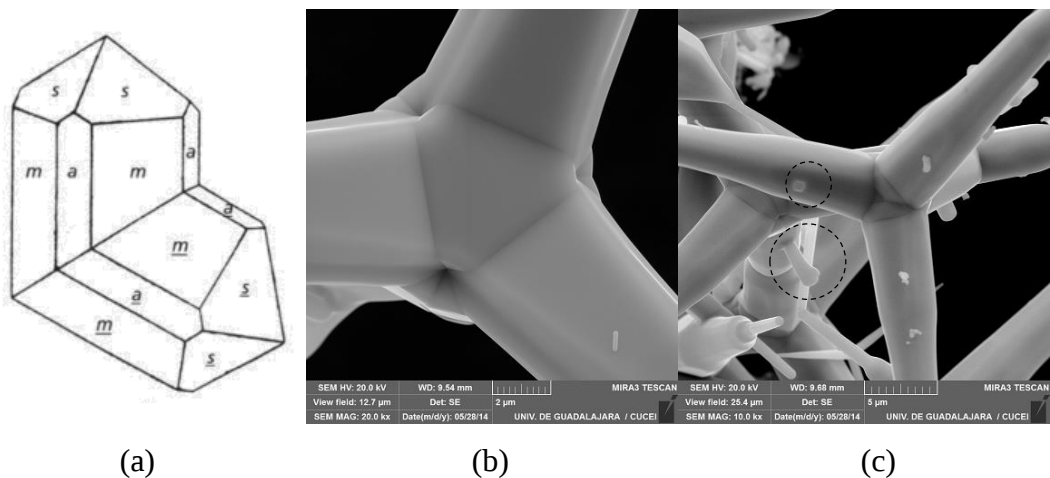


Figura 3.16. Comparación de un diagrama de un cristal-gemelo de TiO_2 en fase rutilo formado por la formación de un plano-gemelo $\{101\}$ (a) y tetrápodos de ZnO observados en la muestra S5 (b y c). Con círculos se indican posibles cristales-gemelos.

A pesar de la similitud de la unión entre los miembros de la estructura mostrada en la Figura 3.16b y la observada en los tetrápodos. Un estudio más concienzudo considerando todos los aspectos de simetría de la estructura wurtzita debe ser realizado para soportar esta propuesta.

Todos los mecanismos discutidos anteriormente coinciden en que los tetrápodos de ZnO resultantes se forman a partir de dos pasos fundamentales: 1) formación de un núcleo estable de simetría específica y 2) crecimiento radial de extremidades a lo largo de cuatro direcciones coincidentes con los vértices de un tetraedro regular; así la única diferencia radica en el mecanismo de formación de dicho núcleo, su forma, simetría y estructura cristalina.

Finalmente, en la Figura 3.17 se presenta un esquema del mecanismo de crecimiento propuesto para la formación de nano- y microestructuras de ZnO empleando el método de oxidación térmica.

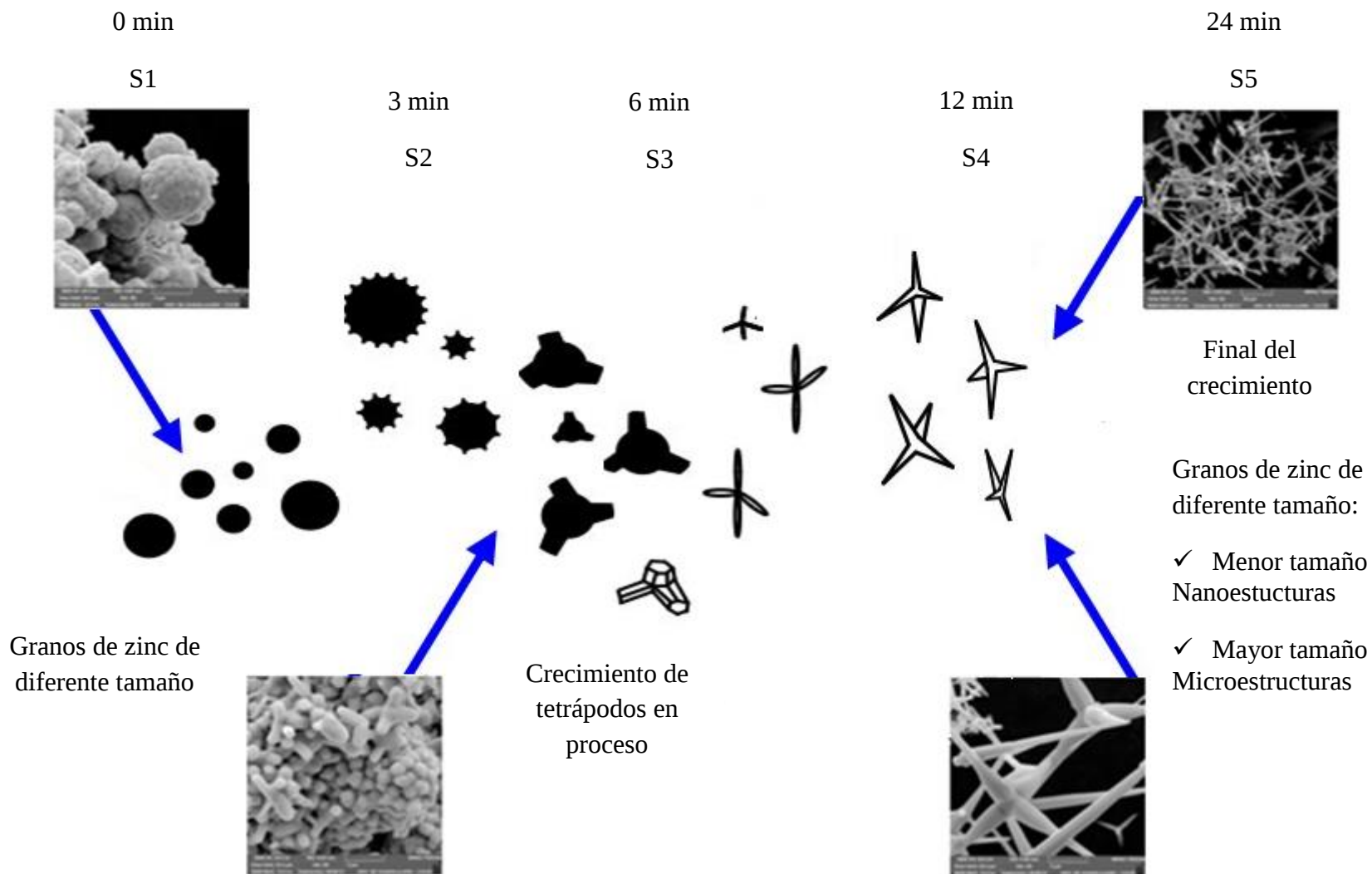


Figura 3.17. Esquema del mecanismo de crecimiento propuesto para la formación de nano- y microestructuras de ZnO empleando el método de oxidación térmica.

CONCLUSIONES

- Micro- y nanoestructuras de óxido de zinc en fase wurtzita (w-ZnO) pueden obtenerse empleando el método oxidación térmica de polvos de Zn bajo una atmosfera no-protectora (aire). Este método se caracteriza por ser rápido y de bajo costo, haciendo posible su escalamiento.
- Siguiendo la metodología descrita, las estructuras de ZnO obtenidas son predominantemente tetrápodos constituidos por cristales alargados tipo-aguja, con longitud de 5.3 a 28 μm y un ancho de 0.10 a 2 μm . Se propone que esta clase de morfología es resultado de la formación de un nucleó de simetría tetraédrica durante las primeras etapas del proceso de crecimiento.
- El proceso de oxidación del precursor metálico se completa en un tiempo menor a los 12 min. Durante las primeras etapas de la transformación de Zn a ZnO, el óxido metálico formado no muestra un cambio substancial en el tipo de estructura cristalina ($P6_3mc$), en sus parámetros de red ($a \approx 2.814 \text{ \AA}$ y $c \approx 5.208 \text{ \AA}$) ni en el valor de energía de brecha prohibida ($\sim 3.22 \text{ eV}$). No obstante, el análisis por espectroscopia micro-Raman sugiere la formación de defectos puntuales capaces de modificar las propiedades vibraciones del w-ZnO, especialmente el modo fonónico $E_2\text{-high}$ asociado a la su-red de oxígeno. Al respecto, el análisis elemental indica que el w-ZnO obtenido es rico en Zn, sugiriendo la formación de V_O .
- Finalmente se determina que las propiedades fotoluminiscentes de los materiales obtenidos evolucionan con el tiempo de oxidación térmica transcurrido. Todas las muestras presentan dos bandas de emisión localizadas en la región UV ($\sim 380 \text{ nm}$) y visible ($\sim 500 \text{ nm}$). Mientras que la primera está asociada a la recombinación excitónica, la segunda se atribuye a la presencia de defectos puntuales, probablemente V_O o Zn_i . Ambas bandas de emisión muestran un ligero corrimiento a mayores longitudes de onda conforme el tiempo de oxidación térmica se incrementa.

PERSPECTIVAS Y TRABAJO A FUTURO

Derivado del presente trabajo surgen las siguientes hipótesis que se espera puedan responderse con la continuación de la presente investigación:

- Experimentar con distribuciones de tamaño de grano controlado del material precursor (polvo de zinc) con la finalidad de determinar si éste es un factor determinante en el tamaño resultante de las estructuras de ZnO.
- Analizar detalladamente todos los aspectos de simetría en la estructura tipo wurtzita para determinar si el fenómeno de cristales-gemelos es aplicable a la formación de los tetrápodos característicos para las nanoestructuras de ZnO.
- Aplicar los materiales obtenidos en procesos de degradación de tintes y pigmentos contaminantes presentes en medios acuosos.

REFERENCIAS

- [1] F. H. Leiter, H. R. Alves, y N. G. Romanov, *Physica B* 201 (2003) 340
- [2] P. A. Rodnyi y I. V. Khodyuk, *Opt. Spectrosc.* 111 (2011) 776
- [3] M. L. de la Olvera y R. Asomoza. *Sens. Actuators B: Chem.* 45 (1997) 49
- [4] M. M. Arafat, B. Dinan, S. A. Akbar, y A. S. M. A. Haseeb, *Sensors* 12 (2012) 7207
- [5] Y. Gui, C. Xie, Q. Zhang, M. Hu, J. Yu, y Z. Weng, *J. Cryst. Growth* 289 (2006) 663
- [6] L. Yuan, C. Wang, R. Cai, Y. Wang, y G. Zhou, *J. Cryst. Growth* 390 (2014) 101
- [7] D. R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 3ª edición, International Thomson Editores, México (1998)
- [8] C. B. Carter y M. G. Norton, *Ceramic Materials Science and Engineering*, Springer, New York (2007)
- [9] W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2ª edición, Wiley, Nueva York (1976)
- [10] J. M. Albella y J. M. Martínez-Duart, *Fundamentos de Electrónica Física y Microelectrónica*, Addison-Wesley Iberoamericana, México (1996)
- [11] R. A. Serway; *Física para Ciencias e Ingeniería*, Tomo II, Mc Graw-Hill, Interamericana editores S. A de C. V; 5ª edición, México (2002)
- [12] C. Klingshirn, *Phys. Stat. Sol. (b)* 244 (2007) 3027
- [13] Z. L. Wang, *Mater. Today*, June (2004) 26
- [14] Ü. Özgür, I. Alivov, C. Liu, A. Teke, A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301
- [15] S. Limpijumnong y S. Jungthawan, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 054104
- [16] J. Cai y N. Chen, *J. Phys.: Condens. Mater.* 19 (2007) 266207
- [17] H. P. Klug, L. E. Alexander; *X-Ray Diffraction Proceduresf Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2a edición, John Wiley, Londres (1974)
- [18] T. Szwacka, *Introducción a la Física del Estado Sólido –Cristalografía-*, ComitéEditoral CELCIEC-ULA, Estados Unidos (2003)
- [19] Z. L. Wang, *J. Phys.: Condens. Mater.* 16 (2004) R829
- [20] R. T. Downs y M. Hall-Wallace (2003) *THE Amwerican Mineralogist Crystal Structure Database*, *American Mineralogist* 88, 247-250 [consulta Noviembre 2014]
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>

- [21] L. Li-Yang, Synthesis and Optical Properties of ZnONanostructures, Tesis de Licenciatura, Universidad de Linköping, Norrköping, Suecia (2008)
- [22] R. Chang, Química, Décima edición, McGraw-Hill, México (2002)
- [23] S. Adachi, Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors, John Wiley & Sons Ltd, United Kingdom (2005)
- [24] C. Klingshirn, Chem. Phys. Chem. 8 (2007) 782
- [25] P. Erhart, K. Albe, y A. Klein, Phys. Rev. B 73 (2006) 205203
- [26] J. Marquina, Ch. Power, y J. González, Rev. Mex. Fís. S53 (2007) 170
- [27] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, y V. Rodina, Phys. Stat. Sol. (b) 241, 231(2004)
- [28] Z. L. Wang; J. Phys.: Condens. Mater. 16 (2004) R829
- [29] Y. I. Alivov, M. V. Chukichev, y V. A. Nikitenko, Semiconductors 38 (2004) 31
- [30] A. F. Kohan, G. Ceder, y D. Morgan, Phys. Rev. 61 (2000) 15019
- [31] B. Guo, Z. R. Qiu, y K. S. Wong, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 2290
- [32] F. K. Shan, G. X. Liu, y W. J. Lee, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 221910
- [33] M. Liu, A. H. Kitai, y P. Mascher, J. Lumin. 54 (1992) 35
- [34] D. C. Reynolds, D. C. Look, y B. Jogai, J. Appl. Phys. 88 (2000) 2152
- [35] R. Sánchez, M. Barboza, y U. Pal, J. Appl. Phys. 109 (2011) 014308
- [36] T. C. Damen, S. P. S. Porto, y B. Tell, Phys. Rev. 142 (1966) 570
- [37] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, y S. P. S. Porto, Phys. Rev. 181 (1969) 1351
- [38] M. Tsuboi y A. Wada, J. Chem. Phys. 48 (1968) 2615
- [39] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, y B. Monemar, J. Appl. Phys. 93 (2003) 126
- [40] B. H. Bairamov, A. Heinrich, G. Irmer, V. V. Toporov, y E. Ziegler, Phys. Status Solidi B 119 (1983) 227
- [41] M. Koyano, P. Quoc Bao, L. T. Thanh Binh, L. Hong Ha, N. Ngoc Long, y S. I. Katayama, Phys. Status Solidi A 193 (2002) 125
- [42] E. F. Venger, A. V. Melnichuk, L. Y. Melnichuk, y Y. A. Pasechnik, Phys. Status Solidi B 188 (1995) 823

- [43] A. Zaoui y W. Sekkal, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174106
- [44] S. Baruah y J. Dutta, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 (2009) 013001
- [45] S. Shingubara, *J. Nanopart. Res.* 5 (2003) 17
- [46] M. Krunk y E. Melikov, *Thin Solid Films* 270 (1995) 33
- [47] R. Ayouchi, F. Martín, D. Leinen, y Ramos-Barrado, *J. Cryst. Growth* 247 (2003) 497
- [48] Y. C. Wang, I. C. Leu, Y. W. Chung, y M. H. Hon, *Nanotechnology* 17 (2006) 44
- [49] C. C. Tang, S. S. Fan, M. L. de la Chapelle, y P. Li, *Chem. Phys. Lett.* 333 (2001) 12
- [50] Z. W. Pan, Z. R. Dai, y Z. L. Wang, *Science* 291 (2001) 1947
- [51] Z. Wang y H. L. Li, *Appl. Phys. A* 74 (2002) 201
- [52] L. Miao, Y. Ieda, S. Tanemura, Y. G. Cao, M. Tanemura, Y. Hayashi, S. Toh, y K. Kaneko, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8 (2007) 443
- [53] S. H. Dalal, D. L. Baptista, K. B. K. Teo, R. G. Lacerda, D. A. Jefferson, y W. I. Milne, *Nanotechnology* 17 (2006) 4811
- [54] Y. Satoh, S. Ohshio, y H. Saitoh, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 6 (2005) 215
- [55] T. Yasuda y Y. Segawa, *Phys. Status Solidi B* 241 (2004) 676
- [56] Z. W. Li y W. Gao, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3323
- [57] B. Baruwati, D. K. Kumar, y S. V. Manorama, *Sens. Actuators, B* 119 (2006) 676
- [58] B. Cao y W. Cai, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 680
- [59] U. Pal y P. Santiago, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15317
- [60] H. Zhang, D. Yang, X. Ma, Y. Ji, J. Xu, y D. Que, *Nanotechnology* 15 (2004) 622
- [61] L. Xu, Y. Hu, C. Pelligra, C. Chen, L. Jin, H. Huang, S. Sithambaram, M. Aindow, R. Joesten, y L. Suib, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2875
- [62] M. Reza, V. Vahedi, y A. Reyhani, *Molecules* 17 (2012) 5021
- [63] H. Papavlassopoulos, K. M. Yogendra, K. Sören, I. Paulowicz, R. Abdelaziz, M. Elbahri, E. Maser, R. Adelung, y C. Röhl, *Plosone*, 9 (2014) January
- [64] M. Elbahri, E. Maser, R. Adelung, y C. Röhl, 9 (2014) January
- [65] D. P. Norton, Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, S. J. Pearton, M. F. Chisholm, y T. Steiner, *Mater. Today* 7 (2004) 34
- [66] J. H. Lim, C. K. Kang, K. K. Kim, I. K. Park, D. K. Hwang, y S. J. Park, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2720

- [67] K. Ikegami, T. Yoshiyama, K. Maejima, H. Shibata, H. Tampo, y S. Niki, J. Appl. Phys. 105 (2009) 093713
- [68] X. D Wang, J. Zhou, J. H. Song, J. Liu, N. S. Xu, y Z. L. Wang, Nano Lett. 6 (2006) 2768
- [69] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, y P. D. Yang, Nat. Mater. 4 (2005) 455
- [70] Q. Wan, C. L. Lin, X. B. Yu, y T. H. Wang, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 124
- [71] L. Schmidt y J. L. McManus, Mater. Today 10 (2007) 40
- [72] American High Purity, AHP Materials Inc;
<http://ahpmat.wordpress.com/?s=powder+of+zno&submit=Search>
- [73] W. Kern, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 1887
- [74] H. Kubbinga, Europhys. News 43 (2012) 20
- [75] M. Birkholz, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, Alemania (2006)
- [76] R. Jenkins, X-ray Techniques: Overview, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2000)
- [77] S. Ordóñez, J.C. Cañaveras, D. Benavente y A. Bernabéu, Introducción a la Cristalografía Práctica, Universidad de Alicante (2000).
- [78] B. D. Cullity, X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Estados Unidos (1956) 84
- [79] J. A. Arenas, Revista Digital Universitaria, 6 (2005) 1
- [80] W. Zhou y Z. L. Wang, Scanning Microscopy for Nanotechnology, Springer, Estados Unidos (2006)
- [81] FEI Company, An Introduction of Electron Microscopy, North America Nanoport (2010)
- [82] D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization; 3a edition, John Wiley & Sons, Inc., (2006)
- [83] M. Dunlap y J. E. Adaskaveo; Introduction to the Scanning Electron Microscope - Theory, Practice, Procedure-, Facility for advanced Instrumentation, Universidad de California en Davis, Estados Unidos 1997(1997)
- [84] D. Vaughan, Energy-Dispersive X-ray Microanalysis an Introduction, NORAN

Instruments, Wisconsin, Estados Unidos (1999)

[85] M. A. Linne, Spectroscopic Measurement, An Introduction to the Fundamentals, Academic Press (2002)

[86] E. L. Ru y P. Etchegoin, Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy; Elsevier, Holanda (2009)

[87] D. R. Vij, Handbook of Applied Solid State Spectroscopy, Springer, Berlin (2006)

[88] R. Aroca, Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy; John Wiley & Sons, (2006)

[89] D. Malčić, Ž. B. Mikočević, y K. Itrić, Tech. Gazet. 18 (2011) 117

[90] A. B. Murphy, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 91 (2007) 1326

[91] D.G. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson, S.L. Soled, y E. Iglesia, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 630

[92] A. Escobedo Morales, E. Sánchez-Mora, y U. Pal, Rev. Mex. Fís. S53 (2007) 18

[93] E. Bahaa, A. Saleh, y C. Teich, Fundamentals of Photonics, John Wiley & Sons, Inc. (1991)

[94] JCPDS# 00-004-0831

[95] JCPDS # 00-036-1451

[96] R. A. Young, The Rietveld Method, Oxford University Press, Reino Unido (1993)

[97] S. R. Berbena, Síntesis y caracterización de la Conversión hacia Arriba en Naocristales de ZnO:Er³⁺, Tesis de maestría, Centro de Investigación en Óptica A. C; León Guanajuato, México (2008)

[98] A. L. Patterson, Phys. Rev. 56 (1939) 978

[99] M. Schumm, ZnO-based Semiconductors Studied by Raman Spectroscopy: Semimagnetic Alloying, Doping, and Nanostructures, Tesis de doctorado, Julius-Maximilians-Universität, Alemania (2008)

[100] J. M. Calleja y M. Cardona, Phys. Rev. B 16 (1977) 3753

[101] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorenz y M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 1974

[102] A. Iribarren, R. Castro-Rodríguez, V. Sosa, y J. L. Peña, Phys. Rev. B 58 (1998) 1907

[103] B. I. Halperin y M. Lax, Phys. Rev. 148 (1966) 722

[104] A. Janotti y Ch. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 76 (2007) 165202

- [105] H. L. Riascos, T. Pérez, J. Gallego, y W. Stiven, *Scientia et Technica*, Año XIV (39), 416
- [106] J. Serrano, A. H. Romero, F. J. Manjón, R. Lauck, M. Cardona, y A. Rubio, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 094306
- [107] X. Q. Wei, B. Y. Man, M. Liu, C. S. Xue, H. Z. Zhuang, y C. Yang, *Physica B* 388 (2007) 145
- [108] J. H. Cai, G. Ni, G. He, y Z. Y. Wu, *Phys. Lett. A* 372 (2008) 4104
- [109] B. B. Wang, J. –J. Xie, Q. Yuan, y Y. –P. Zhao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 102005
- [110] M. C. Newton y P. A. Warburton, *Mater. Today* 10 (2007) 50
- [111] C. Ronning, N. G. Shang, I. Gerhards, y H. Hofsäss, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 034307
- [112] S. Mandal, A. Dhar, y S. K. Ray, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 033513
- [113] F. Z. Wang, Z. Z. Ye, D.W. Ma, L. P. Zhu, y F. Zhuge, *Mater. Lett.* 59 (2005) 560
- [114] A. Wandler, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, y N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 3811
- [115] J. M. Matxain, J. E. Fowler, y J. M. Ugalde, *Phys. Rev. A* 62 (2000) 053201
- [116] E. C. Behrmann, R. K. Foehrweiser, J. R. Myers, B. R. French, y M. E. Zandler, *Phys. Rev. A* 49 (1994) R1543
- [117] X. Y. Kong y Z. L. Wang, *Nano Lett.* 3 (2003) 1625
- [118] O. Madelung, M. Shulz, y H. Weiss, *Semiconductors: Physics of Group IV and III-V compounds*, Landolt-Bornstein New Series Vol. 17, Springer, Berlin (1982)
- [119] A. Wandler, F. Schedin, P. Steadmn, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton y M. N. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 3811