



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

**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS, ESTRUCTURALES Y  
MORFOLÓGICAS DE ZnO MEZCLADO CON NEODIMIO,  
DEPOSITADO POR LA TÉCNICA HFCVD”**

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

*Presentada por:*

***M.C Marcos Palacios Bonilla 219570684***

*Dirigida por:*

***Dr. Godofredo García Salgado***  
*Director*

***Dr. Antonio Coyopol Solís***  
*Co-Director*

©BUAP, Junio 2024.  
Todos los derechos reservados.  
Beca CONACyT # 738214

# DEDICATORIA

Al CONAHCYT.

Al Posgrado de Dispositivos Semiconductores.

A mis asesores el Dr. Godofredo García Salgado y Dr. Antonio Coyopol Solís.

Al Dr. Francisco Flores Gracia que siempre confió en mí en que podía realizar este proyecto de tesis de doctorado.

A mis padres, hermanos, familiares y amigos que me han apoyado en este tiempo.

¡GRACIAS!

# AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) que ahora es CONAHCYT por la beca otorgada para la realización de este proyecto de tesis ya que sin su apoyo no hubiera podido estudiar un doctorado.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) por prestarme sus instalaciones.

Al Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores (CIDS-ICUAP) por aceptarme como estudiante en un tan prestigiado posgrado como es Dispositivos Semiconductores y por todo el apoyo brindado.

A mis asesores el Dr. Godofredo García Salgado y Dr. Antonio Coyopol Solís que siempre han estado conmigo asesorándome para realizar este proyecto de tesis de doctorado.

Al Posgrado en Dispositivos Semiconductores y Dr. Javier Martínez Juárez por prestar el equipo para medir Difracción de Rayos-X de mis muestras.

Al Dr. J. Miguel Gracia y Jiménez por prestar el equipo para medir Fotoluminiscencia (FL), Espectroscopía ultravioleta-visible por Reflectancia Difusa (DRS-UV), Raman, Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Dispersión de energía de Rayos-X (EDS) de mis muestras.

Al Dr. Francisco Flores Gracia, Dra. Reina Galeazzi Isasmendi.

Al Dr. Mauricio Pacio Castillo y Dr. Carlos Bueno Avendaño por enseñarme los conocimientos previos en la maestría para poder realizar también un doctorado.

A los profesores investigadores del Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores que tuve clases con ellos.

A mi Jurado: Dr. Roman Romano Trujillo, Dr. Salvador Alcántara Iniesta, Dr. Gabriel Juárez Díaz, Dr. Francisco Severiano Carrillo y Dr. José Álvaro David Hernández de la Luz.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

Resumen.....	10
Introducción.....	11
Justificación y pertinencia.....	14
Objetivos.....	14
Objetivo general.....	14
Objetivos Particulares.....	14

### CAPÍTULO 1

#### MARCO TEÓRICO

1.1 Propiedades del Óxido de Zinc (ZnO).....	16
1.2 Estructuras del ZnO.....	16
1.3 Parámetros de Red en ZnO.....	18
1.4 Propiedades térmicas en ZnO.....	18
1.5 Estructura de banda electrónica en ZnO.....	18
1.6 Propiedades ópticas de ZnO.....	18
1.7 Procesos ópticos en ZnO.....	19
1.8 Procesos ópticos de absorción y emisión en ZnO.....	19
1.9 Transiciones de banda a banda en ZnO.....	20
1.10 Transiciones excitónicas en ZnO.....	20
1.11 Transiciones ópticas en semiconductores como ZnO.....	20
1.12 Transiciones ópticas y defectos en ZnO.....	21

1.13 ZnO y su bandgap.....	21
1.14 ZnO y su fotoluminiscencia.....	21
1.15 ZnO dopado tipo n.....	21
1.16 Dopado de ZnO tipo n y su relación con el hidrógeno.....	22
1.17 ZnO dopado con Neodimio (ZnO-Nd).....	22
1.18 ZnO-Nd y sus defectos en la estructura.....	22
1.19 ZnO-Nd como fotocatalizador.....	23
1.20 ZnO-Nd y su mejoramiento de la actividad fotocatalítica.....	23
1.21 Sustratos de ZnO-Nd.....	23
1.22 ZnO-Nd y selección de un buen método de dopaje.....	23

## **CAPÍTULO 2**

### **PROCESO DE CRECIMIENTO POR CVD y HFCVD**

2.1 Proceso por vapor químico (CVD).....	25
2.2 Descripción del proceso CVD.....	25
2.3 Crecimiento de Películas por CVD.....	26
2.4 Diferentes configuraciones del sistema CVD.....	27
2.5 Descripción del equipo HFCVD (depósito por vapor químico por filamento caliente).....	27
2.5.1 Configuración del equipo HFCVD.....	28
2.5.2 Configuración interna de la cámara de reacción.....	29

## CAPÍTULO 3

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de pastillas.....	31
3.1.1 Preparación de pastillas de ZnO.....	31
3.1.2 Preparación de pastillas de ZnO:Nd(OH) <sub>3</sub> 1:1.....	32
3.1.3 Preparación de pastillas de ZnO:Nd(OH) <sub>3</sub> a porcentajes bajos de Nd.....	32
3.1.4 Preparación de pastillas de ZnO:Nd(OH) <sub>3</sub> a concentraciones altas de Nd.....	32
3.2 Preparación de películas.....	32
3.2.1 Preparación de la película de ZnO.....	32
3.2.2 Preparación de la película de ZnO-Nd 1:1.....	34
3.3 Determinación de los parámetros óptimos.....	34
3.3.1 Determinación de los parámetros óptimos a usar en las películas de ZnO-Nd a porcentajes bajos (Nd=1%,3%,5%) y ZnO-Nd a concentraciones altas (1:1,1:3).....	34
3.4 Preparación de películas a diferentes concentraciones de Nd.....	37
3.4.1 Preparación de la película de ZnO-Nd a porcentajes bajos de Nd.....	37
3.4.2 Preparación de la película de ZnO-Nd a concentraciones altas de Nd.....	38

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Películas de ZnO-Nd con porcentajes bajos de Nd.....	40
--	----

4.1.1 Caracterización estructural por Difracción de Rayos X (DRX).....	40
4.1.2 Caracterización por espectroscopía RAMAN.....	43
4.1.3 Análisis por Microscopio electrónico de barrido (SEM) .....	45
4.1.4 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) .....	47
4.1.5 Espectroscopía ultravioleta-visible por Reflectancia Difusa (DRS-UV).....	50
4.1.6 Análisis de Fotoluminiscencia (FL).....	54
4.2. Películas de ZnO-Nd con concentraciones altas de Nd.....	57
4.2.1 Caracterización estructural por DRX para concentraciones altas de Nd.....	57
4.2.2 Análisis morfológico SEM para concentraciones altas de Nd.....	58
4.2.3 EDS para concentraciones altas de Nd.....	62
4.2.4 Caracterización óptica de FL para concentraciones altas de Nd.....	63
Conclusiones.....	65
Trabajo a futuro.....	66
Apéndice.....	67
Apéndice A. Limpieza del filamento de tungsteno con HF.....	67
Apéndice B. Purgado del reactor HFCVD.....	67
Apéndice C. Caracterización del filamento de tungsteno.....	67
Apéndice D. Degasado del filamento de tungsteno.....	68
Apéndice E. Preparación de pastillas.....	68
Apéndice F. Limpieza de sustratos.....	68
Referencias.....	70



## ABSTRACT

---

---

In this thesis project, ZnO films with Nd are synthesized and studied by the HFCVD method, since they have not currently been studied by this method. The HFCVD method is economical, relatively easy to use and in short times different films of some material can be obtained. ZnO and ZnO mixed with Nd(OH)<sub>3</sub> pellets are prepared from chemical reagent powder. ZnO films doped with Nd on Silicon substrates were synthesized from solid pellets of ZnO:Nd(OH)<sub>3</sub>, which when carrying out the process with the help of atomic H and the temperature of the substrate (900°C) Zn (g), Nd, OH(g) precursors are deposited forming ZnO-Nd films. Films are made with low percentages of Nd (1mg, 3mg, 5mg) and with high concentrations of Nd (200mg, 300mg). The objective of obtaining deposited films of ZnO and ZnO-Nd on silicon substrates was achieved, in addition to incorporating Nd into ZnO, doping was achieved, obtaining ZnO films doped with Nd. The film is also available in the form of a ZnO:Nd(OH)<sub>3</sub> composite. It is observed that the planes of the hexagonal wurtzite structure of ZnO are present. The ZnO and Zn planes are observed, so core-shell structures are obtained. The Zn(OH)<sub>2</sub>, Nd(OH)<sub>3</sub> planes are observed, so we have ZnO:Zn(OH)<sub>2</sub> and ZnO:Nd(OH)<sub>3</sub> composites. From RAMAN the band is observed at ~574.45 cm<sup>-1</sup> which shows core-shell spheres. In SEM, the ZnO-Nd spheres (<150um) are smaller in size compared to the ZnO spheres (>150um), which is due to the incorporation of Nd into the ZnO. EDS confirms that Nd exists in ZnO-Nd films. DRS-UV shows the decrease in bandgap in ZnO-Nd films unlike ZnO films. In PL, an increase in the PL intensity of the ZnO-Nd films is observed, which is due to defects such as O vacancies. Finally, as a conclusion, it is proposed that the two forms of doping and composite coexist in the ZnO-Nd films. Something interesting about this work is that the PL intensity of the ZnO-Nd films increases more than 15 times compared to the PL intensity of the ZnO film.

## RESUMEN

---

---

En este proyecto de tesis, se sintetizan y estudian por el método HFCVD películas de ZnO con Nd, ya que actualmente no se han estudiado por este método. El método HFCVD es económico, relativamente fácil de usar y en tiempos pequeños se pueden obtener diferentes películas de algún material. Se preparan pastillas de ZnO y ZnO mezcladas con Nd(OH)<sub>3</sub> a partir de polvo de reactivos químicos. Se sintetizaron películas de ZnO dopadas con Nd sobre sustratos de Silicio, a partir de pastillas solidas de ZnO:Nd(OH)<sub>3</sub>, que al llevar a cabo el proceso con la ayuda de H atómico y la temperatura del sustrato (900°C) los precursores de Zn(g), Nd, OH(g) se depositan formando películas de ZnO-Nd. Se hacen películas con porcentajes bajos de Nd (1mg, 3mg, 5mg) y con concentraciones altas de Nd (200mg, 300mg). Se alcanzó el objetivo de obtener películas depositadas de ZnO y ZnO-Nd sobre sustratos de silicio, además de que al incorporar el Nd en el ZnO se logró el dopaje, obteniendo películas de ZnO dopadas con Nd. También se tiene la película en forma de compósito de ZnO:Nd(OH)<sub>3</sub>. Se observa que se tienen los planos de la estructura hexagonal wurtzita de ZnO. Se observan los planos de ZnO y Zn por lo que se obtienen estructuras core-shell. Se observan los planos de Zn(OH)<sub>2</sub>, Nd(OH)<sub>3</sub>, por lo que se tienen compósitos de ZnO:Zn(OH)<sub>2</sub> y ZnO:Nd(OH)<sub>3</sub>. De RAMAN se observa la banda a ~574.45 cm<sup>-1</sup> lo que muestra esferas core-shell. En SEM las esferas de ZnO-Nd (<150um) son de menor tamaño en comparación de las esferas de ZnO (>150um), que se debe a la incorporación del Nd en el ZnO. EDS confirma que existe Nd en las películas de ZnO-Nd. De DRS-UV se muestra la disminución de bandgap en las películas de ZnO-Nd a diferencia de las películas de ZnO. En FL, se observa un incremento de la intensidad de FL de las películas de ZnO-Nd que se debe a defectos como vacancias de O. Finalmente como una conclusión se propone que coexisten las 2 formas de dopado y compósito en las películas de ZnO-Nd. Algo interesante de este trabajo es que la intensidad de FL de las películas de ZnO-Nd aumenta más de 15 veces en comparación de la intensidad de FL de la película de ZnO.

## INTRODUCCIÓN

---

---

El ZnO wurtzita hexagonal es un semiconductor tipo n, con un band gap directo de 3.37 eV (temperatura ambiente), y una gran energía de enlace de excitón de 60 meV [1-3]. El ZnO presenta diferentes nanoestructuras en forma de nanoalambres, nanotubos y nanopelículas [4-7]. Estructuras esféricas como microesferas huecas han atraído gran interés debido a sus distintas propiedades ópticas [8]. Las microesferas son muy importantes debido a su relación grande en superficie-volumen lo cual es útil en los sensores de gas [8]. El ZnO tiene excelentes propiedades electrónicas, una estabilidad electroquímica alta, alta reflectividad infrarroja, transparencia en la región visible, alta eficiencia fotocatalítica, alta movilidad electrónica, buena estabilidad química y térmica bajo las condiciones de funcionamiento de los sensores, es ambientalmente sustentable y de bajo costo [8,9]. Existen varios métodos para la síntesis del compuesto de ZnO, tales como coprecipitación, radiación ultrasónica utilizando precipitación, irradiación por microondas, solución combustión y microondas asistido por métodos solvotérmicos [10,11]. El ZnO tiene un gran número de aplicaciones, por ejemplo, se utiliza como piezoeléctrico, en la captación de la luz solar, en dispositivos optoelectrónicos, dispositivos espintrónicos [3], dispositivos de onda acústica [12], para aplicación directa en varistores, dispositivos ópticos, sensores de gas, como material electrónico y fotónico en emisores de luz ultravioleta, etc. [8]. Las propiedades físicas y químicas de ZnO cambian con el dopado de metales [12]. Los elementos químicos de tierras raras 4f dopados con ZnO son de interés para aplicaciones en dispositivos fotoeléctricos [13-17], especialmente el compuesto ZnO-Nd [18-22]. Se han estudiado polvos de ZnO dopados con tierras raras (Lantano, Erblio, Nd) y se ha encontrado que al doparse el ZnO se puede mejorar la absorción óptica en la región visible [13]. ZnO dopado con Nd tiene buenas propiedades luminiscentes y fotocatalíticas [23]. El método de dopaje se usa para cambiar la estructura electrónica de las partículas de ZnO y así poder mejorar las propiedades ópticas y catalíticas [24]. El dopaje de ZnO con  $\text{Nd}^{+3}$  reduce la energía de band gap y mejora

la posibilidad de la fotodegradación utilizando luz visible [23]. Las dos formas más importantes de adaptar las propiedades para dispositivos de ZnO dopado, es sintetizar aleaciones de ZnO con concentraciones específicas, o variando el tamaño de grano [12]. Métodos de síntesis como la combustión [12], la coprecipitación / sol-gel [25], técnica de procesamiento de solución a baja temperatura [12], método de reacción en estado sólido, etc., se han utilizado para sintetizar partículas de ZnO dopadas [12]. Existen diferentes métodos para depositar películas en un sustrato. Estos métodos son: sputtering, depósito químico en fase vapor (CVD), spray pirólisis, polimerización química oxidativa, polimerización inducida por plasma, spin-coating, depósito electroquímico, evaporación térmica, depósito in situ, HFCVD, el método de ablación por láser, evaporación por vacío, y depósito por baño químico [26-31]. La técnica HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) es un método de bajo costo con propiedades interesantes [8,32-38]. CVD y sus diferentes configuraciones experimentales tal como el sistema HFCVD, son buenos métodos para obtener películas, recubrimientos y microestructuras [33]. El ZnO ha sido obtenido sobre diferentes sustratos y por diferentes técnicas, pero la técnica HFCVD muestra diversas ventajas como: una alta razón de depósito, bajo costo, y las películas generalmente presentan buena calidad cristalina [34]. El sistema de crecimiento HFCVD consiste básicamente de un reactor de CVD, que funciona con un filamento y una fuente sólida en ambiente de hidrógeno. Cuando el hidrógeno molecular pasa a través del filamento (2000 °C) se genera hidrógeno atómico altamente reactivo atacando una fuente sólida, los precursores gaseosos generados son transportados hacia la superficie del sustrato, donde reaccionan para formar la película deseada [34]. El método HFCVD requiere solo un filamento y una fuente de alimentación para descomponer moléculas de hidrógeno molecular ( $H_2$ ) en hidrógeno atómico (H) [33]. El H ayuda a descomponer varios tipos de materiales en fase sólida [33]. En el presente trabajo se realizarán pastillas a partir de polvos de ZnO en estado sólido ( $ZnO(s)$ ) con diferentes concentraciones de Nd ( $ZnO(s):Nd(OH)_3(s)$ ), la pastilla se introducirá en el sistema HFCVD y será atacada con el hidrógeno atómico, esperando la formación de precursores de  $Zn(g)$ ,  $OH(g)$ ,

H(g), y Nd [39,40]. Las propiedades ópticas de ZnO-Nd son importantes en dispositivos optoelectrónicos gracias a su gran ancho de banda [39,40].

## JUSTIFICACIÓN Y PERTINENCIA

---

---

Lo importante de este estudio es que mediante el método HFCVD se pueden obtener fácilmente películas de ZnO-Nd y en tiempos muy cortos; además, algunos compuestos de óxidos se pueden obtener individualmente como precursores iniciales, lo que reduce el costo respecto a otras técnicas. Algo interesante es que la incorporación de Nd en ZnO por este método todavía no ha sido estudiado, y el método es algo muy importante en la obtención de películas ya que, dependiendo del método utilizado, la FL de ZnO con Nd puede aumentar o disminuir. Por esta razón, se propone explorar las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas que puede presentar el ZnO dopado con Nd mediante la técnica HFCVD usando precursores sólidos y de bajo costo, y en base a los resultados que se obtendrán iniciar una línea de investigación con este material para proponer posteriormente aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

### OBJETIVOS

#### OBJETIVO GENERAL

Obtener y caracterizar óptica, estructural y morfológicamente películas de ZnO dopadas con Nd depositadas mediante la técnica de HFCVD.

#### OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtener películas de ZnO a partir de pastillas (hechas de polvo comprimido de ZnO Mallinckrodt CHEMICALS) mediante la técnica de HFCVD.
- Obtener películas de ZnO-Nd 1:1 usando pastillas de ZnO mezcladas con Nd(OH)<sub>3</sub> (hechas de polvos comprimidos de ZnO y Nd(OH)<sub>3</sub>) mediante la técnica de HFCVD, variando flujo de hidrógeno, temperatura y tiempo de depósito de la película.

- Obtener películas de ZnO-Nd con porcentajes bajos de Nd mediante la técnica de HFCVD.
- Obtener películas de ZnO-Nd con concentraciones altas de Nd mediante la técnica de HFCVD.
- Caracterización óptica, estructural y morfológica, de las películas de ZnO y ZnO-Nd.

# CAPÍTULO 1

---

---

## MARCO TEÓRICO

En este capítulo se hace una revisión de las propiedades generales del ZnO, se menciona la parte óptica, y algunas características del ZnO dopado con Nd, así como sus beneficios.

### 1.1 Propiedades del Óxido de Zinc (ZnO)

ZnO es un semiconductor tipo n con un ancho de banda  $E_g$  de  $\sim 3.37$  eV que es útil en áreas como optoelectrónica y en dispositivos como fotocatalizadores, celdas solares, sensores de gas, además de que sirve para limpiar desechos orgánicos por fotocatálisis [41]. El ZnO tiene buenas propiedades catalíticas, ópticas, optoelectrónicas y fotoelectroquímicas [42]. Las transiciones ópticas en ZnO atraen la atención debido a su aplicación en emisores de luz [42]. Cuando el ZnO es excitado por luz ultravioleta (UV) muestra luminiscencia en el rango de longitudes de onda del espectro visible (que va desde la región ultravioleta (UV) hasta la región de infrarrojo) [42].

### 1.2 Estructuras del ZnO

Como se puede observar en la figura 1.1, las estructuras cristalinas que puede presentar el ZnO son: wurtzita hexagonal, zinc blenda cúbica y sal de roca cúbica [43].



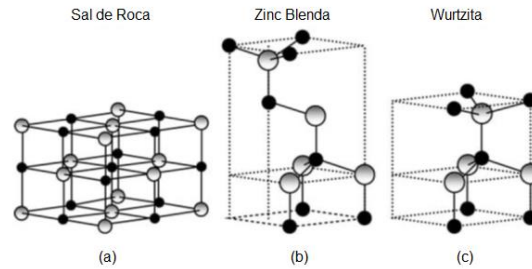


Figura 1.1.- Estructuras de cristal de ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) zinc blenda cúbica, y (c) wurtzita hexagonal, (esferas de color negro son los átomos de O y color gris son los átomos de Zn) [43].

La estructura de wurtzita hexagonal se obtiene en ZnO debido a que es una fase termodinámicamente estable en condiciones ambientales, mientras que la estructura de zinc blenda cúbica solo puede obtenerse mediante un crecimiento en sustratos cúbicos, y la estructura de sal de roca cúbica (NaCl) se puede obtener solamente a presiones relativamente altas [43]. La estructura de wurtzita hexagonal (figura 1.2) tiene una celda unitaria hexagonal con dos parámetros de red “a” y “c” (relación de  $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$  en el caso de una estructura teórica de wurtzita hexagonal) y pertenece al grupo espacial P6<sub>3</sub>mc en la notación Hermann-Mauguin [43]. El parámetro de red “a” es la longitud del borde del hexágono del plano basal y el parámetro de red axial “c” es la altura de la celda unitaria que es perpendicular al plano basal [13-14,18,43].

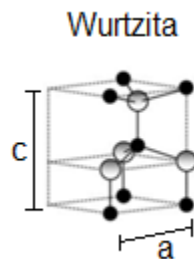


Figura 1.2.- Celda unitaria wurtzita hexagonal del ZnO [43].

La estructura de ZnO wurtzita tiene otras dos subredes unidas que juntas forman un hexágono [13-14,18,43]. Cada subred tiene cuatro átomos por celda unitaria, y cada

átomo de O está rodeado por cuatro átomos de Zn formando un tetraedro [13-14,18,43].

### **1.3 Parámetros de Red en ZnO**

Los parámetros de red de los semiconductores como ZnO dependen de: la temperatura, los defectos extendidos y la estequiometría [14,43-45]. Estos parámetros de red se pueden modificar debido a la concentración de átomos extraños, defectos (vacancias de oxígeno y antisitios de zinc), la temperatura y la diferencia del radio iónico de un átomo dopante [14,43-45]. La técnica de DRX se utiliza para medir los parámetros de red a temperatura ambiente utilizando la ley de Bragg [14,43-45].

### **1.4 Propiedades térmicas en ZnO**

Los átomos de ZnO ( $T > 0^\circ\text{K}$ ) están en constante movimiento, oscilando sobre sus estados de equilibrio (fonones) [43,46-48]. Al variar la temperatura aumenta la amplitud de las vibraciones, y cambian sus propiedades térmicas [43,46-48].

### **1.5 Estructura de banda electrónica en ZnO**

La estructura de bandas del ZnO determina el potencial que tiene en aplicaciones de dispositivos [13-14,18,43]. Se han utilizado técnicas de DRX, de reflexión, absorción, o de emisión UV para medir los niveles de los núcleos electrónicos en los sólidos, de esta manera ya se conocen algunos datos experimentales de la estructura de bandas de los estados electrónicos de ZnO wurtzita [13-14,18,43]. Estas técnicas miden la diferencia de energía por medio de transiciones entre los niveles electrónicos (transiciones de la banda de valencia a la banda de conducción) [13-14,18,43].

### **1.6 Propiedades ópticas de ZnO**

El ZnO es importante en aplicaciones de optoelectrónica debido a su banda prohibida directa, su recombinación radiativa eficiente y su energía grande de enlace de excitones ( $\sim 60$  meV) [43,49-51]. Las propiedades ópticas de un semiconductor surgen de los efectos intrínsecos y de los efectos extrínsecos [43,49-

51]. Las transiciones ópticas intrínsecas se dan entre los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia, así como también de los efectos excitónicos debido a la interacción electrostática de Coulomb de los pares electrón-hueco [43,49-51]. Las propiedades extrínsecas están relacionadas con dopantes (impurezas) y defectos que crean estados electrónicos en el bandgap que modifican el proceso óptico de absorción y el proceso de emisión [43,49-51].

### **1.7 Procesos ópticos en ZnO**

Debido a que el ZnO tiene bandgap directo cuando se excita por medio de inyección óptica de portadores minoritarios emite luz [43,52-54]. La FL se observa cuando los fotones incidentes se absorben y generan pares electrón-hueco dando como resultado la emisión de un fotón (emisión de luz) con una diferente longitud de onda [43,52-54]. Cuando se absorben los fotones incidentes se excitan electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, los electrones y los huecos se termalizan a su estado de energía más bajo de estas bandas mediante la emisión de fonones antes de recombinarse a través de los niveles de defectos (en el bandgap) y fotones (emisores de energía) [43,52-54].

### **1.8 Procesos ópticos de absorción y emisión en ZnO**

Los procesos ópticos de ZnO son la absorción y la emisión (de fotones), cuando hay una recombinación de un electrón-hueco se produce una emisión de fotones y esto es lo que se conoce como recombinación radiativa [43,55-57]. Un proceso radiativo donde no hay un campo electromagnético es la emisión espontánea como son la FL y los diodos emisores de luz, donde los pares electrón-hueco ( $e - h$ ) se aniquilan seguido de la emisión de fotones [43,55-57].

## 1.9 Transiciones de banda a banda en ZnO

La emisión del espectro de FL de banda a banda depende de la densidad de estados (que es proporcional a la ecuación  $(h\nu - E_g)^{1/2}$ ) y la probabilidad de que los estados participantes estén disponibles para recombinación (proporcional a la ecuación  $\exp(-h\nu/kT)$ ) [14,18-19,43]. Cuando el semiconductor es excitado por radiación fotónica por encima de la banda prohibida, las dos ecuaciones anteriores se juntan y muestran la intensidad de FL del espectro que tiene la forma relacionada con la siguiente ecuación 1.1 [14,18-19,43]:

$$(h\nu - E_g)^{1/2} \left[ \exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right) \right] \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia,  $E_g$  (eV) es la energía del bandgap [43].

## 1.10 Transiciones excitónicas en ZnO

Un excitón es una cuasipartícula de los sólidos formada por un electrón y un hueco que están ligados por la interacción coulombiana, entonces debido a esta interacción electrostática, un electrón puede orbitar el hueco (modelo hidrogenoide) [43,58-60]. Cuando los pares se recombinan, estos emiten energía y generan el espectro de energía que se obtiene de la ecuación 1.2:

$$\hbar\omega = E_g - E_x \quad (\text{Ec. 1.2})$$

donde  $\hbar$  es la constante reducida de Planck,  $\omega$  es la frecuencia,  $E_g$  es el bandgap, y  $E_x$  es la energía de enlace del excitón libre [43,58-60].

## 1.11 Transiciones ópticas en semiconductores como ZnO

Las transiciones ópticas en ZnO se estudian con técnicas como absorción óptica, reflexión, FL, entre otras [43,53,61-62]. El ZnO (en bulto) tiene una luminiscencia con una banda ancha aproximadamente en 2.45 eV (507nm) que emite en el espectro visible en el rango del verde-naranja [43,53,61-62]. La banda se origina de varias recombinaciones de excitones ligados, seguido de réplicas de fonones ópticos longitudinales con una energía de separación de 72 meV [43,53,61-62].

### **1.12 Transiciones ópticas y defectos en ZnO**

El ZnO ya contiene varios defectos intrínsecos, pero al introducir defectos en la estructura de ZnO se puede reducir el bandgap, además se tendrán defectos correspondientes de niveles de energía en el bandgap [23,43,63-66]. Los defectos con niveles profundos ocasionan bandas anchas en el espectro de FL [23,43,63-66]. Por el método de cálculos de primeros principios se conoce que las bandas anchas de FL presentes en ZnO tiene que ver con transiciones que involucran vacancias [23,43,63-66]. Las bandas anchas de FL se deben al fuerte acoplamiento electrón-fonón (al emitirse un fotón, varios fonones son emitidos en cada recombinación de electrones y huecos ligados a defectos) [23,43,63-66].

### **1.13 ZnO y su bandgap**

Cuando se emite energía fotónica en el ZnO de igual o mayor valor que la del  $E_g$ , los electrones realizarán una transición de la banda de valencia a la banda de conducción generando huecos (de electrones) en las bandas de valencia [41]. Esto es importante en fotocatalisis para el tratamiento de residuos orgánicos [41].

### **1.14 ZnO y su fotoluminiscencia**

ZnO se puede utilizar en absorción UV, fotocatalizadores, dispositivos sensores y emisores de luz UV, pero esto depende de la cantidad de impurezas y defectos que existan en el ZnO [23]. Si se agregan defectos en el ZnO se producen niveles de energía en la banda prohibida [23]. Defectos como vacancias de oxígeno ( $V_o$ ) y oxígeno intersticial en ZnO producen cambios en su FL y propiedades fotocatalíticas [23].

### **1.15 ZnO dopado tipo n**

El ZnO puede alcanzar concentraciones de portador en exceso de  $10^{17} \text{cm}^{-3}$  [43]. La concentración se debe a los defectos intrínsecos (como vacancias de O, intersticiales de Zn) e impurezas que se encuentran en el ZnO (los defectos intrínsecos son los que le dan conductividad de tipo n) [38]. El ZnO se dopa como tipo n debido a su bandgap ancho, debido a que tiene un máximo de banda de valencia baja o un mínimo de banda de conducción alta con respecto al nivel de

vacío [43]. El ZnO debido a su banda de valencia relativamente lejos de la posición energética del nivel de vacío obtiene una conductividad tipo n al doparse [43].

### **1.16 Dopado de ZnO tipo n y su relación con el hidrógeno**

El ZnO es un semiconductor de tipo n debido al cambio de la estequiometría provocada por los defectos intrínsecos (defectos intersticiales de Zn y las vacancias de O) [43,53]. La conductividad de tipo n de las películas de ZnO dopadas se debe al H<sub>2</sub> que actúa como un donante superficial con una energía de ionización de 30 meV [43,53]. El H<sub>2</sub> generalmente a temperaturas mayores de 600 °C se difunde fácilmente en ZnO debido a su gran movilidad [43,53]. De métodos como el de cálculo de primeros principios se propone que el H<sub>2</sub> actúa como fuente de conductividad y se comporta como un donador superficial en ZnO [43,53].

### **1.17 ZnO dopado con Neodimio (ZnO-Nd)**

El ZnO no tiene problemas para aceptar iones de metales de tierras raras 4f [42]. Al dopar ZnO con átomos metálicos como Nd [18-20,67], obtiene nuevas propiedades ópticas, electrónicas y químicas, por lo que se puede utilizar en áreas como optoelectrónica, fotocatalisis, materiales luminiscentes, entre otras [42]. Se tienen varias técnicas de dopaje de ZnO [68], sin embargo, cada vez se buscan nuevos y mejores métodos para controlar y mejorar las propiedades del ZnO para abarcar más aplicaciones como en dispositivos emisores de alta eficiencia, optoelectrónicas, aplicaciones en fotocatalizadores, entre otros [69,70].

### **1.18 ZnO-Nd y sus defectos en la estructura**

El ZnO contiene varios defectos intrínsecos, pero la introducción de más defectos en la estructura de ZnO puede reducir la banda prohibida y aumentar la capacidad de recolección de la luz solar, también trae muchas rupturas de brechas de energía que puede ser útil en un sistema catalítico que detecte contaminantes ambientales [63]. El dopaje con Nd introduce defectos y modifica las propiedades ópticas del ZnO [71,72].

### **1.19 ZnO-Nd como fotocatalizador**

El ZnO puede ser utilizado como un fotocatalizador eficiente ya que tiene abundante disponibilidad, rentabilidad y sin contaminación ambiental secundaria [63]. El dopaje puede mejorar el rendimiento fotocatalítico del ZnO ampliando el intervalo de la absorción de la luz de la longitud de onda [63].

### **1.20 ZnO-Nd y su mejoramiento de la actividad fotocatalítica**

La reacción fotocatalítica convierte los contaminantes orgánicos dañinos en contaminantes menos tóxicos obteniendo de esta manera aguas residuales mas limpias [73-76]. Un fotocatalizador es ideal en el proceso de limpieza del agua y como sistema antibacteriano [73-76]. La incorporación de iones dopantes (como Nd) produce cambios en la banda prohibida, que es importante en actividades fotocatalíticas de ZnO [73-76]. El dopaje de Nd con ZnO mejora el rendimiento fotocatalítico y las propiedades fotocatalíticas [73-76], ya que produce niveles de energía de impurezas en el bandgap obteniendo un intervalo más grande en el espectro visible [44]. Además, esto produce trampas para portadores de carga fotogenerados, por lo que acelera la transferencia de carga interfacial e inhibe la recombinación de pares de electrones-hueco [44].

### **1.21 Sustratos de ZnO-Nd**

El sustrato donde se deposita la película es importante en la obtención de las propiedades estructurales de películas de ZnO y ZnO-Nd [42]. Las películas de ZnO-Nd depositadas sobre sustratos de silicio son altamente orientadas en el eje c en comparación con las películas depositadas en sustratos de vidrio [42]. Debido a esto, los iones de Nd reemplazan a los iones de Zn resultando en una disminución de la longitud del eje c [42].

### **1.22 ZnO-Nd y selección de un buen método de dopaje.**

Algunos métodos fisicoquímicos que se han realizado en la síntesis de partículas de ZnO y ZnO dopado con algún compuesto químico, presentan varias desventajas como el consumo de disolventes orgánicos y productos químicos peligrosos como agentes reductores [77]. Para evitar disolventes orgánicos y productos químicos

peligrosos, en el presente trabajo de tesis utilizamos el método HFCVD como una técnica relativamente amigable con el medio ambiente para obtener películas de ZnO dopadas con Nd [45].



# CAPÍTULO 2

---

---

## PROCESO CVD

A continuación, se describe el proceso CVD, las partes importantes, se menciona las diferentes configuraciones que existen y después se describe en especial la configuración de un reactor HFCVD debido a que en este proyecto de tesis se utiliza esta técnica para crecer películas de ZnO y ZnO-Nd.

### **2.1 PROCESO POR VAPOR QUÍMICO (CVD).**

Existen diferentes tipos de depósito, pero algo importante de mencionar es que en un proceso PVD solo se lleva a cabo un proceso físico como una evaporación y en un proceso CVD ocurre una reacción química [78]. El proceso CVD consiste en obtener una película sólida a base de precursores en estado de gas donde ocurre una reacción química [79]. El sistema CVD se basa en precursores en estado de vapor químico los cuales se pueden disociar en otros precursores en fase vapor que dan lugar a las reacciones químicas en el proceso [78]. Los precursores en forma de sólido se pueden ayudar de un gas para transportarlos en el reactor utilizando temperaturas altas [79]. Una característica importante es la temperatura en el reactor CVD que ayuda a calentar el sustrato o el ambiente adentro del reactor con la finalidad de tener una temperatura deseada de depósito en la película [78]. El proceso CVD se puede trabajar a presión atmosférica pero también cuenta con un sistema para trabajar con una presión baja o con un alto vacío en el proceso de depósito de la película [78].

### **2.2 Descripción del proceso CVD.**

El proceso de CVD (figura 2.1) básicamente funciona de esta manera, es un proceso en el cual se lleva a cabo por precursores en estado vapor que se disocian y/o tienen una reacción química para obtener un material en estado sólido, y este proceso se lleva a cabo con una fuente de calor o luz [78]. El sistema CVD se basa en la

generación de reactivos o precursores en estado de gas por evaporación o sublimación los cuales pueden producir nuevos reactivos también en estado de gas, además a temperaturas altas pueden producir polvos finos sólidos y/o gaseosos [78]. En el proceso CVD se transporta el flujo de gas desde la entrada del reactor a la zona del depósito, después la reacción en forma de gas produce precursores, pero también subproductos, los precursores se transportan al sustrato, hay una difusión y adsorción sobre el sustrato, la superficie del sustrato caliente adsorbe los reactivos y de esta forma se lleva a cabo el depósito de los reactivos sobre el sustrato formando las películas [78,79]. La difusión se lleva a cabo sobre la superficie del sustrato para formar centros de nucleación y cristalización dando como resultado el crecimiento de la película por las reacciones químicas ocurridas [78]. Finalmente ocurre la desorción de los precursores que no reaccionaron, estos subproductos de las reacciones que se generaron sobre la superficie del sustrato se escapan por la salida del reactor [78,79].

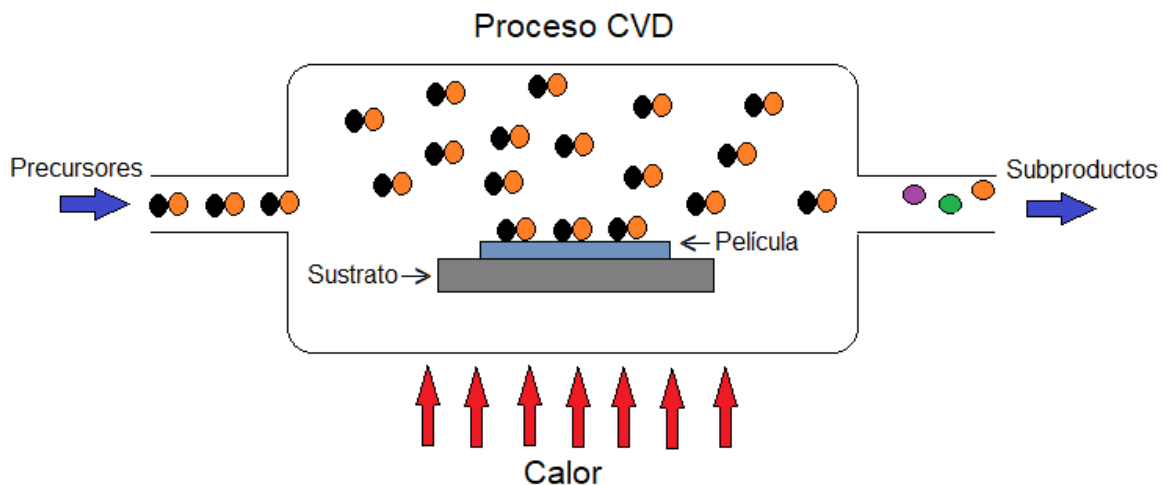


Figura 2.1. Descripción del proceso CVD.

### 2.3 Crecimiento de Películas por CVD.

La morfología del crecimiento de cualquier película depende de la difusión sobre la superficie y nucleación, así como también de la temperatura del sustrato, la presión del reactor, y la composición de los elementos químicos en fase gas en el reactor [79]. Generalmente cualquier capa crecida por CVD tiene adherencia sobre

diferentes sustratos, pero se recomienda una buena limpieza de los sustratos para obtener una mejor adhesión [79]. Cada vez se buscan nuevas y mejores maneras de crecer materiales con buena calidad para diferentes aplicaciones, el proceso CVD se utiliza en varias aplicaciones como son: optoelectrónica, microelectrónica, electrónica, biomédicas, de revestimiento óptico, entre otras [78,79]. Las películas depositadas por CVD se utilizan generalmente en aplicaciones electrónicas y para fabricación de dispositivos como son: resistores, capacitores, capas de pasivación, y celdas solares [79].

#### **2.4 Diferentes configuraciones del sistema CVD.**

Existen diferentes configuraciones en el sistema CVD, como CVD asistido por plasma, luz, calor o iones [78]. A continuación, se describe el equipo HFCVD que es el reactor que se utiliza en este trabajo de tesis.

#### **2.5 Descripción del equipo HFCVD**

El proceso HFCVD (figura 2.2) es básicamente lo mismo que el proceso CVD, la diferencia aquí es que se cuenta con un filamento de tungsteno. El reactor HFCVD funciona básicamente así, entra  $H_2$  molecular en la cámara de reacción pasa por un filamento de tungsteno a  $2000^{\circ}C$  el cual nos sirve para ayudar a descomponer nuestra fuente sólida formada de algún reactivo o elemento químico (pastilla) el cual va a descomponerla en precursores en estado de gas los cuales se van a difundir a nuestro sustrato y así se va a formar la película. La descomposición del hidrógeno molecular en hidrógeno atómico tiene un papel importante en la reacción, ya que el hidrogeno ayuda a descomponer la pastilla para obtener los precursores iniciales [38].

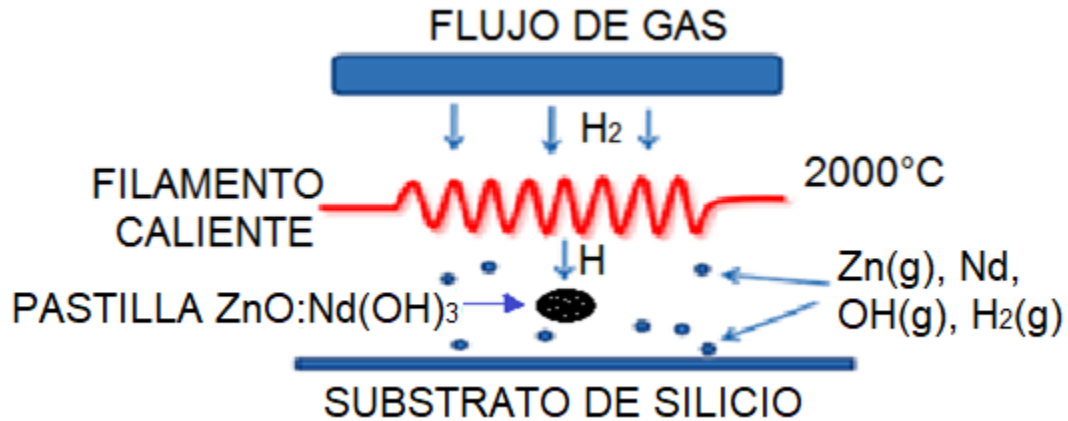


Figura 2.2. Proceso para obtener una película de ZnO-Nd.

### 2.5.1 Configuración del equipo HFCVD

El equipo HFCVD (figura 2.3 y 2.4) está compuesto de una entrada de gases hacia el reactor y una salida de gases conectada a una válvula de 3 vías. Tiene un flujómetro que sirve para medir el flujo de H<sub>2</sub> que pasa por el reactor. Tiene un barómetro que sirve para medir la presión adentro del reactor. Tiene un variac que sirve para suministrar el voltaje requerido para generar una temperatura de 2000°C en el filamento de tungsteno. Tiene una bomba de vacío que sirve para extraer todo lo que se encuentra adentro del reactor haciendo así el vacío. Tiene una conexión con una válvula de 3 vías, la cual tiene 3 direcciones, la primera dirección va hacia la bomba de vacío, la segunda dirección tiene la función de cerrar la cámara de reacción para que se pueda llenar con el gas H<sub>2</sub>, y la tercera dirección va hacia la intemperie, esta válvula se va ir moviendo según la dirección que necesitemos.



Figura 2.3. Equipo HFCVD

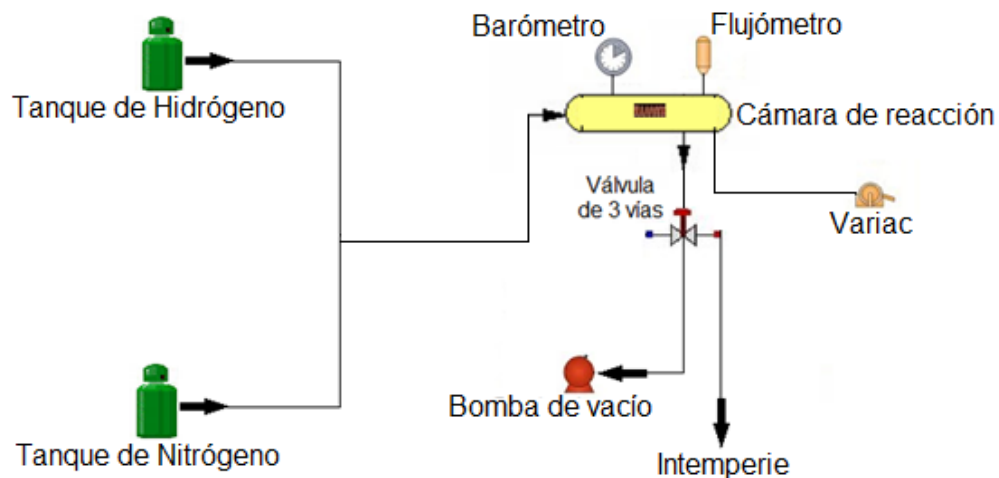
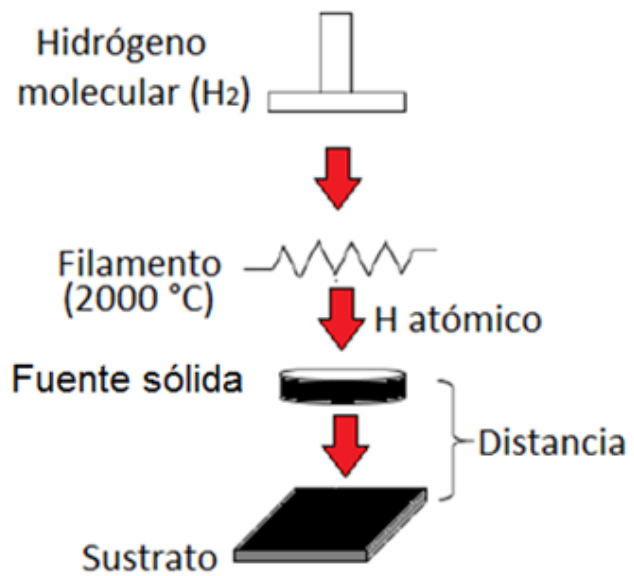


Figura 2.4. Diagrama de configuración del equipo HFCVD.

### 2.5.2 Configuración interna de la cámara de reacción.

La configuración interna del reactor (figura 2.5) se compone de una entrada para gases, debajo de la entrada de los gases se encuentra el filamento de tungsteno, más abajo se encuentra el porta-pastilla que se puede mover a la distancia que se requiera ya que se encuentra sujetado por un poste que se puede manipular, más abajo se encuentra el porta-sustrato que sirve para poner el sustrato y tiene la capacidad también de ajustarse a la distancia que se requiera ya que esta sujetado por un micrómetro movable. El reactor cuenta con un termopar K movable que sirve para medir la temperatura con la ayuda de un multímetro. El reactor tiene un

micrómetro que sirve para ayudar a medir la distancia requerida entre el sustrato y la pastilla (fuente sólida) que nos va a servir para tener los precursores deseados en el proceso para obtener las películas deseadas.



b)

Figura 2.5. a) Cámara de reacción del Reactor HFCVD, b) configuración interna de la cámara de reacción del reactor HFCVD.

# CAPÍTULO 3

---

---

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este proyecto de tesis se utiliza la técnica de HFCVD para obtener películas de ZnO y ZnO-Nd. Se colocaron en el reactor HFCVD sustratos de silicio para obtener películas de Zn y ZnO-Nd. Se hicieron varios crecimientos de películas de ZnO-Nd 1:1 a diferentes flujos de hidrógeno, tiempos de depósito y temperaturas de depósito para encontrar unas condiciones óptimas de depósito de las películas y ya que se tenían estos parámetros se procedió a hacer procesos de películas de ZnO-Nd variando la concentración de Nd con porcentajes bajos de Nd y también se realizaron crecimientos de películas de ZnO-Nd a concentraciones altas de Nd. Para evitar disolventes orgánicos y productos químicos peligrosos, en este proyecto de tesis utilizamos el método HFCVD como una nueva técnica para la producción de películas de ZnO y ZnO-Nd.

### 3.1 PREPARACIÓN DE PASTILLAS

#### 3.1.1 Preparación de pastillas de ZnO.

Las pastillas de ZnO se prepararon comprimiendo polvo comercial de ZnO (Sigma-Aldrich CAS-No:1314-13-2) en una prensa hidráulica a 1 tonelada de presión (con un área de pastilla de  $1\text{cm}^2$ ).



Figura 3.1. Polvo comprimido (pastilla) de ZnO.

### 3.1.2 Preparación de pastillas de ZnO:Nd(OH)<sub>3</sub> 1:1

Las pastillas se prepararon comprimiendo polvo de ZnO combinado con polvo de Nd(OH)<sub>3</sub> a una proporción de 1:1 revueltos en un mortero de ágata y posteriormente se compactaron en una prensa hidráulica a 1 tonelada de presión. El polvo de Nd(OH)<sub>3</sub> es de Sigma-Aldrich CAS-No:16469-17-3.



Figura 3.2. Polvo comprimido (pastilla) de ZnO combinado con Nd(OH)<sub>3</sub> a una proporción de 1:1.

### 3.1.3 Preparación de pastillas de ZnO:Nd(OH)<sub>3</sub> a porcentajes bajos de Nd.

Las pastillas se prepararon comprimiendo polvo de ZnO combinado con polvo de Nd(OH)<sub>3</sub> a porcentajes bajos (tomando como 0.4g, 100% en peso) en una prensa hidráulica a 1 tonelada de presión obteniendo pastillas con diferente porcentaje de Nd(OH)<sub>3</sub>, de tal forma que se varió la pastilla de ZnO<sub>1-x</sub>-(Nd(OH)<sub>3</sub>)<sub>x</sub> con: x=1% de Nd(OH)<sub>3</sub>, x=3% de Nd(OH)<sub>3</sub>, y x=5% de Nd(OH)<sub>3</sub>.

### 3.1.4 Preparación de pastillas de ZnO:Nd(OH)<sub>3</sub> a concentraciones altas de Nd.

Las pastillas se prepararon comprimiendo polvo de ZnO combinado con polvo de Nd(OH)<sub>3</sub> a diferentes proporciones en una prensa hidráulica a 1 tonelada de presión obteniendo pastillas con concentraciones de ZnO:Nd (1:1 y 1:3).

## 3.2 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS

### 3.2.1 Preparación de la película de ZnO

Para obtener películas de ZnO se emplearon pastillas de ZnO(s) que sirvieron como precursores en estado gaseoso los cuales se depositaron sobre sustratos de silicio. Se utilizaron obleas de silicio pulidas como nuestros sustratos con propiedades de conductividad tipo n, orientación (100) y resistividad 1-20 ohm\*cm. Se coloca la pastilla de ZnO(s) de 0.4g sobre un portapastilla que está colocado 2 mm debajo

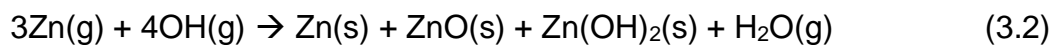
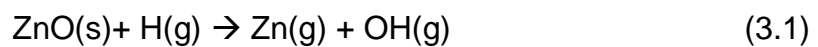


del filamento de wolframio pero 2mm arriba del sustrato de silicio. Se purga el sistema (apéndice B). Se introduce H<sub>2</sub> y se aplica un voltaje CA de 83.4V (apéndice C) para alcanzar una temperatura de 2000°C en el filamento de wolframio [38]. El H<sub>2</sub> molecular al atravesar el filamento de wolframio se disocia en H atómico el cual sirve como gas reactivo que nos sirve para descomponer la pastilla de ZnO(s) y obtener los precursores de Zn(g) y O(g) que se depositan sobre el sustrato formando la película de ZnO [38].



Figura 3.3. Proceso de depósito de la película de ZnO por el método HFCVD.

Las reacciones químicas que se llevan a cabo entre la pastilla de ZnO(s) y la superficie del sustrato se proponen de la siguiente manera [38]:



De la reacción propuesta se puede observar de la reacción 3.1 que se forman los precursores de Zn(g) y OH(g) en forma de gas, y posteriormente (reacción 3.2) se difunden a la superficie del sustrato donde se lleva a cabo la reacción química y se deposita ZnO(s) sobre el sustrato [38]. El proceso se lleva a 3 minutos (figura 3.3) y después de ese tiempo se apaga el variac (a 0V) y se detiene el flujo de H<sub>2</sub> donde finalmente se deja enfriar el reactor hasta alcanzar la temperatura ambiente

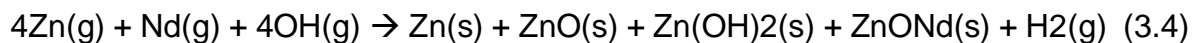
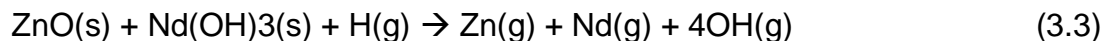
obteniendo así la película de ZnO(s) (Figura 3.4). La temperatura del sustrato de silicio es de 900°C y la de la pastilla de ZnO(g) y ZnO-Nd(OH)<sub>3</sub>(g) es de 1800°C.



Figura 3.4. Película de ZnO depositada sobre un sustrato de silicio.

### 3.2.2 Preparación de la película de ZnO-Nd 1:1

Para preparar las películas de ZnO-Nd 1:1 se usa el mismo procedimiento que se usa para obtener las películas de ZnO, la diferencia es que se utilizan pastillas con una mezcla de polvo de ZnO y de Nd(OH)<sub>3</sub> en proporción 1:1 para el depósito de las películas de ZnO-Nd 1:1. Las reacciones propuestas son las siguientes:



De la reacción propuesta se puede observar de la reacción 3.3 que se forman los precursores de Zn(g), Nd y OH(g), y posteriormente (reacción 3.4) se difunden a la superficie del sustrato donde se lleva a cabo la reacción química y se deposita ZnO-Nd sobre el sustrato [38].

## 3.3 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS ÓPTIMOS

### 3.3.1 Determinación de los parámetros óptimos a usar en las películas de ZnO-Nd a porcentajes bajos (Nd=1%,3%,5%) y ZnO-Nd a concentraciones altas (1:1, 1:3).

Primero se depositaron películas de ZnO-Nd 1:1 a un tiempo de 3 minutos con distintos flujos de hidrógeno de 50,60,70,80,90,100,110,120 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto) y se comparó que tan buena adherencia tenían, que tan fácilmente se desprendían y cual era más resistente (tabla 3.1). En base a esto se escogió el flujo de 50 sccm. Ya que se seleccionó el mejor flujo de hidrógeno (sccm) se procedió a depositar las películas en diferentes tiempos de depósito a 1,3

y 5 minutos para observar cómo se comportaban y se observó de DRX que a 1 minuto parecía que no se obtenían muy bien formados los planos de ZnO-Nd, pero a 5 minutos se veía la película físicamente como si fuera mucho tiempo de depósito y se volvía un poco más como oscura por lo cual se tomó la decisión de trabajar las películas a 3 minutos, además de tomarlo en base de la literatura (tabla 3.2) [38]. Ya teniendo el tiempo de depósito de 3 minutos, se procedió a realizar los depósitos de las películas de ZnO-Nd con un flujo de hidrógeno de 50 sccm y diferentes temperaturas (tabla 3.3) de 200°C, 400°C, 600°C, 800°C, 900°C, 1000°C, después se observaron en una lámpara UV y solo algunas presentaban FL a simple vista, pero la de 900°C era la que presentaba mayor FL (figura 3.5) y por esa razón se decidió trabajar a esa temperatura. En la tabla 3.4 se muestran los parámetros finales que se utilizaron para realizar las películas de ZnO-Nd con diferente concentración de Nd.

Tabla 3.1. Tabla con las condiciones utilizadas para las películas de ZnO-Nd 1:1, con un tiempo fijo de 3 minutos, una temperatura fija de 800°C y lo que se varia es el flujo de H<sub>2</sub> (sccm).

Película	Flujo de H <sub>2</sub> (sccm)
ZnO-Nd 1:1	50
ZnO-Nd 1:1	60
ZnO-Nd 1:1	70
ZnO-Nd 1:1	80
ZnO-Nd 1:1	90
ZnO-Nd 1:1	100
ZnO-Nd 1:1	110
ZnO-Nd 1:1	120

Tabla 3.2. Tabla con las condiciones utilizadas para las películas de ZnO-Nd 1:1, con un flujo de H<sub>2</sub> fijo de 50 sccm, una temperatura fija de 800°C, y lo que se varia es el tiempo de depósito (minutos).

Película	Tiempo (min)
ZnO-Nd 1:1	1
ZnO-Nd 1:1	3
ZnO-Nd 1:1	5

Tabla 3.3. Tabla con las condiciones utilizadas para las películas de ZnO-Nd 1:1, con un flujo de H<sub>2</sub> fijo de 50 sccm, un tiempo fijo de 3 minutos y lo que se varia es la temperatura (°C).

Película	T (°C)
ZnO-Nd 1:1	200
ZnO-Nd 1:1	400
ZnO-Nd 1:1	600
ZnO-Nd 1:1	800
ZnO-Nd 1:1	900
ZnO-Nd 1:1	1000

Tabla 3.4. Parámetros finales que se utilizaron para realizar las películas de ZnO-Nd con diferente concentración de Nd.

Película	Flujo de H <sub>2</sub> (sccm)	Tiempo (min)	T (°C)
ZnO-Nd	50	3	900

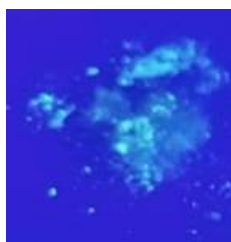


Figura 3.5. Intensidad emitida de la FL observada a simple vista de la película de ZnO-Nd 1:1 a 900°C.

### 3.4 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE Nd

#### 3.4.1 Preparación de la película de ZnO-Nd a porcentajes bajos de Nd

Para obtener las películas de ZnO-Nd a porcentajes bajos de Nd (figura 3.6) se utiliza el mismo procedimiento que se utiliza para las películas de ZnO, aquí la diferencia es que se utilizan pastillas de ZnO combinadas con Nd(OH)<sub>3</sub> en diferentes proporciones variando el porcentaje en peso de la pastilla de ZnO<sub>1-x</sub>:(Nd(OH)<sub>3</sub>)<sub>x</sub> con: x=1% de Nd(OH)<sub>3</sub>, x=3% de Nd(OH)<sub>3</sub>, y x=5% de Nd(OH)<sub>3</sub>. Estas películas de ZnO-Nd se obtuvieron con las mejores condiciones que se observaron en las películas de ZnO-Nd 1:1. Las cantidades utilizadas en cada pastilla se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Tabla con las condiciones utilizadas para las películas de ZnO-Nd a porcentajes bajos de Nd.

Película	ZnO (%)	Nd(OH) <sub>3</sub> (%)	Flujo de H <sub>2</sub> (sccm)	Tiempo (min)	T (°C)
ZnO <sub>1-x</sub> -Nd(OH) <sub>3</sub>	99	1	50	3	900
ZnO <sub>1-x</sub> -Nd(OH) <sub>3</sub>	97	3	50	3	900
ZnO <sub>1-x</sub> -Nd(OH) <sub>3</sub>	95	5	50	3	900



Figura 3.6. Películas de ZnO-Nd a porcentajes bajos de Nd depositadas sobre sustratos de silicio.

### 3.4.2 Preparación de la película de ZnO-Nd a concentraciones altas de Nd

Para obtener las películas de ZnO-Nd a concentraciones altas de Nd (figura 3.7) se utiliza el mismo procedimiento que se utiliza para las películas de ZnO, aquí la diferencia es que se utilizan pastillas de ZnO combinadas con Nd(OH)<sub>3</sub> en diferentes proporciones variando la concentración de la pastilla en porcentaje en peso de ZnO:Nd(OH)<sub>3</sub> (1:1 y 1:3) con respecto al Nd(OH)<sub>3</sub>. Estas películas de ZnO-Nd se obtuvieron con las mejores condiciones que se observaron en las películas de ZnO-Nd 1:1. Las cantidades utilizadas en cada pastilla se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Tabla con las condiciones utilizadas para las películas de ZnO-Nd a concentraciones altas de Nd.

Película	ZnO (g)	Nd(OH) <sub>3</sub> (g)	Flujo de H <sub>2</sub> (sccm)	Tiempo (min)	T (°C)
ZnO-Nd 1:1	0.1	0.1	50	3	900
ZnO-Nd 1:3	0.1	0.3	50	3	900



Figura 3.7. Películas de ZnO-Nd de concentraciones altas de Nd depositadas sobre sustratos de silicio.

Se depositaron películas de ZnO-Nd con diferentes porcentajes de Nd en sustratos de silicio, todas con un flujo de hidrógeno de 50 sccm, un tiempo de depósito de 3 minutos y una temperatura de 900°C, estas condiciones de dopaje se manejan en base a los resultados obtenidos en las películas de ZnO-Nd 1:1 ya que al dopar ZnO con Nd es importante tener unas buenas condiciones en donde se va a hacer el depósito. Finalmente, se realizaron mediciones de DRX, RAMAN, SEM, EDS, DRS, y FL, con estas técnicas de medición se puede explicar en el capítulo 4 lo que ocurre en el proceso de depósito de las películas obtenidas de ZnO y ZnO-Nd. La caracterización estructural se analiza con difracción de Rayos-X con un equipo BRUKER D8 con radiación de Cu K $\alpha$  con  $\lambda=1.541\text{\AA}$ . La morfología de la superficie y la composición EDS se estudia con un equipo SEM modelo Jeol JSM-7800F microscopio electrónico con escaneo de emisión de campo equipado con un espectrómetro X-Max Oxford para análisis elemental. La DRS-UV es medida con un equipo espectrómetro Thermo Scientific Evolution 201 UV-VIS. Las mediciones de FL se obtienen con un Horiba Jobin Yvon NanoLog FR3 UV-Vis-NIR espectrómetro de Fluorescencia (la longitud de onda del láser es de 310nm para las muestras).

# CAPÍTULO 4

---

---

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presenta el análisis de las películas de ZnO y ZnO-Nd y se discuten los resultados. Se trabajaron películas de ZnO-Nd 1:1 a diferentes temperaturas, diferentes tiempos de depósito, diferentes flujos de hidrógeno y después de que se encontraron las condiciones óptimas se procedió a sintetizar las películas de ZnO-Nd variando la cantidad de Nd con porcentajes pequeños de Nd y finalmente con concentraciones altas de Nd. Se muestra el resultado de las películas de ZnO-Nd obtenidas con las mejores condiciones encontradas (de flujo de hidrógeno, tiempo de depósito y temperatura de depósito), y se discute el análisis de las películas de ZnO-Nd a porcentajes pequeños de Nd y también a concentraciones altas.

### 4.1 PELÍCULAS DE ZnO-Nd CON PORCENTAJES BAJOS DE Nd

#### 4.1.1 Caracterización estructural por Difracción de Rayos X (DRX)

Las películas de ZnO y ZnO-Nd con diferente porcentaje de Nd son analizadas usando patrones de DRX. En la figura 4.1(a-d) se puede observar el difractograma de DRX de las muestras medidas de 25° a 65°. Para la película de ZnO (figura 4.1a) se observan tres planos de Zn (100), (101), (102) ubicados en 39.16°, 43.38°, 54.42° que coinciden con la estructura hexagonal de Zn de la tarjeta pdf 004-0831 [38]. Se observan que los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) de ZnO que se encuentran ubicados en las posiciones 31.98°, 34.6°, 36.44°, 47.74°, 56.78°, 63.08° coinciden con la estructura de ZnO hexagonal wurtzita de la tarjeta pdf 075-0576 [38]. Para las películas de ZnO-Nd (figura 4.1(b-d)) se observan los mismos planos de ZnO, por lo que se sugiere que los iones de Nd<sup>+3</sup> remplazan a los iones de Zn<sup>+2</sup> en la red de ZnO de forma sustitucional formando películas de ZnO-Nd [10]. Se



observa que los planos de la película ZnO-Nd tienen un ligero desplazamiento hacia la izquierda, esto se debe a que el Nd se incorpora en la matriz de ZnO sin cambiar la estructura hexagonal wurtzita del cristal dando como resultado un cambio en los parámetros de red de la celda y por esta razón en los planos de las películas de ZnO-Nd se tiene una disminución y un ligero desplazamiento hacia la izquierda en las posiciones de los planos de ZnO-Nd, esto se debe a la diferencia de los radios iónicos de  $Zn^{+2}$  y de  $Nd^{+3}$ , ya que el radio iónico de  $Nd^{+3}$  (0.983Å) es más grande que el de  $Zn^{+2}$  (0.74 Å) se crea una distorsión en la red y por lo tanto se da una expansión en la red de ZnO lo que resulta en el desplazamiento de los planos de ZnO-Nd [10]. Para calcular los parámetros de red se usa la ecuación 4.1 que se presenta a continuación:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

de esta manera el espaciamiento interplanar  $d(hkl)$  se puede obtener de la relación  $\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ , donde  $h, k, l$  son los índices de miller del respectivo plano, “ $a$ ” y “ $c$ ” son los parámetros de red que se calculan con los planos (100) y (002) y sus posiciones  $31.98^\circ, 34.6^\circ$  [80]. En la tabla 4.1, se muestran los parámetros de red para el plano (002) de las diferentes películas de ZnO y ZnO-Nd.

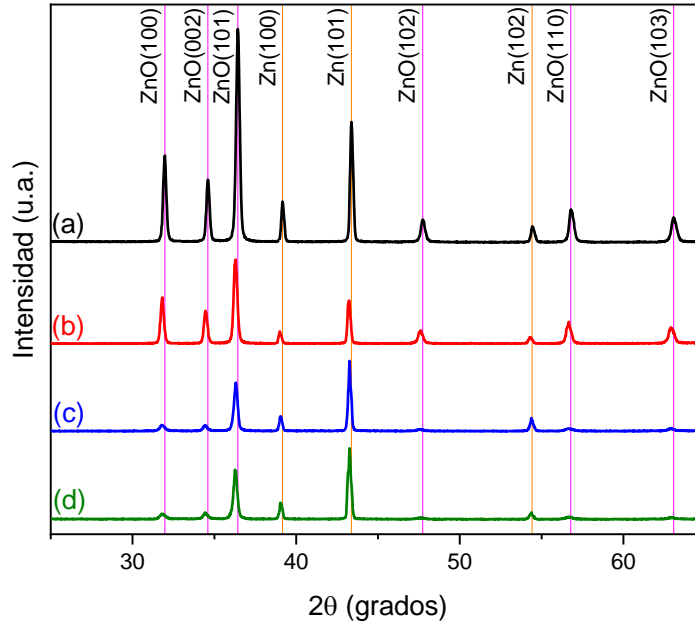


Figura 4.1. Patrones de difracción de Rayos X para las películas de ZnO y ZnO-Nd a diferentes porcentajes de Nd, a) ZnO, b) ZnO-Nd (ZnO=99% y Nd=1%), c) ZnO-Nd (ZnO=97% y Nd=3%) y d) ZnO-Nd (ZnO=95% y Nd=5%).

En el patrón de DRX de las películas de ZnO-Nd (figura 4.1(b-d)) conforme se va aumentando el porcentaje de Nd se observa una disminución en las intensidades de casi todos los planos de ZnO-Nd y también hay un ligero desplazamiento hacia la izquierda en comparación con los planos de ZnO lo que provoca que los parámetros de red cambien, como se puede observar en la tabla 4.1 el parámetro “c” aumenta y el parámetro “a” aumenta entonces por estas razones se sugiere que el  $\text{Nd}^{+3}$  entra en la red de ZnO de forma sustitucional proponiendo que los iones de  $\text{Nd}^{+3}$  reemplazan a los iones de  $\text{Zn}^{+2}$  [10]. Se logra el dopado por el desplazamiento de los planos [10].

Tabla 4.1. Parámetros de red de las películas de ZnO y ZnO-Nd.

Muestra	a (Å)	c (Å)	c/a
ZnO	3.2289	5.1806	1.6044
ZnO:Nd (ZnO=99% y Nd=1%)	3.2407	5.1952	1.6031
ZnO:Nd (ZnO=97% y Nd=3%)	3.2487	5.2069	1.6028
ZnO:Nd (ZnO=95% y Nd=5%)	3.2527	5.2099	1.6017

#### 4.1.2 Caracterización por espectroscopia RAMAN

La ecuación del fonón óptico es  $\Gamma_{\text{opt}}=A_1+2B_1+E_1+2E_2$ , donde el modo  $A_1$  es un fonón polar óptico transversal (TO),  $E_1$  es fonón polar óptico longitudinal (LO), el modo  $B_1$  es inactivo, el modo  $E_2$  es un modo no polar activo y se divide en  $E_2$  (bajo) y  $E_2$  (alto), los modos de  $500-600\text{cm}^{-1}$  son debidos a fonones LO de  $A_1$  y  $E_1$  [10,23]. En la figura 4.2 se puede observar el espectro Raman para las películas de ZnO-Nd medido en el rango de  $80-1000\text{cm}^{-1}$ . Se pueden observar para la película de ZnO las bandas de  $\sim 102.96$ ,  $\sim 336.29$ ,  $\sim 384.65$ ,  $\sim 442.68$ ,  $\sim 574.45\text{cm}^{-1}$  y cada banda corresponde a un modo fonónico, el modo  $\sim 102.96$  es el modo fonón óptico no polar  $E_2(\text{LO})$ , el  $\sim 336.29$  al modo raman de segundo orden que es debida a la zona límite del fonón, el  $\sim 442.68\text{cm}^{-1}$  es el modo de fonón óptico activo no polar de alta frecuencia  $E_2$  ( $E_2$  alto) el cual indica que tiene red wurtzita, y finalmente la banda a  $\sim 574.45\text{cm}^{-1}$  modo  $E_1$  (LO) o  $A_1$  (LO) que se debe a defectos como vacancias de oxígeno, intersticiales de Zn o sus complejos [10,23,38]. Los modos vibracionales

no polares  $E_2$  son activos Raman y se pueden clasificar en  $E_2$  -bajo y  $E_2$  -alto que se deben a la vibración del átomo de oxígeno ( $E_2$  (bajo)) ( $\sim 102.96$ ) y del zinc ( $E_2$  (alto)) ( $\sim 442.68$ ) [23]. Debido a que se observa la banda de  $\sim 574.45 \text{ cm}^{-1}$  se tienen estructuras core-shell, donde el núcleo (core) es Zn y el caparazón (shell) es ZnO [38]. En las películas de ZnO-Nd se observan las mismas bandas de las películas de ZnO pero con unas bandas con menos intensidad, esto se debe a la incorporación del Nd. La intensidad de los modos  $E_2$  (bajo) y  $E_2$  (alto) disminuyen en las películas de ZnO-Nd y se sugiere que es debido a la distorsión en el cristal [23]. En las películas de ZnO-Nd se tiene una banda ( $\sim 574.45 \text{ cm}^{-1}$ ) ligeramente más ancha, esto se debe a que existen más vacancias de oxígeno y zinc intersticiales [38]. En las películas ZnO-Nd se observa una menor intensidad del pico  $E_2$  (alto) así como también un ampliamiento del modo  $A_1(\text{LO})$ , debido a esto se sugiere que el Nd se incorpora en la matriz del ZnO y se genera una distorsión en la red, dando como resultado una disminución de la cristalinidad como se observa en DRX al tener los picos ligeramente más anchos, y por esta razón hay una disminución en la intensidad del modo  $E_2$  (alto) [38].

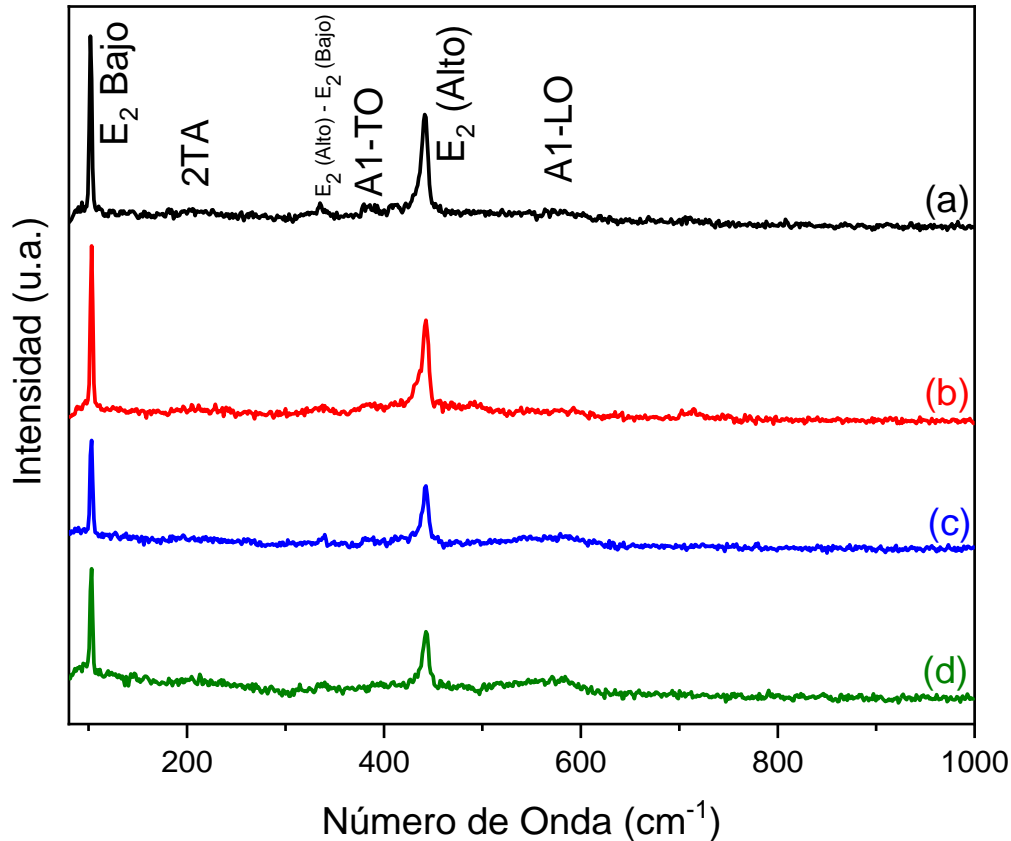
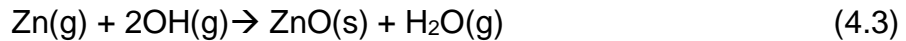
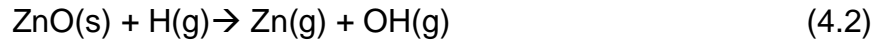


Figura 4.2. Espectro RAMAN de películas de ZnO y ZnO-Nd a diferentes porcentajes de Nd, a) ZnO, b) ZnO-Nd (ZnO=99% y Nd=1%), c) ZnO-Nd (ZnO=97% y Nd=3%) y d) ZnO-Nd (ZnO=95% y Nd=5%).

#### 4.1.3 Análisis por Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Se hicieron mediciones de SEM para observar la morfología de las películas de ZnO y ZnO-Nd. En la figura 4.3a se observa la película de ZnO y en la figura 4.3(b-d) se observan las películas de ZnO-Nd con diferentes porcentajes de Nd. La figura 4.3a de SEM para una película de ZnO muestra que la superficie de la película presenta estructuras en forma de esferas. En el proceso de crecimiento de las estructuras tipo esferas sugerimos que ocurre de esta forma, en el reactor entra hidrógeno molecular que pasa por el filamento a 2000°C y se descompone en hidrógeno atómico el cual ataca la pastilla de ZnO(s) formando los precursores de Zn(g) y OH(g) como se propone en la siguiente reacción [38]:



En la reacción 4.2, la pastilla de ZnO(s) al entrar en contacto con H atómico se descompone en Zn(g) y OH(g). De la reacción 4.3, el Zn(g) se adhiere a la superficie del sustrato quedando como núcleo formando algunas gotas de Zn(líquido) que actúan como sitios de nucleación y los oxígenos se empiezan a unir con el Zn(l) de esta manera se forman las estructuras tipo esfera de ZnO(s) [38]. En la figura 4.3(b-d) se observa la película de ZnO-Nd con diferentes porcentajes de Nd. Para la formación de las películas de ZnO-Nd el proceso de crecimiento es muy similar, pero la diferencia es que aquí se forman estructuras de ZnONd [38]. Aquí se puede observar en comparación con la película de ZnO que cuando se va aumentando el porcentaje de Nd hay una disminución del tamaño de las esferas. Se observa que en las películas de ZnO-Nd (<150um) se tiene un tamaño más pequeño en comparación con la película de ZnO (>150um) y se sugiere que la disminución del tamaño de las esferas de ZnO-Nd se debe al mecanismo de nucleación en el proceso de crecimiento debido a que el radio iónico del Nd es más grande que el de Zn se tiene una velocidad de nucleación más baja que en la película de ZnO [13]. Finalmente, se observa que las esferas de ZnO-Nd van disminuyendo su tamaño cuando se va aumentando la cantidad de Nd en el ZnO y se sugiere que esto se debe a que los iones de Nd originan granos pequeños que contribuyen en la nucleación del cristal, mientras que los granos de Nd atrapados en la matriz impiden el crecimiento del grano de ZnO-Nd debido a la diferencia del radio iónico del Zn y del Nd como se mencionó anteriormente [81].

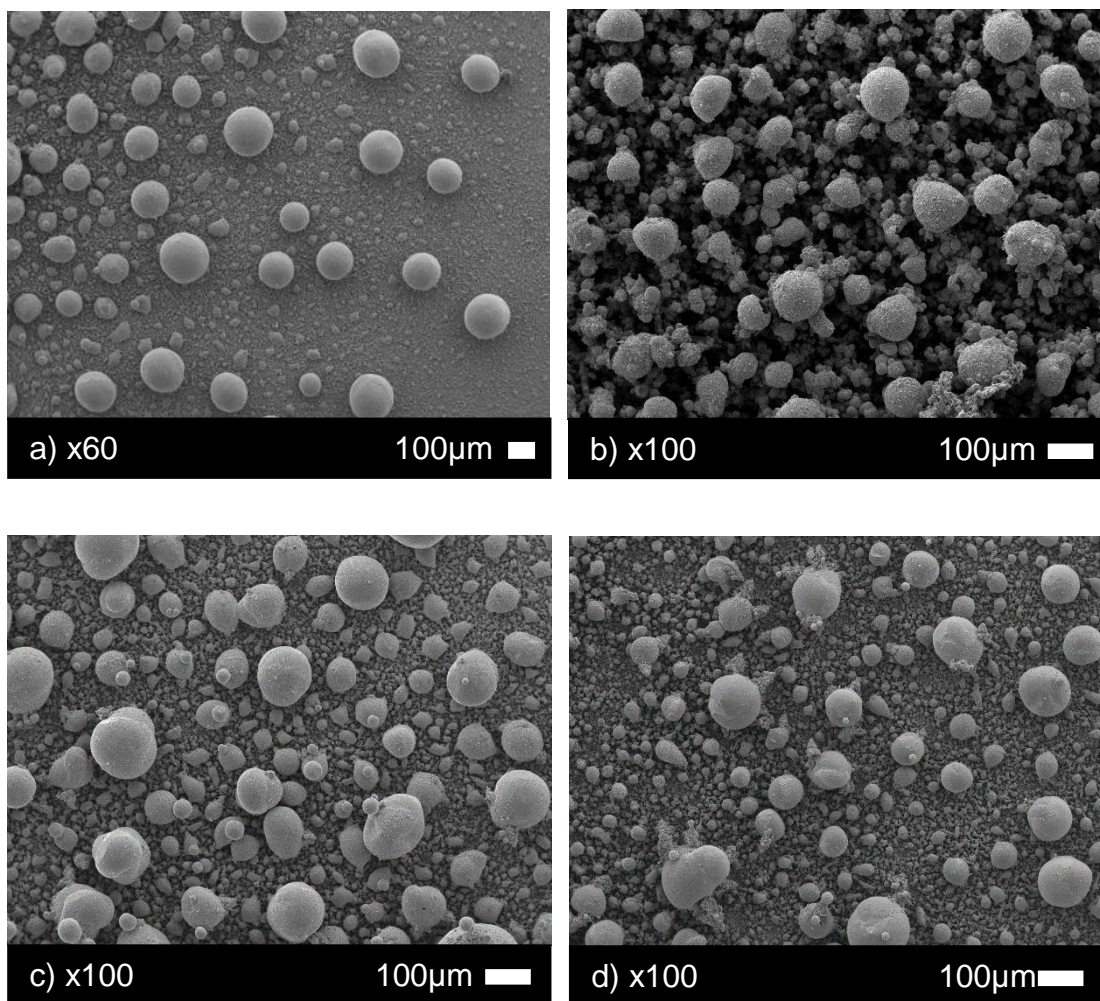
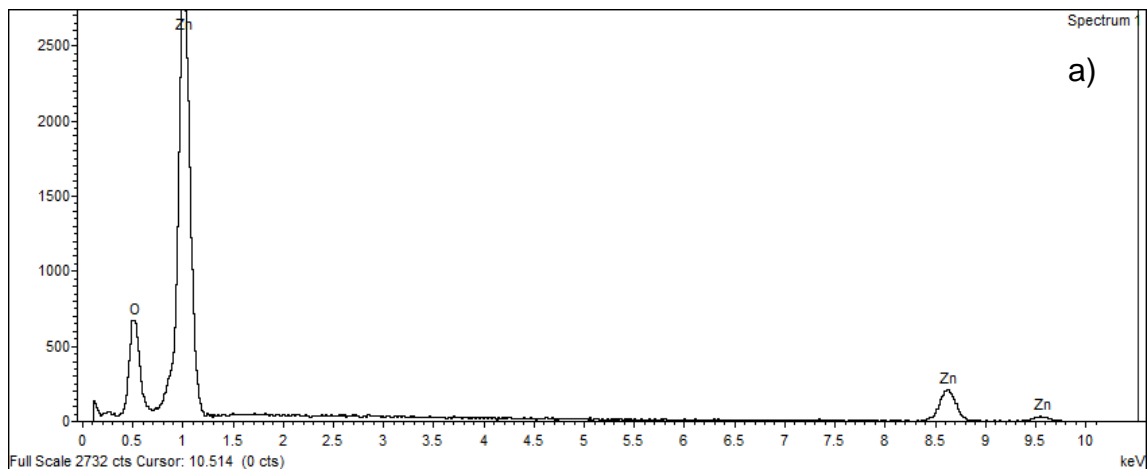


Figura 4.3. SEM de películas de ZnO y ZnO-Nd a diferentes porcentajes de Nd, a) ZnO, b) ZnO-Nd (ZnO=99% y Nd=1%), c) ZnO-Nd (ZnO=97% y Nd=3%), d) ZnO-Nd (ZnO=95% y Nd=5%).

#### 4.1.4 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

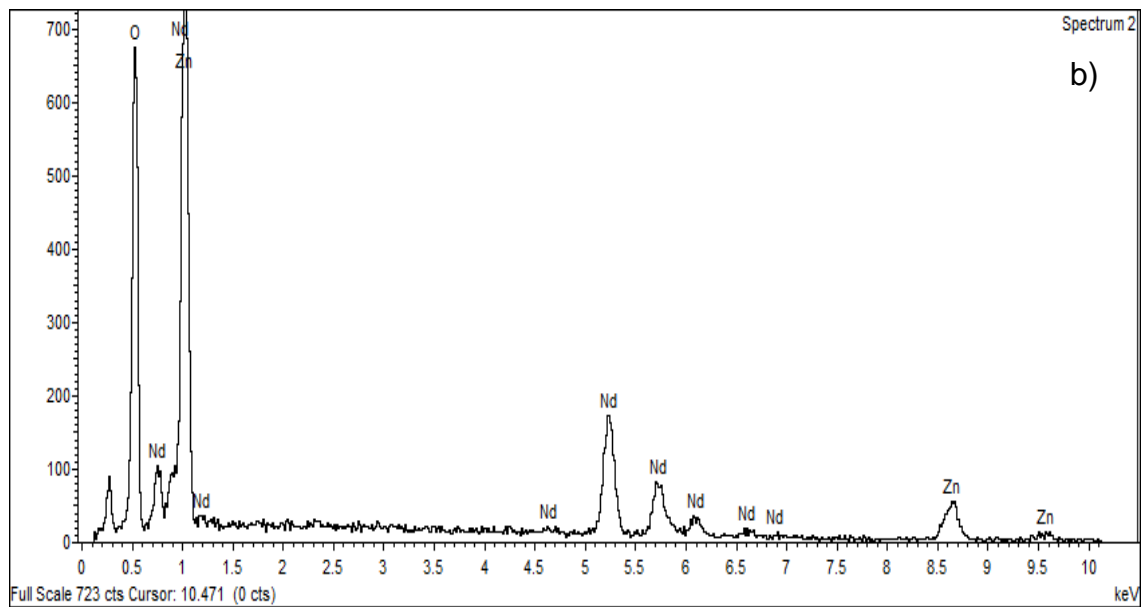
La figura 4.4a muestra el análisis de EDS para la película de ZnO. En el EDS de la película de ZnO se observan los elementos químicos de Zn y O. Se sugiere que cuando el H ataca la pastilla de ZnO, lo descompone en átomos de Zn y O que son transportados en el interior del reactor. El Zn que tiene un punto de ebullición de 907°C se adhiere al sustrato (900°C) por la diferencia de temperatura y queda como sitio de nucleación y entonces los átomos de O comienzan a unirse al Zn y de esta manera se obtiene la película de ZnO. La figura 4.4(b-d) muestra el EDS para las

películas de ZnO-Nd con la finalidad de confirmar la presencia de Nd en el ZnO. Se observan que las películas presentan elementos químicos de Zn, O, Nd. El proceso de formación es parecido a la película de ZnO, al formarse el ZnO como se describe anteriormente, los átomos de Nd se empiezan a unir al O del Zn y así se forma la película de ZnO-Nd. En la tabla 4.2 se muestra el porcentaje atómico promedio de composición elemental de películas de ZnO y ZnO-Nd. El porcentaje atómico promedio es de ZnO=69.36% y O=30.64%, debido a esto se propone de DRX y EDS que se tienen esferas core-shell que son ricas en Zn, donde el Zn es el núcleo (core) y el ZnO (Shell) [38]. El pico de Carbón que aparece es debido a la tira de papel que se usa en la medición.

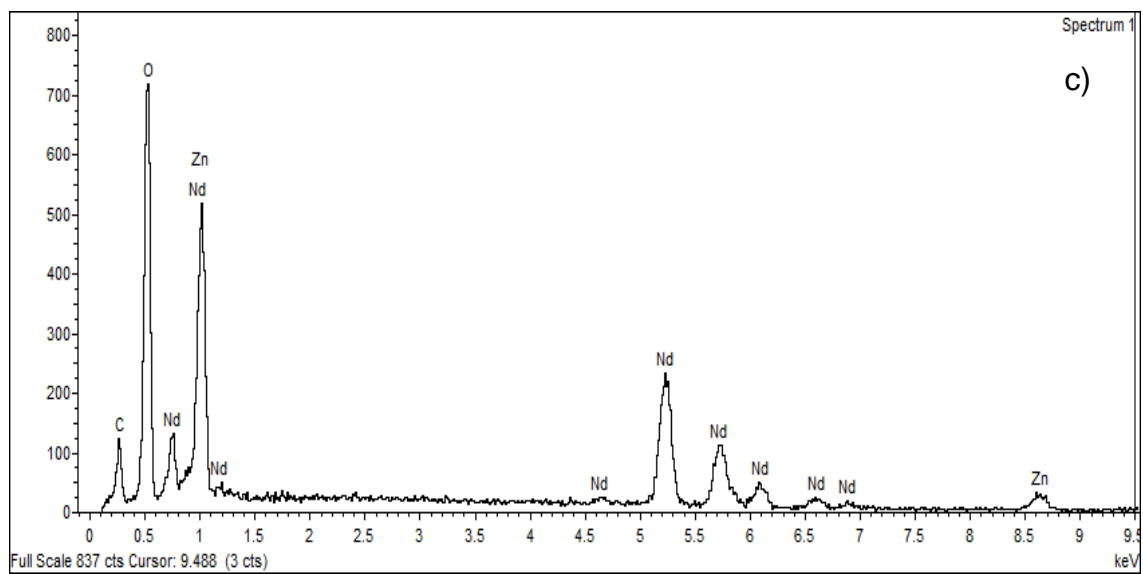


(a)

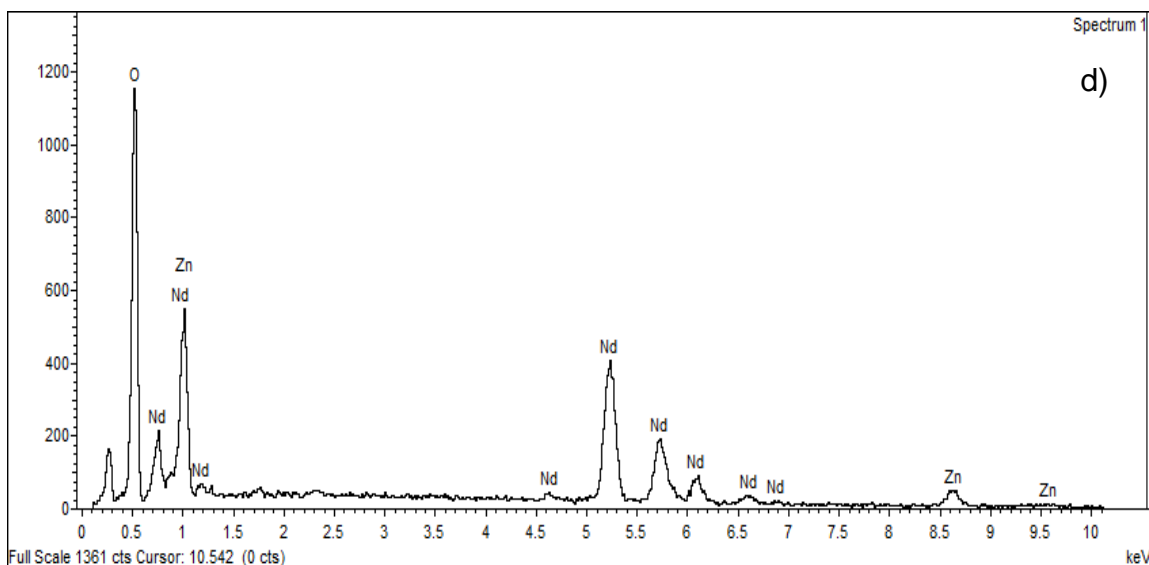




(b)



(c)



(d)

Figura 4.4. EDS de películas de ZnO y ZnO-Nd a diferentes porcentajes de Nd, a) ZnO, b) ZnO-Nd (ZnO=99% y Nd=1%), c) ZnO-Nd (ZnO=97% y Nd=3%), d) ZnO-Nd (ZnO=95% y Nd=5%).

Tabla 4.2. Porcentaje atómico promedio de composición elemental de películas de ZnO y ZnO-Nd.

Muestra	Zn (%)	O (%)	Nd (%)
ZnO	69.36	30.64	0
ZnO:Nd 1%	68.73	31.26	0.01
ZnO:Nd 3%	67.35	32.57	0.08
ZnO:Nd 5%	65.21	34.65	0.14

#### 4.1.5 Espectroscopía ultravioleta-visible por Reflectancia Difusa (DRS-UV)

La técnica de DRS-UV nos sirve para poder estimar la absorbancia de las películas de ZnO y ZnO-Nd depositadas sobre sustratos de silicio, conociendo la absorbancia podemos estimar el bandgap óptico. La figura 4.5 muestra el espectro de DRS-UV

con un intervalo de longitud de onda de 300nm a 1000nm de las películas de ZnO y ZnO-Nd con la finalidad de estudiar sus propiedades ópticas. Se observa que solo hay una disminución del %R de las películas de ZnO-Nd con respecto a la película de ZnO lo que resulta en que hay una mejor absorción de luz.

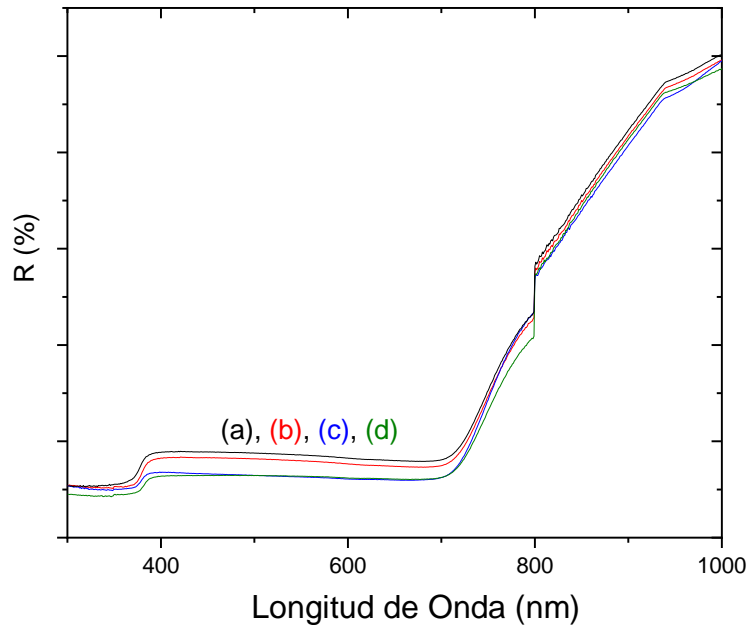


Figura 4.5. Reflectancia de las películas de ZnO y ZnO:Nd a diferentes porcentajes de Nd, a) ZnO, b) ZnO-Nd (ZnO=99% y Nd=1%), c) ZnO-Nd (ZnO=97% y Nd=3%) y d) ZnO-Nd (ZnO=95% y Nd=5%).

De la técnica de %R se puede calcular la absorbancia por el método de Kubelka-Munk [81] con la siguiente ecuación 4.4:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Donde  $R$  es la reflectancia difusa de la capa,  $K$  es el coeficiente de absorción molar,  $S$  es la cantidad de dispersión [81]. En la figura 4.6 se muestra el espectro de absorbancia de las películas de ZnO y ZnO-Nd en un intervalo de longitud de onda de 300nm a 1000nm. Se observa que hay una mejora en la región del ultravioleta y también en la región del espectro visible. Se observa un desplazamiento de la banda excitónica de la película de ZnO-Nd (con ZnO=95% y Nd=5%) hacia la derecha en

comparación con la banda excitónica de la película de ZnO el cual se sugiere que corresponde a la absorción intrínseca del bandgap y se deben a las transiciones electrónicas que ocurren entre la banda de valencia y la banda de conducción [10]. Se observa en la región de  $\sim 650\text{nm}$  a  $\sim 800\text{nm}$  que en las películas de ZnO se observa una menor absorbancia en comparación con las películas de ZnO-Nd. Se observa una mejora en la absorción de las películas de ZnO-Nd ya que hay un desplazamiento hacia la derecha a longitudes de onda mayores y una intensidad más alta de la absorción en comparación a las películas de ZnO lo que significa que los iones de  $\text{Nd}^{+3}$  entraron bien en la estructura del cristal de ZnO (proponiendo el dopado) [45].

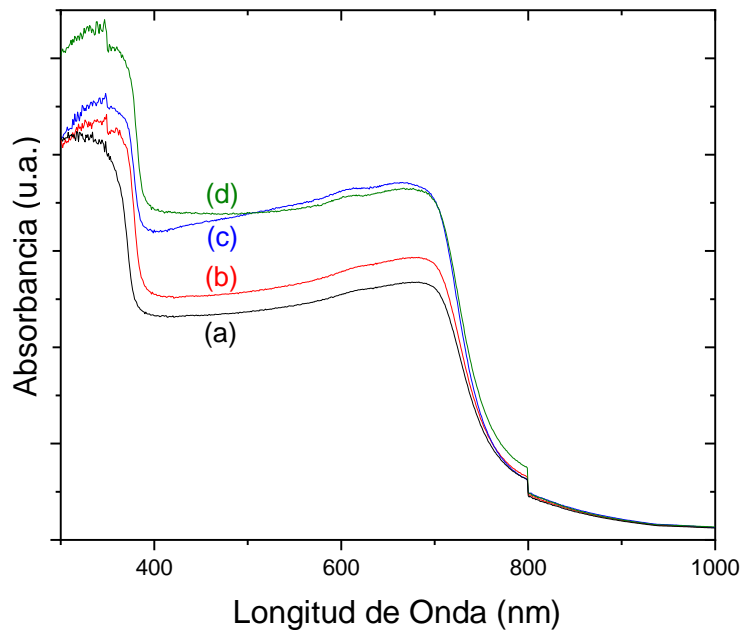


Figura 4.6. Absorbancia estimada de las películas de ZnO y ZnO-Nd a diferentes porcentajes de Nd, a) ZnO, b) ZnO-Nd (ZnO=99% y Nd=1%), c) ZnO-Nd (ZnO=97% y Nd=3%) y d) ZnO-Nd (ZnO=95% y Nd=5%).

En la figura 4.7 se muestra el espectro de absorción óptica de las películas de ZnO y ZnO-Nd obtenido por DRS-UV en un intervalo de energía de 1.5 a 3.7eV a temperatura ambiente. El bandgap de las películas es calculado por el método de Kubelka-Munk [82] y se observa en la gráfica 4.7 donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la energía del fotón,  $E_g$  es el band gap óptico y  $n$

es igual al valor de  $1/2$  para materiales con bandgap ópticos directos [81]. El valor de  $n$  se puede seleccionar entre  $n=1/2$  para bandgaps ópticos directos y  $n=2$  para bandgaps indirectos [81] pero la mejor línea obtenida es con  $n=1/2$  lo cual indica que es una transición directa permitida y por esta razón se utiliza  $n=1/2$  [81]. La energía del bandgap óptico se encuentra al trazar y extrapolar una línea hasta tocar el eje de las abscisas  $E$  con ordenada igual a 0, de esta manera podemos encontrar el valor del bandgap óptico [81]. Se observa que disminuye el valor del bandgap en las películas de ZnO-Nd en comparación con la película de ZnO, esto se debe a que como se crean más vacancias de O en la red de ZnO debido a la incorporación del Nd, se produce una distorsión de los niveles de energía lo que resulta en un ligero disminución del bandgap [83].

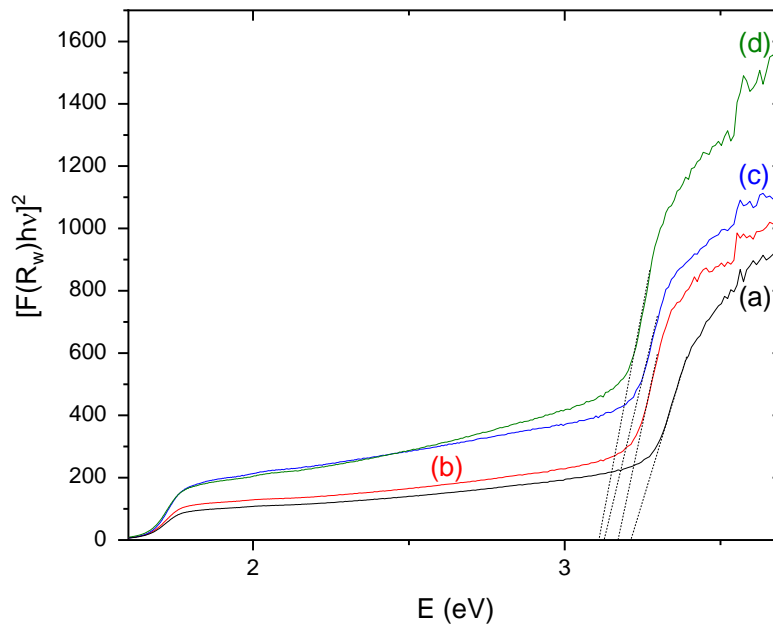


Figura 4.7. Grafica de absorción óptica de las películas de ZnO y ZnO-Nd a diferentes porcentajes de Nd, a) ZnO, b) ZnO-Nd (ZnO=99% y Nd=1%), c) ZnO-Nd (ZnO=97% y Nd=3%) y d) ZnO-Nd (ZnO=95% y Nd=5%)

También debido a que el strain y el stress cambian el espaciado interatómico de los semiconductores entonces se sugiere que por esta razón la energía del gap cambia [13]. El valor diferente del bandgap de las películas de ZnO y ZnO-Nd

confirman la incorporación de los iones de Nd en la red de ZnO (proponiendo el dopado) [23]. El bandgap de las películas se muestra en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Bandgap de las películas de ZnO-Nd.

Muestra	Bandgap
ZnO	3.23eV
ZnO-Nd (ZnO=99% y Nd=1%)	3.18eV
ZnO-Nd (ZnO=97% y Nd=3%)	3.12eV
ZnO-Nd (ZnO=95% y Nd=5%)	3.1eV

#### 4.1.6 Análisis de Fotoluminiscencia (FL)

En la figura 4.8 se observa el espectro de FL de las películas de ZnO y ZnO-Nd a temperatura ambiente medido de 350 a 750nm esto con la finalidad de estudiar el comportamiento del Nd en el ZnO. Para la película de ZnO se observa una banda centrada a  $\sim 380$  nm nombrada como emisiones cerca del borde de la banda que se abrevia como NBE y que se debe a la transición banda a banda, también se observa otra banda centrada a  $\sim 502$  nm nombrada como emisiones de nivel profundo que se abrevia como DLE que se debe a las transiciones a través de los centros profundos con niveles de energía en la brecha prohibida, también se debe a las vacancias de oxígeno y el grupo hidroxilo [23,38]. Está reportado que la banda DLE se debe a diferentes defectos en la red, como intersticiales de oxígeno o intersticiales de Zinc, vacancias de oxígeno o vacancias de zinc, o impurezas externas debido a la sustitución de los átomos [13]. Para las películas de ZnO-Nd se observa un aumento en la banda NBE que se debe al cambio en el bandgap debido a la incorporación del Nd en la matriz de ZnO [84]. También se observa un aumento en la intensidad de la banda DLE conforme se va aumentando la concentración de Nd, nuestro resultado de FL concuerda con algo parecido reportado por otro método de síntesis [45]. El aumento en la intensidad de la banda DLE conforme se va aumentando la concentración de Nd se sugiere que es debido

a que al doparse el ZnO con Nd se crean más centros de defectos como vacancias de oxígeno y por esa razón se da el aumento de la FL [84]. Además, debido a la distorsión de la red se sugiere que la banda de energía (bandgap) sufre una ruptura y por esta razón se abarca un mayor intervalo de longitud de onda en el espectro de FL [63]. Se observa que la banda DLE es mayor que la banda NBE, esto puede ser debido a que cuando el Nd se mete en la red del ZnO se generan más vacancias de oxígeno y esto genera una mejor transmisión de electrones de la banda de conducción de las vacancias de oxígeno a la banda de valencia [45].

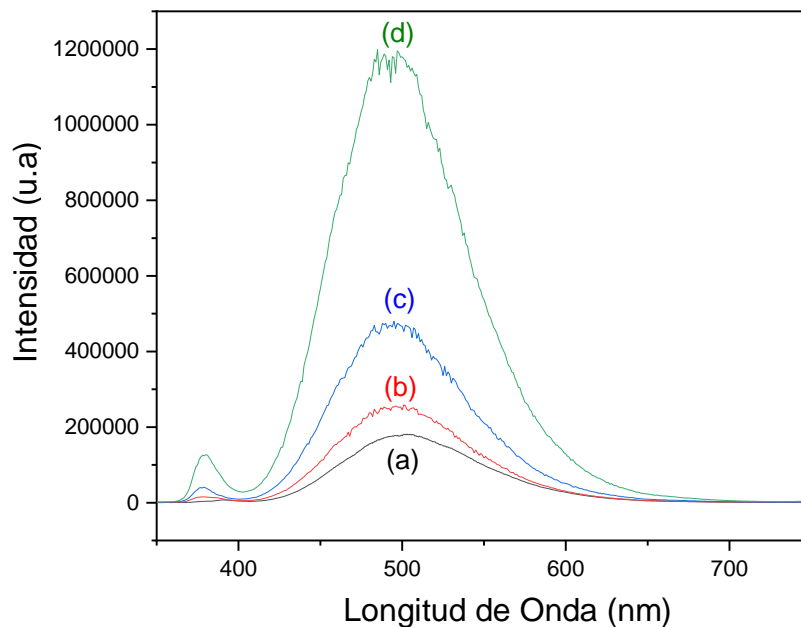
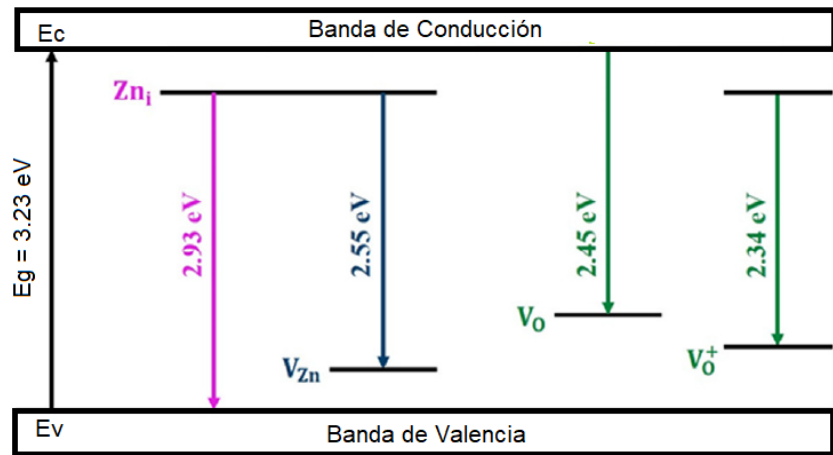


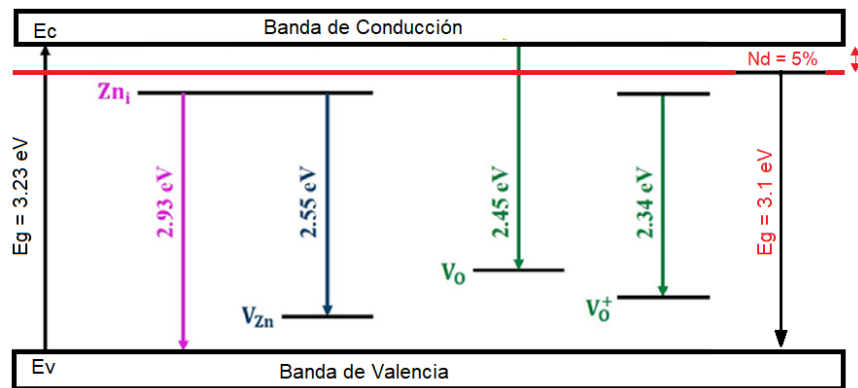
Figura 4.8. FL de películas de ZnO y ZnO-Nd a diferentes porcentajes de Nd, a) ZnO, b) ZnO-Nd (ZnO=99% y Nd=1%), c) ZnO-Nd (ZnO=97% y Nd=3%) y d) ZnO-Nd (ZnO=95% y Nd=5%).

También está reportado en la literatura que cuando hay una disminución del tamaño de la partícula se crean más vacancias de oxígeno lo que da como resultado una mejor FL [23]. De SEM se puede observar que hay una disminución del tamaño de las esferas lo cual se sugiere que por esta razón también aumenta la FL [23]. La banda DLE ( $\sim 502\text{nm}$ ) surge de los huecos/electrones fotogenerados de los defectos de la superficie que generan recombinación radiativa, y se debe a varios niveles de energía relacionados con diferentes defectos (como vacancias de O) [85]. La

recombinación de un hueco fotogenerado con una  $V_o$  pueden ionizar a la  $V_o$  en el ZnO, entonces al tener una vacancia ionizada ( $V_o^+$ ) da como resultado una mayor emisión de FL [85]. En el diagrama de niveles de energía (figura 4.9a) para ZnO se muestran las transiciones de los diferentes defectos que dan origen a la emisión de FL [86]. Se propone que el aumento de la intensidad de FL en ZnO-Nd se debe al ligero desplazamiento de la banda mínima de conducción a un estado de energía más bajo (figura 4.9b), pasando de un  $E_g = 3.23$  eV (ZnO) a un  $E_g = 3.1$  eV (ZnO-Nd) [3].



(a)



(b)

Figura 4.9. Diagrama de niveles de energía de a) ZnO y b) ZnO-Nd [86].

A continuación, se discute algunas mediciones para películas con concentraciones altas de Nd.



## 4.2 PELÍCULAS DE ZnO-Nd CON CONCENTRACIONES ALTAS DE Nd

### 4.2.1 Caracterización estructural por DRX para concentraciones altas de Nd.

En la figura 4.10 se muestra el patrón de DRX para la película de ZnO y ZnO-Nd 1:3. En la figura 4.10 (b-c) se observa un ligero desplazamiento de los planos de ZnO-Nd en comparación de los planos de ZnO (figura 4.10a), esto se debe a que el Nd se incorpora sustitucionalmente en la red de ZnO logrando el dopado [10]. En un análisis más detallado (figura 4.10(a-c)), se observan los planos de ZnO, Zn y de Zn(OH)<sub>2</sub>, esto es debido a que en el proceso hay OH que se están transportando y se unen al Zn y forman compósitos de ZnO:Zn(OH)<sub>2</sub>. Se observan los planos de Nd, por lo que tenemos compósitos de ZnO:Nd. Además, se observan los planos de Nd(OH)<sub>3</sub>, esto es debido a que algunos átomos de Nd se depositan también sobre la superficie de la película quedando compósitos de ZnO:Nd(OH)<sub>3</sub>. En la figura 4.10c para películas de bajos porcentajes de Nd (como efecto de comparación para películas de concentraciones altas de Nd), se observa mejor que aparecen ligeramente 3 planos de Nd(OH)<sub>3</sub> a ~26.96, ~29.76 y ~40.54, por lo que se propone que se tienen compósitos de ZnO:Nd(OH)<sub>3</sub> en todas las películas a diferentes concentraciones de Nd (bajas o altas). Debido a que se observan los planos de Zn y ZnO se tienen estructuras core-shell [38]. En la figura 4.10d se observa la DRX para el polvo de Nd(OH)<sub>3</sub>, esto es con la finalidad de mostrar que también existen los planos de Nd(OH)<sub>3</sub> en las películas a diferentes concentraciones de Nd, solo que están superpuestos con los planos de ZnO. Debido a que se observa el desplazamiento de los planos de ZnO-Nd y como también se observan los planos de Nd(OH)<sub>3</sub> se propone que coexisten las formas de dopado y compósito.

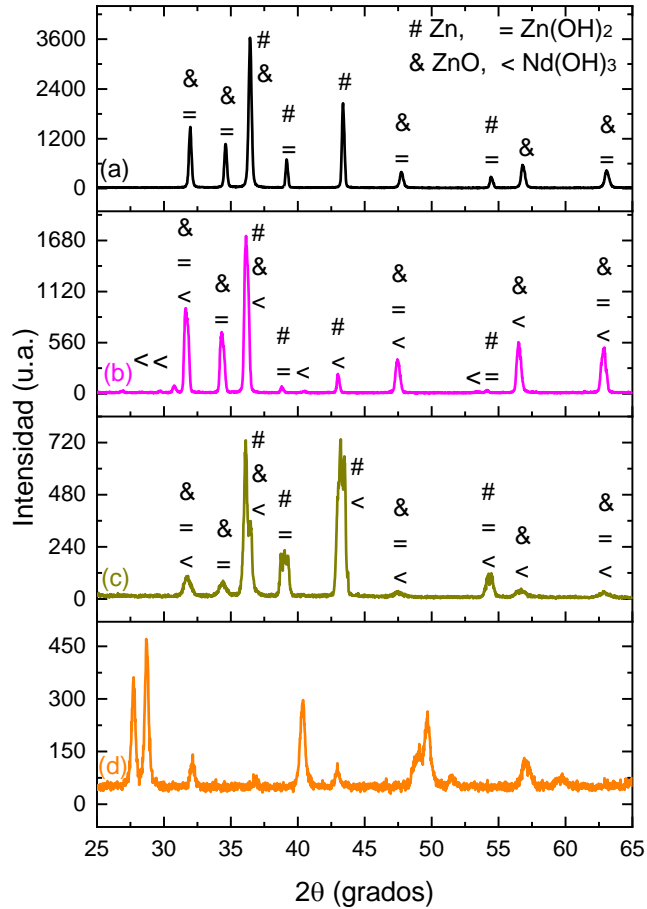


Figura 4.10. a) ZnO, b) ZnO-Nd (ZnO=99% y Nd=1%), c) ZnO-Nd 1:3, d) polvo de Nd(OH)<sub>3</sub>.

#### 4.2.2 Análisis morfológico SEM para concentraciones altas de Nd.

En la figura 4.11a se observa la superficie de una esfera individual de ZnO, no se observan espinas grandes. En la figura 4.11b de SEM para la película de ZnO-Nd 1:3 se pueden observar estructuras tipo esferas como con picos sobre la superficie de las esferas esto es debido a la alta concentración de Nd lo que resulta en una esfera como con forma de erizo de mar con alambres en su superficie [80].

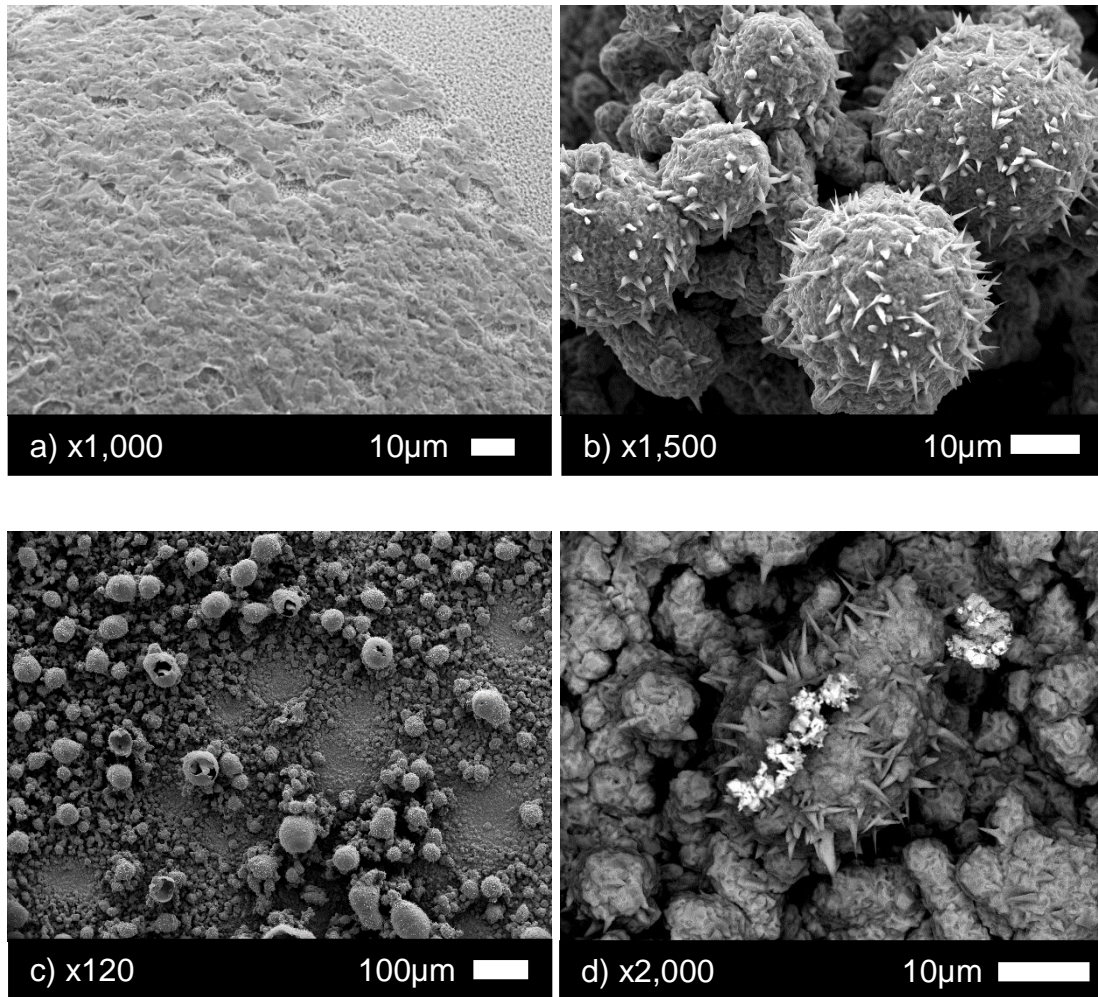


Figura 4.11. SEM de la película de ZnO y ZnO-Nd 1:3, a) superficie de una esfera de ZnO, b) ZnO-Nd 1:3 (x1500), c) ZnO-Nd 1:3 (x120) y d) ZnO-Nd 1:3 de otra zona de escaneo donde se detecta el aglomerado [87].

En la figura 4.11c se puede observar que algunas esferas están rotas o huecas, esto es debido a que al incorporarse el Nd las esferas disminuyen su tamaño y existe una mayor presión adentro de la esfera por la disminución de su tamaño, ya que al ocurrir el proceso como se lleva a una temperatura alta (900°C) en algunas esferas se genera una sobrepresión de vapor en el núcleo de Zn de la esfera el cual trata de liberarse lo que hace que se rompa el caparazón de ZnO-Nd quedando solamente esferas de ZnO-Nd huecas [33]. También se observan esferas muy pequeñas, la disminución del tamaño de las esferas de ZnO al incorporar el Nd puede aumentar el contenido de vacancias de oxígeno por lo cual se sugiere que

se da un incremento de la FL [23]. En la figura 4.11b, de la diferente morfología observada, como se obtienen esferas tipo erizo de mar se propone que tenemos el dopado, sin embargo, de la figura 4.11d, se observa un aglomerado de  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ , por lo que se propone que tenemos también un compuesto de  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  sobre la superficie de la película, proponiendo que las dos formas coexisten. En la figura 4.12 y 4.13 se puede ver más detalladamente esto, donde se observa el mapeo de colores de los diferentes elementos químicos y se observa que el Nd está distribuido homogéneamente (proponiendo el dopado) sin embargo, como también se observa una aglomeración de  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  se propone que tenemos también un compuesto de  $\text{ZnO}:\text{Nd}(\text{OH})_3$ .

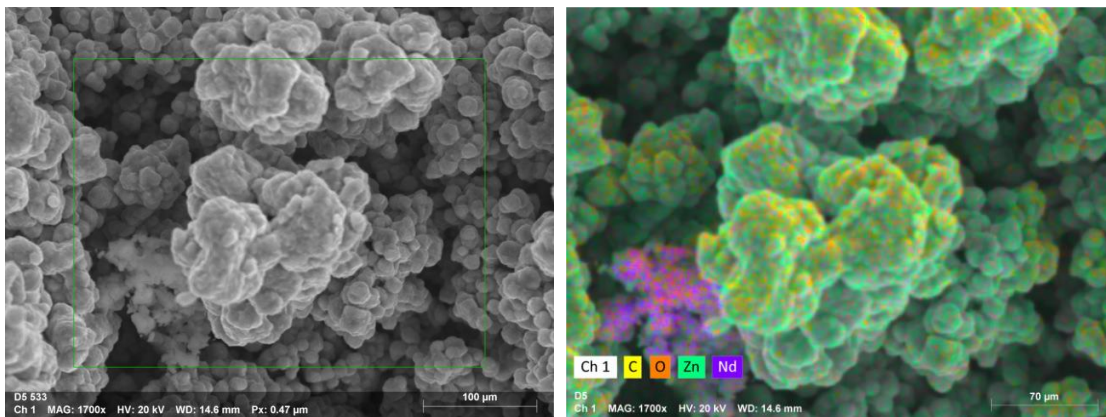


Figura 4.12. Mapeo SEM de los diferentes elementos químicos por colores de la película de  $\text{ZnO-Nd}$  1:3 [87].

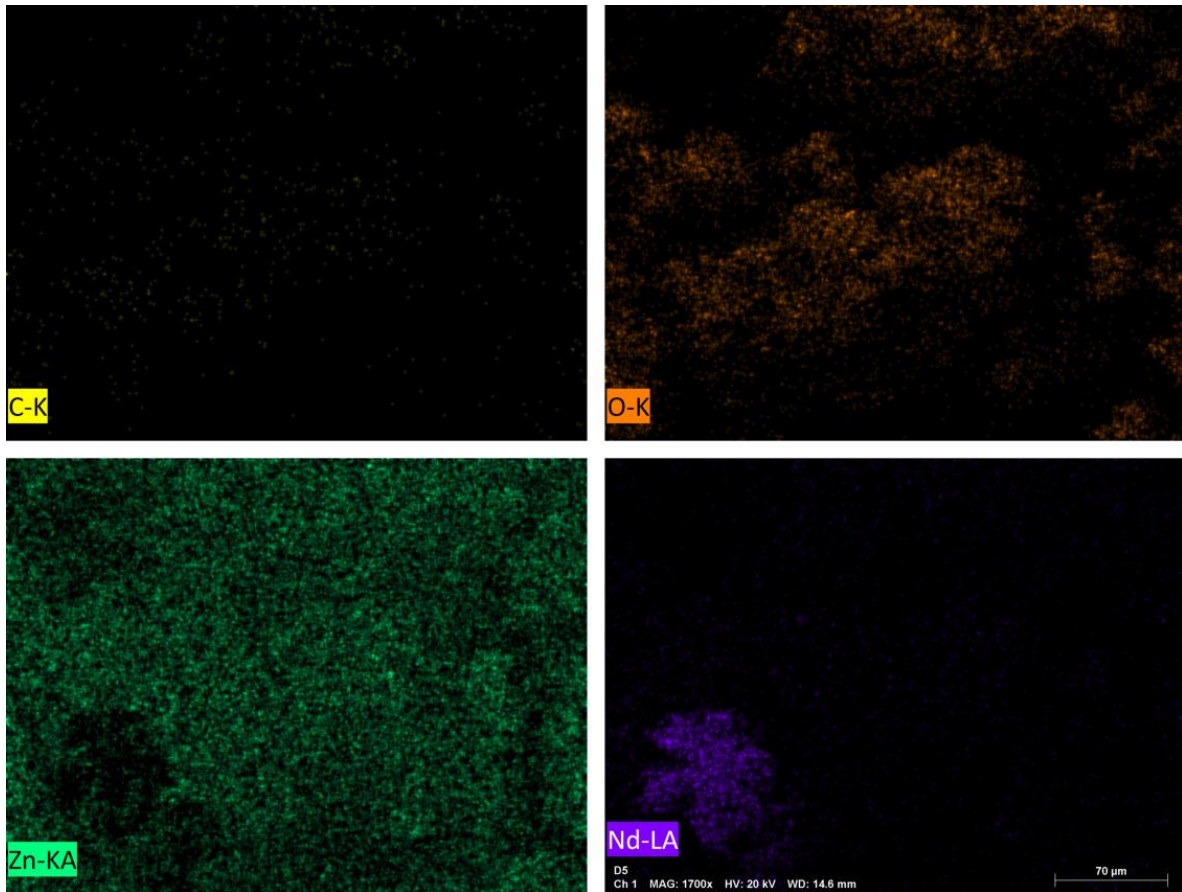


Figura 4.13. Mapeo individual SEM de los diferentes elementos químicos por colores de la película de ZnO-Nd 1:3 [87].

En la figura 4.14 se ve la morfología para la película de  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ , no se observan estructuras tipo esferas, pareciera que solo es el puro  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  depositado sobre la superficie del sustrato de Silicio.

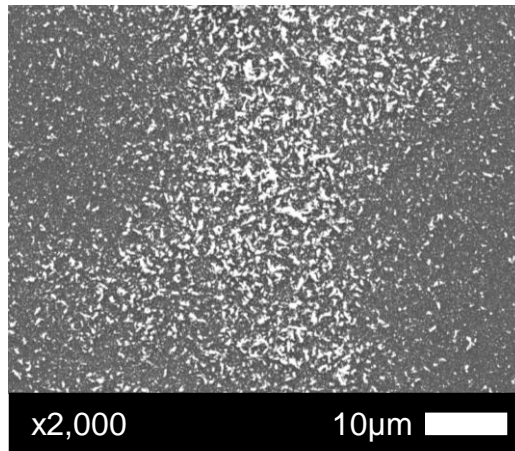


Figura 4.14. SEM de la película de  $\text{Nd(OH)}_3$ .

#### 4.2.3 EDS para concentraciones altas de Nd

En la figura 4.15 se puede observar el EDS de la película de ZnO-Nd 1:3 con la finalidad de confirmar la presencia de Nd en el ZnO. En el EDS de la película de ZnO-Nd 1:3 se observa que la película presenta los elementos químicos de Zn, O, Nd. En EDS se observa un mayor porcentaje atómico de Nd en comparación de las películas de bajo porcentaje de Nd. Se observa un pico de Carbón que es de la tira de papel con la que se mide la muestra. En la tabla 4.4 se observa la composición elemental de los elementos químicos de películas de ZnO y ZnO-Nd.

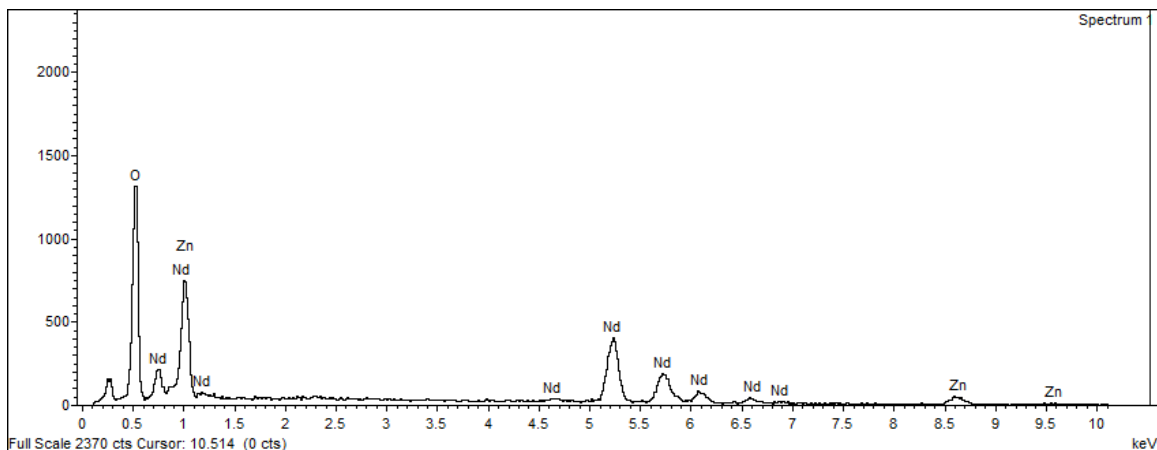


Figura 4.15. EDS para la película de a) ZnO-Nd 1:3 [87].

Tabla 4.4. Composición elemental de los elementos químicos de la película ZnO-Nd 1:3.

Muestra	Zn (%)	O (%)	Nd (%)
ZnO	69.36	30.64	0
ZnO-Nd 1:3	63.64	35.11	1.25
ZnO-Nd 1:3	43.99	45.22	10.79

#### 4.2.4 Caracterización óptica de FL para concentraciones altas de Nd.

En la figura 4.16c se observa la FL para la película de ZnO:Nd 1:3 (alta concentración de Nd) y se puede observar que también hay un aumento de la FL de la película de ZnO-Nd 1:3 en comparación de la película de ZnO-Nd (porcentaje bajo de Nd, con ZnO=95% y Nd=5%) (figura 4.16b). A pesar de que se ha introducido una mayor cantidad de Nd en el proceso (figura 4.16c), se ve que los iones de Nd todavía ocupan posiciones adecuadas en la red del ZnO y por esa razón se sigue incrementado la FL, aclarando que aun cuando la pastilla tenga una concentración alta en el proceso de crecimiento de la película solo una baja concentración de Nd es lo que se desprende de la pastilla de ZnO:Nd(OH)<sub>3</sub>. Está reportado en la literatura que un exceso de iones de Nd<sup>+3</sup> disminuirán la FL [23]. Debido a las diferencias de carga de Zn<sup>+2</sup> y Nd<sup>+3</sup> y el diferente radio iónico, se sugiere que cuando hay un exceso de Nd, el Nd además de incorporarse a la red de ZnO como sustitucional también se empieza a quedar en los límites del grano y por esa razón ya no se puede seguir aumentando la FL lo que resulta en una disminución de la misma [45].

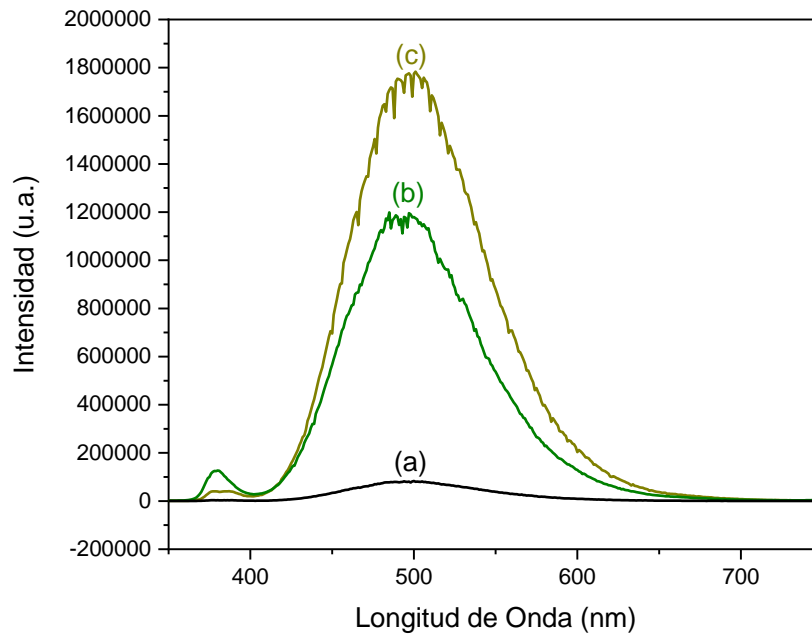


Figura 4.16. FL de películas de ZnO-Nd, a) ZnO, b) ZnO-Nd (porcentaje bajo de Nd, con ZnO=95% y Nd=5%) y c) ZnO-Nd 1:3 (concentración alta de Nd).



# CONCLUSIONES

La síntesis de películas de ZnO-Nd sobre sustratos de silicio por el método de HFCVD actualmente no está estudiada y al parecer los resultados mostrados son los primeros reportados por este método. El método HFCVD relativamente es económico y las películas se obtienen en tiempos cortos, por esta razón se estudiaron las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas de ZnO-Nd. A continuación, se presentan las conclusiones obtenidas de este proyecto de tesis:

- De las mediciones de DRX se observa que los planos de ZnO coinciden con la estructura hexagonal de wurtzita del ZnO. Se observa un desplazamiento de los planos de la película ZnO-Nd, lo cual se debe a que el Nd se incorpora al ZnO, por lo que se propone que tenemos el ZnO dopado con Nd. Se observan los planos principales de ZnO, Zn, por lo que se propone que se tienen estructuras core-shell donde el ZnO es el núcleo (core) y el ZnO es el caparazón (Shell). También se observan los planos principales de  $\text{Zn(OH)}_2$ ,  $\text{Nd(OH)}_3$  que están superpuestos con los planos de ZnO y Zn, por lo que se propone que se tienen compósitos de  $\text{ZnO:Zn(OH)}_2$  y  $\text{ZnO:Nd(OH)}_3$  sobre la superficie de la película, por esta razón coexiste las formas de dopado y compósito en las películas de ZnO-Nd.
- De resultados de RAMAN, se observa la presencia de la banda a  $\sim 574.45 \text{ cm}^{-1}$  por lo que tenemos estructuras core-shell.
- A partir de las mediciones de SEM, se observa una diferente morfología de las películas de ZnO y ZnO-Nd. Las películas de ZnO-Nd presentan espinas sobre la superficie de las esferas, se propone que esta forma como de erizo de mar se debe a que el Nd actúa como catalizador nucleando en el ZnO y así modifica la morfología de la esfera de ZnO. Se observa que las esferas de ZnO-Nd disminuyen de tamaño en comparación de las esferas de ZnO, esto se debe a que en ZnO-Nd se tiene una velocidad de nucleación más

baja, esto es por la incorporación del Nd en ZnO (logrando el dopado). También se observa una pequeña cantidad de aglomeraciones de  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  sobre la superficie de la película, por lo que se tiene también un compuesto de  $\text{ZnO}:\text{Nd}(\text{OH})_3$ .

- El análisis EDS confirma la presencia de Nd. El porcentaje atómico promedio en las estructuras de ZnO-Nd muestra que el  $\text{Nd} < 1.25\%$  por lo que se tiene el dopado, pero analizando la parte de la aglomeración se observa que el  $\text{Nd} = 10.79\%$  por lo que se tiene un compuesto de  $\text{ZnO}:\text{Nd}(\text{OH})_3$ .
- De resultados de DRS-UV se observa una disminución del bandgap en las películas de ZnO-Nd en comparación con la película de ZnO, esto se debe a que como se crean más vacancias de O en la red de ZnO debido a la incorporación del Nd, se produce una distorsión de los niveles de energía lo que resulta en una pequeña disminución del bandgap.
- A partir del análisis de FL, se observa una mayor intensidad en las películas de ZnO-Nd en comparación con la película de ZnO, esto se debe a que hay un aumento de vacancias de O debido a la incorporación del Nd en el ZnO (dopado). La banda DLE ( $\sim 502\text{nm}$ ) se debe a los huecos/electrones fotogenerados de los defectos de la superficie que generan recombinación radiativa de los niveles de energía relacionados con diferentes defectos (como vacancias de O).

## TRABAJO A FUTURO

En base a los resultados obtenidos de ZnO-Nd en este proyecto de tesis se puede proponer una línea de investigación a futuro para un diodo LED, pero no se limita a esta aplicación.

## APÉNDICE

### Apéndice A. Limpieza del filamento de tungsteno con HF.

El filamento de tungsteno (figura A) se mete en un vaso de precipitado con una solución de HF 1:10 (HF:H<sub>2</sub>O desionizada) por un tiempo de 10 segundos para eliminar restos de algún material pegado en el filamento de tungsteno. Después se enjuaga con agua desionizada.



Figura A. Filamento de tungsteno.

### Apéndice B. Purgado del reactor HFCVD

Con una bomba de vacío (figura B) se hace vacío en el reactor para extraer todo lo que se encuentra adentro (gas, aire, etc.), después se llena el reactor con H<sub>2</sub> a presión atmosférica, se vuelve a hacer vacío y se vuelve a llenar con H<sub>2</sub>, se vuelve a hacer vacío y se vuelve a llenar con H<sub>2</sub>, esto es con el fin de garantizar que el reactor se encuentre libre de aire o con una mínima concentración de aire. El H<sub>2</sub> se envía hacia la intemperie, así se tiene un flujo constante de H<sub>2</sub> pasando adentro del reactor.



Figura B. Bomba de vacío.

### Apéndice C. Caracterización del filamento de tungsteno.

El filamento de tungsteno ya se ha caracterizado antes como se puede ver en la literatura, se trabajó con un variac y un filamento con las mismas condiciones con las que se ha trabajado antes el reactor vertical HFCVD y se caracterizó y daba los 83.4V requeridos como se describe en la tabla de caracterización del filamento.

#### **Apéndice D. Degasado del filamento de tungsteno.**

Para hacer la limpieza del filamento de tungsteno se hace un purgado del reactor HFCVD (apéndice B), después con el flujo de  $H_2$  pasando a través del filamento de tungsteno se le suministra con un variac un voltaje de 83.4V y se deja un tiempo encendido de 5 a 15 minutos dependiendo del material con el que se ha trabajado anteriormente ya que algunos materiales son más rápidos de desprenderse y otros tardan un poco más, pero por lo general con 5 minutos ya se tiene un filamento muy limpio. Después se apaga el filamento de tungsteno (0V), se cierra el flujo de  $H_2$ , se hace vacío.

#### **Apéndice E. Preparación de pastillas.**

Las pastillas de ZnO se hicieron de polvo comprimido de reactivo de ZnO de Mallinckrodt CHEMICALS, se tomó 0.4 g del reactivo y se colocó en un pastillero de acero inoxidable de ~1 cm de diámetro el cual se metió en una prensa digital de la marca PIKE TECHNOLOGIES que cuenta con un display donde muestra la cantidad de toneladas aplicadas sobre el pastillero, se usó 1 tonelada de presión para las pastillas ya que se vio que a esta presión las pastillas quedaban bien compactas y no se deshacían. Las pastillas de  $ZnO-Nd(OH)_3$  también se hicieron con un procedimiento muy similar al de las pastillas de ZnO, aquí se trabajó con un total de 0.4g como el 100% de porcentaje en peso y según el porcentaje que necesitaba cada pastilla de  $ZnO-Nd(OH)_3$  en una balanza analítica se fue pesando por separado el ZnO y  $Nd(OH)_3$  para finalmente mezclar la pastilla en un mortero de ágata con los porcentajes adecuados en porcentaje en peso.

#### **Apéndice F. Limpieza de sustratos**

Los sustratos utilizados son obleas de silicio tipo n, los cuales pasaron por un proceso de limpieza, primero se metieron en un vaso de precipitado con xileno por 10 minutos en una tina ultrasónica, después se metieron en un vaso de precipitado con acetona por 10 minutos en la tina ultrasónica, después se metieron en un vaso de precipitado con etanol por 10 minutos en la tina ultrasónica y finalmente se enjuagaron con agua desionizada. La tina ultrasónica contenía agua desionizada

con la finalidad de que no afectara la conductividad eléctrica de los sustratos de silicio.

## REFERENCIAS

- [1] Y.R. Sui, Y.G. Yue, Y.P. Song, B. Yao, Y. Cao, J.H. Lang, X.Y. Li, J.H. Yang. Cd-composition induced effects on structure, optical and electrical properties of sputtered  $Zn_{1-x}Cd_xO$  films. *Ceramics International* **2015**, 41, 5414-5420. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.106>.
- [2] H.Y. Guo, Y. Zhao, N. Lu, E. Kan, X.C. Zeng, X.J. Wu, J.L. Yang. Tunable magnetism in a nonmetal-substituted ZnO monolayer: a first-principles study. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 11336–11342. DOI:10.1021/jp2125069.
- [3] Abdus Saboor, Syed Mujtaba Shah, Hazrat Hussain. Band gap tuning and applications of ZnO nanorods in hybrid solar cell: Ag-doped verses Nd-doped ZnO nanorods. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2019**, 93, 215-225. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.01.009>.
- [4] V. Ney, S. Ye, T. Kammermeier, K. Ollefs, F. Wilhelm, A. Rogalev, S. Lebegue, A.L. Rosa, A. Ney. Structural and magnetic analysis of epitaxial films of Gd-doped ZnO. *Phys. Rev. B* **2012**, 85. DOI:10.1103/PhysRevB.85.235203.
- [5] N. Rana, Subhash Chand, Arvind K. Gathania. Tailoring the structural and optical properties of ZnO by doping with Cd. *Ceramics International* **2015**, 41, 12032-12037. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.017>.
- [6] A. Catellani, A. Calzolari. Codoping and Interstitial Deactivation in the Control of Amphoteric Li Dopant in ZnO for the Realization of p-type TCOs. *Materials* **2017**, 10, 332. <https://doi.org/10.3390/ma10040332>.
- [7] K. Yim, J. Lee, D. Lee, M. Lee, E. Cho, H.S. Lee, H.H. Nahm, S. Han. Property database for single-element doping in ZnO obtained by automated first-principles calculations. *Sci. Rep.* **2017**, 7.
- [8] R. López, T. Diaz, G. Garcia, R. Galeazzi, E. Rosendo, A. Coyopol, M. Pacio, H. Juárez, A. I. Oliva. Structural Properties of Zn-ZnO Core-Shell Microspheres Grown

by Hot-Filament CVD Technique. Journal of Nanomaterials **2012**, 7. doi:10.1155/2012/865321.

[9] Prami Nandi, Debajyoti Das. Photocatalytic degradation of Rhodamine-B dye by stable ZnO nanostructures with different calcination temperature induced defects. Applied Surface Science **2019**, 465, 546-556. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.193>.

[10] S. Chauhan, M. Kumar, S. Chhoker, S.C.Katyay, V.P.S.Awana. Structural, vibrational, optical and magnetic properties of sol-gel derived Nd doped ZnO nanoparticles. J. Mater. Sci. Mater. Electron **2013**, 24, 5102-5110.

[11] J. H. Zheng, J. L. Song, Z. Zhao, Q. Jiang, J. S. Lian. Optical and magnetic properties of Nd-doped ZnO nanoparticles. Crystal Research and Technology **2012**, 47, 713-718. DOI: 10.1002/crat.201200026.

[12] B. Roy, S. Chakrabarty, O. Mondal, M. Pal, A. Dutta, Effect of neodymium doping on structure, electrical and optical properties of nanocrystalline ZnO. Materials Characterization **2012**, 70, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.04.015>.

[13] Li Honglin, Lv Yingbo, Li Jinzhu, Yu Ke. Experimental and first-principles studies of structural and optical properties of rare earth (RE=La, Er, Nd) doped ZnO. Journal of Alloys and Compounds **2014**, 617, 102-107. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.019>.

[14] Jun-Qing Wen, Jian-Min Zhang, Guo-Xiang Chen, Hua Wu, Xu Yang. The structural, electronic and optical properties of Nd doped ZnO using first-principles calculations. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **2018**, 98, 168-173. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.01.002>.

[15] S. Geburt, M. Lorke, A.L. Rosa, T. Frauenheim, R. Roder, T. Voss, U. Kaiser, W. Heimbrod, C. Ronning. Intense intrashell luminescence of Eu-doped single ZnO nanowires at room temperature by implantation created Eu-O<sub>i</sub> complexes. Nano Lett. **2014**, 14. DOI:10.1021/nl5015553

- [16] Honglin Li, Zhong Zhang, Jinzhao Huang, Ruxi Liu, Qingbao Wang. Optical and structural analysis of rare earth and Li co-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, 550, 526-530. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.080>.
- [17] S.A. Aravindh, U. Schwingenschloegl, I.S. Roqan. Ferromagnetism in Gd doped ZnO nanowires: a first principles study. *J. Appl. Phys.* **2014**, 116, 233906.
- [18] Changlong Tan, Dan Sun, Long Zhou, Xiaohua Tian, Yuewu Huang. Nd-doped ZnO monolayer: High Curie temperature and large magnetic moment. *Superlattices and Microstructures* **2016**, 98, 416-422. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.09.010>.
- [19] X.J. Zhang, W.B. Mi, X.C. Wang, H.L. Bai. First-principles prediction of electronic structure and magnetic ordering of rare-earth metals doped ZnO. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, 617, 828-833. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.218>.
- [20] A.G. El Hachimi, H. Zaari, A. Benyoussef, M. El Yadari, A. El Kenz. First-principles prediction of the magnetism of 4f rare-earth-metal-doped wurtzite zinc oxide. *Journal of Rare Earths* **2014**, 32, 715-721. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60131-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60131-9).
- [21] Q. Chen, J.L. Wang. Ferromagnetism in Nd-doped ZnO nanowires and the influence of oxygen vacancies: ab initio calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 17793-17797. <https://doi.org/10.1039/C3CP52391H>
- [22] D.D. Wang, Q. Chen, G.Z. Xing, J.B. Yi, S.R. Bakaul, J. Ding, J.L. Wang, T. Wu. Robust room-temperature ferromagnetism with giant anisotropy in Nd-doped ZnO nanowire arrays. *Nano Lett.* **2012**, 12.
- [23] Surender Kumar, P.D. Sahare. Nd-doped ZnO as a multifunctional nanomaterial. *Journal of Rare Earths* **2012**, 30, 761-768. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60126-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60126-4).
- [24] B. Basavalingu, M.S. Vijaya Kumar, H.N. Girish, S. Yoda. Hydrothermal synthesis and characterization of rare earth doped yttrium aluminium perovskite –



R:YAlO<sub>3</sub> (R=Nd, Eu & Er). *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, 552, 382-386.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.091>.

[25] Rosari Saleh, Suhendro Purbo Prakoso, Adel Fishli. The influence of Fe doping on the structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline ZnO particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2012**, 324, 665-670.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.07.059>.

[26] Sambhu Bhadra, Dipak Khastgir, Nikhil K. Singha, Joong Hee Lee. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science* 2009, 34, 783-810. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003>.

[27] Xingchen Dong, Xiaoxing Zhang, Xiaoqing Wu, Hao Cui, Dachang Chen. Investigation of Gas-Sensing Property of Acid-Deposited Polyaniline Thin-Film Sensors for Detecting H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub>. *Sensors* **2016**, 16, 1-15.

[28] Hsyi-En Cheng, De-Cih Tian, Kuan-Chun Huang. Properties of SnO<sub>2</sub> Films Grown by Atomic Layer Deposition. *Procedia Engineering* **2012**, 36, 510-515.  
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.03.074>.

[29] S. B. Kondawar, S. P. Agrawal, S. H. Nimkar, H. J. Sharma, P. T. Patil. Conductive polyaniline-tin oxide nanocomposites for ammonia sensor. *ADVANCED MATERIALS Letters* **2012**, 3, 393-398.

[30] Dominique Nicolas-Debarnot, Fabienne Poncin-Epaillard. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Analytica Chimica Acta* **2003**, 475, 1-15.  
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01229-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01229-1).

[31] Rahul B. Patil, Aviraj A. Jatrakar, Rupesh S. Devan, Yuan-Ron Ma, R.K. Puri, Vijaya Puri, J.B. Yadav. Effect of pH on the properties of chemical bath deposited polyaniline thin film. *Applied Surface Science* **2015**, 327, 201-204.

[32] R. López, G. García, A. Coyopol, T. Díaz, E. Rosendo. Effect of nitrogen gas in the agglomeration and photoluminescence of Zn-ZnO nanowires after high-temperature annealing. *Revista Mexicana de Física* **2016**, 62, 1-4.

- [33] R. López, T. Díaz, G. García, E. Rosendo, R. Galeazzi, A. Coyopol, H. Juárez, M. Pacio, F. Morales, A. I. Oliva. Fast Formation of Surface Oxidized Zn Nanorods and Urchin-Like Microclusters. *Advances in Materials Science and Engineering* **2014**, 4. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/257494>.
- [34] R. López, T. Díaz, E. Rosendo, G. García, A. Coyopol, H. Juárez. Propiedades Fotoluminiscentes de Películas ZnO:A-SiO<sub>x</sub> obtenidas por la técnica CVD asistido por filamento caliente. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* **2011**, 31, 59-63.
- [35] Roberto López, Godofredo García, Tomás Díaz, Enrique Rosendo, Héctor Juárez, Mauricio Pacio, Reina Galeazzi. Effect of Substrate Temperature on Structural and Photoluminescence Properties of ZnO:SiO<sub>x</sub> Composites. *Journal of Materials Science and Engineering* **2011**, A1, 828-832.
- [36] R. López, T. Díaz, G. García, E. Rosendo, R. Galeazzi, H. Juárez. Caracterización estructural y óptica de compósitos ZnO-SiO<sub>x</sub> obtenidos por la técnica Cat-CVD. *Superficies y Vacío* **2011**, 24, 76-80.
- [37] R. López, G. García, T. Díaz, A. Coyopol, E. Rosendo, R. Galeazzi, H. Juárez, M. Pacio. Low temperature growth of Zn-ZnO microspheres by atomic hydrogen assisted-HFCVD. *Materials Science and Engineering* **2013**, 45, 012016, doi:10.1088/1757-899X/45/1/012016.
- [38] Víctor Herrera, Tomás Díaz-Becerril, Eric Reyes-Cervantes, Godofredo García Salgado, Reina Galeazzi, Crisóforo Morales, Enrique Rosendo, Antonio Coyopol, Román Romano, Fabiola G. Nieto-Caballero. Highly Visible Photoluminescence from Ta-Doped Structures of ZnO Films Grown by HFCVD, *Crystals* **2018**, 8, 395. doi:10.3390/cryst8100395
- [39] Johannes Fallert, Robert Hauschild, Felix Stelzl, Alex Urban, Markus Wissinger, Huijuan Zhou, Claus Klingshirn, Heinz Kalt. Surface-state related luminescence in ZnO nanocrystals. *Journal of Applied Physics* **2007**, 101, 073506 - 073506-4. DOI:10.1063/1.2718290

- [40] Jinghai Yang, Xue Li, Jihui Lang, Lili Yang, Maobin Wei, Ming Gao, Xiaoyan Liu, Hongju Zhai, Rui Wang, Yang Liu, Jian Cao. Synthesis and optical properties of Eu-doped ZnO nanosheets by hydrothermal method. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2011**, 14, 247-252. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2011.04.002>.
- [41] Oranuch Yayapao, Titipun Thongtem, Anukorn Phuruangrat, Somchai Thongtem. Ultrasonic-assisted synthesis of Nd-doped ZnO for photocatalysis. *Materials Letters* **2013**, 90, 83-86. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.09.027>.
- [42] T. Deepa Rani, K. Tamilarasan, E. Elangovan, S. Leela, K. Ramamurthi, K. Thangaraj, C. Himcinschi, I. Trenkmann, S. Schulze, M. Hietschold, A. Liebig, G. Salvan, D.R.T. Zahn. Structural and optical studies on Nd doped ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures* **2015**, 77, 325-332. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.10.001>.
- [43] Hadis Morkoc, Umit Ozgur. Zinc Oxide: Fundamentals. *Materials and Device Technology*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA **2009**.
- [44] Govindan Poongodi, Rangasamy Mohan Kumar, Ramasamy Jayavel. Structural, optical and visible light photocatalytic properties of nanocrystalline Nd doped ZnO thin films prepared by spin coating method. *Ceramics International* **2015**, 41, 4169-4175. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.098>.
- [45] Saeed Jafarirad, Maryam Salmasi, Baharak Divband, Mohammadhassan Sarabchi. Systematic study of Nd<sup>+3</sup> on structural properties of ZnO nanocomposite for biomedical applications; in-vitro biocompatibility, bioactivity, photoluminescence and antioxidant properties. *Journal of Rare Earths* **2019**, 37, 508-514. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.09.009>.
- [46] Anna Kaźmierczak-Bałata, Jerzy Bodzenta, Marek Guziewicz. Microscopic investigations of morphology and thermal properties of ZnO thin films grown by atomic layer deposition method. *Ultramicroscopy* **2020**, 210, 112923. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2019.112923>.

- [47] Anna Kaźmierczak-Bałata, Lucyna Grządziel, Marek Guziewicz, Vishnukanthan Venkatachalapathy, Andrej Kuznetsov, Maciej Krzywiecki. Correlations of thermal properties with grain structure, morphology, and defect balance in nanoscale polycrystalline ZnO films. *Applied Surface Science* **2021**, 546, 149095. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149095>.
- [48] Vaibhav Koutu, Oroosa Subohi, Lokesh Shastri, M.M. Malik. Study the effect of dip in reaction temperature on thermal and electrical properties of ZnO nanoparticles. *Advanced Powder Technology* **2018**, 29, 2061-2069. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.05.012>.
- [49] Ali Habibi, Leila Vatandoust, Sajedeh Mohammadi Aref, Hamid Naghsara. Formation of high performance nanostructured ZnO thin films as a function of annealing temperature: structural and optical properties. *Surfaces and Interfaces* **2020**, 21, 100723. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100723>.
- [50] Geoffrey Tse. The optical and elastic properties of strained ZnO by first principle calculations. *Computational Condensed Matter* **2021**, 26, e00525. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00525>.
- [51] Ali Vazinishayan, Mohammad Reza Hairi Yazdi. Correlation between mechanical and optical properties of ZnO nanowire. *Optik* **2021**, 234, 166545. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166545>.
- [52] Gyanendra Pratap Singh, Mukesh Kumar Roy. Structural and optical study of high concentrate Co-doped ZnO nanostructures. *Materials Today: Proceedings* **2021**, 46, 5852-5856. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.733>.
- [53] Ayça Kıyak Yıldırım, Barış Altıokka. Effect of Potential on Structural, Morphological and Optical Properties of ZnO Thin Films Obtained by Electrodeposition. *Journal of Materials Science and Engineering* **2015**, B5 (3-4), 107-112. doi: 10.17265/2161-6221/2015.3-4.001
- [54] CuiYuan Chai, Hong Liu, Weiwei Yu. The electronic and optical properties of the Fe, Co, Ni and Cu doped ZnO monolayer photocatalyst. *Chemical Physics Letters* **2021**, 778, 138765. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138765>.

- [55] Wenfeng Liu, Lei Zhang, Fanyi Kong, Kangning Wu, Shengtao Li, Jianying Li. Enhanced voltage gradient and energy absorption capability in ZnO varistor ceramics by using nano-sized ZnO powders. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, 828, 154252. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154252>.
- [56] J.E. Morales-Mendoza, F. Paraguay-Delgado. Widening UV–Vis absorption band by Cu doped ZnO and ZnO/CuO composite. *Materials Letters* **2021**, 291, 129494. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129494>.
- [57] Angga Virdian, Shibghatullah Muhammady, Muhammad A. Naradipa, Rena Widita, Andriwo Rusydi, Yudi Darma. Enhancing photon absorption and conductivity of ZnO film by Fe doping: Experimental and first-principle perspectives. *Ceramics International* **2020**, 46, 27110-27118. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.188>.
- [58] Youngmin Lee, Dong Jin Lee, Hak Dong Cho, Im Taek Yoon, Yoon Shon, Sejoon Lee. Thermodynamic behaviors of excitonic emission in ZnO nanorods grown by pulsed laser deposition. *Journal of Luminescence* **2017**, 190, 2017, 314-318. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.05.072>.
- [59] Praloy Mondal. Effect of Oxygen vacancy induced defect on the optical emission and excitonic lifetime of intrinsic ZnO. *Optical Materials* **2019**, 98, 109476. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109476>.
- [60] Honggang Ye, Zhicheng Su, Fei Tang, Changcheng Zheng, Guangde Chen, Jian Wang, Shijie Xu. Extinction of the zero-phonon line and the first-order phonon sideband in excitonic luminescence of ZnO at room temperature: the self-absorption effect. *Science Bulletin* **2017**, 62, 1525-1529. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.10.015>.
- [61] Subhamay Pramanik, Sovanlal Mondal, Atis C. Mandal, Sumit Mukherjee, Sandip Das, Tatan Ghosh, Rajib Nath, Manoranjan Ghosh, Probodh K. Kuri. Role of oxygen vacancies on the green photoluminescence of microwave-assisted grown ZnO nanorods. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, 849, 156684. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156684>.

- [62] R.R. Jalolov, Sh.Z. Urolov, Z.Sh. Shaymardanov, S.S. Kurbanov, B.N. Rustamova. Complex features of the photoluminescence from ZnO nanorods grown by vapor-phase transport method. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2021**, 128, 105783. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105783>.
- [63] Zhen ZHAO, Ji-ling SONG, Jia-hong ZHENG, Jian-she LIAN. Optical properties and photocatalytic activity of Nd-doped ZnO powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2014**, 24, 1434-1439. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63209-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63209-X).
- [64] Veysel Çelik, Ersen Mete. Screened Coulomb hybrid density functional investigation of oxygen point defects on ZnO nanowires. *Computational Condensed Matter* **2018**, 16, e00307. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00307>.
- [65] Amanpal Singh, Dinesh Kumar, P.K. Khanna, Mukesh Kumar. Reduction in point defects of sol-gel derived ZnO thin films with oxygen ambient. *Materials Letters* **2016**, 183, 365-368. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.055>.
- [66] I.A. Kaurova, G.M. Kuz'micheva, V.B. Rybakov, A. Cousson, V.Ya. Gayvoronsky. Structural peculiarities and point defects of bulk-ZnO single crystals. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, 616, 71-75. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.027>.
- [67] Kriti Batra, Nidhi Sinha, Sahil Goel, Harsh Yadav, Abhilash J. Joseph, Binay Kumar. Enhanced dielectric, ferroelectric and piezoelectric performance of Nd-ZnO nanorods and their application in flexible piezoelectric nanogenerator. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, 767, 1003-1011. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.187>.
- [68] Hussein Abdullah Alshamarti, Adel H. Omran Alkhayatt. Enhancement characterization of the MSM detector based on Mn doped-ZnO NRS synthesized by microwave assisted chemical bath deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2020**, 114, 05068. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105068>.
- [69] Yaru Fan, Yanyan Xu, Yuxuan Wang, Yaqiu Sun. Fabrication and characterization of Co-doped ZnO nanodiscs for selective TEA sensor applications

with high response, high selectivity and ppb-level detection limit. *Journal of Alloys and Compounds* **2021**, 876, 160170. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160170>.

[70] Zhongwei Ge, Chenglei Wang, Tao Chen, Zhiyan Chen, Tong Wang, Liang Guo, Genggeng Qi, Jianqiang Liu. Preparation of Cu-doped ZnO nanoparticles via layered double hydroxide and application for dye-sensitized solar cells. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2021**, 150, 109833. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2020.109833>.

[71] Muneer M. Ba-Abbad, Abdul Amir H. Kadhum, Abu Bakar Mohamad, Mohd S. Takriff, Kamaruzzaman Sopian. Visible light photocatalytic activity of Fe<sup>3+</sup>-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique. *Chemosphere* **2013**, 91, 1604-1611. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.055>.

[72] Xiaoyan Peng, Boqian Yang, Jin Chu, Peter Feng. Effects of nitrogen pressure during pulsed laser deposition on morphology and optical properties of Nd-doped ZnO nanostructures. *Surface Science* **2013**, 609, 48-52. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.11.002>.

[73] Yanqing Zong, Zhe Li, Xingmin Wang, Jiantao Ma, Yi Men. Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International* **2014**, 40, 10375-10382. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.123>.

[74] Jin-Chung Sin, Sze-Mun Lam, Keat-Teong Lee, Abdul Rahman Mohamed. Preparation of rare earth-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Ceramics International* **2014**, 40, 5431-5440. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.128>.

[75] M. Faisal, Adel A. Ismail, Ahmed A. Ibrahim, Houcine Bouzid, Saleh A. Al-Sayari. Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal* **2013**, 229, 225-233. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.004>.

[76] Jin-Chung Sin, Sze-Mun Lam, Keat-Teong Lee, Abdul Rahman Mohamed. Preparation and photocatalytic properties of visible light-driven samarium-doped

ZnO nanorods. *Ceramics International* **2013**, 39, 5833-5843.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.004>.

[77] Kunjie WANG, Yanping WU, Hongxia LI, Mingliang LI, Deyi ZHANG, Huixia FENG, Haiyan FAN. Dual-functionalization based on combination of quercetin compound and rare earth nanoparticle. *Journal of Rare Earths* **2013**, 31, 709-714.  
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60346-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60346-9).

[78] Chemical vapour deposition (CVD). *Advances, Technology, and Applications*. Edited by Kwang Leong Choy, CRC Press, **2019**.

[79] M.L Hitchman and K.F. Jensen. *Chemical vapor deposition: Principles and applications*. Academic Press, London **1993**, 667.

[80] Delfino R. Gutiérrez, Godofredo García-Salgado, Antonio Coyopol, Enrique Rosendo-Andrés, Román Romano, Crisóforo Morales, Alfredo Benítez, Francisco Severiano, Ana María Herrera, Francisco Ramírez-González. Effect of the Deposit Temperature of ZnO Doped with Ni by HFCVD. *Materials* **2023**, 16, 1526.  
<https://doi.org/10.3390/ma16041526>

[81] T.H. AlAbdulaal, M. AlShadidi a, Mai S.A. Hussien, V Ganesh, A. Bouzidi, H. Algarni a, H.Y. Zahran, Mohamed Sh. Abdel-wahab, I.S. Yahia, Dalia Elfiky, Mohammed Jalalah, Farid A. Harraz, M.S. Al-Assiri. One-pot synthesis of multifunctionalized Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed ZnO nanocomposites for enhancing electrical, optical, and photocatalytic applications. *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY* **2022**, 19, 967-988. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.05.057>

[82] Vesna dzimbeg-malcic, Zeljka Barbaric-Mikocevic, Katarina Itric. Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (I). *Technical Gazette* **2011**, 18, 117-124.

[83] M. Arunpandiana, K. Selvakumara, A. Rajab, P. Rajasekaranc, M. Thiruppathia, E.R. Nagarajana, S. Arunachalama. Fabrication of novel Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO-GO nanocomposite: An efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants. *Colloids and Surfaces A* **2019**, 567, 213–227.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.058>



[84] C. Jayachandriah, A. Divya, K. Siva Kumar, G.Krishnaiah. Effect of Nd on Structural and Optical Properties of Nd Doped ZnO Nanoparticles. International conference on Advanced Nanomaterials & Emerging Engineering Technologies, **2013**.

[85] P. Jara, R. Fernández-Jiménez, A. Ferreira, A. Urbieta, M.E. Rabanal, P. Fernández. Morphological, structural and luminescent characterization of Nd-doped ZnO nano- and microstructures grown by vapor-solid method. Materials Science and Engineering B **2024**, 299, 116941. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116941>

[86] Rajkumar C, Rajneesh Kumar Srivastava. UV–visible photoresponse properties of self-seeded and polymer mediated ZnO flower-like and biconical nanostructures. Results in Physics **2019**, 15, 102647. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102647>

[87] Marcos Palacios Bonilla, Godofredo García Salgado, Antonio Coyopol Solís, Román Romano Trujillo, Fabiola Gabriela Nieto Caballero, Enrique Rosendo Andrés, Crisóforo Morales Ruiz, Justo Miguel Gracia Jiménez, Reina Galeazzi Isasmendi. Influence of the Incorporation of Nd in ZnO Films Grown by the HFCVD Technique to Enhance Photoluminescence Due to Defects. Crystals **2024**, 14, 491. <https://doi.org/10.3390/cryst14060491>.