atmosfera de argón. Se observa los modos correspondientes a *ZnO* y descritos en la sección 3.1.4 y además algunos modos marcados con una flecha en la figura en 300 y 520 cm^{-1} y una banda entre 920 y 1050 cm^{-1} debidos al sustrato de silicio (Ver Figura 3 Apéndice A).

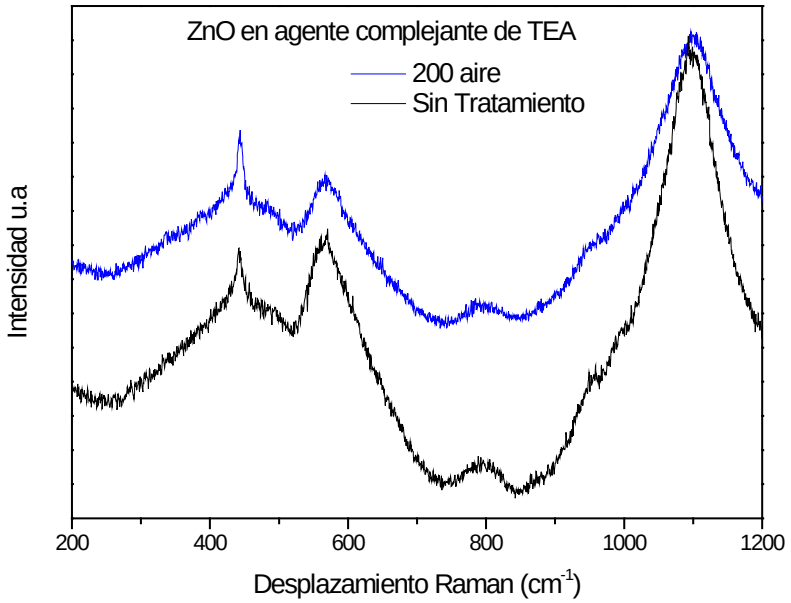


Figura 3.30. Espectros Raman para la muestra de ZnO obtenida con agente complejante de TEA sobre sustrato de vidrio portaobjetos.

Se observa intensificación de los picos correspondientes a *LVM* de N_2 (marcados con líneas punteadas) por ejemplo el modo en 580 cm^{-1} que esta apantallado por el modo que corresponde a Si en la muestra sin tratamiento y la tratada a 150°C logran definirse a 200 °C y 250 °C. Igual comportamiento se observa para las muestras tratadas en atmosfera de aire y oxigeno (Ver Figura 3.32), es decir la presencia de los modos *LVM* de N_2 se debe al precursor de NH_4OH empleado en el crecimiento y se hacen presentes también para este sustrato.

En la Figura 3.33 se muestran los espectros Raman para las muestras crecidas sobre cuarzo y tratadas en atmosfera de aire a diferentes temperaturas. Se observa un comportamiento similar al observado en los sustratos ya analizados, es decir al aumentar la temperatura por encima de 150 °C, los modos asociados a *LVM* de N_2 (marcados con líneas punteadas) se intensifican. Es de notar que los modos entre 300 y 500 cm^{-1} están sobre una banda ancha que corresponde al sustrato de cuarzo (Ver Figura 3. Apéndice A) y que la banda ancha entre 1000-1200 cm^{-1} que corresponde al sustrato de

vidrio no se observa, debido a ello se observan con mayor claridad los modos correspondientes a *ZnO* asociados a $A_1.E_2$*(acust. Comb)* y E_1*(2LO).* Se hace evidente un modo en 487 cm^{-1} y una banda entre 770 y 860 cm^{-1} que no se observa en las películas crecidas sobre sustrato de vidrio y SiO_2, estos están asociados directamente con el sustrato de cuarzo (ver Figura 3 Apéndice A).

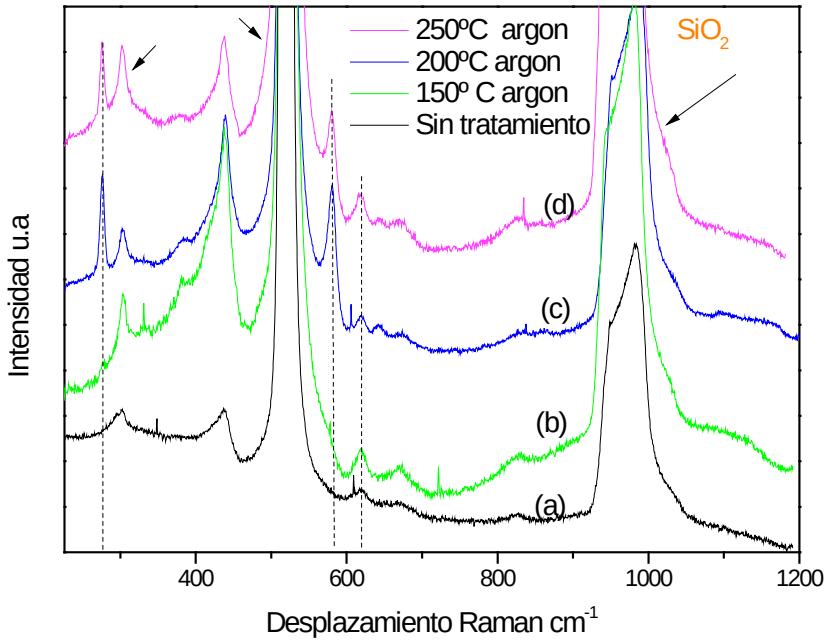


Figura 3.31. Espectro Raman de las películas de ZnO crecidas en sustrato SiO_2 a) Sin tratamiento y tratadas en Argón a b) 150°C c) 200°C d) 250ªC.

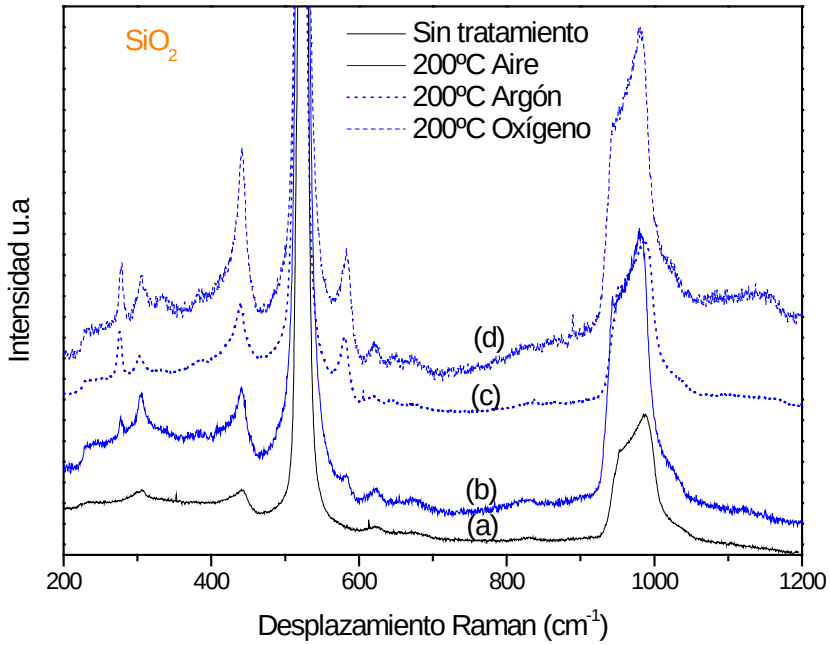


Figura 3.32. Espectros Raman para las películas de ZnO crecidas sobre SiO_2 a) sin tratamiento y tratadas a 200°C en b) aire c) argón d) oxigeno.

En la Figura 3.34 se encuentran los espectros Raman para las muestras crecidas sobre sustrato de Corning y tratadas en atmosfera de oxígeno a diferentes temperaturas. Igual que en los demás sustratos se observan los modos *LVM* de N_2. Se encuentra un hombro ancho en aproximadamente 480 cm^{-1} que corresponde al sustrato (Ver Figura 3 Apéndice A).

No se presentan mayores diferencias en el comportamiento vibracional debido al sustrato empleado, solo se evidencias algunos modos propios de cada sustrato sobre los cuales se dejan ver los modos de oxido de zinc o se ven apantallados por modos característicos de los sustratos.

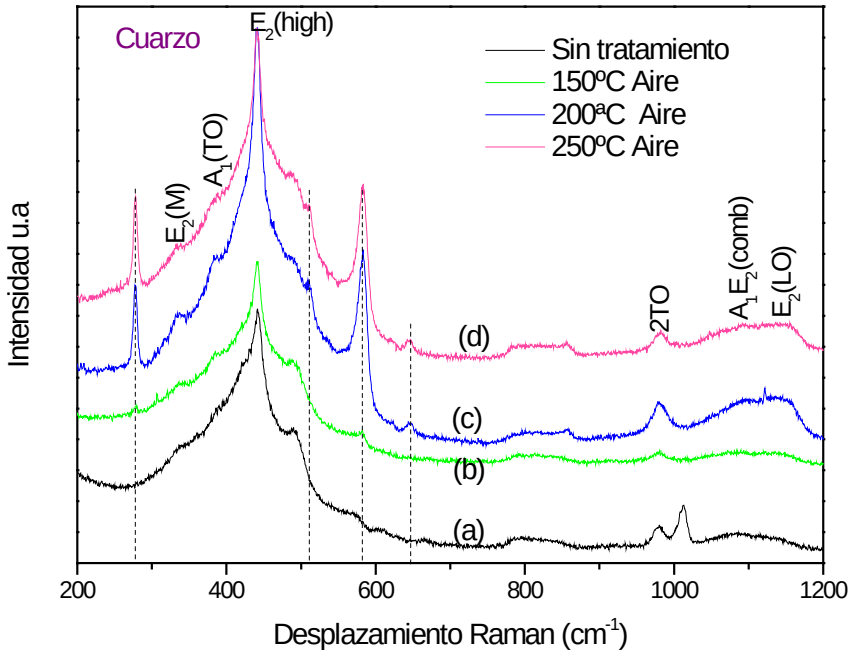


Figura 3.33. Espectros Raman para las películas de ZnO crecidas sobre cuarzo a) sin tratamiento y tratadas en aire a b) 150°C c) 200°C d) 250°C.

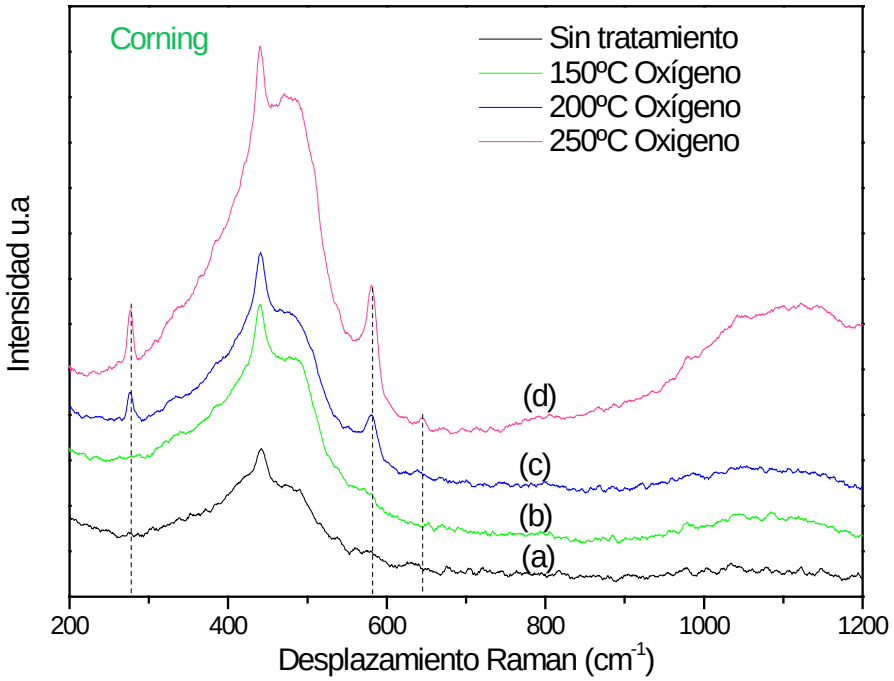


Figura 3.34. Espectros Raman para las películas de ZnO crecidas sobre Vidrio corning a) sin tratamiento y tratadas en oxígeno a b) 150°C c) 200°C d) 250°C.

3.2.7. Resultados de la Caracterización Óptica

En las Figuras 3.36 a 3.38 se muestran los resultados obtenidos a partir de las medidas de transmitancia por espectrofotometría Uv-Vis en un rango de 300 a 500 nm. En la Tabla 3.7 se resumen los valores hallados de E_g para cada una de las muestras analizadas. En general se observa una disminución del valor de E_g en función de la temperatura del tratamiento térmico con valores alrededor de 3,4 y 3,2 eV independiente de la atmosfera de tratamiento térmico. El comportamiento es muy similar para los diferentes sustratos empleados y no hay diferencias significativas de acuerdo a las atmosferas de tratamiento térmico, si se puede decir que el aumento en la temperatura genera disminución en E_g debido posiblemente a que la calidad cristalina mejora (aumento del tamaño de cristalito). En las curvas de $(Ah\omega)^2$ vs $h\omega$ se observa un cambio muy poco perceptible en valores cercanos a 3.22 eV, el cual como se indicó en sección 3.1.5.3 se debe a las diferencias en los tamaños de grano de las partículas.

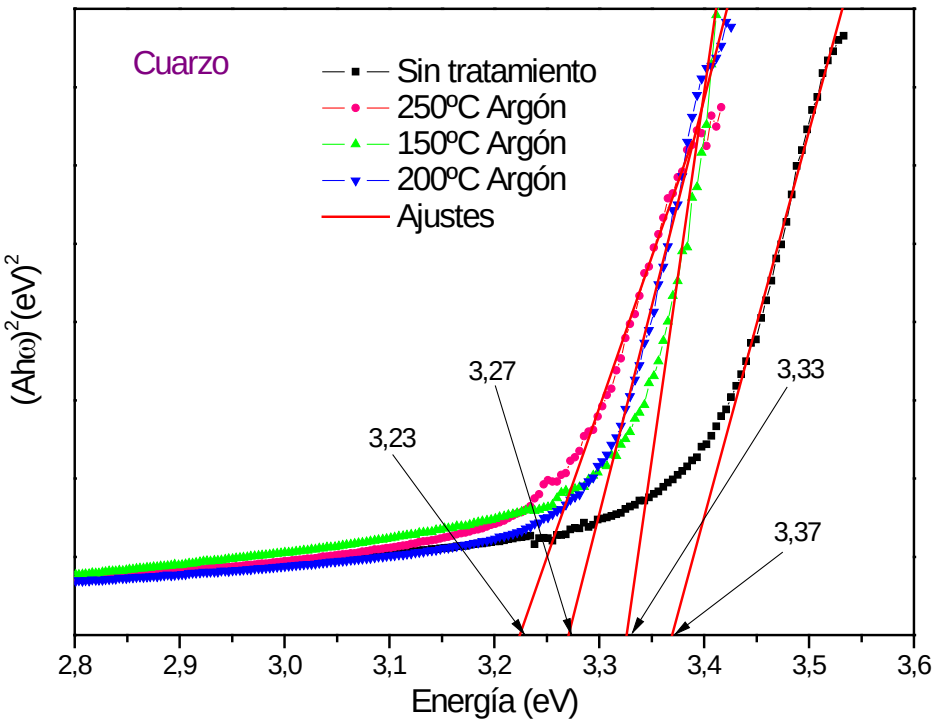


Figura 3.35. $(Ah\omega)^2$ vs hω obtenidos de los espectros de transmitancia para las películas crecidas sobre cuarzo y tratadas en argón a diferentes temperaturas.

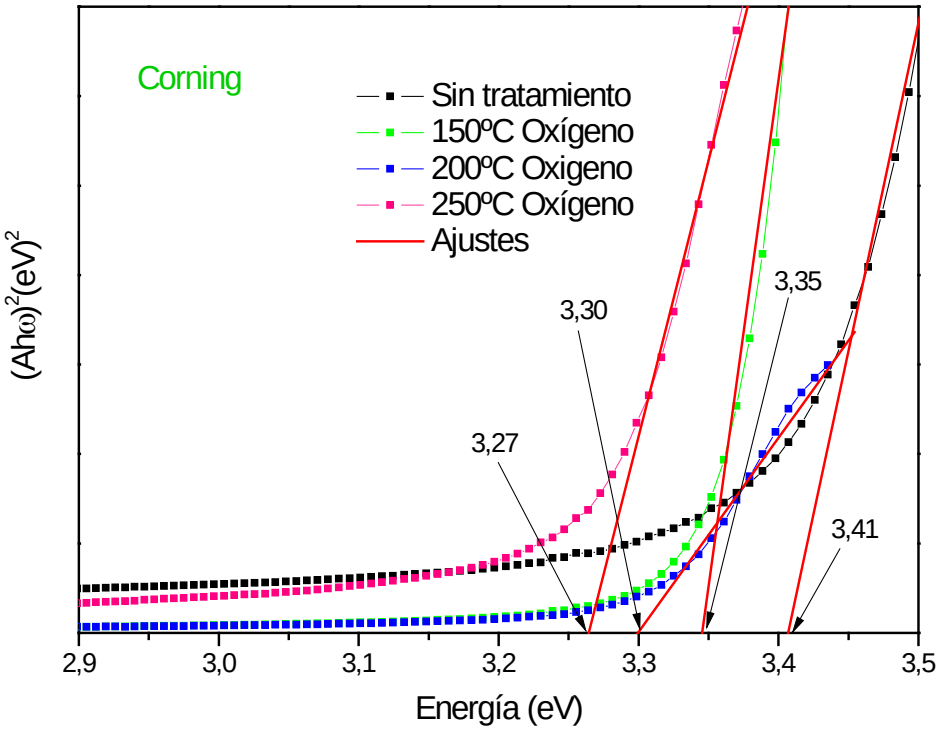


Figura 3.36. $(Ah\omega)^2$ vs hω obtenidos de los espectros de transmitancia para las películas crecidas sobre vidrio corning y tratadas en oxigeno a diferentes temperaturas.

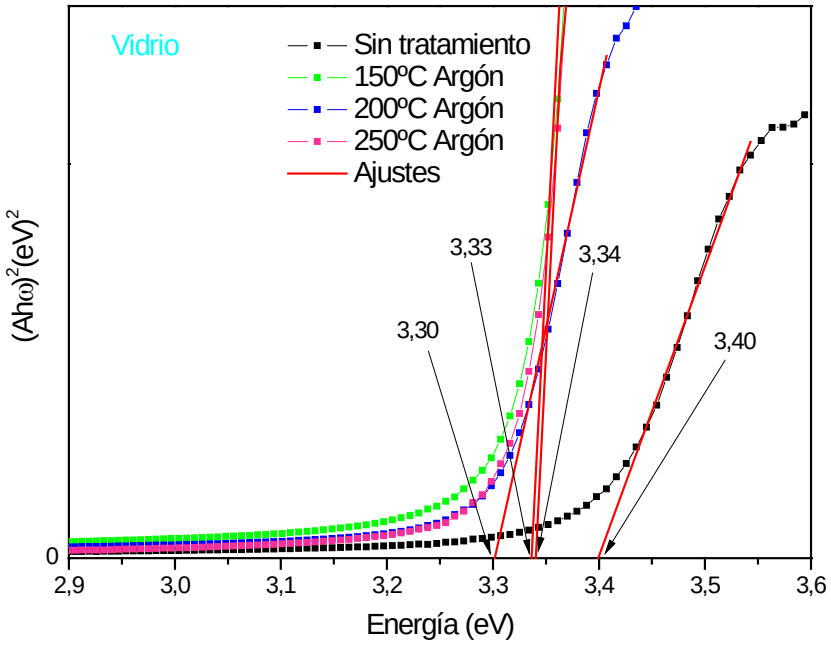


Figura 3.37. $(Ah\omega)^2$ vs hω obtenidos de los espectros de transmitancia para las películas crecidas sobre vidrio portaobjetos y tratadas en argón a diferentes temperaturas.

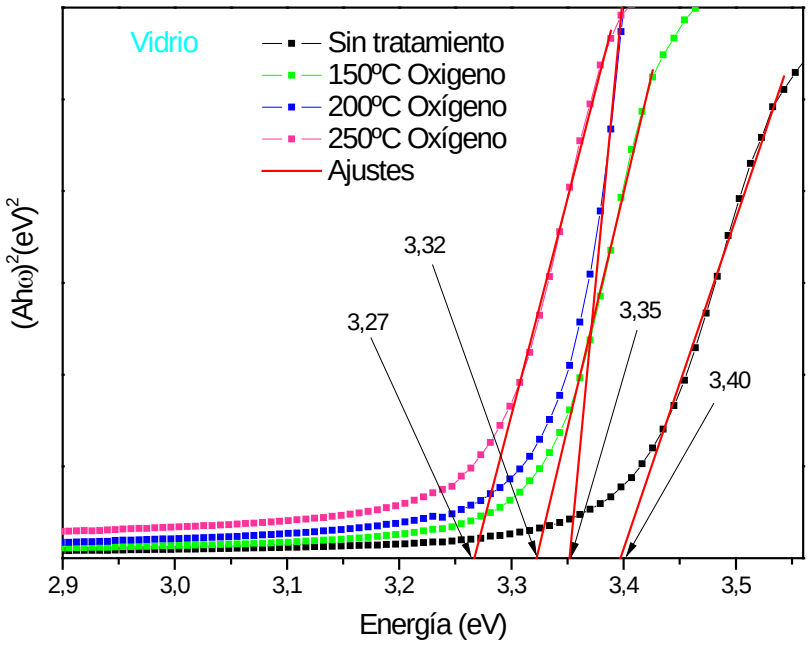


Figura 3.38. $(Ah\omega)^2$ vs hω obtenidos de los espectros de transmitancia para las películas crecidas sobre vidrio portaobjetos y tratadas en oxígeno a diferentes temperaturas.

Tabla 3.7. Valores de E_g para las películas crecidas sobre vidrio portaobjetos , cuarzo y vidrio corning y tratadas a diferentes temperaturas en aire, argón y oxigeno.

Eg (eV)	Vidrio		Cuarzo	Corning
Sin tto.	3,40		3,37	3,41
Tem/atm	Argón	Oxígeno	Aire	Oxígeno
150°C	3,33	3,32	3,33	3,35
200°C	3,30	3,35	3,27	3,30
250°C	3,34	3,27	3,23	3,27

3.3. Conclusiones Resultados Películas de ZnO

1. Del estudio preliminar se encontró que de los dos procedimientos estudiados para generar películas de ZnO por la técnica *SILAR*, el más adecuado es el procedimiento II ya que genera películas con mejor calidad cristalina.
2. Se encontró que las películas presentan incorporación de Nitrógeno el cual se hace evidente por la técnica de Microscopía Raman cuando se tratan térmicamente por encima de 150°C. Esta incorporación de N_2 no se debe a la atmósfera de tratamiento empleada ya que se presenta en las tres atmosferas estudiadas (aire, argón y oxigeno), es debido al agente complejante empleado (hidróxido de amonio), ya que para aquellas películas crecidas usando TEA como agente complejante no se presenta dicha incorporación.
3. El tratamiento térmico a las diferentes temperaturas no genera cambios de fases, pero si cambios en la calidad cristalina. Se encuentra que en las películas tratadas térmicamente hay un aumento del tamaño de cristalito en relación a las no tratadas y se observa además una disminución en la energía de la brecha prohibida, estos dos hechos son indicativos de mejor cristalinidad.
4. En cuanto a las atmósferas es evidente que el tratamiento térmico en oxigeno permite que las vacancias de oxigeno disminuyan y por tanto la calidad cristalina aumente, es para esta atmósfera donde se tienen los mayores tamaños de cristalito y los menores tamaños de grano.
5. La morfología de las películas no es dependiente de la temperatura de tratamiento térmico, ni del sustrato, ni de la atmósfera de crecimiento ya que en todos los casos se presentan estructuras tipo ramas en forma de arroz y distribución aleatoria de flores. Si es claro que estas variables inducen cambios en los tamaños de grano.

3.4. Bibliografía

[1] V. R. Shinde, C. D. Lokhande, R. S. Mane, S. H. Han. Applied Surface Science 245 (2005) 407-413.

[2] X. D. Gao. X. M. Li, W. D. Yu, Jouranl of solid state chemistry 177 (2004) 3830-3834.

[3] P. Mitra, A. P. Chatterjee, H. S. Maiti, Journal of Materials Science. Materials in electronics 9 (1998) 441-445.

[4] X. D. Gao. X. M. Li, W. D. Yu, Applied Surface Science 229 (2004) 275-281.

[5] P. Mitra, A. P. Chatterjee, H. S. Maiti, Materials Letters 35 (1998) 33-38.

[6] A. M. Chaparro, C. Maffiotte, M.T. Gutierrez, J. Herrero, Thin Solid Films 431 –432 (2003) 373–377.

[7] P. Mitra. J. Khan, Material Chemistry and Physics (2006) 279 – 284.

[8] B. Post, S. Weissmann, H.F McMurdie,)Join Commitee of Powder diffraction Styandards, Inorganic Vol., Card No 36-1451. International Center For Diffraction Data. Swarthmore, PA, (1990).

[9] A. E. J. González. P. K. Nair, Semicond. Sci. Technol. 10 (1995) 1277.

[10] H. Ibach, Phys. Rev: Lett. 24 (1970) 1416.

[11] J. Yu. H. Xing, Q. Zhao, H. Mao, Y. Shen, J. Wang, Z. Lai, Z. Zhu, Solid state communication 138 (2006) 502-504.

[12] F. Guell, Superlattices and Microstructure 45 (2009) 271-276.

[13] A. Kaschner, U. Haboeck, M. Strassburg, M. Strassburg, G. Kaczmarczyk, A. Zeuner, H.R. Alves, D.M. Hofman, B.K. Meyer. Applied Phys. Lett. 80 (2002) 1909.

[14] L. L. Kerr, X. Li, M. Canepa, A. J. Sommer, Thin Solid Films 515 (2007) 5282–5286.

[15] J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. 4, Longman, NY USA, (1946) 521.

[16] D. Baom H. Gu, A. Kuang, Thin Solid Films312 (1998) 37.

[17] S. Amirhaghi, V. Craciun, D. Craciun, J. Elder, I.W.Boyd, Microelectron, Eng. 25 (1994) 321.

[18] N. Gomathi, S. Daniels, D. C. Cameron, L. O. Reilly, A. Mitra, O. F. Lucas, R. T. R. Kumar, I. Reid, A. Bradley, J. Appl. Phys. 100 (2006) 033520.

Capítulo 4

4. Crecimiento y Caracterización de las Películas de ZnMnO

4.1. Estudio Preliminar

Se realizaron diferentes ensayos preliminares para la obtención de películas de *ZnMnO*, en busca de un procedimiento que generará una incorporación substitucional del *Mn* en la estructura del *ZnO*. Se iniciaron los crecimientos usando *CBD* convencional pero no se logró obtener películas debido a la dificultad de acomplejar las sales de manganeso. Por *CBD* se requiere mezclar los precursores y el agente complejante, al emplear amoniaco o hidróxido de amonio como agentes complejante se presentó una gran precipitación de hidróxidos de manganeso. Un agente ligando con el cual se pueden acomplejar las sales de *Mn* es la Trietanolamina (*TEA*) según se estudio en la sección 1.2, al emplearla sin diluir en el procedimiento *CBD* también se presentó una gran precipitación de hidróxidos de Manganeso. La precipitación se redujo al emplear soluciones acuosas de *TEA* diluida, sin embargo no se obtuvieron películas sino más bien grumos sobre el sustrato. Por lo anterior se decidió continuar el trabajo mediante el procedimiento *SILAR* a través del cual se obtuvieron previamente las películas de *ZnO* de buena calidad. Se hicieron ensayos mediante SILAR con una y dos soluciones precursores y a través de una combinación entre *CBD* y *SILAR* en busca del procedimiento más adecuado y de las condiciones óptimas. A continuación se describen los procedimientos realizados y los resultados obtenidos en cada uno de ellos.

4.1.1. Procedimiento Combinando CBD y SILAR

Por este procedimiento se crecieron películas de óxido de zinc sobre sustratos de vidrio portaobjetos de la forma descrita en el capítulo anterior y posteriormente se llevaron a una solución precursora de *Mn* buscando generar la incorporación de *Mn*. Se emplearon como precursores sulfato de zinc, cloruro de zinc y cloruro de manganeso y como agentes complejantes hidróxido de amonio y trietanolamina. Se variaron los tiempos que permanecen las películas en la solución de manganeso así como la temperatura de la solución para estudiar su influencia en las propiedades de las mismas. El procedimiento llevado a cabo se describe a continuación: Se depósito primero una película de *ZnO* sumergiendo los sustratos secuencialmente en la solución precursora por 2 s y en agua destilada y desionizada a ebullición (93 °C) durante 2 s por 100 ciclos, seguidamente se llevan las muestras a una solución de $MnCl_2$ 0,1 M, se varió la temperatura de la solución y el tiempo que permanece el sustrato en la misma como se muestra en la Tabla 4.1.

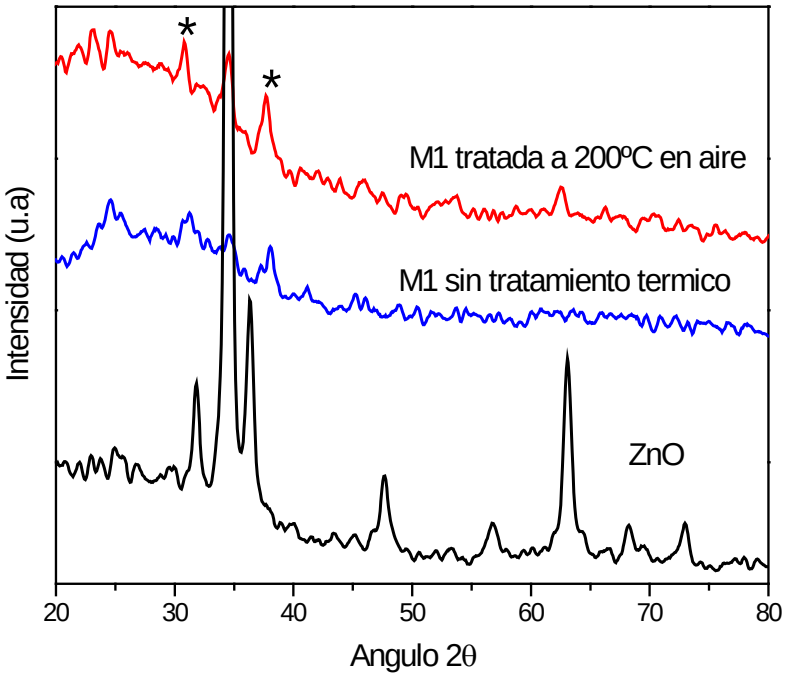
Tabla 4.1. Temperaturas y tiempos de permanencia de las películas en la solución de $MnCl_2$.

Muestra	Precursor de Zn	Agente Complejante	Temperatura °C	Tiempo
M1	$ZnSO_4$	NH_4OH	70	2h
M2	$ZnCl_2$	TEA	50	1h
M3	$ZnCl_2$	TEA	50	15min
M4	$ZnCl_2$	TEA	20	1h

La muestra 1 (M1) se obtuvo a partir de una solución precursora de $ZnSO_4$ 0,1 M y NH_4OH en relación molar 1:10, seguidamente se llevó la muestra a una solución 0.1 M de $MnCl_2$ puesta en un baño de agua a 70 °C por 2 horas. Las muestras 2 a la 4 se obtuvieron en solución precursora de $ZnCl_2$ 0,1 M *TEA* en relación molar 1:2, posteriormente se llevaron las muestras a soluciones de $MnCl_2$ a las temperaturas y tiempos indicados en la Tabla 4.1. Las muestras se enjuagaron después en agua destilada y se secaron en corriente de aire a temperatura ambiente por 1 hora y se les hizo un tratamiento térmico en aire a 200 °C por 15 minutos. Este conjunto de

películas se crecieron sobre vidrio portaobjetos. Las películas se analizaron por DRX, Microscopía Raman y Espectrofotometría UV-Visible.

En la Figurea 4.1 se muestran los espectros DRX obtenidos para la muestra M1 antes y después del tratamiento térmico y se comparan con el espectro de una muestra de *ZnO* tratada a 200 °C en aire. Se observa una menor intensidad de los picos respecto a la muestra de *ZnO* lo cual indica que se está perdiendo calidad cristalina. Se encuentran dos picos (marcados con *) en 2θ=31° y 38° aproximadamente que se asignan a los planos (100) y (002) para $Mn(OH)_2$ según la carta JCPDF 01 073 1604, esto se debe a que esta muestra fue obtenida usando como agente complejante NH_4OH que en contacto con la sal de manganeso genera la precipitación de hidróxidos de manganeso.



Figurea 4.1. Espectros de DRX para la muestra M1 antes y después del tratamiento térmico y una muestra de ZnO crecidas sobre vidrio portaobjetos.

En la Figura 4.2 se muestran los espectros de DRX obtenidos para las cuatro muestras, se observan picos asignados a los planos cristalográficos (100), (002), (101) que corresponde a la estructura hexagonal del *ZnO*. En las muestras M2, M3 y M4 se observa la presencia de picos correspondientes a *ZnO* identificados como (100) (002) (101), no se evidencian fases de $Mn(OH)_2$ como en M1 lo cual indica que la precipitación de hidróxidos de Manganeso es menor, esto se debe a que se empleo como agente complejante *TEA* que si bien

genera precipitación de *Mn(OH)₂* se da en menor proporción. En la muestra M4 se observa una mayor intensidad del pico (002) esto puede explicarse ya que la solución de *Mn* se mantuvo a temperatura ambiente a diferencia de las muestras M2 y M3 en las cuales la temperatura fue de 50 °C y 70 °C respectivamente. En general las películas muestran una baja cristalinidad ya que las intensidades son bajas y el nivel de ruido alto, siendo más bien amorfas debido a que la inmersión en la solución de $MnCl_2$ genera la formación de hidróxidos de Manganeso amorfos por la presencia de los agentes complejantes más que generar realmente una incorporación de *Mn* como se esperaba.

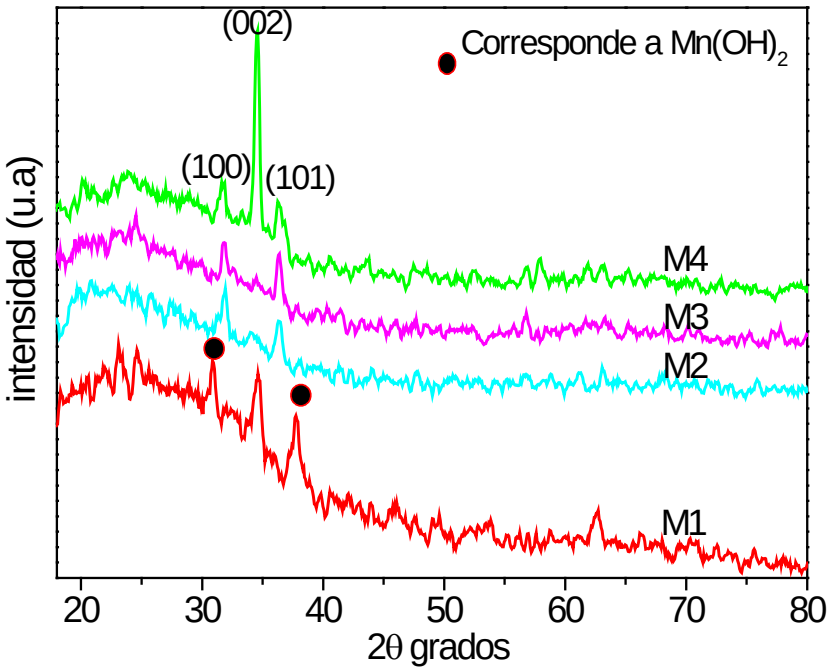


Figura 4.2. Espectros de DRX para las muestras M1, M2, M3 y M4 obtenidas por un procedimiento combinando las técnicas CBD y SILAR sobre sustrato de vidrio portaobjetos.

En la Figura 4.3 se muestran los espectros Raman obtenidos para la muestra M1 y para una muestra de *ZnO* sin impurificar. Para la muestra M1 se presentan dos regiones alrededor de 300 y 600 cm^{-1} con picos en 294, 342 y 641 cm^{-1}, correspondientes a $Mn(OH)_2$ [1]. Lo anterior indica que en vez de presentarse un reemplazo de los iones de *Zn* por los de *Mn* se da la precipitación del manganeso en la forma de hidróxido. Esto se debe a que la película inicial de *ZnO* fue crecida usando como agente complejante hidróxido de amonio que al quedar remanente en la película y entrar en contacto con la solución de cloruro de manganeso genera su precipitación sobre la misma,

además la película se dejó 2 h en la solución lo cual genera más precipitación de *Mn(OH)₂*, es por ello que en el espectro no se observan ningún pico característico de *ZnO* ya que los modos de vibración de *Mn(OH)₂* prevalecen sobre los de *ZnO.*

Estos resultados unidos a los de DRX corroboran que más que una incorporación del *Mn* se está generando un daño en la estructura ya que se forman hidróxidos de manganeso. En la Figura4.4 se muestran los espectros Raman para las películas obtenidas usando *TEA* como agente complejante (M2, M3 y M4), en ellos no pueden asignarse claramente modos vibracionales correspondientes a *ZnO* excepto en la M4 donde se observa los modos $E_2(high)$ y $E_1(LO)$. De acuerdo a estos resultados y los de DRX se puede decir que a mayor temperatura de la solución de *Mn* y entre más tiempo en dicha solución se hace menos evidente la fase de *ZnO* hexagonal.

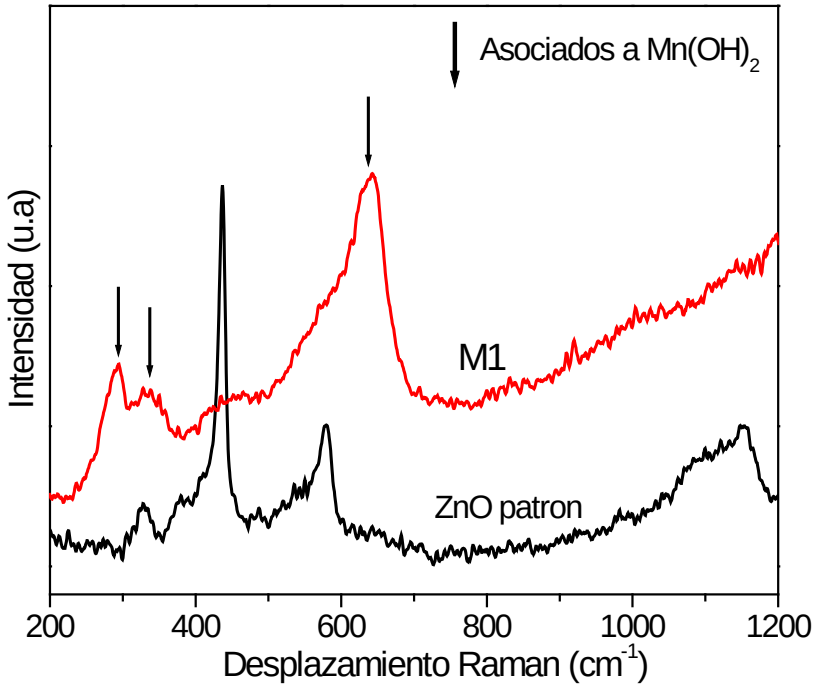


Figura 4.3. Espectros Raman para la muestra M1 y una película de ZnO crecidas sobre vidrio portaobjetos.

Las medidas de absorción óptica fueron hechas en el rango de 300 - 500 nm. En la Figura 4.5 se muestran las curvas de $(Ah\omega)^2$ vs $h\omega$ mediante las cuales se logró determinar E_g. Se encuentra que los valores de dichas energías son de 3,31, 3,34 y 3,36 eV para las muestras M2, M3, M4 respectivamente. Dentro de la Figura 4.5 se muestran los espectros de transmitancia obtenidos

para las diferentes películas, se observa para la muestra M1 el porcentaje de transmitancia es bajo (menos del 10%) ya que la película es muy opaca y por ello no puede determinarse un valor de E_g.

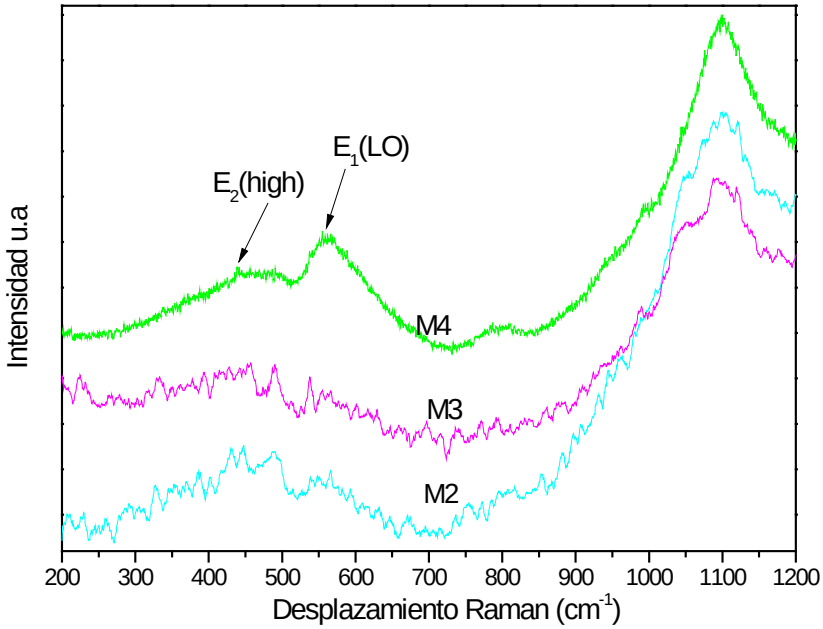


Figura4.4. Espectros Raman para la muestra M2, M3, y M4.

Como se espera que la incorporación de Mn genere un corrimiento en la energía del *ZnO* a valores mayores [2,3], podría pensarse que se está dando dicha incorporación ya que para *ZnO* no impurificado el valor encontrado después del tratamiento térmico fue de 3,22 eV, pero los resultados DRX y Raman no permiten concluir que se está presentando esa incorporación sino que la presencia de hidróxidos amorfos es la que genera el corrimiento de E_g. Se observa que para la muestra M4 el valor de E_g es mayor, esto puede deberse a que esta muestra se creció a temperatura ambiente y durante una hora lo cual permite que el *Mn* se acomode de mejor forma en la estructura, esto lo corroboran los difractogramas DRX ya que es la muestra menos amorfa y los espectros Raman donde se observan algunos modos propios de *ZnO* que no se ven en las demás.

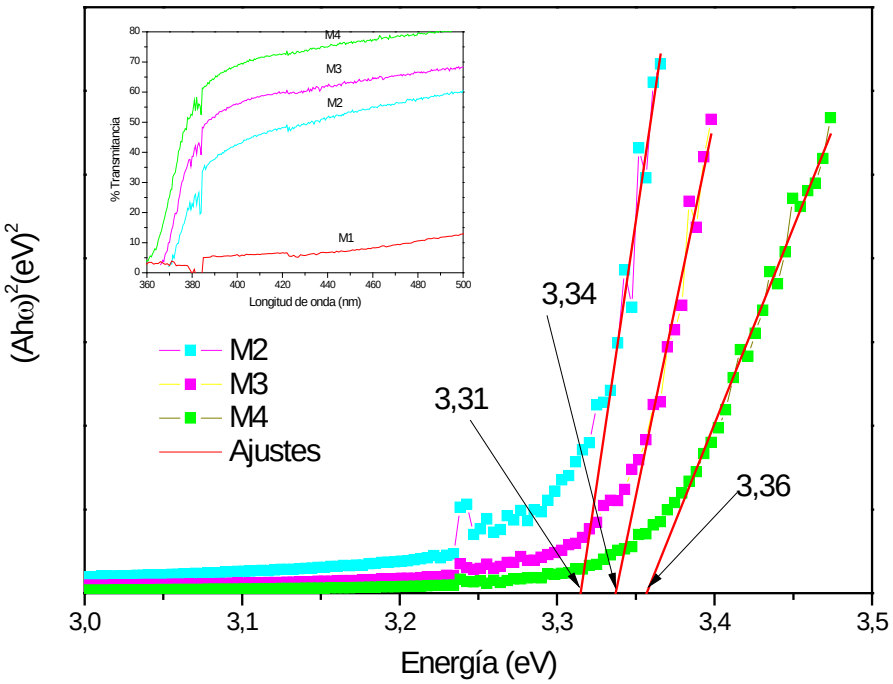


Figura 4.5. $(Ah\omega)^2$ vs $h\omega$ obtenidos de los espectros de transmitancia para las muestras M2, M3, M4.

4.1.2. Procedimiento SILAR empleando una solución precursora

Debido a que los resultados anteriores usando la combinación *CBD* y *SILAR* no muestran incorporación de *Mn* en la estructura de *ZnO*, se decide hacer ensayos mediante el procedimiento *SILAR* únicamente. Se hizo un procedimiento que incluye dos soluciones precursoras por separado que se describe en la siguiente sección y otro con los dos precursores (de *Zn* y *Mn*) en una misma solución que se describirá a continuación.

4.1.2.1 Descripción del procedimiento

Para la obtención de las películas se empleó la técnica *SILAR* con una solución que incluye ambos precursores de zinc y manganeso mezclados y por separado agua a ebullición con unas gotas de agente complejante. La solución precursora consistió de 25 ml de $ZnCl_2$ 0,1 M y 5 ml $MnCl_2$ 0,1 M sin acomplejar, esto con el fin de evitar la precipitación de hidróxidos de manganeso, la otra solución fueron 30 ml de agua destilada desionizada con siete gotas de NH_4OH *(~0,1 ml)*. Los sustratos empleados fueron de vidrio portaobjetos y se limpiaron como se explicó en la sección 3.1. Se realizaron

150 ciclos en total y cada ciclo consistió en una inmersión por 2 segundos en la solución precursora y seguidamente otros 2 segundos en el agua con el agente complejante. La solución precursora se mantuvo a 70°C y el agua con agente complejante a 80°C. Posteriormente las películas se enjuagaron en agua destilada y se secaron en un flujo de aire a temperatura ambiente por 1 hora. Para favorecer la cristalinidad de los compuestos, se realizaron tratamientos térmicos a 200 °C en aire por 15 minutos y se hicieron los análisis antes y después del tratamiento térmico.

4.1.2.2 Caracterización por DRX

En la Figura 4.6 se muestran los espectros de DRX para las películas de *ZnO* y *ZnMnO* antes y después del tratamiento térmico. Se observa en la película de *ZnMnO* antes del tratamiento térmico la presencia de hidróxidos de zinc de acuerdo a las cartas (JPDF 00 038 0356 y 00-020-1435) así como de *ZnO* en fase hexagonal. Se evidencian además picos asociados a *Simonkolleite* ($ZnCl_2.4Zn(OH)_2.H_2O$) que corresponden a los planos (104), (015), (110), (202), (021), (205), (119), (220), (223) en fase romboédrica de acuerdo a la carta (JPDF 00 007 0155). La presencia de este compuesto se debe a que la solución precursora se preparó usando $ZnCl_2$ en solución acuosa como precursor de zinc y este en presencia de hidróxido de amonio precipita hidróxidos de zinc. Después del tratamiento térmico los picos asociados a $Zn(OH)_2$ desaparecen como era de esperarse ya que por encima de 125°C dichos hidróxidos sufren cambios por la liberación de agua y se transforman en *ZnO* . Se observa además la evolución con la temperatura del pico (200) de *ZnO* que estaba presente pero era traslapado por el pico (202) de simonkolleite. La incorporación de Mn en *ZnO* fue corroborada por el corrimiento de los picos de difracción (Ver Figura 4.7) y el aumento en los parámetros de la celda como se muestra en la Tabla 4.2. Algunos autores han reportado tanto el corrimiento como el no corrimiento de los picos de difracción con la incorporación de metales de transición en el ZnO [4, 5, 6], hay además reportes del aumento de los parámetro de red para películas de ZnO con incorporación de Mn [7, 8, 9, 10] por otras técnica. El radio iónico del Mn^{2+} (0,66 Å) es mayor que el Zn^{2+} (0,60 Å) lo cual genera de una parte el corrimiento en los picos de DRX a la izquierda y además por su mayor tamaño un ensanchamiento de la red. En este caso la mayor parte de manganeso en la película debe estar en estado iónico Mn^{2+} más que en otro estado con radio

iónico menor. Se encuentra una disminución del tamaño del cristalito (t) lo cual es muestra de pérdida de calidad cristalina en la estructura con la incorporación del *Mn*.

Tabla 4.2. Posición de los picos después de los ajustes lorentzianos en los espectros DRX, tamaño del cristalito y parámetros de red.

Posicion (º)	(100)	(002)	(101)	a (Å)	c (Å)	t (nm)
ZnO	31,777	34,494	36,293	3,249	5,196	24,1
ZnMnO	31,596	34,281	36,078	3,267	5,227	12,7

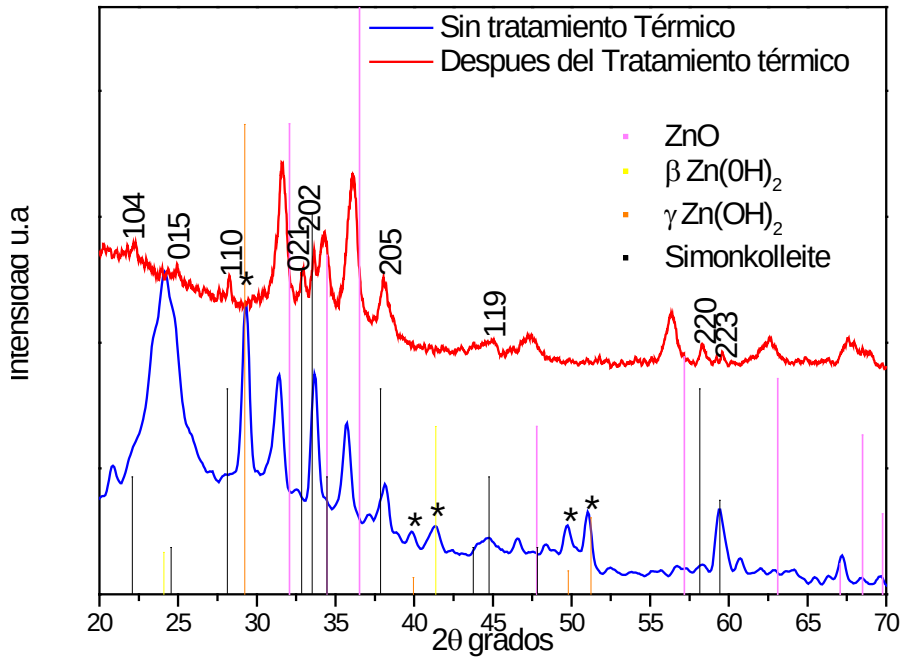


Figura 4.6. DRX para la muestra de ZnMnO antes y después del tratamiento térmico crecidas sobre vidrio portaobjetos.

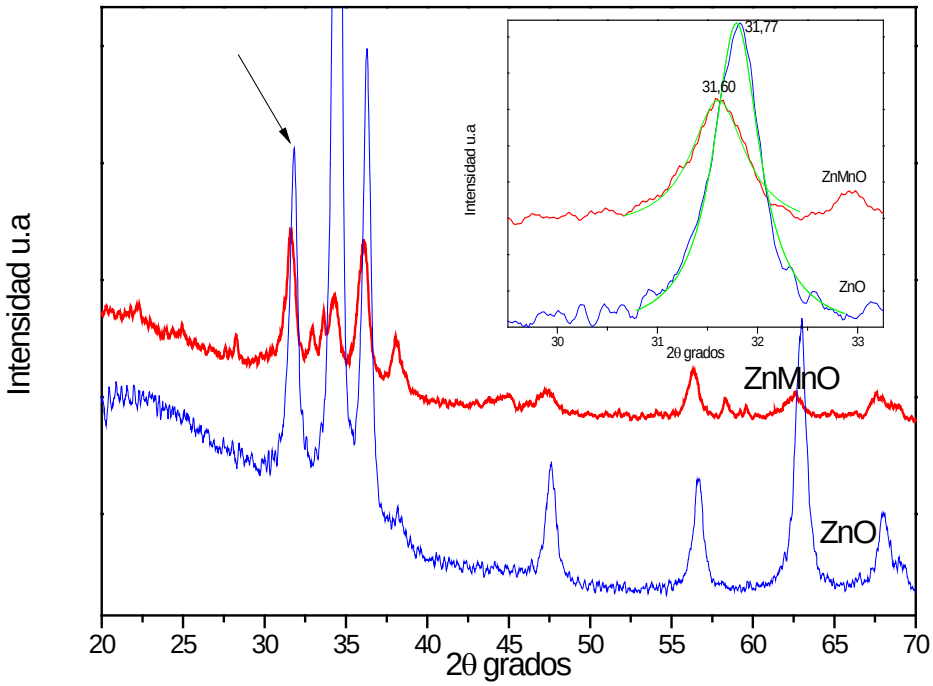


Figura 4.7. Corrimiento de los picos DRX cuando se incorpora Mn en la estructura del ZnO.

Los resultados anteriores pusieron de manifiesto la necesidad de realizar los crecimiento empleando *TEA* para determinar si puede evitarse o al menos disminuirse la precipitación de hidróxidos y la fase simonkolleite, los resultados obtenidos siguiendo este procedimiento se describen en la subsección 4.1.2.5.

4.1.2.3 Caracterización por Micro-Raman

En la Figura 4.8 se muestra el espectro Raman para la película de *ZnMnO* antes del recocido, se evidencian dos picos de baja intensidad localizados en 437 y 1100 cm^{-1} relacionados con los modos de vibración E_2*(high)* y $A_1.E_2$ *(Acoust. Comb)* respectivamente. Los picos indicados con (*) y ubicados en 212, 255, 267, 397, 546, y 729 y 910 cm^{-1} están asociados a la presencia Simonkolleite [11], la presencia de este compuesto ha sido corroborada por DRX como se mostró anteriormente.

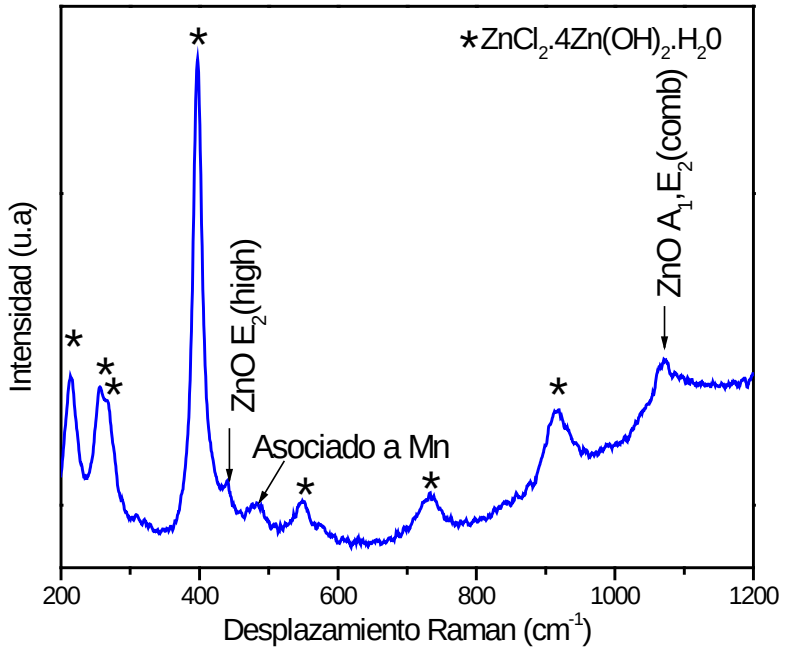


Figura 4.8. Espectros Raman para la muestra de ZnMnO crecida sobre vidrio portaobjetos antes del tratamiento térmico.

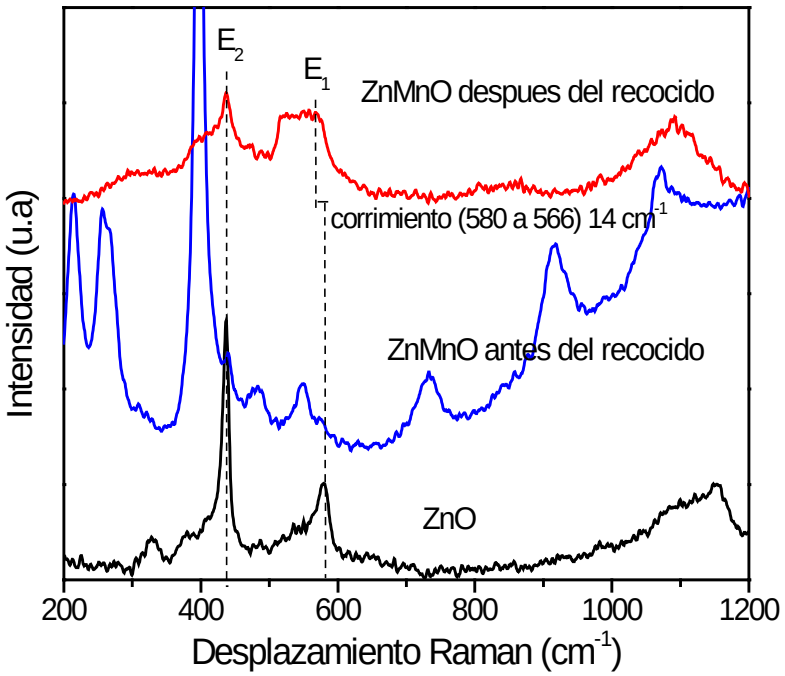


Figura 4.9. Espectros Raman para ZnO y ZnMnO crecidas sobre vidrio portaobjetos antes y después del tratamiento térmico.

Con el tratamiento térmico se lograron reducir fases de *Simonkolleite* tal como se muestra en la Figura 4.9 donde se evidencia un hombro alrededor de 397 cm^{-1} asociado a esta fase que permanece aunque con menor intensidad. Se observan además modos en 437, 566 y 1100 cm^{-1}, esto debido al

incremento de la cristalinidad del *ZnO*. Adicional a los antes mencionado se observa un pico cerca de 480 cm^{-1}, el cual está asociado a un modo vibracional local (LVM) relacionado con el ion manganeso [12]. Se considera que al evaporarse agua, posiblemente los iones de *Mn* se acomodan en la estructura, lo que se justifica por la banda ancha entre 500 y 600 cm^{-1}. Esta banda posee un pico alrededor de 525 cm^{-1} y es indicativo del reemplazo de iones de *Zn* por iones de *Mn* dentro de la estructura. Hay reportes de modos adicionales para diferentes dopantes cerca de este valor y en ellos se sugiere que esos modos están relacionados con defectos inducidos que pueden ser usados como un indicador de la incorporación de dopante en la matriz huésped [13]. Algunos autores sugieren que cuando iones Mn^{2+} sustituyen iones Zn^{2+} se crean nuevos defectos en la red o se activan defectos intrínsecos [14]. El pico en 525 cm^{-1} ha sido reportado al impurificar *ZnO* con *Mn* por técnicas como MOCVD [15,16], chemical transport method [17] y *CVD* [18]. El otro pico alrededor de 566 cm^{-1} corresponde a vacancias de oxigeno en la estructura hexagonal de *ZnO* y se encuentra desplazado respecto a la muestra sin impurificar que se localizaba en 580 cm^{-1}. Este corrimiento ha sido reportado por otros autores quienes afirman que el modo A_1(LO) se ve beneficiado del acoplamiento con el modo local de *Mn* situado en 525 cm^{-1} [15]. Probablemente este comportamiento es debido a un modo vibracional de menor energía que el $E_1(LO)$ y que está asociado al acople electrón-fonón entre el modo $E_1(LO)$ y el modo en 525 cm^{-1} asociado a la incorporación de *Mn* que entra en la estructura.

4.1.2.4 Caracterización por Espectrofotometría UV-Vis

En la Figura 4.10 se muestran los espectros de transmitancia obtenidos para las películas antes y después del tratamiento térmico. De estos espectros se observa que el porcentaje de transmitancia es mayor para la película no impurificada y disminuye para la película impurificada con *Mn*. Los valores promedios obtenidos de E_g se muestran en la Tabla 4.3. Antes del tratamiento térmico se encontró un valor menor en la muestra impurificada respecto a la no impurificada.

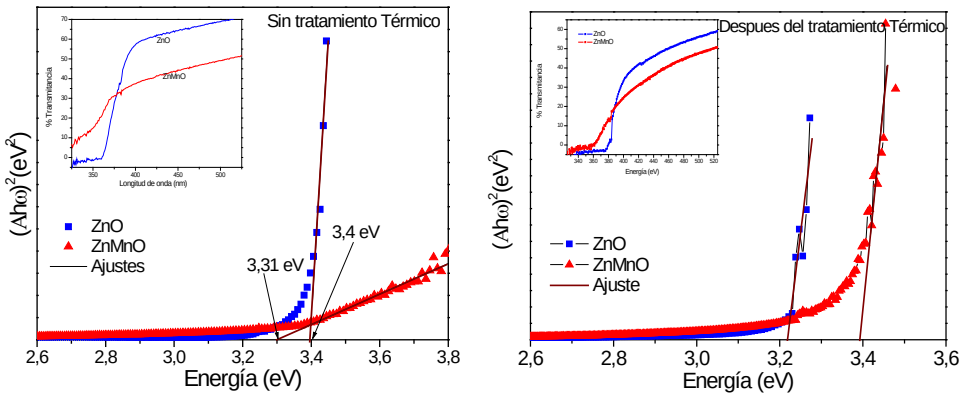


Figura 4.10. $(Ah\omega)^2$ vs $h\omega$ obtenidos de los espectros de transmitancia para las películas de ZnO y ZnMnO crecidas sobre vidrio portaobjetos antes y después del tratamiento térmico.

Esta diferencia probablemente se debe a la presencia de hidróxidos de Zinc en la película lo cual genera defectos en la estructura haciendo que E_g sea menor, un comportamiento similar se observo para ZnO obtenido por el procedimiento I (Ver sección 3.1.4.3). Después del tratamiento térmico se observa una disminución de E_g para la muestra de *ZnO* como se discutió en el capítulo anterior y para la muestra impurificada este aumenta debido a la sustitución de iones *Mn* en la estructura *ZnO*. Trabajos de otros autores muestran que los valores de E_g para películas sin impurificar depositadas por PLD es de 3,27 eV y llega a 3,52 eV en el caso de impurificaciones con 25% Mn. [2, 3]. El resultado obtenido en este trabajo concuerda entonces con estos reportes ya que la muestra ha sido impurificada en una solución que contiene un 16,7% de *Mn.* Este aumento de la energía con la concentración de la impurificación podría en primera instancia atribuirse a la interacción de intercambio sp-d entre la banda de electrones y el espin localizado de los iones metálicos de transición [2]. El parámetro de desorden E_0, que tiene que ver con los estados de defectos del sistema y con la concentración de impurezas fue calculado después del tratamiento térmico, se encuentra que es mayor para la muestra impurificada lo cual en combinación con la disminución del tamaño de cristalito son evidencias de la disminución en la calidad cristalina por la incorporación de *Mn* en la estructura.

Tabla 4.3. Valores de E_g obtenidos para las películas de ZnO y ZnMnO crecidas sobre vidrio portaobjetos.

Muestra	Eg antes del recocido (eV).	Eg después del recocido (eV).	E_o (meV)
ZnO	3,40	3,22	130
ZnMnO	3,31	3,36	263

4.1.2.5 Resultados usando TEA como agente complejante

Para determinar el efecto del agente complejante se hicieron crecimientos cambiando el *NH_4OH* por TEA, esta vez se emplearon 3 ml de *TEA* 0,754 M en los 30 ml de agua destilada desionizada, para el resto del crecimiento se siguió el procedimiento anteriormente descrito. Los espectros DRX obtenidos se muestran en la Figura 4.11 no se observa la presencia de simonkolleite ni de hidróxidos de zinc en estas películas esto se debe a que la *TEA* genera menor precipitación de hidróxidos, si se evidencia una menor orientación en la dirección del plano (002) y no se detecta corrimiento de los picos. En la Figura 4.12 se muestran los espectros Raman obtenidos antes y después del tratamiento térmico, se observa un aumento del hombro en 525 cm^{-1} que como se explicó antes está asociado a la incorporación del *Mn*. Se denota la presencia de un hombro en 400 cm^{-1} asociado a Simonkolleite que si bien no se observa por *DRX*, no se descarta su presencia, este disminuye con el tratamiento térmico indicando mejor acomodación del Mn en la estructura.

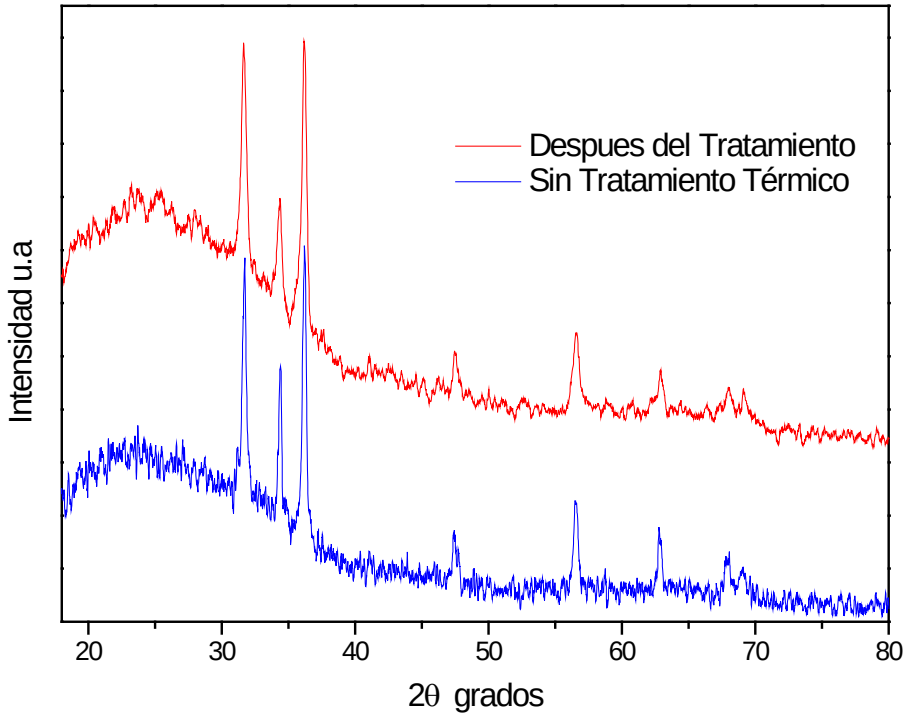


Figura 4.11. Espectro DRX para la muestra de ZnMnO usando TEA antes y después del tratamiento térmico.

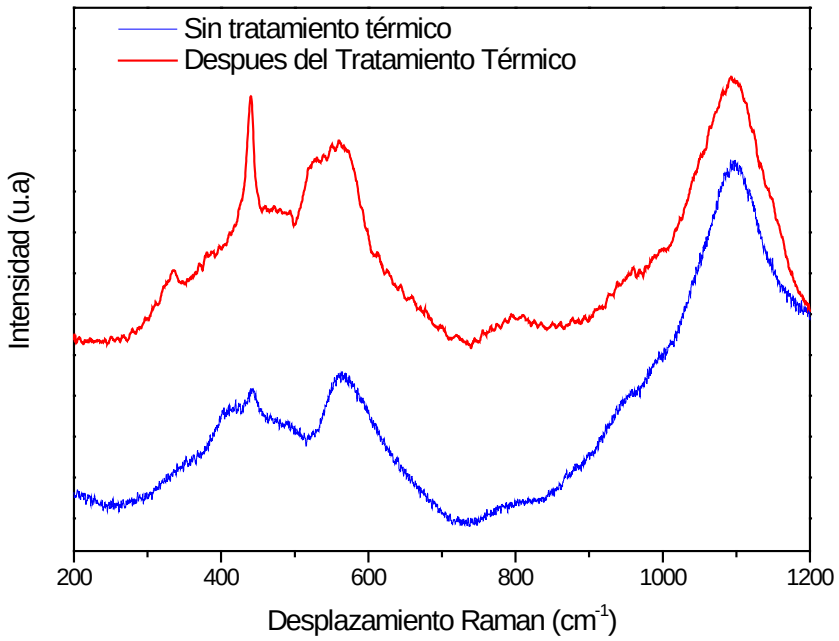


Figura 4.12. Espectros Raman para la muestra de ZnMnO usando TEA antes y después del tratamiento térmico.

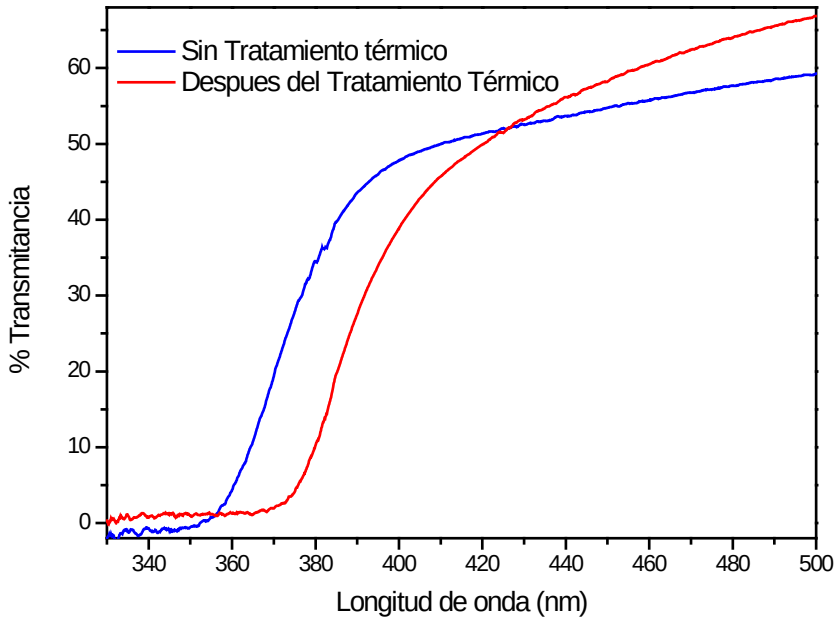


Figura 4.13. Espectros de Tansmitancia para las muestra de ZnMnO usando TEA antes y después del tratamiento térmico.

Los valores de E_g encontrados a partir de los espectros de transmitancia que muestran en la Figura 4.13 son 3,48 eV y 3,24 para la película antes y después del tratamiento térmico respectivamente. El comportamiento es el esperado y sucede igual que en la muestra sin impurificar donde los valores fueron 3,40 y 3,22 eV, el hecho de que sean mayores es un indicativo de la

incorporación del Mn en la estructura. De acuerdo a estos resultados se puede concluir que es posible emplear *TEA* y que disminuye la formación de hidróxidos en gran medida comparado con el NH_4OH.

4.1.3. Procedimiento SILAR empleando dos soluciones precursoras

Este procedimiento consistió en una inmersión sucesiva del sustrato en cuatro soluciones así: Una solución precursora de *Zn* preparada a partir de $Zn(NO_3)_2$ 0,1 M y NH_4OH (29%) en relación molar 1:10, se lleva seguidamente a agua destilada desionizada a ebullición. Se hace un número determinado de ciclos. Posteriormente se llevó el sustrato a la solución precursora de *Mn* la cual se obtuvo de una solución de $MnCl_2$ variando la concentración y *TEA* (0,754 M) en relación molar 1:2, y después se llevó a agua a ebullición. Los tiempos y el número de ciclos realizado en cada solución precursora se muestran en la Tabla 4.4, igualmente se muestran las concentraciones empleados de $MnCl_2$ y la nomenclatura de las muestras. La M8 se hizo sin agregar agente complejante (TEA) al agua. Todo este conjunto de películas se creció sobre sustratos de vidrio portaobjetos.

Se estudiaron las distintas películas por DRX, microscopía Raman y Espectrofotometría UV-Vis.

Los espectros de DRX, Raman y de Transmitancia para la muestra M5 no presentan variación alguna con los de una muestra patrón de *ZnO*, es decir parece no haber sustitución del *Zn* por *Mn,* esto puede deberse a que la concentración de la solución de *Mn* es baja y/o a que los tiempos de inmersión en dicha solución son cortos, por eso se hicieron los siguientes ensayos con concentraciones de 0,1M y 0,01M y dejándolo por 15s en $MnCl_2$.

Tabla 4.4. Concentración, número de ciclos y tiempos en solución de *$MnCl_2$* para las muestras obtenidas por este procedimiento.

Muestra	[Mn] M	Tiempos en solución		No. de ciclos		Eg
		$Zn(NO_3)_2$	$MnCl_2$	Zn/Mn	Veces	(eV)
M5	0,02	2	2	10/1	10	3,24
M6-	0,1	2	15	15/1	8	3,28
M7	0,1	2	15	20/1	6	3,26
M8	0,1	2	15	10/1	10	3,30
M9	0,01	2	15	20/1	5	3,28
M10	0,01	2	15	10/1	10	3,27
M11	0,01	2	15	7/1	15	3,31
M12	0,01	2	15	5/1	20	3,30
M13	0,05	2	5	20/1	5	3,33
M14	0,05	2	5	10/1	10	3,30
M15	0,05	2	5	5/1	20	3,30

En la Figura 4.14 se muestran los espectros DRX para las muestras M6 a M12. Los espectros muestran una disminución en la intensidad del pico (002) comparados con los de la muestra de *ZnO* sin impurificar, no se observa presencia de otras fases ni corrimiento de los picos.

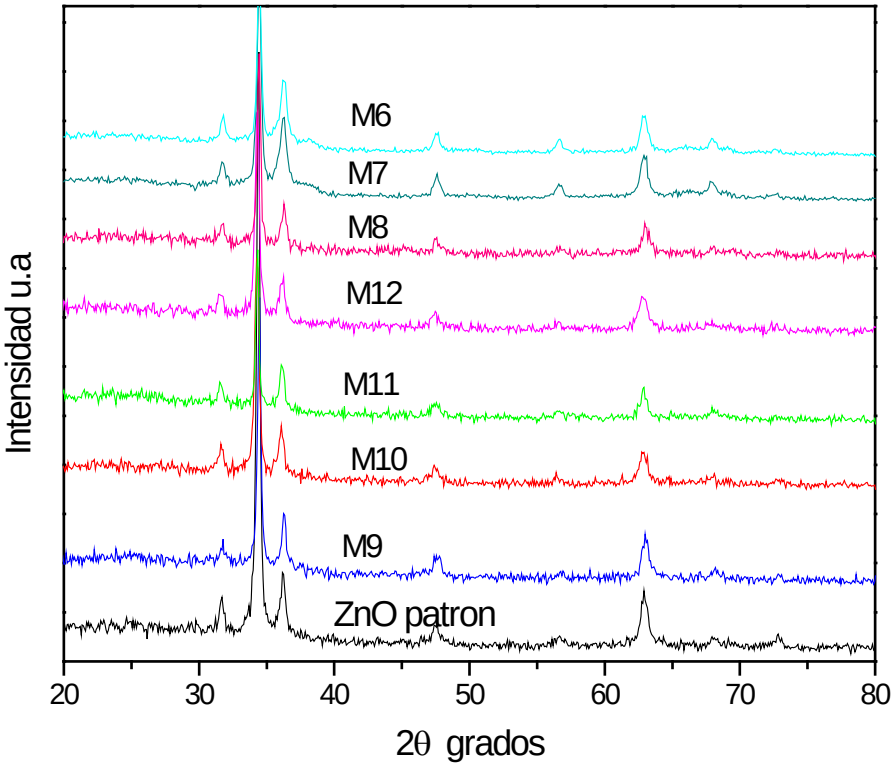


Figura 4.14. Espectro DRX para las muestras M6-M12 y la muestra de ZnO sin impurificar.

En la Figura 4.15 se muestran los espectros Raman para las muestras M6-M12, en ellos se observa una disminución de intensidad apreciable y menos definición del los modos de *ZnO*. Solo se evidencia en las muestras M9 y M12 un modo en 525 cm^{-1} asociado a la incorporación de manganeso como se explico en la sección anterior. La muestra M9 se obtuvo sin acomplejar la solución de manganeso, lo cual puede disminuir los hidróxidos amorfos en la estructura y permitir mejor incorporación del *Mn*.

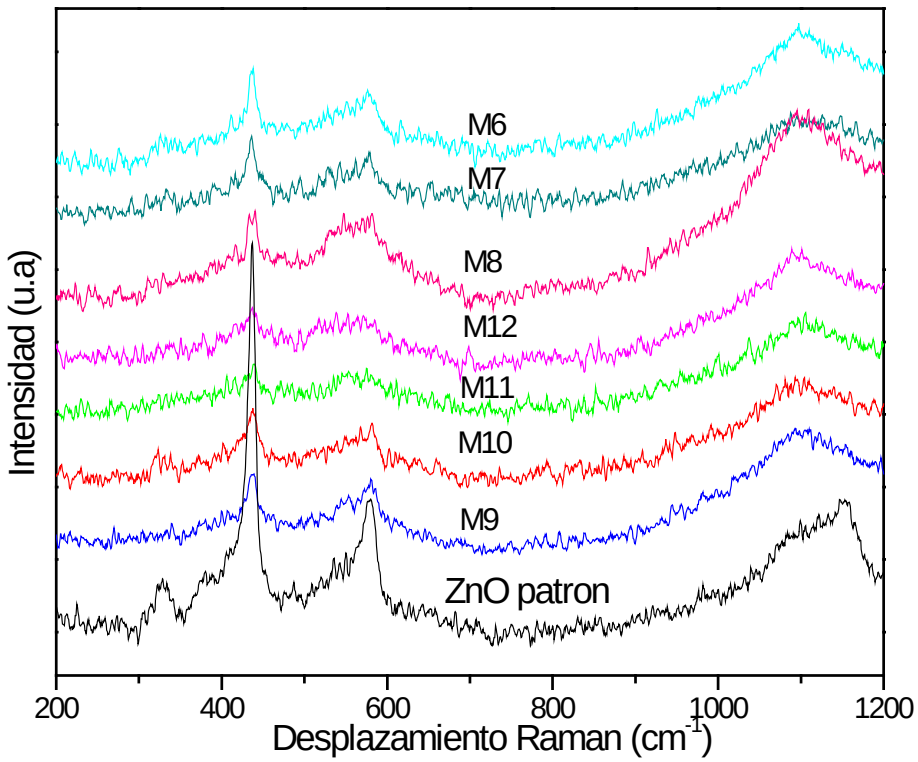


Figura 4.15. Espectros Raman para las muestras M6 a M12 y ZnO sin impurificar.

Los espectros mostrados en la Figura 4.16 permiten ver una disminución de la transmitancia con el aumento del número de ciclos en la solución de *Mn*, esto se debe a que las muestras se vuelven más opacas y menos cristalinas. Como se explicó en la sección 3.1.4.3 cuando hay diferentes tamaños de partículas se presentan dos o más valores de E_g, en las películas de *ZnMnO* este fenómeno se hace más evidente por ello en todas las muestras se encuentra un valor de E_g de 3,22 eV que corresponde al bloque de *ZnO* y otro propio de las partículas de *ZnMnO*, los valores obtenidos de E_g se presentan en la Tabla 4.4. La E_g presenta una tendencia a aumentar cuando el número de ciclos en la solución de *Mn* aumenta.

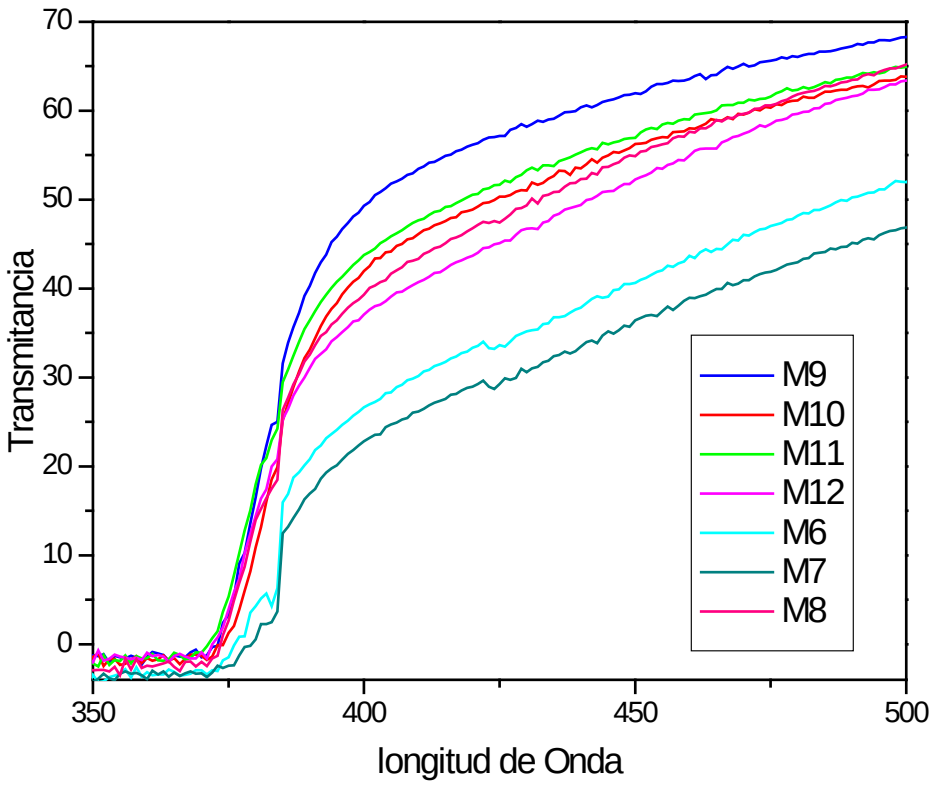


Figura 4.16. Espectros de Transmitancia para las muestras M6-M12.

Se crecieron películas empleando un valor intermedio en la concentración de la solución de *Mn* (0,05M) y disminuyendo los tiempos de inmersión en la solución de $MnCl_2$. Las tres películas obtenidas con estas condiciones (M13, M14, M15) muestran algunas diferencias con las anteriores, por ejemplo los espectros DRX (Figura 4.17) muestran cambio en la orientación preferencial con el número de ciclos en solución de Mn como se indica en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Intensidad de los picos de DRX para las muestras M13, M14 y M15.

Muestra	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(112)
M13	29	100	41	21	---	27	14
M14	72	76	100	26	29	30	26
M15	60	100	82	28	28	30	20

Los espectros Raman de la Figura 4.18 permiten ver que para 5 ciclos no es muy evidente el modo en 525 cm^{-1} asociado a la incorporación de *Mn* en la estructura del *ZnO*, para 10 ciclos este modo se define mucho mejor y empieza a surgir un modo en aproximadamente 658 cm^{-1} asociado a un óxido de manganeso (*MnO* ó MnO_2). Con 20 ciclos este último modo se hace más

evidente y ya no se observa el modo en 525 cm^{-1}, es decir a medida que aumenta el número de ciclos en solución de *Mn* en la estructura se presentan tanto óxidos de zinc como óxidos de manganeso.

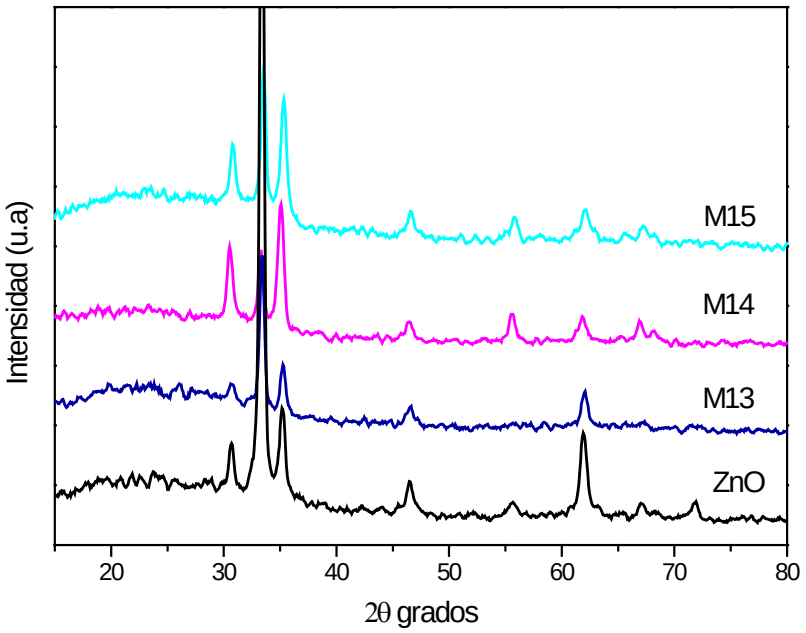


Figura 4.17. Espectros de DRX para las muestras M13-M15.

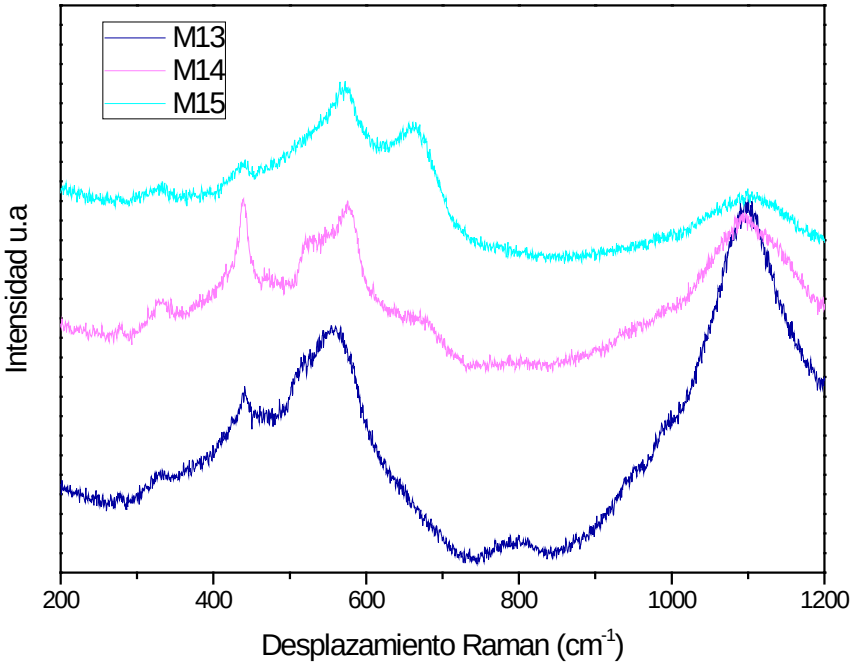


Figura 4.18. Espectros Raman para las muestras M13-M15.

Los espectros de transmitancia se muestran en la Figura 4.19, a partir de ellos se obtienen los valores de E_g alrededor de 3,30 eV (ver Tabla 4.4) que son mayores al valor de *ZnO* (3,22 eV) debido a la incorporación de *Mn*. Se observa

una disminución en el porcentaje de transmitancia ya que las muestran se van volviendo más opacas cada vez.

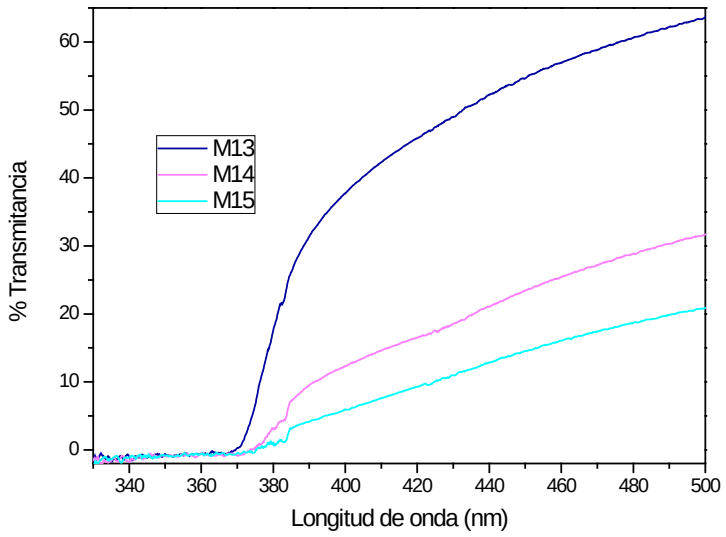


Figura 4.19. Espectros de Transmitancia para las muestra M13-M15.

De acuerdo a los resultados encontrados se concluye que es necesario seguir explorando este camino con un estudio sistemático minucioso de cada variable.

4.2. Estudio de Películas de ZnMnO

Después de encontrar que por el procedimiento Silar empleando una solución precursora con ambos precursores sin acomplejar (discutido en la sección 4.1.2) se logró la incorporación de Mn en la estructura de ZnO, se procedió a la obtención de películas de ZnMnO a diferentes concentraciones de Mn en la solución por este procedimiento y a su posterior caracterización. A continuación se presentan los resultados obtenidos de ese estudio.

4.2.1. Proceso de Crecimiento

Se crecieron películas empleando soluciones precursoras con cinco concentraciones de *Mn* de la siguiente forma: se preparó la solución precursora a partir de soluciones acuosas de $ZnCl_2$ O,1 M y $MnCl_2$ O,1M mezclando los volúmenes que se indican en la Tabla 4.6 para tener distintas cantidades de manganeso en la solución. Se preparó además una segunda solución que consistió en 30 ml de agua con 7 gotas de NH_4OH (~0,1 ml), ambas soluciones se mantuvieron a 70°C. Se hicieron 150 ciclos donde cada

ciclo consistió de una inmersión por 2s en la solución precursora seguida de otra inmersión en la segunda solución por otros 2s. Después de los crecimientos, las películas se secaron en corriente de agua por 1 hora y se llevaron a tratamiento térmico en aire haciendo una rampa de media hora hasta 200 ºC y después 15 minutos a esa temperatura. Este conjunto de películas se crecieron sobre sustratos de vidrio portaobjetos y se trataron en atmosfera de aire con el fin de bajar costos en la obtención de las mismas que es uno de los objetivos del presente trabajo. Las películas se caracterizaron por DRX, μ-Raman, Espectrofotometría UV-Vis, SEM, AFM. Se midió el espesor de algunas de estas muestras por perfilometría y se encontró que son más gruesas que las películas de ZnO con espesores entre 3 y 4 μm. Se determinó además la cantidad de manganeso en las películas mediante absorción atómica.

Tabla 4.6. Porcentaje en volumen de Mn usado en las soluciones precursoras.

$ZnCl_2$ 0,1 M (ml)	$MnCl_2$ 0,1 M (ml)	% Vol. de Mn	Muestra
24,75	0,25	1	M16
23,75	1,25	5	M17
22,5	2,5	10	M18
25	5	16,6	M19
18,75	6,25	25	M20
12,5	12,5	50	M21

4.2.2. Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido

El comportamiento térmico de las películas de *ZnMnO* se investigó por calorimetría diferencial de barrido (DSC) como se hizo previamente para las de ZnO, la curva obtenida se muestra en la Figura 4.20 se observan tres picos en la región de temperaturas medida entre 40 ºC y 350 ºC. Primero hay un hombro exotérmico que inicia en 120º y finaliza 150º el cual está asociado con evaporación de agua enlazada químicamente. El pico exotérmico entre 150º y 185º está asociado a la descomposición de hidróxidos a sus correspondientes óxidos y finalmente hay un pico exotérmico que inicia en 187ºC y finaliza en 207ºC que debe estar relacionado con la cristalización de la simonkolleite dentro de la estructura y la incorporación de Mn en la misma. No hay

cambios apreciables por encima de 207°, de acuerdo a estos resultados se decidió hacer el tratamiento térmico a 200°C.

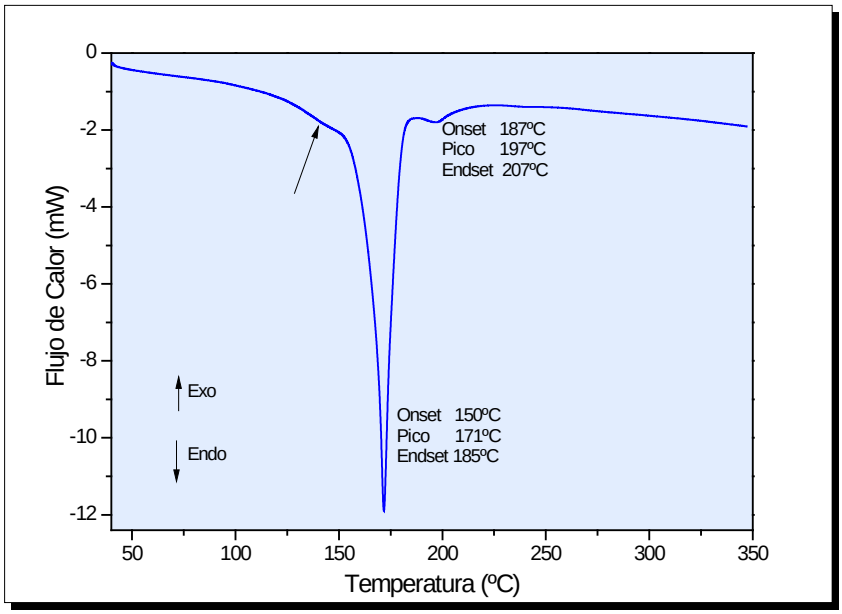


Figura 4.20. DSC del polvo de ZnMnO obtenido al raspar la película de ZnMnO para una muestra obtenida con 16,7% de Mn en la solución precursora.

4.2.3. Resultado de la Caracterización Estructural

En la Figura 4.21 se muestran los espectros de DRX para las muestras crecidas a diferentes concentraciones de manganeso en la solución. Se observa un cambio en la orientación, ya que antes de la impurificación la dirección preferencial era en la dirección c y después la intensidad en esta dirección cambia drásticamente. Algunos autores han reportado esta disminución en la dirección de la orientación con la incorporación de Cobre [19]. Se observa además una fase adicional asociada a simonkolleite que para bajas concentraciones no es muy notoria y que se observa para las películas obtenidas en las soluciones de 16,6 y 25%. Los valores de los diferentes parámetros obtenidos como la posición de los picos, el tamaño del cristalito (t) y las constantes de red se muestran en la Tabla 4.7.

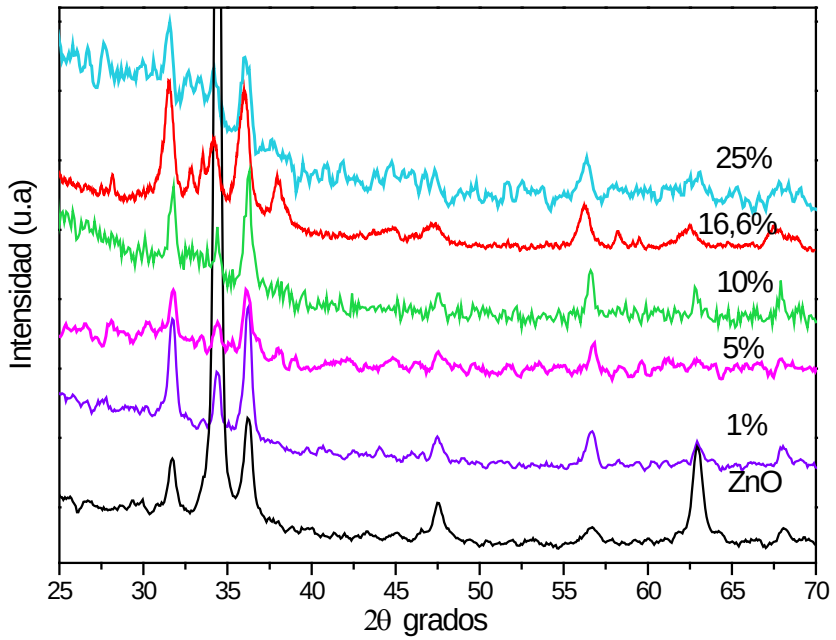


Figura 4.21. Espectros de DRX para las muestras M16-M20 y para una muestra de ZnO crecida sobre vidrio.

Se observa en general un corrimiento de los picos hacia la izquierda y un aumento de los parámetros de red con el aumento en la concentración de manganeso (ver Figura 4.22) dentro de la solución precursora, lo cual indica la incorporación de Mn en la estructura como se explico en la sección 4.1.2. El tamaño del cristalito en general disminuye (ver Figura 4.23) lo cual indica una perdida en la calidad cristalina de las películas con el aumento de la concentración de Mn en la solución.

Tabla 4.7. Parámetros para las películas M16 –M20 obtenidas a diferentes concentraciones de Mn en la solución precursora.

	100	002	101	t (nm)	a (Å)	c (Å)
ZnO	31,745	34,459	36,254	24,1	3,249	5,196
M16	31,740	34,400	36,229	28,2	3,253	5,210
M17	31,761	34,403	36,179	23,6	3,251	5,209
M18	31,698	34,383	36,242	17,5	3,257	5,212
M19	31,596	34,281	36,078	12,6	3,267	5,227
M20	31,554	34,218	36,077	10,2	3,271	5,237

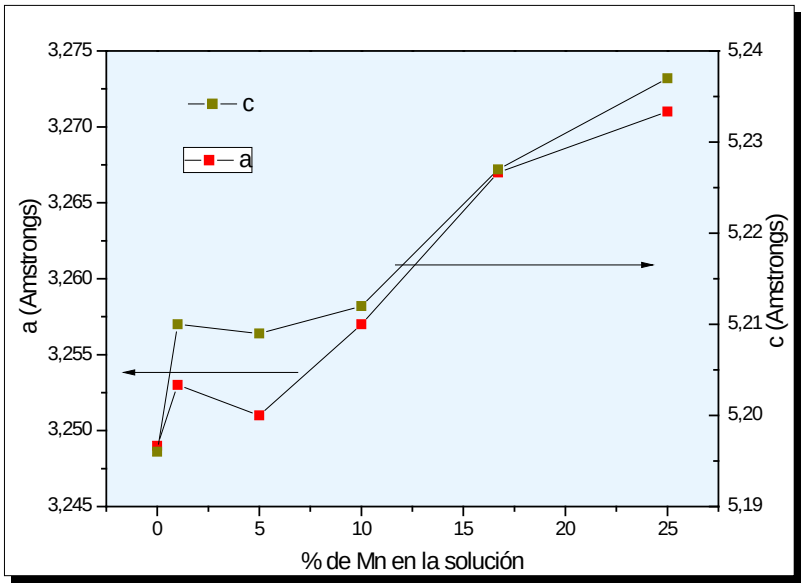


Figura 4.22. Variación de las constantes de red con la concentración de Mn en la solución precursor.

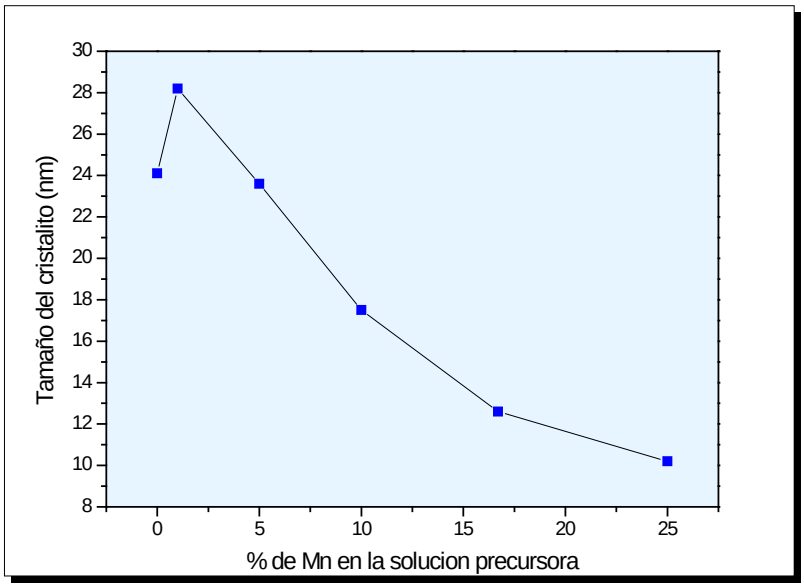


Figura 4.23. Variación del tamaño del cristalito con la concentración de Mn en la solución precursora.

4.2.4. Resultados Caracterización Morfológica

En las Figuras 4.24 y 4.25 se muestran las micrografías electrónicas de barridos de las nanoestructuras de *ZnMnO* correspondientes a la muestra M17, M18 y M19. En la Figura 4.24 se puede ver que las películas presentan estructuras tipo nanohojas. Para la M19 por ejemplo se puede calcular de las

imágenes SEM de la Figura 4.25 a y b que la dimensión lateral de las nanohojas es de cerca de 2μm y su espesor de decenas de nanómetros. Estas nanohojas están interconectadas y tiene un tamaño aproximadamente uniforme. No solo están presentes este tipo de estructura, también se pueden observar estructuras tipo flores de diferentes tamaños formadas por la interconexión de las nanohojas (Figura 4.25 c y d). Como se discutió en la sección 3.4 las películas de ZnO no presentan este tipo de estructuras por tanto puede decirse que la incorporación de Mn en los sitios del *Zn* influencia la morfología de las películas, esto puede deberse probablemente a que los átomos de *Mn* trastornar el proceso de crecimiento resultando en la formación de los nanohojas, el tipo de estructuras en nanohojas ha sido reportado recientemente en la impurificación de *ZnO* con *Mn* por la técnica de electroquímica [20].

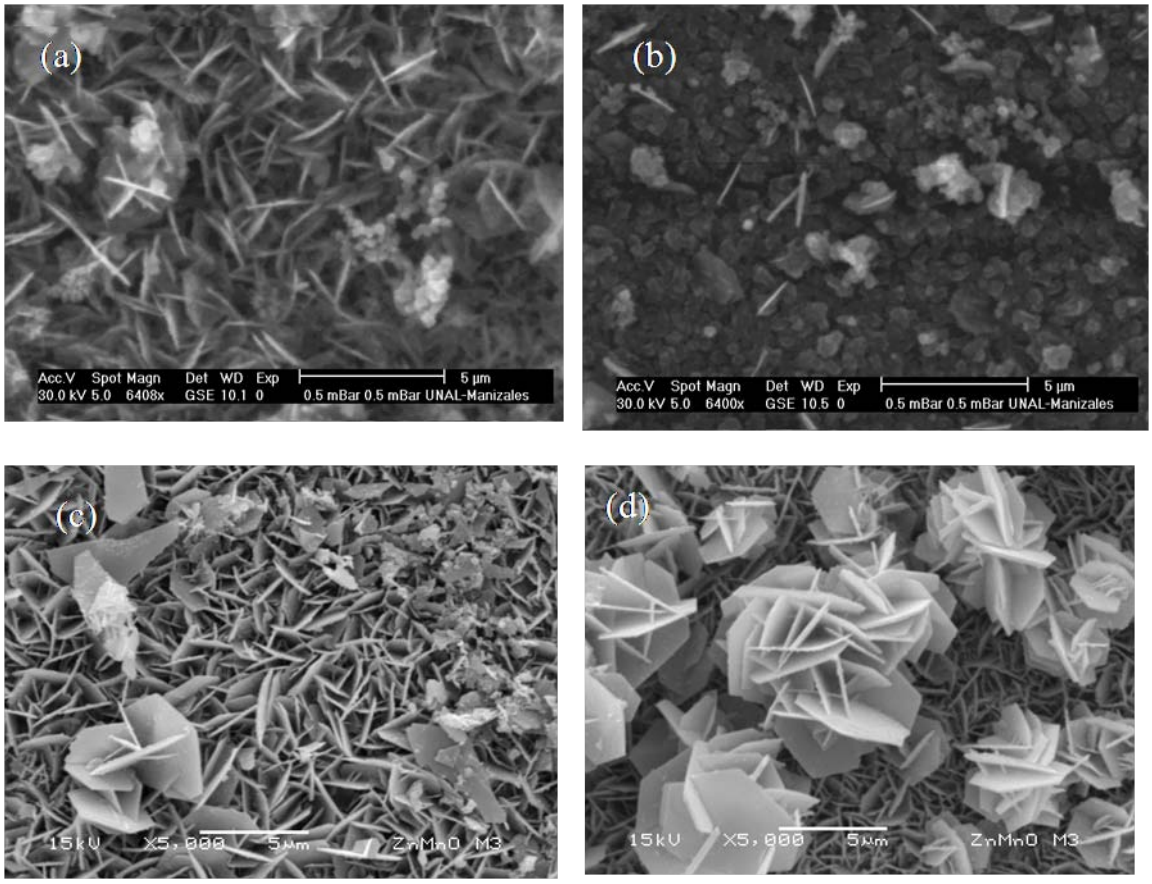


Figura 4.24. Imágenes SEM para las muestras a) M17, b) M18 y c) M19 d) estructura tipo flores para M19.

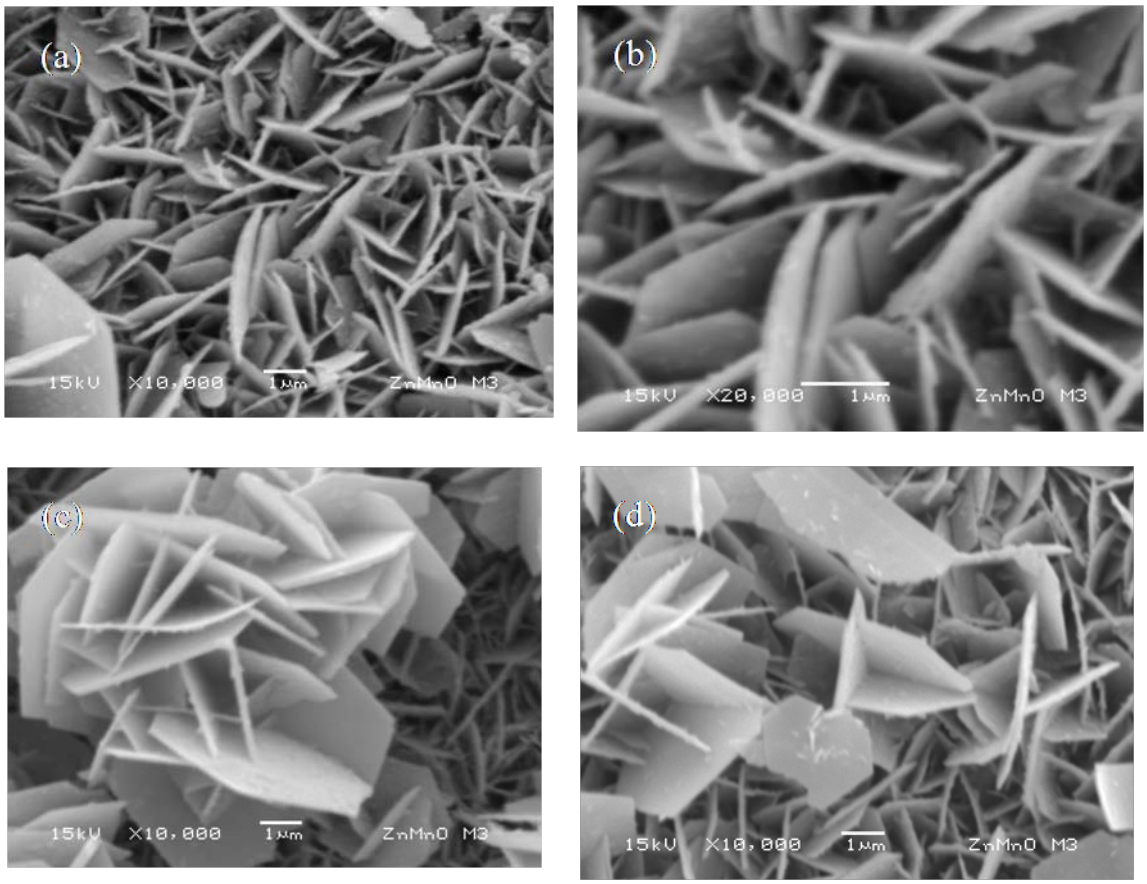
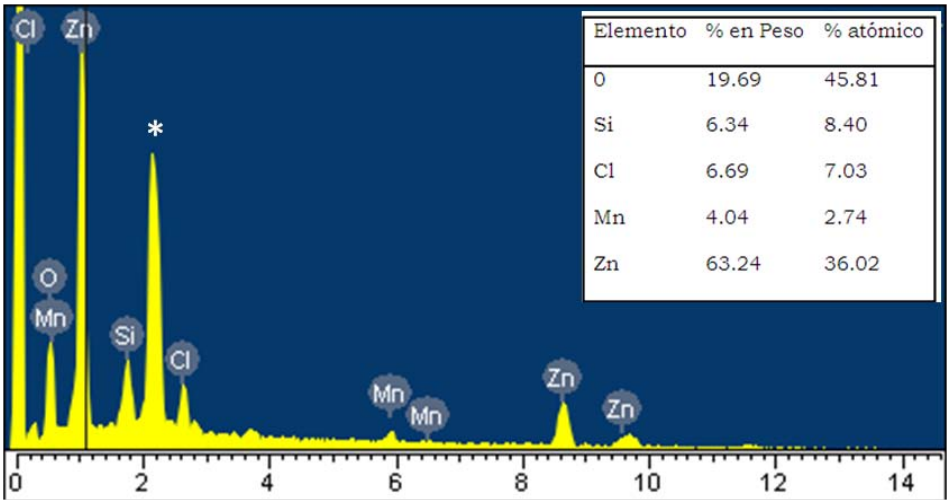


Figura 4.25. Imágenes SEM para la muestra M19 a diferentes amplificaciones y en diferentes regiones.

La composición de las nanohojas fue determinada por espectroscopia *EDS* como se muestra en la Figura 4.26, el pico marcado como (*) es originado por la película de oro usada como contacto óhmico para las medidas *SEM* y *EDS*. Se detecta la presencia de *Cl* (cloro) en la composición de las películas debido a la presencia de Simonkolleite que se detecto en *DRX*. Es importante anotar que esta medida es relativa ya que se está tomando información del sustrato también, el exceso de oxígeno que se presenta (mas que para el *Zn* y *Mn* juntos) no quiere decir que las películas sean ricas en oxígeno, ya que el *Si* del sustrato esta en forma de Oxido de Silicio y por tanto parte de ese oxigeno medido pertenece al sustrato no a la película. Con el fin de determinar cuánto manganeso hay en la película, se realizaron medidas de absorción atómica, diluyendo la película que había sido deposita sobre vidrio, en solución acuosa de ácido nítrico. Los resultados obtenidos se graficaron en la Figura 4.27, se observa un aumento en la cantidad de manganeso incorporado en la película a medida que aumenta el porcentaje en volumen de $MnCl_2$ de la solución

precursora como era de esperarse. Para la muestra M19 el porcentaje en peso de Mn en la película obtenido por absorción atómica es de 2,42% y el obtenido por EDX es de 4,24%, estos valores son diferentes ya que hay que tener en cuenta que la medida de EDX es de una zona específica mas no de toda la película, otro espectro de EDX tomado a la misma muestra en otra zona da un valor más pequeño (0,67% en peso).



Elemento	% en Peso	% atómico
O	19.69	45.81
Si	6.34	8.40
Cl	6.69	7.03
Mn	4.04	2.74
Zn	63.24	36.02

Figura 4.26. Imagen y datos obtenidos en EDS para la muestra M19.

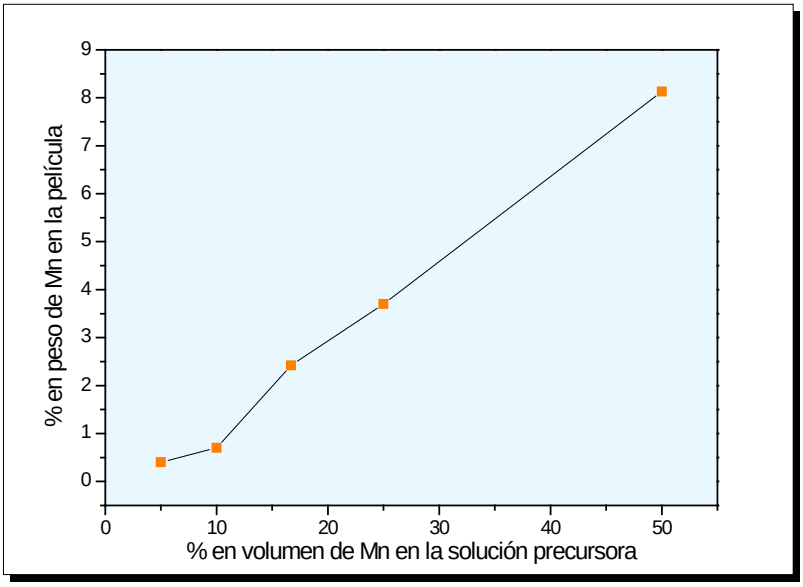


Figura 4.27. Porcentaje en peso de Mn en las películas obtenido por absorción atómica vs porcentaje en volumen de Mn en la soluciones precursoras.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) fue usada para medir la rugosidad de la muestra sobre un área de 10x10 µm en modo no contacto. Los estudios de la morfología superficial de la muestra M17, M18 y M19 por

AFM (2D y 3D) se muestran en las Figuras 4.28, 4.29 y 4.30. La topografía superficial de las películas indica que las hojas están creciendo en dirección perpendicular a la superficie del sustrato, como lo muestran las imágenes SEM. La rugosidad media cuadrática (Ver Tabla 4.8) aumenta a medida que la concentración de *Mn* en la película es mayor y en todos los casos está por encima del valor obtenido para *ZnO* sin impurificar. Este aumento se debe posiblemente a las nanohojas formados y a los espacios entre ellas.

Tabla 4.8. Efecto de la incorporación de Mn en la rugosidad superficial.

Muestra	ZnO	M17	M18	M19
Rugosidad RMS (nm)	83,9	124,5	182,6	217,5

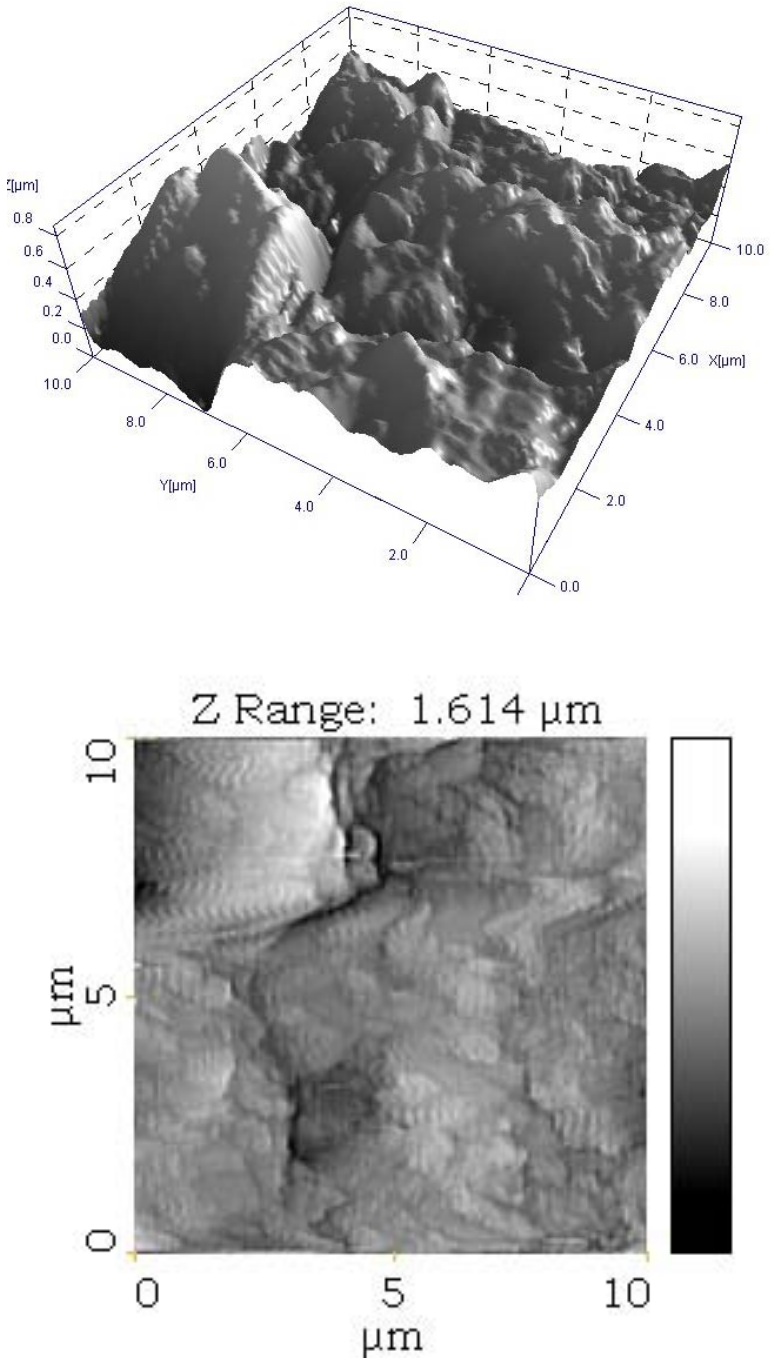


Figura 4.28. Imágenes AFM (3D y 2D)) para la muestra M17.

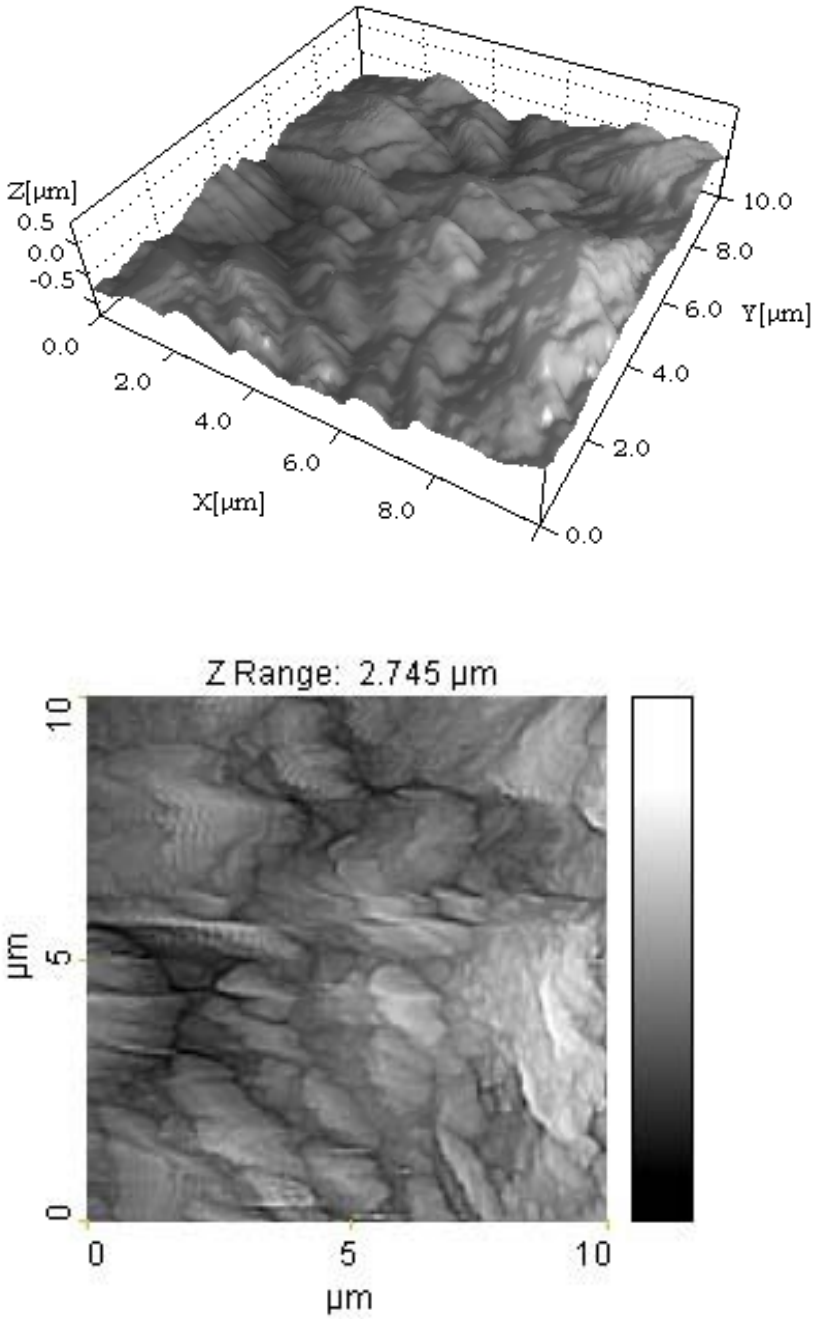


Figura 4.29. Imágenes AFM (3D y 2D)) para la muestra M18.

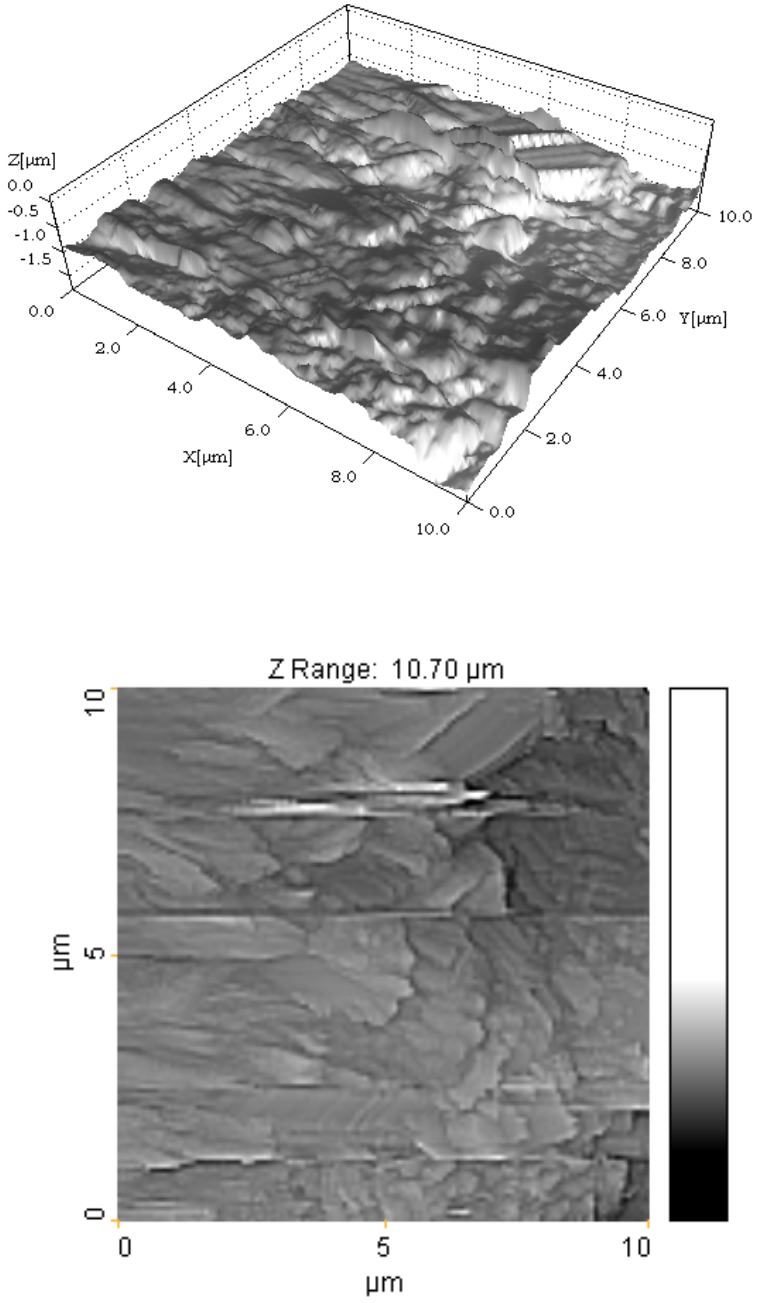


Figura 4.30. Imágenes AFM (3D y 2D)) para la muestra M19.

4.2.5. Resultados de la Caracterización Vibracional

En la Figura 4.31 se muestran los espectros Raman obtenidos para las distintas películas después del tratamiento térmico. Se evidencia un pico en 437 cm^{-1} correspondiente al modo $E_2(high)$ del *ZnO*, se observa además un hombro alrededor de 400 cm^{-1} relacionado como se explicó anteriormente con la simonkolleite. Desde las concentraciones más baja de manganeso en la solución la estructura cambia haciéndose no solo más amorfa corroborando

los resultados de DRX sino además empieza a surgir un modo en 525 cm^{-1} muy débil para 1 y 5% pero más definido para 10, 16,7 y 25%, lo cual indica que a mayores concentraciones de manganeso en solución se favorece la incorporación de este en la película. Para una concentración alta de 50% no se forma el compuesto *ZnMnO* si no que se presenta otra fase asociada a MnO_2 de acuerdo a las bandas alrededor de 560 y 660 cm^{-1}. Se verifica además el acoplamiento entre el modo $E_1(LO)$ y el modo en 525 cm^{-1} ya que hay un corrimiento desde 580 cm^{-1} en la película de *ZnO* hasta aproximadamente 566 cm^{-1} en las películas de *ZnMnO* obtenidas en solución al 16,7 y 25% de Mn.

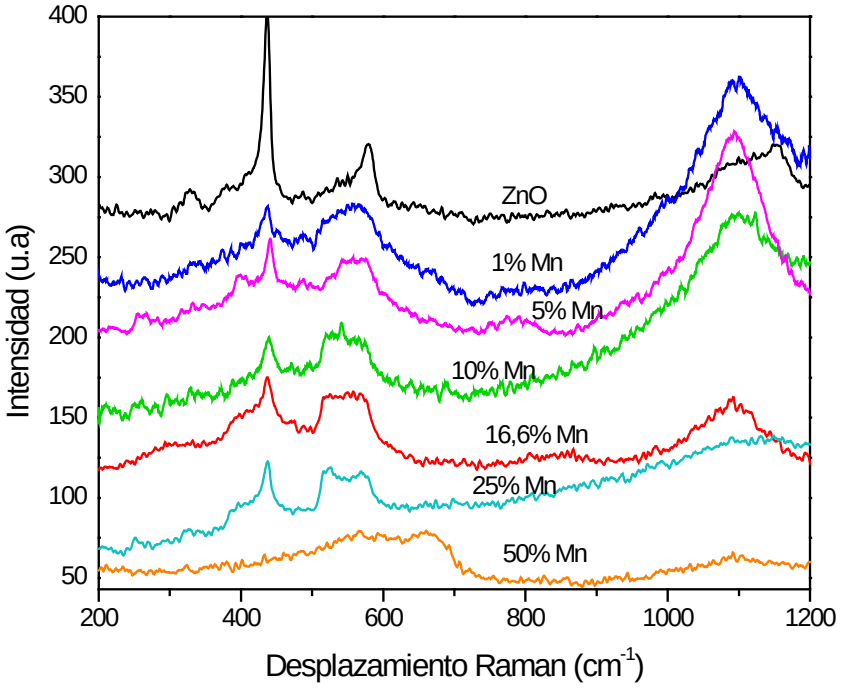


Figura 4.31. Espectros Raman para las películas M16-M21 obtenidas con diferentes concentraciones de Mn y para una muestra de ZnO crecida sobre vidrio portaobjetos.

En la Figura 4.32 se muestra la relación de intensidades entre el modo $E_2(High)$ y el modo relacionado con la incorporación de *Mn* cerca de 525 cm^{-1}, se observa una disminución de dicha relación lo cual indica que la incorporación de Manganeso en la estructura aumenta con el aumento de la concentración de Mn en la solución precursora.

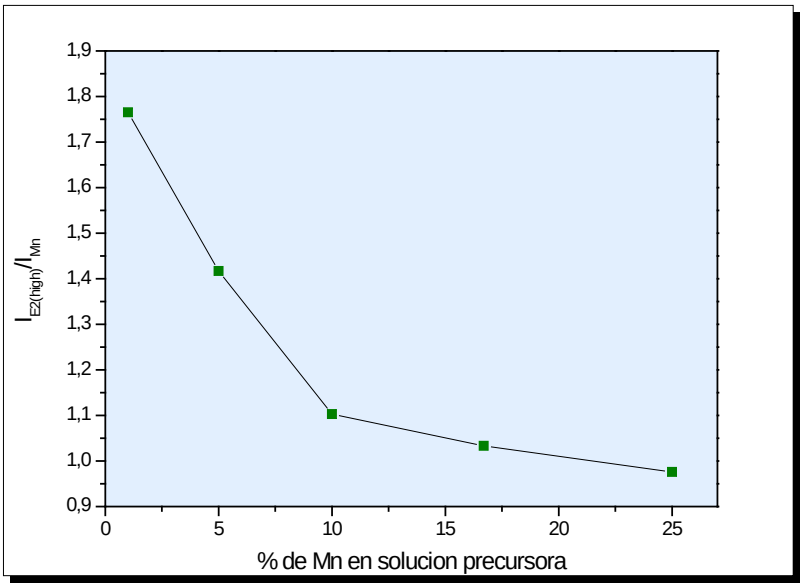


Figura 4.32. Variación de la relación de intensidades $I_{E2(high)}/I_{Mn}$ con la concentración de Mn en la solución precursora.

4.2.6. Resultados de la Caracterización Óptica

En la Figura 4.33 se muestran los espectros de Transmitancia para las muestras crecidas a diferentes concentraciones de manganeso en la solución precursora, se observa que a medida que aumenta la concentración de manganeso las películas presentan menor transmitancia, esto puede debese a que cada vez son más gruesas, mas opacas y menos cristalinas. Se encuentra que para la muestra crecida a 50% de *Mn* en solución no es posible determinar un valor de E_g debido a la baja transmitancia que presenta ya que se genera una mayor precipitación de hidróxidos (la película es de color café). Los valores de E_g y E_o calculados a partir de los espectros de transmitancia mediante las ecuaciones 1.20 y 1.21 se muestran en la Tabla 4.9 y se grafican en la Figura 4.34 en función del porcentaje de Mn en la solución precursora. Se observa un incremento de E_g que podría ser atribuido a la interacción de intercambio sp-d entre la banda de electrones y el espin localizado del ion Mn. Se encuentra que el parámetro de desorden E_0, que tiene que ver con los estados de defectos del sistema y con la concentración de impurezas presenta una tendencia a aumentar lo cual corrobora que las películas están presentando mayor cantidad de defectos y por tanto perdiendo calidad cristalina debido a la incorporación de *Mn* en la estructura.

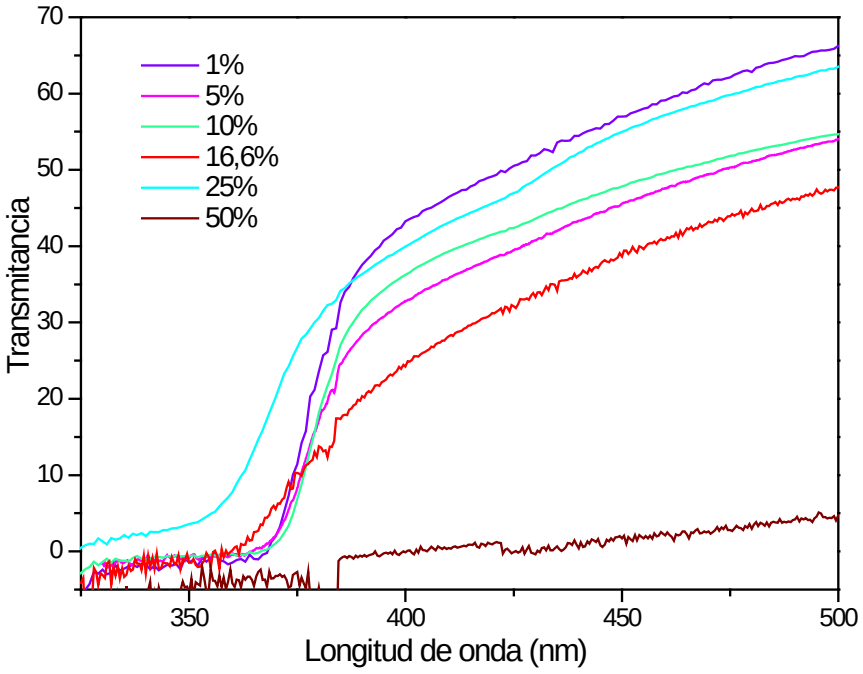


Figura 4.33. Espectros de Transmitancia para las muestras crecidas a diferentes concentraciones de Mn en la solución precursora.

Tabla 4.9. Valores de la energía de la brecha prohibida (E_g) y el parámetro de desorden (E_0) para las películas obtenidas a las diferentes concentraciones de manganeso en la solución precursora.

Muestra	M16	M17	M18	M19	M20
E_g (eV)	3,31	3,34	3,35	3,36	3,37
E_o (meV)	131	145	126	250	263

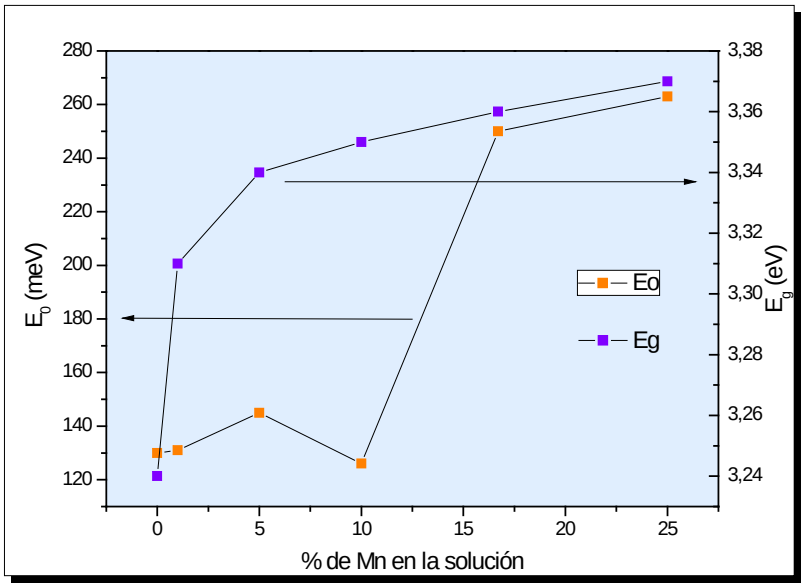


Figura 4.34. Variación del E_g y de E_0 con la concentración de Mn en la solución precursora.

4.3. Conclusiones Resultados Películas de ZnMnO

1. El procedimiento combinado entre *CBD* y *SILAR* no permitió incorporar *Mn* en la estructura a las condiciones estudiadas. Este resultado posiblemente se debe a que como se crece primero la película de ZnO, el manganeso solo entraría en sitio superficiales mas no en toda la película, además la presencia del agente complejante residual (NH_4OH) en la película de *ZnO* ocasiona precipitación de hidróxidos de manganeso sobre la misma.
2. El procedimiento *SILAR* empleando las dos soluciones precursoras por separado, permiten evidenciar una incorporación de *Mn* aunque se requiere hacer mas ensayos de manera sistemática para determinar la influencia de los distintos parámetros en las propiedades de las películas depositadas.
3. Se encontró que mediante el procedimiento *SILAR* empleando una solución precursora no acomplejada con ambos precursores (de zinc y manganeso) mezclados, se logra la incorporación de *Mn* en la estructura. El empleo de *TEA* como agente complejante por este procedimiento disminuye la formación de hidróxidos tanto de zinc como de manganeso así como la formación de la fase simonkolleite en las películas frente al empleo de hidróxido de amonio.
4. Aspectos como el corrimiento de los picos de *DRX* hacia la izquierda, el aumento en los valores de la energía de la brecha prohibida a medida que aumenta el % de *Mn* en la solución precursora y las medidas de absorción atómica, permiten concluir que hay incorporación de *Mn* en estructura.
5. La incorporación de Mn en la estructura del *ZnO* genera pérdida de calidad cristalina en las películas lo cual es corroborado por la disminución en la intensidad de los picos de *DRX,* la disminución en la relación de intensidades de los modos de vibración asociados al *Zn* y al Mn, la disminución en el tamaño del cristalito y el aumento en el parámetro de desorden a medida que aumenta el porcentaje de *Mn* en la solución precursora.

6. La incorporación de Mn en la estructura de *ZnO* genera un cambio en la morfología de las películas ya que pasa de una estructura tipo granos de arroz con distribución aleatoria de estructura tipo flores a una estructura tipo nanohojas que además hacen que las películas presenten mayor rugosidad.

4.4. Bibliografía

[1] M. Scott S101159. Disponible en internet: http://rruff.info/pyrochroite/display=default/

[2] S. K. Mandal, T. K. Nath. Thin Solid Films 515 (2006) 2535–2541.

[3] T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3366.

[4] C. N. R. Rao, F.L. Deepak, J. Matter. Chem. 15 (2005) 573.

[5] G. Laes, A. S. Risbud, A. P . Ramirez, R. Seshadri, Phys. Rev. B 71 (2005) 045201.

[6] B. D. Yuhas, D. O. Zitoun, P. J. Pauzauskie, R. R. He, P. D. Yang, Angew, Chem. Int. Edn. Engl. 45 (2006) 420.

[7] H. T. Cao, Z. L. Pei, J. Gong, C. Sun, R. F. Huang, L. S. Wen, J. Solid State Chem. 177 (2004) 1480

[8] E. Posada, G. Tobin, E. McFlynn, J.G. Lunney, Appl. Surf. Sci. 208-209 (2003) 589.

[9] Z. B. Bahsi, A. Y. Oral. Optical Materials 29 (2007) 672-678.

[10] Q. Xiao and L. Ouyang. Journal of Alloys and Compounds. 479 (2009), L4-L7.

[11] H. Marchebois, S. Joiret, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain. Surface and Coatings Technology 157 (2002) 151–161

[12] D. Shuang, J. B. Wang, X. L. Zhong, H. L. Yan. Materials Science in Semiconductor Processing 10 (2007) 97–102.

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

[14] J. Alaria, P. Turek, M. Bernard, M. Bouloudenine, A. Berbadj, N. Brihi, G. Schmerber, S. Colis, A. Dinia. Chemical Physics Letters 415 (2005) 337-341.

[15] E. Chikoidze, Y. Dumont, H.J. von Bardeleben, J. Gleize, F. Jomard, E. Rzepka, D. Ferrand, O. Gorochov. Appl. Phys. *A* 88 (2007) 167-171.

[16] J. Gleize, E. Chikoidze, Y. Dumont, E. Rzepka ,O. Gorochov. Superlattices an Microstructures 42 (2007) 242-245.

[17] W. Gebicki, K. Osuch, C. Jastrzebski, Z. Golacki, M. Godlewski. Superlattices and Microstructures 38 (2005) 428–438.

[18] D. Shuang, J. B. Wang, X. L. Zhong, H. L. Yan. Materials Science in Semiconductor Processing 10 (2007) 97–102.

[19] A. E. J. Gonzáles, J. Solid State Chem. 128 (1997) 176.

[20] X. Huang, G. Li, L. Duan, L. Li, X. Dou, L. Zhang. Scripta Materialia 60 (2009) 984-987.

Capítulo 5

5. Comportamiento de las películas de ZnO y ZnMnO como sensores de humedad.

5.1. Caracterización Eléctrica de las películas de ZnO y ZnMnO

Algunas muestras tanto de *ZnO* como de *ZnMnO* se caracterizaron eléctricamente mediante la técnica de Resistividad DC, se midió la Resistencia de las películas en función de la temperatura en un rango comprendido entre 40 y 300ºC.

5.1.1. Técnica Resistividad DC

Esta técnica fundamentada en el método de las cuatro puntas fue implementada en el laboratorio de propiedades ópticas de materiales en la Universidad Nacional Sede Manizales. Para el desarrollo del método de las cuatro puntas de van de Pauw, se utilizó un montaje sencillo, el cual consiste de una fuente de corriente (Keithley 6220 en nuestro caso), la cual va conectada a la muestra a analizar (conexiones 1,2), por medio de alambres de plata que sirven como contactos, pegados con puntos finos de pintura de plata. La diferencia de potencial se mide con un nanovoltímetro (Agilent 34420A), teniendo en cuenta que el ruido en las medidas es proporcional al voltaje medido por el nanovoltímetro cuando no se le suministra ninguna corriente a la muestra. Además la temperatura es censada utilizando un modulo de entrada de temperatura por medio de una termocupla que es

colocada cerca de la muestra, la cual es puesta sobre un tambor de cobre, el cual funciona como horno y se programa de forma manual para llegar a la temperatura deseada, desde la temperatura ambiente hasta 400ºC. En la Figura 5.1 se muestran fotos del sistema utilizado. El diagrama de bloques del montaje se muestra en la Figura 5.2.

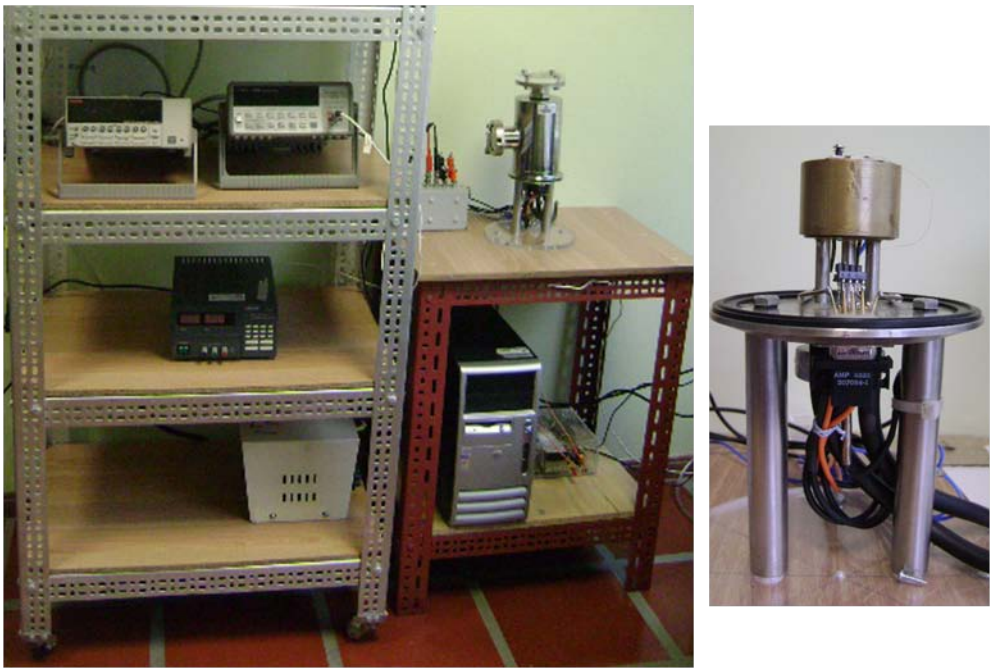


Figura 5.1. Montaje para las medidas de Resistencia en función de la temperatura.

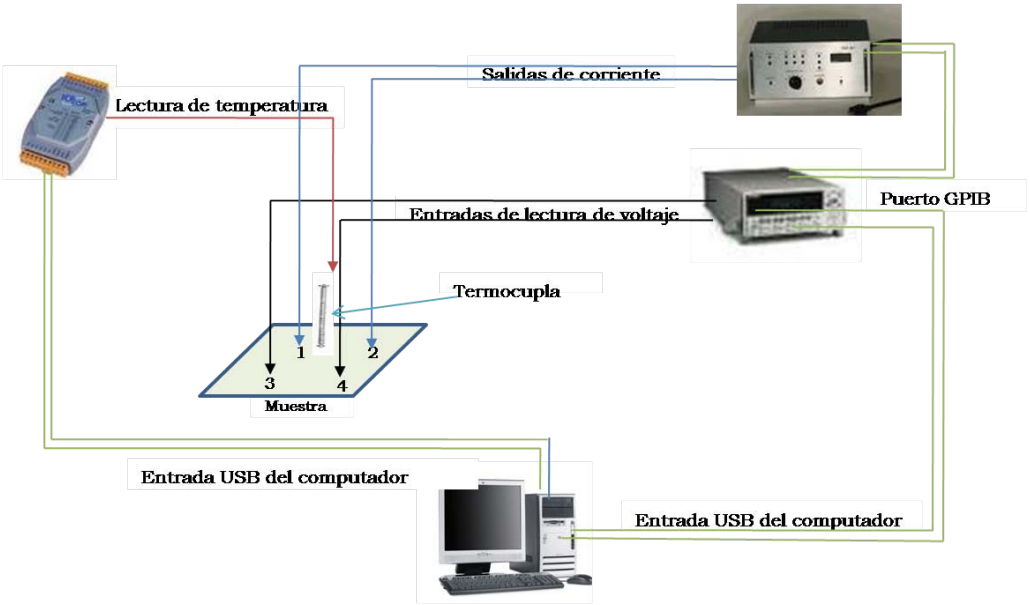


Figura 5.2. Diagrama de bloques del montaje experimental utilizado para realizar medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura

5.1.2. Resistencia vs temperatura para las películas de ZnO

Se estudiaron dos películas de ZnO crecidas sobre vidrio y tratadas térmicamente en atmósfera de aire a 150 y 200°C, se denotarán en lo sucesivo como V150 y V200 respectivamente.

En la Figura 5.3 se muestran los resultados obtenidos al medir la resistencia eléctrica en función de la temperatura para la muestra tratada a 150°C. Se tomaron cuatro medidas de resistencia durante el ciclo de enfriamiento. Es preferible medir en el ciclo de enfriamiento ya que se logra llevar los estados de defectos a equilibrio térmico mientras que el calentamiento es demasiado rápido en este equipo y no permite estabilización térmica. Cuando la resistencia es tan alta que se sobrepasa el voltaje requerido (compliance) para generar la corriente establecida, el equipo no logra hacer medidas confiables y por eso se observa en las graficas un curvamiento para temperaturas cercanas a la ambiente que es donde mayor es la resistencia para el material semiconductor en estudio en el rango de temperaturas que se está midiendo.

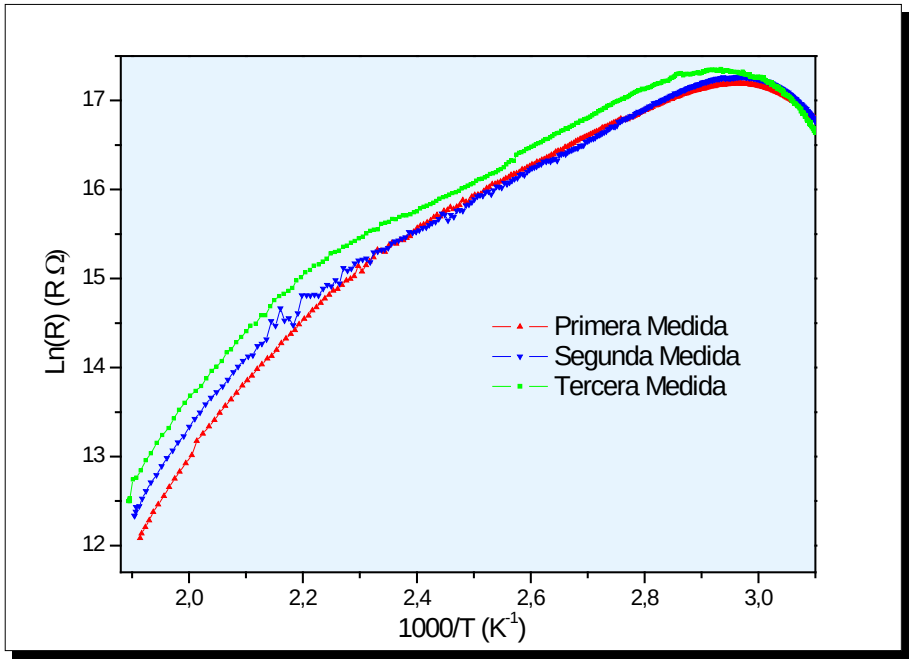


Figura 5.3. Curvas LnR vs 1000/T para una muestra ZnO crecida sobre vidrio portaobjetos tratada en aire a 150°C (V150). Medidas el mismo día en tres ciclos de calentamiento enfriamiento consecutivos.

De las gráficas se observan dos resultados importantes: Primero, la resistencia de las películas aumenta con el tiempo a altas temperaturas, para bajas temperaturas es más estable. Este incremento en la resistencia de las películas con el tiempo probablemente se debe a la adsorción de oxigeno en la superficie de la película. El proceso de adsorción de oxígeno del ambiente de aire controla enormemente la resistencia del ZnO.

Segundo, la grafica LnR vs 1/T no sigue una línea recta si no que presenta dos regiones líneales para diferentes rangos. Se encuentran dos valores de energía de activación en 0,29 y 0,62 eV en los rangos de temperatura (340-420K) y (420-520K) respectivamente. La energía de activación a baja temperatura posiblemente está asociado con vacancias de oxigeno neutrales (Vo) [1] ó zinc intersticial [2] que pueden actuar como estados donores de acuerdo a los procesos de ionización mostrados en las ecuaciones 5.1 y 5.3:

$$\begin{aligned} V_o &\rightarrow V_o^{+} + e^{-}, (E = 0,3\,eV) \qquad (a) \\ V_o^{+} &\rightarrow V_o^{2+} + e^{-}, (E = 0,5\,eV) \qquad (b) \end{aligned} \qquad 5.1$$

donde Vo es la vacancia neutral de oxigeno (ocupada por dos electrones), V_o^{+} representa una vacancia de oxigeno ionizada (por ejemplo sitio de vacancia de oxigeno ocupado por un electrón), y e^{-} es el electrón casi libre liberado durante el proceso de ionización.

$$Zn^{+} \rightarrow Zn^{++} + e^{-}, \qquad 5.2$$

Se ha reportado que películas de ZnO recién preparadas contiene un gran número de oxígenos quimisorbidos en los límites de granos y también en la superficie [3]. Estas especies tienen una energía de enlace de 0.032 eV a 100ºC. Calentar por debajo de 100ºC seguido de un enfriamiento resulta en un camino prácticamente reversible sin cambios significativos en la resistividad [4]. Sin embargo cuando se calienta por encima de 100ºC las especies son desorbidas de la superficie resultando en una separación entre las curvas de calentamiento y enfriamiento por ser un proceso irreversible. El valor de la energía de activación a alta temperatura obtenido para esta muestra fue de 0,63 eV y podría estar asociarse con la desorción de especies de oxigeno [1, 2], de acuerdo a la ecuación 5.3:

$$O_2^- \rightarrow O_2 + e^-, \qquad 5.3$$

donde O_2^- son especies dominantes de oxígenos adsorbidos en la superficie por debajo de 520K. El O_2^- es adsorbido con un valor de activación de 0,25 eV y desorbido con un valor de activación de 1,05 eV [5], por tanto la energía de quimisorción de las especies es de aproximadamente 0,6 eV. La alta resistencia de las películas depositadas químicamente comparada con las obtenidas por otros métodos se debe a la baja densidad de defectos donores (buena estequiometria) [6, 7]), y a la presencia de un gran número de especies de oxigeno quimisorbidos que se han incorporado en los granos y en la superficie de la película durante su preparación ya que la película es porosa.

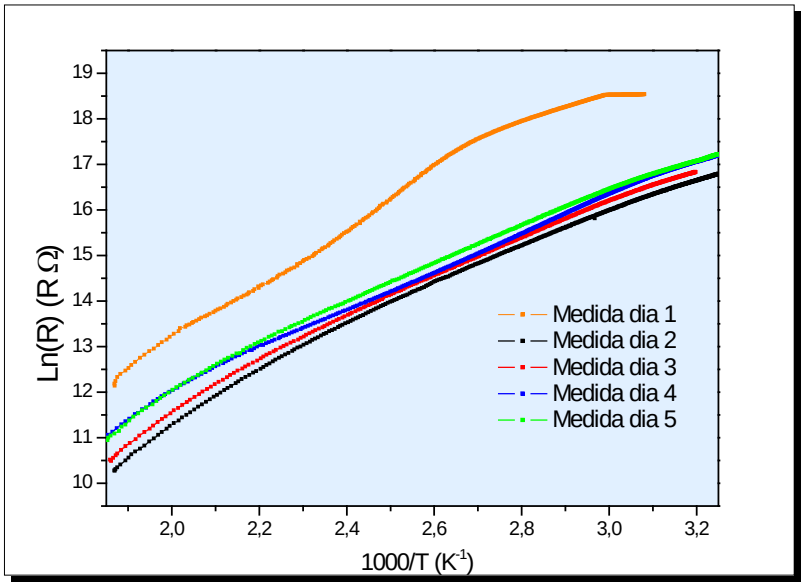


Figura 5.4. Curvas LnR vs 1000/T para la muestra ZnO crecida sobre vidrio portaobjetos tratada en aire a 200°C (V200). Cuatro medidas día de por medio.

En la Figura 5.4 se muestran las curvas obtenidas para la muestra de *ZnO* tratada a 200°C en aire, se tomaron 5 medidas día de por medio con el fin de determinar el cambio de la resistencia con el tiempo. La primera medida presenta una resistencia más alta que para las siguientes, después esta disminuye y el comportamiento se vuelve prácticamente estable. Después del primer ciclo de calentamiento-enfriamiento se da perdida de oxigeno adsorbido lo cual incrementa la concentración de donores en la superficie y entonces la resistencia disminuye. Como esta desorción es un proceso irreversible la resistencia finalmente se estabiliza después de unos ciclos de calentamiento-

enfriamiento o calentamiento solamente por un periodo de tiempo razonablemente largo.

Para la primera medida pueden hacerse dos ajustes lineales en dos regiones de temperatura, los valores encontrados se muestran en la Tabla 5.1. El valor de energía menor (0,26 eV) posiblemente corresponda a vacancias de oxigeno del tipo I (ecuación 5.1a), este valor de energía es muy similar a la hallada para la muestra tratada a 150°C en aire. La energía mayor (0,49 eV) probablemente corresponde a un proceso de vacancias de oxigeno como el mostrado en la ecuación 5.1b mas que a un proceso de desorción de oxigeno ya que la película fue tratada previamente a 200°C en aire y la desorción de oxigeno puede haberse completando. Para las demás medidas se encuentra un comportamiento lineal en todo el rango de temperaturas y se obtiene una de energía de activación de 0,33-0.35 eV que probablemente este asociado a vacancias de oxigeno o zinc intersticial de acuerdo a las ecuaciones 5.1 y 5.2.

Tabla 5.1. Valores de las energías de activación halladas para las películas de ZnO de analizada y algunos reportes de la literatura.

Parámetros	Region 1		Region 2	
Peliculas ZnO	T(K)	E_{a1} (eV)	T(K)	E_{a2} (eV)
V150	340-420	0,28-0,29	420-520	0,62-0,64
V200 med. 1	333-386	0,26	400-550	0.49
V200 med. 2-4	306-550	0.33-0.35	---	---
Ref. [8] 150°C ai	300-450	0,26- 0,29	450-550	1,53-1,69
Ref [9] 150ªC ai	300-400	0,26-0,30	400-500	0,81-0,84
Ref. [10] 150ªC ai	300-360	0,29	360-480	0,90
Ref [11] 350ªC ai	344-500	0,142	--	---
350°C H_2	344-500	0,263	---	---

5.1.3. Resistencia vs temperatura para las películas de ZnMnO

Se estudió una película de ZnMnO obtenida con un 16,7% de *Mn* en la solución precursora y tratada térmicamente en atmósfera de aire a 200°C, denominada como M19 en la sección anterior.

En las Figuras 5.5 y 5.6 se muestran las curvas de LnR vs 1000/T para la película M19. Se hicieron medidas 3 días diferentes con el fin de determinar el comportamiento con el tiempo. Se realizaron 3 medidas cada día es decir 3 ciclos de calentamiento enfriando consecutivos. En la Figura 5.5 se muestran las tres curvas obtenidas para el primer día, las gráficas para las dos primeras medidas no muestran un comportamiento lineal en todo el rango de temperaturas sino que presenta dos regiones que pueden ajustarse linealmente por separado. Se encuentran entonces dos valores de energía de activación de 0,26 y 0,64 eV en los rangos de temperaturas (370- 454 K) y (454-520K) respectivamente. Estos valores son cercanos a las energías de activación encontradas para las películas de *ZnO* pero en rangos de temperaturas distintos. La energía asociada a vacancias de oxigeno (0,26 eV) es de igual valor que para la muestra de *ZnO* pero a mayores valores de temperaturas, esto indica que se requiere más temperatura para lograr la activación de los portadores en este caso.

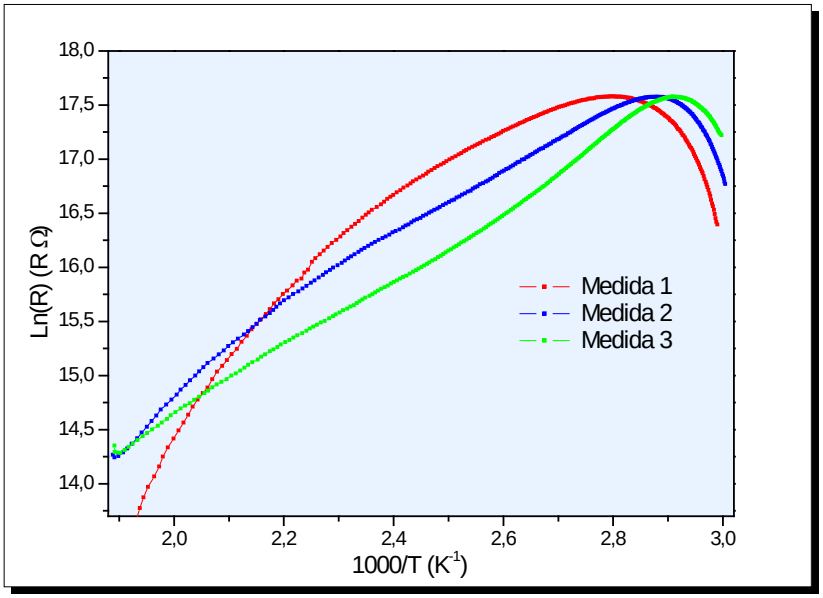


Figura 5.5. Curvas LnR vs 1000/T para la muestra M19, medidas el primer día en tres ciclos de calentamiento enfriamiento consecutivos.

Tabla 5.2. Valores hallados de energías de activación para la M19.

Parámetros	Region 1		Region 2	
Películas	T(K)	E_{a1} (eV)	T(K)	E_{a2} (eV)
ZnO Primera medida	333-386	0,26	400-550	0.49
Primer día				
ZnMnO medida 1	370- 454	0,26	454-520K	0,64
ZnMnO medida 2	357- 454	0.25	454-520K	0.40
ZnMnO medida 3	347-520	0.29	---	---
Segundo día				
ZnMnO medida 1	371-424	0.17	424-520	0.43
ZnMnO medida 2	347-520	0.29	---	---
ZnMnO medida 3	347-520	0.31	---	--
Tercer día				
ZnMnO medida 1	371-424	0.17	424-520	0.40
ZnMnO medida 2	347-520	0.29	---	---
ZnMnO medida 3	347-520	0.29	---	--

En esta muestra a pesar de haber sido tratada previamente a 200ªC en aire se presenta todavía el proceso de desorción de oxígeno de acuerdo al valor de 0,64 eV para la energía de activación a altas temperaturas.

Para el segundo ciclos de calentamiento-enfriamiento se obtiene energías de activación de 0,25 y 0,40 eV lo cual permite decir que posiblemente ya no hay desorción de oxigeno y prevalece la conducción por vacancias de oxigeno según las ecuación 5.1 a y b. En el tercer ciclo se encuentra un comportamiento lineal en todo el rango de temperaturas y el valor de la energía de activación es de 0,29 eV, es decir debida probablemente a vacancias de oxigeno del primer tipo (ec. 5.1 a) ó a zinc intersticial (ec. 5.2).

En la Figura 5.6 se muestran las curvas obtenidas en los días 2 y 3, se observa un aumento de resistencia comparada con la medida 3 del primer día.

Este aumento en la resistencia de la película de *ZnMnO* con el tiempo (entre un día y otro) posiblemente se debe a que hay electrones atrapados en las vacancias de oxígenos que requieren mayor energía para ser liberados.

Las primeras medidas tomadas en el segundo y tercer día permiten obtener valores de energía de 0,17 y 0,43 eV. El hecho de que el valor de la energía de activación debida a vacancias de oxigeno sea menor indica que los niveles donores están más cerca de la banda de conducción. El otro valor de energía (0,43 eV) posiblemente tiene que ver con vacancias de oxigeno como se describe en la ecuación 5.1b. Las demás medidas del segundo y tercer día presentan un comportamiento lineal en todo el rango de temperatura con un valor de energía de activación entre 0,29 y 0.31 eV, ratificando la hipótesis inicial que la conducción es por vacancias de oxigeno o zinc intersticial.

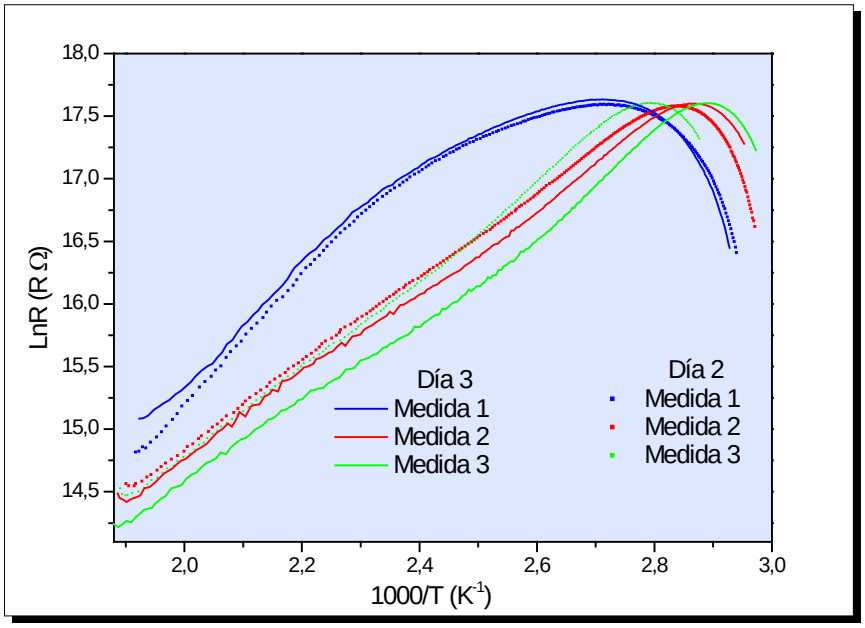


Figura 5.6. Curvas LnR vs 1000/T para la muestra M19, medidas el segundo y tercer día en tres ciclos de calentamiento enfriamiento consecutivos.

El aumento en la resistencia de la película de *ZnMnO* respecto a la de *ZnO* puede estar relacionado con una mayor cantidad de oxígenos adsorbidos en la superficie de la película durante el proceso de crecimiento, los cuales actúan como estados atrapadores de los electrones de conducción de acuerdo a la ecuación 5.4 [12]:

$$O_2 + e^- \rightarrow O^-_{2\,(ads)}. \qquad 5.4$$

Esto comportamiento se debe a que en el depósito de las películas de *ZnMnO* se ven involucrados de una parte procesos de precipitación de hidróxidos que se dan en mayor proporción que para *ZnO* ya que incluye tanto hidróxidos de zinc como de manganeso, y de otra parte la formación de la fase simonkolleite ($ZnCl_2.4Zn(OH)_2.H_2O$), todos estos compuestos refuerzan la adsorción de oxigeno en el material.

5.1.4. Sensores de Humedad

5.1.4.1 Descripción del montaje para las medidas de humedad

Se hicieron análisis de resistencia en función del tiempo a una temperatura constante al variar la humedad relativa del entorno de la muestra, esto según el procedimiento que se describe a continuación.

Se empleo la técnica de resistividad DC que se explicó en la sección anterior. Se hicieron los cuatro contactos eléctricos a las películas usando soldadura de plata y se posicionó en el tambor conectado al horno, se midió la resistencia a diferentes temperaturas (cercanas a la ambiente) con el fin de determinar a qué temperatura se obtiene una respuesta estable del sistema, esto ya que como se explico en la sección anterior a temperatura ambiente los valores de resistencia son elevados (mayores de 70MΩ) lo cual genera una respuesta inexacta del sistema de medida. Para la muestra de ZnO (MV200ai) Se seleccionó como temperatura óptima 60°C a este valor se obtiene una respuesta estable en la medida del equipo y un comportamiento reproducible en las medidas de humedad. Es Importante anotar que algunos reportes trabajan con temperaturas del sensor de 100°C hasta incluso 300°C [13]. Se hicieron medidas de resistencia a la humedad del ambiente que mediante un higrómetro convencional se determinó que era de 65%, seguidamente se sometió la muestra a un ambiente de aproximadamente 23% de humedad, mediante una solución salina de acetato de potasio preparada como se explica en él apéndice C, se acercó la solución a la muestra y se empezó a medir la resistencia, después de encontrar un valor estable de resistencia se retiró la solución y se dejó de nuevo al ambiente, es decir a un 65% de humedad relativa. Se continuó la medida de Resistencia hasta obtener de nuevo un valor estable. Aunque la temperatura empleada (60°C) no garantiza un valor

de humedad de 23% con la solución salina, el tiempo de exposición a dicha solución no es muy elevado (3 minutos aproximadamente).

Para las muestras de ZnMnO era necesario subir por encima de 80°C para tener una respuesta estable del sistema, además como lo tiempos de respuestas son mucho más largos (por encima de 20 minutos) no es adecuado emplear las soluciones salinas a valores determinados de humedad (ver apéndice C). Por lo anterior se decidió hacer las medidas a temperatura ambiente y solo con la muestra M19 ya que era la única que daba valores de resistencia confiables a dicha temperatura (del orden de 10 MΩ), esto debido posiblemente a que como se había medido varias veces en función de la temperatura y este tratamiento térmico consecutivo reduce la cantidad de oxigenos adsorbidos , por tanto hay una disminución considerablemente de la resistencia. Con las demás muestras no fue posible, ya que sus resistencias al ambiente son mayores de 70MΩ y por tanto no se obtienen valores confiables con el equipo.

5.1.5. Resultados Obtenidos

En la Figura 5.7 se muestra la curva de Resistencia vs tiempo para la película de ZnO (V200) al cambiar de humedad 65% a 23% y regresar a 65%.

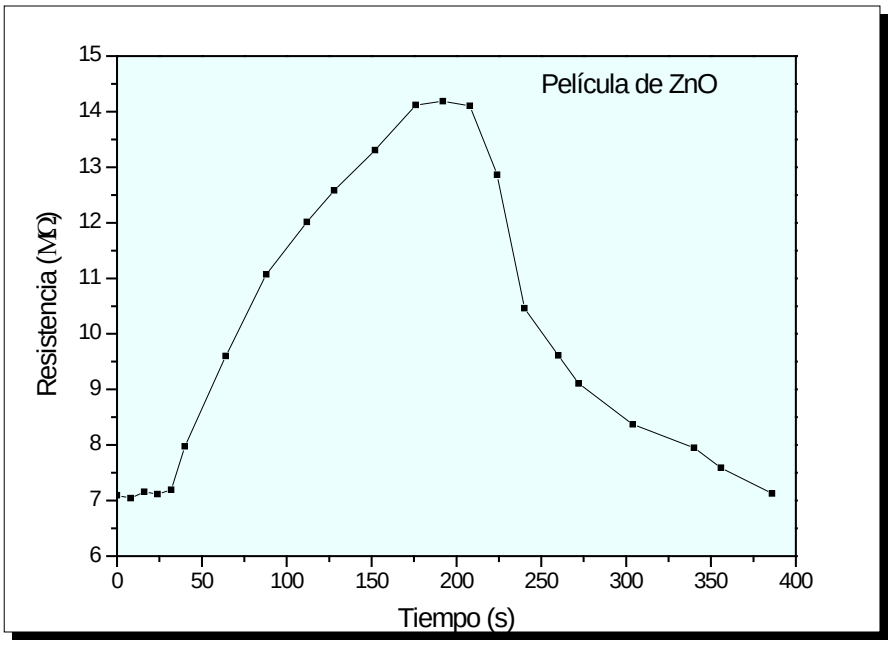


Figura 5.7. Resistencia vs Tiempo para cambio en la humedad de 65% a 23% y de 23% a 65% para una película de ZnO (V200).

Se observa un aumento en la resistencia de la película cuando esta es puesta en un ambiente de humedad de 23% después de haber estado a 65%, el tiempo de respuesta es de 144 s aproximadamente, cuando se pone de nuevo en un ambiente de mayor humedad (65%) se observa una disminución en la resistencia hasta un valor cercano al inicial en un tiempo de recuperación de aproximadamente 178s. La disminución de la resistencia con el aumento en la humedad ha sido reportado previamente [14, 15, 16, 17, 18]. Este comportamiento ha sido explicado a través del hecho de que las moléculas de agua actúan como donores de electrones al óxido semiconductor [19], la disminución de la resistencia está relacionada con la adsorción de vapor de de agua en la superficie de la película, los vapores de agua son adsorbidos en los granos superficiales y los poros, que son sitios activos disponibles para la reacción del agua condensada [20], a mayor humedad hay un incremento en el numero de moléculas de agua adsorbidos en la película y por tanto una disminución en la resistencia. No solo la adsorción de agua actúa como donor de electrones también hay iones oxígenos adsorbidos como se observó en la sección anterior.

En cuanto a los tiempos de respuesta y recuperación definidos como el tiempo requerido para alcanzar el 90% de valor de equilibrio final, hay reportes de valores desde 20 s y 20s hasta 180 y 220s respectivamente [14,15, 16, 17]. Los valores obtenidos en este trabajo están dentro de los valores previamente reportados.

En la Figura 5.8 se muestra la curva de resistencia vs tiempo para la película de *ZnMnO* (M19) medida al cambiar de humedad relativa de 65% a 23% y regresar a 65%. Se observa un comportamiento muy similar al de la película de *ZnO*, es decir al disminuir la humedad la resistencia aumenta desde 10MΩ hasta 19MΩ. La diferencia radica en que los tiempos de respuesta y recuperación son mucho mayores (23 minutos aproximadamente en cada caso) mientras para *ZnO* son solo de 144 y 178 s. Este comportamiento puede deberse a dos sucesos: primero, las medidas se están realizando a temperatura ambiente a diferencia de las medidas realizadas para *ZnO* que fueron a 60°C, con la temperatura hay más sensibilidad a la humedad de acuerdo a otros ensayos realizados para las muestras de *ZnO*. Segundo, debido a que la incorporación de Mn en la estructura genera perdida en la calidad cristalina de las películas según los estudios de DRX, hay menos

definición de los granos y de los límites de granos donde se da la adsorción de agua y por tanto menor sensibilidad de las muestras a la humedad. Además se encontró por SEM que la morfología de las películas de *ZnMnO* (nanohojas) es diferentes a la de *ZnO* (granos) esto también influye en la adsorción de agua. Esta reportado que entre mayor sea el área superficial, hay más diversidad de tamaños de grano y mas poros intergranulares creados en la estructura debido a estos diferentes tamaños, como consecuencia esto mayor será la adsorción [14]. Es posible que la presencia de compuestos no deseables como Simonkolleite o hidróxidos de Mn en la estructura (Determinado por DRX) genere también una disminución en la respuesta a la humedad ya que no se conoce que estos compuestos tengan características como sensores de humedad.

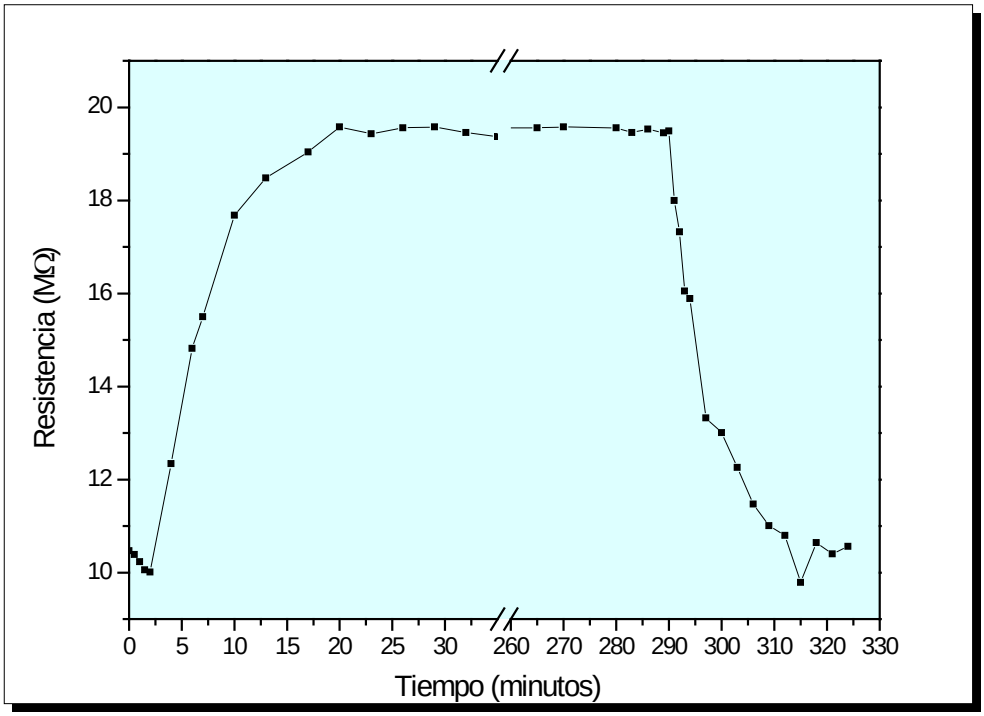


Figura 5.8. Resistencia vs Tiempo para cambio en la humedad de 65% a 23% y de 23% a 65% para una película de ZnMnO (M19).

5.2. Conclusiones Comportamiento de las películas de ZnO y ZnMnO como sensores de humedad

1. Las películas de *ZnO* y *ZnMnO* presentan vacancias de oxígenos que permiten la conducción dentro del material y su energía de activación es de 0,3 eV aproximadamente. Este resultado corrobora los análisis realizados por microscopia Raman que muestran un aumento en la intensidad del modo vibracional relacionado con vacancias de oxigeno (580 cm^{-1}) a medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico.
2. El otro proceso que permite la conducción dentro del material es la desorción de oxigeno a altas temperaturas el cual contribuye a aumentar la conductividad de las películas a medida que aumenta la temperatura.
3. Las películas de *ZnMnO* presentan mayor resistencia que las de *ZnO* debido a una mayor cantidad de oxígenos adsorbidos durante el proceso de incorporación de Mn que involucra la presencia de hidróxidos en mayor proporción que para *ZnO* (incluye tanto hidróxidos de zinc como de manganeso) y por tanto de oxígenos.
4. El comportamiento de las películas de *ZnO* obtenidas como sensores de humedad es adecuado. Aunque las películas de *ZnMnO* presentan variación en su resistencia frente a la humedad, es necesario mejorar el tiempo de respuesta de las mismas para que sea aplicable en sensores de humedad.

5.3. Bibliografía

[1] J. C. Simpsom and J. F. Cararo, J. Appl. Phys. 63 (1988) 1781.

[2] M. H. Sukker and H. L. Tuller, Advance in Ceramic. 7 (1984) 71.

[3] M. G. Ambia, M. N. Islam and M. O. Harim, J. Mater Sci. 28 (1993) 2659.

[4] D. K. Jain and J. C.Garg, Indian J. Pure Appl. Phys 17 (1979) 10.

[5] P. Bonasewicz, W. Hirschwald, G. Neumann, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 2270.

[6] M. Ristov, G. J. Sinadinovski, I. Grozdanov, M. Mitreski, Thin Solid Films 149 (1987) 65.

[7] A. E. J. Gonzalez, J. Solid State Chem. 128 (1997) 176.

[8] A. P.Chatterjee, P. Mitra, Journal of material science 34 (1999) 4225-4231.

[9] P Mitra, A.P. Cahtterjee, H.S. Maiti, Journal of Materials Science. Material in Electroniscs (1998) 441-445.

[10] P. Mitra, A. P.Chatterjee, H. S. Maiti, Materials Letters 35 (1998) 33-38.

[11] A. E. J. Gonzales, R. S. Parra, Journal of Crystal Growth 167 (1996) 649-655.

[12] M. Katsura, M. Shiratori, T. Takahasi, Y. Yokomizo, N. Ichinose, in: T. Seiyama Ed, Chemical Sensors, Kodansha, Tokyo (1983), p. 101.

[13] S. J. Ippolito, A. Ponzoni, K. Kalantar-Zadeh, W. Wlodarski, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Sensor and Actuators B 117 (2006) 442-450.

[14] S. P. Yawale, S. S. Yawale, G. T. Lamdhade, Sensors and Actuators A 135 (2007) 388–393.

[15] I. Stambolova, K. Konstantinov, S. Vassilev, P. Peshev, T. Tsacheva, Materials Chemistry and Physics 63 (2000) 104–108.

[16] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, Applied Surface Science 242 (2005) 212–217.

[17] N. Zhang, K. Yu, Z. Zhy, D. Jiang, Sensors and Actuators N143 (2008) 245-250.

[18] W. P. Tai, J. G. Kim, J. H. Oh, Sensors and Actuators B 96 (2003) 477-481.

[19] S. R. Morrison, Sensors and Actuators 2 (1982) 329.

[20] P. Chauhan, S. Annapoorni, S. K. Trikha, Thin Sol.Films. 346 (1999) 266.

6. Proyecciones

Cumpliendo los objetivos de la presente tesis se encontraron algunos frentes de trabajo que ameritan ser mencionadas y bien podrían ser temas para investigaciones futuras, algunas de ellas son:

1. Ha sido predicho teóricamente que el material *ZnMnO* debe presentar ferromagnetismo a ciertas concentraciones de manganeso, sería interesante estudiar las propiedades magnéticas de las películas de *ZnMnO* obtenidas por SILAR en este trabajo con el fin de determinar su comportamiento magnético.

2. Se hace necesario emplear técnicas de caracterización que permitan discriminar que cantidad de manganeso incorporado se encuentra en las diferentes formas M^{2+}, M^{3+} ó M^{5+} y conocer así que porcentaje de óxidos de manganeso se están dando en las películas en función de la concentración de Mn en la solución y del tipo de agente complejante empleado en los crecimientos.

3. Sería conveniente realizar un estudio completo sobre las propiedades de las películas de ZnMnO crecidas en diferentes sustratos y tratadas térmicamente en diferentes atmósferas para ver la incidencia de estas variables sobre las propiedades de las mismas.

4. Es conocido que las películas de *ZnO* presentan fotoconductividad, se hace necesario estudiar en forma sistemática este tipo comportamiento en las películas de *ZnMnO* con miras a potenciales aplicaciones ya que se encontró que su conductividad cambia cuando hay variaciones en la intensidad de la iluminación a la cual están expuestas.

5. Aunque se encontró un procedimiento para incorporar *Mn* en la estructura del *ZnO* queda abierta la posibilidad de seguir explorando variantes como el procedimiento *SILAR* con dos soluciones precursoras, en el cual se requiere de un estudio sistemático de cada una de las variables involucradas.

7. Apéndices

Apéndice A

Características de los sustratos empleados en los crecimientos

Se usaron cinco tipos de sustratos diferentes en el crecimiento de las películas de ZnO: vidrio portaobjetos, vidrio Corning, cuarzo, silicio con y sin capa de óxido. Las imágenes SEM de cada uno de ellos antes de los crecimientos y después del tratamiento de limpieza se muestran en la Figura A.1, los espectros de DRX en la Figura A.2 y los espectros Raman en la Figura A.3.

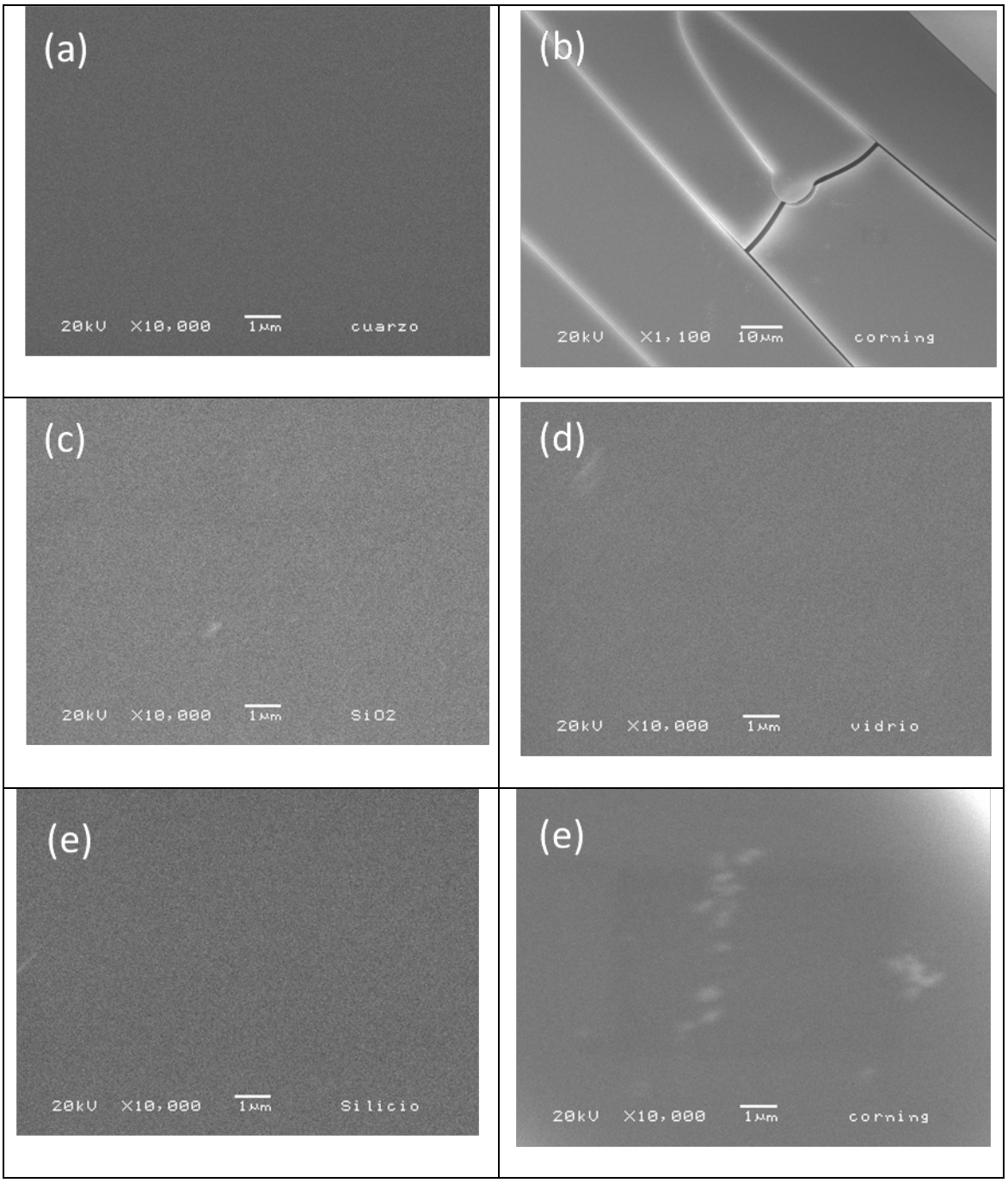


Figura A.1. Imágenes SEM para los diferentes sustratos después del tratamiento de limpieza

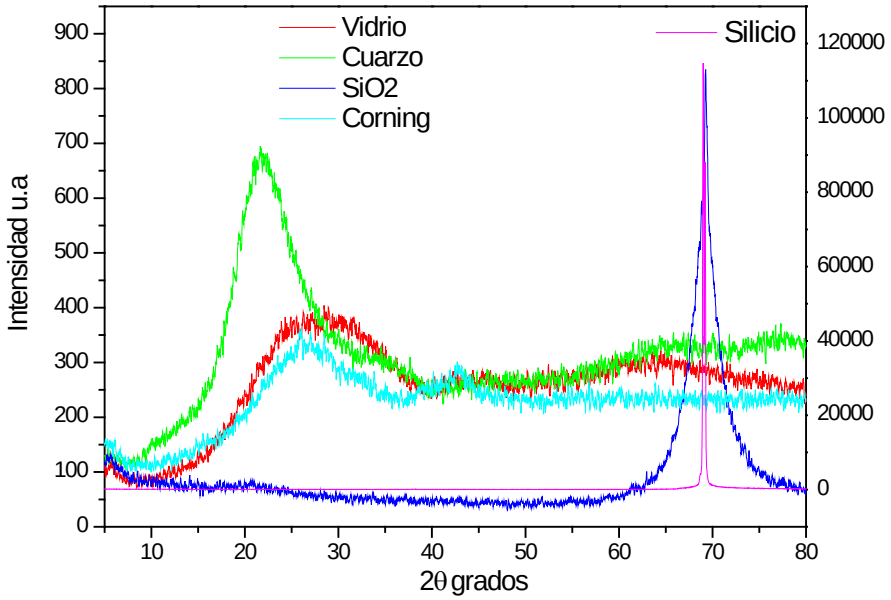


Figura A.2. Espectros DRX para los sustratos después del tratamiento de limpieza.

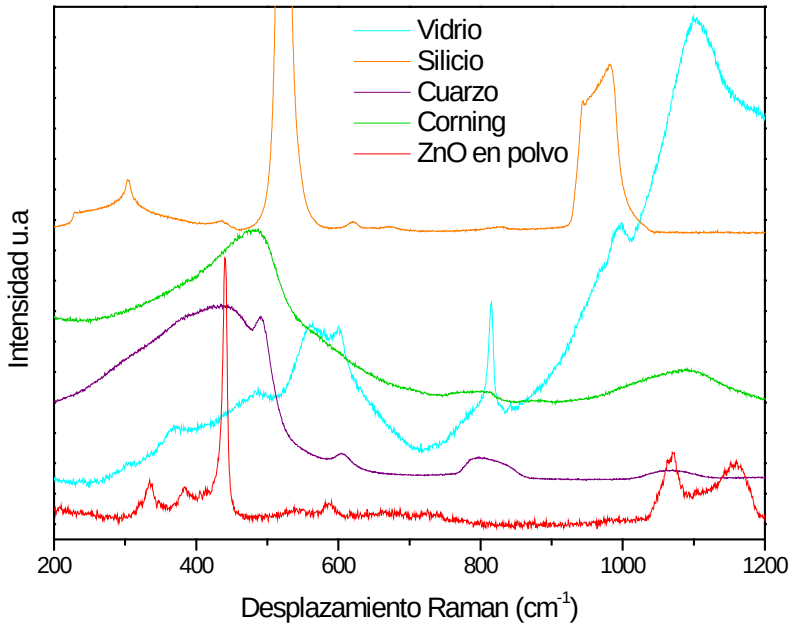


Figura A.3. Espectros Raman para los sustratos después del tratamiento de limpieza.

Apéndice B

Equipos de Caracterización empleados para los análisis de las películas

1. Difractómetro de Rayos X

Un sistema de difracción de rayos X está compuesto esencialmente por un generador de rayos X, rejillas, goniómetro, portamuestras, detector, unidad de control electrónico, fuente de agua y enfriador (*Chiller*) y un sistema de Control. La geometría de haz rasante es la que se utiliza en forma convencional para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalográficas en películas. El difractómetro con esta geometría posee un goniómetro θ - 2θ, en el cual el tubo se mantiene fijo y se mueve el detector. La muestra gira a una velocidad angular constante lo cual permite tomar información de toda la muestra.

Figura B.1. Difractómetro SIEMENS, modelo D-500 con línea Cu-Kα. Instituto de Investigación en Materiales. Universidad Autónoma de México, DF.

Las muestras de este trabajo se analizaron empleando varios equipos de difracción, entre ellos el del Laboratorio de Química de la Universidad Nacional Sede Manizales, el del Laboratorio de Electroquímica (*CIDETEQ*), Querétaro, México y el del Instituto de Investigación en Materiales (IIM) de la Universidad Autónoma de México, DF. En la Figura B1 se muestra uno de los equipos empleados.

2. Microscopio electrónico de Barrido

Un equipo SEM consta de una columna donde se produce un haz de electrones, una cámara donde el haz de electrones interactúa con la muestra, detectores que monitorean las señales que son el resultado de la interacción entre el haz y la muestra, y un sistema que captura las señales con las cuales se construye la imagen. Se presentan diferentes formas de emisión, como los electrones secundarios que son el resultado de la interacción de la muestra con los electrones del haz primario. Son de poca energía (menos de 50 eV), por lo que provienen de una región poco profunda de la superficie de la muestra. Por tal motivo se obtienen imágenes de mejor resolución. Los electrones retro-dispersados son electrones dispersados fuera de la muestra por colisiones elásticas con los núcleos de los átomos de la muestra. Éstos tienen alta energía, en un rango que va desde 50 eV hasta el voltaje de aceleración del haz primario. Su alta energía provoca gran cantidad de interacciones que degradan la resolución de la imagen producida.

Figura B.2. Microscopio Electrónico de Barrido, JEOL JSM-6060 LV. Centro de Física aplicada y tecnología avanzada, Queretaro, Mexico.

Las imágenes *SEM* de este trabajo se tomaron en el equipo del Centro de Física aplicada y tecnología avanzada (*CFATA*) de la Universidad Autónoma de México, Querétaro que se muestra en la Figura B2 y en el Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional Sede Manizales.

3. Microscopio Raman.

Un microscopio Raman consta de un microscopio óptico estándar, que tiene varios objetivos de focalización (ej: 10x, 50x y 100x) una línea de excitación láser de estado sólido o de gas, un monocromador y un detector sensible como un dispositivo de doble carga (*CCD*) o un tubo fotomultiplicador. El análisis mediante está técnica se basa en hacer incidir sobre la muestra un haz de luz monocromático con una frecuencia conocida υ_0 enfocado en un punto de la muestra a través del microscopio óptico. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia ($+\upsilon_r$, $-\upsilon_r$) que son característicos de la composición molecular de la muestra e independiente de la frecuencia de excitación. La señal proveniente de la muestra pasa a través de un sistema óptico donde es filtrada la señal Reyleigh y la señal propia del material pasa a través de una guía óptica hacia

el monocromador, donde las frecuencias son separadas y dirigidas al detector donde mediante el software Labspace se obtiene el espectro característico.

Las medidas Raman de este trabajo fueron tomadas en el Microscopio Raman Confocal de alta resolución con fuente de radiación monocromática de 473 nm, en una geometría de retrodispersión, del Laboratorio de Propiedades Ópticas de materiales de la Universidad Nacional Sede Manizales, como se muestran en la Figura B3.

Figura B.3. Microscopio μ-Raman Confocal LabRam HR Horiba Jobin Yvon. Laboratorio de Propiedades Ópticas de Materiales. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

4. Espectrofotómetro Ultravioleta Visible

Un espectrofotómetro es un instrumento que mide la cantidad de absorción óptica en el material como una función de la longitud de onda. Los espectrofotómetros poseen cuatro componentes básicos que son: Una fuente de luz, que en la región visible es generalmente un filamento de tungsteno y en el ultravioleta una lámpara de descarga de gas. Un monocromador, que es el dispositivo al cual entra la luz de banda ancha emitida por la fuente de luz y sale luz altamente monocromática la cual puede sintonizarse. La cámara de la muestra, en la cual se posiciona el material bajo investigación y un detector que mide la cantidad de luz que pasa a través de la muestra, típicamente los detectores son fotodiodos de estado sólido (silicio o germanio) o tubos fotomultiplicadores.

Figura B.4. Espectrofotómetro Perkin - Elmer lambda UV-Vis de doble haz a temperatura ambiente en el rango. a) sistema para montaje de las muestra y el blanco b) sistema con esfera integradora. Laboratorio de Química. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

La luz de alguna longitud de onda con una intensidad I_0 de referencia incide normalmente sobre la muestra. Al pasar a través de la muestra la intensidad de la luz es reducida a un valor I, debido quizá a la absorción dentro de la muestra y la reflexión en la superficie de la

misma. Una medida de Io y I permite determinar la trasmisión de la muestra a una longitud de onda dada, Por ejemplo si el voltaje del detector es de 1.50 mV a 532 nm para la referencia y 1.35 mV a 532 nm para la muestra, la trasmisión, T de la muestra será: T= 1,35/1,50=0.9, entonces el 90% de la luz incidente es trasmitida a través de la muestra. Hay dos tipos básicos de espectrofotómetros, los de haz simple y los de doble haz. En el de haz simple la intensidad de la referencia Io y la de la luz I se obtienen secuencialmente, en de doble haz los dos espectros son tomados simultáneamente. La ventaja de este último es que cualquier variación con el tiempo de la intensidad de la luz emitida por la fuente puede compensarse lo cual mejora la sensitividad y reduce la incertidumbre. El compartimiento donde se posiciona la muestra puede ser de varios tipos, por ejemplo puede usarse un sistema con dos celdas (el convencional) en el cual se pone la muestra en una y la referencia en la otra (Figura B.4 (a)) ó emplear una esfera integradora en el cual se hace primero la medida del blanco y seguidamente se posiciona la muestra (Figura B.4 (b)), el equipo hace la relación de las dos medidas, en este último la dispersión es menor.

Todas las medidas de transmitancia de este trabajo se realizaron en el espectrofotómetro UV-Vis del laboratorio de química de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales que se muestra en la Figura B4.

5. Equipo de Resistividad DC

Un equipo para medir resistividad *DC* está compuesto de una fuente de corriente, un sensor de voltaje, un sensor de temperatura, un sistema de calentamiento y un porta muestra que puede estar encerrado en una cámara de vació si así se quiere. Se contacta la muestra con alambres de plata preferiblemente, se hace circular sobre la muestra una corriente que es regulada por la fuente de corriente. Se mide la temperatura y la diferencia de potencial generada por dicha corriente en una configuración determinada y luego se invierte la polaridad de la corriente y se mide la diferencia de potencial generada, esto se hace con el fin de eliminar las resistencias debidas a los contactos. Seguidamente el programa diseñado para tal fin calcula la resistencia tomando un promedio entre los dos voltajes leídos y dividiendo este valor entre la corriente.

Las medidas de este trabajo se tomaron el equipo de Resistividad *DC* diseñado y implementado en el Laboratorio de Propiedades Ópticas de Materiales para tal fin, como se ilustra en la Figura B5.

Figura B.5. Equipo para medir Resistencia subiendo temperatura basado en método de las cuatro puntas. Laboratorio de Propiedades Ópticas de Materiales. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

6. Sistema de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica (*AFM*) es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de nN) a través de la medición óptica del movimiento de un cantilever sobre la superficie de la muestra. El cantilever tiene una longitud de 200 micras y termina en una punta piramidal muy aguda de 100 Á de diámetro, fabricada en material duro y de una enorme sensibilidad. Las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra son de tipo repulsivo. La muestra es movida en el barrido en las tres direcciones, mientras el cantilever palpa y traza en detalle la superficie de la muestra. Todos los movimientos son controlados por computadora. La fuerza atómica, evidente cuando el cantilever está próximo a la superficie de la pieza, se detecta a través de la torsión que experimenta aquél. La dirección del haz láser reflejado por la parte posterior del cantilever cambia con la torsión del mismo. La detección del haz es transformada en señales eléctricas cuyo procesamiento permite construir una imagen real de la superficie igual a la resultante de un barrido de ésta. La visualización permite distinguir detalles en la superficie de

la muestra con una amplificación de varios millones. Las técnicas utilizadas en este método van desde el tipo de no contacto hasta el de contacto. La imagen se construye con una variedad de tonos grises. Cuanto más brillante es el tono, más alto es el sitio a que corresponde. Las puntas disponibles comercialmente pueden tener un radio de 50 Å; el área de interacción entre punta y muestra es un círculo de este orden de magnitud. Estas puntas proveen a las imágenes una resolución lateral entre 10 Å y 20 Å. El fotodetector puede medir desplazamientos de luz tan pequeños como 10 Å. La figura B6 muestra un esquema general para este modo de operación.

Las medidas de este trabajo se hicieron el Microscopio de Fuerza Atómica del Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional Sede Manizales que se muestra en la Figura B6.

Figura B.6. Microscopio de Fuerza Atómica, Auto Probe: Park Scientific Instruments. Laboratorio de Física del Plasma. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

Apéndice C

Preparación de soluciones salinas de una humedad relativa determinada

En higrometría es empleada la escala de humedad relativa certifica a partir de soluciones salinas saturadas cuyos valores de HR están establecidos a cierta temperaturas debido a sus propiedades higroscópicas. Este procedimiento es denominado el método de los puntos fijos (HPF) y es considerado conveniente, barato y reproducible, se emplea para la calibración y chequeo de instrumentos usados en la industria y en los laboratorios para medir humedad del aire. El uso de soluciones higroscópicas ha sido descrito en ISO 483 [1], in IEC 260 [2], y en estándares internacionales [3],[4],[5].

Una solución higroscópica es una solución saturada de una sal específica que permanece en equilibrio termodinámico en un sistema de 3 fases a una temperatura y presión especificas. Entre las condiciones de uso de estas soluciones están: que la presión del vapor de agua en la mezcla aire-vapor en el espacio gaseoso sobre la solución sea cercana a la presión atmosférica, que haya equilibrio termodinámico entre el sólido, líquido y el vapor y por último que la solución se use a la temperatura adecuada.

La solución higroscópica se prepara de una sal grado reactivo analítico y agua destilada o desionizada. La sal se disuelve en agua en tal proporción que del 30% del peso de la muestra permanezca sin disolverse, es decir la cantidad

---

[1] ISO 483 *Plastics. Methods for maintaining constant relative humidity in small enclosures by means of aqueous solutions* (1966).

[2] IEC 260 *Test enclosures of non-injection type for constant relative humidity* (1968).

[3] DIN 50008 *Konstantklimate über wässerigen Lösungen* (1981).

[4] NF X 15-014 *Petites enceintes de conditionnement et d'essai utilisant des solutions aqueuses* (1973).

[5] ASTM E 104-85 *Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions* (reapproved 1991).

pesada de muestra para la solución debe ser el 30% más pesada que el valor correspondiente al límite de solubilidad a una temperatura dada. Para obtener una solución salina homogénea, la sal se adiciona al agua a una temperatura mayor que la requerida, y después se deja enfriar.

La humedad relativa certificada a través de soluciones salinas es referida a soluciones higroscópicas de un grupo de 11 sales como se muestra en la siguiente lista [6]:

HFP 4	Fluoruro de Cesio CsF	temp. de 15 °C a 80 °C
HFP 7	Bromuro de Litio LiBr	temp.de 5 °C a 80 °C
HFP 12	Cloruro de Litio LiCl	temp. de 5 °C a 80 °C
HFP 23	Acetato de Potasio CH_3COOK	temp.de10 °C a 30 °C
HFP 33	Cloruro de Magnesio $MgCl_2$	temp. de 5 °C a 80 °C
HFP 43	Carbonato de Potasio K_2CO_3	temp. de 5 °C ao 30 °C
HFP 59	Bromuro de Sodio NaBr	temp. de 5 °C a 80 °C
HFP 70	Yoduro de Potasio KI	temp. de 5 °C a 80 °C
HFP 75	Cloruro de Sodio NaCl	temp. de 5 °C a 80 °C
HFP 85	Potassium Chloride KCl	temp. de 5 °C a 80 °C
HFP 98	Sulfato de Potasio K_2SO_4	temp. de 5 °C a 50 °C

[6] Young J.F., *Humidity control in the laboratory using salt solutions,* A. Review, J. Appl. Chem. Vol. 17. pp. 241-245 (1967).