



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

**ESTUDIO DE LA IMPURIFICACIÓN DE ÓXIDO DE ZINC
MONOCRISTALINO DOPADO CON ANTIMONIO Y FLÚOR**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Maestro en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Eduardo Oswaldo Mendo Pérez
220470572

Dirigida por:

Dr. Javier Martínez Juárez
Director

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

Dr. Gabriel Juárez Díaz
Co-Director Externo

©BUAP, Octubre 2022.

Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT #1037807

Proyecto #100127044-VIEP2021

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
INTRODUCCIÓN	IV

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO	1
1.1 El óxido de Zinc (ZnO)	1
1.1.1 Importancia	1
1.1.2 Características de ZnO	1
1.1.2.1 Propiedades físicas	2
1.1.2.1.1 Estructura cristalina	2
1.1.2.1.2 Estructura electrónica de bandas	4
1.1.2.1.3 Defectos	5
1.1.2.2 Propiedades eléctricas	8
1.1.2.2.1 Dopado tipo <i>n</i>	8
1.1.2.2.2 Dopado tipo <i>p</i>	9
1.1.3 PTFE	10
1.1.3.1 Características generales	10
1.1.3.2 Justificación	11
1.2 Técnicas de caracterización	12
1.2.1 Caracterización óptica	12
1.2.1.1 Fotoluminiscencia	12
1.2.1.2 Transmitancia y absorción óptica	14
1.2.1.3 Espectroscopía Raman	18
1.2.2 Caracterización estructural	21
1.2.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)	21
1.2.3 Caracterización eléctrica	23
1.2.3.1 Efecto Hall	23

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
2.1 Substratos de ZnO	27
2.1.1 Difusión de Antimonio	29
2.1.2 Tratamiento térmico	30
2.2 Caracterización	32
2.2.1 Fotoluminiscencia	32
2.2.2 Transmitancia óptica	33
2.2.3 Caracterización estructural: XRD	34

2.2.4 Espectroscopía Raman	35
2.2.5 Efecto Hall	36
2.2.5.1 Implementación de contactos	36
2.2.5.2 Pruebas de contacto	37
2.2.5.3 Mediciones	37
CAPÍTULO 3	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
3.1 Fotoluminiscencia	40
3.2 Transmitancia óptica	49
3.3 Difracción de Rayos X	53
3.3.1 Configuración de polvos	53
3.3.2 Configuración de alta resolución	56
3.4 Espectroscopía Raman	58
3.5 Efecto Hall	60
3.5.1 Implementación de contactos	60
3.5.1.1 Procedimiento	60
3.5.1.2 Implementación en Si	61
3.5.1.3 Implementación en ZnO monocristalino	65
3.5.2 Pruebas de efecto Hall y resistividad	66
3.5.2.1 Pruebas con sustrato de Silicio	66
3.5.2.2 ZnO monocristalino	67
3.5.2.3 Discusión	68
CONCLUSIONES	69
REFERENCIAS	72

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.1 Modelo estructural de la fase wurtzita del Óxido de Zinc. Se muestra la coordinación tetraédrica de las especies</i>	3
<i>Figura 1.2. Estructura de bandas del ZnO fase wurtzita usando pseudopotenciales estándar</i>	5
<i>Figura 1.3. Posibles defectos presentes en el ZnO fase wurtzita debido a la difusión de vacancias (izquierda) y por difusión de sitios intersticiales (derecha).</i>	6
<i>Fig. 1.4. Simulación de polímero de PTFE, en la cual, las esferas grises representan los átomos de Carbono y las esferas verdes representan los átomos de Flúor</i>	11
<i>Fig. 1.5 Proceso en fotoluminiscencia en un semiconductor</i>	13
<i>Fig. 1.6 Esquema típico de un experimento de fotoluminiscencia</i>	14
<i>Fig. 1.7 Mecanismos de absorción en transiciones ópticas. 1) Intrínseca. 2) Por excitón. 3 y 4) Por defectos y/o impurezas.</i>	15
<i>Fig.1.8 Esquema de una transición directa (vertical) desde la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) a través de la absorción de un fotón</i>	16
<i>Fig.1.9 Esquema de una transición indirecta desde la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) a través de la absorción de un fotón</i>	17
<i>Fig. 1.10 Esquema representativo de un excitón dentro de una red atómica.</i>	18
<i>Fig. 1.11 Esquema que ilustra el efecto de dispersión Raman.</i>	20
<i>Fig. 1.12 Espectro Raman típico del etanol (CH₃CH₂OH) y del metanol (CH₃OH).</i>	20
<i>Fig. 1.13 Arreglo esquemático de un difractómetro de Rayos X.</i>	22
<i>Fig. 1.14 Esquema que representa el efecto Hall en una muestra</i>	24
<i>Figura 2.1 Fotografía del sustrato monocristalino de Óxido de Zinc (ZnO) sin ningún tipo de tratamiento.</i>	29
<i>Figura 2.2. Fotografía del sustrato monocristalino de Óxido de Zinc (ZnO), dopado con Antimonio (Sb).</i>	30
<i>Figura 2.3. Preparación del sustrato de ZnO para tratamiento térmico con PTFE.</i>	31
<i>Figura 2.4 Fotografía del horno de alta temperatura marca Prendo modelo HF-3 en el que se efectuó el tratamiento térmico.</i>	31
<i>Figura 2.5. Fotografías del sustrato de ZnO antes del tratamiento térmico (izquierda) y después del tratamiento térmico (derecha).</i>	32
<i>Figura 2.6. Equipo de fotoluminiscencia ocupado para realizar las pruebas de caracterización.</i>	33
<i>Figura 2.7 Fuente de luz ocupada para realizar las pruebas de caracterización de transmitancia óptica.</i>	33
<i>Figura 2.8. Difractómetro de RX Bruker D8 Discover utilizado para las pruebas de DRX.</i>	34
<i>Figura 2.9 Equipo de microscopía Raman utilizado para las pruebas de caracterización.</i>	35
<i>Figura 2.10 Configuración de medición de efecto Hall.</i>	38
<i>Figura 2.11 Configuración de medición van der Paw.</i>	38
<i>Figura 3.1 Espectro de fotoluminiscencia de sustrato de Óxido de Zinc (ZnO) sin ningún tipo de tratamiento.</i>	41
<i>térmico</i>	57
<i>Figura 3.2 Espectros de fotoluminiscencia del sustrato de ZnO de referencia, antes y después del tratamiento térmico.</i>	42

<i>Figura 3.3 Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia del sustrato de ZnO de referencia, antes del tratamiento térmico.</i>	43
<i>Figura 3.4 Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia del sustrato de ZnO de referencia, después del tratamiento térmico.</i>	44
<i>Figura 3.5 Espectros de fotoluminiscencia del sustrato ZnOSb1hr, antes y después del tratamiento térmico.</i>	45
<i>Figura 3.6 Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia del sustrato ZnOSb1hr, antes del tratamiento térmico.</i>	46
<i>Figura 3.7 Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia del sustrato ZnOSb1h, después del tratamiento térmico.</i>	46
<i>Figura 3.8 Espectros de fotoluminiscencia del sustrato ZnOSb2hr, antes y después del tratamiento térmico.</i>	47
<i>Figura 3.9 Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia del sustrato ZnOSb2hr, antes del tratamiento térmico.</i>	48
<i>Figura 3.10 Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia del sustrato ZnOSb2h, después del tratamiento térmico.</i>	48
<i>Figura 3.11 Espectro de transmitancia de las muestras de ZnO, antes del tratamiento térmico.</i>	50
<i>Figura 3.12 Gráfica TAUC del espectro de transmitancia de las muestras de ZnO, antes del tratamiento térmico, para determinar el ancho de banda de energía prohibida.</i>	51
<i>Figura 3.13 Espectro de transmitancia de las muestras de ZnO, después del tratamiento térmico.</i>	52
<i>Figura 3.14 Gráfica TAUC del espectro de transmitancia de las muestras de ZnO, después del tratamiento térmico, para determinar el ancho de banda de energía prohibida.</i>	53
<i>Figura 3.15 Resultados por DRX de la muestra de referencia ZnOref antes y después del tratamiento térmico.</i>	54
<i>Figura 3.16 Resultados por DRX de la muestra de referencia ZnOSb1h, antes y después del tratamiento térmico.</i>	55
<i>Figura 3.17 Resultados por DRX de la muestra ZnOSb2h, antes y después del tratamiento térmico.</i>	55
<i>Figura 3.18 Resultados de DRX de alta resolución de la muestra de referencia ZnOref, antes del tratamiento térmico.</i>	56
<i>Figura 3.19 Comparativo de DRX de alta resolución de las muestras de ZnO antes del tratamiento</i>	
<i>Figura 3.20 Comparativo de DRX de alta resolución de las muestras de ZnO después del tratamiento térmico.</i>	58
<i>Figura 3.21 Espectro Raman de la muestra de referencia ZnOref, antes y después del tratamiento térmico.</i>	59
<i>Figura 3.22 Espectro Raman de las muestras de ZnO, después del tratamiento térmico.</i>	60
<i>Figura 3.23 Muestra de Si montada en la placa de medición con contactos de Ag.</i>	61
<i>Figura 3.24 Contactos de In en muestra de Si.</i>	62
<i>Figura 3.25 Contactos de aleación de In/SbPb 90/10 en muestra de Si.</i>	62
<i>Figura 3.26 Curva de respuesta I-V de muestras de Si-n(izquierda) y Si-p(derecha) con contactos de Ag.</i>	63
<i>Figura 3.27 Curva de respuesta I-V de muestras de Si-n(izquierda) y Si-p(derecha) con contacto de In.</i>	64
<i>Figura 3.28 Curva de respuesta I-V de muestras de Si-n(izquierda) y Si-p(derecha) con aleación In/SnPb 90/10.</i>	64
<i>Figura 3.29 Vista en microscopio de contacto vertical de muestra de ZnO(izquierda). Curva de respuesta I-V de contacto vertical de muestra de ZnO sin tratamiento térmico(derecha).</i>	65
<i>Figura 3.30 Muestra de ZnOref (izquierda) y ZnOSb2hTT(derecha) montadas sobre las placas de medición con contactos de aleación de In/SnPb 90/10.</i>	66

Figura 3.31 Curvas de respuesta I-V de muestras de ZnOrefTT (izquierda) y ZnOSb2hTT(derecha).
..... 66

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1.1 Comparación de las propiedades físicas de algunos compuestos semiconductores clave</i>	2
<i>Tabla 3.1 Resistividad (ρ), movilidad Hall (μ_H), tipo de conductividad y concentración de portadores de las muestras de Si medidas</i>	67
<i>Tabla 3.2 Resistividad (ρ), movilidad Hall (μ_H), tipo de conductividad y concentración de portadores de las muestras de ZnO medidas</i>	67

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada, quisiera agradecer:

Primeramente, a Dios porque de no ser por Él, nada de esto habría sido posible.

A mi esposa Mireya, por apoyarme en esta y muchas otras travesías, aun cuando las circunstancias llegaron a tornarse difíciles y adversas.

A mis hijos, Yara Ishbel y Eduardo Elías, porque a pesar de todo, nos hemos mantenido como una familia.

A mis padres, Alicia Beatriz y Eduardo, quienes me han apoyado y aconsejado toda la vida.

A mi asesor, el Dr. Javier Martínez Juárez, por sus consejos y su guía en el desarrollo del proyecto de tesis.

A mis coasesores, el Dr. José Álvaro David Hernández de la Luz y el Dr. Gabriel Juárez Díaz por sus consejos, sus enseñanzas y su guía a lo largo del desarrollo del proyecto de tesis.

A la Dra. Primavera López Salazar, por aconsejarme acerca de algunos aspectos del tema de tesis.

A los diferentes compañeros de posgrado (Xochitl, Josué, Janet, Irving, etc.), no sólo por su ayuda, sino también por su buena disposición.

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis, se recibieron obleas monocristalinas de Óxido de Zinc (ZnO) con orientación (001) crecidas por método hidrotermal, de las cuales algunas fueron sometidas a proceso de difusión sólida con Antimonio. y posteriormente sometidas a tratamiento térmico con Politetrafluoroetileno (PTFE o Teflón), buscando la difusión de Flúor y/o Carbón. De esta forma, se intenta realizar un dopado de dos o tres elementos para estudiar su comportamiento y las propiedades ópticas del ZnO. La caracterización de las propiedades físicas de las muestras se realizó mediante técnicas ópticas, como: la fotoluminiscencia (PL), la transmitancia óptica y la espectroscopía Raman. La caracterización estructural se realizó mediante configuración de potencia y análisis de difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD). La caracterización de las propiedades eléctricas se realizó mediante pruebas de efecto Hall, pruebas de Contacto Óhmico y mediciones de Resistividad. El objetivo es estudiar la modificación de las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas inducidas por la difusión de Antimonio y el tratamiento térmico con PTFE, así como la aparición de defectos característicos en las propiedades del ZnO.

Los resultados más importantes se obtuvieron mediante el corrimiento en la fotoluminiscencia de material hacia 2.27 eV. El tratamiento térmico con PTFE provocó modificación en la transmitancia del material al igual que en la banda de absorción del material, lo que posiblemente se deba a la aparición de algunos estados electrónicos discretos en la banda prohibida. Por HRXRD se obtuvo un ensanchamiento en el pico de máxima intensidad y un ligero desplazamiento en el ángulo de 17.2° , lo cual complementado con la caracterización de espectroscopía Raman, puede deberse a la incorporación en la red cristalina de Flúor o de Carbono.

ABSTRACT

In the present thesis work, single crystal wafers of ZnO with orientation (001) growth by hydrothermal method were subjected to solid diffusion process with Antimony and subsequently subjected to heat treatment with Polytetrafluoroethylene (PTFE or Teflon), seeking to achieve the diffusion of Fluoride and/or Carbon. In this way, a doping of two or three elements is attempted to study their behavior and optic properties of ZnO. Characterization of physical properties of samples was performed using optical techniques such as Photoluminescence (PL), optical transmittance and Raman spectroscopy. Structural characterization was performed by Power Configuration and High-Resolution X-Ray Diffraction (HRXRD) analysis. Electrical characterization were performed using Hall effect, Ohmic Contact test and Resistivity Measurements. The goal is to study the modification in optical, structural, and electric properties induced by Antimony diffusion and PTFE thermal treatment, as well as the role characteristic defects play in ZnO properties.

The most important results were obtained the ZnO photoluminescence because it shows a shift towards lower wavelengths after thermal treatment. The thermal treatment with PTFE caused a change in the transmittance of the material as well as in the absorption band of the material, which is possibly due to the appearance of some states in the forbidden band. By HRXRD, a broadening in the peak of maximum intensity and a slight displacement in the angle were obtained, which, complemented with the Raman spectroscopy characterization, may be due to the incorporation of foreign elements into the crystal lattice. The Hall effect tests revealed a change in the resistivity of the sample as consequence of the thermal treatment, however, the conductivity did not suffer modifications with the doping and the calculated carrier concentrations reveal a slight variation, which could suggest that there was possibly diffusion of Sb and F in the sample.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se han logrado una amplia gama de avances significativos en el desarrollo de materiales semiconductores, los cuales tienen propiedades que pueden dotar de características y comportamientos particulares a los dispositivos para aplicaciones *ad hoc*. Esto tiene una relevancia importante, debido a que, las aplicaciones cada vez son más específicas y una gran parte de las áreas de la sociedad contemporánea depende directamente del desarrollo tecnológico, tales como las de la salud, la investigación farmacéutica, las exploraciones submarinas y aeroespaciales, entre otras.

Uno de los materiales semiconductores que hoy ha captado especial atención es el Óxido de Zinc (ZnO), el cual es un semiconductor compuesto II-VI, el cual se usa como aditivo en diferentes productos como lo son cosméticos, suplementos alimenticios, plásticos, medicinas y por supuesto, dispositivos semiconductores. Es en este último rubro, en donde en años recientes se han descubierto efectos interesantes en lo que respecta a este semiconductor, mismos que pueden ser aprovechados para el diseño, construcción e implementación de dispositivos semiconductores más eficientes, con una menor susceptibilidad a fallas y de costos de producción cada vez menores.

El ZnO posee una conductividad *intrínseca* tipo *n*, lo que vuelve particularmente difícil la obtención de la conductividad tipo *p* por métodos de dopado convencionales. Por consiguiente, una de las opciones que en épocas recientes se ha tomado es utilizar diferentes métodos de dopado, así como impurificar con diversos elementos (Nitrógeno, Antimonio, Aluminio, etc.), de manera que se pueda conseguir el efecto deseado, y así poder emplearlo en dispositivos optoelectrónicos.

El objetivo general del presente tema de tesis es estudiar las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas del Óxido de Zinc monocristalino cuando se somete a un proceso de dopado de Antimonio y Flúor.

Los objetivos particulares son los siguientes:

- Obtener un proceso controlado de impurificación de ZnO mediante Flúor mediante difusión por tratamiento térmico.
- Realizar caracterizaciones ópticas, estructurales y eléctricas del ZnO antes y después del tratamiento térmico.
- Analizar e interpretar los resultados.

Para ello, se inicia con la impurificación de sustratos de ZnO monocristalino de orientación (001) con Antimonio, realizándose posteriormente la caracterización óptica mediante Fotoluminiscencia y Transmitancia óptica, seguido de la caracterización estructural a través de la Difracción de Rayos X (XRD) y la espectroscopía Raman, terminando con la caracterización eléctrica mediante el efecto Hall.

Posteriormente se someten las muestras de ZnO monocristalino a un proceso de tratamiento térmico con PTFE y se repiten las caracterizaciones antes mencionadas para estudiar las posibles modificaciones en las propiedades del material.

Para alcanzar el objetivo principal de este trabajo, se toma como punto de partida explorar los efectos que se podrían esperar del ZnO impurificado con átomos de Antimonio y Flúor, de tal manera que, si se hallan resultados interesantes, se pueda mejorar y perfeccionar el proceso.

En el primer capítulo se exploran las generalidades del Óxido de Zinc como semiconductor, así como sus características cristalográficas, ópticas y eléctricas generales, tomando en cuenta algunas particularidades encontradas en trabajos de investigación precedentes a la presente tesis. Además, en este apartado se explican a detalle los principios físicos esenciales que sustentan los métodos de caracterización que se utilizan para estudiar las diferentes propiedades del ZnO tratado por el proceso de impurificado ya mencionado.

Una vez delineado el marco teórico que sustenta este trabajo, en el segundo capítulo, se explica el desarrollo experimental de la presente tesis, además, se

describe de manera muy general el equipo que se utilizará para realizar las caracterizaciones proyectadas.

En el tercer capítulo se exponen los resultados de los experimentos, se hace una discusión de ellos, proponiendo algunas explicaciones e interpretaciones de los mismos.

Por último, se esboza una conclusión sobre los resultados más relevantes obtenidos en la presente tesis y se plantean posibles actividades y directrices a continuar para un trabajo a futuro.

Cabe destacar que hubo algunas limitaciones para el desarrollo de la presente tesis, esto debido a que los laboratorios del Centro de Investigación de Dispositivos Semiconductores (CIDS) se mantuvieron cerrados durante aproximadamente dos años, por lo que, al menos por un tiempo, se trabajó de forma limitada con equipos de cómputo convencionales y con programas de simulación de química computacional básicos.

CAPITULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 El óxido de Zinc (ZnO)

1.1.1 Importancia

Los óxidos semiconductores han interesado mucho en las dos primeras décadas del siglo XXI debido a sus bajos costos de fabricación, su robustez química y su alta conductividad térmica y eléctrica, en especial los pertenecientes a los semiconductores II-VI, los cuales han sido sujetos de una profunda investigación en años recientes.

La exploración a que han sido sometidos los óxidos de la familia II-VI se debe a que dentro de este grupo se hallan materiales con un amplio intervalo de bandas prohibidas, constantes de red, y que exhiben comportamientos y fenómenos únicos que los hacen atractivos para una amplia gama de aplicaciones [1], entre la cuales destacan especialmente la optoelectrónica, materiales ópticos no lineales, el desarrollo de dispositivos magneto-ópticos y detectores de radiación. Mención particular merece el ZnO, debido a que es un potencial sustituto del nitruro de galio (GaN), material semiconductor con el que S. Nakamura obtuvo el LED y diodo láser azul [2].

1.1.2 Características de ZnO

El Óxido de Zinc es un óxido semiconductor de la familia II-VI que posee una banda prohibida de 3.37 eV a la temperatura de 300 K, la cual se encuentra en el intervalo del ultravioleta (UV) y una energía de enlace de excitón de 60 meV [3]. En la Tabla 1.1 se contrasta al Óxido de Zinc con otros semiconductores.

Tabla 1.1 Comparación de las propiedades físicas de algunos compuestos semiconductores clave [3].

Material	Estructura cristalina	Constantes de red a/c (Å)	Bandgap (eV)	Energía de fusión (K)	Energía de enlace de excitón (meV)	Constante dieléctrica $\epsilon(0) / \epsilon(\infty)$
ZnO	Wurtzite	3.25/5.21	3.37	2248	60	8.75/3.75
ZnS	Wurtzite	3.82/6.26	3.8	2103	30	9.6/5.7
ZnSe	Zinc Blend	5.66	2.7	1793	20	9.1/6.3
GaAs	Zinc Blend	5.65	1.43	1793	4.2	12.9/10.9
GaN	Wurtzite	3.19/5.19	3.39	1973	21	8.9/5.35
SiC	Wurtzite	3.18/15.12	2.86	>2100	--	9.66/6.52

1.1.2.1 Propiedades físicas

1.1.2.1.1 Estructura cristalina

El enlace que solidifica al ZnO se halla en la frontera entre los semiconductores iónicos y los semiconductores covalentes. Las fases que puede adoptar su estructura cristalina son: la fase wurtzita (B4), la cual es la más estable hablando termodinámicamente y la que se presenta en condiciones de temperatura ambiente, la fase Zinc Blenda (B3), estable cuando se hace crecer en estructuras cúbicas simples y la fase sal de roca o Rochelle (B1), la cual se obtiene en condiciones de presión relativamente alta. Cuando se comparan estas tres fases, la wurtzita es la que mayor interés acapara, debido a que es más estable y además por sus intrigantes propiedades ópticas, eléctricas y optoelectrónicas, razón por la cual se han hecho numerosas investigaciones enfocadas al estudio de las estructuras intrínsecas y dopadas de esta fase cristalina del ZnO [4].

La fase wurtzita posee una estructura hexagonal compacta con dos parámetros de red a y c , y cuya razón $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$, la cual pertenece al grupo espacial C_{6v}^4 en la notación Schoenflies y al grupo $P6_3mc$ en la notación Hermann-Mauguin (véase Fig.1.1). Básicamente se compone de dos subredes hexagonales compactas interpenetradas, donde en cada una un átomo se halla desplazado

respecto de otro a lo largo del eje c en una magnitud de $u = 3/8 = 0.375$ en coordenadas fraccionadas [4].

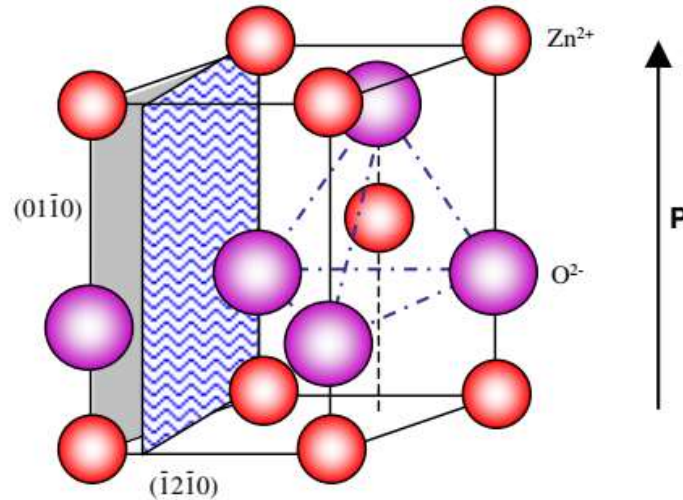


Figura 1.1 Modelo estructural de la fase wurtzita del Óxido de Zinc. Se muestra la coordinación tetraédrica de las especies. [6]

Cabe resaltar que el parámetro u representa el largo del enlace anión-cation paralelo al eje cartesiano c . Cada subred incluye cuatro átomos por celda unitaria, en la cual un átomo que pertenece al grupo II se halla rodeado por cuatro átomos perteneciente al grupo VI, coordinados de tal manera que hacen las veces de vértices en un tetraedro. Tal coordinación tetraédrica da lugar a una simetría polar a lo largo de eje cartesiano c . Expresado en coordenadas cartesianas, estos átomos se hallan en los puntos $(0,0,0)$, $(0,0,uc)$, $a\left(1/2, \frac{\sqrt{3}}{6}, c/2a\right)$, $a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \left[u + \frac{1}{2}\right]c/a\right)$ y los vectores cristalográficos son $\vec{a} = a\left(1/2, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$, $\vec{b} = a\left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$ y $\vec{c} = a(0,0,c/a)$.

Si bien los parámetros anteriores representan una estructura wurtzita ideal, en un cristal de ZnO real, la estructura cristalina se desvía de esta referencia debido a un cambio, sea en la razón c/a o en el parámetro u , lo cual indicaría que hay una relación inversamente proporcional entre estos dos parámetros; es decir, si u decrece, c/a aumenta, y viceversa [4].

Experimentalmente hablando, los parámetros de red de la wurtzita se han podido determinar mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD) que, usando los principios de la ley de Bragg, permite determinar la composición de las estructuras cristalinas de manera muy precisa [5]. Usualmente los parámetros de red dependen de factores como:

1. La concentración de electrones libres que actúan vía el potencial de deformación del mínimo de la banda que ocupan estos electrones.
2. La concentración de átomos extraños y defectos, donde se incluye la diferencia de radio iónico respecto de la matriz iónica sustituida.
3. Deformaciones externas (es decir, aquellas inducidas por el sustrato, el método y las condiciones de síntesis).

1.1.2.1.2 Bandas de energía del ZnO

La estructura de bandas del ZnO ha sido determinada mediante numerosos cálculos teóricos. La localización de los niveles $3d$ del Zinc fue determinada usando la aproximación por densidad local (LDA), incorporando pseudopotenciales ajustados por auto interacción atómica (SIC-PP), determinándose así que la brecha energética del Óxido de Zinc es de 3.77 eV [6] (véase Fig. 1.2).

En el ZnO, el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia convergen en el punto $\Gamma (k = 0)$, lo cual indica que éste es un semiconductor de transición directa entre sus bandas. La estructura de bandas se conforma de la siguiente manera: las bandas más profundas se hallan en el intervalo de -20 eV; éstas pertenecen a los niveles $2s$ del Oxígeno, los cuales son estados energéticos cercanos al núcleo, seguido de diez bandas localizadas alrededor de -9 eV y corresponden a los niveles $3d$ del Zn. Las seis bandas de valencia superiores, que se hallan en el intervalo de los -5 a los 0 eV pertenecen a los niveles $2p$ del Oxígeno. En la banda de conducción, los primeros dos estados se hallan fuertemente relacionados a los estados $3s$ vacíos del Zn [4] (véase Fig.1.2).

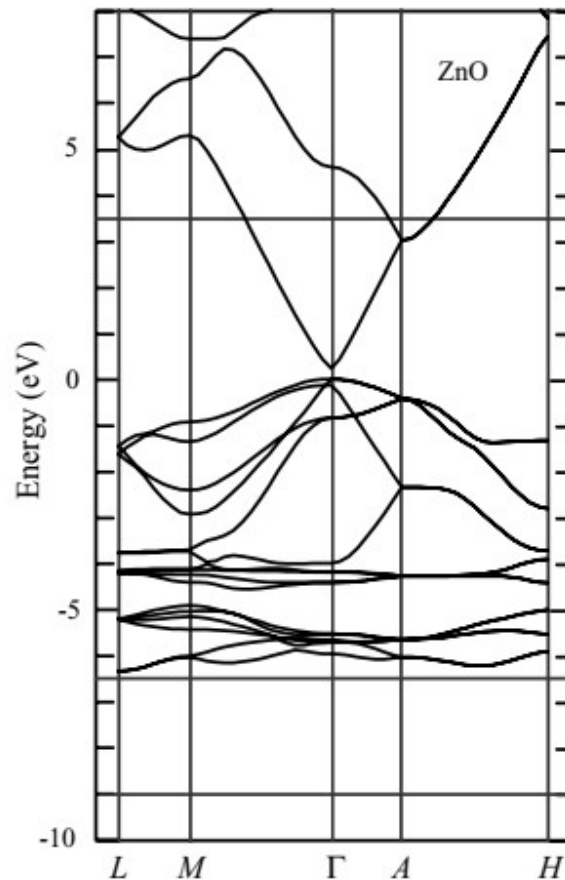


Figura 1.2. Estructura de bandas del ZnO fase wurtzita usando pseudopotenciales estándar [4].

Experimentalmente, la estructura de bandas se determinó mediante Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS, por sus siglas en inglés) y por Espectroscopía de Fotoelectrones Ultravioleta (UPS), observándose que el plano del Zinc tiene un carácter mayormente covalente debido a los estados Zn 4s – O 2p, mientras que el plano de Oxígeno es predominantemente iónico. En esa estructura de bandas el ancho de banda de energía prohibida fue de 3.74 eV.

1.1.2.1.3 Defectos

Los defectos en un material semiconductor son los que determinan sus propiedades ópticas y eléctricas. Para ello, es necesario que dichos defectos puedan ser identificados y cuantificados, de manera que se puedan entender y explicar adecuadamente los procesos involucrados. Dependiendo de las condiciones de

sintetizado, el tipo de dopado y la técnica de crecimiento utilizada, se pueden manifestar diferentes tipos de defectos, entre los que se pueden encontrar vacancias (V_A), intersticios (A_i), etc. (véase Fig. 1.3).

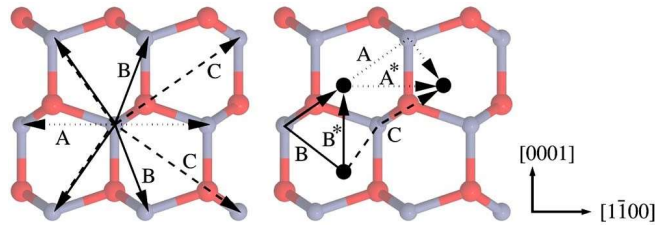


Figura 1.3. Posibles defectos presentes en el ZnO fase wurtzita debido a la difusión de vacancias (izquierda) y por difusión de sitios intersticiales (derecha).

La presencia de defectos puede afectar la concentración de portadores en un semiconductor, pues éstos están fuertemente relacionados al potencial químico de las especies involucradas.

En equilibrio termodinámico, la concentración de defectos en un cristal está dada por:

$$C_d = N_{\text{sitios}} N_{\text{config}} - \left(\frac{E_f}{kT} \right) \quad (1)$$

donde E_f es la energía de formación del defecto, N_{sitios} es el número de sitios en la red por unidad de volumen donde puede surgir el defecto y N_{config} es el número de configuraciones equivalentes. Para un cristal de ZnO libre de defectos, la concentración de portadores está dada por:

$$n_e = n_h = (N_C N_V)^{1/2} e^{-\left(\frac{E_g}{2kT} \right)} \quad (2)$$

donde n_e y n_h corresponden a las concentraciones de electrones y huecos, respectivamente, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y N_C y N_V corresponde a las densidades efectivas de estados de las bandas de valencia y de conducción, respectivamente. Para un cristal de ZnO con defectos, la concentración de portadores depende directamente del nivel de energía de Fermi de la siguiente forma:

$$n_e = N_C e^{-\left(\frac{E_g - E_f}{kT}\right)}; \quad n_h = N_V e^{-\left(\frac{E_f}{kT}\right)} \quad (3,4)$$

Aquí, el nivel de Fermi está determinado por la neutralidad de carga total, es decir:

$$\sum q(i)N_S(i)e^{\left[\frac{-E_f^{(q)}(i)}{kT}\right]} = N_C e^{-\left(\frac{E_g - E_f}{kT}\right)} - N_V e^{-\left(\frac{E_f}{kT}\right)} \quad (5)$$

En donde $E_f^{(q)}(i)$ es la energía de formación del defecto i en un estado de carga q y $N_S(i)$ es el número de sitios en donde el defecto i se puede formar por unidad de volumen [4]. En la condición de deficiencia de Oxígeno, el defecto nativo más abundante en el ZnO es la vacancia de Oxígeno, que actúa como el donante intrínseco dominante. En la condición de abundancia de Oxígeno, la vacancia de Zinc es el defecto nativo más abundante y sirve como aceptor intrínseco dominante. También se ha encontrado que el Zinc intersticial actúa como un donante intrínseco dominante, sin embargo, el Zinc intersticial tiene una energía de formación de al menos 1.0 eV más alto que la vacancia de Oxígeno. En contraste, la energía de formación de Oxígeno intersticial es aproximadamente 1 eV más alta que la de la vacancia de Zinc [7]–[9].

Se ha encontrado, por ejemplo, que los cristales de ZnO en volumen (bulk), crecidos mediante las técnicas de semilla de fase-vapor y de fusión tienen una baja concentración de defectos, teniendo predominancia las vacancias de Zn. Cuando se utilizan las técnicas de transporte de vapor químico e hidrotermales, los cristales de ZnO en bulto, se ha observado la presencia de altas concentraciones de vacancias de Zn y de Oxígeno [10].

Como se ha podido observar, aún no se comprenden con claridad las características eléctricas y ópticas del ZnO, lo que implica que el entendimiento acerca del rol que juegan los numerosos defectos extrínsecos e intrínsecos está incompleto. Esta es la razón por la cual se sigue investigando, por un lado, para tener un entendimiento pleno acerca de la física que rige los diversos defectos presentes en el ZnO, por otro lado, cómo poder controlarlos y de esta forma mejorar sus propiedades de emisión, así como sus características eléctricas, lo cual haría posible, en

consecuencia, obtener el material de conductividad tipo p (de la cual se hablará más adelante).

1.1.2.2 Propiedades eléctricas

Cuando se trata de influir en las características de transporte eléctrico del ZnO, la química involucrada en los defectos es crucial. El ZnO es un óxido semiconductor transparente en la región visible con una asimetría de dopaje significativa (unipolaridad), lo que significa que no se puede dopar de forma simultánea con portadores de tipo n y p en la red, que puedan compensarse [4]. Debido a las numerosas imperfecciones en la red, el material obtenido presenta una conductividad de tipo n . Esto es, la conductividad intrínseca del ZnO es de tipo n .

1.1.2.2.1 Dopado tipo n

El comportamiento de conductividad tipo n del ZnO debe su origen a los defectos nativos presentes en la red, específicamente las vacancias de oxígeno V_o y los intersticiales de Zinc Zn_i [4], [11]. Si bien se ha llegado a sugerir que los intersticiales de Zinc son los donantes superficiales dominantes con una energía de ionización de aproximadamente 30 a 50 meV, los cálculos de primeros principios muestran que tanto O_V como Zn_i tienen altas energías de formación en ZnO de tipo n y, por lo tanto, ninguno de estos defectos nativos son donantes superficiales [12].

El dopado de tipo n de ZnO se puede lograr fácilmente mediante elementos del grupo III y elementos del grupo VII. Los elementos del Grupo III como Al, Ga e In pueden sustituir fácilmente al Zn con una concentración de dopado de aproximadamente 10^{20} cm^{-3} . Por ejemplo, las películas delgadas de ZnO dopadas con Al, crecidas por métodos de deposición de vapor químico orgánico metálico (MOCVD) y de deposición por láser pulsado (PLD), han mostrado una baja resistividad de 6.2×10^{-4} y $8.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, respectivamente. Además, se ha

encontrado que estas películas son transparentes a la luz visible con una transparencia mayor al 90% [4].

1.1.2.2 Dopado tipo p

Se ha demostrado que el ZnO exhibe una fuerte unipolaridad (tipo n), es decir, una asimetría de dopaje. Los problemas del dopaje para convertirlo en un material de tipo p pueden surgir por varias razones:

- Los dopantes aceptores pueden ser compensados por los donantes nativos (V_o y Zn_i) e impurezas H de fondo (autocompensación).
- La baja solubilidad de las impurezas dopantes.
- La alta energía de activación de los aceptores en el nivel de impurezas profundas.

De los fenómenos citados, quizás el problema de la auto-compensación es el más desafiante en el ZnO, y que es el que conduce a la inestabilidad de p -ZnO, revirtiendo a n -ZnO en cuestión de días [4].

Los posibles dopantes de tipo p en ZnO son elementos del grupo IA y -IB (Li, Na, K, además de Ag y Cu), elementos del grupo V (N, P, Sb y As) y vacancias de Zn. Sin embargo, muchos de estos forman niveles de aceptores profundos y no contribuyen significativamente a la conducción de tipo p . Se ha creído que el más prometedor de los dopantes para el ZnO de tipo p son los elementos del grupo V, aunque los estudios teóricos sugieren cierta dificultad para lograr niveles de aceptor poco profundos [4].

Para comprender los aspectos microscópicos del dopaje de tipo p en ZnO, se han realizado numerosos estudios teóricos utilizando cálculos de primeros principios, los cuales han revelado que los elementos del grupo I pueden ser mejores dopantes de tipo p que los elementos del grupo V en términos de la poca profundidad de los niveles de aceptor, pero tienden a ocupar sitios intersticiales en lugar de sitios de sustitución debido a sus pequeños radios iónicos.

En conclusión, el principal reto en la obtención del ZnO-*p* es controlar el fenómeno de auto-compensación, que como ya se ha expuesto, es el principal causante de la reversión de la conductividad.

1.1.3 PTFE

1.1.3.1 Características generales

El Teflón (este nombre fue registrado por la compañía Dupont), es una resina sintética producida por la polimerización de radicales libres de un fluorocarbono gaseoso no saturado llamado politetrafluoroetileno (que, en adelante, se denominará PTFE) $CF_2 = CF_2$ [13], que puede formar un polímero de cadena larga (véase Fig. 1.4) y que tiene una amplia utilidad en aplicaciones químicas y eléctricas debido a sus propiedades, tales como:

- Estabilidad química
- Resistencia a altas temperaturas
- Factor bajo de pérdida dieléctrica
- Resistencia a la penetración de agua y vapor de agua

Debido a que el PTFE no es reactivo, debido en parte a la fuerza de su enlace Carbono-Flúor, es utilizado con frecuencia para la fabricación de instrumental de laboratorio y sellos de tubería que entran en contacto con químicos corrosivos y muy reactivos, como es el caso del ácido fluorhídrico (*HF*). Además, en el área gastronómica, es utilizado como cubierta antiadherente para algunos recipientes y en la industria se utiliza como lubricante para maquinaria debido a su bajo coeficiente de fricción.

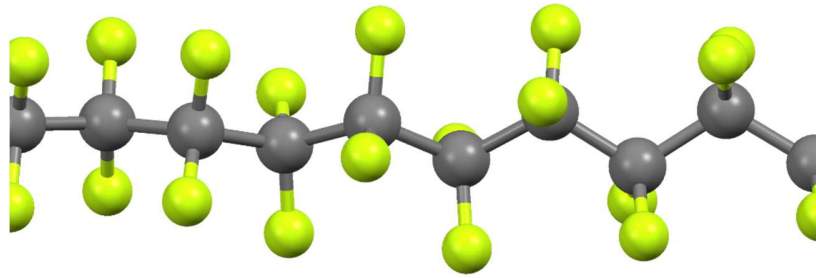


Fig. 1.4. Simulación de polímero de PTFE, en la cual, las esferas grises representan los átomos de Carbono y las esferas verdes representan los átomos de Flúor (By Ben Mills - Own work, Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=17821816>)

El punto de fusión del PTFE es de 327°C (600 K), punto en el cual ocurre su descomposición en perfluorocarbonos más pequeños, algunos de los cuales son muy tóxicos y pueden reaccionar con la humedad del aire, formándose pequeñas cantidades de ácido fluorhídrico, HF [14].

Si el PTFE es sometido a muy altas temperaturas, libera Flúor elemental, el cual reacciona como un agente oxidante muy agresivo contra metales como el Aluminio o el Magnesio. El calor generado por la reacción antes descrita genera a su vez la descomposición del polímero, llegándose a una Mills - reacción en cadena. Esta reacción constituye, por lo tanto, un método seguro de fluoración de sustancias que normalmente requeriría Flúor en estado puro, el cual es extremadamente peligroso y perjudicial para la salud.

1.1.3.2 Justificación

Se considera utilizar PTFE para el proceso de dopado de ZnO con Flúor por medio de tratamiento térmico a 900°C (1173 K) debido a que la descomposición del polímero a altas temperaturas (que en consecuencia libera Flúor elemental) representa un riesgo menor a comparación de los procedimientos usuales que involucran el Flúor puro en estado gaseoso o precursores como el fluoruro de amonio NH_4F [15] o el tetrafluoruro de Silicio SiF_4 [16], usados para la fluorización de algunas sustancias y que pueden representar un riesgo para la salud debido a su alta peligrosidad.

1.2 Técnicas de caracterización

Las *técnicas de caracterización* son un amplio repertorio de procesos en los cuales se estudian las características y propiedades de un semiconductor [17], y cuya finalidad es la de conocer información relevante cualitativa y cuantitativamente acerca de cómo está constituido el semiconductor. Dentro de estas técnicas se encuentran caracterizaciones ópticas, morfológicas, estructurales, eléctricas, etc. A continuación, se describirán las técnicas de caracterización utilizadas en el presente tema de tesis.

1.2.1 Caracterización óptica

1.2.1.1 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (PL) es un proceso físico en el cual las moléculas que componen un material semiconductor absorben fotones, provocando que los electrones pasen de un estado base o de baja energía a un estado excitado o estado de mayor energía, pero debido a que el estado excitado es inestable, el electrón vuelve a su estado base, liberando el exceso de energía en forma de un fotón. A este proceso se le conoce como *emisión* [18].

La técnica de caracterización por fotoluminiscencia consiste en hacer incidir un haz de fotones sobre el semiconductor para que éste absorba energía y, posteriormente, emita parte de esa energía. La fotoluminiscencia en un semiconductor está fuertemente ligada a la existencia de estados extrínsecos tales como estados

localizados inducidos por defectos y por impurezas, los cuales tienen energías menores a los estados intrínsecos (véase Fig. 1.5).

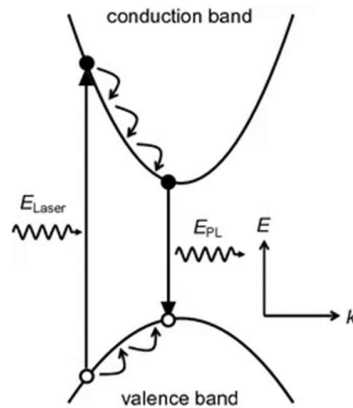


Fig. 1.5 Proceso en fotoluminiscencia en un semiconductor.

La finalidad de esta técnica es analizar la luz emitida por el semiconductor, la cual provee información acerca de la estructura electrónica, la calidad de la cristalinidad, o la presencia de impurezas en el semiconductor [19]. Esto provee una manera de cuantificar la composición elemental de un semiconductor compuesto y es un parámetro esencial al determinar, por ejemplo, la eficiencia en una celda solar [20].

El arreglo experimental típico del experimento de fotoluminiscencia (véase Fig. 1.6) consiste en:

- Un *láser*, el cual hace incidir un haz de fotones de una energía específica.
- Un *arreglo de espejos y lentes*, los cuales se encargan de dirigir el haz de fotones hasta la muestra.
- Un *monocromador*, el cual es un dispositivo de dos aberturas que contiene una *red de difracción*, cuya función es separar el haz de luz que entra por una abertura en las longitudes de onda que lo componen, de manera que, en la abertura de salida, sale un haz de fotones de una longitud de onda específica.
- Un *detector*, que normalmente consiste en un fotodiodo, el cual mide cuánta luz sale del monocromador. En ocasiones, cuando se requiere una mayor

sensibilidad, puede ser necesario el uso de un *fotomultiplicador*, el cual es un detector óptico de vacío, que responde a intensidades luminosas muy bajas.

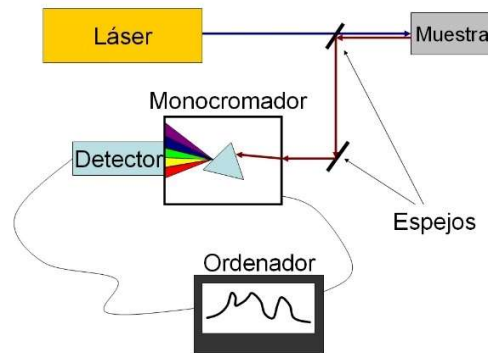


Fig. 1.6 Esquema típico de un experimento de fotoluminiscencia.

La configuración típica utilizada en los espectrofotómetros de fotoluminiscencia que realizan mediciones en el dominio del tiempo de unos cuantos picosegundos, consiste en el uso de un láser pulsado y un fotodetector de canal único de rápida detección [21].

1.2.1.2 Transmitancia y absorción óptica

El término *transmitancia* es usado en óptica para describir el proceso por el cual la radiación luminosa incidente abandona una superficie o medio por un lugar diferente al lado incidente (por lo común es el lado opuesto). La transmitancia es la razón del flujo radiante después que ha atravesado una superficie o medio con respecto al flujo incidente (frecuentemente expresado en un porcentaje).

La técnica de caracterización de transmitancia en los semiconductores es útil para determinar el ancho de banda prohibida y también para determinar la absorción óptica del material en cuestión.

Cuando la luz penetra en un material semiconductor, se inicia un proceso de intercambio de energía entre ésta y la red cristalina. Los electrones absorben

energía de los fotones y realizan transiciones banda-banda y entre niveles localizados de la banda prohibida [22], [23].

Los semiconductores tienen varios mecanismos de absorción óptica y cada mecanismo corresponde a alguna región específica del espectro de absorción, como se muestra en la Figura 1.7.

La absorción intrínseca es debida a la transición de portadores de carga desde la banda de valencia a la banda de conducción, la cual se lleva a cabo si la energía del fotón incidente excede el ancho de banda prohibida. Dependiendo del ancho de banda prohibida, la absorción por este mecanismo puede ocurrir en la región visible o en la región del infrarrojo cercano (NIR) del espectro.

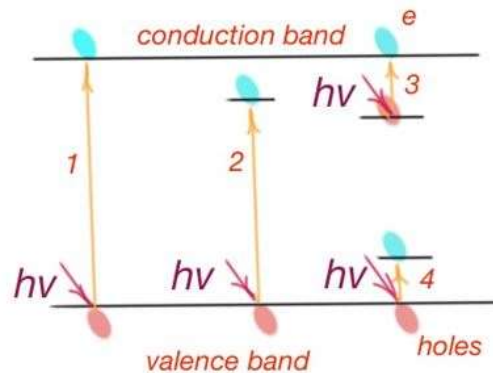


Fig. 1.7 Mecanismos de absorción en transiciones ópticas. 1) Intrínseca. 2) Por excitón. 3 y 4) Por defectos y/o impurezas.

De acuerdo con la teoría cuántica, hay una regla especial de selección durante este proceso: si el cuasimomento de un electrón es constante, se da a lugar una *transición óptica permitida*, la cual se le conoce como *transición directa*. En este tipo de transición sólo participan dos partículas: *el electrón y el fotón*, sin fonones involucrados en el proceso de fotoexcitación. El momento del fotón es despreciable con respecto al momento del electrón, por lo que, cuando el primero es absorbido por el segundo, el vector de momento k de este último no cambia. Se puede observar en la Figura 2.4 que la transición directa de la energía inicial E en un vector de onda k en la banda de valencia (VB) a una energía final E' con un vector de onda k' en la banda de conducción (CB) corresponde a una transición *vertical*,

debido a que $k = k'$. El coeficiente de absorción α se deriva de la probabilidad de transición desde E hasta E' , descrita en la mecánica cuántica, y depende de la densidad de estados en E y en $E + h\nu$.

El coeficiente de absorción y la energía de los fotones incidentes mediante la siguiente expresión:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (7)$$

En donde:

$$C_1 = A \approx \left[\frac{e^2}{nch^2m_e^*} \right] (2\mu^*)^{3/2} \quad (8)$$

La expresión toma en cuenta la aproximación que se hace de la densidad de estados mediante la relación de dispersión parabólica $E(k)$ cerca de los bordes de las bandas. Para aquellos fotones incidentes que tienen una energía cercana al borde de la banda prohibida, la absorción suele darse de manera excitónica, especialmente a bajas temperaturas [24].

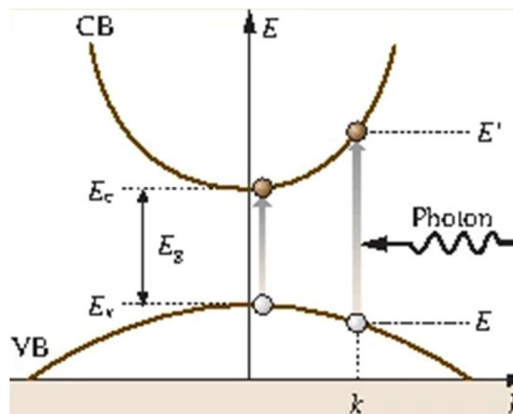


Fig.1.8 Esquema de una transición directa (vertical) desde la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) a través de la absorción de un fotón [24].

En contraste, aquella transición que no está permitida por la regla de selección (no que no sea posible, sino que tiene una probabilidad de ocurrencia mucho menor que la transición directa) se le conoce como *transición prohibida*, mejor conocida

como *transición indirecta* (presente en semiconductores como el Silicio y el Germanio) [24].

A diferencia de la transición directa, en esta transición hay una tercera partícula que toma parte en esta transición: *el fonón*. *El fonón es el cuanto de energía de oscilación de la red cristalina* y su papel es compensar la diferencia de energía del electrón entre sus estados inicial y final, cumpliéndose así la ley de conservación de energía en este tipo de transición [25]. El esquema de transición indirecta se puede ver en la Fig. 1.9, donde se puede ver que la diferencia de momentos del electrón al hacer la transición se transmite a la red cristalina, que tiene como consecuencia vibraciones de red que se traducen en disipación de calor.

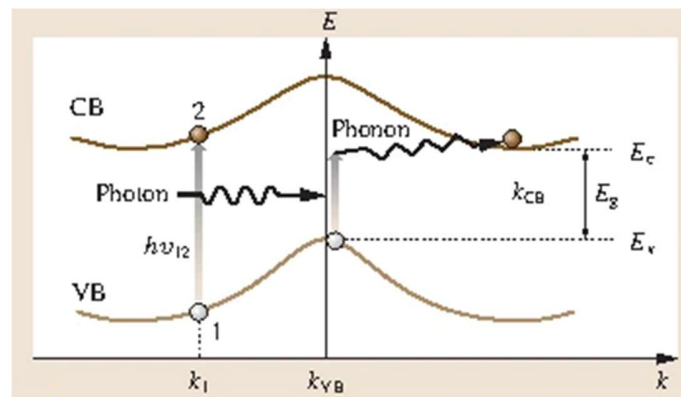


Fig. 1.9 Esquema de una transición indirecta desde la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) a través de la absorción de un fotón [24].

En un semiconductor de banda indirecta se absorbe un fotón con una energía $E_g + h\phi$, donde $h\phi$ representa la energía correspondiente al fonón. En consecuencia, el coeficiente de absorción bajo estas condiciones es definido por la siguiente expresión:

$$\alpha h\nu = C_2(h\nu - (E_g - h\phi))^2 \quad (9)$$

En donde:

$$C_2 = A[1 - f_{BE}(h\phi)] \quad (10)$$

En la ecuación (10), f_{BE} representa la función de distribución de la función Bose-Einstein de fonones con energía $h\phi$.

En algunos semiconductores, la absorción de fotones puede dar lugar a la aparición de *excitones* con estados excitados dentro de su propia estructura de bandas excitónica. Un excitón es un sistema par electrón-hueco ligado por la interacción electrostática. El excitón, una vez formado, puede viajar a través del cristal (excitón libre) o quedar ligado a un sitio de red (excitón ligado) [26].

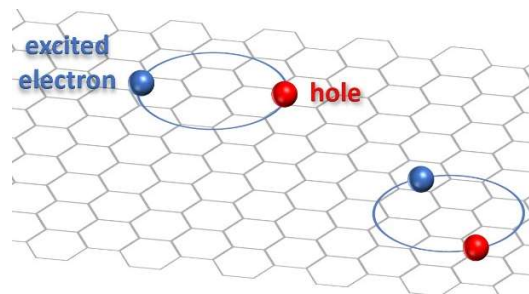


Fig. 1.10 Esquema representativo de un excitón dentro de una red atómica.

Si éste colisiona con un átomo de impureza, los excitones se desintegran, formando dos portadores de carga, o se recombinarse con un hueco, colocando a los átomos en un estado no excitado. Los niveles de energía de los electrones excitados y los huecos son menores al ancho de banda prohibida, por lo que la energía del excitón es también menor [24]. Esto significa que la energía óptica absorbida permanece retenida dentro del sólido durante la vida útil del excitón.

La absorción de fotones a niveles de energía excitónicos es posible mediante la excitación de electrones a niveles de energía más altos en la banda de conducción y luego la relajación no radiativa al nivel de energía excitónico, o mediante la excitación de un electrón directamente al nivel de energía del excitón. La absorción excitónica ocurre tanto en semiconductores directos como indirectos. [26]

1.2.1.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopia es un método frecuentemente utilizado en la caracterización de materiales y se define como el estudio de la interacción entre radiación electromagnética y las moléculas o partículas del material, que tiene como consecuencias fenómenos como la absorción, emisión o dispersión de radiación, que son observados y parametrizados con el fin de estudiar algunas de las propiedades ópticas del material.

Cuando se hace incidir un haz luminoso (por ejemplo, el haz proveniente de un láser) sobre un material, donde los enlaces químicos de las moléculas se pueden ver alterados y se dan a lugar dos efectos: el efecto Rayleigh, que consiste en la dispersión de luz que tiene la misma longitud de onda del haz incidente y que no provee información útil, y el efecto Raman, que es la dispersión del 0.000001% del haz entrante que cambia de longitud de onda o frecuencia, y que depende de la estructura química del material. Un esquema ilustrativo de este efecto se puede ver en la Figura 1.12.

Un espectro Raman se compone de picos que muestran la intensidad y la longitud de onda de la luz dispersada (véase Figura 1.13) debida a la interacción de la radiación con las vibraciones de los enlaces químicos individuales.

Estos picos se utilizan para detectar, identificar y cuantificar información sobre átomos y moléculas. Esta técnica espectroscópica es una opción destacada, particularmente cuando algunos materiales contienen solventes polares [27].

El espectro Raman normalmente se expresa en número de onda, cuyas unidades con cm^{-1} , definido por la siguiente relación:

$$\Delta\omega = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \quad (16)$$

Donde λ_0 corresponde a la longitud de onda del haz incidente y λ_1 corresponde a la longitud de onda del espectro Raman y $\Delta\omega$ es el corrimiento Raman expresado en números de ondas.

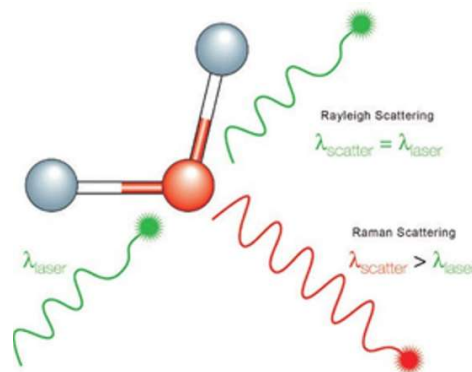


Fig. 1.11 Esquema que ilustra el efecto de dispersión Raman. Tomado de www.horiba.com/cze/scientific/technologies/raman-imaging-and-spectroscopy/raman-spectroscopy/

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que puede proveer información útil acerca de la estructura de un material: polimorfismos, enlaces químicos, cristalinidad, estrés y tensiones, impurezas presentes, etc., puesto que se basa en la interacción de los enlaces químicos de un material con los fotones que inciden sobre él. Teniendo esto en cuenta, se puede decir que el espectro Raman es la “huella dactilar” química de un material o compuesto en particular y se puede utilizar con fines de identificación, o de distinción de entre un compendio de múltiples materiales [27].

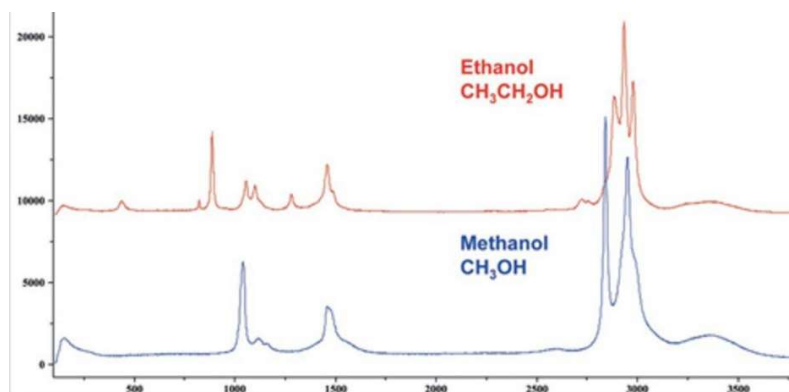


Fig. 1.12 Espectro Raman típico del etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) y del metanol (CH_3OH). Tomado de www.horiba.com/cze/scientific/technologies/raman-imaging-and-spectroscopy/raman-spectroscopy/

La intensidad de un espectro es directamente proporcional a la concentración, por lo que, para tener una relación precisa entre la intensidad de las bandas y la concentración, se requieren algunos procedimientos de calibración y mediciones de rutina [28].

1.2.2 Caracterización estructural

1.2.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Una técnica muy efectiva para determinar la estructura cristalina de un material es la técnica por difracción de Rayos X (XRD), la cual es una técnica de caracterización no destructiva que provee información acerca de las fases, las orientaciones preferenciales, tamaño promedio de grano, defectos en un cristal, etc.

Desarrollada por Max von Laue y sus colegas en 1912, esta técnica consiste en captar las interferencias constructivas producto de la interacción de un haz de Rayos X con la muestra a medir. Este haz es generado por un tubo de rayos catódicos, que después de emitido es filtrado por un dispositivo conocido como *monocromador*, con el objetivo de tener un haz monocromático (de una sola longitud de onda). Posteriormente pasa por un colimador, el cual tiene la función de concentrar el haz hacia una región específica (en este caso, hacia la muestra), minimizando así la dispersión de éste. [29]

La figura 1.14 muestra el esquema de un sistema de difracción de Rayos X. La interacción del haz incidente con la muestra produce una interferencia constructiva, que resultará en un haz de rayos X difractado, siempre que las condiciones satisfagan la ley de Bragg, dada por:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (17)$$

En donde n es un entero, λ es la longitud de onda del haz incidente, d es la distancia espacial entre los planos que genera la difracción y θ es el ángulo de difracción.

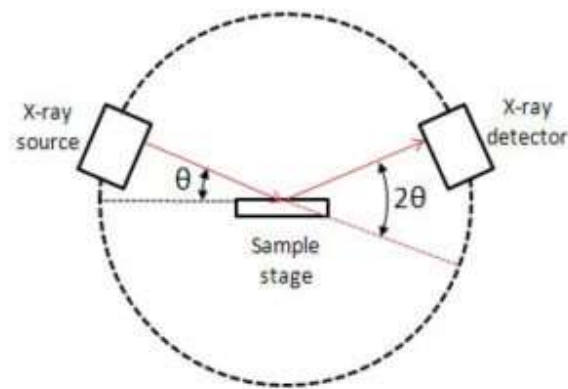


Fig. 1.13 Arreglo esquemático de un difractómetro de Rayos X.
Tomado de <https://xrd.co/component-parts-x-ray-diffractometer/>

Posteriormente, este haz de difracción es captado por un detector que convierte la señal en una tasa de conteos, la cual es entonces procesada para su interpretación en un dispositivo de salida. La geometría del difractómetro de rayos X está diseñada de tal manera que la muestra pueda ser rotada en referencia a la dirección del haz y a su vez el detector pueda rotar con relación al ángulo de rotación de la muestra [29]. El instrumento usado para mantener el ángulo y rotar la muestra se conoce como *goniómetro*.

Dependiendo del tipo de muestra, los datos pueden ser captados y procesados de distintas maneras. Cuando la muestra se halla en polvo, la información se recoge mediante la configuración $\theta - 2\theta$, que va desde los 5° hasta los 80° , dependiendo del equipo utilizado. En esta configuración, ilustrada en la Figura 1.14, el ángulo θ entre el haz incidente y la superficie de la muestra es la mitad del ángulo entre el haz incidente y el haz de salida detectado 2θ , este tipo de barrido angular se denomina “locked coupled”. Si la muestra viene en forma de película delgada, se utiliza una variación de la configuración anterior, conocida como *haz rasante*.

Si la muestra es un sustrato, entonces la forma más adecuada de recoger los datos es mediante la técnica rocking-curve o “ ω curve”, en la cual, el ángulo de detección 2θ se mantiene fijo y se varía el ángulo ω entre el haz y la muestra. De esta manera el ancho medio indica la calidad cristalina de la muestra y cuanto menor sea el ancho

medio del pico mayor será la calidad del material. A esta técnica se le conoce como *Difracción de Rayos X de Alta Resolución* (HRXRD por sus siglas en inglés).

Esta técnica tiene algunas ventajas importantes tales como:

- Efectividad y rapidez en la identificación de elementos desconocidos.
- Puede hacerse in situ
- Hay estándares y referencias disponibles para miles de materiales
- En la mayoría de los casos se pueden determinar los elementos sin dar lugar a ambigüedades.
- Los cálculos de distancias interplanares son de muy alta precisión.
- La preparación de las muestras suele ser mínima.
- Hay una gran disponibilidad de unidades XRD.
- Los datos pueden ser interpretados de forma relativamente directa.

Sin embargo, la técnica de difracción de rayos X también tiene algunas limitaciones, tales como:

- Cuando hay mezcla de materiales, el límite de detección se sitúa en el 2% de la muestra aproximadamente.
- Superposición de picos en “reflexiones” de alto ángulo.
- Se requiere acceso a un archivo de referencia de compuestos inorgánicos

A pesar de ello, la técnica por difracción de Rayos X sigue siendo una de las caracterizaciones no destructivas más empleadas en los tiempos modernos, debido a que es de los únicos métodos que permite una diferenciación exhaustiva de los materiales bajo condiciones de laboratorio [29].

1.2.3 Caracterización eléctrica

1.2.3.1 Efecto Hall

El efecto Hall (descubierto por Edwin Hall en 1879) consiste en el surgimiento de un voltaje cuando se aplica un campo magnético a una muestra que se le ha aplicado a su vez una corriente; este voltaje es perpendicular a la corriente y al campo magnético (véase Figura 1.15). El principio que subyace detrás de este fenómeno es la fuerza de Lorentz que actúa sobre los portadores de carga que forman la corriente, esta fuerza genera la acumulación de carga en los extremos laterales de la muestra la cual da origen al campo eléctrico y al voltaje de Hall.

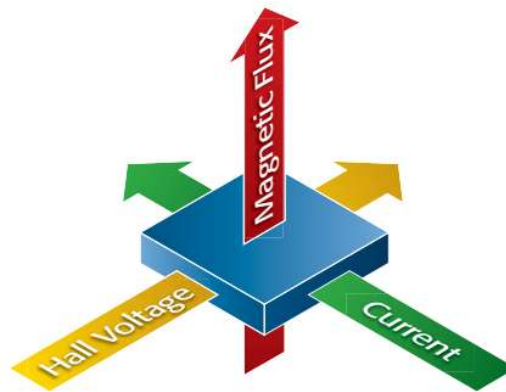


Fig. 1.14 Esquema que representa el efecto Hall en una muestra [30].

Un sistema de medición de efecto Hall se puede utilizar para determinar algunas propiedades de los materiales, siendo el voltaje Hall (V_H) el principal parámetro que se busca con estas mediciones.

Casi todos los materiales utilizados en la producción de semiconductores se pueden caracterizar mediante mediciones de efecto Hall: semiconductores elementales como Silicio (Si) y el germanio (Ge), semiconductores compuestos como el Silicio-Germanio (SiGe) y el Carburo de Silicio (SiC), películas delgadas de semiconductores orgánicos, nanomateriales como es el caso del grafeno y materiales para celdas solares y energía fotovoltaica, e incluso materiales semiconductores de alta resistividad, como el Arsenuro de Galio (GaAs) semiaislante, el nitruro de galio (GaN) y telururo de cadmio (CdTe).

La intensidad de esta corriente depende de una serie de variables. La corriente es inversamente proporcional a la longitud de la muestra y directamente proporcional

a la concentración del portador, la movilidad del portador, el voltaje aplicado y el área de la sección transversal [30]. De acuerdo con la ley de Ohm:

$$I = \frac{V}{R} \quad (18)$$

Teniendo en cuenta que la resistencia de un material de sección transversal constante A a través de la cual fluye la corriente, está en función de la resistividad del material (ρ) y de las dimensiones de la muestra (L, A), es decir:

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (19)$$

Entonces, la ecuación (18) se define como:

$$I = \frac{V}{\frac{\rho L}{A}} = \frac{VA}{\rho L} \quad (20)$$

Si la muestra es un semiconductor dopado, entonces la resistividad puede definirse en función de la concentración de portadores y su movilidad:

$$\rho = \frac{1}{qn\mu} \quad (21)$$

Por lo tanto:

$$I = \frac{qn\mu A}{L} \quad (22)$$

El voltaje de Hall puede verse en función del campo magnético (B) y de la intensidad de corriente (I), y del espesor de la muestra (d):

$$V_H = \frac{BIR_H}{d} \quad (23)$$

En la ecuación (23), R_H corresponde al *coeficiente de Hall*, que es un parámetro mediante el cual puede determinarse la concentración de portadores mediante la siguiente expresión:

$$R_H = \frac{-r}{nq} \quad (24)$$

En donde n es la concentración de portadores mayoritarios de la muestra, q corresponde a la carga elemental y r es un parámetro conocido como *factor de Hall*, cuyos valores pueden variar entre 1 y 1.93 dependiendo de los mecanismos de dispersión en el material **[31]**.

CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se revisan las principales características del material semiconductor a impurificar, así como también las características necesarias para llevar a cabo el proceso de difusión, es decir, las condiciones experimentales para que el material fuente se difunda en el ZnO.

El orden de los procesos es el siguiente:

1. Recepción de muestra de referencia y muestras dopadas con Antimonio.
2. Primera caracterización de las muestras.
3. Tratamiento térmico de las muestras con PTFE.
4. Segunda caracterización de las muestras tratadas.

2.1 Substratos de ZnO

Los substratos utilizados son obleas de ZnO monocristalino orientado en la dirección de crecimiento (0001) con una estructura hexagonal y una pureza de 99.99%, una densidad de 5.7 g/cm³ con un punto de fusión de 1975 °C y un tamaño de 10 mm x 10 mm x 0.5 mm, los cuales fueron adquiridos de la empresa MTI Co [32]. Los substratos fueron fabricados por el método hidrotérmico, el cual se lleva a cabo a partir de una solución acuosa a una temperatura relativamente baja y presión elevada para disolver un soluto normalmente insoluble en condiciones ordinarias (como es el caso del ZnO). El método hidrotérmico tiene las siguientes ventajas como son:

- Baja temperatura de crecimiento en relación con otros métodos de crecimiento de monocristales (por ejemplo, el método de fusión).
- Una diferencia despreciable de temperatura en la interfase líquido-sólida

- Reducción de la mayoría de las impurezas de la fuente.

Sin embargo, este método tiene algunas desventajas, como lo son:

- Presencia de productos intermedios.
- Incorporación de Litio, Sodio o Potasio debido al uso de solventes que incorporan estos elementos (por ejemplo, LiOH, NaOH o KOH).
- Velocidades bajas de crecimiento (aproximadamente 25 nm por día).
- Se requiere un envase inerte para evitar impurezas no deseadas.
- Incorporación ocasional de PH y H₂O.

En particular estos substratos cristalinos fueron crecidos usando una solución de KOH + LiOH a una temperatura de 320-400 °C y una presión de 20-70 MPa. El crecimiento se lleva a cabo en una autoclave con recipientes especiales resistentes a la corrosión. La carga y la solución dentro de los recipientes sellados en el interior de la autoclave se llena con agua y se sella herméticamente, para finalmente colocarse a la temperatura establecida en un ciclo que tiene una duración de entre 100 y 150 días [33].

Las principales razones para la elección de estas obleas crecidas por método hidrotérmico fueron por *su tamaño y su alta calidad*, la cual ha sido demostrada por diversos reportes que indican estrechos picos de difracción de rayos X en el intervalo de 40 arcosegundos y densidades de dislocación menores a 500 cm⁻² crecidas a 355 °C [33].

Con base a sus características de crecimiento, se eligió a las obleas de ZnO crecidas por el método hidrotérmico como substratos para el estudio del proceso de difusión (Figura 2.1).



Figura 2.1 Fotografía del sustrato monocristalino de Óxido de Zinc (ZnO) sin ningún tipo de tratamiento.

Para desarrollar este trabajo, se trabajó con tres sustratos pequeños de ZnO, uno que sirvió como muestra patrón, y los otros dos sustratos dopados previamente con Antimonio, cada uno con diferentes tiempos de difusión. A continuación, se procede a describir brevemente el tratamiento previo de los sustratos dopados con Antimonio.

2.1.1 Difusión de Antimonio

Sobre los sustratos de ZnO se depositó por evaporación una película de Antimonio en vacío ($\cong 10^{-6}$ torr). A esta película posteriormente se le creció una película delgada de óxido por oxidación térmica con el propósito de formar una capa protectora del material. De esta manera, se buscó que el material fuente en su fase líquida (como se encontraría a la temperatura de difusión) quede contenido sobre la superficie del sustrato durante el proceso. La oxidación se llevó a cabo en el horno utilizado para los tratamientos térmicos de los sustratos. Se usó una temperatura de 200°C en ambiente de aire seco y con un flujo de 1 litro/min por 30 minutos; el aire seco se obtuvo haciendo pasar aire del ambiente a través de una trampa con nitrógeno líquido para eliminar la humedad e impurezas que existen en el ambiente.

El proceso de difusión de las impurezas de Antimonio se llevó a cabo en el mismo horno utilizado para la oxidación a una temperatura de 1000 °C, dentro de un reactor

cilíndrico de cuarzo bajo una atmósfera inerte de nitrógeno (N_2), por periodos de 60 y 120 minutos para cada sustrato.

El resultado de este proceso se muestra en la figura 2.2. Cabe aclarar que el proceso descrito anteriormente no lo realicé yo, sino que fue previo al desarrollo de este tema de tesis.

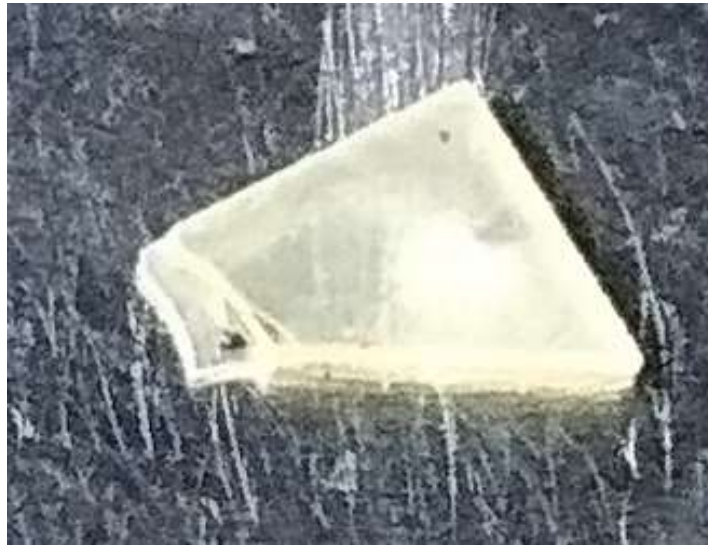


Figura 2.2. Fotografía del sustrato monocristalino de Óxido de Zinc (ZnO), dopado con Antimonio (Sb).

2.1.2 Tratamiento térmico

Parte de los sustratos de ZnO dopados con Antimonio fueron sometidos a un tratamiento térmico con politetrafluoroetileno (PTFE) rígido, con el objetivo de lograr la difusión de Flúor y/o Carbono en los sustratos de ZnO. Los sustratos se colocaron en un portamuestras de cuarzo junto con PTFE rígido, como se muestra en la figura 2.3 (derecha).

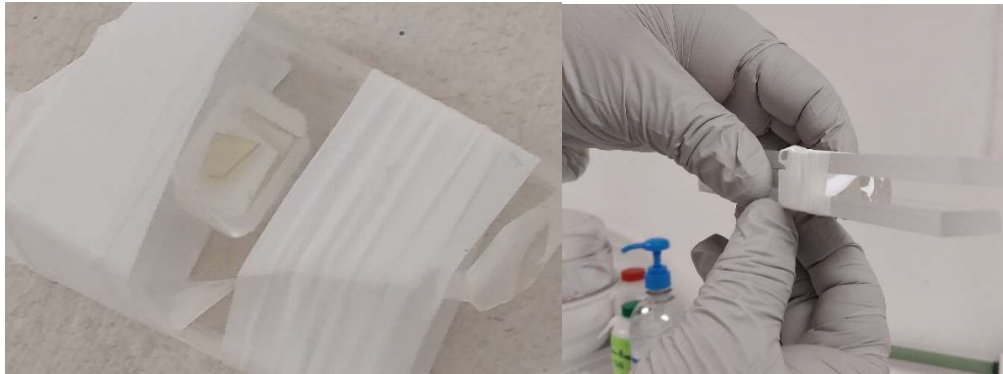


Figura 2.3. Preparación del sustrato de ZnO para tratamiento térmico con PTFE.

Posteriormente, el portamuestras fue envuelto en cinta de PTFE y se introdujo en un horno tipo mufla marca Prendo modelo MF-3 de 3000 W de potencia (figura 2.4). La temperatura del proceso fue de 900°C y el tiempo fue de dieciocho horas en aire seco. Al término del proceso, se efectuó un proceso de enfriamiento de las muestras por ventilación natural durante unas cuatro horas aproximadamente.



Figura 2.4 Fotografía del horno de alta temperatura marca Prendo modelo HF-3 en el que se efectuó el tratamiento térmico.

Al finalizar el proceso se inspeccionan visualmente las muestras, encontrándose que las muestras se volvieron translúcidas, de un color azul verdoso, como se muestra en la figura 2.5.

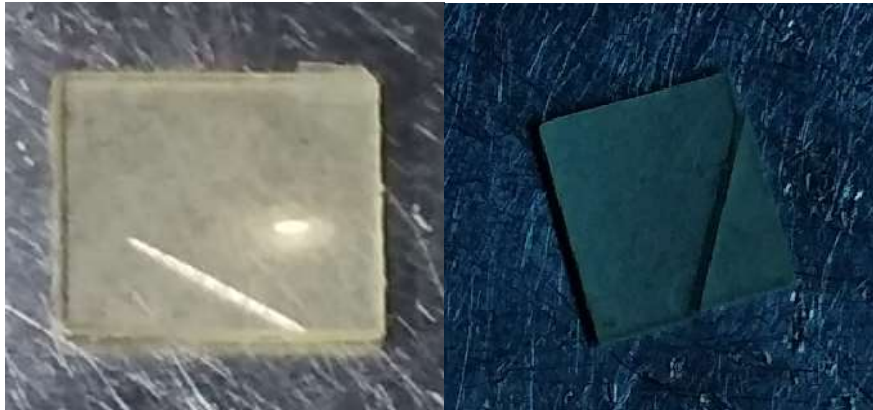


Figura 2.5. Fotografías del sustrato de ZnO antes del tratamiento térmico (izquierda) y después del tratamiento térmico (derecha).

Después, se procede a efectuar las pruebas de caracterización sobre las muestras para detectar los cambios que pudo haber producido el tratamiento térmico.

2.2 Caracterización

Para determinar las características ópticas, eléctricas y estructurales de dichos sustratos (las cuales no proporciona el fabricante) así como las producidas por el tratamiento térmico, los sustratos de ZnO se caracterizaron antes y después del tratamiento térmico, para hallar y analizar los cambios que éste había producido sobre las muestras y comprobar si se había formado la capa de PTFE sobre la superficie de las muestras.

2.2.1 Fotoluminiscencia

Las muestras de ZnO se midieron a temperatura ambiente y las señales de fotoluminiscencia se generaron por excitación con la línea de 325 nm (3.04eV) de un láser de gas He-Cd marca KIMMON con una potencia de 200 mW. La señal resultante fue enfocada hacia la entrada de un monocromador marca Sciencetech modelo 9040, equipado con una rejilla de difracción de 600 líneas/mm. A la salida del monocromador, la intensidad de la señal fue medida por un fotodetector PIN de Si/PbS con una responsividad máxima de 107 V/W, el arreglo se muestra en la figura 2.6. Este equipo se encuentra en el laboratorio de Fotoluminiscencia del CIDS-

ICUAP. Los resultados de las mediciones se presentan en el capítulo 3 del presente trabajo.

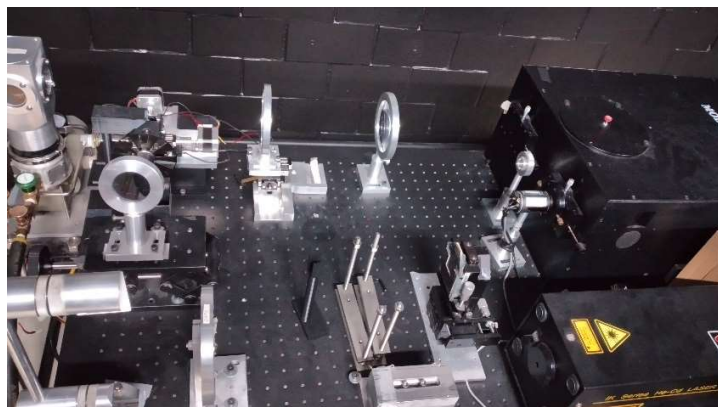


Figura 2.6. Equipo de fotoluminiscencia ocupado para realizar las pruebas de caracterización.

2.2.2 Transmitancia óptica

La medición de transmitancia se realizó usando una lámpara de halógeno con filamento de Tungsteno marca Imagelite, (véase figura 2.7). La línea de emisión que se utilizó para excitar la muestra fue del ultravioleta cercano (UV) y una energía de 3.5 eV. Dicho haz se hizo pasar por un monocromador marca Sciencetech modelo 9040 con rejilla de difracción de 600 líneas/mm para incidir luz monocromática en la muestra, la intensidad transmitida es determinada por un fotodetector PIN de Si. El equipo está ubicado en el laboratorio de Fotoluminiscencia del CIDS-ICUAP.



Figura 2.7 Fuente de luz ocupada para realizar las pruebas de caracterización de transmitancia óptica.

2.2.3 Caracterización estructural: XRD

Las mediciones de difracción de rayos X de polvos y alta resolución se realizaron en un difractómetro marca Bruker, modelo D8 Discover que cuenta con geometría de haz paralelo y espejo de Göbel para la medición típica o método de polvos. Para la configuración de alta resolución se utiliza un cristal V-groove que cumple la función de monocromador, con el objetivo de obtener la radiación del Cobre $K\alpha_1(1.5401\text{\AA})$. El goniómetro cuenta con una resolución máxima de 0.0001° , la cual permite realizar la medición de alta resolución. El equipo se encuentra en el laboratorio de difracción de rayos X del CIDS-ICUAP.



Figura 2.8. Difractómetro de RX Bruker D8 Discover utilizado para las pruebas de DRX.

En este equipo se hicieron los siguientes tipos de mediciones: difractogramas típicos, difractogramas “rocking curve” y mapas de espacio recíproco. Con los primeros se analizan las fases presentes en la estructura propuesta para la difusión y las orientaciones de los cristales del material, los de tipo “rocking curve” nos dan información de la calidad cristalina de la muestra y los mapas de espacio recíproco muestran la difracción en dos direcciones de este espacio.

Los difractogramas de polvos se midieron con la configuración θ - 2θ . En la medición de tipo “rocking curve”, el ángulo de detección 2θ permaneció fijo y solamente varía el ángulo entre el haz incidente y la muestra. Para este método de barrido el ángulo se denomina omega (ω), para un cristal ideal solo habrá un ángulo para la difracción. De esta manera, el ancho medio indica la calidad cristalina de la muestra por lo que, cuanto menor sea el ancho medio del pico, mayor será la calidad del material.

2.2.4 Espectroscopía Raman

Las mediciones en espectroscopía Raman se realizaron en un equipo de espectroscopía Raman marca LabRam-HR (figura 2.8), ubicado en el Laboratorio Central “Ing. Luis Rivera Terrazas” del Instituto de Física de la BUAP.

Esta medición tiene como objetivo determinar los modos vibracionales de las moléculas que componen un material. Los resultados de esta técnica se emplearon para graficar las intensidades de las bandas resultantes con respecto al *número de onda*, el cual es una magnitud de frecuencia que representa el número de ciclos por unidad de distancia, y normalmente se expresa como el inverso de la longitud de onda ($\frac{1}{\lambda}$). Por esa razón, el número de onda se expresa en cm^{-1} .



Figura 2.9 Equipo de microscopía Raman utilizado para las pruebas de caracterización.

El intervalo determinado para la medición de las muestras de ZnO fue de 100 a 1500 cm^{-1} . Este intervalo fue elegido debido a que los modos vibracionales del Óxido de

Zinc se encuentran en este intervalo, por lo que cualquier cambio en dichos modos que sean producto de las impurezas y/o defectos presentes en los substratos se hallarán en este intervalo.

2.2.5 Efecto Hall

El tamaño de las muestras de ZnO fue de 5x5 mm² y el espesor de 0.5 mm. Los contactos eléctricos se prepararon con pintura de plata aplicada en las esquinas de la muestra y colocada en una base soldando con indio y conductores de cobre para la medición. En las mediciones que se realizaron por la técnica de van der Pauw se usó una fuente-medidor marca Keithley modelo 236 que proporciona una corriente constante y el voltaje se midió con un multímetro digital de resolución de 100 µV. La aplicación del campo magnético perpendicular a la muestra para el efecto Hall se realizó colocando un magneto de magnitud de 0.37 Tesla en los extremos de la muestra. Este equipo se encuentra en el laboratorio de mediciones eléctricas del CIDS-ICUAP.

2.2.5.1 Implementación de contactos

Para implementar este experimento, sólo se utilizaron dos de las cinco muestras procesadas, pues sólo dichas muestras cumplían con las dimensiones requeridas para efectuar la prueba. Además, surgieron algunos problemas en la implementación de los contactos, pues las muestras eran demasiado pequeñas para efectuar un proceso de depósito de contactos, por lo cual, se eligió la colocación de contactos por medio de una estación soldadora o cautín [34].

Debido a la dificultad para implementar contactos en las muestras de ZnO, inicialmente se hicieron algunas pruebas de implementación de algunas aleaciones en muestras de Si. Una vez que se garantizó que los contactos tienen el comportamiento deseado en Si, se repitió el mismo proceso en las muestras de ZnO que se eligieron para la implementación de los contactos.

Hay que tener en cuenta que, el hecho de que los contactos puedan implementarse exitosamente en Si no garantiza que éstos tengan la misma efectividad en ZnO.

2.2.5.2 Pruebas de contacto

Se efectuaron posteriormente las pruebas de contacto para realizar las mediciones de efecto Hall y de resistividad. Este es un requisito necesario para asegurar que los contactos sean óhmicos, es decir, que su curva I-V tenga lo más cercano a un comportamiento lineal [31], y en consecuencia, que las mediciones sean fiables, siendo mínimas las variaciones en las mismas. Agregado a esto, hay un segundo propósito de estas pruebas de contacto, el cual es verificar la robustez del contacto a medida que pasa el tiempo, es decir, que conserve su conductividad y su integridad aún tiempo después de haberse colocado el contacto.

Para las pruebas de contacto se conectó la fuente medidora a dos contactos contiguos y se realizó un barrido desde -20 hasta 20 Volts, con el objetivo de medir los valores de corriente de salida y graficar la curva I-V de respuesta de los contactos, con el objetivo de observar su comportamiento.

2.2.5.3 Mediciones

Una vez que se corroboró mediante las pruebas de contacto que los contactos implementados son aptos para efectuar el experimento, se realizaron las pruebas de medición de efecto Hall y de resistividad (ρ).

El primer paso utilizado para determinar la movilidad de los portadores fue medir el voltaje de Hall (V_H) aplicando un campo magnético perpendicular a la muestra a la vez que se hace pasar una corriente a través de la muestra, y se midió con la configuración mostrada en la Figura 2.9.

Se aplicó una corriente de $50\mu A$ y una potencia máxima de 0.9mW para las mediciones de van der Paw y de efecto Hall. La razón de la elección de esta corriente es debido a que, con corrientes mayores, surge un efecto de calentamiento que vuelve erráticas las mediciones.

Los voltajes de Hall suelen ser del orden de milivolts, por lo que se realizó un redondeo de las mediciones a tres cifras significativas.

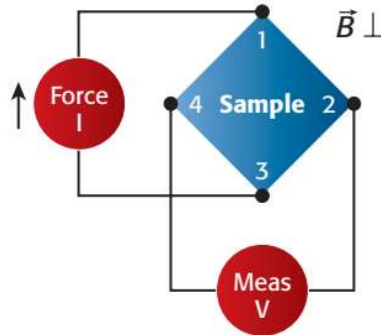


Figura 2.10 Configuración de medición de efecto Hall.

Para calcular la resistividad de la muestra (ρ), se utilizó la configuración de van der Paw (Figura 2.10) [31], la cual es muy similar al efecto Hall, pero sin la aplicación del campo magnético, además, los puntos de aplicación de la corriente a la muestra cambian respecto de la configuración de efecto Hall.

Una vez obtenidas las lecturas necesarias, se hicieron los cálculos correspondientes para hallar la resistividad de la muestra. Se siguió el procedimiento sugerido por NIST [31] para la implementación de contactos, así como para las pruebas de efecto Hall y la prueba de resistividad.

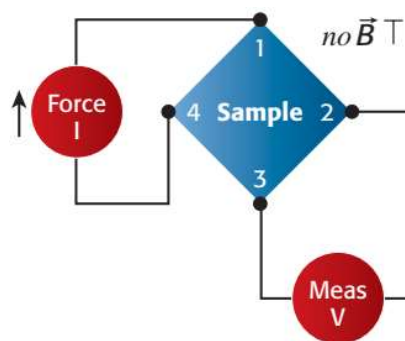


Figura 2.11 Configuración de medición van der Paw.

Finalmente, una vez que se obtuvieron los valores de resistividad y los voltajes de efecto Hall, se calcularon las concentraciones de portadores y su movilidad de Hall,

tomando en cuenta que los contactos puestos son provisionales y que los valores calculados podrían tener un margen de error.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización efectuada en las muestras de ZnO antes y después del tratamiento térmico con el PTFE. El propósito es estudiar la presencia de defectos, la influencia de las impurezas, la calidad y los efectos del proceso en las propiedades del material.

Las propiedades estudiadas son ópticas, estructurales y eléctricas. Se caracterizaron las propiedades ópticas por medio de pruebas de fotoluminiscencia y transmitancia óptica, esto para observar y analizar la presencia de defectos, la calidad y la transparencia de las muestras. Las propiedades estructurales fueron caracterizadas por pruebas de difracción de rayos X en configuración de polvos y alta resolución alrededor de la reflexión del plano (002) debido a que las muestras son de alta calidad. Las propiedades eléctricas se evaluaron por medición de resistividad y efecto Hall obteniendo la concentración de portadores de carga, la movilidad de éstos, y la conductividad del semiconductor.

3.1 Fotoluminiscencia

Se muestra en la figura 3.1 el espectro de fotoluminiscencia de un sustrato de ZnO con orientación (001) sin impurificar, el cual cumple la función de muestra de referencia (en adelante se le identificará como *ZnOref*). En este espectro se observa una amplia banda de emisión que va desde 1.6 eV hasta aproximadamente 2.9 eV, observándose la transición banda-banda en 3.25 eV. Posteriormente, se sometió esta muestra a un tratamiento térmico con PTFE y se repitió la medición bajo las mismas condiciones para analizar los cambios que el proceso tuvo sobre el sustrato.

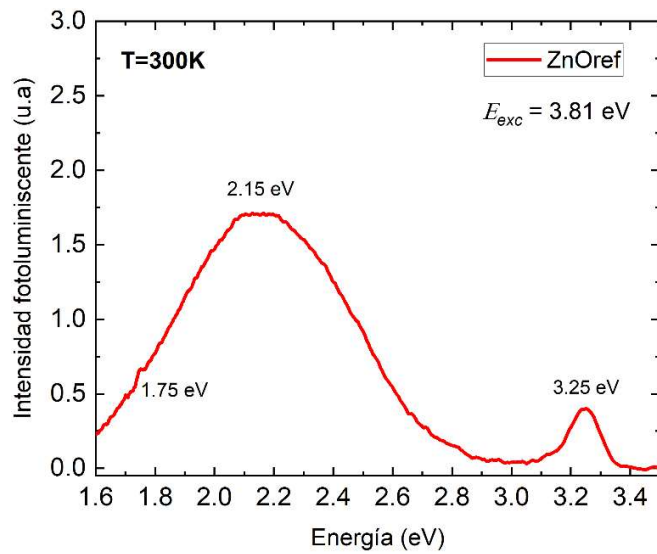


Figura 3.1 Espectro de fotoluminiscencia de sustrato de Óxido de Zinc (ZnO) sin ningún tipo de tratamiento.

En la gráfica 3.2 se muestran los espectros de fotoluminiscencia del sustrato, antes del tratamiento térmico (identificado como *ZnOref*) y después del tratamiento térmico (identificado como *ZnOrefTT*). Mediante una primera inspección se puede notar que el tratamiento térmico en presencia de Antimonio contribuyó a un aumento en la emisión del sustrato, recorriendo el máximo de emisión desde 2.15 eV a 2.27 eV. La razón de este cambio puede asociarse al aumento de defectos en el sustrato.

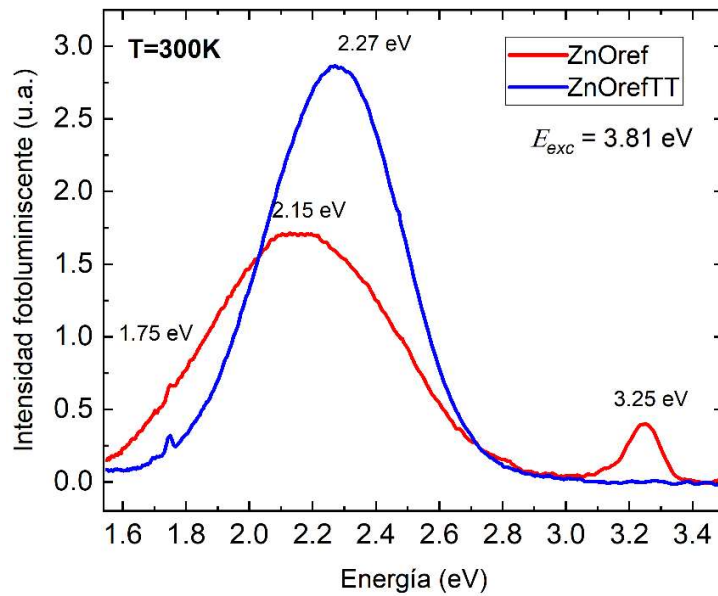


Figura 3.2 Espectros de fotoluminiscencia del sustrato de ZnO de referencia, antes y después del tratamiento térmico.

Considerando la existencia de esta gran banda debida a los defectos característicos del ZnO, se consideró pertinente efectuar una deconvolución en base a tres bandas de emisión que corresponderían a antisitios de Zinc (Zn_o) en 2.0 eV [9], Intersticiales de Oxígeno (O_i) en 2.2 eV [35] y vacancias de Oxígeno (V_o) en 2.4 eV [36].

La deconvolución se realizó de tal manera que las bandas de emisión involucradas se tomarán en consideración para la interpretación de los espectros de fotoluminiscencia en el sustrato *ZnOref* y en los sustratos que tienen difusión de Antimonio. Los resultados del ajuste al espectro de fotoluminiscencia del sustrato de referencia se muestran en la figura 3.3.

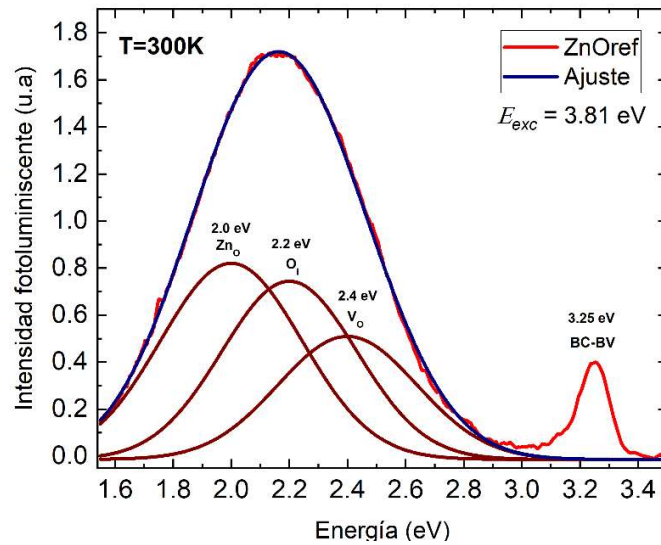


Figura 3.3 Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia del sustrato de ZnO de referencia, antes del tratamiento térmico.

En la gráfica se puede apreciar la banda de emisión en 3.25 eV , que corresponde a la transición banda-banda del Óxido de Zinc, además de una fuerte contribución de los antisitios de Zn en 2.0 eV y del resto de los defectos presentes en el sustrato; por otra parte, las regiones asociadas a los intersticiales y las vacancias de Oxígeno tienen una contribución importante igual que en la emisión el sustrato de ZnO sin tratamiento [36].

Al efectuar la medición después de someterla a tratamiento térmico, se encontró que la banda de emisión en la región correspondiente a 3.25 eV desapareció, lo cual se debe a la presencia de impurezas que causan una disminución de la respuesta en la banda de emisión asociada con la transición banda-banda.

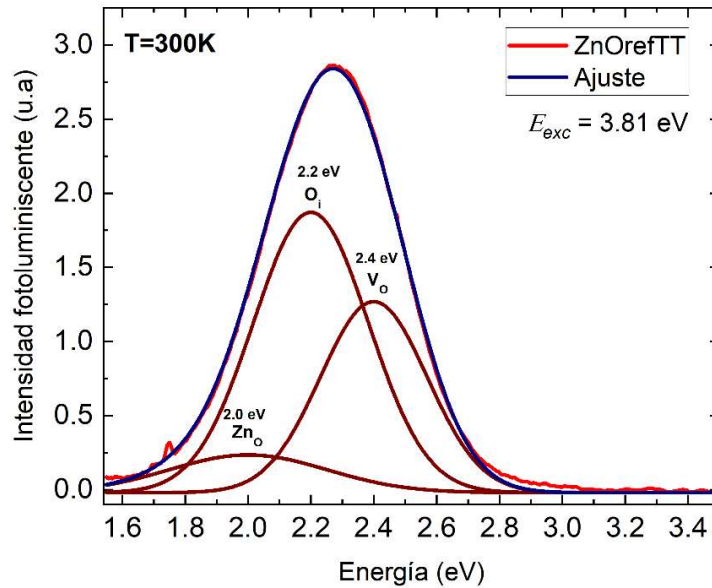


Figura 3.4 Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia del sustrato de ZnO de referencia, después del tratamiento térmico.

Las muestras de ZnO con difusión de Antimonio se identificaron conforme a sus tiempos de difusión: la muestra con una hora de difusión se identificó como *ZnOSb1h* y aquella con un proceso de dos horas de difusión fue identificada como *ZnOSb2h*, y después del tratamiento térmico se les agregó dos caracteres adicionales, TT, para identificar que las muestras habían sufrido tratamiento térmico.

A continuación, se presentan los espectros de emisión de fotoluminiscencia de muestras de ZnO con procesos de difusión de Antimonio a una temperatura de 1000°C por periodos de 1 y 2 horas, antes y después del tratamiento térmico. En la figura 3.5 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de la muestra con difusión de Antimonio de una hora (cuyo identificador es *ZnOSb1h*) antes y después del tratamiento térmico con PTFE. Se puede observar que la muestra tuvo un aumento en la intensidad de la emisión en la región visible, además de un corrimiento del máximo de emisión de 2.18 eV (frontera entre amarillo y verde) a 2.28 eV (verde), lo que podría asociarse con un aumento en los Intersticiales de Oxígeno (O_i) en 2.2 eV [35] y las vacancias de Oxígeno (V_o) en 2.4 eV [36]-[37].

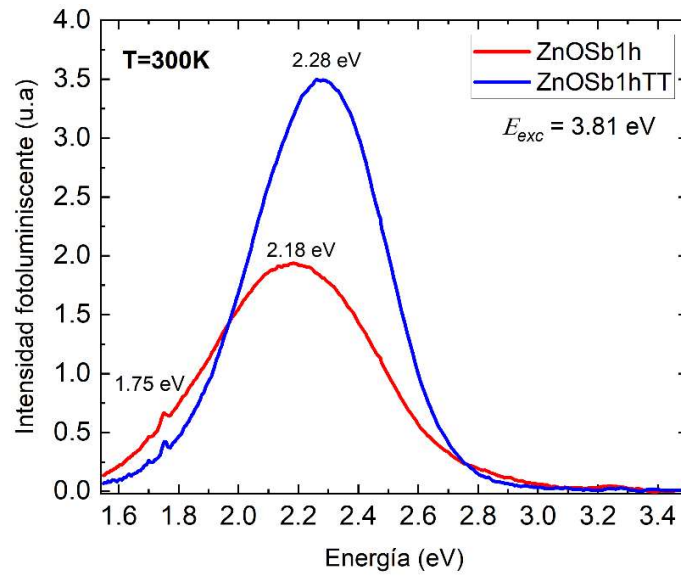


Figura 3.5 Espectros de fotoluminiscencia del sustrato ZnOSb1hr, antes y después del tratamiento térmico.

Replicando la deconvolución a tres bandas, se puede notar en la figura 3.6 y 3.7 que aumentó la contribución de las vacancias de Oxígeno (V_O) en $2.4 eV$ y disminuyeron los antisitios de Zn (Zn_O) en $2.0 eV$, aunque la mayor contribución a este cambio en la fotoluminiscencia la tienen los intersticiales de Oxígeno (O_i) en $2.2 eV$.

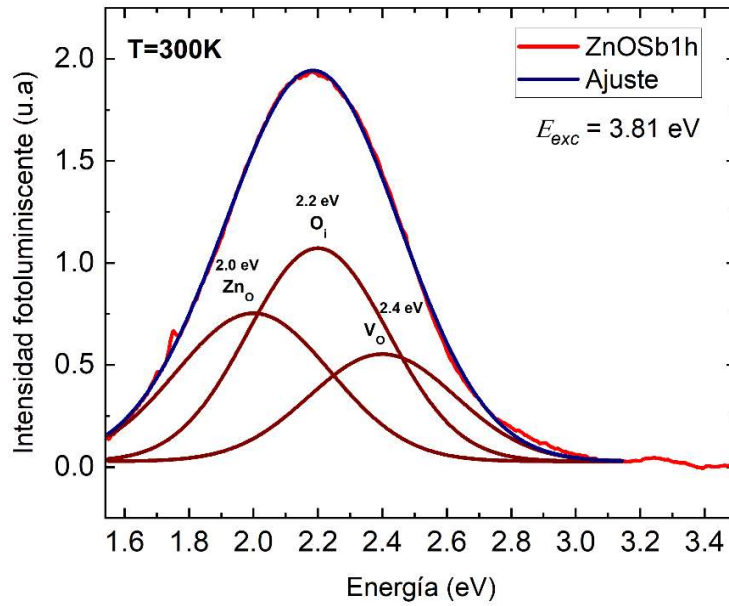


Figura 3.6 Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia del sustrato ZnOSb1hr, antes del tratamiento térmico.

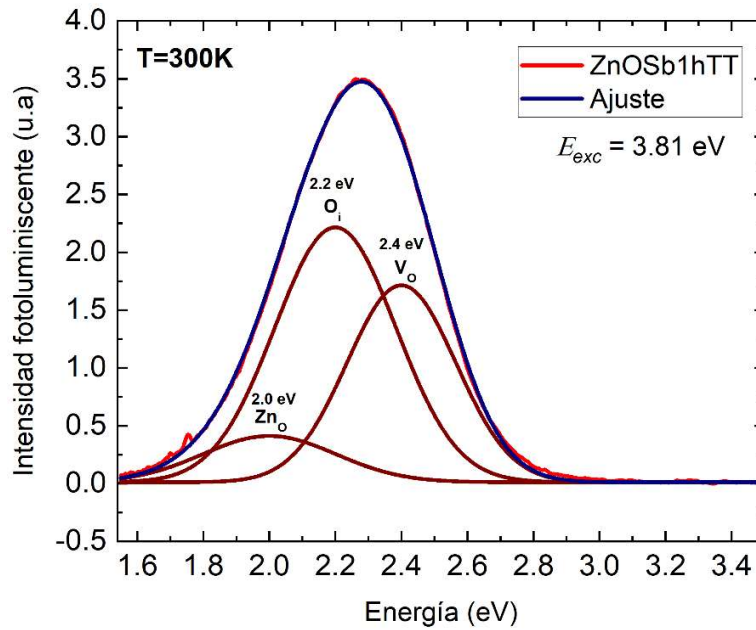


Figura 3.7 Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia del sustrato ZnOSb1h, después del tratamiento térmico.

Por último, se presentan los espectros de emisión de fotoluminiscencia en la muestra de ZnO con difusión de Antimonio por 2 horas, antes y después del

tratamiento térmico. Se puede observar que la muestra *ZnOSb2h* tuvo un ligero incremento en la intensidad en la región visible y un corrimiento notorio del máximo de emisión de 2.11 eV (frontera entre amarillo y verde) a 2.27 eV (verde), lo que, al igual que en las muestras anteriores, se puede asociar a un aumento en los defectos [35]–[39].

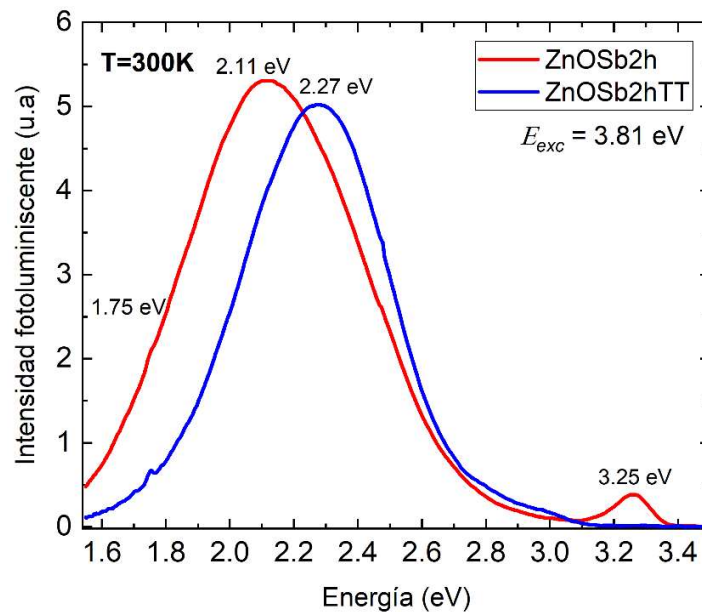


Figura 3.8 Espectros de fotoluminiscencia del sustrato *ZnOSb2hr*, antes y después del tratamiento térmico.

Efectuando una deconvolución de los espectros a tres gaussianas, se puede observar en las figuras 3.9 y 3.10 que la muestra tuvo una disminución de antisitios de Zn y un aumento drástico de vacancias e intersticiales de Oxígeno, lo que podría explicar por qué su emisión tuvo un corrimiento tan notorio del máximo de emisión de 2.11 eV a 2.27 eV [35]–[39].

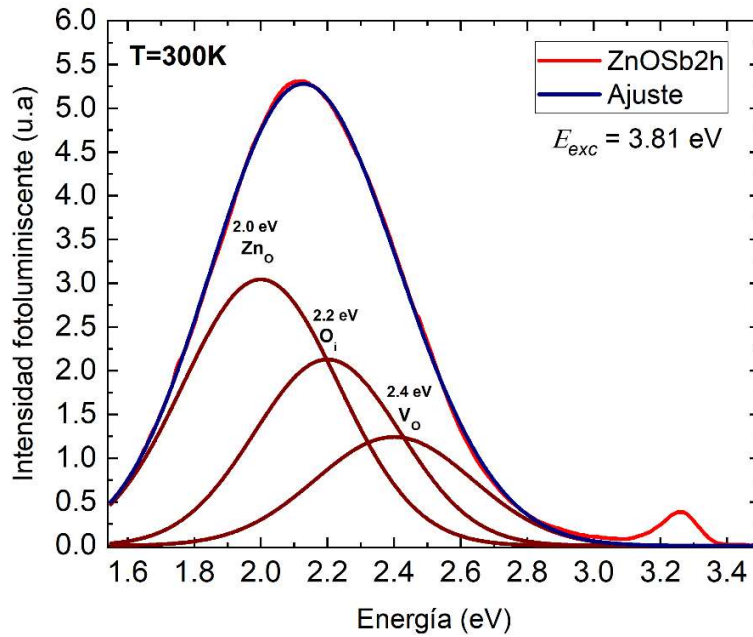


Figura 3.9 Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia del sustrato ZnOSb2hr, antes del tratamiento térmico.

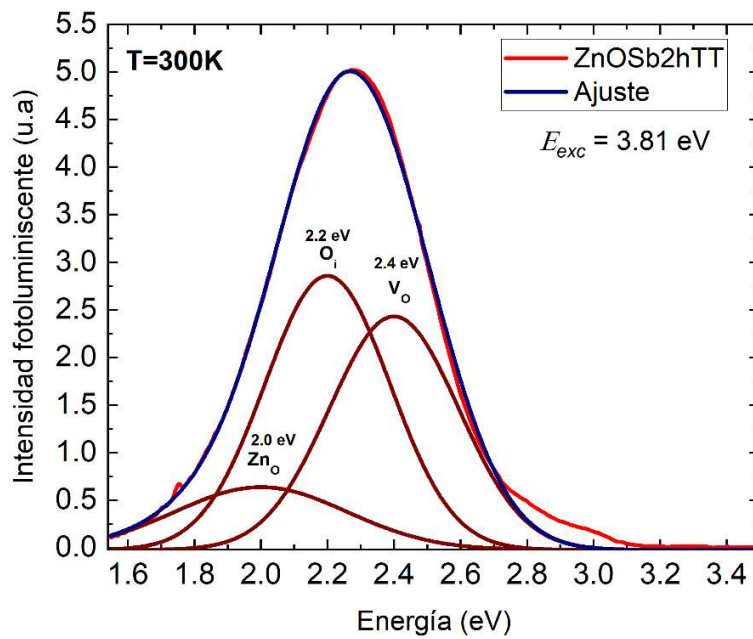


Figura 3.10 Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia del sustrato ZnOSb2h, después del tratamiento térmico.

Del análisis anterior y con los ajustes realizados, se puede deducir que el corrimiento de la banda de emisión puede estar asociada a los defectos que

relacionan al Oxígeno, es decir, que, aunque las vacancias de Oxígeno tienen un ligero aumento, los átomos intersticiales de Oxígeno aumentan con el tratamiento térmico. El decremento de emisión de los antisitios de Zn aumenta al ser más grande el periodo de difusión del Antimonio. Lo que indica que la introducción de Antimonio provoca que los iones de Zinc sean removidos de los sitios de Oxígeno [38], [39].

3.2 Transmitancia óptica

Ahora se presentan los resultados de las mediciones de transmitancia que permiten observar la transparencia en el sustrato de ZnO de referencia y en los sustratos impurificados con Antimonio a diferentes tiempos de difusión. El borde de absorción permite determinar el ancho de banda de energía prohibida, lo que indicaría si hay modificación de este por el tratamiento térmico y/o por la difusión. También se observan regiones en el espectro con mayor absorbancia cuyo efecto se asocia a los defectos en el material.

Se comienza mostrando los resultados de la medición de transmitancia de los sustratos de ZnO antes del proceso de tratamiento térmico en la figura 3.11, donde se tiene una transmitancia de entre el 25 y el 35%, esto debido a dos factores: el espesor del sustrato (que es de $500\mu\text{m}$) y el diámetro de la ventana del detector (que es de 3 mm aproximadamente).

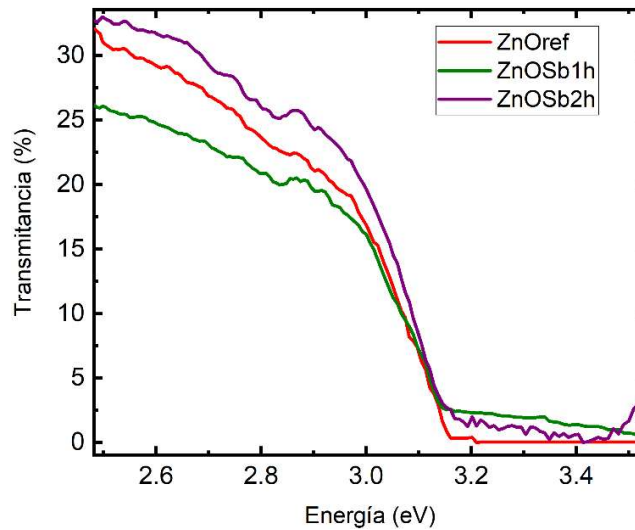


Figura 3.11 Espectro de transmittancia de las muestras de ZnO, antes del tratamiento térmico.

Se puede observar que la transparencia de los substratos aumenta a medida que el tiempo de difusión del Antimonio aumenta. El aumento de iones Sb pueden ser los causantes del aumento de la intensidad de difracción, permitiendo que disminuya el orden de interferencia.

Para calcular el ancho de banda prohibida a partir, se hace uso de la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ contra $(h\nu)$ (gráfica TAUC), en ella se extrapola la región lineal de la gráfica hasta el cruce con el eje de las abscisas (o eje x), por medio de una recta; este procedimiento se muestra en la figura 3.12 para la muestra ZnO de referencia sin tratamiento térmico, cuyo valor es de 3.13 eV, el cual es menor a lo reportado. La razón de esta disparidad se debe a que en la transmitancia y absorbancia domina una transición que va desde la banda de valencia a un nivel donador.

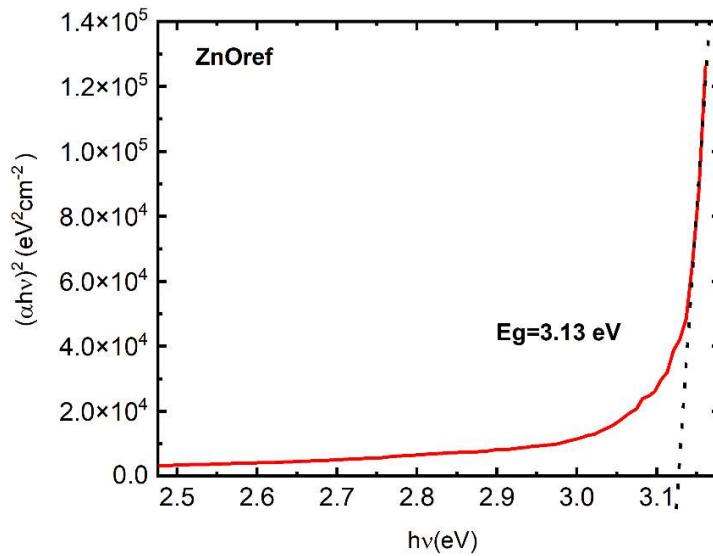


Figura 3.12 Gráfica TAUC del espectro de transmitancia de las muestras de ZnO, antes del tratamiento térmico, para determinar el ancho de banda de energía prohibida.

Ahora se analizan los espectros de transmitancia de las muestras una vez que se han sometido a tratamiento térmico con PTFE en la figura 3.13. Se puede observar que el porcentaje de transmitancia de la muestra de referencia *ZnOrefTT* aumentó a más del doble después del tratamiento térmico, situándose en el 80%, mientras que las muestras con 1 y 2 horas de difusión de Antimonio tuvieron un menor incremento, siendo que la muestra de 2 horas la que tuvo un incremento de transparencia del 5%, mientras que la muestra de 1 hora incrementó su transparencia en un 33%.

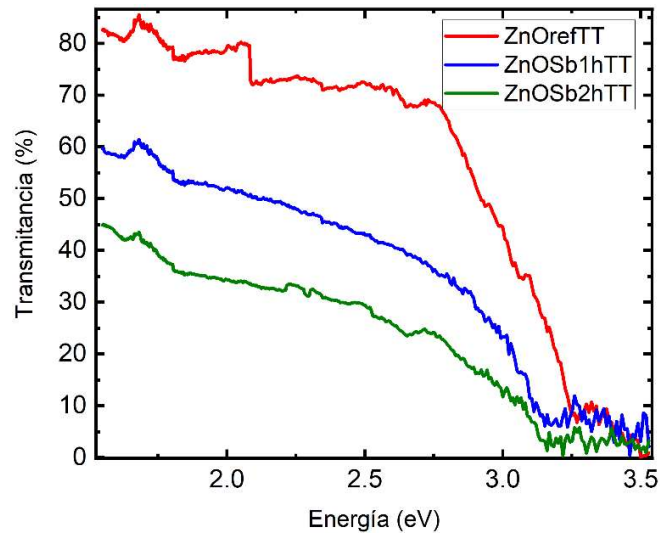


Figura 3.13 Espectro de transmitancia de las muestras de ZnO, después del tratamiento térmico.

Este efecto podría indicar un cambio en la estructura cristalina de los substratos, causada por los elementos del PTFE (Flúor y/o Carbono), aunque no se descarta la presencia de otros elementos que aún no se han considerado (como el Hidrógeno) [40]. Analizando la gráfica TAUC resultante, se puede notar que el ancho de banda prohibida aumentó de 3.13 eV a 3.17 eV [41], como se puede apreciar en la figura 3.14, lo que puede ser indicativo de la presencia de un elemento en la red cristalina del substrato [42].

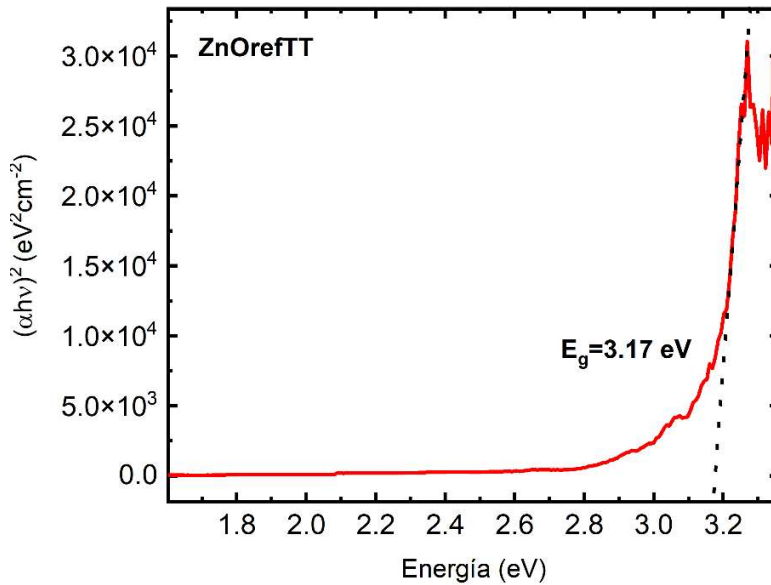


Figura 3.14 Gráfica TAUC del espectro de transmitancia de las muestras de ZnO, después del tratamiento térmico, para determinar el ancho de banda de energía prohibida.

3.3 Difracción de Rayos X

Por medio de la caracterización por difracción de rayos X (DRX) se evaluó la orientación cristalina de los substratos de ZnO y las fases cristalinas del material fuente para evaluar los efectos de difusión de los elementos usados como impurezas en el substrato y el posterior tratamiento térmico. Usando DRX de alta resolución se examinó la calidad cristalina de las muestras, el efecto de los tratamientos térmicos, así como los cambios producidos por la difusión de las impurezas.

Se obtuvieron los difractogramas de rayos X de los substratos de ZnO tal como se obtienen por el método hidrotérmico, utilizando el difractómetro en configuración θ - 2θ (DRX) o configuración de polvos, aunque debido a la alta calidad cristalina del material, la evaluación de ésta se realizó con una medición de DRX de alta resolución (HRXRD).

3.3.1 Configuración de polvos

A continuación, se presenta el patrón de difracción del sustrato de ZnO de referencia en la figura 3.15, etiquetando a los picos con los índices de Miller correspondientes, planos (002) y (004), identificados utilizando la ficha PDF 36-1451 de la base de datos de la ICDD (International Center for Diffraction Data) [43] que corresponde al ZnO con estructura hexagonal. Dado que el material es monocristalino, solo aparecen dos picos de planos paralelos a la orientación del sustrato, como se puede observar en las Figuras 3.15 a la 3.20, correspondientes a las cinco muestras de ZnO disponibles. La alta calidad del material se manifiesta en la intensidad de los picos y en lo localizados que se encuentran.

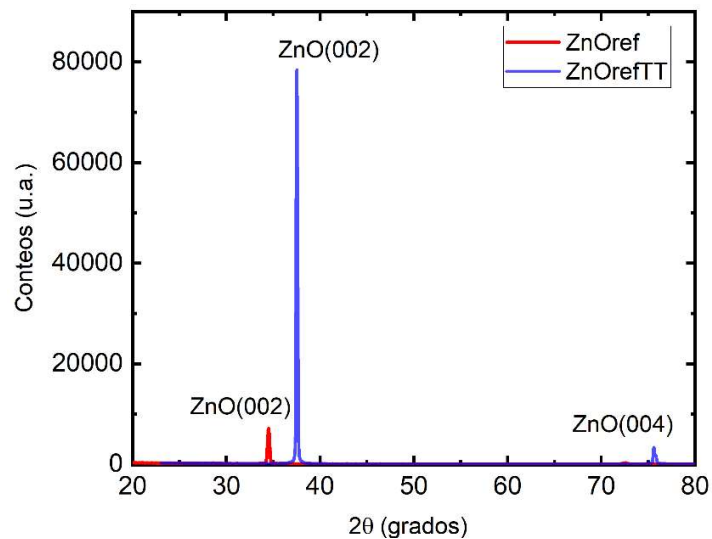


Figura 3.15 Resultados por DRX de la muestra de referencia ZnOref antes y después del tratamiento térmico.

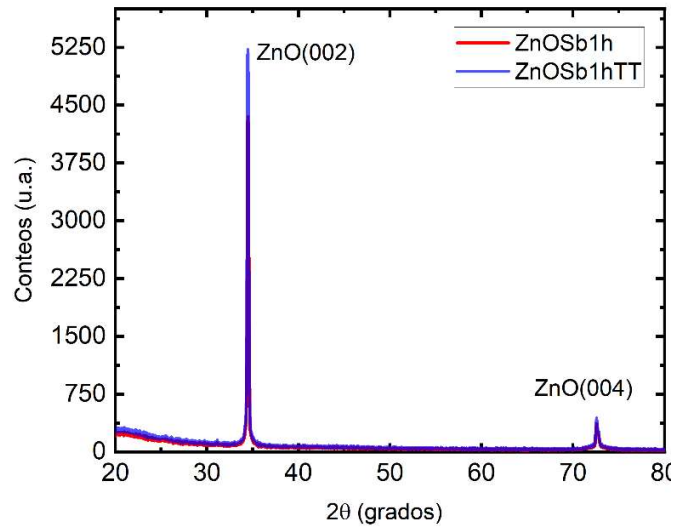


Figura 3.16 Resultados por DRX de la muestra de referencia ZnOSb1h, antes y después del tratamiento térmico.

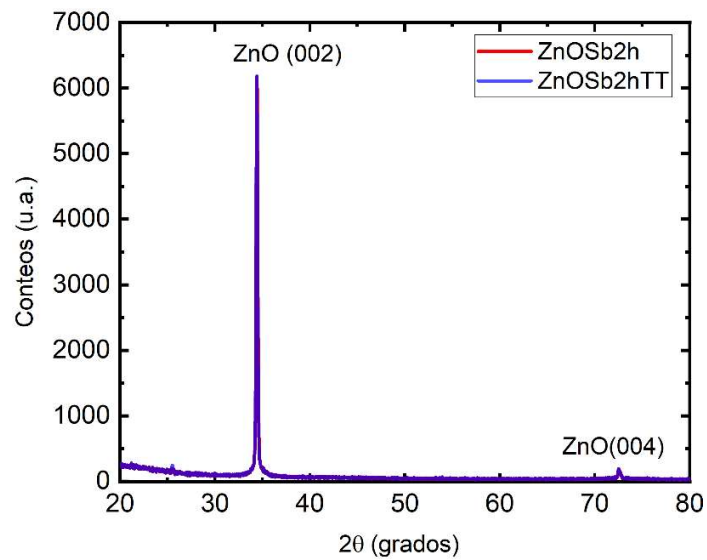


Figura 3.17 Resultados por DRX de la muestra ZnOSb2h, antes y después del tratamiento térmico.

Se puede observar que en el difractograma de la muestra *ZnOref* (figura 3.15), el tratamiento térmico provocó que hubiera un corrimiento en el ángulo del pico en el plano (002) de $2\theta=34^\circ$ a $2\theta=38^\circ$, mientras que en las muestras *ZnOSb1h* y *ZnOSb2h* (figuras 3.16 y 3.17), los difractogramas no muestran tal cambio en el mismo plano.

Debido a la poca información que muestran los resultados del estudio de DRX por configuración de polvos, se determinó que un estudio en alta resolución en torno al pico de mayor intensidad puede revelar información bastante importante en cuanto a la constante de red y las posibles modificaciones que pudiera sufrir por la inserción de átomos de elementos de impureza en la estructura cristalina.

3.3.2 Configuración de alta resolución

Las mediciones de DRX de los substratos tratados térmicamente no presentan cambios significativos comparados a la muestra de referencia *ZnO ref*, por lo que se midió DRX de alta resolución para observar cambios con mayor precisión en la reflexión del plano (002), lo que revela su calidad cristalina, esto se presenta en la figura 3.21.

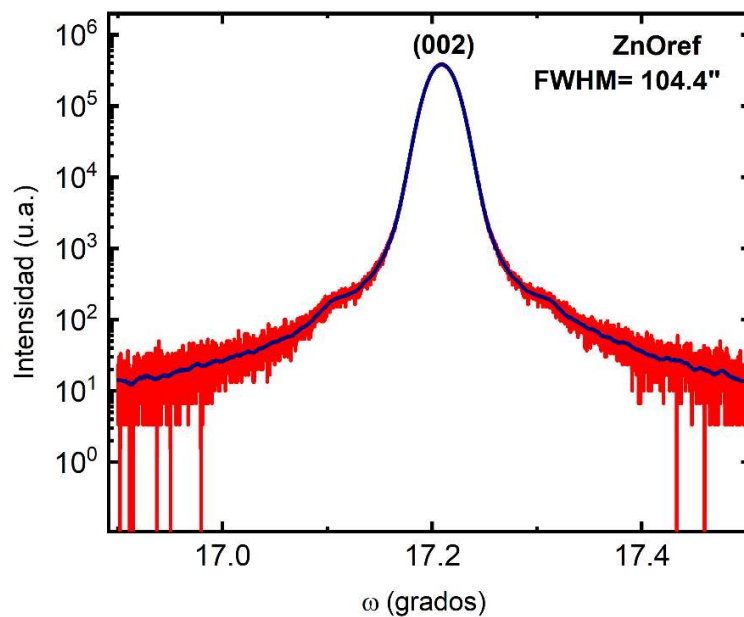


Figura 3.18 Resultados de DRX de alta resolución de la muestra de referencia *ZnOref*, antes del tratamiento térmico.

En la figura 3.22 se presenta el valor del ancho medio en arcosegundos de cada pico, el cual aumenta a medida que se incrementa el periodo de difusión de Antimonio, lo que indica que la calidad del substrato está disminuyendo [44]. Esto

podría asociarse a una distorsión de la red cristalina en ese plano de reflexión, lo que indicaría que efectivamente el Antimonio se difundió en el sustrato.

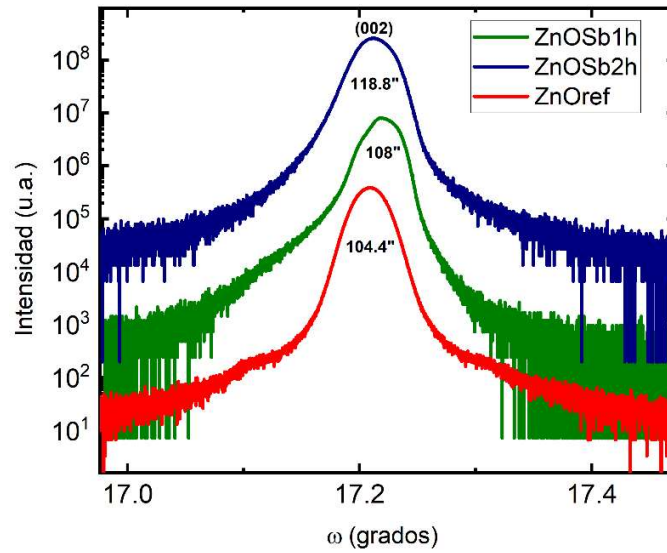


Figura 3.19 Comparativo de DRX de alta resolución de las muestras de ZnO antes del tratamiento térmico.

A continuación, en la figura 3.23 se muestra un comparativo de las gráficas de alta resolución de las muestras una vez que se han sometido a tratamiento térmico. Observando los anchos medios, puede verse que la calidad del cristal bajó con el tratamiento térmico, lo que muy probablemente podría asociarse a una distorsión de la red cristalina producto de la infiltración de impurezas en el sustrato [45].

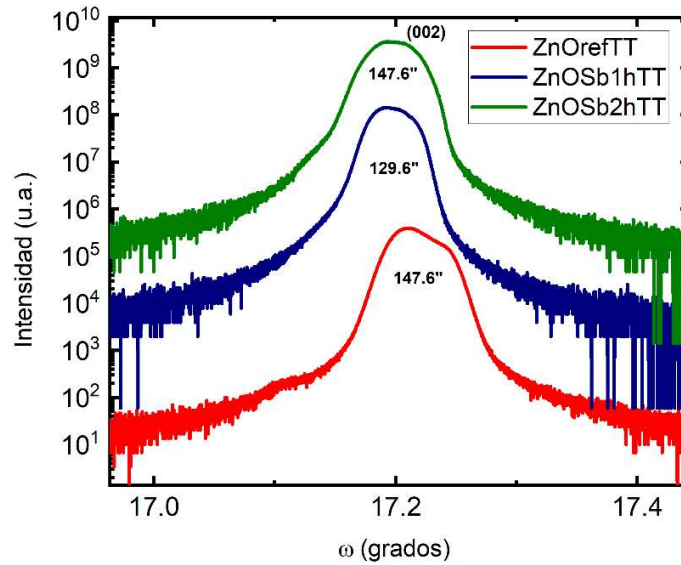


Figura 3.20 Comparativo de DRX de alta resolución de las muestras de ZnO después del tratamiento térmico.

De las mediciones de alta resolución se puede observar que hay una variación en el ancho medio (FWHM) en las muestras cuando se someten a tratamiento térmico con PTFE, aunque esta prueba no sería suficiente para determinar qué átomos son los que se están incorporando a las muestras. Sin embargo, estos resultados dan un buen indicio de podría estarse llevando a cabo la difusión de Flúor y/o Carbono [45].

3.4 Espectroscopía Raman

Los resultados de la prueba de microscopía Raman se muestran en la figura 3.24, en la que se compara la muestra de referencia de ZnO antes y después del tratamiento térmico.

Como se puede observar, hay dos bandas en 311 y 432 cm^{-1} , que corresponde a los modos vibracionales característicos del ZnO con una estructura hexagonal compacta. Aunque pudiera parecer a primera vista que las gráficas son idénticas (ya que tienen las mismas bandas), hay una disminución en intensidad de la banda de 432 cm^{-1} , asociada al modo E_{2high} , que suele asociarse a los Oxígenos en la red cristalina, aunque aún hay una controversia al respecto.

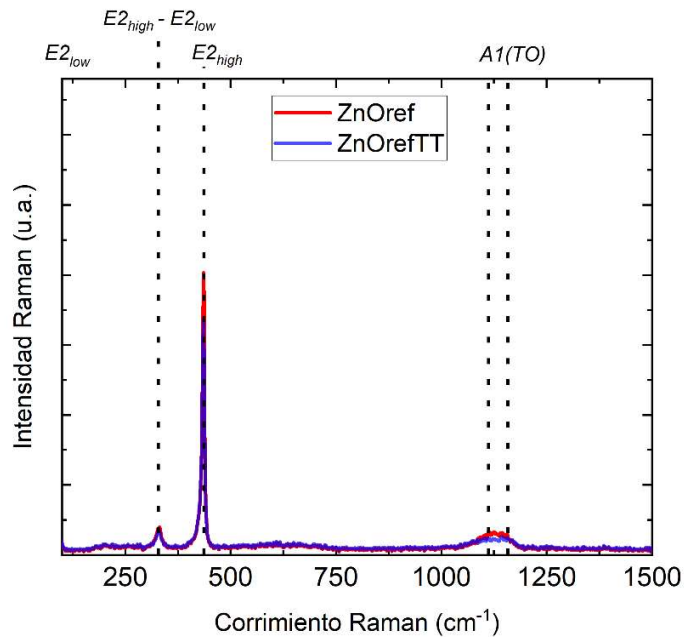


Figura 3.21 Espectro Raman de la muestra de referencia ZnOref, antes y después del tratamiento térmico.

Teniendo en cuenta las electronegatividades del Oxígeno (3.5), del Flúor (4.0) y del Carbono (2.5), es muy probable que el Oxígeno esté siendo reemplazado por el Flúor, ya que éste es más electronegativo. Es decir, existe la posibilidad que, en la muestra ZnOrefTT, los átomos de Oxígeno en la red pudieran estar siendo sustituidos por el Flúor (presente en el PTFE) [46].

La figura 3.25 muestra un comparativo de espectros Raman de las muestras de ZnO después de someterse a tratamiento térmico y, como se puede observar, ambos modos vibracionales en 311 y 432 cm^{-1} están disminuyendo.

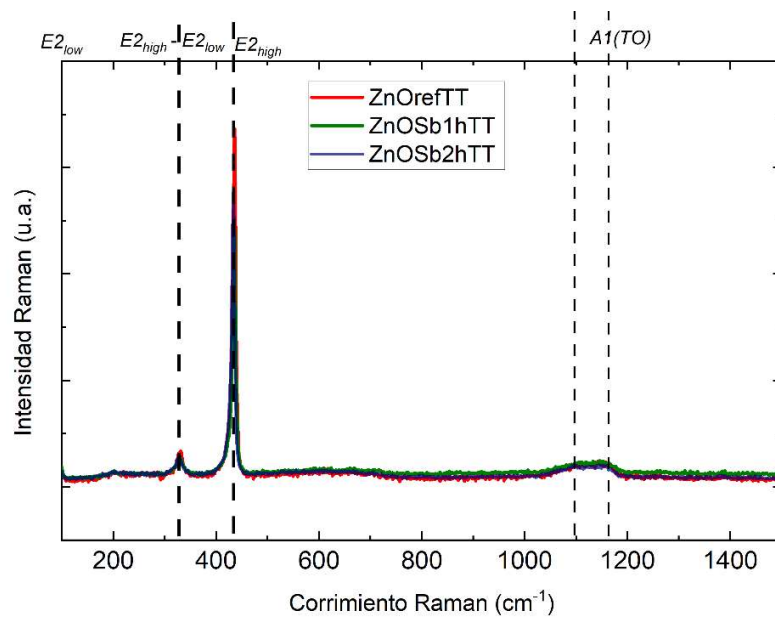


Figura 3.22 Espectro Raman de las muestras de ZnO, después del tratamiento térmico.

3.5 Efecto Hall

3.5.1 Implementación de contactos

3.5.1.1 Procedimiento

Para las pruebas de caracterización de efecto Hall se utilizaron placas de montaje para fijar la muestra (figura 3.27) y evitar que los contactos se fisuren o desprendan. Para implementar el contacto, primero se procedió a elegir los materiales que pudieran servir para los contactos. El material que se eligió para los conductores fue el alambre de Cu. Los materiales candidatos que se eligieron fueron:

- Tintura de plata
- Soldadura de Estaño (Sn)/Plomo (Pb) 60/40
- Indio (In)
- Aleación In/SnPb 90/10
- Aleación In/SnPb 70/30

3.5.1.2 Implementación en Si

Posteriormente se implementaron los materiales candidatos como contactos en las muestras de Si. Los contactos de tinta de Ag se colocaron sin necesidad de aplicar temperatura, simplemente se dejó secar 24 horas para que los contactos se solidificaran.

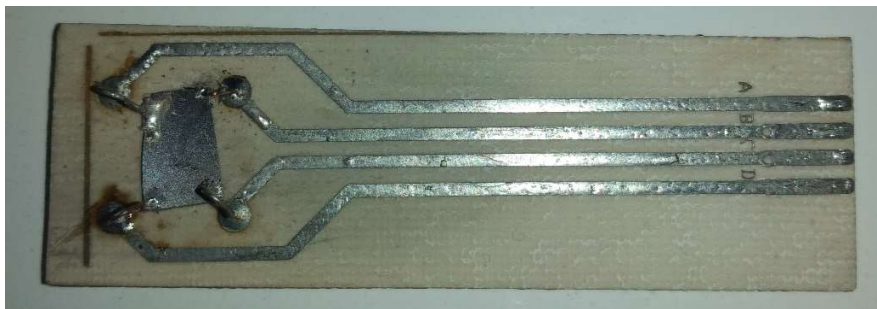


Figura 3.23 Muestra de Si montada en la placa de medición con contactos de Ag.

Para In y la soldadura Sn/Pb, se reguló la punta soldadora a una temperatura de 300°C aproximadamente, debido a que es la temperatura donde empieza la licuefacción y poder así colocar el contacto. En el caso de las aleaciones In/SnPb, se manejaron dos temperaturas: 220°C para generar la aleación y 270°C para colocar el contacto en las muestras. En las Figuras 3.28 y 3.29 se puede observar el resultado final.

Una vez montadas las muestras de Si en las placas, se realizaron las pruebas de contacto para cada material candidato. En la Figura 3.30 se puede observar la curva I-V de los contactos de Ag en la muestra de Si, donde se puede apreciar que el comportamiento de los contactos es predominantemente rectificante, es decir, que se obtuvo un contacto Schottky, lo cual indica que no son buenos contactos y, por lo tanto, no son aptos para la prueba de caracterización.

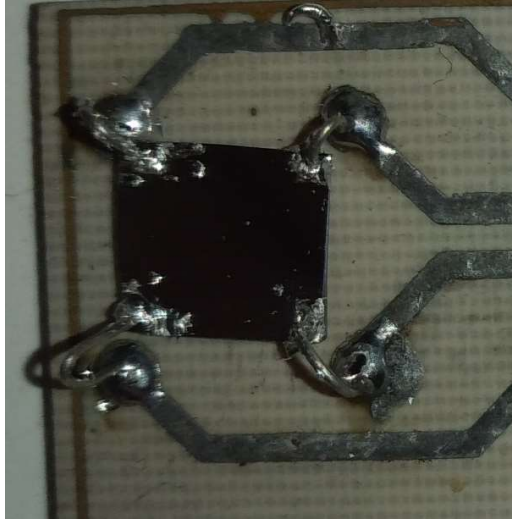


Figura 3.24 Contactos de In en muestra de Si.

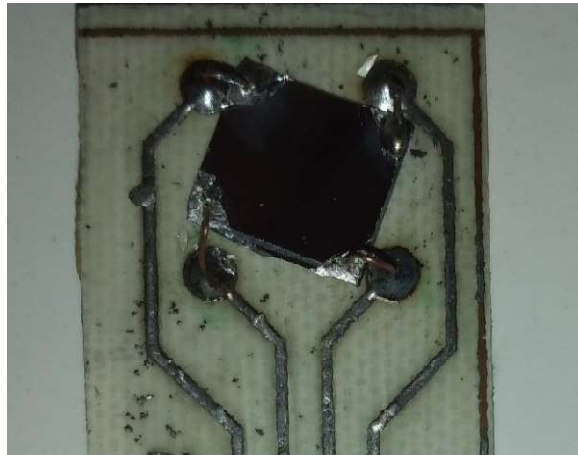


Figura 3.25 Contactos de aleación de In/SbPb 90/10 en muestra de Si.

Además, cabe señalar que los contactos de Ag en la muestra de Si mostraron una pérdida de conductividad al transcurrir el tiempo, lo que sugiere que, posiblemente al estar en contacto con el aire se formó una capa de Óxido de Plata superficial que propició el aumento de la resistividad del material. En conclusión, el contacto de tinta de Ag quedó descartado.

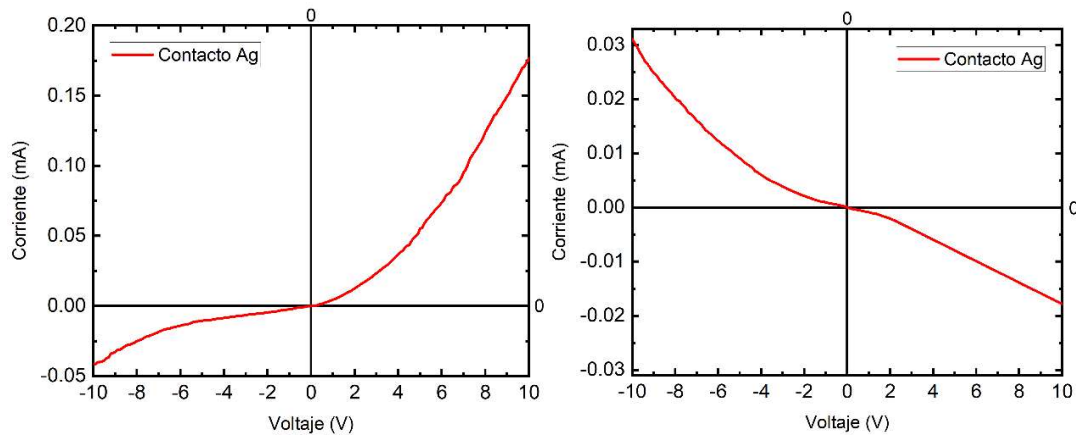


Figura 3.26 Curva de respuesta I-V de muestras de Si-n(izquierda) y Si-p(derecha) con contactos de Ag.

El próximo material candidato, la soldadura de Sn/Pb 60/40, no pudo fijarse a la muestra de Si con la temperatura de licuefacción, por lo que, inmediatamente quedó descartado y no se pudo realizar una prueba de contacto. Cuando se realizó la prueba de contacto con In, el cual pudo fijarse de mejor forma que la tintura de Ag en la muestra de Si, la tendencia de las curvas I-V de los contactos (véase Figura 3.31) reveló un menor comportamiento de tipo Schottky, y la pérdida de conductividad al pasar el tiempo fue menor, sin embargo, por la tendencia rectificante que presenta, podría no dar buenas lecturas del voltaje de Hall.

Debido a los resultados obtenidos con los materiales anteriores, se optó por fabricar una aleación con la soldadura Sn/Pb 60/40 e In en dos proporciones estimadas:

- Proporción 1: 90% In - 10% Sn/Pb
- Proporción 2: 70% In - 30% Sn/Pb

La Proporción 1 fue implementada como contacto en Si con resultados favorables, pues tuvo una buena fijación a la muestra, por lo que se realizó la prueba en contacto de Si, y mostró una curva I-V (véase Figura 3.32) que implica que el

contacto tiene un muy cercano comportamiento al contacto óhmico requerido para las pruebas de efecto Hall.

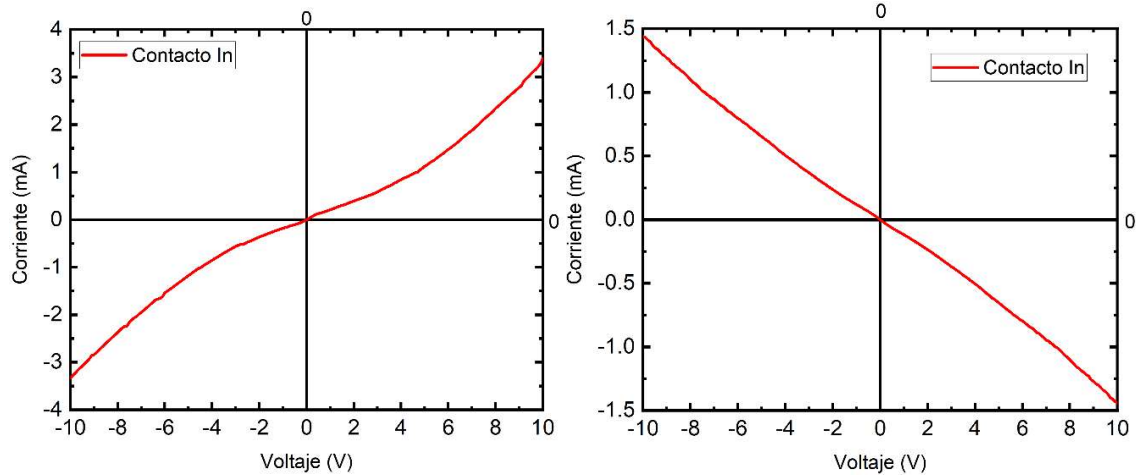


Figura 3.27 Curva de respuesta I-V de muestras de Si-n(izquierda) y Si-p(derecha) con contacto de In.

Al utilizar la Proporción 2 como contacto en la muestra de Si, su adherencia es menor a la de la proporción anterior, por lo que dificulta la puesta de los conductores. Esto implica que el contacto hecho con la aleación de la Proporción 2 es de menor calidad que el contacto de la Proporción 1.

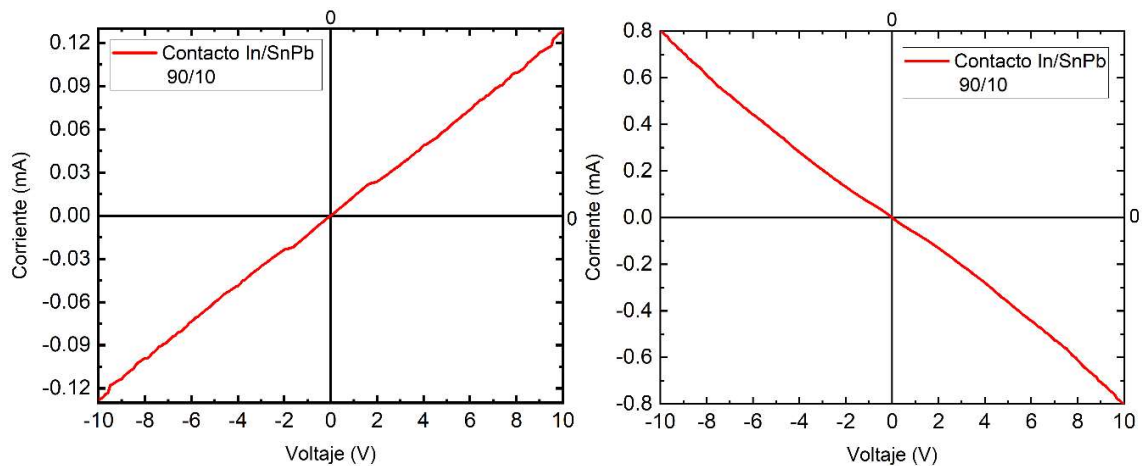


Figura 3.28 Curva de respuesta I-V de muestras de Si-n(izquierda) y Si-p(derecha) con aleación In/SnPb 90/10.

De las pruebas de contacto se deduce, por lo tanto, que el material elegido para los contactos para la prueba de efecto Hall es la aleación de In/SnPb 90/10.

3.5.1.3 Implementación en ZnO monocristalino

Una vez que se pudo corroborar la efectividad de los contactos con la aleación elegida en Si, se realizó la implementación con el mismo material en ZnO. Primero se procedió a implementar contactos verticales en una de las muestras que fueron descartadas para la prueba de efecto Hall así como también se realizaron mediciones I-V (véase Figura 3.33), con el objetivo de tener una referencia de cómo podría comportarse el contacto en las muestras aptas para las pruebas de efecto Hall.

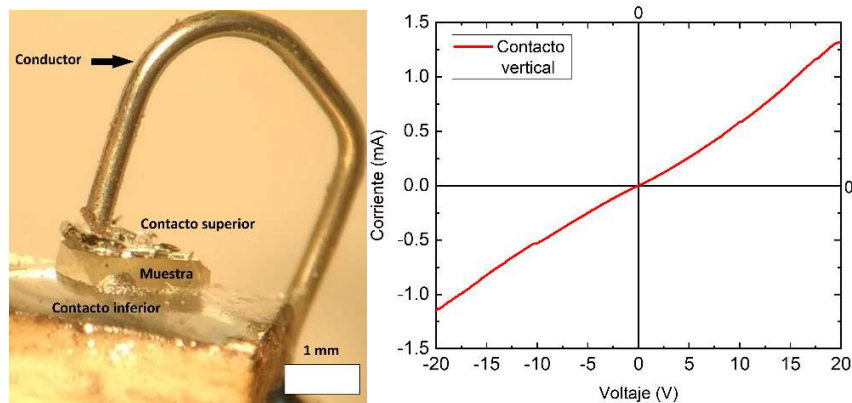


Figura 3.29 Vista en microscopio de contacto vertical de muestra de ZnO (izquierda). Curva de respuesta I-V de contacto vertical de muestra de ZnO sin tratamiento térmico (derecha).

Posteriormente, se implementaron los contactos en las muestras que se eligieron para pruebas de efecto Hall. En especial en estas muestras (las cuales tienen tratamiento térmico con PTFE), hubo dos complicaciones para colocar los contactos: La primera complicación radicó en la colocación de los contactos en puntos localizados, debido al tamaño de la muestra y al tamaño de la punta de la estación de soldar, por lo que el radio de maniobra fue muy limitado. La segunda complicación se derivó de la primera, puesto que en las muestras de ZnO con PTFE la adherencia de la aleación fue mucho menor a la que se presentó con las muestras de ZnO no tratadas, lo que hace particularmente difícil la colocación de contactos.

A pesar de ello, se lograron colocar los contactos en las muestras con tratamiento térmico, como se muestra en la Figura 3.35.

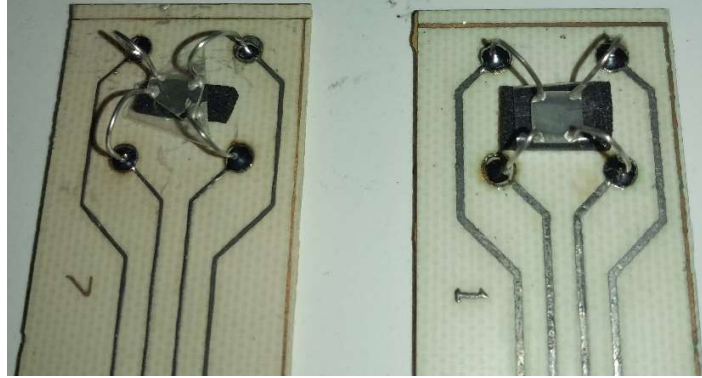


Figura 3.30 Muestra de ZnOref (izquierda) y ZnOSb2hTT(derecha) montadas sobre las placas de medición con contactos de aleación de In/SnPb 90/10

En la Figura 3.36 se muestra los resultados de las pruebas de contacto de las muestras de ZnO con tratamiento térmico. Dichas muestras presentaron un comportamiento ligeramente Schottky, por lo que podría afectar ligeramente las medidas de caracterización.

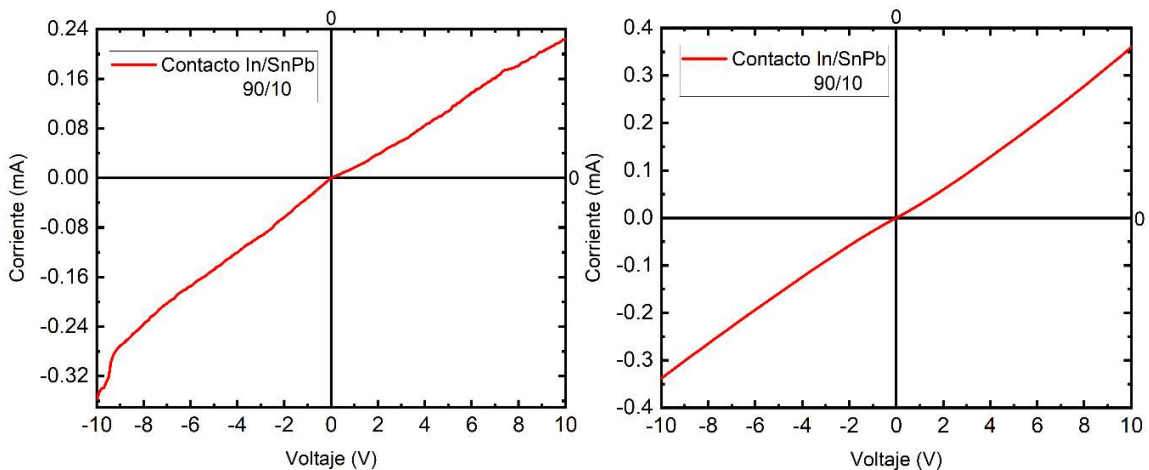


Figura 3.31 Curvas de respuesta I-V de muestras de ZnOrefTT (izquierda) y ZnOSb2hTT(derecha).

3.5.2 Pruebas de efecto Hall y resistividad

3.5.2.1 Pruebas con substrato de Silicio

Una vez que se implementaron los contactos para la prueba de efecto Hall con la aleación de In/SnPb 90/10, se realizaron las pruebas de efecto Hall y resistividad (ρ) en las muestras de Silicio. A continuación, se muestran los parámetros eléctricos medidos en las muestras:

Tabla 3.1 Resistividad (ρ), movilidad Hall (μ_H), tipo de conductividad y concentración de portadores de las muestras de Si medidas.

ID muestra	$\rho(\Omega - cm)$	$\mu_H(cm^2V^{-1}s^{-1})$	Conductividad	Concentración(cm^{-3})
Si-n	22.21	1.41×10^3	n	2×10^{14}
Si-p	4.19	3.86×10^2	p	2.28×10^{15}

Conforme a los valores obtenidos se puede ver que los valores de resistividad y la conductividad encontrada fueron acertados y los valores de concentración de portadores son muy cercanos a los datos que se conocen de las muestras de Si. La variación posiblemente se deba al propio proceso de implementación de los contactos que es menos efectivo que los procesos de depósito de contactos metálicos por evaporación.

3.5.2.2 ZnO monocristalino

Una vez que se corroboró que el experimento en las muestras de Si generó valores calculados aceptables, se procedió a realizar las pruebas de efecto Hall y resistividad (ρ) en las muestras de ZnO. A continuación, se muestran los parámetros eléctricos medidos en las muestras:

Tabla 3.2 Resistividad (ρ), movilidad Hall (μ_H), tipo de conductividad y concentración de portadores de las muestras de ZnO medidas.

ID muestra	Valores reportados $\rho(\Omega - cm)$	$\rho(\Omega - cm)$	$\mu_H(cm^2V^{-1}s^{-1})$	Conductividad	Concentración (cm^{-3})
ZnOrefTT	1-100 [47]	1651	25.1	n	1.85×10^{14}
ZnOSb2hT	0.2 [48]	898.5	13.1	n	6.17×10^{14}

Conforme a los valores calculados, se puede observar que los valores de resistividad son elevados, posiblemente debido al PTFE del tratamiento térmico que afectó la resistividad de las muestras. Para el caso de la conductividad, ambas muestras reflejaron una conductividad tipo n y valores de concentración de portadores son bajos. La variación posiblemente más notoria tiene que ver con la movilidad Hall, que a primera vista parece muy baja; sin embargo, considerando que el cálculo de la movilidad de Hall depende de las mediciones del voltaje de Hall, entonces es posible que la calidad de los contactos influenciara el cálculo de los valores finales.

3.5.2.3 Discusión

De acuerdo con los datos obtenidos por las pruebas de efecto Hall, se puede observar que la resistividad bajó en la muestra de ZnO con difusión de Antimonio (Sb) de 2 horas en comparación con la muestra de ZnO de referencia con tratamiento térmico, lo cual es un indicativo de que podría haber una influencia del Antimonio en la reducción de esta resistividad. Por otra parte, si se compara con las mediciones de efecto Hall de una muestra de ZnO de referencia sin tratamiento térmico[49], tanto la resistividad como la concentración de portadores tienen una gran variación, lo que sugiere que el tratamiento térmico con PTFE afectó la resistividad de la muestra, al menos en forma superficial.

CONCLUSIONES

Después de analizar los resultados de los experimentos de fotoluminiscencia, transmitancia óptica, espectroscopía Raman, difracción de rayos X y efecto Hall, se pueden concluir lo siguiente:

Fotoluminiscencia

Gran parte de la fotoluminiscencia en el Óxido de Zinc se debe a los antisitios de Zinc (Zn_o) en $2.0 eV$, Intersticiales de Oxígeno (O_i) en $2.2 eV$ y vacancias de Oxígeno (O_v) en $2.4 eV$.

La incorporación de impurezas en el material genera un cambio en los antisitios de Zinc (Zn_o), los Intersticiales de Oxígeno (O_i) y las vacancias de Oxígeno (O_v). Como consecuencia, se observa un cambio en la intensidad fotoluminiscente máxima de las muestras, así como un corrimiento en los máximos de emisión hacia el intervalo de $2.2 eV$.

Transmitancia óptica

Se observa una disminución de transmitancia de las muestras cuando se someten a tratamiento térmico, debida posiblemente a la aparición de centros de absorción en la banda prohibida, lo cual se deriva a su vez de la incorporación de impurezas a la estructura cristalina.

Difracción de Rayos X y Alta Resolución (HRXRD)

El análisis de DRX en configuración de polvos no reveló cambios significativos en la estructura cristalina de las muestras. Sin embargo, los resultados en HRXRD revelaron que en el ángulo $\omega = 17.2^\circ$ hay un ensanchamiento en el pico de máxima intensidad y un ligero desplazamiento en el ángulo que puede deberse a la incorporación de impurezas (en este caso, el Antimonio y posiblemente el Flúor).

Espectroscopía Raman

El espectro Raman de las muestras con tratamiento térmico muestra que existe una disminución en algunos modos vibracionales de aquellas muestras que tienen Antimonio con respecto a la muestra de referencia, especialmente en la banda de 410 cm^{-1} , lo que puede sugerir la posibilidad de la incorporación de impurezas a la red cristalina.

Efecto Hall

En las pruebas de efecto Hall, se pudieron obtener datos como la resistividad, la movilidad de Hall y la concentración de portadores. La muestra de referencia *ZnOrefTT* y la muestra dopada con Antimonio *ZnOSb2hTT* mostraron una resistividad de $1651\ (\Omega - cm)$ y $898.5\ \Omega - cm$, respectivamente, lo que indica que la muestra dopada con Antimonio tiene una menor resistividad respecto de la muestra de referencia.

La movilidad de Hall en la muestra de referencia *ZnOrefTT*, que es de $25.1\text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$ es mayor que la de la muestra *ZnOSb2hTT*, que es de $13.1\text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$, lo que sugiere la posibilidad de incorporación de impurezas que afectan la movilidad de los portadores mayoritarios.

La conductividad obtenida de las muestras medidas es tipo *n*.

La concentración de portadores de la muestra de referencia *ZnOrefTT* es de $1.85 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ y la muestra *ZnOSb2hTT* es de $6.17 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$, lo cual indica que la muestra *ZnOSb2hTT* tiene una mayor concentración de portadores mayoritarios, lo que corrobora que ésta última tiene impurezas incorporadas.

Las pruebas realizadas a los contactos implementados revelaron que una aleación basada en In al 90% y soldadura de Sn/Pb 60/40 al 10% tienen una conductividad en el intervalo de en muestras donde no es posible efectuar depósitos por su tamaño diminuto.

Trabajo futuro

Debido al tiempo limitado que se tuvo en cuanto al trabajo experimental, faltaron los siguientes experimentos por realizar:

- Mapeo de espacio recíproco
- Fotoluminiscencia a bajas temperaturas
- SIMS (Espectroscopía de Masa de Ion Secundario), etc.

Estas pruebas aportan información como la profundidad de difusión de las impurezas en el Óxido de Zinc, los elementos presentes en las muestras, etc. Incluso puede considerarse otras pruebas que no están en esta lista.

Otro aspecto por mejorar es la obtención de mejores contactos que tengan un comportamiento óhmico y que puedan ser aptos para las pruebas de caracterización eléctrica (especialmente para la prueba Van der Pauw).

REFERENCIAS

- [1] Z. L. Wang, "Ten years' venturing in ZnO nanostructures: From discovery to scientific understanding and to technology applications," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 54, no. 22, pp. 4021–4034, Dec. 2009, doi: 10.1007/s11434-009-0456-0.
- [2] S. Nakamura, "Background Story of the Invention of Efficient InGaN Blue-Light-Emitting Diodes (Nobel Lecture)," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 54, no. 27, 2015, doi: 10.1002/anie.201500591.
- [3] Ü. Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, p. 041301, Aug. 2005, doi: 10.1063/1.1992666.
- [4] V. A. Coleman and C. Jagadish, "Basic Properties and Applications of ZnO," 2006.
- [5] Hadis. Morkoç and U. Özgür, *Zinc oxide : fundamentals, materials and device technology*. Wiley-VCH, 2009.
- [6] X. Chen, X. Hua, J. Hu, J.-M. Langlois, and W. A. G. Iii, "Band structures of II-VI semiconductors using Gaussian basis functions with separable ab initio pseudopotentials: Application to prediction of band offsets," 1996.
- [7] D. C. Look, "Doping and Defects in ZnO," 2006.
- [8] C. Agashe and S. S. Major, "Effect of heavy doping in SnO₂:F films," *Journal of Materials Science 1996 31:11*, vol. 31, no. 11, pp. 2965–2969, Jun. 1996, doi: 10.1007/BF00356009.
- [9] S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger, "Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 63, no. 7, Jan. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.075205.
- [10] S. Limpijumnong, S. B. Zhang, S. H. Wei, and C. H. Park, "Doping by large-size-mismatched impurities: The microscopic origin of arsenic or antimony-doped p-type zinc oxide," *Phys Rev Lett*, vol. 92, no. 15, Apr. 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.92.155504.
- [11] P. Erhart and K. Albe, "Diffusion of zinc vacancies and interstitials in zinc oxide," *Appl Phys Lett*, vol. 88, no. 20, May 2006, doi: 10.1063/1.2206559.
- [12] B. Puchala and D. Morgan, "Atomistic modeling of as diffusion in ZnO," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 85, no. 6, Feb. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.064106.
- [13] G. J. Puts, P. Crouse, and B. M. Ameduri, "Polytetrafluoroethylene: Synthesis and Characterization of the Original Extreme Polymer," *Chem Rev*, 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00458.
- [14] W. T. Xu, S. Y. Hang, Y. N. Li, Z. W. Han, and B. L. Wang, "Effects of PTFE Content and Sintering Temperature on the Morphology and Combustion Performances of Al/PTFE Composites," *Hanneng Cailiao/Chinese Journal of Energetic Materials*, vol. 28, no. 11, 2020, doi: 10.11943/CJEM2020155.

- [15] M. Kyoto, M. Ito, Y. Ishiguro, H. Kanamori, Y. Ohoga, and S. Ishikawa, "Study of fluorine doping during vapour-phase axial deposition sintering process," *Journal of Materials Science* 1996 31:9, vol. 31, no. 9, pp. 2481–2486, 1996, doi: 10.1007/BF01152965.
- [16] D. Wei *et al.*, "The Defluorination of SiF₄ on Si (1 1 1) Surfaces: a Density Functional Theory Study," *Silicon*, 2022, doi: 10.1007/s12633-021-01595-2.
- [17] Y. Leng, *Materials characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods: Second edition*. 2013. doi: 10.1002/9783527670772.
- [18] G. Gillen and J. R. Verkouteren, "Standards for standoff optical-based explosives detection," in *Laser-Based Optical Detection of Explosives*, 2015. doi: 10.1201/9781315215280-10.
- [19] T. Kirchartz, J. A. Márquez, M. Stollerfoht, and T. Unold, "Photoluminescence-Based Characterization of Halide Perovskites for Photovoltaics," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 26. 2020. doi: 10.1002/aenm.201904134.
- [20] M. D. Abbott, J. E. Cotter, F. W. Chen, T. Trupke, R. A. Bardos, and K. C. Fisher, "Application of photoluminescence characterization to the development and manufacturing of high-efficiency silicon solar cells," *J Appl Phys*, vol. 100, no. 11, 2006, doi: 10.1063/1.2398724.
- [21] C. Heyn, "Design and operation of a portable micro-photoluminescence spectrometer for education on semiconductor quantum structures and graphene sheets," *Review of Scientific Instruments*, vol. 92, no. 5, 2021, doi: 10.1063/5.0050435.
- [22] W. Xu, "Optical absorption by a semiconductor in the presence of intense radiation fields," *Appl Phys Lett*, vol. 89, no. 17, 2006, doi: 10.1063/1.2364855.
- [23] H. M. Dong, F. W. Han, Y. F. Duan, F. Huang, and J. L. Liu, "Nonlinear optical transmittance of semiconductors in the presence of high-intensity radiation fields," *J Appl Phys*, vol. 123, no. 16, 2018, doi: 10.1063/1.5021280.
- [24] S. Kasap, C. Koughia, J. Singh, H. Ruda, and S. O'Leary, "Optical Properties of Electronic Materials: Fundamentals and Characterization," in *Springer Handbooks*, 2007. doi: 10.1007/978-0-387-29185-7_3.
- [25] N. Sangiorgi, L. Aversa, R. Tatti, R. Verucchi, and A. Sanson, "Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials," *Opt Mater (Amst)*, vol. 64, 2017, doi: 10.1016/j.optmat.2016.11.014.
- [26] J. Mistrik, S. Kasap, H. E. Ruda, C. Koughia, and J. Singh, "Optical properties of electronic materials: fundamentals and characterization," in *Springer Handbooks*, 2017. doi: 10.1007/978-3-319-48933-9_3.
- [27] M. H. Wathsala N. Jinadasa, A. C. Kahawalage, M. Halstensen, N.-O. Skeie, and K.-J. Jens, "Deep Learning Approach for Raman Spectroscopy," in *Recent Developments in Atomic Force Microscopy and Raman Spectroscopy for Materials Characterization*, 2022. doi: 10.5772/intechopen.99770.

- [28] P. F. Mcmillan and A. M. Hofmeister, "Infrared and Raman spectroscopy," in *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*, 2019. doi: 10.1201/b16932-10.
- [29] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 45, no. 4. 2015. doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [30] R. Green, "Hall Effect Measurements in Materials Characterization," *Keithley White Paper*, vol. 3111, no. 440, pp. 1–11, 2011.
- [31] "NIST," <https://www.nist.gov/pml/nanoscale-device-characterization-division/popular-links/hall-effect/hall-effect-measurements-3>, 2007.
- [32] MTI Corporation, "Crystals substrates: A-Z - ZnO," <http://www.mtixtl.com/index.asp?PageAction=VIEWCATS&Category=243>, 2009.
- [33] E. v. Kortunova *et al.*, "Hydrothermal synthesis of improved ZnO crystals for epitaxial growth of GaN thin films," in *Journal of Materials Science*, 2008, vol. 43, no. 7. doi: 10.1007/s10853-007-2036-5.
- [34] "Applying 95/5% Indium/Tin to Sample Corners in Preparation for Mounting onto Sample Board."
- [35] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors," *Appl Phys Lett*, p. 403, 1995, doi: 10.1063/1.116699.
- [36] B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, "Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates," *Appl Phys Lett*, vol. 79, no. 7, pp. 943–945, Aug. 2001, doi: 10.1063/1.1394173.
- [37] N. S. Parmar, S. K. Swain, and K. G. Lynn, "Green photoluminescence in ZnO crystals: a combined study using positron annihilation, photoluminescence, and hall measurements," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, no. 12, pp. 10138–10140, Dec. 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3699-3.
- [38] D. M. Hofmann *et al.*, "Properties of the oxygen vacancy in ZnO," *Applied Physics A*, vol. 88, no. 1, pp. 147–151, May 2007, doi: 10.1007/s00339-007-3956-2.
- [39] K. Kodama and T. Uchino, "Thermally activated below-band-gap excitation behind green photoluminescence in ZnO," *J Appl Phys*, vol. 111, no. 9, p. 093525, May 2012, doi: 10.1063/1.4712624.
- [40] J. Y. Yoo and J. G. Kim, "Comparison of self-cleaning and transmittance properties between ZnO and ZnO@TiO₂ core-shell nanoparticle array coating films," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 78, no. 7, 2021, doi: 10.1007/s40042-021-00126-x.
- [41] X. Gu *et al.*, "Effect of thermal treatment on ZnO substrate for epitaxial growth," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 15, no. 6, 2004, doi: 10.1023/B:JMSE.0000025681.89561.13.

- [42] S. Kim, W. I. Lee, E. H. Lee, S. K. Hwang, and C. Lee, "Dependence of the resistivity and the transmittance of sputter-deposited Ga-doped ZnO films on oxygen partial pressure and sputtering temperature," *J Mater Sci*, vol. 42, no. 13, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0738-8.
- [43] edited by W. F. M. ICDD, "Powder Diffraction File," *International Centr of Diffraction Data*, 2006.
- [44] L. Wang *et al.*, "Influence of dispersion on ZnO and GaN XRD rocking curves," *Pan Tao Ti Hsueh Pao/Chinese Journal of Semiconductors*, vol. 26, no. 5, 2005.
- [45] N. Usami, K. Kutsukake, K. Fujiwara, and K. Nakajima, "Modification of local structures in multicrystals revealed by spatially resolved x-ray rocking curve analysis," *J Appl Phys*, vol. 102, no. 10, 2007, doi: 10.1063/1.2816207.
- [46] K. Jindal, M. Tomar, R. S. Katiyar, and V. Gupta, "Raman scattering and photoluminescence investigations of N doped ZnO thin films: Local vibrational modes and induced ferromagnetism," *J Appl Phys*, vol. 120, no. 13, Oct. 2016, doi: 10.1063/1.4964257.
- [47] D. L. Raimondi and E. Kay, "High Resistivity Transparent ZnO Thin Films," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 7, no. 1, p. 96, Dec. 2000, doi: 10.1116/1.1315841.
- [48] F. X. Xiu, Z. Yang, L. J. Mandalapu, D. T. Zhao, J. L. Liu, and W. P. Beyermann, "High-mobility Sb-doped p-type ZnO by molecular-beam epitaxy," *Appl Phys Lett*, vol. 87, no. 15, pp. 1–3, Oct. 2005, doi: 10.1063/1.2089183.
- [49] M. C. Gabriel, J. Díaz, P. Ramón, J. Sierra, J. Martínez, and D. F. México, "Estudio de la difusión de Indio y Cobre en Óxido de Zinc monocristalino.," 2010.