



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“OBTENCION DE NANOALAMBRES DE ZnO
SOBRE SUSTRATOS DE ZnO:Al”**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
LIC. CARLOS ISAÍAS SALAS PÉREZ

TUTOR
DRA. BETSABEÉ MAREL MONROY PELÁEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DRA. MONSERRAT BIZARRO SORDO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DR. ROBERTO YSACC SATO BERRÚ
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

MEXICO, D.F.

JUNIO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dr. Stephen Muhl Saunders
Primer Vocal:	Dr. Aarón Sánchez Juárez
Segundo Vocal:	Dra. Betsabeé Marel Monroy Peláez
Tercer Vocal:	Dr. Antonio Esteban Jiménez González
Secretario:	Dr. Jesús Arenas Alatorre

El presente trabajo se realizó en el laboratorio del Departamento de Materia Condensada y Criogenia, Edificio A, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Dra. Betsabeé Marel Monroy Peláez

Asesor

Carlos Isaías Salas Pérez

Sustentante

AGRADECIMIENTOS

Se agradecen los apoyos recibidos para la realización de este proyecto a:

DGAPA-UNAM PAPIIT Proyectos IN100914 e IB101612

CONACyT Proyectos 179632 y 153948

SENER-CONACyT Proyecto 151076

y al proyecto CONACyT 153948

Se agradece también a las siguientes personas por su apoyo:

Dr. F. Güell, M.C. A. Tejeda, Dr. O. Novelo, Tec. Ac. C. Flores, M.C. J.G. Morales, Dr. L. Rodríguez, Dr. M García, Dr. G. Santana, Dra. M. Bizarro, Dr. R.Y. Sato. Tec. C. González, Ing. J. Camacho.

RESUMEN

Actualmente el desarrollo y la demanda en la producción de energías renovables es motivo para el estudio y la investigación de nuevos materiales que se utilicen en esta área. Dentro de los dispositivos que se estudian mencionamos como ejemplo aquellos que tienen aplicaciones optoelectrónicas, como son: diodos emisores de luz, diodos láser y celdas solares, entre otros. Estos dispositivos están integrados por distintos materiales que llevan a cabo una función específica, por lo que es necesario estudiar individualmente cada material que lo compone. De igual manera, es importante conocer los nuevos materiales y mejorarlos para que al unirlos tengamos dispositivos de mejor calidad y mejor eficiencia.

En específico trataremos con las Celdas Solares Sensibilizadas con Colorante conocidas como (DSSCs) por sus siglas en inglés Dye-Sensitized Solar Cells, las cuales han tenido gran atención por su bajo costo de fabricación y su gran aplicación como dispositivo [1]. Este dispositivo está formado principalmente de cinco partes fundamentales, las cuales son: óxido conductor transparente (TCO), nanopartículas semiconductoras (conocidas como fotoánodos), colorante que absorbe la luz (donde se generarán portadores de carga), electrolito y contacto metálico. El funcionamiento de estos dispositivos es básicamente generar por medio de la incidencia de luz un electrón a partir del colorante y por medio de reacciones redox pasar o inyectar este electrón a un fotoánodo semiconductor que tendrá conexión directa con el TCO quedando cerrado el circuito con una capa metálica opuesta superior que transmitirá carga electrónica por medio de un electrolito al colorante oxidado.

Aquí, ocurre un proceso de conversión de fotón-electrón a escala molecular. La luz solar pasa a través del electrodo conductor simple (TCO) y el fotoánodo, siendo la luz absorbida por el colorante que se encuentra impregnado en el fotoánodo. Cuando las moléculas del colorante absorben la luz, un electrón de cada molécula del colorante pasa a un estado excitado y

este pasa desde el colorante a la banda de conducción del fotoánodo semiconductor. Cada molécula del colorante produce un electrón al ser excitada por el fotón. Entonces, el colorante queda oxidado al ceder un electrón y recupera su estado normal cuando un electrón es reinyectado al electrolito a través del electrodo metálico que se encuentra en el extremo opuesto al electrodo simple TCO.

En este trabajo nos centramos en describir y caracterizar un TCO extrínseco estudiado previamente (ZnO:Al). Posteriormente se estudió el comportamiento de una capa de oro agregada sobre el TCO (catalizador en el proceso VLS) al ser tratada térmicamente o en plasma de NH_3 y finalmente se estudia el crecimiento de nanoalambres de ZnO (fotoanodos) que se obtuvieron por la técnica VLS (vapor-líquido-sólido).

En este orden, observamos que la rugosidad de las películas delgadas de ZnO:Al puede ser controlada con solo cambiar el flujo de gas director utilizado en la técnica de depósito. El espesor de la capa de oro agregada sobre el TCO lleva a la formación de nanopartículas cuasi-esféricas en el caso del tratamiento térmico, mientras que en el caso de tratamiento en plasma solo hay un cambio en su forma superficial. Posterior a esto, al realizar el crecimiento de nanoalambres de ZnO por la técnica VLS vemos que es determinante el tratamiento hecho a la capa de oro y el espesor de la misma para las dimensiones y la densidad de nanoalambres obtenidos.

Así, la idea principal de este trabajo es dar a conocer las propiedades morfológicas del TCO, las dimensiones y cambios de la capa de oro depositada sobre el TCO y finalmente las dimensiones y formas de los nanoalambres de ZnO obtenidos por la técnica VLS.

Con lo anterior se da también una referencia para trabajos posteriores que busquen diseñar y hacer una celda solar sensibilizada con colorante. En este sentido, el equipo de trabajo tendrá una referencia para saber que mejorar, que modificar y tener una idea de la cual partir para trabajar en completar y formar a futuro una DSSC con los materiales propuestos en este trabajo.

CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y TÉCNICAS DE SÍNTESIS	- 1 -
CELDA SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTE (DSSC).....	- 1 -
PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO:Al Y NANOALAMBRES DE ZnO.....	- 5 -
PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO:Al	- 5 -
NANOALAMBRES DE ZnO (ZnO _n a)	- 7 -
TÉCNICAS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	- 11 -
TÉCNICAS DE SÍNTESIS.....	- 11 -
ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.....	- 11 -
ROCÍO PIROLÍTICO	- 11 -
ARMADO DEL EQUIPO DE ROCÍO	- 11 -
PROCESO DE ATOMIZACIÓN	- 13 -
CINÉTICA DE CRECIMIENTO.....	- 13 -
ASPECTOS QUÍMICOS.....	- 14 -
EVAPORACIÓN DE ORO POR PVD.....	- 16 -
TRATAMIENTO POR PLASMA	- 17 -
PROCESO (VLS) VAPOR-LÍQUIDO-SÓLIDO	- 19 -
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	- 23 -
DIFRACCIÓN DE RAYOS X	- 23 -
MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.....	- 25 -
ESPECTROSCOPIA DE TRANSMITANCIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE	- 28 -
RESISTIVIDAD (DETERMINACIÓN DE RESISTENCIA POR EL METODO A 4 PUNTAS)....	- 30 -
OBJETIVO GENERAL	- 33 -
OBJETIVOS PARTICULARES.....	- 33 -
HIPÓTESIS.....	- 34 -
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA Y CONDICIONES DE TRABAJO	- 35 -
METODOLOGÍA	- 35 -
CONDICIONES DE TRABAJO	- 37 -
ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.....	- 37 -
DEPÓSITO DE CAPA DE ORO SOBRE PELICULAS DE ZnO:Al.....	- 37 -
TRATAMIENTO TÉRMICO Y TRATAMIENTO EN PLASMA DE NH ₃	- 38 -
PROCESO VLS (SÍNTESIS DE NANOALAMBRES DE ZnO)	- 39 -

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	- 41 -
CARACTERIZACION DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO:Al	- 41 -
PARTE A. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO:Al DEPOSITADAS A DIFERENTES FLUGOS DE GAS DIRECTOR (GD).....	- 41 -
RESULTADOS	- 41 -
ANALISIS DE RESULTADOS.....	- 43 -
PARTE B. DEPOSITO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO:Al A FLUJOS FIJOS DE GAS DIRECTOR Y GAS PORTADOR	- 46 -
RESULTADOS	- 47 -
ANALISIS DE RESULTADOS.....	- 51 -
PARTE C. TRATAMIENTO TÉRMICO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO:Al.....	- 55 -
RESULTADOS	- 55 -
ANALISIS DE RESULTADOS.....	- 57 -
ESTUDIO Y TRATAMIENTO DE CAPA DE ORO SOBRE ZnO:Al	- 59 -
PARTE A. CARACTERIZACIÓN DE CAPA DE ORO DEPOSITADA SOBRE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO:Al	- 59 -
RESULTADOS	- 60 -
ANALISIS DE RESULTADOS.....	- 65 -
PARTE B. TRATAMIENTO TERMICO, TRATAMIENTO EN PLASMA NH₃ Y CARACTERIZACIÓN DE LA CAPA DE ORO DEPOSITADA SOBRE LA PELÍCULA DE ZnO:Al	- 68 -
RESULTADOS	- 69 -
ANALISIS DE RESULTADOS.....	- 76 -
SINTESIS DE NANOALAMBRES DE ZnO:Al POR LA TÉCNICA VLS UTILIZANDO CAPA DE ORO TRATADA TÉRMICAMENTE Y EN PLASMA DE NH₃.	- 79 -
RESULTADOS	- 80 -
ANALISIS DE RESULTADOS.....	- 90 -
CAPITULO 4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	- 94 -
CONCLUSIONES	- 94 -
PERSPECTIVAS	- 97 -
REFERENCIAS.....	- 98 -

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplo de un dispositivo DSSCs con nanopartículas	- 2 -
Figura 2. Película delgada de ZnO:Al depositada por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.	- 7 -
Figura 3. Representación de nanoalambres de ZnO con colorante.	- 10 -
Figura 4. Equipo utilizado en el laboratorio para el depósito de las películas ZnO:Al por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.....	- 12 -
Figura 5. Esquema del crecimiento de las películas delgadas.	- 15 -
Figura 6. Deposito físico de vapor.....	- 17 -
Figura 7. Esquema de un reactor de depósito químico en fase vapor asistido por plasma.....	- 18 -
Figura 8. Proceso VLS dividido en 3 pasos.....	- 20 -
Figura 9. Diagrama de fases binario metal-semiconductor.....	- 21 -
Figura 10. Diagrama de fases binario Au-Zn. Se muestra la temperatura eutéctica del metal-semiconductor.....	- 22 -
Figura 11. Esquema de la interferencia de los rayos X con los planos cristalinos. ...	- 25 -
Figura 12. Partes de un microscópico de fuerza atómica.	- 27 -
Figura 13. Esquema de una medida de resistencia con el método a dos puntas, donde R es la resistencia a medir.....	- 30 -
Figura 14. Determinación de la resistencia R usando el método de cuatro puntas.	- 31 -
Figura 15. Tratamiento de las muestras de ZnO:Al /Au.....	- 38 -
Figura 16. Imagen reportada en referencia. Las muestras con 1nm de capa de oro fueron tratadas a diferentes tiempos. [17].	- 39 -
Figura 17. Proceso VLS para la síntesis de nanoalambres de ZnO.	- 40 -
Figura 18. Rugosidad y morfología de las películas delgadas de ZnO:Al depositadas a diferentes flujos de gas director	- 42 -
Figura 19. Difractogramas de rayos X para las muestras ZnO:Al 1-9 antes de ser tratadas térmicamente	- 50 -
Figura 20. Difractogramas de rayos X para las muestras ZnO:Al después de ser tratadas térmicamente.	- 57 -
Figura 21. Imagen de las muestras de ZnO:Al sin y con capa de oro de 4, 7,10 y 15 nm. La especificación puede verse en cada imagen.	- 62 -
Figura 22. Imagen de las muestras de ZnO:Al con capa de oro de 7nm y10nm. La especificación puede verse en cada imagen.....	- 63 -
Figura 23. Difractogramas de rayos X para las muestras ZnO:Al y ZnO:Al con capa de oro de 4,7,10 y 15 nm.	- 64 -
Figura 24. Difractogramas de rayos X para las muestras ZnO:Al y ZnO:Al con capa de oro de 7nm y 10nm.....	- 65 -
Figura 25. En la parte superior se muestra un difractograma con las señales asociadas al Au y ZnO.....	- 67 -

Figura 26. Imagen de las muestras de ZnO:Al con capa de oro tratadas térmicamente a 900°C.....	- 71 -
Figura 27. Imagen de las muestras de ZnO:Al con capa de oro tratadas en plasma.....	- 73 -
Figura 28. Difractograma de las muestras de ZnO:Al con capa de oro tratadas térmicamente.....	- 74 -
Figura 29. Difractograma de las muestras de ZnO:Al con capa de oro tratadas en plasma de NH ₃ y NH ₃ +H ₂	- 75 -
Figura 30. Campo dipolar cercano para nanopartículas metálicas con polarización transversal y polarización longitudinal.[21].....	- 77 -
Figura 31. Imagen de las muestras de ZnO:Al con capa de oro y con formación de nanoalambres de ZnO.....	- 83 -
Figura 32. Imagen de las muestras de ZnO:Al con capa de oro tratadas en plasma con formación de nanoalambres de ZnO.....	- 86 -
Figura 33. Difractograma de las muestras de ZnO:Al y ZnO:Al con capa de oro.....	- 88 -
Figura 34. Difractograma de las muestras ZnO:Al con capa de oro tratadas en plasma y por VLS.....	- 89 -

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Condiciones de depósito de ZnO:Al en forma de película delgada.....</i>	<i>- 37 -</i>
<i>Tabla 2. Condiciones del tratamiento en plasma de amoníaco.</i>	<i>- 38 -</i>
<i>Tabla 3. Rugosidad media cuadrática de películas ZnO:Al depositadas a diferentes flujos de gas director.....</i>	<i>- 43 -</i>
<i>Tabla 4. Condiciones para el depósito de películas delgadas de ZnO:Al.....</i>	<i>- 46 -</i>
<i>Tabla 5. Rugosidad Media Cuadrática de películas delgadas ZnO:Al.....</i>	<i>- 48 -</i>
<i>Tabla 6. Resistividad de películas de ZnO:Al. Los valores de resistividad se muestran en unidades de Ohm*cm y se encuentran en orden de 10⁻¹ y 10⁻².....</i>	<i>- 48 -</i>
<i>Tabla 7. Compuestos en los cuales el acetilacetonato puede degradarse.....</i>	<i>- 52 -</i>
<i>Tabla 8. Resistividad de películas de ZnO:Al.</i>	<i>- 56 -</i>
<i>Tabla 9. Rugosidad media cuadrática de las muestras después de ser tratadas térmicamente.</i>	<i>- 57 -</i>
<i>Tabla 10. Nombre de las muestras y especificación del espesor de oro depositado sobre ellas.</i>	<i>- 59 -</i>
<i>Tabla 11. Condiciones del tratamiento térmico y tratamiento en plasma para las películas de ZnO:Al con capa de oro.</i>	<i>- 68 -</i>
<i>Tabla 12. Muestras con formación y crecimiento de nanoalambres de ZnO por el método VLS. (na): nanoalambres.....</i>	<i>- 80 -</i>
<i>Tabla 13. Densidad estimada de los nanoalambres obtenidos en las diferentes muestras tratadas por VLS.</i>	<i>- 92 -</i>

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Rugosidad de las películas delgadas de ZnO:Al depositadas a diferentes flujos de gas director.....	- 44 -
Gráfica 2. Transmitancia de las muestras de ZnO:Al antes de ser tratadas térmicamente.....	- 47 -
Gráfica 3. Valores de RMS de la serie de muestras de ZnO:Al depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.	- 53 -
Gráfica 4. Transmitancia de las muestras de ZnO:Al tratadas térmicamente.	- 56 -
Gráfica 5. Transmitancia de las muestras de ZnO:Al con capa de Au.....	- 60 -
Gráfica 6. Transmitancia de las muestras: ZnO:Al/Au antes de ser tratadas en plasma.....	- 61 -
Gráfica 7. Transmitancia de las muestras ZnO:Al con capa de oro tratadas térmicamente de acuerdo a las especificaciones de la tabla 10.....	- 69 -
Gráfica 8. Transmitancia de las muestras: ZnO:Al con capa de oro tratadas en plasma.....	- 70 -
Gráfica 9. Histogramas de los agregados de oro formados referidos a su diámetro.	- 72 -
Gráfica 10. Transmitancia de las muestras ZnO:Al con capa de oro después de ser tratadas por el método VLS para la síntesis de nanoalambres de ZnO.....	- 81 -
Gráfica 11. Transmitancia de las muestras ZnO:Al con capa de oro tratadas en plasma y posteriormente tratadas por el método VLS para la síntesis de nanoalambres... ..	- 82 -
Gráfica 12. Histogramas de los diámetros de los nanoalambres de ZnO para las muestras que han sido tratadas térmicamente.....	- 84 -
Gráfica 13. Histogramas de los diámetros de los nanoalambres de ZnO para las muestras que han sido tratadas en plasma.....	- 87 -

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y TÉCNICAS DE SÍNTESIS

CELDA SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTE (DSSC)

Las celdas solares sensibilizadas con colorantes conocidas como DSSCs, por sus siglas en inglés (Dye-Sensitized Solar Cells), han tenido gran atención en los últimos años [1]. Las DSSCs pueden convertir la luz solar en energía eléctrica y pueden ser utilizadas para aplicaciones móviles ya que se requieren de materiales que no son tóxicos y que además son de bajo costo. Este dispositivo está formado principalmente de cinco partes fundamentales, las cuales son: óxido conductor transparente (TCO), nanopartículas semiconductoras de carga (conocidas como fotoánodos), líquido colorante que absorbe la luz (donde se generaran portadores de carga), electrolito y contacto metálico.

En las DSSCs ocurre un proceso de conversión de fotón-electrón a escala molecular. La luz solar pasa a través del electrodo conductor simple (TCO) y el fotoánodo (que puede estar presente en forma de nanopartícula, nanoalambre , nanotubo o alguna otra forma), siendo la luz absorbida por el colorante que se encuentra impregnado en el fotoánodo. Cuando las moléculas del colorante absorben la luz, un electrón de cada molécula del colorante pasa a un estado excitado y este pasa desde el colorante a la banda de conducción del fotoánodo semiconductor. Cada molécula del colorante produce un electrón al ser excitada por el fotón. Entonces, el colorante queda oxidado al ceder un electrón. La molécula de colorante oxidada recupera su estado normal cuando un electrón es reinyectado a través del electrodo metálico que se encuentra en el extremo opuesto al electrodo simple TCO. De esta manera el proceso se transforma en un ciclo que transporta corriente eléctrica (Figura 1).

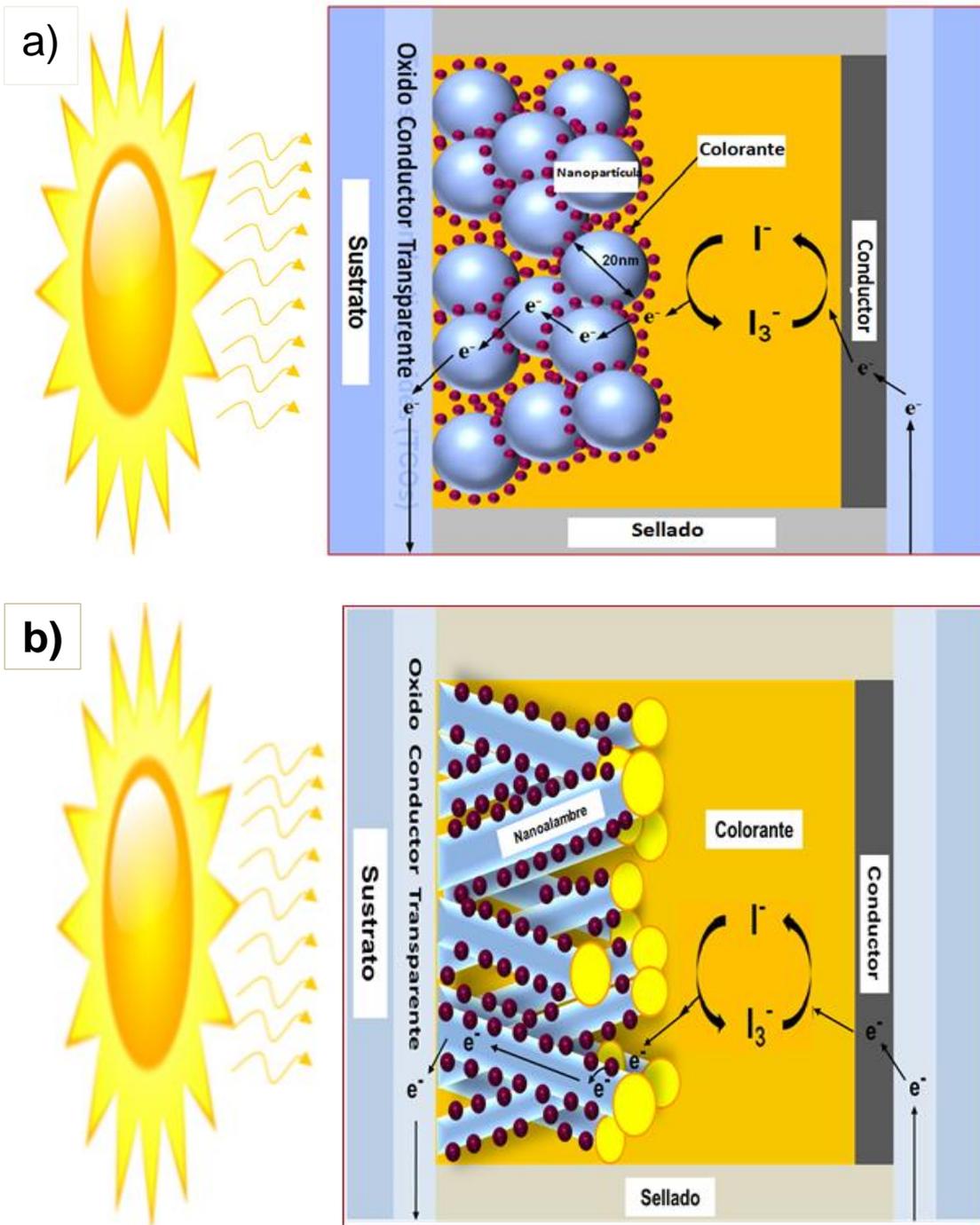


Figura 1. Ejemplo de un dispositivo DSSCs: a) con nanopartículas de TiO₂ y b) con nanoalambres de ZnO.

Una de las primeras DSSCs fue diseñada en 1991 por Gratzel y O'Regan basándose en un fotoánodo de TiO₂ nanoporoso[2] Figura 1(a). En este tipo de celdas se utilizan nanopartículas de TiO₂ como fotoánodo y en la actualidad han sido la base de materiales únicos por su tamaño, ya que se

encuentran desde el orden de 10 nm en adelante, lo cual influye en sus propiedades electrónicas [3]. En este sentido, el área superficial y su afinidad química con la adsorción del colorante tienen buena transferencia de carga. Sin embargo, las fronteras de grano entre las nanopartículas de TiO_2 restringen el libre transporte de electrones [1]. El transporte electrónico de nanopartícula a nanopartícula puede afectar e influir en el comportamiento de transporte electrónico del dispositivo siendo que los electrones generados se recombinen con alguna especie o defecto aceptora de electrones. Con este tipo de DSSC basadas en fotoánodos de TiO_2 se ha alcanzado una eficiencia de conversión por arriba del 11% [4] y del 12.3% [5][3] y se busca aumentar esta eficiencia con nuevos materiales que tengan propiedades similares al TiO_2 . Se ha reportado que fotoánodos en forma de nanoalambres tienen un tiempo de recombinación mucho mayor en comparación con los fotoánodos a base de nanopartículas [6].

A manera de comparación se ilustra un modelo Figura 1(b) de una DSSC basada en fotoánodos nanoalambres de ZnO en el cual se eliminan las barreras entre partículas de TiO_2 mencionadas anteriormente. La función del nanoalambre de ZnO es servir de guía directa del flujo de carga generado desde el colorante hasta el TCO [7]. Véase Figura 1.

Recientemente se ha trabajado con fotoánodos de ZnO . El ZnO y el TiO_2 tienen niveles de ancho de banda energética muy similares, siendo para el ZnO de 3.2 eV y para el TiO_2 de 3.0 eV y se sabe que el ZnO es un material que puede conducir también carga eléctrica [8][9]. La eficiencia de conversión de energía obtenida en las DSSCs basadas a partir de nanopartículas de ZnO son significativamente menores en comparación con el TiO_2 [10]. La diferencia se produce por distintas causas que pueden ser debidas a la composición del colorante, la inyección electrónica, la regeneración electrónica ó el aumento de trampas electrónicas. Por esto, se tiene interés en mejorar el transporte de electrones en las DSSCs mediante el uso de fotoánodos de ZnO y electrodos de ZnO con diversas morfologías [2]. En particular las investigaciones morfológicas se centran en mejorar la superficie de contacto entre el colorante y el fotoánodo, al mismo tiempo que mejorar la recolección de carga y el transporte de electrones [2].

Las DSSCs a base de fotoánodos de nanopartículas de ZnO tienen una eficiencia de 10%. Para mejorar esta eficiencia se requiere hacer cambios en al menos 2 ó 3 de las partes fundamentales que componen la celda, por lo cual, se han desarrollado diferentes tipos de colorantes, fotoánodos y TCO [8][11]. Una manera de mejorar la eficiencia es dar un área de superficie del fotoánodo mayor que haga contacto con el colorante captador de luz. Entonces, siendo la superficie del fotoánodo más efectiva se permitirá el proceso de óxido-reducción con potenciales positivos que regeneren rápido el colorante oxidado por efecto de la luz [8].

Con algunos colorantes, por ejemplo los supercromóforos entre otros, es necesario realizar cambios en los fotoánodos que están en forma de nanopartículas, pues se ha visto que fotoánodos semiconductores en forma de nanotubos y nanoalambres permiten un mejor ensamblaje entre el colorante y el fotoánodo. Debido a esto, se busca optimizar las dimensiones de los fotoánodos y los sistemas que componen al colorante. En este sentido, el ZnO es un buen candidato debido a que es buen conductor [2][12], no es tóxico [13] y su fabricación a escala nanométrica en forma de nanoalambres es viable [8][10].

En resumen, con fotoánodos de ZnO en forma de nanoalambres podemos tener un mejor ensamblaje entre el colorante y el fotoánodo mejorando la transferencia electrónica al eliminar las fronteras de grano que hay cuando se utilizan nanopartículas de TiO₂.

El TCO semiconductor que se utiliza en las DSSCs debe tener las siguientes propiedades: ser un material transparente a la radiación solar en la región del visible, ser buen conductor eléctrico y tener una función de trabajo menor o similar al del fotoánodo utilizado. Se ha reportado [1] el uso de óxido de zinc impurificado con aluminio (**ZnO:Al**) en forma de película delgada para aplicación en (DSSCs), el cual ha mostrado que la inyección de carga desde el fotoánodo al material TCO en forma de película delgada se lleva a cabo con mucha facilidad. Este estudio demuestra que la película de ZnO:Al es muy favorable y de alta eficiencia para dispositivos de conversión de energía que utilizan nanoalambres de ZnO (**ZnO_na**) [1]. La transferencia electrónica se da

porque la función de trabajo del ZnO:Al es mayor que la del ZnO. También la composición química similar de estos materiales favorece la formación de un “enlace químico propio del ZnO” en la interfaz ZnO:Al/ZnO. Como los nanoalambres crecen directamente sobre la película de ZnO:Al, se espera que se favorezca la conductividad electrónica en el sistema fotoánodo ZnO sobre el contacto conductor ZnO:Al (ZnO:Al/ZnO).

El material ZnO:Al con una función de trabajo reportada de 3.7-4.6 eV fue empleado en DSSCs mientras que la función de trabajo de ZnO está entre 5.1-5.3 eV lo cual incrementa el potencial de extracción de carga de ZnO a ZnO:Al [1]. Estos datos se han reportado en trabajos externos, en donde el depósito de ZnO:Al se realizó por la técnica PLD (Depósito con Láser Pulsado) a 400°C y presión de 10^{-1} Torr y los nanoalambres de ZnO se sintetizaron por un método de depósito químico en disolución [1][14]. Otro método explorado en la literatura es la pirólisis de precursores a alta temperatura o las reacciones químicas entre varios precursores en disolventes con altos puntos de ebullición que lleva a la síntesis de nanopartículas con tamaño uniforme en presencia de un reactivo que modere la síntesis. Esta síntesis es de bajo costo, da alto rendimiento, el proceso no requiere de alto vacío y se pueden utilizar diferentes tipos de sustrato [3].

Se espera que la compatibilidad químico-estructural de este sistema mejore el desempeño de este dispositivo.

PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO:Al Y NANOALAMBRES DE ZnO

PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO:Al

Los óxidos conductores transparentes son conocidos en la literatura como TCO por sus siglas en inglés: Transparent Conducting Oxide y la característica principal de estos materiales es que son transparentes a la radiación solar y presentan conductividad electrónica relativamente alta (mayor

a $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) [14]. En los últimos años, los materiales TCO basados en ZnO han sido estudiados con mayor detalle y han ganado importancia, generalmente por su bajo costo, fácil implementación en la industria y su bajo nivel de toxicidad [14][15][16].

El ZnO en forma de película delgada es transparente, policristalino y tiene ancho de banda prohibida de 3.2 eV. La banda prohibida de un material es aquella separación energética que existe entre el límite superior de la banda de valencia y el límite inferior de la banda de conducción. Este valor de separación entre las bandas de valencia y conducción de los materiales semiconductores es conocido como gap del material. El ZnO es un semiconductor tipo II-VI, debido al grupo de la tabla periódica al que pertenecen sus elementos constituyentes. Su transparencia y valores de conductividad lo hacen atractivo para posibles aplicaciones novedosas en circuitos integrados de electrónica transparente y en energías renovables. Con este material se han desarrollado componentes para aplicaciones optoelectrónicas y se ha podido utilizar en aplicaciones tecnológicas en forma de película delgada.

Se sabe que las propiedades de los semiconductores pueden ser modificados al cambiar átomos de la red cristalina por átomos de diferente especie. Esta modificación conocida como impurificación se hace en un porcentaje mínimo para no afectar la red cristalina principal. Así, si impurificamos con un átomo que tenga número de oxidación mayor en comparación con el átomo cambiado tendremos un material con diferentes propiedades electrónicas que cambiarán el ancho de banda prohibida y necesitaremos menor energía para que los electrones puedan pasar de la banda de valencia a la banda de conducción.

En este sentido, el ZnO es un material que muestra buenas propiedades de conductividad y transmitancia al ser impurificado [17] con bajas proporciones de aluminio (ZnO:Al) [14]. Se ha reportado valores de resistividad que alcanzan un orden de $10^{-2} \Omega\cdot\text{m}$ con transmitancia mayor a 80% [14]. Generalmente, la película delgada de ZnO:Al presenta rugosidad determinada de acuerdo al tipo de crecimiento que se realiza. En la figura 2 se muestra la

imagen de una película de ZnO:Al depositada por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

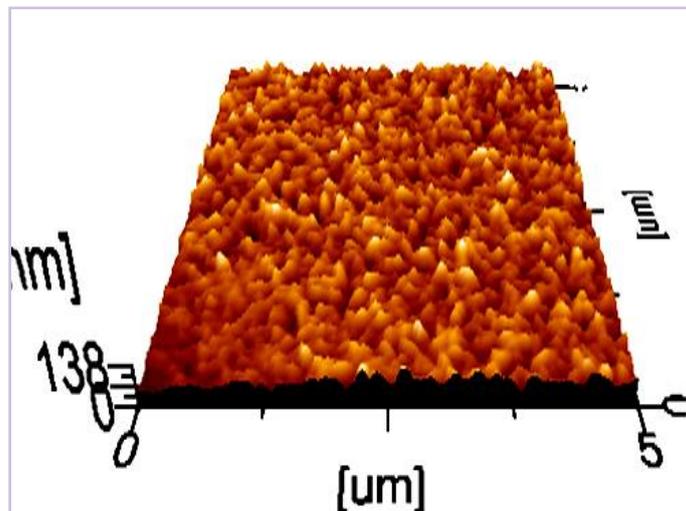


Figura 2. Película delgada de ZnO:Al depositada por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

Para depositar ZnO en forma de película delgada se han utilizado técnicas como: pulverización catódica, evaporación térmica en vacío, sol-gel, y la técnica de rocío pirolítico [18]. En particular se han depositado películas delgadas de óxido de zinc impurificadas con aluminio (ZnO:Al) por el método de rocío pirolítico ultrasónico, pues se ha comprobado que el ZnO se impurifica con aluminio sin modificar la estructura cristalina tipo hexagonal del ZnO y se puede mejorar la conductividad eléctrica [19][20]. Entonces, las películas delgadas de ZnO:Al tienen características que permiten su aplicación como contacto conductor transparente en DSSCs con transmitancia superior al 80% entre 400 y 700nm y resistividades de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ o menores[15].

NANOALAMBRES DE ZnO (ZnO_n)

Los nanomateriales se pueden diferenciar como 0-dimensionales, 1-dimensionales y 2-dimensionales. Las nanoestructuras 0-dimensionales se refieren a las nanopartículas que presentan un radio menor a los 10

nanómetros y han sido útiles en muchas aplicaciones, sobretodo biológicas [21][22]. Las nanoestructuras 1-dimensionales semiconductoras como los nanoalambres, nanotubos o nanofibras son de interés para aplicaciones industriales porque tienen un alto potencial en el ensamblaje con otras estructuras [23]. Las nanoestructuras 2-dimensionales como las películas delgadas han sido utilizadas como semiconductores en dispositivos electrónicos[21].

Las nanoestructuras 1-dimensionales son materiales utilizados por sus propiedades mecánicas, eléctricas y de transporte térmico. A su vez estas estructuras pueden ser reducidas en tamaño. Estos materiales juegan un papel importante como interconexiones y unidades funcionales en la fabricación de nanodispositivos electrónicos, optoelectrónicos, electroquímicos y electromecánicos. Así, las nanoestructuras 1-dimensionales como los nanoalambres de ZnO, por ejemplo, son nanomateriales importantes para la nanotecnología de hoy en día.

La reducción en el tamaño de materiales semiconductores conduce a que estas estructuras tengan propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas diferentes al material en bulto [23]. En este sentido, la reducción en el tamaño y las propiedades físicas de los nanoalambres son de gran importancia y aportan mejor funcionalidad en nanodispositivos integrados en nanoescala para aplicaciones optoelectrónicas, celdas solares y otras [24]. Estos nanoalambres semiconductores han podido ser escalables y se han obtenido con buena calidad por diferentes métodos de síntesis [25], entre los que destaca el método conocido como Vapor-Líquido-Sólido (VLS) asistido por un catalizador metálico del cual se hablará más adelante [26][27].

El ZnO en forma de nanoalambres presenta buenas propiedades físicas y estructurales. Se sabe que los valores de resistividad para el material ZnO intrínseco están en un orden de magnitud de 10^3 - 10^4 Ω *cm [28] pero también se ha visto que esta resistividad en cristales de ZnO puede variar desde ordenes de 10^0 - 10^{-1} Ω *cm [29]. El óxido de zinc es un material muy importante para la tecnología ya que se utiliza para muchas aplicaciones aprovechando de él su abundancia, estabilidad química, compatibilidad y sus propiedades

optoelectrónicas [17]. Los nanoalambres de ZnO a escala nanométrica son cristalinos y sus propiedades opto-electrónicas de éstos tienen una dependencia muy fuerte con sus dimensiones y morfología [30][26][31]. Los *ZnO* obtenidos por el método VLS utilizando catalizador de oro presentan dimensiones de diámetro en un intervalo de 20nm-80nm y longitudes en un intervalo de 500nm-6000nm [7].

Se ha visto que el crecimiento de los nanoalambres de ZnO por la técnica VLS se puede manipular con el catalizador de Au que se utiliza durante el proceso [30][32]. Por esta técnica, el crecimiento se da de manera organizada de acuerdo a la orientación de los cristales del material semiconductor sobre el cual se hacen crecer [33]. Entonces, la morfología y las propiedades opto-electrónicas pueden ser controladas a través del catalizador metálico, controlando sus dimensiones, que determinarán las propiedades opto-electrónicas del material [23][32][34].

Es importante mencionar que la compatibilidad del parámetro de red del sustrato sobre el cual se harán crecer los nanoalambres y el parámetro de red de éstos determinará la dirección en la cual el crecimiento se lleve a cabo. Asimismo, la compatibilidad en el parámetro de red y estructura cristalina entre el sustrato y los nanoalambres permitirá con mayor facilidad o no el transporte electrónico en la interfase nanoalambres-TCO.

Se ha visto que la composición química similar entre el *ZnO* y el ZnO:Al ha sido favorable para la formación de un enlace químico propio del ZnO en la interfaz *ZnO*/ZnO:Al, siendo más fácil la transferencia de carga de *ZnO* a ZnO:Al. En este sentido también, es importante mencionar que las dimensiones de los fotoánodos, (en este caso los nanoalambres) deben ser específicas para la aplicación que se requiera de estos materiales (Figura 3).

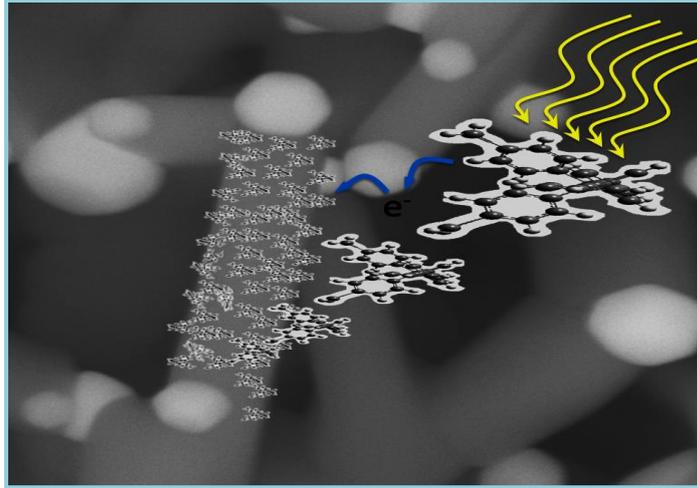


Figura 3. Representación de nanoalambres de ZnO con colorante. Las dimensiones del nanoalambre se deben ajustar para tener la mejor eficiencia en la recolección y transporte electrónico.

En el área de celdas solares y más específicamente con las celdas solares sensibilizadas con colorante, se debe tomar en cuenta el contacto de las moléculas del colorante con el nanoalambre (fotoánodo), de tal manera que las moléculas del colorante cubran en mayor parte el nanoalambre y que no exista saturación electrónica en los nanoalambres. Por lo cual, los nanoalambres deben tener dimensiones específicas de acuerdo al tipo de material y colorante a utilizar. También se debe tomar en cuenta el tiempo de vida de los electrones que pasan al *ZnO* (fotoánodo) ya que estos utilizarán el nanoalambre como guía hasta el material semiconductor TCO (Figura 3). Para un mejor transporte de electrones y de acuerdo a los reportes que se han hecho con nanopartículas [7][24], se sugiere que la longitud de los nanoalambres se encuentren entre 500nm y 1000nm y que los diámetros de estos se encuentren entre 30nm y 200nm.

TÉCNICAS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

TÉCNICAS DE SÍNTESIS

ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO

La técnica de rocío pirolítico, como lo dice su nombre, está basada en una reacción pirolítica, la cual se da por la energía térmica que se le proporciona a especies químicas para que éstas reaccionen y se forme un nuevo compuesto. A continuación se presenta con más detalle una explicación de este proceso.

ROCÍO PIROLÍTICO

El rocío pirolítico es una técnica donde una reacción química es llevada a cabo térmicamente, estando las especies reactivas en disolución. La disolución química es atomizada o llevada a finas gotitas de rocío y así se transporta (como disolución nebulizada) con la ayuda del empuje de gas portador y dirección de gas director hacia un sustrato caliente. El exceso de disolvente escapa en fase vapor. El calor del sustrato provee la energía térmica para la síntesis pirolítica de las especies presentes formándose así una serie de cristales del producto. Esta técnica involucra una recombinación de diferentes especies químicas: de átomos, moléculas o ión por átomo [35].

ARMADO DEL EQUIPO DE ROCÍO

El equipo de rocío pirolítico consta de las siguientes partes:

- Disolución que contiene sales solubles con átomos de compuestos designados para ser depositados.
- Nebulizador o atomizador de la disolución (2).
- Flujo de gas portador y gas director de la disolución nebulizada por medio de una manguera guía (3).
- Base de metal que contiene metal fundido (por lo general estaño) donde se coloca el sustrato (4).
- Controlador de temperatura.

En la Figura 4, se muestra el equipo de rocío pirolítico ultrasónico utilizado en el laboratorio. Inicialmente la disolución de sales es llevada a un contenedor que se encuentra sobre el equipo nebulizador por medio de una manguera. Ahí, la disolución es nebulizada y empujada por medio de gas (gas portador). El gas portador es dirigido con una presión regulada hacia el contenedor de la disolución nebulizada. Posteriormente, la disolución es llevada hasta un segundo flujo de gas (gas director) dirigido hacia la superficie del sustrato. El sustrato se coloca sobre el metal fundido que se encuentra a la temperatura dada. El flujo con los gases precursores se mantiene durante el tiempo que sea adecuado (Figura 4).

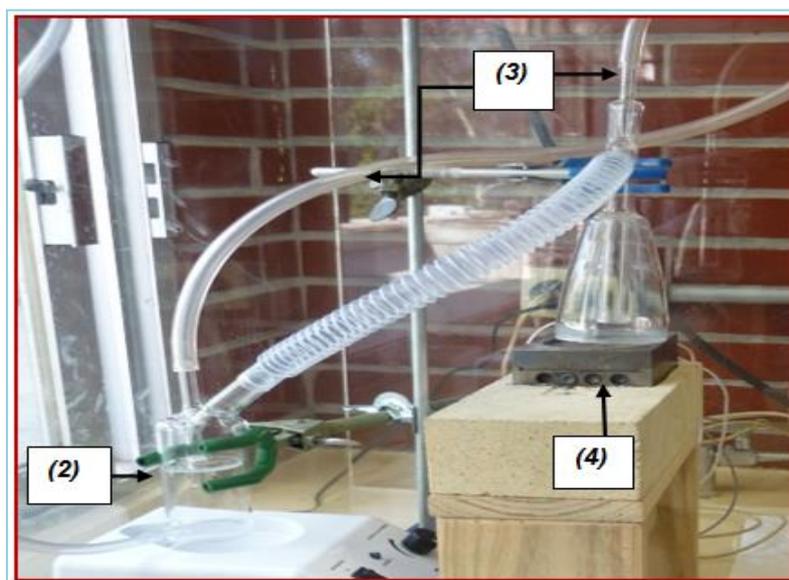


Figura 4. Equipo utilizado en el laboratorio para el depósito de las películas ZnO:Al por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Los números indican las partes del equipo descritas anteriormente.

PROCESO DE ATOMIZACIÓN

Cuando se emplea ultrasonido para nebulizar la disolución se le llama a la técnica rocío pirolítico ultrasónico. El equipo genera una señal de ultrasonido que pasa por un líquido (generalmente agua). Con la señal de ultrasonido se producen vibraciones sobre la superficie del líquido, lo cual hace que algunas gotas adquieran la energía necesaria para desprenderse de éste. Así se genera el aerosol de la disolución química. El tamaño de las gotas del aerosol depende de la naturaleza del líquido, de la tensión superficial, de su viscosidad, la frecuencia de la onda ultrasónica y de la potencia empleada [35].

CINÉTICA DE CRECIMIENTO

La buena calidad y rugosidad superficial de la película depende mucho de la forma del rocío generado y de que las gotitas formadas sean uniformes en tamaño. En algunos casos la velocidad de las gotitas y la coalescencia en el sustrato caliente puede tener efectos considerables en los detalles microestructurales de la película obtenida, como el ordenamiento de los granos generados, la uniformidad y la orientación de éstos [36]. La fuerza radial es balanceada por la tensión superficial de la gotita y tiende a formar un disco, ocupando mayor espacio en la superficie del sustrato. La geometría del disco formado depende del volumen de la gota y de la temperatura del sustrato [36].

El proceso de depósito es el resultado neto de:

- La expansión del disco formado a partir de la gota.
- La descomposición pirolítica de los reactivos.
- La evaporación eficaz del disolvente.
- La repetición del proceso con las gotas siguientes.

La cantidad de las gotitas que llegan y la coalescencia determina la cinética de crecimiento de los cristales y la microestructura de la película depositada.

Esto tiene importantes consecuencias:

- a) El crecimiento y acomodo de cada disco da características microscópicas y macroscópicas a la película. La temperatura del sustrato provee la energía suficiente para completar la reacción pirolítica.
- b) La microestructura de la película formada depende muy sensiblemente de las condiciones durante el depósito.
- c) Es posible impurificar la película formada incorporando otro complejo soluble o ion catiónico / aniónico por medio del rocío [23].

ASPECTOS QUÍMICOS

La química aplicada en el rocío pirolítico satisface la accesibilidad de elegir disolventes baratos, variar la velocidad de crecimiento y determinar parámetros de depósito. La composición de la película depositada puede manejarse con exactitud desde la preparación de la disolución y conociendo los parámetros de crecimiento, los que se pueden controlar para tener películas reproducibles. La combinación puede ser acertada cuando se considera la termodinámica y la cinética de la reacción química manteniendo las condiciones de rocío y obteniendo películas de calidad comparable.

Se utilizan como medio de disolución diferentes disolventes, los cuales deben tener bajo punto de ebullición, deben ser baratos y no tóxicos. El disolvente utilizado es muy importante ya que las sales que contienen las especies de interés deben ser muy solubles para asegurar que la disolución nebulizada sea homogénea durante el proceso de depósito. Se muestran a continuación los pasos en que se puede dar la reacción sobre el sustrato dependiendo del disolvente utilizado y la temperatura del sustrato [37].

- 1.- La gota de la nube llega al sustrato. Ahí el disolvente se evapora y deja el precipitado seco que posteriormente se descompone, dando lugar a la reacción pirolítica (Figura 5A).
- 2.- El disolvente se evapora antes de que alcance la superficie del sustrato. El precipitado se impacta sobre la superficie del sustrato, (nótese que a diferencia del primer paso, el disolvente no tiene contacto con el sustrato) el precipitado se descompone y tiene lugar la reacción pirolítica (Figura 5B).
- 3.- Inicialmente el disolvente se evapora dejando el precipitado. El precipitado sublima y llega en forma de vapor al sustrato donde finalmente ocurre la reacción pirolítica (Figura 5C).
- 4.- El disolvente se evapora, el precipitado sublima y la fase de vapor del precipitado reacciona antes de llegar al sustrato. Se produce entonces un polvo fino que se deposita sobre la superficie del sustrato (Figura 5D).

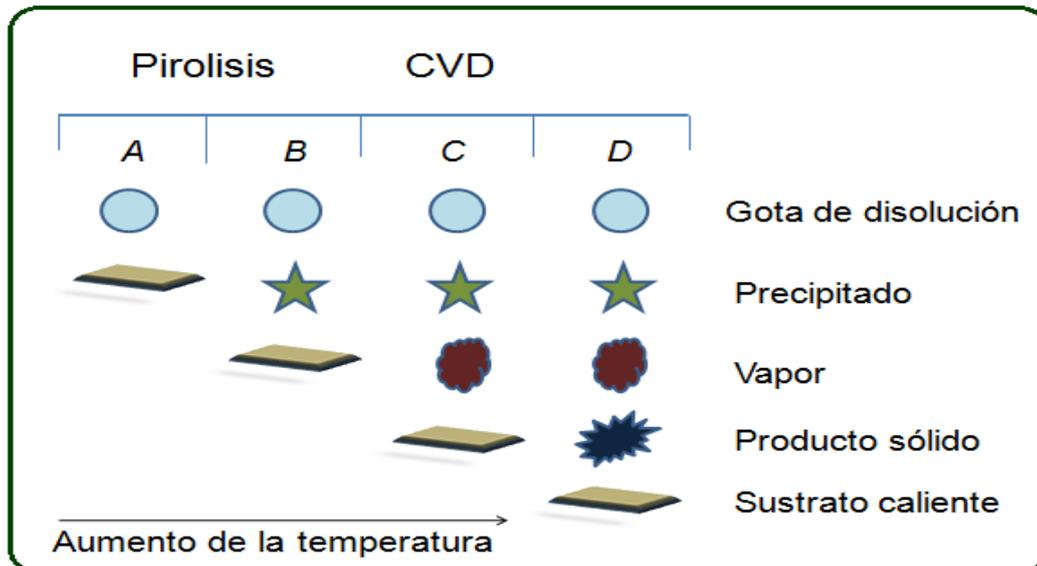


Figura 5. Esquema del crecimiento de las películas delgadas en varias etapas. A) La disolución nebulizada llega al sustrato caliente; B) Los disolventes se evaporan y el precipitado tiene contacto con el sustrato; C) El disolvente se evaporó, el precipitado se sublimó y las especies reactivas llegan al sustrato; D) Las especies reaccionan antes de llegar al sustrato y se depositan como un polvo fino sobre él.

Como podemos ver, el disolvente utilizado y la temperatura de crecimiento son fundamentales para determinar el modo de crecimiento de la película, la morfología, las características físicas como espesor, uniformidad y, por tanto, las propiedades opto-electrónicas de la película delgada obtenida. El mejor de los pasos es el indicado en la figura 5 (c), pues en este paso indicado como CVD (depósito en vapor químico) se tiene vapor únicamente de las especies de interés, lo cual hace que la formación del compuesto sea libre de otras especies químicas y que haya un mejor acoplamiento del material formado con el sustrato utilizado.

EVAPORACIÓN DE ORO POR PVD

Los metales son los mejores materiales utilizados como conductores eléctricos. Las técnicas más utilizadas para depositar metales son la evaporación térmica y la pulverización catódica, que pertenecen al grupo denominado PVD (del inglés *Physical Vapor Deposition*) depósito físico de vapor.

Para depositar la capa de oro que nos interesa lo haremos con la técnica de evaporación térmica. Esta técnica consiste básicamente en calentar un material (en este caso metálico) que se encuentra sobre un recipiente que tenga alto punto de fusión y baja presión de vapor. Este proceso se lleva a cabo en un sistema de vacío [38].

Así, el material metálico que se está calentando se funde y se evapora con al aumento de la temperatura y presión. Los átomos del vapor generado se condensan sobre la superficie de algún sustrato que se encuentra a una temperatura mucho menor que la de evaporación del metal formándose una película uniforme (Figura 6).

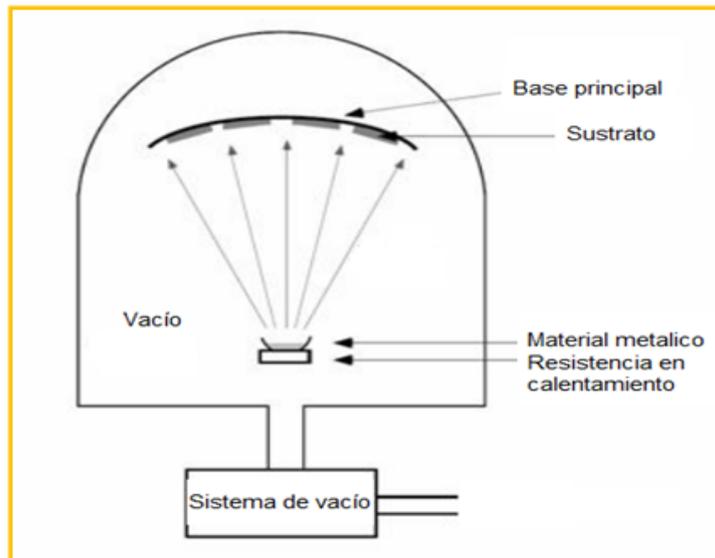


Figura 6. *Deposito físico de vapor.*

Para esto se utiliza un filamento de tungsteno, el cual es la base para el calentamiento del oro. Generalmente en esta técnica la tasa de depósito es relativamente baja y esto permite una reorganización de los átomos conformando granos sobre el sustrato. Se considera que la superficie se recubre homogéneamente después de un espesor crítico.

TRATAMIENTO POR PLASMA

El tratamiento de la película de oro depositada sobre la película de ZnO:Al se realizó en un medio de plasma para ordenar partículas de oro en las partes rugosas de la película de ZnO:Al. Con este tratamiento se busca promover la formación de partículas de oro uniformemente distribuidas sobre la superficie de la película TCO, las cuales servirán de inicio (catalizador) para el crecimiento de nanoalambres de ZnO.

El plasma se puede definir como un gas parcialmente ionizado cuasi neutro, formado por un número igual de cargas positivas y negativas, así como un número diferente de moléculas neutras e ionizadas. En nuestro caso se utilizará un reactor PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* por

sus siglas en inglés), para realizar tratamiento en plasma de NH_3 y $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ a la superficie Au/ZnO:Al (Figura 7). Se aclara que en este caso solo se utilizó el PECVD para realizar el tratamiento térmico de la capa de oro y no para depósito de material.

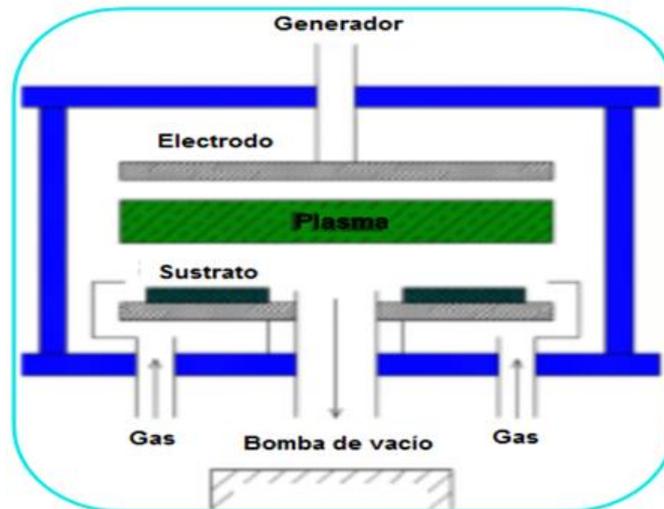


Figura 7. Esquema de un reactor de depósito químico en fase vapor asistido por plasma.

En los reactores de PECVD directos (como el que usará en este trabajo) todos los gases necesarios para el proceso se excitan en un campo electromagnético en el interior de la cámara donde se sitúan las muestras. El campo electromagnético posee una frecuencia de 13.56 MHz. El bombardeo iónico superficial depende de las condiciones de presión y potencia de excitación que se le suministra al proceso. Lo que se requiere es que la cantidad de energía absorbida por los iones sea máxima y con ello controlar el daño ocasionado a la superficie. El bombardeo iónico debe ser suficiente para “erosionar” la superficie de la capa de Au sobre el ZnO y favorecer la formación de partículas cuasi-esféricas de Au en vez de tener la capa continua.

PROCESO (VLS) VAPOR-LÍQUIDO-SÓLIDO

El método VLS se ha utilizado para sintetizar nanoalambres de materiales como InP, CdS o Si sobre sustratos de cuarzo cubiertos con nanopartículas de oro que tienen el papel de catalizador. El sustrato es calentado a temperaturas mayores a 600°C, factor que es importante considerar de acuerdo al material que se quiera obtener. Así, estudios previos han mostrado que el crecimiento de los nanoalambres es función de varios parámetros de crecimiento, entre los cuales están principalmente: el diámetro de la partícula metálica iniciadora, concentración de los precursores, temperatura, densidad de catalizador, tiempo de crecimiento y presión [39][22].

Se pueden elegir, en el mejor de los casos, sustratos con una orientación cristalina específica y constante de red similar a los nanoalambres que se deseen obtener para que estos puedan crecer en dirección normal y epitaxialmente sobre la superficie. Se han podido crecer nanoalambres de ZnO sobre sustratos de zafiro orientados en el plano [110] y se ha observado que los nanoalambres crecen en la dirección [001]. El crecimiento epitaxial de los nanoalambres de ZnO a lo largo de la dirección [110] del zafiro es atribuido al hecho de que el zafiro tiene un factor de orientación en el eje *c* mucho mayor que el de ZnO que está orientado mayoritariamente sobre el eje *a* (*a*-ZnO = 3.24Å contra *c*-zafiro = 12.99Å). Se puede controlar también la ubicación, el patrón y el crecimiento de los nanoalambres manipulando el depósito de las partículas de oro por alguna técnica de litografía o fotolitografía para este propósito.

El crecimiento de nanoalambres mediante el proceso VLS viene dado por un mecanismo que involucra un punto eutéctico con especies en fase vapor de ZnO y partículas metálicas que será el origen de la formación del nanoalambre [39]. El mecanismo de crecimiento VLS es utilizado para crecer los nanoalambres por medio de una catálisis metálica. A continuación, se describe de manera más explícita el proceso que se lleva a cabo.

El proceso VLS puede ser dividido en tres pasos, como se muestra en el esquema de la Figura 8.

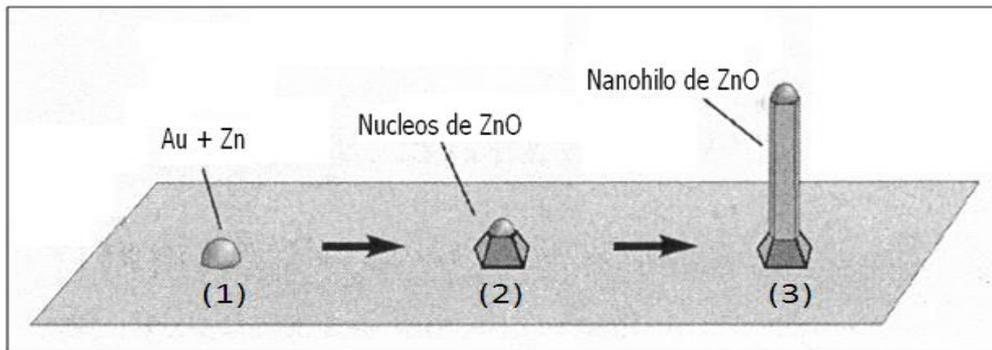


Figura 8. Proceso VLS dividido en 3 pasos. (1) Gota de aleación catalizador-ZnO (2) nucleación del material en su forma sólida y finalmente (3) la formación del ZnO[40].

- 1.- Se crea una gota de aleación líquida con la partícula que sirve como catalizador (en este caso oro) y el material a depositar que se encuentra en forma de vapor (en este caso ZnO).
- 2.- Se crea la nucleación del material (en su forma sólida) en la interface sólido-líquido. El vapor de ZnO comienza a formar núcleos de ZnO sólido en el catalizador de oro.
- 3.- La formación del ZnO sólido prosigue dando lugar a la forma de nanoalambre con el catalizador de oro como guía de crecimiento.

El crecimiento del sólido nanoalambre-ZnO ocurre cuando la gota de catalizador en estado líquido-sólido se encuentra supersaturada por vapor de ZnO. Esto toma lugar en la interface del catalizador y el sustrato, donde se incrementa la formación del nanoalambre y se empuja constantemente el catalizador hacia la parte superior [40], como se mostró en la Figura 8.

A la temperatura apropiada (en este caso a 900°C pero se ha reportado también a 800°C [41][40]) las especies en vapor del ZnO se condensan en la superficie de la nanopartícula metálica lo que lleva a una disminución en la energía superficial total. La partícula funde cuando la concentración de las especies en vapor del ZnO que se encuentran alrededor de la partícula metálica alcanza los valores críticos, resultando aquí la formación de gotas de aleación.

Como la concentración del vapor del semiconductor incrementa, el sistema se desplaza hacia la derecha en el diagrama de fases (Figura 9) y el sólido semiconductor puro es separado de las gotas de aleación. Este proceso es conocido como nucleación. El núcleo orienta el crecimiento del nanoalambre semiconductor con la llegada continua de los átomos del semiconductor hacia las gotas de aleación. El diámetro de las nanopartículas metálicas líquidas determina la dimensión resultante del nanoalambre semiconductor. Este tipo de crecimiento realizado en fase vapor es llamado proceso Vapor-Líquido-Sólido (VLS).

El método VLS tiene la facilidad de sintetizar en forma de nanoalambres varios materiales semiconductores que pueden ser evaporados. Los átomos del semiconductor que se utiliza en forma de vapor pueden ser generados por otros medios como ablación laser o descomposición térmica de compuestos organometálicos.

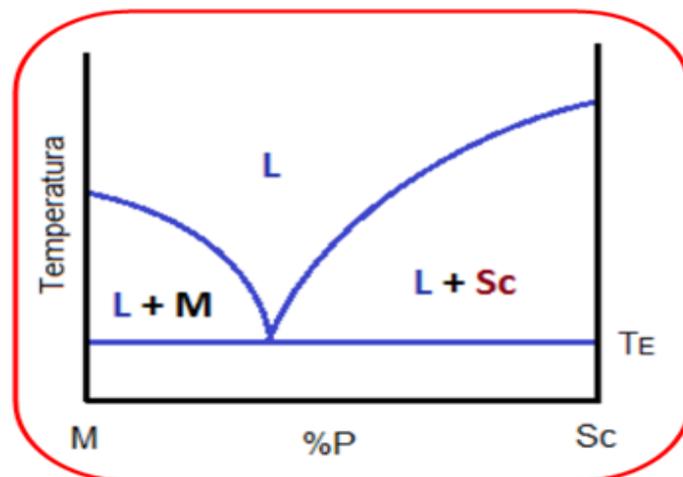


Figura 9. Diagrama de fases binario para un sistema metal-semiconductor. A la izquierda el porcentaje del material metálico (M) y a la derecha el porcentaje del material semiconductor (Sc).

En la Figura 9 se presenta un diagrama de fases binario típico para un sistema que está constituido por un porcentaje de material metálico y un porcentaje de un semiconductor, el cual muestra la composición apropiada (porcentaje de semiconductor del sistema mayor que el de la aleación eutectica

binaria), la temperatura de reacción y el catalizador (temperatura entre el punto eutéctico de la aleación y el punto de fusión de semiconductor) para el crecimiento de nanoalambres semiconductores.

En la síntesis de nanoalambres de ZnO por VLS es esencial tener presentes las especies Zn^{2+} y O^{2-} , las cuales se obtienen a alta temperatura a partir de ZnO. El ZnO usualmente es mezclado con grafito para reducir la temperatura de descomposición del ZnO que está por arriba de $1000^{\circ}C$. Entonces, con esta mezcla la descomposición se da alrededor de los $850^{\circ}C$. El introducir grafito involucra la siguiente reacción química y se puede expresar de la siguiente manera [40]:



Cuando la temperatura incrementa, el catalizador de oro que se encuentra en forma de capa sobre el TCO forma nanopartículas y cuando el vapor de Zn llega al sustrato forma una capa con las partículas de oro. De acuerdo al diagrama de fase binario de Au-Zn la temperatura eutéctica es de $684^{\circ}C$ (Figura 10) participando esta partícula en una aleación durante el proceso de calentamiento.

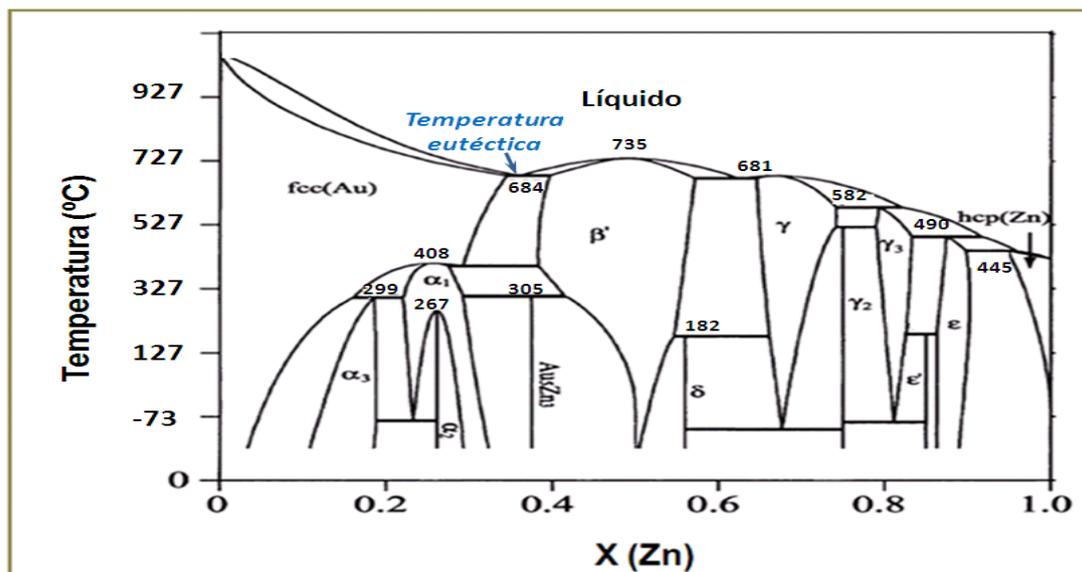


Figura 10. Diagrama de fases binario Au-Zn. Se muestra la temperatura eutéctica del metal-semiconductor.

La superficie de la gota tiene un alto coeficiente de adherencia y aquí la adsorción del vapor reactivo entrante prefiere situarse favorablemente en la superficie. Entonces, como el oro comienza a estar supersaturado con el vapor de zinc el proceso de precipitación ocurre y la nucleación comienza en la interfase sólido-líquido. La reacción llevada a cabo aquí es expresada como:



El diámetro de los nanoalambres está determinado por el tamaño de las partículas del catalizador y el crecimiento continúa hasta que no hay más reactivo para la formación del nanoalambre o cuando el catalizador comienza a solidificarse debido a la disminución de la temperatura que sale del punto eutéctico. Para el ZnO se ha reportado el crecimiento de los nanoalambres con partículas catalizadoras de oro sólido a 850°C que está al menos 200°C sobre la temperatura eutéctica.

En este trabajo se han crecido nanoalambres de ZnO por la técnica VLS y hemos utilizado catalizador de oro depositado en película sobre el TCO de ZnO:Al, el cual a su vez fue depositado sobre sustrato de cuarzo. El ZnO se mezcla con grafito y la síntesis es llevada a cabo en un tubo de cuarzo horizontal en forma de CVD. El medio de síntesis es calentado a 900°C y se utiliza flujo de gas argón.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las radiaciones electromagnéticas de longitudes de onda comprendidas entre 0.02 y 100 Å se conocen como rayos X. Como las distancias interplanares en un sólido cristalino son del orden de 1 a 10 Å, los rayos X producen fenómenos de difracción con los planos que forman los átomos, a partir de los cuales se puede determinar la estructura cristalina.

Los rayos X se obtienen al impactar sobre una placa metálica un haz de electrones acelerados mediante un potencial externo extremadamente alto, entre 15 y 45 kV. Los electrones proceden de un filamento incandescente, generalmente de wolframio, que actúa de cátodo, y una placa metálica, que constituye el ánodo, en un recinto cerrado y a muy alto vacío. Tras el choque de la corriente de electrones sobre el ánodo, éste emite fotones de longitudes de onda correspondientes a los rayos X.

Esta emisión de energía es consecuencia de que los electrones del haz poseen energía suficiente para arrancar otros electrones de los orbitales más profundos de los átomos metálicos del ánodo. Una vez producida esta ionización, otros electrones de los orbitales más externos saltan a estos orbitales profundos y la diferencia de energía se libera en forma de radiación electromagnética: $\Delta E = h (c/\lambda)$ siendo h la constante de Planck, c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda. La frecuencia de la radiación emitida es característica del metal que forma el ánodo, ya que cada elemento tiene una distribución energética específica en su configuración electrónica. Entre las radiaciones más utilizadas en la difracción de rayos X están las de los ánodos de Cu ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) y de Mo ($\lambda = 0.7107\text{\AA}$), la primera especialmente en muestras en polvos y la segunda en monocristales.

Físicamente, el proceso consiste en la dispersión de los rayos X por las nubes electrónicas que rodean a los átomos del cristal. El patrón observado es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos, y la analogía con la reflexión ordinaria es el resultado de la regularidad de la ordenación atómica en un cristal. Puesto que hay muchos planos paralelos implicados en la dispersión de los rayos X, las reflexiones procedentes de los planos sucesivos interferirán entre sí, y habrá interferencia constructiva sólo cuando la diferencia de longitud de camino entre los rayos procedentes de planos sucesivos sea igual a un número entero de longitudes de onda.

Los rayos X de longitud de onda λ inciden, formando un ángulo θ sobre un conjunto de planos con espacio d . El rayo incidente sobre el segundo plano recorre una distancia $AB + BC$ adicional a la recorrida por el rayo incidente

sobre el primer plano. Estos dos rayos estarán en fase solamente si $AB + BC = n\lambda$ en donde n es un entero (Figura 11). Se deduce por geometría elemental que $AB = BC = d \sin\theta$. Por consiguiente, $2d\sin\theta = n\lambda$. Esta es la conocida ley de Bragg.

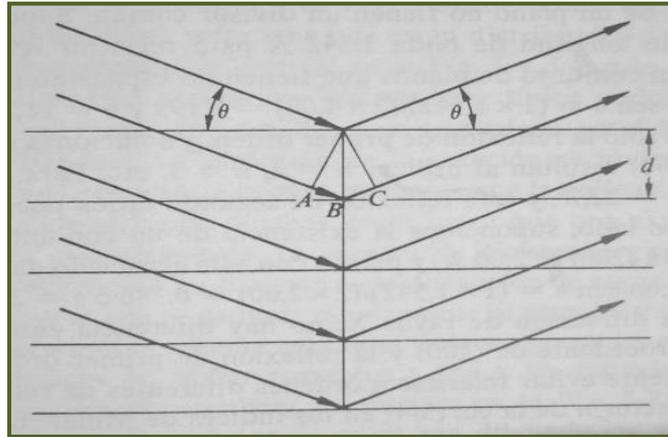


Figura 11. Esquema de la interferencia de los rayos X con los planos cristalinos.

MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

La microscopía de fuerza atómica, conocida como AFM por sus siglas en inglés (*Atomic Force Microscopy*), es una técnica mecano-óptica que se utiliza para estudiar la superficie de los materiales. El microscopio permite la obtención de imágenes tridimensionales de la superficie de muestras tanto conductoras como aislantes sin ninguna preparación especial de las muestras. El microscopio de fuerza atómica es un instrumento capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons. Cuando se analiza una muestra, se registra la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. Esta sonda va acoplada a un fleje microscópico muy sensible al efecto de las fuerzas que es del orden de $200\mu\text{m}$ de longitud. El microscopio de fuerza atómica consta esencialmente de una punta de Si_3N_4 . Las fuerzas atómicas se detectan cuando la punta se acerca a la superficie del material. El fleje acoplado registra la flexión que se produce a partir de la interacción de entre la punta y la muestra mediante un láser reflejado en la parte posterior. Un sistema auxiliar desplaza la muestra mientras la punta recorre ordenadamente la

superficie. En esta microscopía todos los sistemas son controlados por computadora. Este instrumento de medición, lleva acoplado un microscopio óptico que permite la visualización del conjunto punta-muestra para así poder situar la punta sobre una zona determinada de la muestra. El software del equipo permite realizar el análisis cuantitativo de las imágenes obtenidas.

El modo de contacto es el más empleado. En determinadas muestras se puede alcanzar resolución atómica o molecular. En este modo se puede obtener la imagen correspondiente, y simultáneamente de fricción gracias al fotodetector de 4 partes que lleva incorporado el AFM. También se tiene la posibilidad de efectuar medidas de modulación de fuerzas así como imágenes de “volumen de fuerzas” que pueden dar información sobre diferencias de las propiedades elásticas. Todos estos análisis se pueden llevar a cabo tanto en condiciones ambientales como en medio líquido.

Con esta punta se realiza un barrido sobre la superficie de la muestra, la cual se sitúa sobre un escáner piezoeléctrico. El funcionamiento del microscopio se basa en el control por computadora de la fuerza ejercida por la punta durante el barrido. En el modo denominado de contacto, la fuerza punta-muestra se mantiene constante mediante un sistema de retroalimentación basado en los siguientes puntos:

- 1.- La variación de la fuerza punta-muestra se traduce en movimientos verticales y horizontales del fleje que hacen variar la dirección de un rayo láser incidente sobre él. Estos cambios en la dirección del láser son dirigidos hacia un fotodetector y analizados por computadora.
- 2.- Los aumentos o disminuciones de fuerza son compensados por la computadora, que envía una señal al piezoeléctrico para que acerque o aleje la muestra de la punta.
- 3.- Tanto las variaciones del haz luminoso como los movimientos controlados del piezoeléctrico son convertidos por la computadora en un mapa topográfico de la superficie. (Figura 12).

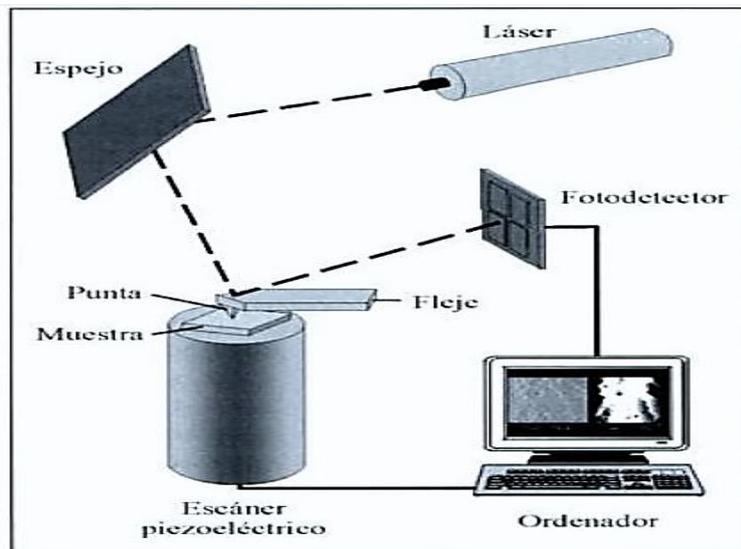


Figura 12. Partes de un microscópico de fuerza atómica.

El modo de contacto intermitente es una forma de evitar el daño que se puede ocasionar debido a las diferentes fuerzas de atracción entre la sonda y la muestra, lo cual ocasiona fricción entre la punta y la muestra dañando así tanto la punta como la muestra. Esto se evita en gran medida mediante un proceso en el cual la punta está en un contacto periódico con la superficie. La punta se encuentra en periodos cortos de contacto con la muestra para luego retirarse de la superficie. La oscilación se origina por una fuerza externa constante y su amplitud se mide en forma continua.

La modalidad menos común de operación es el modo sin contacto, en el cual la punta está suspendida a unos cuantos nanómetros por encima de la superficie de la muestra. Las fuerzas de atracción de Van der Waals entre la punta y la muestra se detectan a medida que la punta explora la superficie. Dichas fuerzas son más débiles que las detectadas en la modalidad por contacto de los microscopios de fuerza atómica.

ESPECTROSCOPIA DE TRANSMITANCIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

La transmitancia óptica se refiere a la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslúcido, una parte de esa luz es reflejada, otra absorbida por el mismo, y otra fracción de ese haz de luz atravesará el cuerpo. La transmitancia T es una medida de la atenuación del haz luminoso basada en la comparación entre la intensidad transmitida I y la intensidad incidente I_0 dependiendo de que la muestra esté o no situada en el trayecto óptico entre la fuente y el detector.

La transmitancia (T) se expresa por un cociente o como porcentaje:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$$

La absorción de radiación luminosa por la materia en el intervalo comprendido entre el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano (longitudes de onda entre 180 y 1100 nm) ha sido frecuentemente estudiada desde un punto de vista fundamental. Esta región del espectro de absorción es denominada como UV-Vis, ya que engloba las radiaciones perceptibles por el ojo humano, y presenta multitud de aplicaciones en análisis cuantitativo dentro del análisis químico.

En el presente trabajo, el intervalo que hemos mencionado como UV-Vis, es de importancia para la caracterización y la calidad de nuestras películas delgadas porque este intervalo de energía contiene el ancho de la brecha del material y permite valorar su transmitancia o absorción en el intervalo del espectro visible.

La región espectral de la radiación UV-Vis está dividida en tres zonas denominadas UV cercano (185-400nm), visible (400-700nm) e infrarrojo cercano (700-1100nm). La mayoría de los espectrómetros comerciales cubren la región comprendida entre 185 y 900 nm. El límite inferior de los instrumentos

depende a la vez de la naturaleza de los materiales ópticos utilizados y de la presencia o ausencia en la trayectoria luminosa de oxígeno molecular y de vapor de agua, presentes en el ambiente, que absorben fuertemente por debajo de los 190 nm. Algunos instrumentos pueden alcanzar 150 nm con muestras en estado gaseoso.

El origen de la absorción luminosa se debe a la interacción de los fotones incidentes con la muestra. De este modo, cuando una molécula aislada absorbe un fotón de la región UV-Vis, la energía de uno o varios electrones de valencia aumenta.

Los espectrómetros UV-Vis permiten obtener el espectro de compuestos a modo de curva que representa la transmitancia o la absorbancia en función de las longitudes de onda, expresadas en nm.

El espectrofotómetro de haz simple es un equipo que se utiliza para medir la absorción de la luz que presenta un material. La luz de una fuente continua pasa a través de un monocromador, que selecciona una banda estrecha de longitudes de onda del haz incidente. Esta luz monocromática, atraviesa una muestra de espesor conocido y se mide la potencia radiante de la luz que sale. En este instrumento, la fuente de luz es una sencilla lámpara de tungsteno cuya emisión cubre el espectro visible completo, extendiéndose en las regiones del ultravioleta y el infrarrojo. La luz es dispersada en sus diferentes longitudes de onda que la componen mediante una rejilla y solo una banda estrecha de longitudes de onda pasa a través de la muestra. El detector es un fototubo que crea una corriente eléctrica proporcional a la potencia radiante de la luz que incide en el tubo. La señal de salida se transmite a un medidor que permite efectuar lecturas de transmitancia y absorbancia. Este proceso no es muy práctico, debido a que deben colocarse dos muestras diferentes en el haz de manera alternada. Ello causa inexactitud, porque tanto la intensidad de la fuente como la respuesta del detector fluctúan en el transcurso del tiempo. Si hay un cambio en alguna de ellas entre la medición de la solución de referencia y la muestra, la absorbancia aparente tendrá un error, y por tanto la transmitancia de igual manera. Un instrumento de haz simple es poco apropiado para mediciones continuas de absorbancia.

En un *espectrofotómetro de doble haz*, la luz pasa alternadamente por una celda de muestra y otra de referencia. Esto se realiza mediante un motor que hace girar un espejo dentro y fuera de la trayectoria de la luz. Cuando el espejo obturador intermitente no desvía el haz, la luz pasa a través de la muestra y el detector mide la potencia radiante. Cuando dicho espejo desvía el haz a través de la celda de referencia el detector mide la potencia radiante. De esta forma la luz es desviada varias veces por segundo y el circuito compara automáticamente la potencia radiante de la muestra con la referencia para obtener la absorbancia. Este procedimiento proporciona una corrección automática de fluctuaciones en la intensidad de la fuente o en la respuesta del detector, dado que la potencia que sale de las dos muestras se compara a cada frecuencia.

Para la caracterización de las muestras que se realizan en el presente trabajo, se utiliza un espectrofotómetro de UV-Vis de doble haz, que nos permite conocer la transmitancia.

RESISTIVIDAD (DETERMINACIÓN DE RESISTENCIA POR EL METODO A 4 PUNTAS)

DETERMINACIÓN DE RESISTENCIA EN 2 PUNTAS

Para medir una resistencia de valores intermedios entre algunas decenas de Ohms (Ω) a unos pocos $m\Omega$ lo más simple es usar la técnica de dos puntas usando un multímetro (óhmetro). (Figura 13)

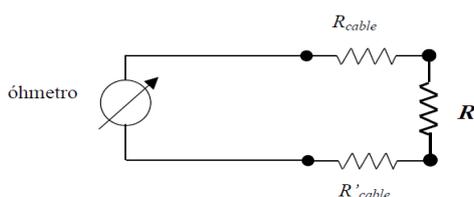


Figura 13. Esquema de una medida de resistencia con el método a dos puntas, donde R es la resistencia a medir.

La resistencia de interés es R , pero lo que mide el óhmetro es la suma de: $R + R'_{\text{cable}} + R_{\text{cable}}$. El valor medido será muy cercano a R sólo si $R \gg R'_{\text{cable}} + R_{\text{cable}}$. Para resistencias de pequeña magnitud, $R < 10 \Omega$, esta condición casi nunca se satisface. En general, para medir una resistencia pequeña (es decir menor a unos $10 \text{ m}\Omega$) será necesario tener en cuenta tanto las resistencias de los cables como los potenciales de contacto que pueden estar presentes al poner en contacto dos metales distintos.

DETERMINACIÓN DE RESISTENCIA EN 4 PUNTAS

El método de medición de resistencia que se describe a continuación se denomina método a cuatro puntas.

Este método resuelve algunos problemas antes mencionados asociados al método de dos puntas y es particularmente útil para la medición de resistencias de bajo valor. Esta técnica, ilustrada esquemáticamente en la figura 14 hace uso de dos circuitos vinculados. Por un circuito se hace circular el grueso de la corriente (circuito exterior en la figura 14). Como los voltímetros modernos tienen altas resistencias internas, por el circuito de medición de la tensión (circuito interior de la figura 14) prácticamente no circula corriente.

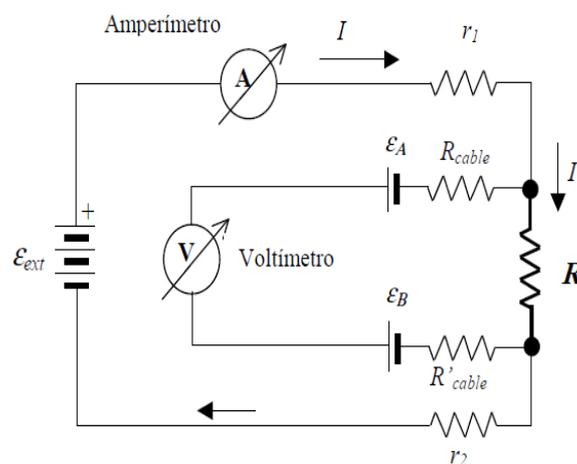


Figura 14. Determinación de la resistencia R usando el método de las cuatro puntas.

ε_{ext} es la fuente externa de potencial, ε_A y ε_B son los potenciales de contacto.

El método de las cuatro puntas nos permite eliminar simultáneamente el efecto de las resistencias de los cables y potenciales de contactos, así como evaluar la magnitud de dichos potenciales. La diferencia en este método es que la diferencia de potencial que cae en la muestra producto de la corriente que circula se mide en un lugar diferente al contacto por el que la corriente llega a la muestra. Como el voltímetro tiene una resistencia muy alta, no circula corriente por él y no se observan entonces problemas relacionados con la resistencia de los cables o de los contactos.

En principio parece sorprendente que la magnitud de la corriente por el circuito varíe si se invierte la polaridad de la fuente externa, es decir que los valores de I_+ e I_- puedan ser diferentes, sin embargo, cuando se realizan conexiones es común que existan óxidos en los conectores, que muchas veces tienen valores de resistencia diferente si la corriente fluye en un sentido u otro, de modo análogo a un diodo. Además, el valor de la tensión efectiva aplicada al circuito, formada por la fuente externa y los potenciales de contacto varía al cambiar la polaridad de la fuente externa. De hecho esta variación de corriente es fácilmente observable en muchos circuitos.

En este trabajo se utilizó un sistema de 4 puntas ya que la resistencia de las películas TCO debe ser muy pequeña para que puedan ser apropiados para esta aplicación.

OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar nanoalambres de ZnO sobre sustratos de ZnO:Al por la técnica Vapor-Líquido-Sólido.
- Determinar si la rugosidad de la película ZnO:Al y el catalizador de oro son factores que delimiten las dimensiones de longitud y diámetro de los nanoalambres obtenidos por la técnica VLS.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtener películas delgadas de ZnO:Al por el método de rocío pirolítico ultrasónico con una rugosidad media alrededor de 10nm para situar nanopartículas de oro dentro de estos huecos.
- Obtener una distribución uniforme de partículas cuasi-esféricas de Au después del tratamiento térmico y/o en plasma de películas de ZnO:Al-Au.
- Obtener nanoalambres de ZnO con longitudes entre 500nm-1000nm y con diámetros entre 30nm-200nm.
- Asegurar que la estructura del ZnO:Al en película delgada no se vea modificada durante, el tratamiento en plasma y durante el crecimiento de los nanoalambres, así como determinar la estructura cristalina de los nanoalambres obtenidos.

HIPÓTESIS

1.- Ajustando los parámetros utilizados para depositar películas delgadas de ZnO:Al y realizando una síntesis reproducible por el método de rocío pirolítico ultrasónico, podremos obtener películas delgadas con un valor de rugosidad media estándar alrededor de 10nm.

2.- A través del tratamiento térmico podremos formar partículas cuasi-esféricas de oro de diferente tamaño de acuerdo al espesor en la capa de oro que se depositó sobre las películas de ZnO:Al. También, con el tratamiento en plasma podremos obtener agregados individuales de oro alrededor de 10 nm. Se espera que los agregados tanto en el tratamiento térmico como en el tratamiento en plasma se sitúen en los sitios profundos propios de la rugosidad de la película de ZnO:Al.

3.- De las muestras tratadas térmicamente y en plasma, se esperan obtener nanoalambres de ZnO con diámetros de tamaño alrededor de 10 nanómetros debidos a las dimensiones de las partículas cuasi-esféricas de oro formadas. Se espera tener un crecimiento orientado en la dirección de la cual emerge el oro debido a la rugosidad de ZnO:Al.

4.- La estructura de la película de ZnO:Al no se verá modificada por los tratamientos térmicos y los tratamientos en plasma. Tampoco habrá cambios en la estructura del material durante el proceso de crecimiento de los nanoalambres.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA Y CONDICIONES DE TRABAJO

METODOLOGÍA

- Depósito de películas delgadas de ZnO:Al por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

Se determinarán las condiciones a las cuales se obtengan películas delgadas de ZnO:Al con un valor de Rugosidad Media Estándar (RMS) alrededor de 10nm.

Estas películas delgadas se caracterizarán para conocer su transmitancia, resistividad, morfología y su estructura cristalina por medio de transmitancia en UV-Visible, resistencia a 4 puntas, imágenes de AFM y patrón de difracción en rayos X.

- Depósito de capa de oro sobre película de ZnO:Al

Se depositará una capa de oro (4nm, 7nm, 10nm y 15nm de espesor) por evaporación sobre películas delgadas de ZnO:Al que tengan una rugosidad media estándar con un valor alrededor de 10nm y posteriormente se caracterizarán.

La caracterización se hará para conocer su transmitancia por medio de UV-Vis, se verá la morfología de la capa depositada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y se determinarán por difracción de rayos X las reflexiones pertenecientes al ZnO hexagonal y al Au cubico.

- Tratamiento térmico y en plasma de NH₃ de la capa de oro depositada sobre la película de ZnO:Al

Se tratarán térmicamente las películas de ZnO:Al para determinar el comportamiento del catalizador de oro siendo expuesto a temperaturas que se manejan durante el proceso VLS, así como observar si se da la formación de agregados independientes de oro preferencialmente en las zonas rugosas de la película de ZnO:Al.

También se tratarán películas de ZnO:Al con capa de oro en plasma de NH₃ para determinar si se forman agregados de oro más pequeños preferencialmente en las zonas rugosas de la película de ZnO:Al.

Se caracterizarán las películas de ZnO:Al con capa de oro que fueron tratadas térmicamente y en plasma de NH₃ para determinar si hay cambios estructurales. Esto se hace por medio de difracción de rayos X y también se determinará la región de absorción energética midiendo la transmitancia en UV-Vis.

- Síntesis y crecimiento de nanoalambres de ZnO sobre la película de ZnO:Al

Se sintetizarán nanoalambres de ZnO por el método VLS sobre las películas de ZnO:Al con capa de oro tratadas térmicamente y en plasma de NH₃.

Se tratará por VLS una de las muestras de ZnO:Al que no tenga capa de oro presente para determinar si se da el crecimiento de nanoalambres de ZnO.

A todas las muestras con nanoalambres de ZnO se les hará caracterización de transmitancia por UV-Vis, difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina de los nanoalambres crecidos y se verán por SEM las dimensiones de los nanoalambres obtenidos.

CONDICIONES DE TRABAJO

ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO

Se depositan películas delgadas de ZnO:Al de acuerdo a las condiciones indicadas en la tabla:

Disolución de ZnO	0.1 M
% atómico de Al en la disolución	4.45
Temperatura (°C)	475
Tiempo de depósito	10 minutos
Velocidad de flujo precursor (L/min)	0.932
Velocidad de flujo director (L/min)	3.629

Tabla 1. Condiciones de depósito de ZnO:Al en forma de película delgada.

Las condiciones que se muestran en la tabla tienen valores que se han estudiado previamente en el laboratorio y muestran las mejores condiciones sugeridas para el depósito de películas delgadas de ZnO:Al. Esto se estudió en una tesis de maestría. Véase referencia [42] .

En el presente trabajo se estudia el cambio en la rugosidad de las películas delgadas de ZnO:Al obtenidas al variar el flujo de gas director de la técnica RPU.

DEPÓSITO DE CAPA DE ORO SOBRE PELICULAS DE ZnO:Al

Se utiliza un filamento de Tungsteno para calentar y evaporar el oro de alta pureza (99.99%).

Sistema de alto vacío: presión cercana a 10^{-6} Torr

Tasa de evaporación a 0.1 Å/s

La temperatura del sustrato se fija a 300°C

TRATAMIENTO TÉRMICO Y TRATAMIENTO EN PLASMA DE NH₃

El tratamiento térmico se realizó en un tubo de cuarzo a una temperatura de 900°C durante un tiempo de 30 minutos en flujo de gas argón. Esto con la finalidad de tener resultados a semejanza con el tratamiento VLS que se realizará posteriormente para la síntesis de nanoalambres de ZnO.

El tratamiento térmico se realizó como se muestra en la figura 15.

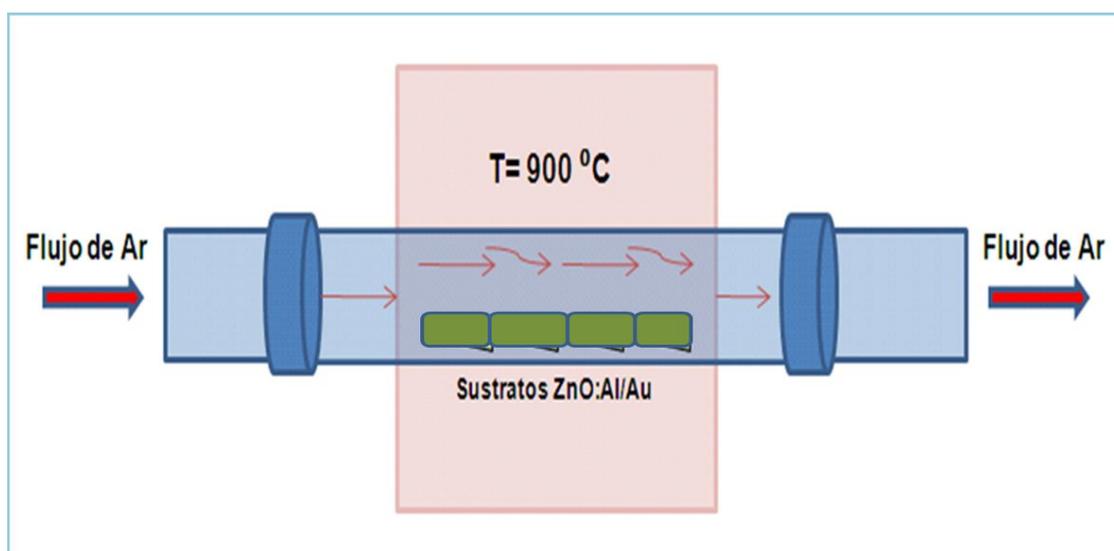


Figura 15. Tratamiento de las muestras de ZnO:Al /Au.

El tratamiento en plasma de NH₃ es el siguiente:

Temperatura (°C)	Potencia (W)	Presión (m Torr)	Tiempo
200	50 y 100	250	5 min

Tabla 2. Condiciones del tratamiento en plasma de amoníaco.

Las condiciones del tratamiento en plasma que se presentan en la tabla 2 se han estudiado previamente para la generación de nanopartículas de Au [37]. Por lo anterior, se busca tener la formación de agregados de oro individuales con diámetros definidos como se muestra en la siguiente imagen reportada en el trabajo citado anteriormente.

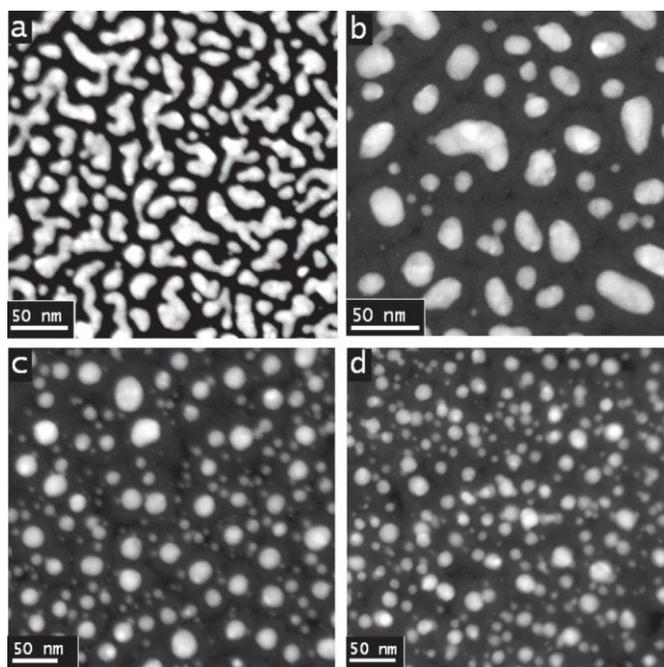


Figura 16. Imagen reportada en referencia. Las muestras con 1nm de capa de oro fueron tratadas a diferentes tiempos. Los tiempos de tratamiento van de 0 a 300 segundos: a) 0 s; b) 30 s; c) 60 s y d) 300 s, respectivamente. [37].

Esto es con la finalidad de tener agregados de oro con diámetros entre 50 y 100nm, esperando también que los agregados de oro se sitúen principalmente en la parte rugosa de la película de ZnO:Al.

PROCESO VLS (SÍNTESIS DE NANOALAMBRES DE ZnO)

Se utiliza ZnO en polvo de alta pureza con grafito mezclados (ZnO/grafito) como materia de origen, la cual se sitúa cerca de la película de ZnO:Al que se calienta a 900°C. El vapor se transporta con flujo de gas de Ar

hacia el sustrato ZnO:Al con catalizador de oro a una presión de 760mmHg y la síntesis se realiza durante un tiempo de 30 minutos. Se ilustra el proceso mediante la Figura 17.

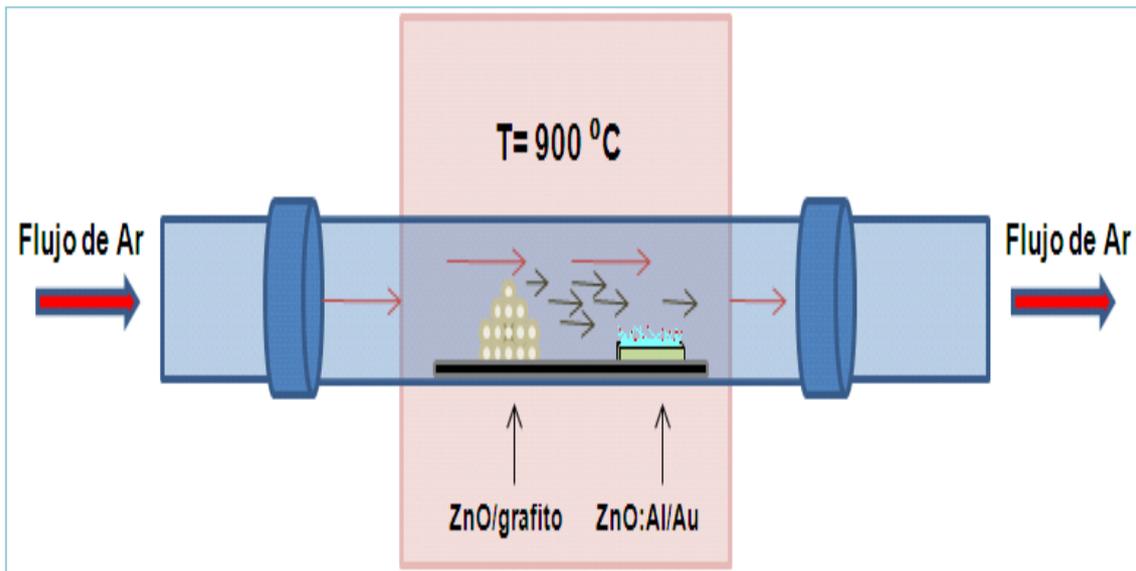


Figura 17. *Proceso VLS para la síntesis de nanoalambres de ZnO.*

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CARACTERIZACION DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO:Al

En esta etapa se pretende caracterizar películas delgadas de ZnO:Al y determinar las condiciones a las cuales tendrán un valor de rugosidad alrededor de 10nm variando el flujo del gas director en la técnica de rocío pirolítico. También se observará cuál es el efecto del tratamiento térmico en las películas de ZnO:Al que asemeje las condiciones del proceso de VLS. Esta parte experimental es referencia para trabajos que se harán posteriormente.

PARTE A. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO:Al DEPOSITADAS A DIFERENTES FLUGOS DE GAS DIRECTOR (GD)

- Se depositaron películas delgadas de ZnO:Al por el método de rocío pirolítico ultrasónico con las condiciones especificadas en la tabla 1. Se fijó el flujo de gas portador (GP) en 0.932 L/min y se varió el flujo de gas director (GD) con valores de 2.563 L/min a 3.907L/min.
- Las películas delgadas se caracterizaron por microscopía de AFM para conocer su morfología y rugosidad en función del flujo de gas director (GD). Se determinaron las condiciones apropiadas para obtener un valor de rugosidad alrededor de 10nm.

RESULTADOS

La siguiente figura muestra la morfología superficial de las películas de ZnO:Al en un área de $2 \mu\text{m}^2$. También se incluye la medida de la rugosidad media cuadrática (RMS) en nanómetros.

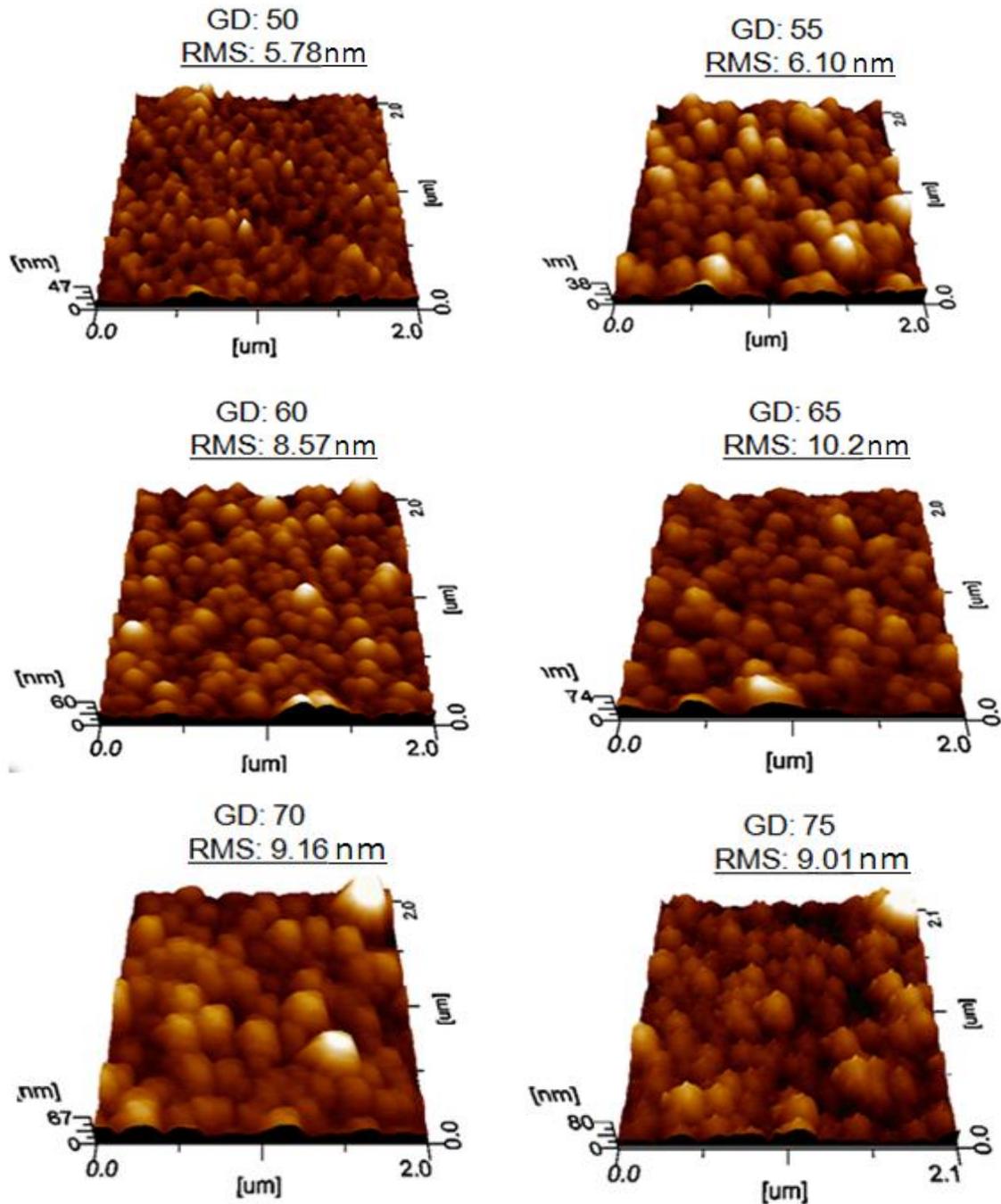


Figura 18. Rugosidad y morfología de las películas delgadas de ZnO:Al depositadas a diferentes flujos de gas director. GD 50: 2.563 L/min, 55: 2.835 L/min, 60: 3.107 L/min, 65: 3.368 L/min, 70: 3.629 L/min y 75: 3.907 L/min.

La morfología de las películas delgadas de ZnO:Al cambia conforme se varía el flujo de gas director. Conforme aumenta la velocidad con la cual el flujo de gas director llega al sustrato la superficie va presentando mayor rugosidad,

es decir, se presentan huecos de dimensión mayor en la superficie de la película de ZnO:Al. Los granos de ZnO:Al que se forman van teniendo mayor dimensión en volumen conforme se aumenta el flujo de gas director, siendo que las primeras películas presentan dimensiones de longitud alrededor de 100nm-200nm, en la tercera y cuarta imagen serán alrededor de 200nm-300nm y en las últimas dos imágenes serán aproximadamente de 300nm a 400nm. Lo anterior va relacionado con la homogeneidad de la película ya que mientras más pequeños son los granos mayor es la cantidad de granos presentes y, por tanto, mayor es la uniformidad. Es importante resaltar que la altura de los granos es menor para las primeras películas en las cuales el flujo de gas director es menor, mientras que al utilizar flujo de gas director alto la altura de los granos varía y es mayor respecto a las anteriores.

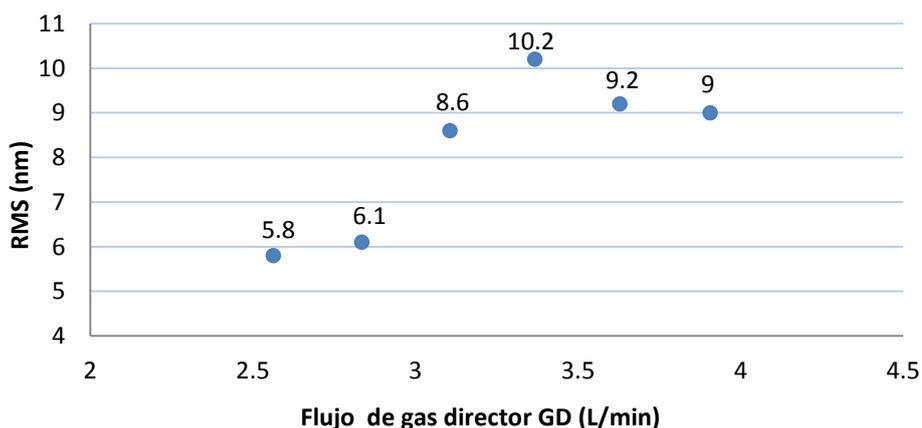
Los resultados de rugosidad para las películas delgadas de ZnO:Al en función del flujo de gas director son los siguientes:

Gas director (GD) L/min	Rugosidad Media Cuadrática (RMS) nm
2.563	5.8
2.835	6.1
3.107	8.6
3.368	10.2
3.629	9.2
3.907	9.0

Tabla 3. *Rugosidad media cuadrática de películas ZnO:Al depositadas a diferentes flujos de gas director.*

ANALISIS DE RESULTADOS

Los resultados de rugosidad RMS para las películas delgadas depositadas por el método de rocío pirolítico ultrasónico a diferentes flujos de gas director muestran valores que aumentan hasta un valor límite de 10.2 nm para flujo de gas director (GD) de 3.368 L/min. Después de este valor hay un comportamiento en el cual disminuyen los valores de RMS. Véase la gráfica 1.



Gráfica 1. Rugosidad de las películas delgadas de ZnO:Al depositadas a diferentes flujos de gas director.

Al realizar los depósitos de ZnO:Al con flujo de gas director bajo (por ejemplo 2.563L/min, 3.107L/min y 2.835L/min) se da lugar fácilmente a la evaporación del disolvente, dejando así el precipitado y la sublimación del mismo. Esto provoca que el vapor que llega al sustrato se distribuya más uniformemente sobre la superficie. Así, conforme llega más vapor al sustrato se va formando una capa uniforme que genera la formación de granos con dimensiones menores a 250nm de longitud. Esto también refleja la altura que alcanzan los granos, pues mientras más uniforme sea el crecimiento la altura alcanzada por estos granos será menor ya que no habrá desniveles en los cuales se produzca un mayor crecimiento del material. Así, los granos formados son pequeños, pues si el disolvente es evaporado y el vapor del precipitado sublima permitimos que el vapor de las especies de interés tome tiempo de ordenarse mejor y distribuirse de manera homogénea dando como resultado películas con mayor uniformidad y con valores de RMS menores a 9nm.

Cuando realizamos los depósitos de ZnO:Al con flujo de gas director alto (por ejemplo 3.907L/min, 3.629L/min y 3.368L/min) no se permite que el precipitado sublime y tampoco se puede asegurar la evaporación total del disolvente. Al no tener las especies de interés en su forma de vapor, no se asegura que éste se distribuya lo más uniformemente posible sobre la superficie del sustrato. Si el precipitado llega a la superficie del sustrato en su

forma sólida ó si llegan gotas de disolución se generarán aglomeraciones de precipitado sobre la superficie del sustrato cuando el disolvente evapore por completo, lo cual dará lugar a la formación de agregados del material a depositar. Inicialmente, al entrar en contacto el precipitado o la gota de disolución con el sustrato caliente, la energía térmica presente producirá la formación del material después de haber evaporado el disolvente, en este caso no tendremos una distribución uniforme. Aquí se forman agregados iniciales que crecerán en mayor medida en comparación con los granos que se forman posteriormente. Conforme sigue llegando la nube al sustrato, las gotas o el material precipitado cubre las partes más hondas y siguen creciendo también los desniveles formados. Esto da lugar a que la película tenga superficialmente niveles hondos con la formación de granos más voluminosos y que los valores de RMS sean mayores a 8nm. Es por esta razón que en estas muestras los granos formados son de mayor volumen y hay una mayor rugosidad. Lo anterior es muy diferente cuando se da la formación del material con solo tener especies del material depositado en forma de vapor sobre el sustrato, pues en este caso el vapor tendrá más tiempo y espacio para ordenarse sobre la superficie del sustrato

De acuerdo a la gráfica 1 podemos ver que el límite o el valor RMS más alto para estas condiciones de crecimiento se encuentra utilizando flujo de gas director con valor de 3.368 L/min. De esta gráfica, se elige un valor de gas director de 3.629 L/min para depositar las muestras de ZnO:Al ya que presenta un valor cercano a 10nm de RMS. No se ha elegido la muestra que tiene el máximo valor ya que no presenta huecos tan pronunciados como los que se presentan en la muestra con flujo de 3.629 L/min, los cuales se ajustan más a lo que buscamos, pues queremos que la capa de oro depositada posteriormente llegue a formar agregados individuales de oro dentro de estos huecos. Esto se hace buscando tener un control sobre el diámetro de los nanoalambres y conocer si hay una influencia directa de estas dimensiones de rugosidad con las nanopartículas de oro formadas durante el tratamiento térmico.

**PARTE B. DEPOSITO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS DE ZnO:Al A FLUJOS FIJOS DE GAS DIRECTOR Y
GAS PORTADOR**

- Se depositaron 9 muestras de películas delgadas de ZnO:Al por el método de rocío pirolítico ultrasónico. Todas se depositaron con flujos de GP y de GD en 0.932 L/min y 3.629 L/min, respectivamente.
- Las películas delgadas se caracterizaron para conocer sus propiedades optoelectrónicas conociendo su transmitancia por UV-Visible y su resistividad eléctrica por el método de 4 puntas. Se obtuvo el difractograma de rayos X para conocer su estructura y se observó por microscopía de AFM su morfología y rugosidad. Se hace un análisis de la homogeneidad y reproducibilidad de las muestras.
 - Se depositaron 9 películas delgadas de ZnO:Al con los valores de flujos de gases presentados en la siguiente tabla:

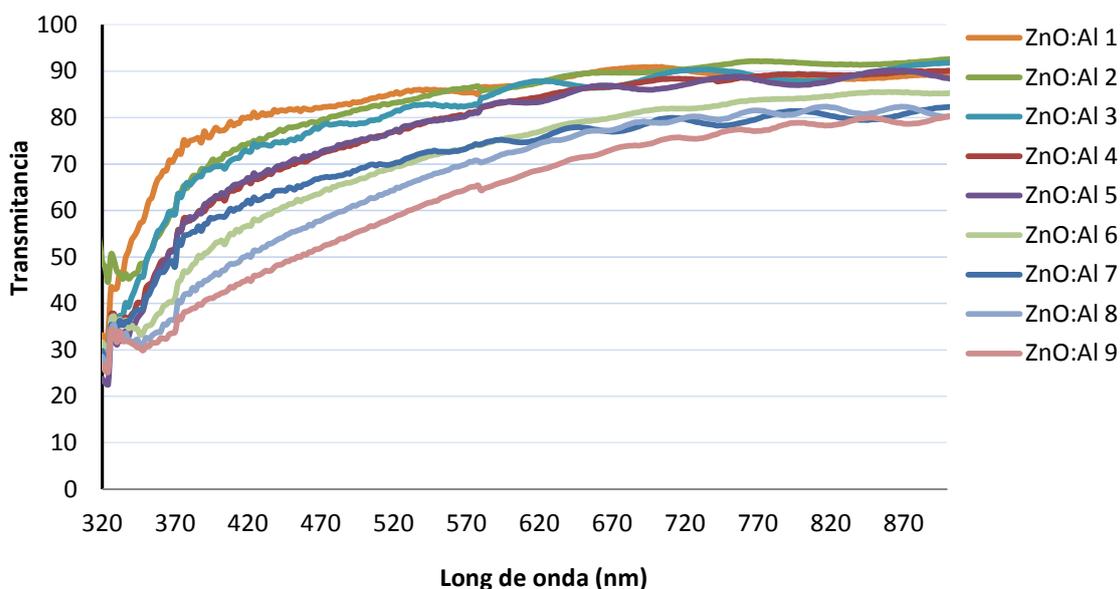
<i>Muestra</i>	<i>Flujo GP (L/min)</i>	<i>Flujo GD (L/min)</i>	<i>Tiempo de deposito</i>
ZnO:Al 1-9	0.932	3.629	10 minutos

Tabla 4. Condiciones para el depósito de películas delgadas de ZnO:Al.

RESULTADOS

Transmitancia

La siguiente gráfica muestra los resultados de transmitancia para las muestras de ZnO:Al depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.



Gráfica 2. *Transmitancia de las muestras de ZnO:Al antes de ser tratadas térmicamente.*

Las primeras 5 muestras de ZnO:Al depositadas tienen transmitancia mayor a 70% a partir de 450nm de longitud de onda y continua en forma ascendente hasta los 900nm de longitud de onda. Las siguientes 4 muestras de esta misma serie (5-9), siguen la misma tendencia pero con una transmitancia por debajo de las anteriores. Esto debido a que el equipo deja especies químicas dentro del sistema de depósito por cada depósito realizado.

Rugosidad Media Cuadrática

Se presentan los valores de RMS de la serie de 9 muestras de ZnO:Al depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. El flujo de gas portador y gas director es igual para todos los depósitos.

Muestra	RMS
1	12.5
2	13.6
3	11.9
4	11.1
5	11.9
6	12.7
7	9.1
8	8.8
9	9.7

Tabla 5. *Rugosidad Media Cuadrática de películas delgadas ZnO:Al*

Los valores de RMS van de 8.8nm hasta 13.6nm de acuerdo a los valores mostrados en la tabla 5.

Resistividad

Se muestran los valores de resistividad para la serie de 9 muestras de ZnO:Al depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Los valores de resistividad para las muestras no presentan una similitud. Los valores de resistividad son muy diferentes y se encuentran entre 10^{-1} y 10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm}$. Estos resultados muestran que la resistividad es el parámetro con mayor dificultad de control y reproducibilidad.

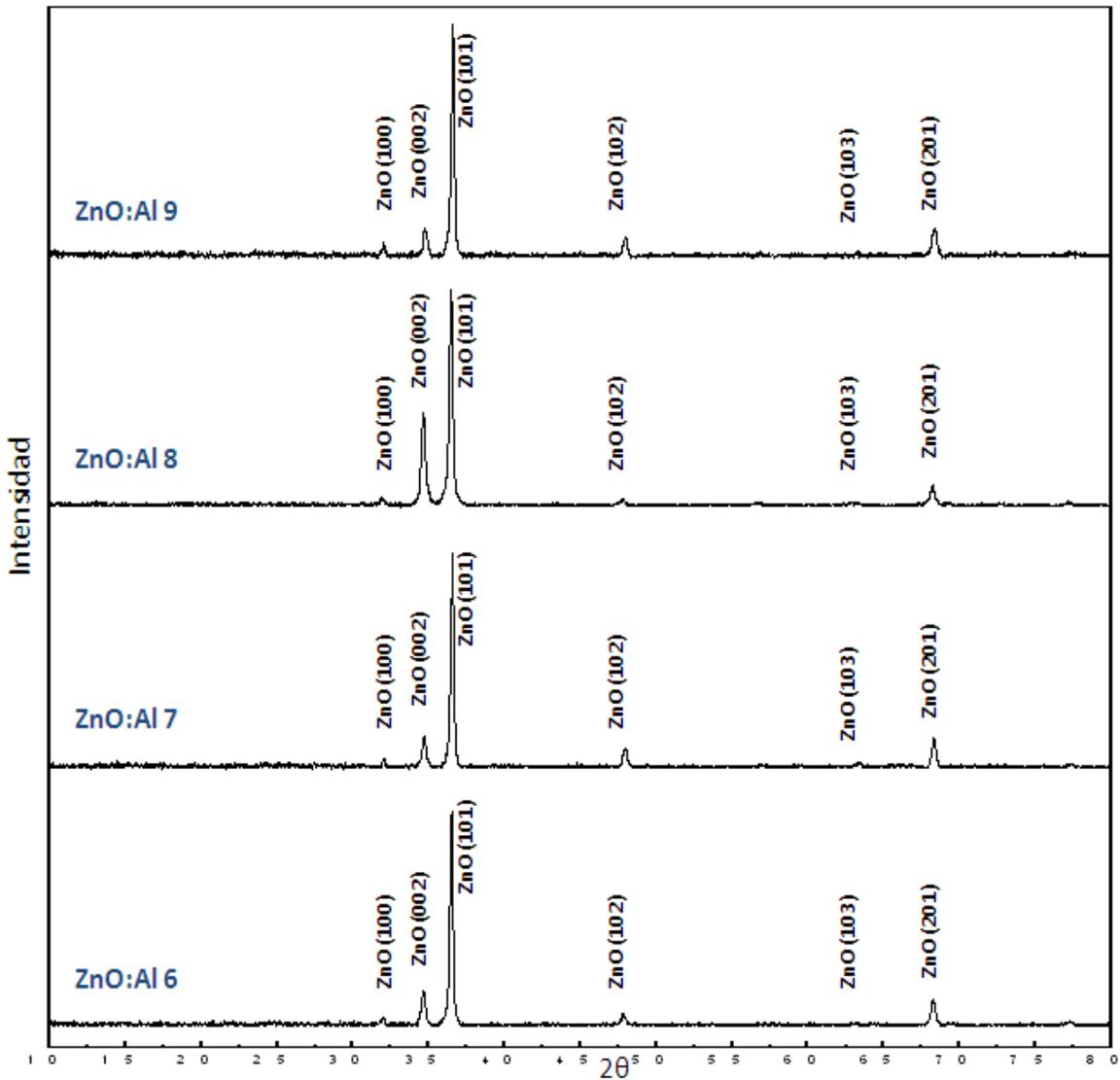
Muestra	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)
ZnO:Al 1	0.160
ZnO:Al 2	0.060
ZnO:Al 3	0.050
ZnO:Al 4	0.030
ZnO:Al 5	0.120
ZnO:Al 6	0.090
ZnO:Al 7	0.160
ZnO:Al 8	0.030
ZnO:Al 9	0.140

Tabla 6. *Resistividad de películas de ZnO:Al. Los valores de resistividad se muestran en unidades de $\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ y se encuentran en orden de 10^{-1} y 10^{-2}*

De estos valores, es importante reconocer que el valor menor en resistividad que es de $3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ y el valor más alto que es de $1.6 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$.

Difracción de rayos X

Se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras de ZnO:Al. Podemos ver que se encuentran presentes las señales principales pertenecientes a la estructura hexagonal wurzita de ZnO.



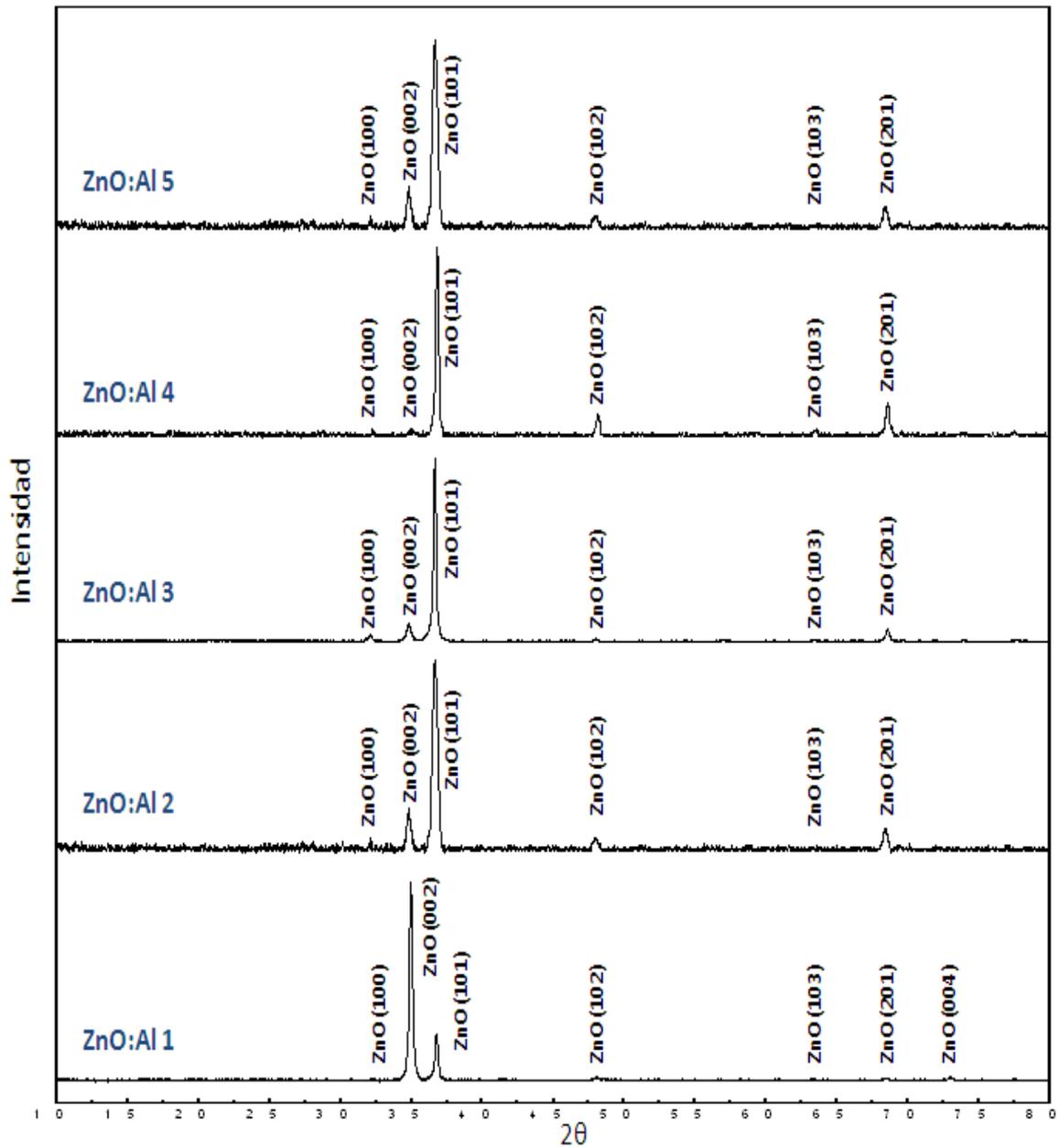


Figura 19. Difractogramas de rayos X para las muestras ZnO:Al 1-9 antes de ser tratadas térmicamente

En el difractograma vemos principalmente las señales [201], [101] y [002] correspondientes a la estructura de ZnO. La señal más intensa para la mayoría de los difractogramas es la asociada a la dirección [101].

ANALISIS DE RESULTADOS

Transmitancia. Todas las curvas de transmitancia van de forma ascendente en transmitancia hasta los 900nm de longitud de onda. Este comportamiento en el cual las primeras muestras presentan mayor transmitancia es debido al orden en el cual se fueron depositando las películas de ZnO:Al pues conforme se depositan las siguientes películas, el material y equipo de crecimiento se va saturando del sólido que no queda formado como tal en la película delgada. Esto genera que en las últimas películas depositadas la disolución que llega al sustrato lleve especies del mismo material que han quedado de los depósitos anteriores. Aunque estas especies son de la misma materia prima, el polvo que se incorpora a las gotas finas puede generar un cambio en la morfología de la película y, por tanto, en la transmitancia. Aunado a esto, se puede decir que la reacción pirolítica se está efectuando con la presencia de otras especies químicas, pues al estar el ambiente más húmedo y más saturado de especies químicas rezagadas del depósito anterior son afectadas las condiciones de depósito. Si tenemos en cuenta que la materia prima con la cual se hace la disolución del rocío pirolítico es acetilacetato de Zinc y acetilacetato de Aluminio tenemos entonces presencia de especies químicas con átomos de carbono que no alcanzan a ser fragmentadas y evaporadas. Estas especies toman lugar en la formación de la película delgada y por esta razón la apariencia de algunas muestras es opaca y la transmitancia es menor.

Se muestran en la tabla 7 las estructuras químicas con sus propiedades químicas en las cuales se ha reportado [43] que el acetilacetato se descompone con el tratamiento térmico. Estas estructuras son posibles formas que se pueden generar durante el depósito de ZnO:Al por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico y que pueden estarse incorporando a la película delgada de ZnO:Al depositada.

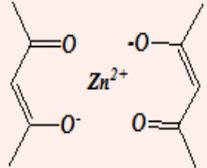
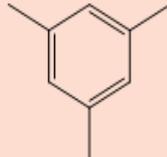
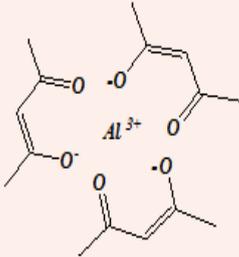
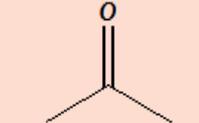
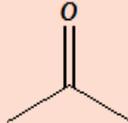
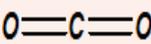
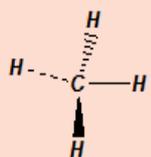
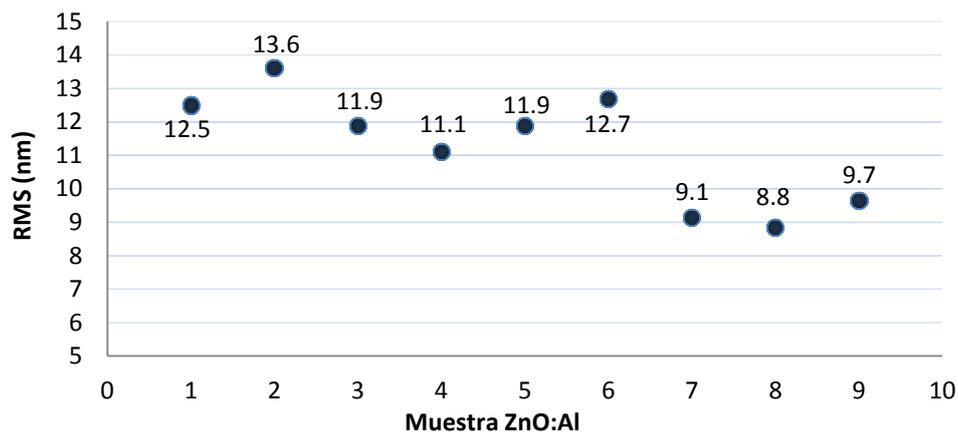
Compuesto generado	Estructura química	Propiedades químicas
 <p>AcacZn MM: 263.61g/mol P. fusión: 126°C P. ebullición: 131°C</p>		<p>Masa Molar: 120.19g/mol P. fusión: - 44.8°C P. ebullición: 164.7°C</p>
 <p>AcacAl MM: 324.31g/mol P. fusión: 193°C P. ebullición: 315°C</p>		<p>Masa Molar: 100.12g/mol P. fusión: - 23°C P. ebullición: 140°C</p>
		<p>Masa Molar: 58.08g/mol P. fusión: - 95.4°C P. ebullición: 56.2°C</p>
		<p>Masa Molar: 44.01g/mol P. fusión: - 78°C P. ebullición: - 57°C</p>
		<p>Masa Molar: 16.04g/mol P. fusión: - 182°C P. ebullición: - 164°C</p>

Tabla 7. Compuestos reportados en los cuales el acetilacetonato puede degradarse.

Las estructuras mostradas en las que el acetilacetonato puede descomponerse incluyendo el acetilacetonato pueden estar incorporándose en la película delgada de ZnO:Al formada, lo cual genera que la película delgada se vea más opaca y la resistividad del material sea mayor.

Los resultados de Rugosidad Media Cuadrática siguen la tendencia de la siguiente gráfica.



Gráfica 3. Valores de RMS de la serie de muestras de ZnO:Al depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

Podemos observar que los resultados van de forma descendiente dentro de un intervalo de 13.6nm a 8.8nm. Este comportamiento es asociado con el orden en el cual las películas de ZnO:Al se fueron depositando pues conforme el equipo va depositando películas delgadas éste va adquiriendo sólido del material rezagado de las películas depositadas anteriormente. Estas últimas películas adquieren una mayor cantidad de material, entonces la superficie del sustrato se va cubriendo de manera más uniforme. Lo anterior da a las películas delgadas de ZnO:Al la rugosidad mostrada y se entiende la tendencia en los valores reportados de la serie de muestras depositadas.

Los valores de resistividad para la serie de películas delgadas de ZnO:Al son muy distintos. Se hace notar que los valores presentados no tienen una tendencia. Podemos ver también que tienen un orden de magnitud de diferencia: $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ y $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$.

El tener valores tan distintos está asociado con la naturaleza del crecimiento de las películas delgadas de ZnO:Al, con la incorporación de especies orgánicas dentro del material y con la presencia de defectos puntuales que se forman durante el depósito.

Tenemos por una parte un gradiente de temperatura que es generado en principio por la distancia y las barreras que hay entre las resistencias utilizadas para calentar el metal y el lugar donde se coloca el sustrato. También y más

importante es la variación de temperatura debida al controlador utilizado que mostraba una incertidumbre alrededor de $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Tenemos entonces como parte de este gradiente la disminución de la temperatura al estar rociando la nube de disolución sobre el sustrato pues esto genera un ambiente húmedo que afecta las condiciones de crecimiento. Debido a esta variación hemos de tener una temperatura real en el sitio exacto de la formación de la película delgada menor de 475°C . Esta temperatura que inicialmente se requiere para dar lugar a la formación de la película delgada tampoco alcanza a fragmentar las especies de carbono debidas al acetilacetato en su totalidad y no son liberadas en forma de vapor. Al formarse la película delgada las especies químicas que contienen átomos de carbono son parte de la película delgada formada y esta se ve deformada debido a esta incorporación de especies. Otra de las causas que afectan a la resistividad aparte de la deformación del material es la presencia de defectos puntuales que en el ZnO principalmente son vacancias, intersticios y antisitios, de los cuales los más comunes en el ZnO son debidos a las vacancias y a los intersticios [42]. Lo anterior se da de manera aleatoria durante el depósito de las películas delgadas por el método de rocío pirolítico ultrasónico y es independiente a pesar de tener las mismas condiciones de depósito.

Por lo general las vacancias de átomos de oxígeno y átomos intersticiales de Zinc en la red generan la conductividad del material mientras que las vacancias de Zinc son aceptores electrónicos y compensan la impurificación tipo n. Otra causa que es importante para la conductividad del material son las fronteras de grano. El ZnO crecido por esta técnica es un material policristalino que por su naturaleza presenta fronteras de grano en todo el material. Estas fronteras de grano son barreras energéticas debidas a la distribución de cargas que se mueven desde el interior del grano. Dependiendo de la naturaleza del grano en cuanto a defectos y portadores de carga es causada la acumulación de cargas alrededor de las barreras, las cuales son generadas en las interfaces de los granos acompañadas por una barrera de potencial. Esta barrera de potencial o simplemente la acumulación de carga impide el libre transporte electrónico de grano en grano. Esto influye en la capacidad de transporte electrónico del material.

Los difractogramas de rayos X para la serie de muestras de ZnO:Al muestran las señales pertenecientes a las del ZnO tipo hexagonal. A pesar de que los resultados de transmitancia, RMS y resistividad varían para cada una de las muestras, en los difractogramas obtenidos vemos que la mayoría presentan la señal con orientación [101] en mayor proporción mientras que sólo la primera muestra presenta la señal con orientación [002] en mayor proporción.

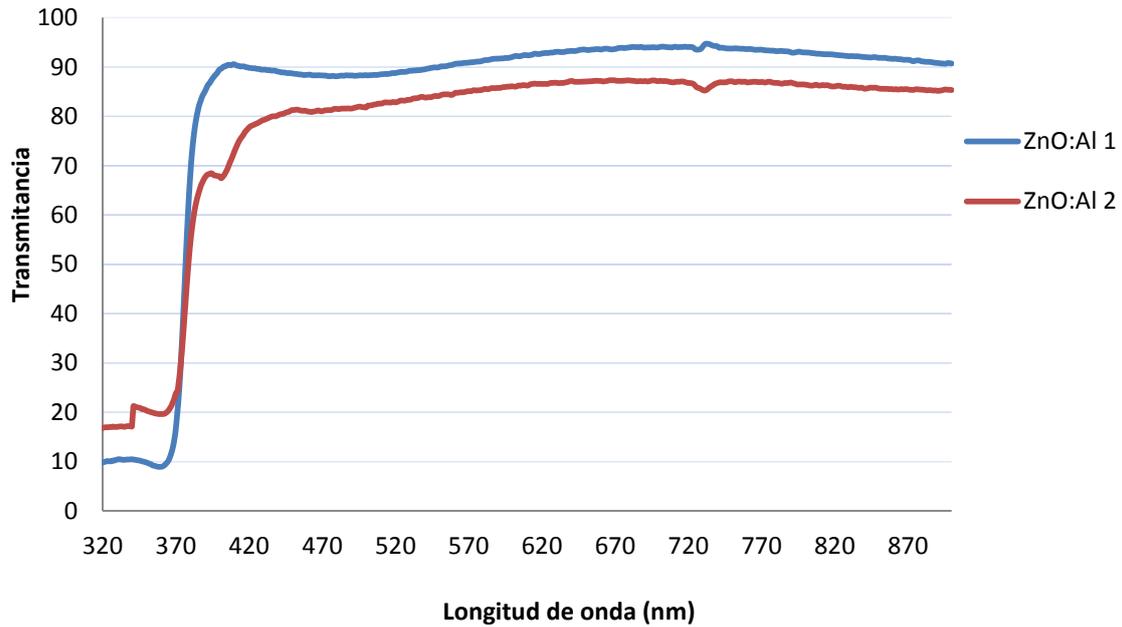
PARTE C. TRATAMIENTO TÉRMICO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO:Al

- Dos muestras de películas delgadas se trataron térmicamente en un tubo de cuarzo a una temperatura de 900°C con flujo de Ar y durante un tiempo de 30 minutos. Este tratamiento se hace así porque son las condiciones a las cuales se crecerán los nanoalambres de ZnO por el método VLS.
- Las muestras que se trataron térmicamente con las condiciones que asemejan el proceso VLS se caracterizaron de la misma manera que se ha hecho con las muestras en la parte B.

RESULTADOS

Transmitancia

Se muestran los resultados de transmitancia para las muestras tratadas térmicamente a 900°C durante un tiempo de 30 minutos. Vemos que las dos muestras después de ser tratadas térmicamente tienen transmitancia por arriba del 80%.



Gráfica 4. *Transmítancia de las muestras de ZnO:Al tratadas térmicamente.*

Resistividad

Se muestran los valores de resistividad de las muestras que fueron tratadas térmicamente.

Muestra	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)
ZnO:Al 1	2.59
ZnO:Al 2	1.09

Tabla 8. *Resistividad de películas de ZnO:Al.*

Rugosidad Media Cuadrática

Se muestran los valores de rugosidad media cuadrática para las muestras que han sido tratadas térmicamente.

Muestra	Rugosidad Media Cuadrática (RMS) antes del tratamiento	Rugosidad Media Cuadrática (RMS) después del tratamiento
ZnO:Al 1	9.65	16.5
ZnO:Al 2	8.85	9.14

Tabla 9. Rugosidad media cuadrática de las muestras después de ser tratadas térmicamente.

Difracción de rayos X

Se presentan los difractogramas de las muestras tratadas térmicamente a 900°C durante un tiempo de 30 minutos. Vemos que las señales pertenecientes a las direcciones [002] y [101] se intensifican.

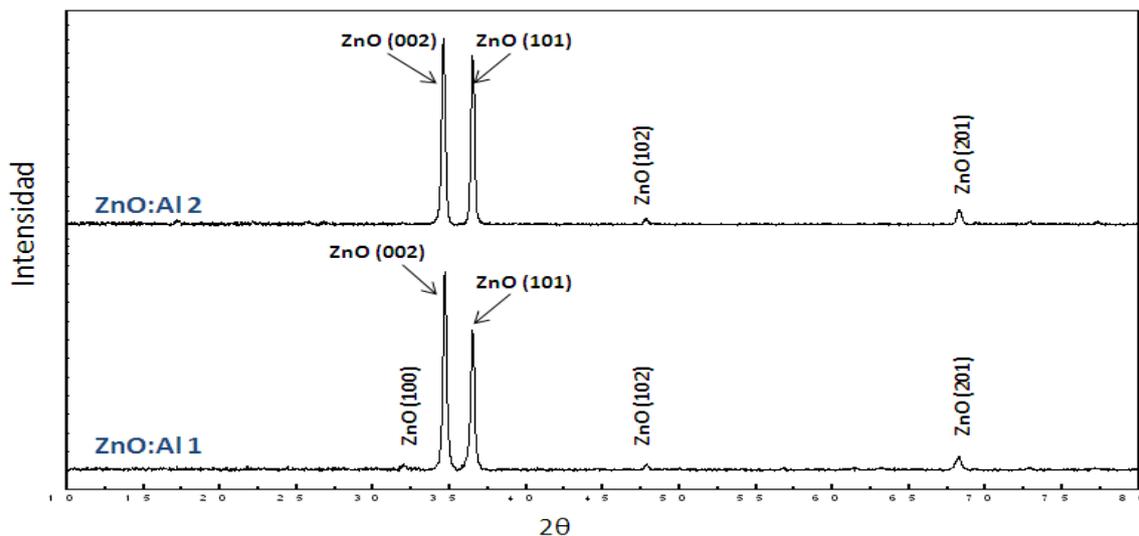


Figura 20. Difractogramas de rayos X para las muestras ZnO:Al después de ser tratadas térmicamente.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados de transmitancia para las películas de ZnO:Al que fueron tratadas térmicamente a 900°C durante un tiempo de 30 minutos en atmosfera de argón presentan valores que pasan el 80% a partir de 480nm de longitud de onda hasta los 900nm de longitud de onda. Estos valores de transmitancia no cambian mucho con respecto a las 2 primeras muestras que no han sido

tratadas térmicamente, pero se nota un ligero incremento. Con el tratamiento térmico lo que ocurre es que la energía suministrada térmicamente a la película de ZnO:Al permite el ordenar y orientar el material policristalino de ZnO:Al. Esto no genera un cambio grande en los valores de transmitancia de la película tratada térmicamente en comparación con la película no tratada térmicamente. En cambio, sí se observa un cambio en los valores de RMS y en los valores de resistividad y podemos ver que existe un cambio en los difractogramas de rayos X.

Los valores de RMS aumentan al realizar el tratamiento térmico pues al ordenarse el material policristalino de ZnO:Al genera que los granos cristalinos que se han formado se ordenen ocupando los huecos debidos también a la evaporación de compuestos orgánicos que pudiesen haber quedado dentro de la película delgada formada. La energía suministrada es aprovechada para ordenarse de una mejor manera con base a la forma que ya han adquirido desde el momento del crecimiento de la película de ZnO:Al. Así, los granos de ZnO:Al formados se reacomodan en el mismo espacio en el que se encuentran. Entonces, los huecos ya presentes en la superficie de la película de ZnO:Al se vuelven más amplios y esto genera un aumento en el valor de la rugosidad media cuadrática.

En cambio, la resistividad del material aumenta. Cuando se hace el tratamiento térmico, la energía suministrada hace que las especies químicas fragmentadas de la materia prima (como los fragmentos de acetilacetonato incorporados) sean evaporadas y liberadas al exterior en forma de vapor. Se hace notar que la temperatura a la cual se hacen los tratamientos térmicos es mayor que la temperatura de pirolisis del ZnO:Al lo cual hace que la pirolisis se complete y que los valores de resistividad sean mayores. El material se ordena generando que la estructura sea más cercana a la ideal del ZnO:Al. Entonces, debido a este ordenamiento y con el suministro de energía el material va siendo más cristalino y se disminuye la cantidad de defectos que presenta la película delgada. Como ya se ha mencionado, algunos defectos puntuales que comúnmente se presentan en este material son debidos a vacantes de oxígeno y a átomos intersticiales que son defectos que contribuyen a la conductividad intrínseca del ZnO. Por lo tanto al tener menos defectos intrínsecos en la red la

resistividad del material aumenta y las fronteras de grano delimitan más la conducción electrónica.

En los difractogramas de rayos X presentados, se nota que la señal perteneciente a la dirección [002] aumenta en intensidad, lo cual es provocado por la energía térmica suministrada como ya se ha mencionado anteriormente.

ESTUDIO Y TRATAMIENTO DE CAPA DE ORO SOBRE ZnO:Al

PARTE A. CARACTERIZACIÓN DE CAPA DE ORO DEPOSITADA SOBRE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnO:Al

- Se depositaron películas delgadas de ZnO:Al por el método de rocío pirolítico ultrasónico con las condiciones ya estudiadas en la primera etapa de desarrollo (valores de flujos de aire de GP: 0.932 L/min y GD: 3.629 L/min).
- A las películas delgadas de ZnO:Al se les depositó una capa de oro por el método PVD (excepto una que se dejó como referencia) de acuerdo a la Tabla 10 y se caracterizaron por UV-Vis, SEM y difracción de RX.

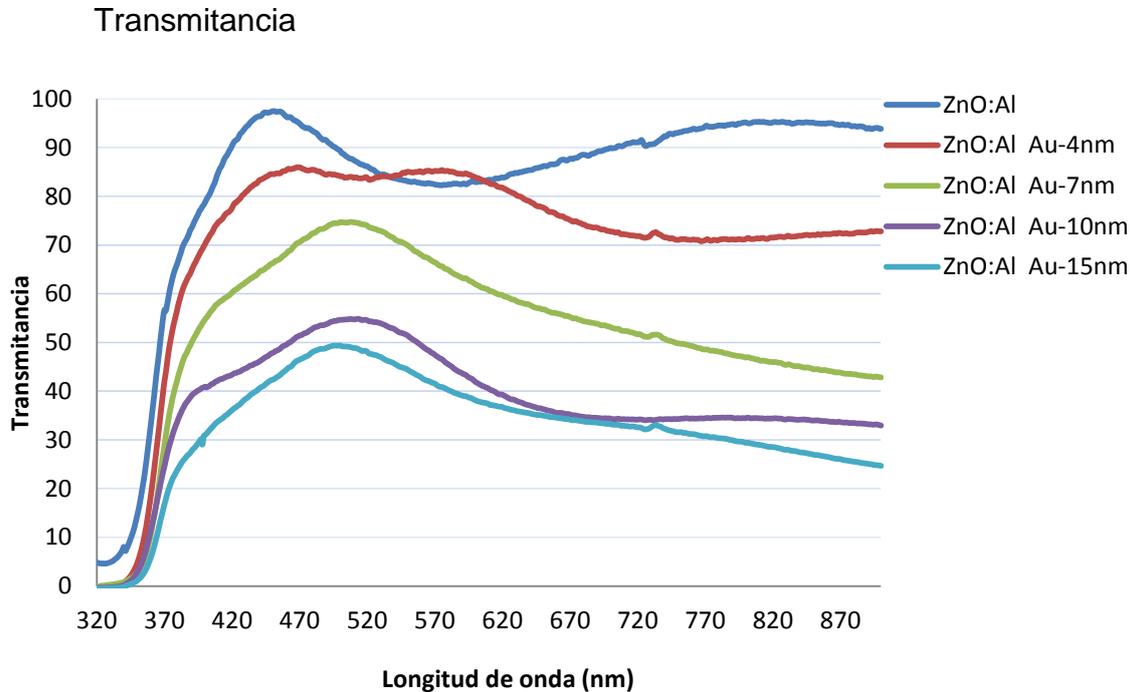
<i>Nombre de las muestras</i>	<i>Capa de Au</i>
ZnO:Al	-
ZnO:Al Au-4nm	4nm
ZnO:Al Au-7nm	7nm
ZnO:Al Au-10nm	10nm
ZnO:Al Au-15nm	15nm
<i>Nombre de las muestras</i>	<i>Capa de Au</i>
ZnO:Al Au7nm-P1	7nm
ZnO:Al Au7nm-P2	7nm
ZnO:Al Au7nm-P3	7nm
ZnO:Al Au15nm-P4	15nm
ZnO:Al Au15nm-P5	15nm

Tabla 10. Nombre de las muestras y especificación del espesor de oro depositado sobre ellas.

- Las películas delgadas de ZnO:Al con la capa de oro se caracterizaron para conocer su transmitancia por UV-Visible y se tomaron imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM).

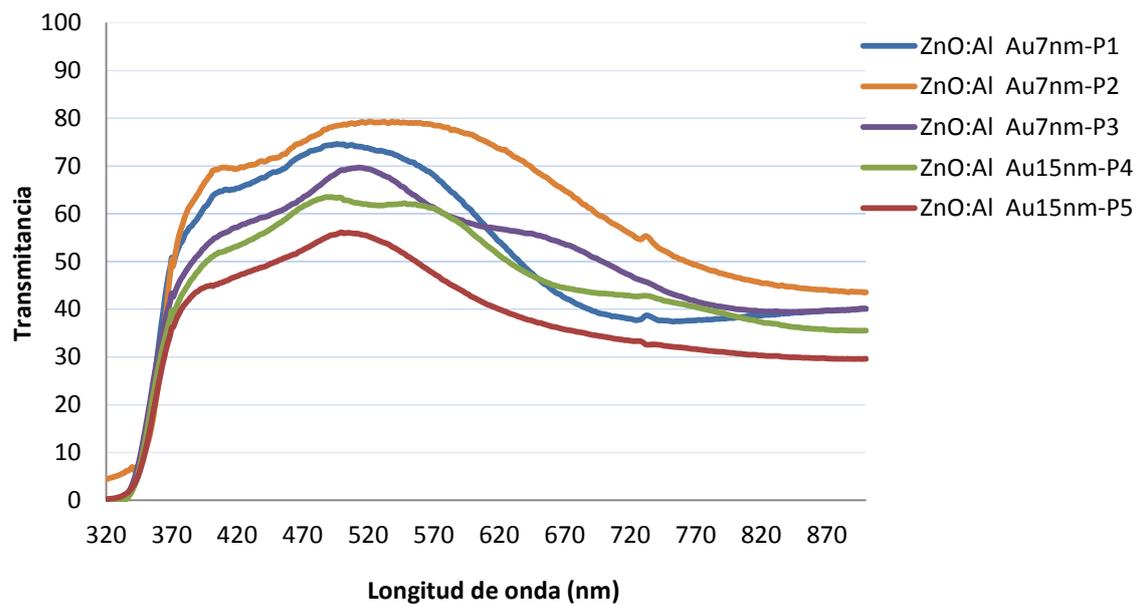
RESULTADOS

Se muestra la transmitancia de las películas de ZnO:Al y ZnO:Al con capa de oro de 4nm, 7nm, 10nm y 15nm de espesor. Como puede verse en la figura, la transmitancia va disminuyendo conforme se aumenta el grosor de la capa de oro depositada sobre la película de ZnO:Al. La transmitancia de la capa de oro de 7nm alcanza un máximo de 70%, mientras que la transmitancia de la capa de oro de 4nm pasa el 80%. Los valores de transmitancia para las películas que tienen capa de oro de 10nm y 15nm de espesor tienen valor de transmitancia menor a 60%.



Gráfica 5. *Transmitancia de las muestras de ZnO:Al con capa de Au.*

Se muestra en la siguiente gráfica la transmitancia de las películas de ZnO:Al con capa de oro de 7nm y 15 nm de espesor. Podemos observar que los valores de transmitancia de los espesores de la capa de oro de 7nm y 15nm corresponden también a los valores de transmitancia que se han visto en la gráfica anterior para los mismos espesores de oro. En este caso, todos los valores de transmitancia se encuentran por debajo de 80%.



Gráfica 6. *Transmitancia de las muestras: ZnO:Al/Au antes de ser tratadas en plasma*

Imágenes de SEM

Se muestra una serie de imágenes correspondientes a las muestras de ZnO:Al y ZnO:Al con capa de oro de 4nm, 7nm, 10nm, y 15nm de espesor.

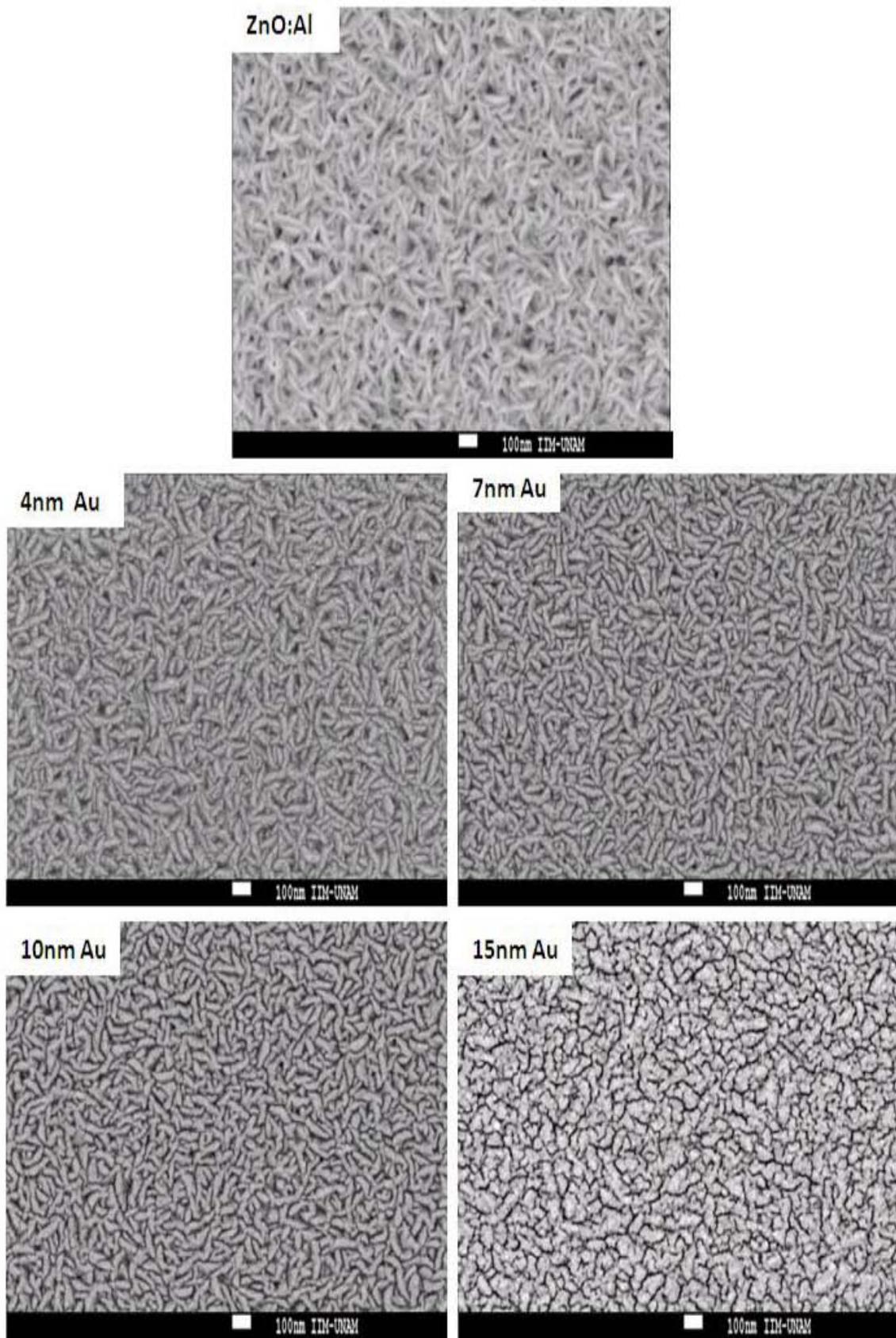


Figura 21. Imagen de las muestras de ZnO:Al sin y con capa de oro de 4, 7, 10 y 15 nm. La especificación puede verse en cada imagen.

Se muestra a continuación la superficie sólo de dos muestras que tienen capa de oro de 7nm y de 15 nm de espesor, antes de ser tratadas en plasma. Las imágenes son similares a las imágenes que se mostraron anteriormente. Se muestran estas imágenes sólo para ver la diferencia más detallada entre este tipo de muestras.

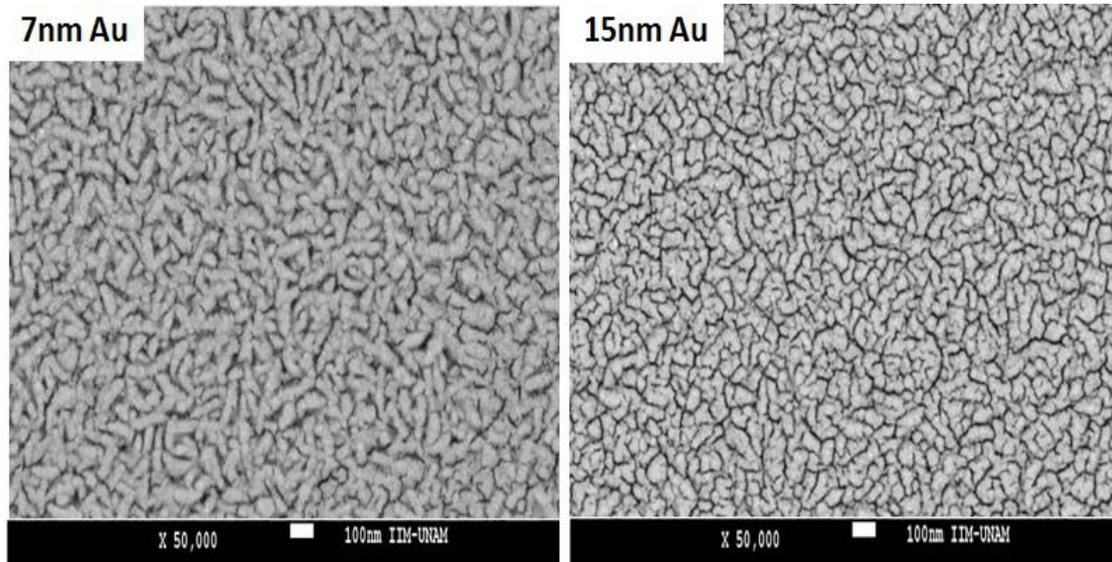


Figura 22. Imagen de las muestras de ZnO:Al con capa de oro de 7nm y 10nm. La especificación puede verse en cada imagen.

Difracción de rayos X

Se muestra el difractograma de la serie de muestras de ZnO:Al sin y con capa de oro de 4nm, 7nm, 10nm y 15nm. Las señales que aparecen en estos difractogramas pertenecen a las señales propias de la estructura de ZnO tipo hexagonal. También puede apreciarse la fase cúbica del oro metálico.

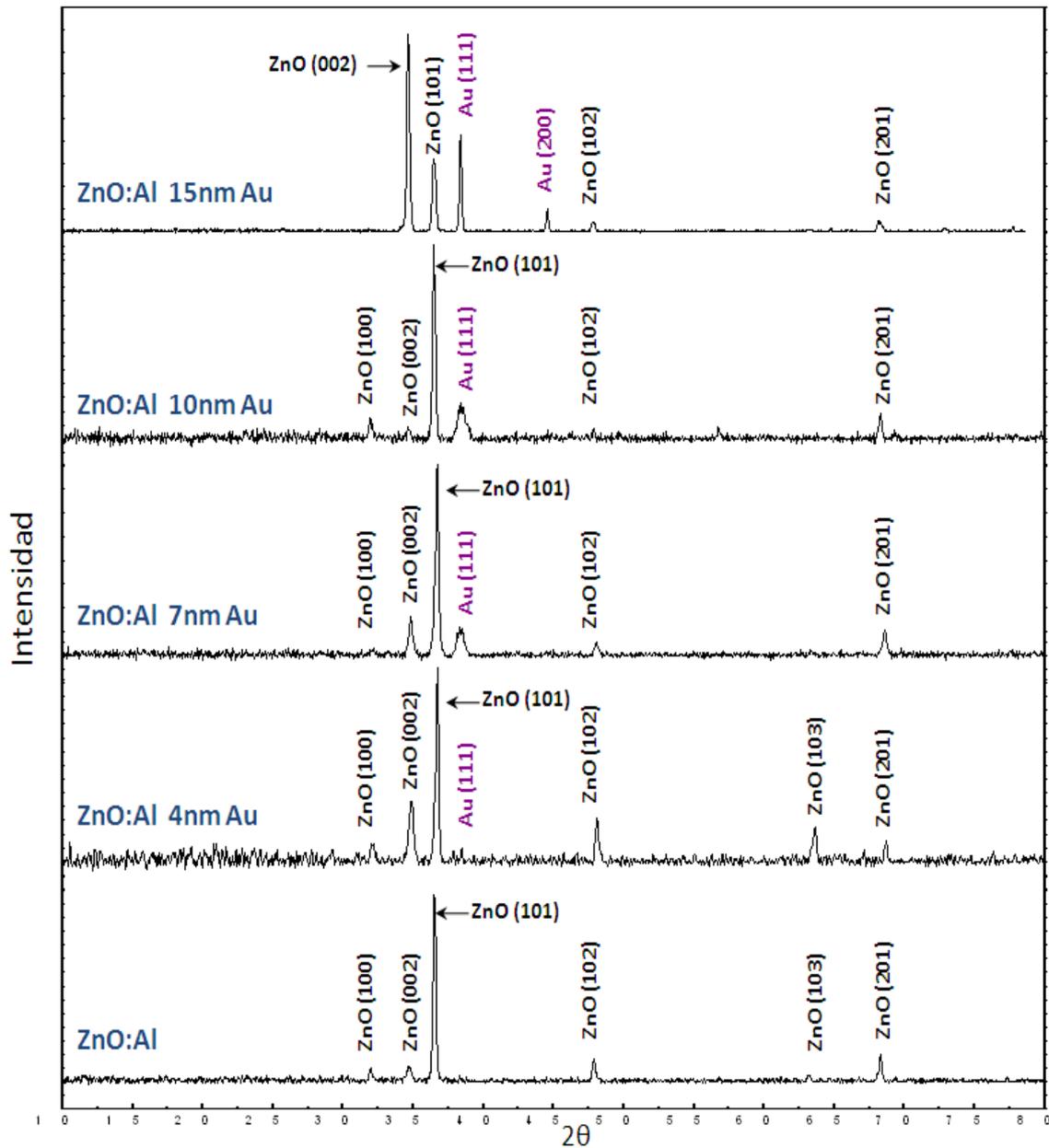


Figura 23. Difractogramas de rayos X para las muestras ZnO:Al y ZnO:Al con capa de oro de 4,7,10 y 15 nm de oro de acuerdo a las imágenes de SEM mostradas en la Figura 21. Cada difractograma tiene la especificación de acuerdo al espesor de oro correspondiente.

En la siguiente figura se presentan sólo los difractogramas pertenecientes a las muestras de ZnO:Al con capa de oro de 7nm y 15 nm de espesor pues las muestras que serán tratadas en plasma tienen estos espesores de oro.

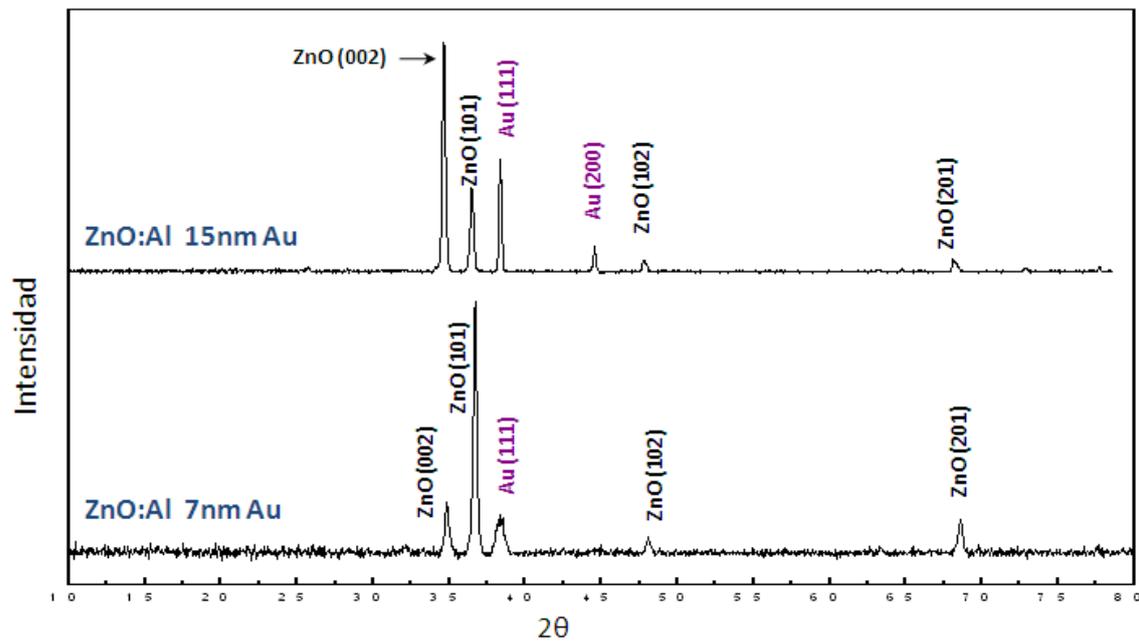


Figura 24. Difractogramas de rayos X para las muestras ZnO:Al y ZnO:Al con capa de oro de 7nm y 10nm de oro de acuerdo a las imágenes de SEM mostradas en la Figura 22.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

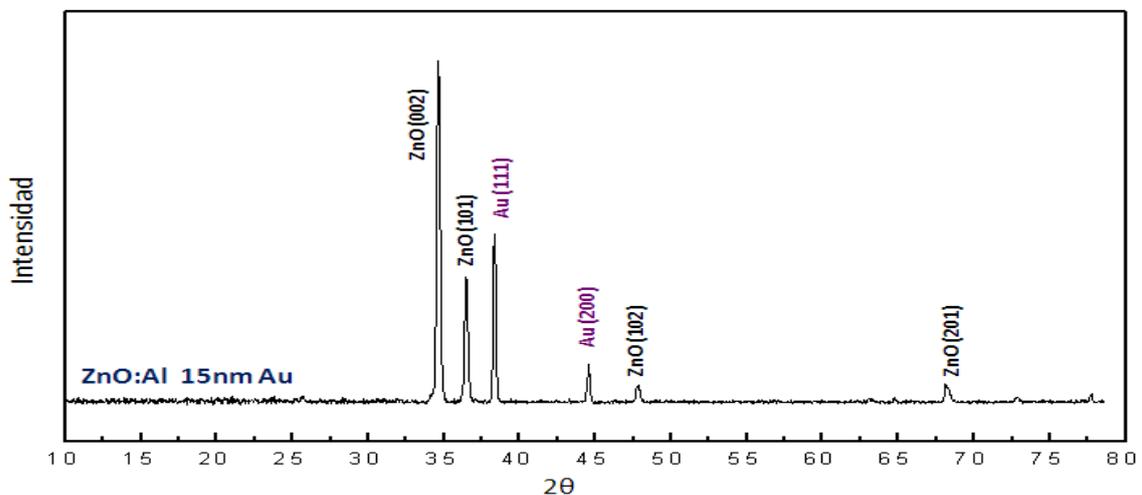
La transmitancia de las películas de ZnO:Al con capa de oro de 4nm, 7nm, 10nm y 15nm muestra una tendencia a disminuir conforme aumenta el espesor de la capa de oro depositada sobre la película. Como podemos ver, la capa de oro que tiene 4nm de espesor presenta valores de transmitancia mayores a 80% y en una región se iguala con la transmitancia del ZnO:Al que no tiene capa de oro. Para las muestras que tienen capa de oro vemos una transmitancia en forma descendente a partir de los 320nm de longitud de onda. Conforme se aumenta la cantidad de oro la transmitancia es menor. Esto debido a que mientras mayor es la cantidad de material de oro depositada sobre la capa de ZnO:Al hay una mayor reflexión y absorción de la luz incidente sobre la capa de Au. Lo mismo sucede en las películas que tienen 7nm y 15nm de oro que se presentan en la segunda figura de transmitancia.

En la imágenes de SEM vemos la diferencia que hay al depositar una mayor cantidad de oro en la película de ZnO:Al. Vemos que conforme se va

depositando una mayor cantidad de oro se van cubriendo inicialmente los huecos más profundos que presenta la película de ZnO:Al. Esto se puede notar más claramente en la imagen de la película de ZnO:Al con 15nm de capa de oro pues en esta imagen se observa que la morfología inicial de ZnO:Al se pierde debido al cubrimiento total por el oro y principalmente el cubrimiento de las zonas más profundas. Este cambio también se puede ver en las imágenes que tienen capa de oro de 7nm y 15nm de espesor.

Los difractogramas de rayos X para la serie de muestras presentan las señales pertenecientes a la estructura de ZnO tipo hexagonal y las muestras que tienen capa de oro presentan dos señales pertenecientes a la estructura cúbica del oro. Vemos que conforme aumenta la cantidad de oro depositada la señal perteneciente al oro es más intensa. Esto debido a que la capa de oro comienza a difractar los rayos X principalmente por la dirección [111]. En la muestra que tiene capa de oro de 4nm de espesor no se alcanza a percibir claramente esta señal pero se corroboró que la muestra tiene oro por medio de análisis químico. Cuando la capa de oro es mayor a 4 nm vemos la presencia de la señal [111] de la estructura del oro y va aumentando en intensidad ya que la mayor cantidad de oro genera una mayor cantidad de difracción de la radiación y en el caso en que la capa de oro es de 15nm la cantidad de oro es suficiente para que el material de oro difracte la radiación en la dirección [200].

A continuación se muestra el difractograma de la muestra con 15nm de espesor de oro y se muestra la hoja de datos correspondiente a la estructura del oro y la estructura del ZnO.



Pattern: 00-001-1136		Radiation = 1.540600				
ZnO		2th	i	h	k	l
Zinc Oxide		31.820	50	1	0	0
Zincite		34.331	30	0	0	2
		36.496	100	1	0	1
		47.569	16	1	0	2
		57.168	30	1	1	0
		63.204	30	1	0	3
		66.763	2	2	0	0
		67.861	20	1	1	2
		68.999	8	2	0	1
		72.675	2	0	0	4
		76.809	2	2	0	2
		81.506	2	1	0	4
		89.934	4	2	0	3
		93.721	2	2	1	0
		95.578	4	2	1	1
		98.085	2	1	1	4
		103.630	2	2	1	2
		106.719	2	2	0	4
		110.063	2	3	0	0
		115.662	2	2	1	3
Lattice: Hexagonal	Mol. weight = 81.38					
S.G.: P63mc (186)	Volume [CD] = 47.11					
a = 3.24200	Dx = 5.736					
c = 5.17600	Dm = 5.660					
	Z = 2					

Pattern: 00-001-1172		Radiation = 1.540600				
Au		2th	i	h	k	l
Gold		38.269	100	1	1	1
		44.600	53	2	0	0
		64.678	33	2	2	0
		77.549	40	3	1	1
		82.352	9	2	2	2
		98.085	3	4	0	0
		110.063	9	3	3	1
		115.662	7	4	2	0
		148.678	4			
		161.909	4	5	1	1
Lattice: Face-centered cubic	Mol. weight = 196.97					
S.G.: Fm-3m (225)	Volume [CD] = 67.41					
a = 4.06990	Dx = 19.407					
	Dm = 19.300					
	Z = 4					

Figura 25. En la parte superior se muestra un difractograma con las señales asociadas al Au y ZnO. Debajo del difractograma se muestran las hojas de datos correspondientes a la estructura cúbica del oro y hexagonal del ZnO.

Como podemos observar, las señales que aparecen en el difractograma corresponden a las señales que indican las hojas de datos del patrón de rayos X para la estructura de ZnO y la estructura de Au.

PARTE B. TRATAMIENTO TERMICO, TRATAMIENTO EN PLASMA NH₃ Y CARACTERIZACIÓN DE LA CAPA DE ORO DEPOSITADA SOBRE LA PELÍCULA DE ZnO:Al

- En esta etapa B las muestras que tiene capa de oro de 4nm, 7nm, 10nm y 15 nm de espesor se trataron térmicamente y las otras muestras que sólo tienen 7nm y 15 nm de espesor de oro se trataron en plasma de NH₃ por PECVD de acuerdo a la siguiente tabla.

Nombre de las muestras	Capa de Au	Tratamientos hechos
ZnO:Al	-	Térmico a 900°C en flujo de Ar durante 30 minutos
ZnO:Al Au-4nm	4nm	Térmico a 900°C en flujo de Ar durante 30 minutos
ZnO:Al Au-7nm	7nm	Térmico a 900°C en flujo de Ar durante 30 minutos
ZnO:Al Au-10nm	10nm	Térmico a 900°C en flujo de Ar durante 30 minutos
ZnO:Al Au-15nm	15nm	Térmico a 900°C en flujo de Ar durante 30 minutos
Nombre de las muestras	Capa de Au	Tratamientos hechos
ZnO:Al Au7nm-P1	7nm	Plasma NH ₃ a 50W por 5 minutos
ZnO:Al Au7nm-P2	7nm	Plasma NH ₃ a 100W por 5 minutos
ZnO:Al Au7nm-P3	7nm	Plasma (NH ₃ + H ₂) a 100W por 5 minutos
ZnO:Al Au15nm-P4	15nm	Plasma NH ₃ a 50W por 5 minutos
ZnO:Al Au15nm-P5	15nm	Plasma NH ₃ a 100W por 5 minutos

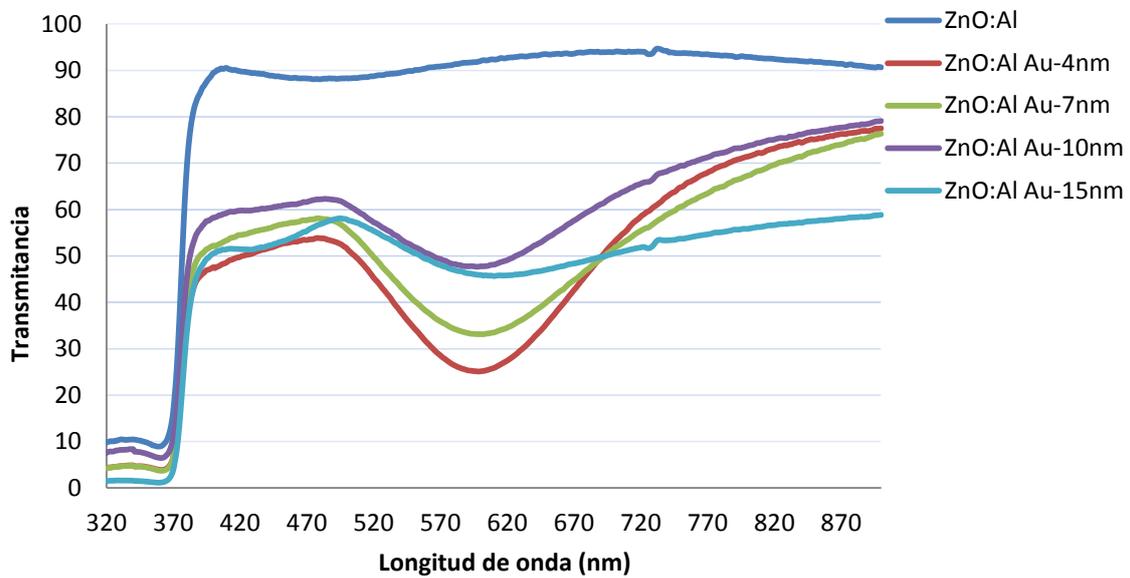
Tabla 11. *Condiciones del tratamiento térmico y tratamiento en plasma para las películas de ZnO:Al con capa de oro.*

- Las películas delgadas de ZnO:Al con la capa de oro tratadas como se ha especificado se caracterizaron por transmitancia de UV-Visible, difracción de rayos X y se tomaron imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM) para conocer el comportamiento del oro después del tratamiento.

RESULTADOS

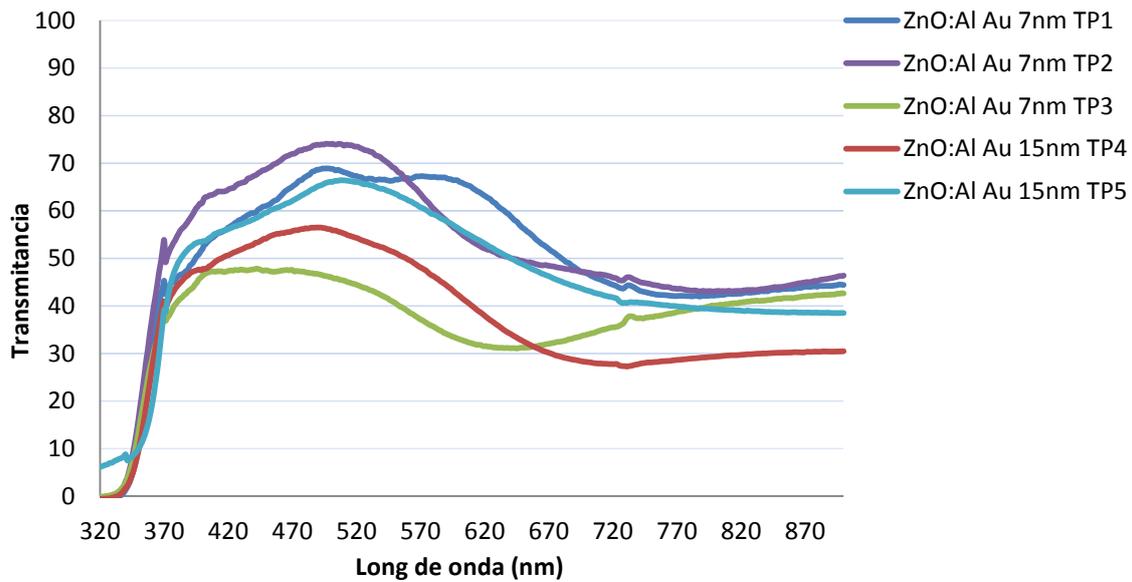
Transmitancia

Se muestran las gráficas de transmitancia para las muestras que se trataron térmicamente y en plasma. Vemos que la transmitancia de las películas que tienen capa de oro está por debajo de 70% independientemente del espesor de la capa de oro. La transmitancia es menor en comparación con la transmitancia medida antes de realizar el tratamiento térmico.



Grafica 7. Transmitancia de las muestras ZnO:Al con capa de oro tratadas térmicamente de acuerdo a las especificaciones de la tabla 10.

En la siguiente figura vemos la transmitancia de las muestras tratadas en plasma. A diferencia de las muestras tratadas térmicamente, los valores de transmitancia para estas muestras no varían mucho en comparación con los valores de transmitancia presentados antes del tratamiento.



Gráfica 8. *Transmítancia de las muestras: ZnO:Al con capa de oro tratadas en plasma.*

Imágenes de SEM

Se muestran las imágenes para las muestras tratadas térmicamente a 900°C. Las imágenes son las correspondientes a las muestras que tienen capa de oro de 4nm, 7nm, 10nm y 15nm y que han sido tratadas térmicamente a 900°C durante un tiempo de 30 minutos. Se puede observar la formación de agregados de oro y vemos también que mientras es mayor el espesor de la capa de oro los agregados de oro formados son de mayor dimensión.

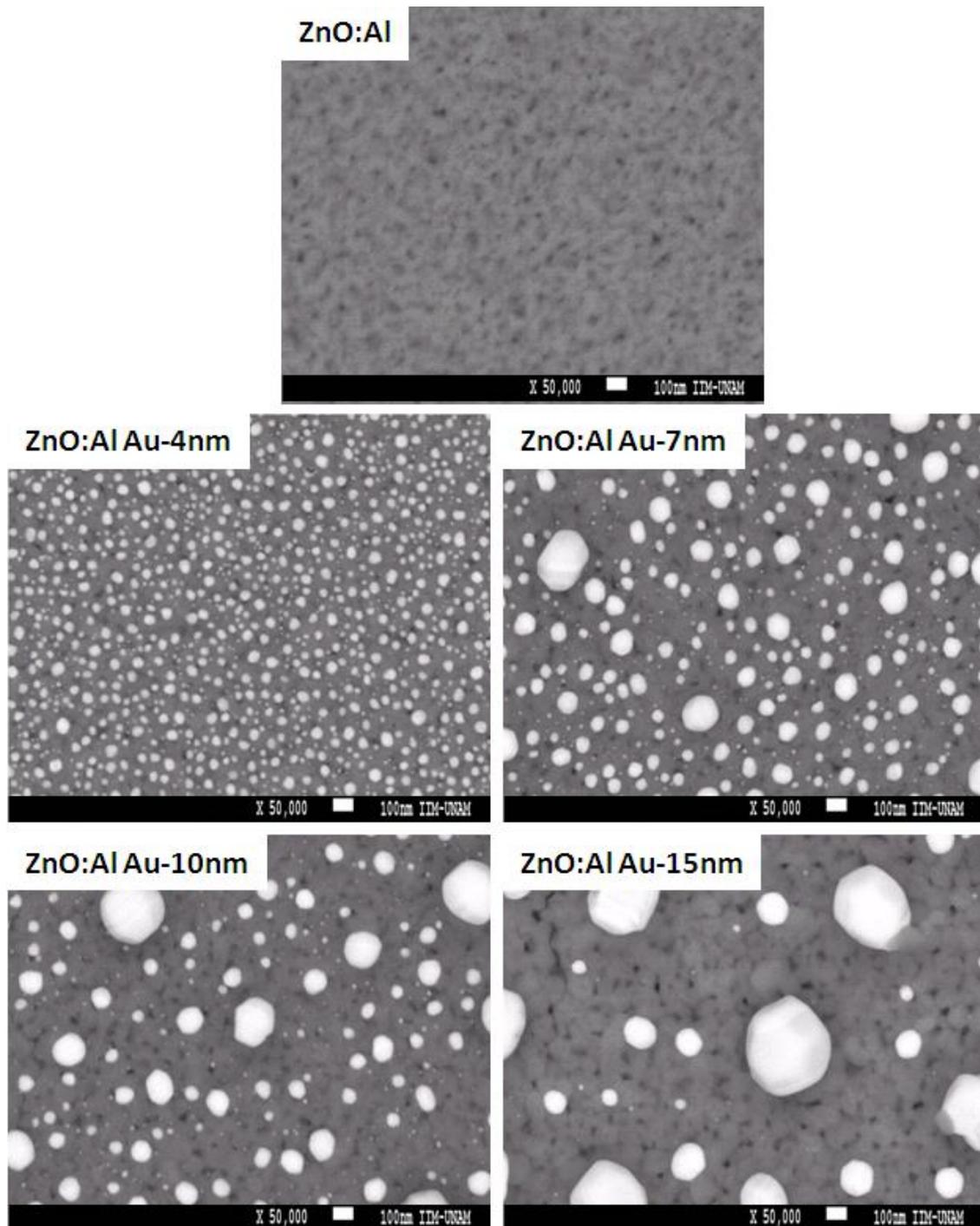
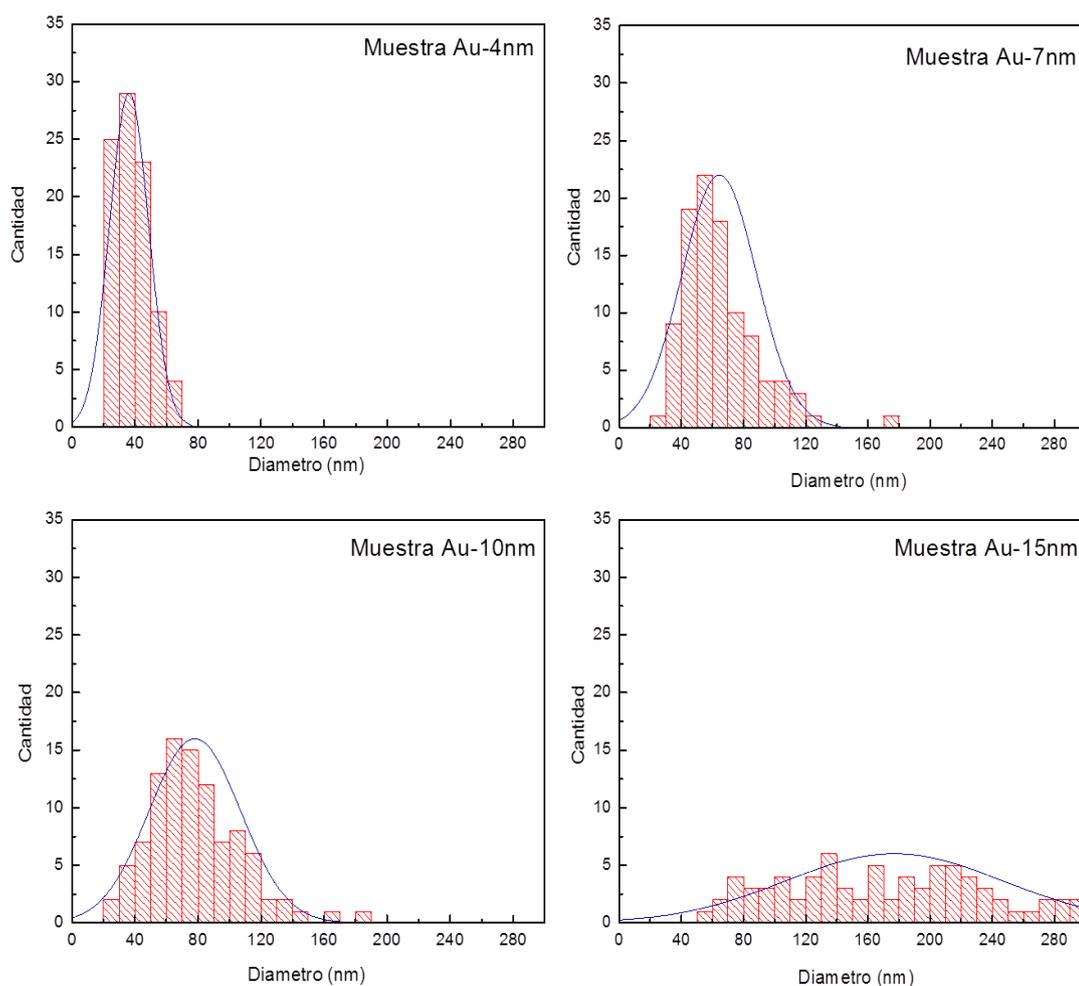


Figura 26. Imagen de las muestras de ZnO:Al con capa de oro tratadas térmicamente a 900°C. Cada imagen se especifica de acuerdo al espesor de la capa de oro depositada sobre cada muestra.

Se realizaron las mediciones de las dimensiones de estos agregados formados con los diferentes espesores de la capa de oro tratados térmicamente. Los histogramas se muestran en la Grafica 9.



Gráfica 9. Histogramas de los agregados de oro formados referidos a su diámetro.

Los valores promedio obtenidos de los diámetros medidos son: 36.3nm, 68.8nm, 77.1nm y 179.2nm para las muestras con capa de oro inicial de 4nm, 7nm, 10nm y 15nm, respectivamente, como se ha mostrado en la figura 26.

En la siguiente figura vemos las imágenes de las muestras con capa de oro de 7nm y 15nm que fueron tratadas por plasma. Vemos en cada imagen la especificación del tratamiento. Las muestras que han sido tratadas a una potencia de 100W tienen una superficie más erosionada en comparación con las muestras que fueron tratadas en plasma con una potencia de 50W.

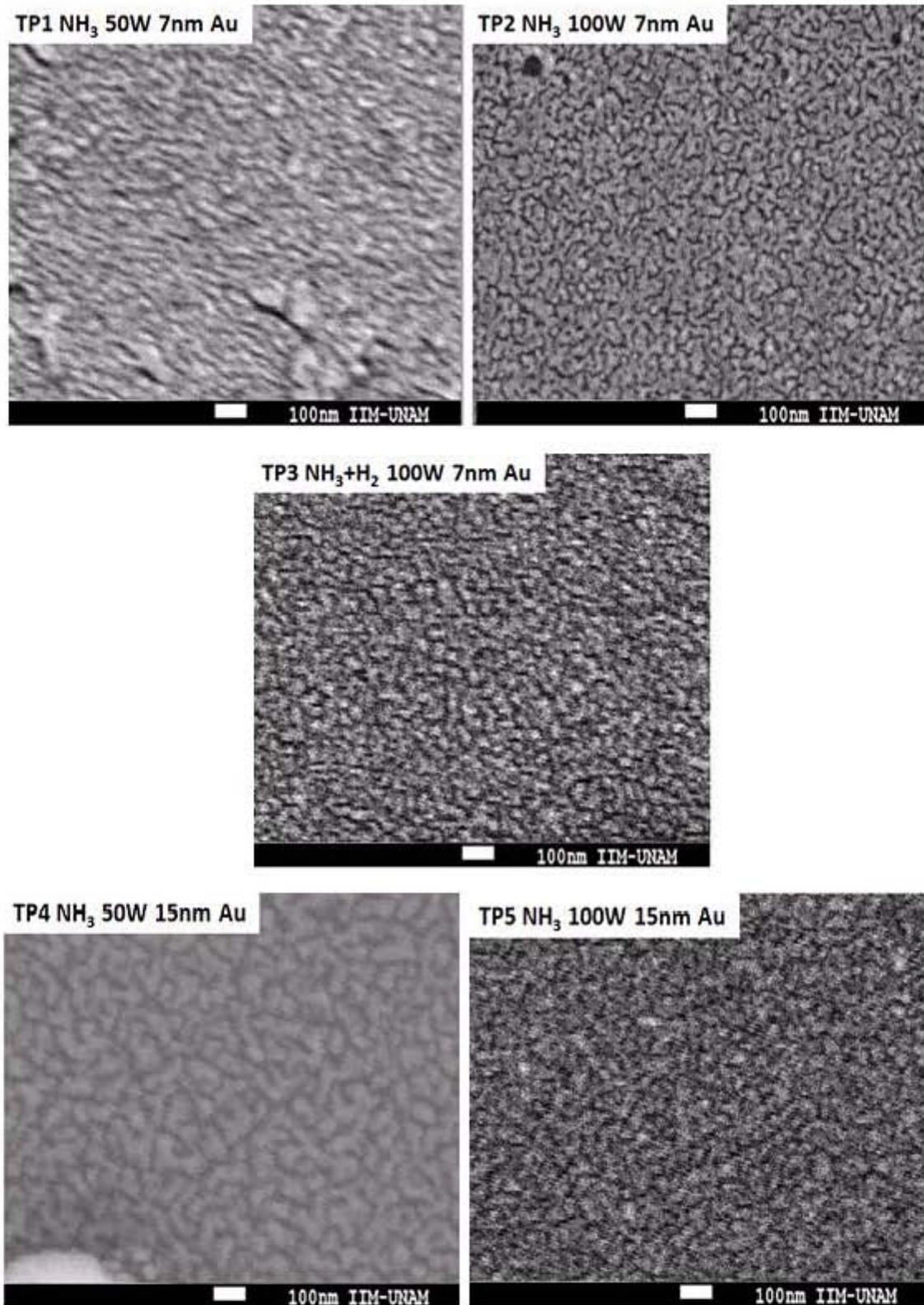


Figura 27. Imagen de las muestras de ZnO:Al con capa de oro tratadas en plasma. Cada imagen tiene la especificación de capa de oro que se trató y las condiciones a las cuales fueron tratadas. La especificación del tratamiento también puede verificarse en la tabla 10.

Difracción de rayos X

Se muestran los difractogramas de rayos X para la serie de muestras de ZnO:Al con capa de oro de 4nm, 7nm, 10nm y 15nm que han sido tratadas térmicamente a 900°C durante un tiempo de 30 minutos. Vemos en los difractogramas de la figura que aparecen las señales pertenecientes al ZnO tipo hexagonal y dos señales asociadas a la estructura cúbica del oro de las direcciones [111] y [200].

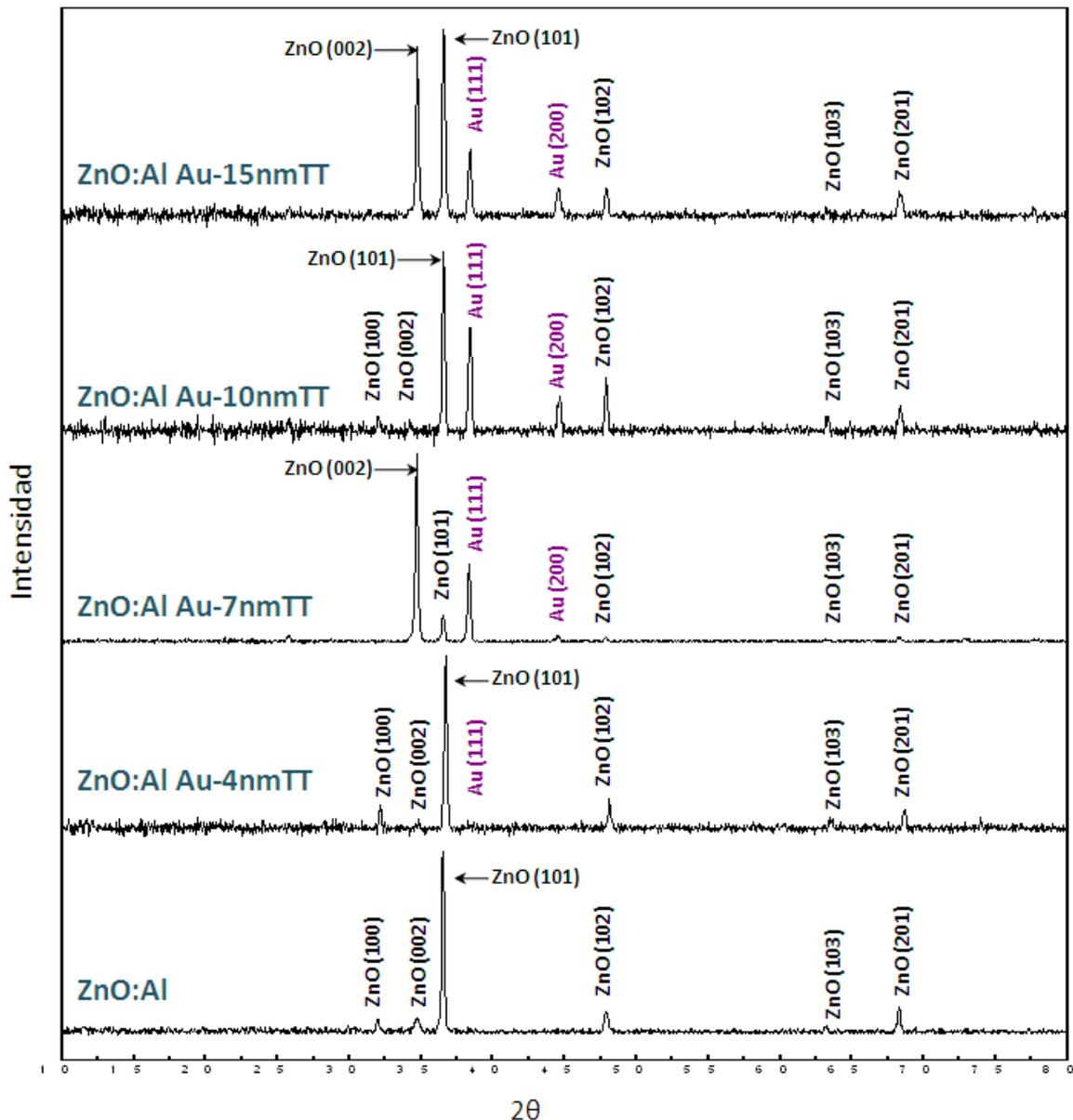


Figura 28. Difractograma de las muestras de ZnO:Al con capa de oro tratadas térmicamente. En la imagen se especifica el espesor de la capa de oro depositada sobre la película de ZnO:Al.

Se presentan en la Figura 29 los difractogramas de las muestras de ZnO:Al con capa de oro que han sido tratadas en plasma. En cada difractograma se especifica el tratamiento que se realizó y la potencia a la cual se ha hecho el tratamiento.

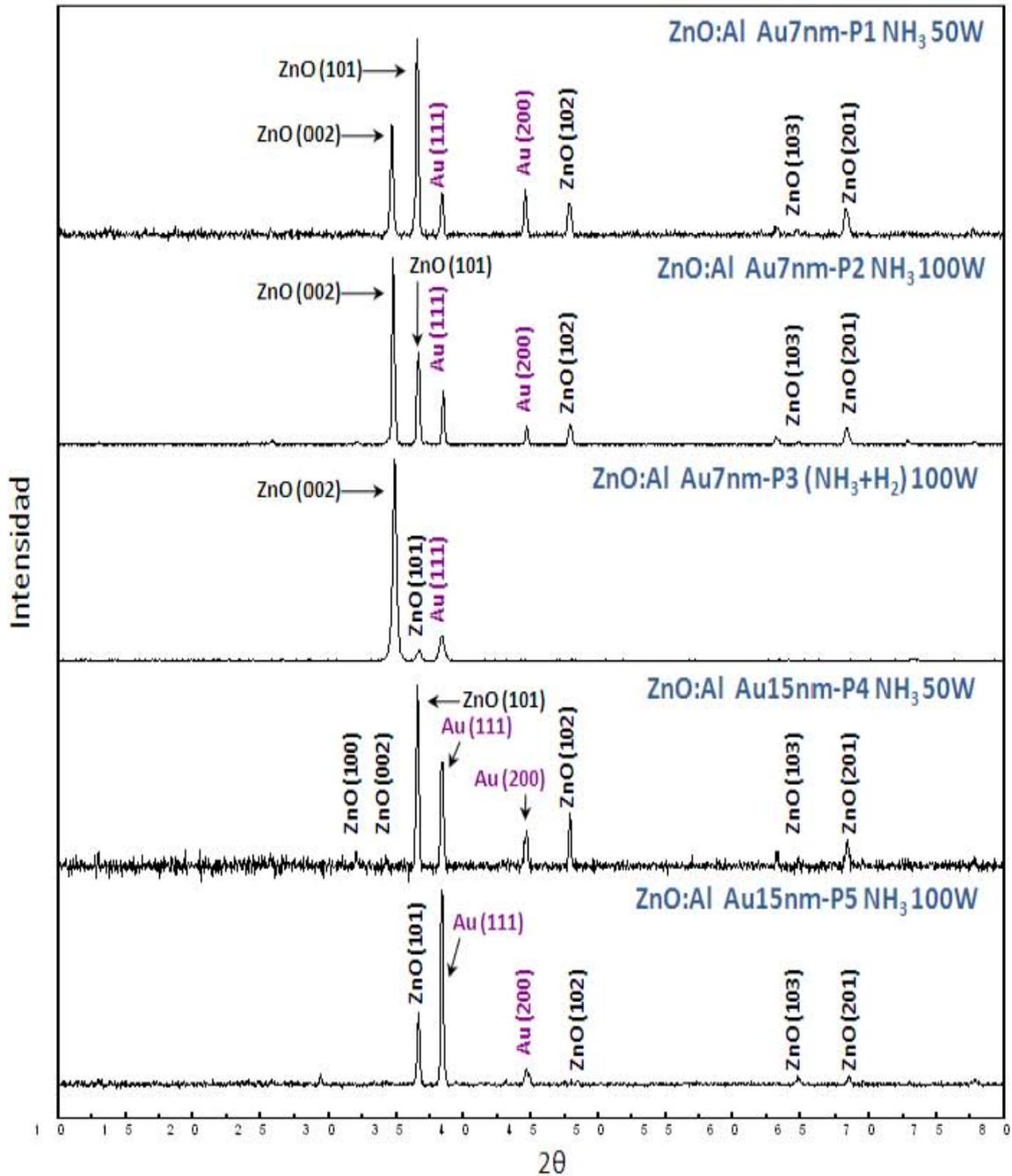


Figura 29. Difractograma de las muestras de ZnO:Al con capa de oro tratadas en plasma de NH_3 y NH_3+H_2 . En la imagen se especifica el espesor de la capa de oro depositada sobre la película de ZnO:Al y las condiciones del tratamiento hecho.

ANALISIS DE RESULTADOS

Los valores de transmitancia disminuyen para las muestras que han sido tratadas térmicamente en comparación con los valores de transmitancia de las muestras que no fueron tratadas térmicamente. Esta disminución de la transmitancia es más evidente para las muestras con capa de oro de 4nm y 7nm. Lo anterior está relacionado con la formación de agregados de oro. Para las capas de oro de 4nm y 7nm los agregados de oro tienen dimensiones menores y cercanas a los 60nm de diámetro. Mientras que para las capas de oro de 10nm y 15nm los agregados de oro tienen dimensiones mayores a los 100nm.

La formación de nanopartículas de Au se genera a través del tratamiento térmico. Cuanto mayor es la capa de Au hay mayor coalescencia y por eso hay partículas más grandes. Vemos que hay una distribución de tamaños más amplia pues la formación de nanopartículas es de distintos tamaños

La muestra con formación de nanopartículas de Au a diferencia de la muestra que tiene capa continua de Au hace que se dé el fenómeno de “resonancia de plasmón de superficie”. La radiación electromagnética puede viajar por la superficie metálica en donde la luz se involucra con los electrones libres presentes en el metal (los cuales son llamados plasma de electrones del metal). En teoría cuántica, un plasmón es una cuasi-partícula que resulta de la cuantización de oscilación de plasma electrónico interactuando con un fotón. Una nanopartícula se comporta como un dipolo eléctrico absorbiendo y dispersando campos eléctricos en una buena aproximación para partículas cercanamente esféricas de tamaños del orden de 100nm o menores a 100nm [44]. Véase la Figura 30.

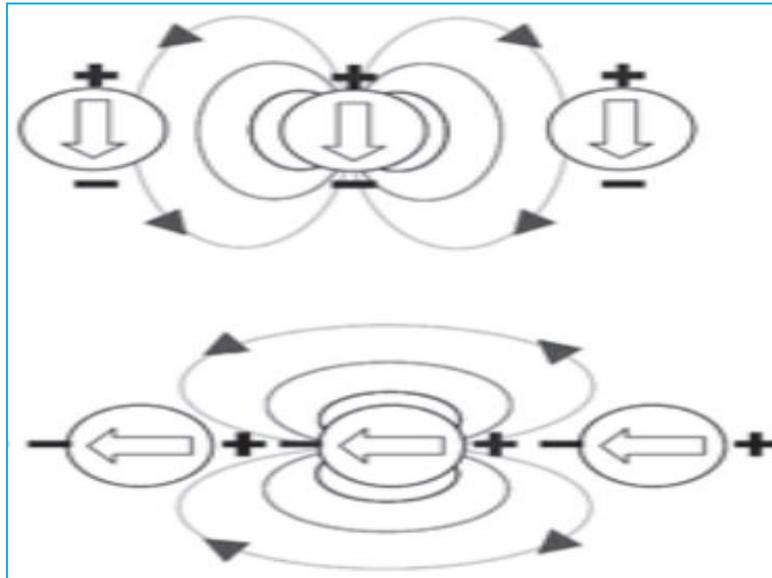


Figura 30. Campo dipolar cercano para nanopartículas metálicas con polarización transversal y polarización longitudinal.[44]

La resonancia del plasmón se da principalmente en el caso de las muestras que tienen nanopartículas de oro formadas a partir de las capas de 4nm y 7nm de oro que fueron tratadas térmicamente. Esto se observa para una longitud de onda de 580nm en la dirección a la cual fueron polarizadas en la caracterización por UV-Visible pues si esta polarización se hace en diferente dirección el plasmón puede presentarse en otra longitud de onda [45] . Por lo anterior se observa un “pico invertido” alrededor de 580 nm en las gráficas de transmitancia y puesto que el tamaño de las partículas y la cantidad de ellas es determinante en cada muestra, las muestras que presentan nanopartículas de oro más grandes muestran el efecto de resonancia del plasmón en menor medida, tal es el caso de las muestras que tienen 10nm y 15nm de oro. En este sentido son las nanopartículas las que tienen efecto en la transmitancia y este es independiente del espesor de la capa de Au.

Por otro lado, los valores de transmitancia para las muestras con capa de oro que fueron tratadas en plasma no cambian mucho. Se ve una ligera disminución en los valores de transmitancia pero no es tan marcado el cambio como el que vemos en las muestras que han sido tratadas térmicamente. En este sentido, el tratamiento en plasma está modificando sólo la superficie de la capa de oro. Se esperaba que la energía suministrada por el plasma generado

permitiera la formación de agregados de oro con dimensiones alrededor de los 10nm que coincidieran con las dimensiones de la rugosidad inicial de la película de ZnO:Al. En este sentido, la superficie de la capa de oro tratada en plasma sólo ha sido erosionada por el impacto de las especies ionizadas en el plasma. Lo anterior explica el que no haya cambio aparente en los valores de transmitancia antes y después de que las muestras hayan sido tratadas en plasma. En estas muestras no se han obtenido nanopartículas de Au ya que la capa de oro que se ha depositado en estas muestras es muy gruesa para dar lugar a la formación de nanopartículas con la energía del plasma. El plasma erosiona en cierta medida la superficie de la capa de oro y es lo único que alcanzamos a ver en las imágenes presentadas en los resultados. Debemos hacer notar que la referencia en la cual nos hemos basado para el tratamiento en plasma [37] se ha utilizado una capa de oro menor a los 2nm de espesor y aunado a esto hago notar que en este trabajo se ha utilizado Au sobre una base de Nitruro de Silicio, la cual es muy diferente a la base de ZnO:Al.

Las imágenes obtenidas por SEM nos muestran y confirman la formación de agregados de oro de dimensiones que están relacionadas con el grosor de la capa de oro depositada inicialmente. La formación de estos agregados se da al proporcionar energía térmica a la capa de oro. A una temperatura de 900°C la capa de oro que en estos casos tiene dimensión en grosor máximo de 15nm permite y da lugar a la fusión de la capa de oro generando gotas de oro líquido que coalescen y forman agregados independientes. Como se ha mostrado también en los resultados, el tamaño de estos agregados es mayor conforme el grosor de la capa de oro aumenta y como las dimensiones de los agregados de oro son mayores a los valores de la rugosidad de la película de ZnO:Al, estos agregados se encuentran indistintamente ubicados sobre la superficie.

Los difractogramas de rayos X presentan con mayor detalle las señales pertenecientes a la estructura cúbica del oro para las muestras en las cuales el espesor de oro es de 7nm, 10nm y 15nm, mientras que la muestra que tiene una capa con espesor de 4nm de oro no hay un aumento en la intensidad de esta señal. Lo anterior está relacionado a la cantidad de oro depositado sobre la película de ZnO:Al pues mientras es menor la cantidad de oro, el número de

radiación difractada será menor para las direcciones específicas de esta estructura. El número de difracciones asociadas al material de oro en el caso de la muestra con capa de oro de 4 nm de espesor es mínima respecto a la cantidad de radiación difractada por el material base que es ZnO:Al pues la intensidad de la señal de ZnO:Al es muy alta en comparación con la intensidad de la señal del oro. Por otro lado, las muestras con capa de oro de 7nm, 10nm y 15nm muestran claramente las señales pertenecientes a las direcciones [111] y [200] debido a que la energía suministrada en la formación de agregados de oro permite ordenar el material, de tal manera que la difracción en estas direcciones se ve incrementada.

SINTESIS DE NANOALAMBRES DE ZnO:Al POR LA TÉCNICA VLS UTILIZANDO CAPA DE ORO TRATADA TÉRMICAMENTE Y EN PLASMA DE NH₃.

En esta etapa de desarrollo experimental nos centramos en la síntesis de nanoalambres de ZnO que se crecen sobre sustratos de ZnO:Al y ZnO:Al/Au que fueron tratados térmicamente o en plasma.

- Todas las muestras obtenidas en la segunda etapa de desarrollo se han utilizado para la síntesis de nanoalambres. Los nanoalambres de ZnO se sintetizaron por el método VLS.
- Para la síntesis de nanoalambres se colocó una mezcla sólida de ZnO/Grafito a una distancia de 1 cm con respecto a la muestra de ZnO:Al/Au y se utilizó flujo de gas Argón para arrastrar la mezcla sólida hasta la película de ZnO:Al/Au a una presión de 760mmHg. El crecimiento se realiza a una temperatura de 900°C por un tiempo de 30 minutos.

- Se caracterizan las muestras para ver cuáles son las que presentan la formación de nanoalambres de ZnO. Se analiza la influencia de la capa de Au en las dimensiones de los nanoalambres obtenidos.

RESULTADOS

En el siguiente cuadro se indica el crecimiento de nanoalambres de ZnO por el método VLS para las muestras presentadas en la segunda parte experimental y se presentan también los resultados de transmitancia, difracción de rayos X e imágenes de SEM.

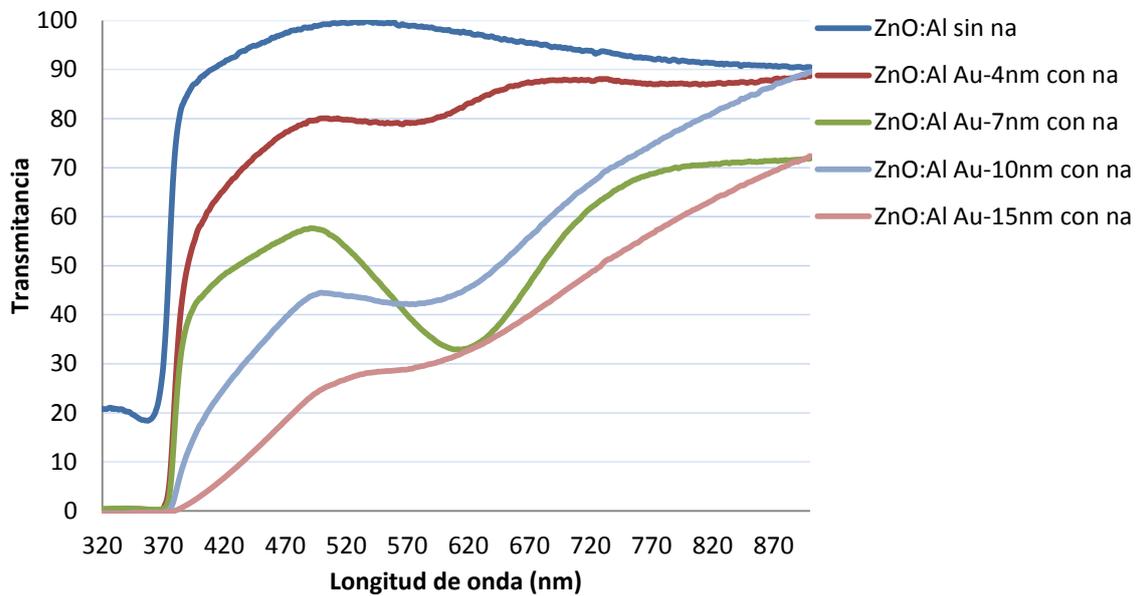
Nombre de las muestras	Capa de Au	Crecimiento de nanoalambres (na)
ZnO:Al	-	No hay formación de na
ZnO:Al Au-4nm	4nm	Sí hay formación de na
ZnO:Al Au-7nm	7nm	Sí hay formación de na
ZnO:Al Au-10nm	10nm	Sí hay formación de na
ZnO:Al Au-15nm	15nm	Sí hay formación de na
Nombre de las muestras	Capa de Au	Crecimiento de nanoalambres (na)
ZnO:Al Au7nm-P1	7nm	Sí hay formación de na
ZnO:Al Au7nm-P2	7nm	No hay formación de na
ZnO:Al Au7nm-P3	7nm	Sí hay formación de na
ZnO:Al Au15nm-P4	15nm	Sí hay formación de na
ZnO:Al Au15nm-P5	15nm	Sí hay formación de na

Tabla 12. Muestras con formación y crecimiento de nanoalambres de ZnO por el método VLS. (na): nanoalambres

Transmitancia

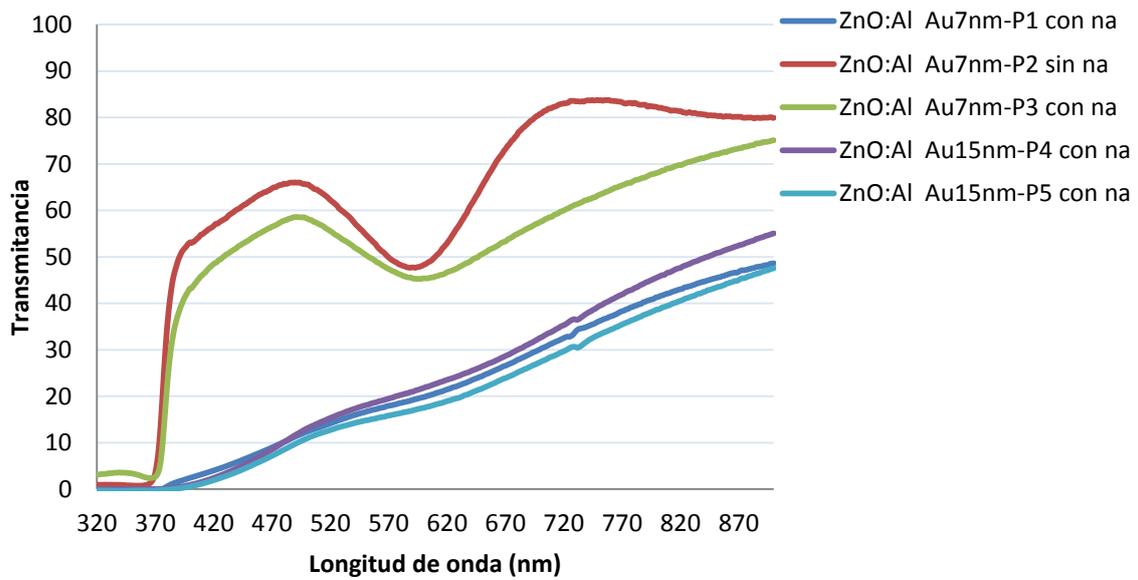
Se muestran los valores de transmitancia para las películas de ZnO:Al y ZnO:Al con espesor de capa de oro de 4nm, 7nm, 10nm y 15nm, las cuales han sido tratadas por la técnica VLS para la síntesis de nanoalambres de ZnO (ZnO-na). En la figura se especifica la muestra en la cual no hay presencia de nanoalambres formados. Nótese también que los valores de transmitancia para la muestra con 4nm de espesor de oro y con nanoalambres formados está por encima del 70% de transmitancia y sube a valores mayores a 80%.

Los valores de transmitancia para las muestras con 7nm, 10nm y 15nm de espesor de oro con nanoalambres formados tienen transmitancia por debajo del 70% hasta los 750nm de longitud de onda.



Gráfica 10. *Transmitancia de las muestras ZnO:Al con capa de oro después de ser tratadas por el método VLS para la síntesis de nanoalambres de ZnO. La muestra ZnO:Al sin capa de oro no presenta formación de nanoalambres después del tratamiento VLS.*

En la siguiente figura se presentan las muestras que fueron tratadas en plasma y que han sido tratadas por la técnica VLS para la síntesis de nanoalambres de ZnO (*ZnO_{na}*). Nótese que la muestra que no presenta formación de nanoalambres presenta la mayor transmitancia.



Gráfica 11. *Transmitancia de las muestras ZnO:Al con capa de oro tratadas en plasma y posteriormente tratadas por el método VLS para la síntesis de nanoalambres. La muestra ZnO:Al 7nm-P2 en color rojo no presentó la formación de nanoalambres.*

Imágenes de SEM

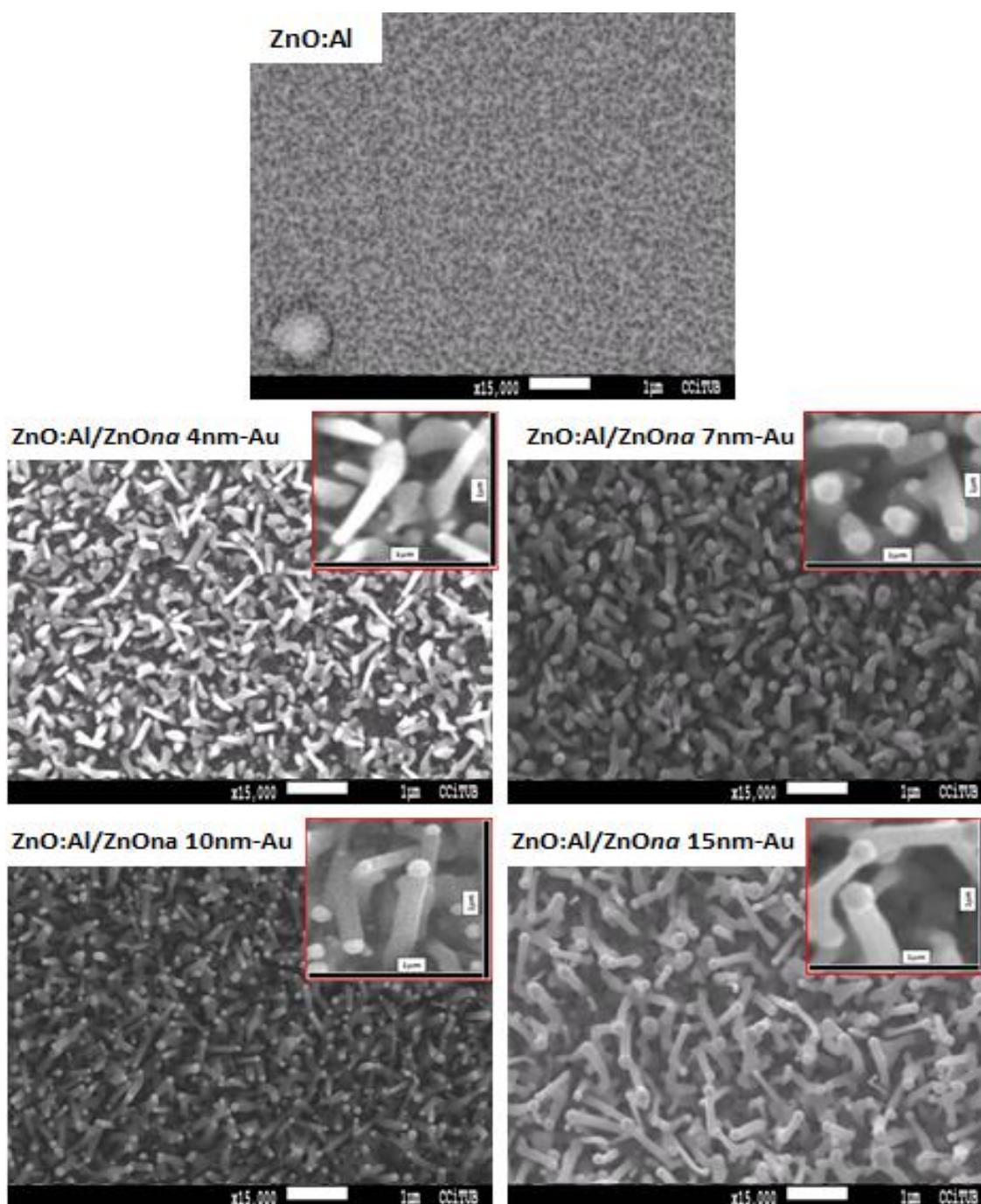
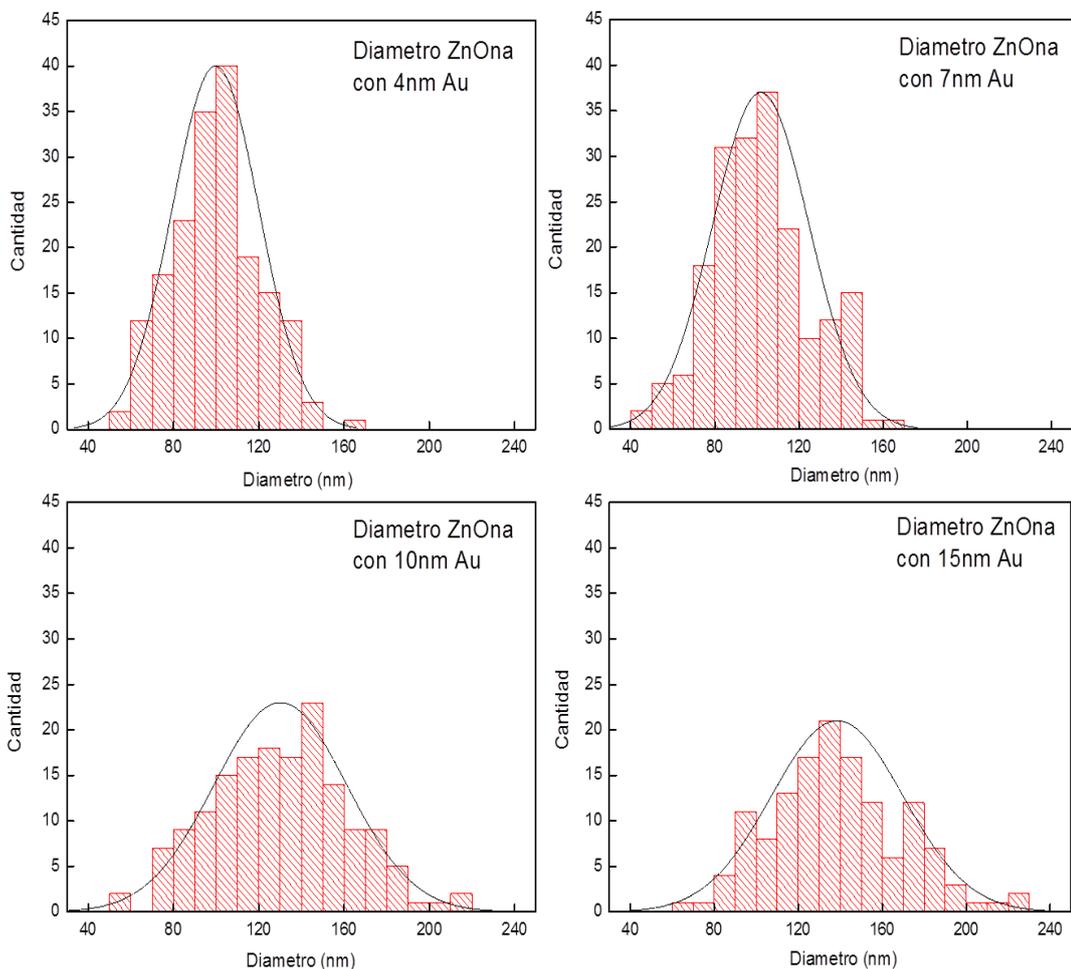


Figura 31. Imagen de las muestras de ZnO:Al con capa de oro y con formación de nanoalambres de ZnO. Se indica en la imagen el nombre de la muestra de acuerdo a la tabla 11 que se muestra en esta sección. La escala presentada en blanco es 1 micrómetro y la imagen pequeña a la derecha de cada imagen es un cuadrante de $1\mu\text{m}^2$.

En la figura 31 se muestran las imágenes de los nanoalambres formados para las muestras de ZnO:Al y ZnO:Al con espesor de capa de oro de 4nm, 7nm, 10nm y 15nm. En este caso, vemos que la formación de nanoalambres de ZnO no se da sin la presencia del catalizador de oro. También vemos que en las muestras donde sí se han formado nanoalambres, los diámetros de los mismos van aumentando conforme aumenta la capa de oro inicial depositada sobre la película de ZnO:Al.

Ahora, se presentan los resultados de las mediciones de los diámetros de los nanoalambres.



Gráfica 12. Histogramas de los diámetros de los nanoalambres de ZnO para las muestras que han sido tratadas térmicamente.

Los valores promedio de los diámetros de los nanoalambres medidos son: 99.7nm, 101.8nm, 130.1nm y 138.5nm para las muestras con capa de oro inicial de 4nm, 7nm, 10nm y 15nm respectivamente, como se ha mostrado en la Figura 31.

En la figura 32 vemos las imágenes correspondientes a las muestras que han sido tratadas en plasma. Vemos que sólo en una de ellas no se ha dado la formación de nanoalambres. También podemos observar que las dimensiones y la forma de los nanoalambres de las muestras en donde sí se han formado nanoalambres tienen diferentes dimensiones.

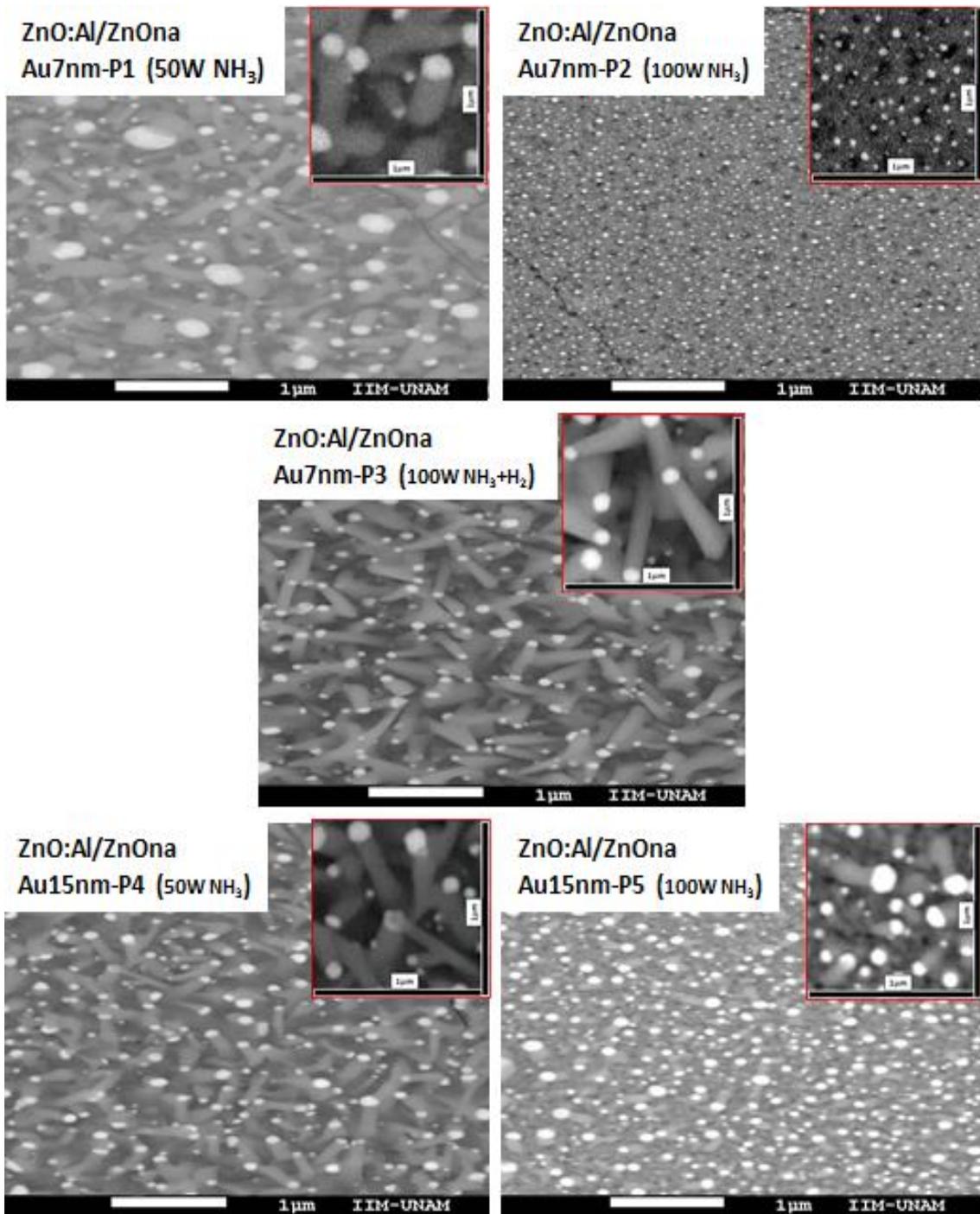
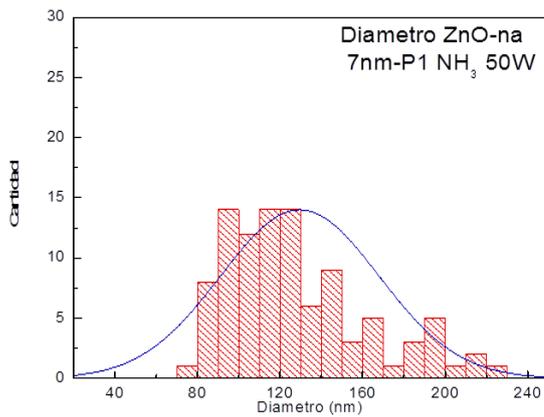
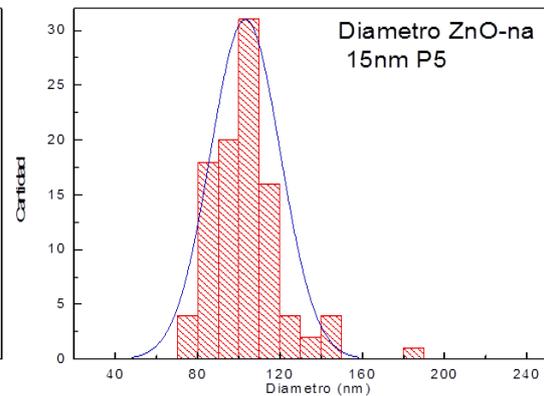
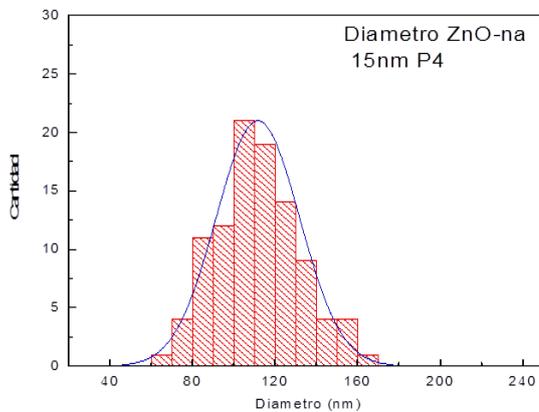
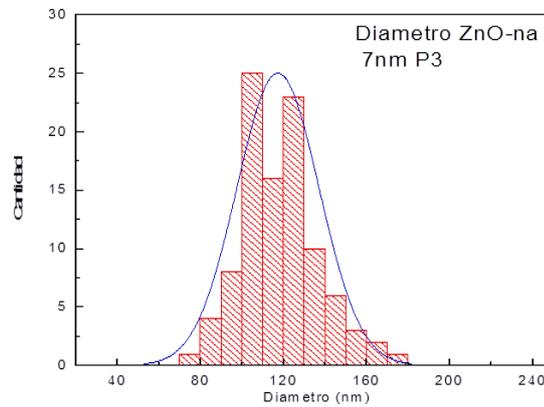


Figura 32. Imagen de las muestras de ZnO:Al con capa de oro tratadas en plasma con formación de nanoalambres de ZnO por el método VLS. Las imágenes están identificadas de acuerdo a la tabla 11.

Se muestran los datos estadísticos para los diámetros de las muestras que fueron tratadas en plasma. La dispersión de los datos es mayor para las muestras ZnO:Al Au7nm-P1 y ZnO:Al Au15nm-P5 y la dispersión de los datos es menor para las muestras ZnO:Al Au7nm-P3 y ZnO:Al Au7nm-P4.



Muestra ZnO:Al/ZnO_na Au7nm-P2
(100W NH₃)
No presento formación de nanoalambres



Gráfica 13. Histogramas de los diámetros de los nanoalambres de ZnO para las muestras que han sido tratadas en plasma.

Los valores promedio para los diámetros medidos en estas muestras tratadas en plasma son: 131.8nm, 117.5nm, 111.68nm y 103.2nm para las muestras ZnO:Al Au7nm-P1, ZnO:Al Au7nm-P3, ZnO:Al Au15nm-P4 y ZnO:Al Au15nm-P5, respectivamente.

Difracción de rayos X

En la Figura 33 se muestran los difractogramas de las muestras de ZnO:Al y ZnO:Al con capa de oro de 4nm, 7nm, 10nm y 15nm, las cuales se trataron por la técnica VLS. En estas muestras, sólo en película de ZnO:Al que no tiene capa de oro no se formaron nanoalambres de ZnO.

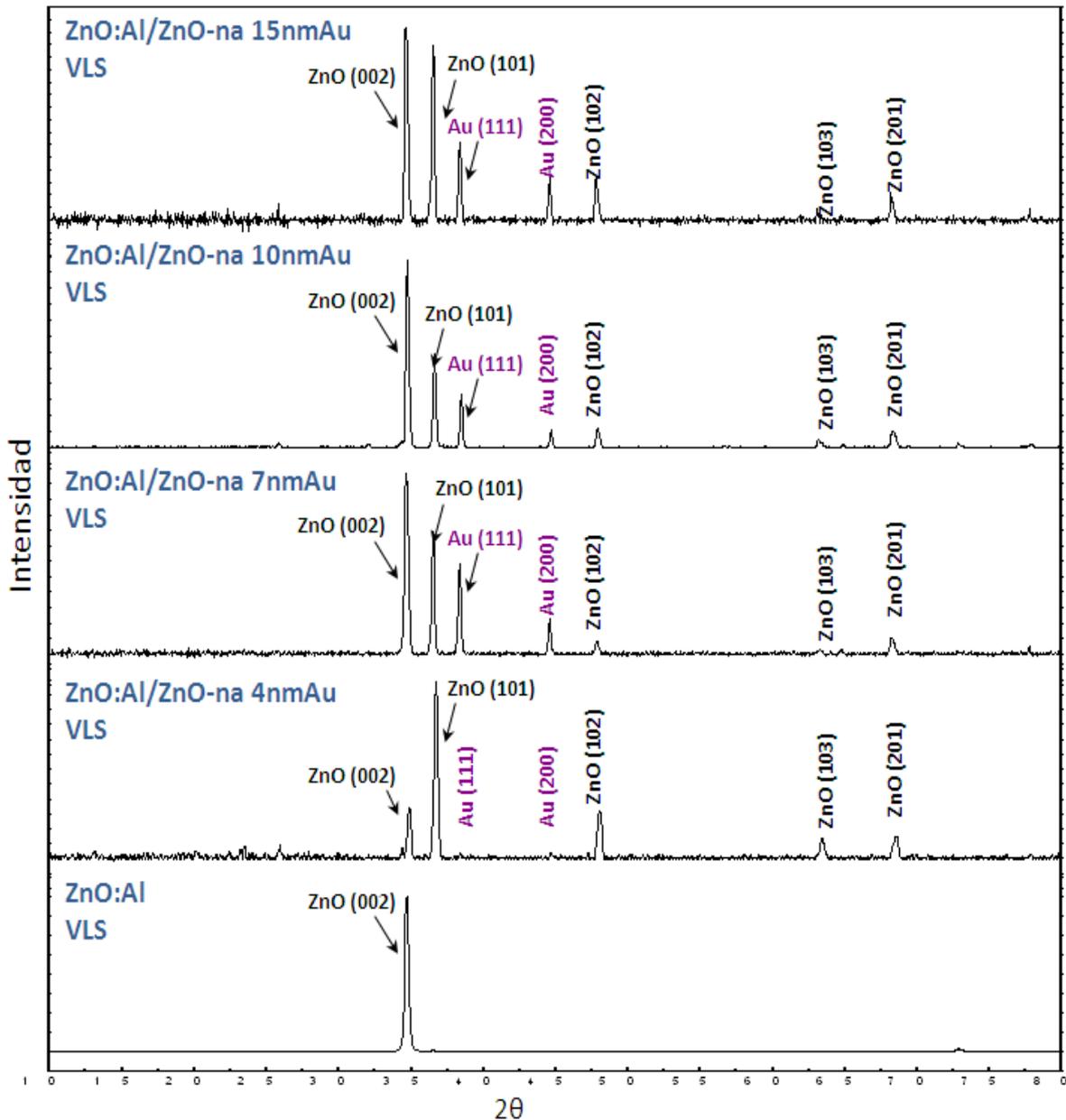


Figura 33. Difractograma de las muestras de ZnO:Al y ZnO:Al con capa de oro. En la imagen se especifica el espesor de la capa de oro depositada sobre la película de ZnO:Al. La muestra ZnO:Al sin capa de oro no presenta formación de nanoalambres de ZnO.

En la Figura 34 se presentan los difractogramas pertenecientes a las muestras de ZnO:Al con capa de oro que fueron tratadas en plasma y posteriormente por la técnica VLS para dar lugar a la formación de nanoalambres. En este caso se indica el difractograma para una de las muestras en la cual no se dio la formación de nanoalambres.

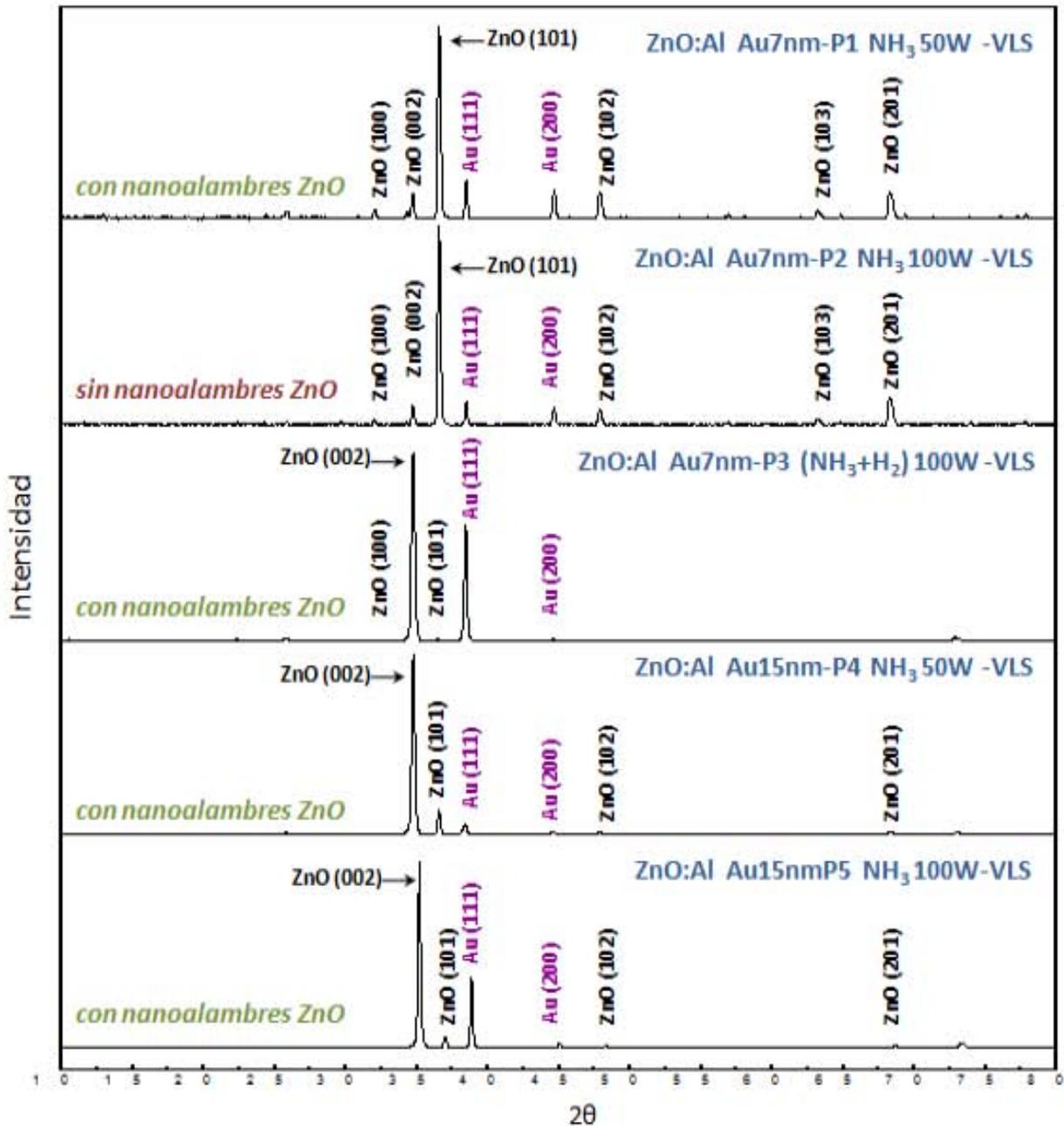


Figura 34. Difractograma de las muestras ZnO:Al con capa de oro tratadas en plasma y por VLS. En la imagen se especifica el espesor de la capa de oro depositada sobre la película de ZnO:Al, las condiciones utilizadas para el plasma y si hay o no la formación de nanoalambres de ZnO.

ANALISIS DE RESULTADOS

En la tabla de resultados podemos ver que es necesaria la presencia del catalizador de oro para la formación y el crecimiento de los nanoalambres de ZnO. Cuando se ha tratado la muestra de ZnO:Al sin la presencia del catalizador de oro por la técnica VLS no se han formado nanoalambres de ZnO. Esto debido a que el oro a la temperatura utilizada de 900°C se divide en agregados individuales en un estado sólido-líquido que junto con la presión y la cantidad de materia prima de Zn^{2+} y O^{2-} permite la formación del material ZnO por la parte inferior de los agregados de oro formados. Así, si la formación del material ZnO comienza por la parte inferior del agregado de oro seguirá creciendo y seguirá formándose de la misma manera dando lugar a la forma de nanoalambre. De aquí la importancia del tamaño de los agregados de oro pues en base a esto tendremos nanoalambres formados con diámetros relacionados con los tamaños de los agregados formados. Es por esta razón que si el catalizador de oro no se encuentra presente, las condiciones a las cuales se da la formación y el crecimiento de ZnO en forma de nanoalambres no se da. En lugar de esto se da un crecimiento de la capa de ZnO sobre toda la superficie.

Los resultados de transmitancia muestran que la película de ZnO:Al con capa de oro de 4nm presenta valores de transmitancia mayores en comparación con los que presentaba antes del crecimiento de los nanoalambres de ZnO. Para las otras muestras con capa de oro de 7nm, 10nm y 15nm en las cuales también se dio el crecimiento de los nanoalambres la transmitancia disminuye. Esto es debido a la forma y la cantidad de nanoalambres que se han formado pues al tener nanoalambres crecidos en distintas direcciones, la luz incidente es dispersada en todas direcciones y esto contribuye a que una gran parte de la luz no sea transmitida en su totalidad.

Entonces si observamos en las imágenes de SEM los nanoalambres, podemos ver que conforme aumenta el espesor de la capa de oro depositada sobre la película de ZnO:Al los diámetros de los nanoalambres son mayores y en este sentido el espesor de oro genera que la distribución de nanoalambres sea más uniforme, alcanzando a cubrir en su totalidad la superficie de ZnO:Al

con los nanoalambres de ZnO. En cambio, la muestra de ZnO:Al con capa de oro de 4nm no cubre la superficie de igual manera que las muestras con mayor cantidad de oro, lo cual se ve reflejado directamente en los valores de transmitancia, al disminuir la dispersión ocasionada por los nanoalambres. Lo anterior también se ve reflejado en los resultados estadísticos pues los valores promedio de los diámetros medidos van de acuerdo al espesor de la capa de oro y el tamaño de los agregados formados.

De las muestras que han sido tratadas en plasma sólo una de ellas no ha presentado la formación de nanoalambres de ZnO. En este caso tenemos capa de oro de 7nm que fue tratada a una potencia de 100W. A diferencia de las otras muestras esta se trata con potencia alta y el espesor de oro es menor. En este caso, cuando se realizó el tratamiento VLS de esta muestra en donde no hay la formación de nanoalambres el equipo ya había sido utilizado anteriormente. El tubo de cuarzo en donde se realizó el tratamiento tenía impregnadas partículas del material de crecimientos previos y esto pudo afectar en la formación de los nanoalambres pues las condiciones del VLS se ven afectadas. Al estar tratando la muestra por VLS para dar lugar a la formación de nanoalambres de ZnO tenemos en el ambiente especies de Zn^{2+} , ZnO, CO y CO_2 . Estas especies se van liberando conforme se da la formación de los nanoalambres. Las especies CO y CO_2 son liberadas en forma de vapor pero las especies de ZnO se quedan impregnadas dentro del tubo de crecimiento y las especies de Zn^{2+} terminan por formar también ZnO. Debido a esto, cuando realizamos un siguiente tratamiento VLS para dar lugar a la formación de nanoalambres a la siguiente muestra, tenemos dentro de nuestro sistema la misma cantidad de materia prima que hemos utilizado de ZnO + grafito más la cantidad de ZnO que se ha quedado impregnada en las paredes. Esto genera que en los siguientes tratamientos las presiones parciales del sistema cambien y en específico la presión parcial de oxígeno. Entonces, si la presión de oxígeno no está equilibrada en comparación con las especies de Zn^{2+} el crecimiento de los nanoalambres será limitado y diferente. Este fenómeno se ha observado también en otro trabajo [46].

En el caso en el cual las muestras se han tratado en plasma con una potencia de 100W la superficie se ve erosionada en mayor medida y se puede

observar que el erosionar más la película da lugar a la formación de nanoalambres más uniformes y en mayor cantidad. Siendo así, las muestras que presentan la mejor síntesis en cuanto a tamaño y diámetros uniformes de nanoalambres son las muestras que tienen una capa de oro más erosionada. Esto debido a que tendremos partículas de oro más pequeñas y a la temperatura del tratamiento VLS será más fácil y rápida la formación de agregados de oro en su estado sólido-líquido. Lo anterior se puede corroborar con las imágenes de SEM y podemos ver en los histogramas presentados que la distribución de los diámetros se dispersa más para las muestras en las cuales la capa de oro no ha sido muy erosionada (menores potencias de plasma).

Se muestra a continuación un estimado de la densidad de los nanoalambres obtenidos para las muestras que tienen capa de oro de 4nm a 15nm y aquellas muestras que fueron tratadas en plasma.

NW ZnO Especificación de muestra	Densidad de nw (nw/ μm^2)
4nm Au	11 \pm 1
7nm Au	12 \pm 1
10nm Au	10 \pm 1
15nm Au	8 \pm 1
Plasma 1 7nm Au NH3 50W	10 \pm 2
Plasma 2 7nm Au NH3 100W	-
Plasma 3 7nm Au NH3+H2 100W	11 \pm 2
Plasma 4 15nm Au NH3 50W	11 \pm 2
Plasma 5 15nm Au NH3 100W	15 \pm 4

Tabla 13. Densidad estimada de los nanoalambres obtenidos en las diferentes muestras tratadas por VLS.

En la tabla 13 podemos observar que la densidad de nanoalambres obtenidos en las muestras que tienen 4 nm, 7 nm y 10 nm de capa de Au es similar y esto es independiente de los diámetros de estos nanoalambres. En cambio en la muestra con capa de oro de 15 nm el diámetro si parece tener una relación directa con la densidad de los nanoalambres, ya que es la muestra que presenta los mayores diámetros y la menor densidad.

Es interesante ver que las muestras tratadas en plasma con potencias altas presentan una mayor densidad de nanoalambres obtenidos, independientemente del espesor de la capa de oro y podría ser debido al previo tratamiento ya que con la energía del plasma suministrada se pudo crear finas partículas de oro que no son visibles en las imágenes de SEM pero que pueden generar partículas de oro de mayor tamaño y que en el momento de estar en tratamiento VLS el crecimiento de los nanoalambres se ve favorecido. También es notable que las muestras tratadas en plasma con potencias bajas (50W) el espesor de la capa de oro depositada sí influye en la densidad de los nanoalambres obtenidos.

Los difractogramas de estas muestras que presentan nanoalambres de ZnO corroboran la aparición de estos, pues las señales de ZnO tipo hexagonal se intensifican mientras que las señales pertenecientes a los agregados de oro se mantienen de igual manera.

CAPITULO 4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron películas delgadas de ZnO:Al por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU) con un valor de Rugosidad Media Cuadrática alrededor de los 10nm utilizando flujo de gas portador de 0.932 L/min y flujo de gas director de 3.629 L/min. Cuando se realiza tratamiento térmico a estas muestras la cristalinidad, los valores de rugosidad, resistividad y transmitancia aumentan.
 - Variando el flujo de gas director en el depósito por RPU podemos controlar la rugosidad media estándar de las películas para valores por debajo de los 10nm.
 - Las películas delgadas de ZnO:Al depositadas por RPU presentan estructura hexagonal tipo wurzita. Tienen transmitancia entre 60% a 90%, la resistividad es muy variable de un orden de magnitud 10^{-2} – $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ y la rugosidad media estándar se mantiene en un valor de $10\text{nm} \pm 3\text{nm}$.
 - Al realizar tratamiento térmico de las muestras, los valores iniciales de rugosidad, transmitancia y resistividad aumentan debido al acomodo y reordenamiento de la estructura cristalina del ZnO:Al pues se intensifican los efectos de frontera de grano, se eliminan las especies orgánicas incorporadas durante el depósito y existe una incorporación de oxígeno considerable, disminuyendo las vacantes que contribuyen a la conducción.

- Se logró depositar una capa de oro sobre las películas de ZnO:Al con diferentes espesores y se da la formación de nanopartículas individuales de forma esférica con el tratamiento térmico de estas películas. Con el tratamiento en plasma sólo se erosiona la superficie de la capa de oro y no se da la formación de nanopartículas.
 - Las películas con capa de oro tienen diferentes valores de transmitancia que van de acuerdo al espesor de la capa de oro. Cuanto mayor es el espesor de la capa de oro, menor es la transmitancia. Cuando las muestras son tratadas térmicamente se da la formación de nanopartículas de oro. Las nanopartículas de oro son de dimensión mayor a la rugosidad de la película de ZnO:Al y se ubican sobre ésta de manera aleatoria. Se concluye que no es suficiente la rugosidad de la película para limitar la formación de nanopartículas de oro, ni aún en el caso donde el espesor de la capa de oro (4 nm) es menor a la rugosidad (10 nm).
 - Las películas con capa de oro de diferente espesor que son tratadas térmicamente presentan formación de nanopartículas de oro de diferentes tamaños. Las nanopartículas formadas hacen que se observe el fenómeno de resonancia de plasmón de superficie y los valores de transmitancia presentan un mínimo por debajo de 50%. Cuando la capa de oro tiene mayor espesor la dispersión de tamaños y las dimensiones de las nanopartículas son mayores mientras que el fenómeno de resonancia de plasmón de superficie es menor.
 - Con el tratamiento en plasma no se da la formación de nanopartículas pero se erosiona la superficie de la película de oro en mayor medida mientras se aumenta la potencia del tratamiento.
 - Con el tratamiento térmico y la formación de las nanopartículas de oro se conserva la estructura hexagonal tipo wurtzita inicial de la película de ZnO:Al depositada por la técnica de RPU.

- Se dió la formación y el crecimiento de nanoalambres de ZnO por la técnica VLS. La longitud de los nanoalambres se mantiene constante a menos de 1 micrómetro con el tiempo de crecimiento (30 minutos) mientras que los diámetros de estos cambian de acuerdo al espesor de oro utilizado. El catalizador de oro es fundamental para el crecimiento de los nanoalambres, sin este catalizador no se da la formación de nanoalambres. Los diámetros pueden estar en un intervalo de 30nm a 200nm. También es importante mantener las condiciones durante el tratamiento VLS pues si se modifica la temperatura, la presión de oxígeno o la cantidad de materia prima el crecimiento es afectado hasta no poder llevar a cabo la formación y el crecimiento de los nanoalambres.
 - La cantidad de oro utilizado determina las dimensiones de los nanoalambres formados y determina la densidad de nanoalambres que hay por área. Mientras mayor es el espesor de oro utilizado mayor son los diámetros de los nanoalambres y se mejora el crecimiento. Para un espesor de 15nm de oro los nanoalambres son más gruesos y en este caso la densidad por área disminuye.
 - Cuando se erosiona la superficie de la capa de oro por tratamiento en plasma se da la formación de nanoalambres de ZnO. Mientras más agresivo es el tratamiento en plasma, el crecimiento de nanoalambres se da con menor dispersión en cuanto a dimensiones de diámetro. Cuando se utiliza un plasma de una mezcla de NH_3+H_2 la formación de los nanoalambres es mejor.
 - Con el tratamiento VLS no se afecta la estructura inicial del ZnO:Al hexagonal tipo wurzita original. Se confirma la composición de los nanoalambres de ZnO con estructura cristalina hexagonal tipo wurzita.

PERSPECTIVAS

- Dar a conocer las condiciones en las cuáles se encuentran los equipos de síntesis como el rocío pirolítico ultrasónico y el equipo Vapor-Líquido-Sólido. Entonces, valorar sus limitaciones y realizar algún ajuste que permita mejores resultados.
- Que el presente trabajo dé información de referencia para la construcción de una celda solar sensibilizada con colorante (DSSC) utilizando ZnO:Al como TCO depositado por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico y nanoalambres de ZnO como fotoanodos obtenidos por la técnica Vapor-Líquido-Sólido.
- Con los diferentes diámetros de los nanoalambres obtenidos por la técnica VLS expuesta en el presente trabajo y con un determinado colorante determinar la eficiencia en conductividad eléctrica que exista desde la generación de carga por parte del colorante hasta la transferencia electrónica en el material TCO (ZnO:Al).
- Mejorar y tener una reproducibilidad en los valores de resistividad eléctrica del material ZnO:Al que es depositado por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

REFERENCIAS

- [1] S.-H. Lee, S.-H. Han, H. S. Jung, H. Shin, J. Lee, J.-H. Noh, S. Lee, I.-S. Cho, J.-K. Lee, J. Kim, and H. Shin, "Al-Doped ZnO Thin Film: A New Transparent Conducting Layer for ZnO Nanowire-Based Dye-Sensitized Solar Cells," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 15, pp. 7185–7189, Apr. 2010.
- [2] K. K. Wong, A. Ng, X. Y. Chen, Y. H. Ng, Y. H. Leung, K. H. Ho, A. B. Djurišić, A. M. C. Ng, W. K. Chan, L. Yu, and D. L. Phillips, "Effect of ZnO nanoparticle properties on dye-sensitized solar cell performance.," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 4, no. 3, pp. 1254–61, Mar. 2012.
- [3] P. T. Ferreira, "Energy Requirements in the Nanoscale Manufacturing Process Requerimientos de Energía en los Procesos de Fabricación a Nanoescala," no. 4, pp. 36–43, 2010.
- [4] J. W. and D. G. Chengkun X, Paul H S, Liangliang C, "Ordered TiO₂ Nanotube Arrays on Transparent Conductive Oxide for Dye-Sensitized Solar Cells," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 143–148, 2010.
- [5] V. C. and D. B. Etienne P, Germain R, Estelle A, "Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Made from ZnO Nanostructure Composites," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 18117–18123, 2012.
- [6] K. Shankar, J. Bandara, M. Paulose, H. Wietasch, O. K. Varghese, G. K. Mor, T. J. Latempa, M. Thelakkat, and C. A. Grimes, "Highly Efficient Solar Cells using TiO₂ Nanotube Arrays Sensitized with a Donor-Antenna Dye 2008," pp. 2–7, 2008.
- [7] D. Yu, T. Trad, J. T. McLeskey, V. Craciun, and C. R. Taylor, "ZnO Nanowires Synthesized by Vapor Phase Transport Deposition on Transparent Oxide Substrates.," *Nanoscale research letters*, vol. 5, no. 8, pp. 1333–9, Jan. 2010.
- [8] R. a Jensen, H. Van Ryswyk, C. She, J. M. Szarko, L. X. Chen, and J. T. Hupp, "Dye-sensitized solar cells: sensitizer-dependent injection into ZnO nanotube electrodes.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 26, no. 3, pp. 1401–4, Feb. 2010.
- [9] H. Graaf, C. Maedler, M. Kehr, and T. Oekermann, "Structural Changes of Electrodeposited ZnO Matrices for Dye-Sensitized Solar Cells During Preparation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 17, pp. 6910–6912, Apr. 2009.
- [10] T. Edvinsson, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, "Comparison of Dye-Sensitized ZnO and TiO₂ Solar Cells : Studies of Charge Transport and Carrier Lifetime," pp. 1035–1041, 2007.

- [11] J. T. H. Rebeca A. Hal Van R, Chunxing S, Jodi M S, Lin X C, "Dye-Sensitized Solar Cells: Sensitizer-Dependent Injection into ZnO Nanotube Electrodes," *Langmuir Letter*, vol. 26, no. 3, pp. 1401–1404, 2010.
- [12] A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp, and M. J. Pellin, "ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells.," *Nano letters*, vol. 7, no. 8, pp. 2183–7, Aug. 2007.
- [13] S. Unirii, "Hydrothermal growth of zno nanowires," vol. 7, no. 7, pp. 9–13, 2012.
- [14] C. isaías salas Pérez, "Influencia de la relación metanol-agua en las propiedades optoelectrónicas de películas delgadas de oxido de Zinc impurificadas con aluminio," UNAM, 2012.
- [15] H. Yu, Z. Zhang, M. Han, X. Hao, and F. Zhu, "A general low-temperature route for large-scale fabrication of highly oriented ZnO nanorod/nanotube arrays.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 8, pp. 2378–9, Mar. 2005.
- [16] F. Wang, J.-H. Seo, Z. Li, A. V Kvit, Z. Ma, and X. Wang, "Cl-doped ZnO nanowires with metallic conductivity and their application for high-performance photoelectrochemical electrodes.," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 2, pp. 1288–93, Jan. 2014.
- [17] J. Fan, A. Shavel, R. Zamani, C. Fábrega, J. Rousset, S. Haller, F. Güell, A. Carrete, T. Andreu, J. Arbiol, J. R. Morante, and A. Cabot, "Control of the doping concentration, morphology and optoelectronic properties of vertically aligned chlorine-doped ZnO nanowires," *Acta Materialia*, vol. 59, no. 17, pp. 6790–6800, Oct. 2011.
- [18] D. K. P. Chopra, K.L., S. Major, *Thin Solid Films*. 1983, p. 102.
- [19] H. and Ü. Ö.] Morkoç, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. 2009, p. 477.
- [20] N. Y. and Z. L. Wang, *Handbook of microscopy for nanotechnology*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2005, p. 731.
- [21] E. K. S. and D. Y. G. Yangyang Z, Manoj K R, "Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, p. 22, 2012.
- [22] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, and H.-J. Choi, "Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties," *Advanced Functional Materials*, vol. 12, no. 5, p. 323, May 2002.
- [23] L.-Y. Chen, S.-H. Wu, and Y.-T. Yin, "Catalyst-Free Growth of Vertical Alignment ZnO Nanowire Arrays by a Two-Stage Process," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 52, pp. 21572–21576, Dec. 2009.
- [24] F. Güell, J. O. Ossó, a. R. Goñi, a. Cornet, and J. R. Morante, "Synthesis and optical spectroscopy of ZnO nanowires," *Superlattices and Microstructures*, vol. 45, no. 4–5, pp. 271–276, Apr. 2009.

- [25] W. Lin, D. Chen, J. Zhang, Z. Lin, J. Huang, W. Li, Y. Wang, and F. Huang, "Hydrothermal Growth of ZnO Single Crystals with High Carrier Mobility," *Crystal Growth & Design*, vol. 9, no. 10, pp. 4378–4383, Oct. 2009.
- [26] A. R. Goñi, F. Güell, L. a Pérez, J. López-Vidrier, J. O. Ossó, E. a Coronado, and J. R. Morante, "Retrieving the spatial distribution of cavity modes in dielectric resonators by near-field imaging and electrostatics simulations.," *Nanoscale*, vol. 4, no. 5, pp. 1620–6, Mar. 2012.
- [27] P. X. Gao, Y. Ding, and Z. L. Wang, "Crystallographic Orientation-Aligned ZnO Nanorods Grown by a Tin Catalyst," *Nano Letters*, vol. 3, no. 9, pp. 1315–1320, Sep. 2003.
- [28] C. I. Z. Romero, "Obtención de películas delgadas de (CdO)_x(ZnO)_{1-x} por la técnica de sol-gel y su caracterización," 2011.
- [29] R. T. Zaera, "el óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas," 2004.
- [30] E. W. and P. Y. Michael H H, Yiyang W, Henning F, Ngan T, "Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport," *Advanced Materials*, vol. 13, no. 2, pp. 113–116, 2001.
- [31] T. Ichikawa and S. Shiratori, "Fabrication and evaluation of ZnO nanorods by liquid-phase deposition.," *Inorganic chemistry*, vol. 50, no. 3, pp. 999–1004, Feb. 2011.
- [32] F. Güell, J. O. Ossó, a R. Goñi, a Cornet, and J. R. Morante, "Direct imaging of the visible emission bands from individual ZnO nanowires by near-field optical spectroscopy.," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 31, p. 315701, Aug. 2009.
- [33] J. V Foreman, J. Li, H. Peng, S. Choi, H. O. Everitt, and J. Liu, "Time-Resolved Investigation of Bright Visible Wavelength Luminescence from Sulfur-Doped ZnO Nanowires and Micropowders," 2006.
- [34] K. W. Schwarz and J. Tersoff, "Multiplicity of steady modes of nanowire growth.," *Nano letters*, vol. 12, no. 3, pp. 1329–32, Mar. 2012.
- [35] P. Pramod S, "No TitleVersatility of chemical spray pyrolysis technique. Materials," *Chemistry and Physics*, vol. 3, no. 59, pp. 185–198, 1999.
- [36] R. Neagu, "No TitleStages in Zirconia Coatings Using ESD," *Chem. Mater*, vol. 17, no. 4, pp. 902–910, 2005.
- [37] J. Fandiño, a. Crespo, G. Santana, L. Rodríguez-Fernández, J. C. Alonso, M. F. García-Sánchez, a. Ortiz, O. Vigil, a. Lopez-Suarez, and a. Oliver, "Plasma-Induced Size Reduction in Gold Nanoclusters Embedded in a Dielectric Matrix," *Science of Advanced Materials*, vol. 1, no. 3, pp. 249–253, Dec. 2009.

- [38] J. Lluís Prat Viñas, *Dispositivos electrónicos y fotónicos: Fundamentos*. Univ. Politécnica de Catalunya: , 2010, p. 400.
- [39] P. A. Lin, D. Liang, S. Reeves, X. P. a Gao, and R. M. Sankaran, "Shape-controlled Au particles for InAs nanowire growth.," *Nano letters*, vol. 12, no. 1, pp. 315–20, Jan. 2012.
- [40] F. Güell, "Synthesis, Structural and Optical Characterization of ZnO Nanowires."
- [41] Z. Zhang, S. J. Wang, T. Yu, and T. Wu, "Controlling the Growth Mechanism of ZnO Nanowires by Selecting Catalysts," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 47, pp. 17500–17505, Nov. 2007.
- [42] I. N. G. Gabriel and J. Lora, "Estudio de las propiedades electro-ópticas de películas de óxido de zinc dopadas con aluminio Agradecimientos."
- [43] G. R. and M. Henry, "The thermal decomposition of Zinc Acetylacetonate Hydrate," *Inorganic chemistry*, vol. 3, no. 9, pp. 1317–1318, 1964.
- [44] A. C. B, "Acoplamiento de plasmones localizados en nanosistemas," pp. 15–24.
- [45] S. J. Barrow, A. M. Funston, E. G. Daniel, T. J. Davis, and P. Mulvaney, "Surface Plasmon Resonances in Strongly Coupled Gold Nanosphere," pp. 4180–4187, 2011.
- [46] M. M. Brewster, X. Zhou, S. K. Lim, and S. Grade, "Role of Au in the Growth and Nanoscale Optical Properties of ZnO Nanowires," pp. 586–591, 2011.